

راز چاپنگ

نقاط کوانتوم کریپتے

برگردان: مریم سوری

Raz Jelinek

Carbon Quantum Dots

Synthesis,
Properties
and Applications

Translated by
Maryam Sourì

نقاط کوانتومی کربنی خانواده‌ای نوظهور از نانوساختارها هستند که به دلیل خواص نوری منحصر به فرد خود توانسته‌اند سبب تحولات چشم‌گیری در حوزه‌های مختلف علمی شوند. این ترکیبات مسیرهای تازه‌ای در تصویربرداری زیستی، فوتونیک، الکترواپتیک، حسگرهای زیستی، دارورسانی هوشمند و ... گشوده‌اند. این کتاب خلاصه‌ای است از سیر تکامل و وضعیت فعلی تحقیقات در مورد نقاط کوانتومی کربنی. همچنین، جنبه‌های مختلف علمی و فنی وابسته به پیشرفت این حوزه و دست‌آوردها و چالش‌های آن مورد بررسی قرار گرفته است.



نقاط کوانتومے کر بنے

سنتز، خواص و کاربدها

راز جلینک / برگردان مریم سوری

نقاط کوانتومے کر بنے

سنتز، خواص و کاربدها

راز جلینک

برگردان:

مریم سوری

استادیار دانشگاه پیام نور

ویرایش:

الهام سوری، کبری محمدی

۱۳۹۷

انتشارات آوند اندیشه

سرشناسه	: جلینک، رز
عنوان و نام پدیدآور	: نقاط کوانتومی کربنی: سنتز، خواص و کاربردها / راز جلینک؛ برگردان Jelinek, Raz
مشخصات نشر	: شیراز: آوند اندیشه، ۱۳۹۷.
مشخصات ظاهری	: ۱۶۲ ص.: مصور، نمودار.
شابک	: 978-622-6336-09-3 : ۲۰۰۰۰۰ ریال
وضعیت فهرست‌نویسی	: فیپا
یادداشت	: عنوان اصلی:
یادداشت	: کتاب حاضر تحت عنوان «نقاط کربنی» با ترجمه علی سبحانی‌نسب توسط انتشارات سوره تماشا در همین سال فیپا گرفته است.
یادداشت	: کتابنامه.
عنوان دیگر	: نقاط کربنی.
موضوع	: نقطه‌های کوانتومی
موضوع	: Quantum dots
شناسه افزوده	: سوری، مریم، ۱۳۶۱-، مترجم
رده‌بندی کنگره	: ۱۳۹۷ ج ۸ ن ۷ / ۶ / ۶۱۱ QC
رده‌بندی دیویی	: ۶۲۱ / ۳۸۱۵۲۲۳
شماره‌ی کتابشناسی ملی	: ۵۵۴۱۳۹۲

نقاط کوانتومی کربنی؛ سنتز، خواص و کاربردها

راز جلینک / برگردان مریم سوری

چاپ اول / ۱۳۹۷ / ۱۰۰۰ جلد

شابک: ۹۷۸-۶۲۲-۶۳۳۶-۰۹-۳ / قیمت: ۲۰۰۰۰ تومان



حق چاپ برای نویسنده محفوظ است.

هدایت غربی، کوچه ۷، پلاک ۲۲۸ تلفن: ۰۹۱۷۷۰۰۲۰۷۴ / ۰۷۱-۳۲۳۵۸۴۴۱

فهرست مطالب

۹	فصل اول / درآمد
۱۱	منابع
۱۳	فصل دوم / سنتز نقطه کربنی
۳۷	منابع
۴۱	فصل سوم / ویژگی‌های فیزیکی نقاط کربنی
۴۱	۱-۳ توصیف ساختاری
۴۴	۲-۳ خواص فوتوفیزیکی
۵۵	۳-۳ فرآیندهای فیزیکی مرتبط با خواص لومینسانس نقاط کربنی
۶۱	منابع
۶۳	فصل چهارم / کاربردهای زیستی نقاط کربنی
۷۹	منابع
۸۱	فصل پنجم / کاربرد نقاط کربنی در تصویربرداری زیستی
۹۱	منابع

۹۳	فصل ششم / نقاط کربنی در کاربردهای مربوط به حسگرها
۹۳	۱-۶ نقاط کربنی در سنجش زیستی
۱۰۷	۲-۶ نقاط کربنی در سنجش شیمیایی
۱۱۵	منابع
۱۱۷	فصل هفتم / کاربردهای نقاط کربنی در علوم مواد
۱۴۰	منابع
۱۴۳	فصل هشتم / مواد کامپوزیتی حاوی نقاط کربنی
۱۵۷	منابع
۱۵۹	فصل نهم / نتیجه‌گیری و دورنمای آینده

فصل اول

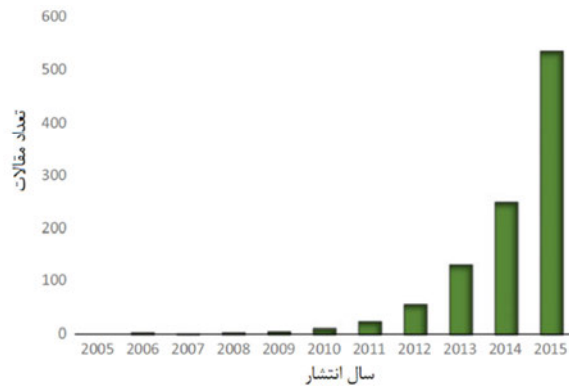
درآمد

از حدود ده سال پیش که نقاط کوانتومی کربنی^۱ کشف (یا شاید بهتر باشد بگوییم سنتز) شدند؛ این نانومواد به همراه خویشاوندان ساختاریشان، نقاط کوانتومی گرافنی^۲ (GQDsها)، در محافل علمی و فنی توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. در ابتدا، نقاط کوانتومی کربنی، نانوذرات کربنی نامیده می‌شدند؛ اما پس از چندی، به خاطر شباهت آن‌ها با گونه‌های معدنی نقاط کوانتومی، نقاط کربنی نام گرفتند. رشد نمایی تعداد مقالات علمی منتشر شده در مورد نقاط کربنی، با محوریت ویژگی‌های فیزیکی منحصربه‌فرد آن‌ها، به‌ویژه خواص لومینسانس، بیانگر میزان اهمیت این ترکیبات است. برای مثال، شکل ۱-۱ رشد تعداد مقالات علمی را نشان می‌دهد که در عنوان آن‌ها عبارت نقاط کربنی ذکر شده است. نقاط کربنی نیز همانند نانوذرات نیمه‌هادی فلورسانت معدنی (که معمولاً به‌عنوان نقاط کوانتومی^۳ یا Qdotsها شناخته می‌شوند)، تابش فلورسانس قابل تنظیم از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر، آن‌ها می‌توانند پرتوهایی با رنگ‌های مختلف از خود منتشر کنند. از میان پیشگامان انقلاب فناوری نانو، Qdotsها توجه عظیم پژوهشگران را به خود جلب کردند. ویژگی‌های منحصربه‌فرد نقاط کربنی نیز نیرو محرکه اصلی در توسعه تحقیقات مربوط به آن‌ها به شمار می‌رود و سبب ابداع کاربردها و محصولات جدید در حوزه‌هایی همچون تصویربرداری زیستی، مواد الکترو-اپتیکی و فوتونیک، برداشت انرژی^۴ و ... شده است.

1. Carbon quantum dots
2. Graphene quantum dots
3. Quantum dots

۴. Energy harvesting فرایندی است که طی آن مقادیر کوچک انرژی که ممکن است به صورت گرما، نور، صدا، ارتعاش و ... هدر رود، جمع‌آوری و برای انجام عملیاتی که نیاز به توان الکتریکی ناچیز دارند ذخیره می‌شود. (م)

نقاط کربنی نسبت به نقاط کوانتومی معدنی یک وجه تمایز عمده دارند: آن‌ها از کربن ساخته شده‌اند. کربن عنصری فراوان و عموماً غیرسمی است و یکی از واحدهای سازنده حیات به شمار می‌رود. این حقیقت ساده، به‌ویژه در کاربردهایی که با چالش مسمومیت همراه هستند، نقاط کربنی را حائز اهمیت می‌نماید. برای نقاط کربنی طیف وسیعی از کاربردها، از تصویربرداری زیستی گرفته تا سلول‌های خورشیدی و ساخت ابزارهای فوتونیکی متصور است. در واقع، سازگاری زیستی، یکی از مزایای اصلی نقاط کربنی در دنیای کاربردهای نانوذرات محسوب می‌شود. ترکیب کربنی نقاط کربنی سبب ایجاد خواص ساختاری و الکترونیکی متمایزی نسبت به سایر اعضای خانواده نانوذرات می‌شود. با این حال، ویژگی‌های ناشی از ساختار کربنی باعث دشواری‌هایی در درک اساسی خواص فوتوفیزیکی این نانوذرات نیز شده است. در حقیقت، همان‌طور که در فصل‌های آینده نشان خواهیم داد، در مورد مکانیسم دقیق نشر نور توسط نقاط کربنی، هنوز در میان صاحب‌نظران اختلاف نظرهای زیادی وجود دارد.



شکل ۱-۱: تعداد مقالات منتشر شده در سال‌های مختلف که در عنوان آن‌ها عبارت نقاط کربنی ذکر شده است.

این کتاب بر سه موضوع اصلی تمرکز دارد: مسیرهای مختلف سنتز نقاط کربنی، توصیف خواص ساختاری و فیزیکی آن‌ها و کاربردهای گوناگون نقاط کربنی که تا کنون گزارش شده است. کتاب با بحث درباره چشم‌انداز آینده این حوزه به پایان می‌رسد. این کتاب مرور کاملی بر همه مقالات علمی موجود در زمینه نقاط کربنی نیست؛ بلکه تلاشی است برای آشنایی خواننده با این زمینه تحقیقاتی هیجان‌انگیز، جنبه‌های مختلف علمی و فنی وابسته به پیشرفت این حوزه و دستاوردها و چالش‌های آن. بنابراین، با توجه به تعداد زیاد مقالات موجود در مورد سیستم‌های نقطه کربنی و

محدودیت محتوا و حجم این کتاب، تنها بخش کوچکی از پژوهش‌های منتشر شده مورد بحث قرار خواهد گرفت. علاوه بر این، احتمالاً تا زمانی که این کتاب منتشر شود، مطالعات جذاب‌تر و خلاقانه‌تری در مورد نقاط کربنی انجام خواهد شد. بنابراین به خواننده توصیه می‌شود که از این کتاب به‌عنوان نقطه شروعی برای مطالعات تکمیلی در زمینه‌ی نقاط کربنی استفاده کند. همچنین مقالات مروری بسیار خوبی در این زمینه منتشر شده است، که در بخش منابع به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌شود [۱-۱۲].

منابع

1. F.R. Baptista, S.A. Belhout, S. Giordani, S.J. Quinn, *Chem. Soc. Rev.* 44, 4433–4453 (2015)
2. L. Cao, M.J. Mezziani, S. Sahu, Y.-P. Sun, *Acc. Chem. Res.* 46, 171–180 (2013)
3. A. Cayuela, M.L. Soriano, C. Carrillo-Carrion, M. Valcarcel, *Chem. Commun. (Camb.)* 52, 1311–1326 (2016)
4. J.C.G. Esteves da Silva, H.M.R. Gonçalves, *Trends Anal. Chem.* 30, 1327–1336 (2011)
5. K.A.S. Fernando, S. Sahu, Y. Liu, W.K. Lewis, E.A. Gulians, A. Jafariyan, P. Wang, C.E. Bunker, Y.-P. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 8363–8376 (2015)
6. V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.* 115, 4744–4822 (2015)
7. K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E.P. Giannelis, R. Zboril, A.L. Rogach, *Nano Today* 9, 590–603 (2014)
8. H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T. Lee, *J. Mater. Chem.* 22, 24230 (2012)
9. S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.* 44, 362–381 (2015)
10. P.G. Luo, S. Sahu, S.-T. Yang, S.K. Sonkar, J. Wang, H. Wang, G.E. LeCroy, L. Cao, Y.-P. Sun, *J. Mater. Chem. B* 1, 2116 (2013)
11. J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, *Chem. Commun. (Camb.)* 48, 3686–3699 (2012)
12. A. Zhao, Z. Chen, C. Zhao, N. Gao, J. Ren, X. Qu, *Carbon* 85, 309–327 (2015)

فصل دوم

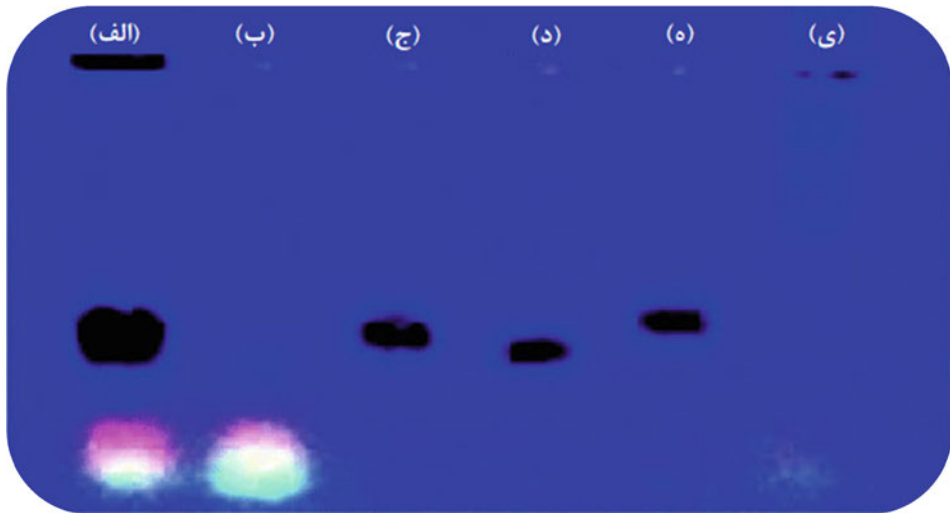
سنتز نقطه کربنی

اولین گزارش در مورد تولید نقاط کربنی، مربوط به کشف تقریباً تصادفی نانوذرات کربنی فلورسنت، با یک روش سنتزی نامرتبط است. براساس این مقاله، در سنتز نانولوله‌های کربنی با روش تخلیه قوس الکتریکی، دوده‌ی تولید شده حاوی مقادیری از یک محصول جانبی است. این محصول جانبی همان نقاط کربنی است [۱]. برای محققانی که این آزمایش‌ها را انجام دادند جالب بود که برخی از ناخالصی‌های موجود در دوده، نانولوله‌های خام فلورسنت بودند (شکل ۱-۲). علاوه بر این، تکه‌هایی با اندازه‌های مختلف، طول‌موج‌های فلورسانس متمایزی (یا رنگ‌های متفاوتی) را منتشر می‌کردند. آنالیز این گونه‌های فلورسنت نشان داد که این مواد از ذرات کربنی بسیار کوچک (در مقیاس نانومتری) تشکیل شده‌اند و احتمالاً حاوی قطعات کوچک نانولوله‌های کربنی هستند.

یکی از محصولات جانبی در تهیه نانولوله‌های کربنی و فرآیندهای شیمیایی تکمیلی برای تولید نانولوله‌های کربنی چنددیواره^۱ (MWCNTها) و نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره^۲ (SWNTها)، نانوبلورهای کربنی فلورسنت است. برای مثال، شکل ۲-۲ نانوبلورهای کربنی را نشان می‌دهد که در مسیر تهیه الکتروشیمیایی MWCNTها تولید شده‌اند. زد. دینگ و همکارانش در دانشگاه وسترن انتاریو کانادا، در این آزمایش یک سلول الکتروشیمیایی ساختند که در آن سطح یکی از الکترودها با MWCNTها پوشانیده شده بود [۲]. صدها بار چرخش ولتاژ سلولی باعث فروپاشی تدریجی الکترودها MWCNT و تولید نقاط کربنی فلورسنت در محلول الکترولیت گردید. (در این پژوهش نقاط کربنی، نانوبلورهای کربنی نامیده شدند.) به نظر می‌رسد که تکه‌تکه شدن نانولوله‌های کربنی سبب نفوذ مولکول‌های الکترولیت به محل نقایص سطحی نانولوله‌ها و در

1. Multi-wall carbon nanotubes
2. Single-wall nanotubes

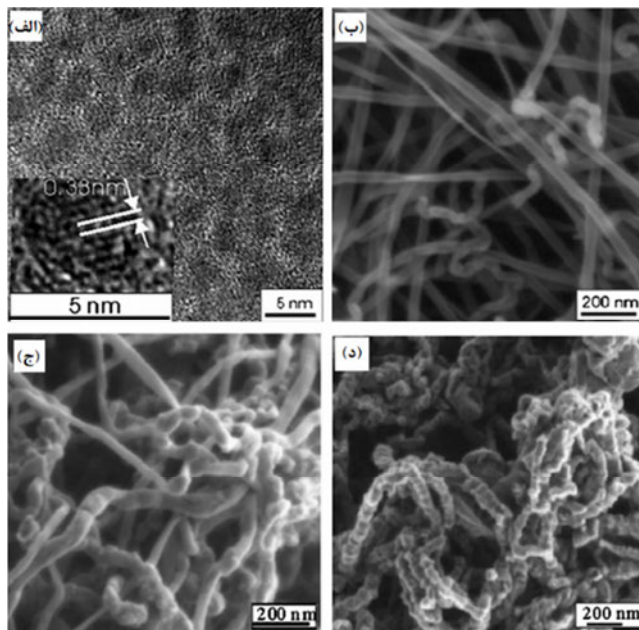
نهایت، تولید نقاط کربنی شود. در واقع، چرخش ولتاژ موجب شکستن پیوندهای C-C و تولید گروه‌های هیدروکسیل و COOH می‌گردد. علاوه بر این، احتمالاً فرآیندهای الکتروشیمیایی سبب تولید رادیکال‌های اکسیژن یا هیدروکسیل در آب می‌شود. این رادیکال‌ها می‌توانند با نانولوله‌ها واکنش دهند و باعث تکه‌تکه شدن آن‌ها شوند.



شکل ۱-۲: نانوذرات کربنی فلورسانت که در ژل آگاروز شناسایی شده‌اند. تکه‌های فلورسنت در سوسپانسیون نانولوله‌های تک‌دیواره (SWNTها) شناسایی شده‌اند. آن چه نمایش داده شده است، تصویری از ژل آگاروز تحت تابش نوری با طول‌موج ۳۶۵ نانومتر است. (الف) خام SWNT (یک باند فلورسنت آشکار است)؛ (ب) کربن فلورسنت خالص؛ (ج، ه) نانولوله‌های کربنی؛ (ی) SWNT‌های تکه‌تکه شده [۲۷].

اگرچه در این مطالعات، نقاط کربنی به‌عنوان محصولات جانبی فرآیندهای تولید نانولوله‌های کربنی مطرح شده‌اند، کشف این نکته که کربن فلورسنت حاوی نانوساختارهای جدیدی از کربن است، علاقه‌ی فزاینده‌ی پژوهشگران را جلب کرد و منجر به تحقیقات جدیدی برای سنتز مستقیم نانوذرات کربنی نوظهوری شد که بعدها نقاط کوانتومی کربنی نام گرفتند. مسیرهای سنتزی اولیه اغلب شامل روش‌های تجربی کورکورانه (نیروی خشن)^۱ بودند. در این روش‌ها بر خوردهای پرنرژی در یک منبع کربن باعث تولید نانوذرات کربنی فلورسانت می‌شود. مطالعات بعدی زمینه‌ساز ابداع روش‌های کاربردی‌تری برای سنتز نقاط کربنی شد. به‌عبارت ساده، بسیاری از روش‌های اولیه‌ی تولید نقاط کربنی شامل این مراحل هستند: تکه‌تکه کردن منبع ماکروسکوپی

کربن، القاء (یا حفظ) نظم بلوری هسته‌های کربنی قطعات (نانوذرات) و عامل دار کردن سطح نقاط کربنی. در اغلب موارد، افزودن گروه‌های عاملی به سطح نقاط کربنی پیش‌نیاز خواص منحصر به فرد فوتولومینسانس این نانوذرات است. طرح‌های مختلف سنتز نقطه کربنی، که در ادامه بررسی می‌شوند، یک تصویر کلی از فرآیندهای تولید این ترکیبات را فراهم می‌کند.

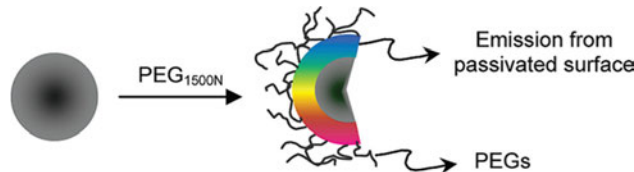


شکل ۲-۲: نانوبلورهای کربنی که با انجام فرآیند الکتروشیمیایی بر روی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTها) تولید شده‌اند. (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) از نانوبلورها؛ (ب-د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از MWCNTها: نمونه اولیه (ب) و نمونه پس از ۱۰۰ (ج) و ۱۰۰۰ چرخه ولتاژ (د). رشته‌های موج‌دار که نانوبلورهای کربنی را تشکیل می‌دهند، بعد از اعمال چرخه ولتاژ ظاهر می‌شوند [۲].

یکی از روش‌های ابتدائی کورکورانه برای ساختن نقاط کربنی، استفاده از تخریب لیزری است [۳]. به‌طور معمول، تخریب لیزری برای تولید نانوذرات معدنی از مواد جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد. انرژی بالایی که توسط پرتو لیزر حمل می‌شود، باعث تخریب یا حذف ذرات از ماده‌ی اولیه جامد می‌شود. بنابراین مواد باقیمانده اغلب ابعاد نانومتری دارند. در یکی از اولین مقالات منتشر شده با موضوع نقاط کربنی، از چنین روشی برای تهیه این نانوذرات استفاده شده است [۳]. این مقاله که توسط وای-پی سان و همکارانش در دانشگاه کلمسون تهیه شده است، از اولین مستندات علمی به

شمار می‌رود که در آن‌ها از نانوذرات تازه کشف شده به‌عنوان نقاط کربنی یاد شده است. این محققان ابتدا یک پیش‌ماده‌ی کربنی را از طریق عمل‌آوری^۱ مخلوطی از پودر گرافیت و سیمان در دمای بالا تهیه کردند. سپس با استفاده از لیزر متداول Nd:YAG روش حذف لیزری را پیاده نمودند. در این روش تولید نانوذرات کربنی، استفاده از حرارت بالا (۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) نقشی کلیدی دارد.

گزارش وای-پی سان و همکارانش جنبه اساسی دیگری را در مورد سنتز نقطه کربنی و به‌طور کلی تحقیقات در مورد نقطه کربنی آشکار کرد: سطح نقاط کربنی نقش اساسی در خواص فلورسانس این نانوذرات دارد. نقاط کربنی که پیش از این در مورد تولید آن‌ها طی تخریب لیزری توضیح داده شد، حتی بعد از خالص‌سازی و عمل‌آوری با یک اسید قوی فلورسانت نبودند. همان‌طور که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، برای فوتولومینسانت کردن نقاط کربنی، عامل‌دار کردن (یا غیرفعال کردن) سطح با اتصال زنجیره‌های هیدروکربنی (پلی اتیلن گلیکول، PEG، در این تحقیق) ضروری است. این مشاهده، گویای یک تفاوت اساسی بین نقاط کربنی و دیگر نانوذرات فوتولومینسانت، به‌ویژه نقاط کوانتومی نیمه‌هادی است. در نقاط کوانتومی نیمه‌هادی نشر فلورسانس از یک اثر کوانتومی نشأت می‌گیرد. مقیاس نانومتری ذرات نیمه‌هادی باعث تداخل سطوح انرژی می‌شود. به‌نحوی که تحریک الکترون‌ها از تراز ظرفیت به تراز رسانایی مجاور امکان‌پذیر است. در مقابل، فلورسانس نقاط کربنی به سطح ذرات وابسته است. نقایص سطحی نقاط کربنی مسوول جذب نور در طول موج‌های معین (یعنی رنگ‌های متمایز) است. (به بحث مفصل ارائه شده در فصل ۳ مراجعه کنید). بر این اساس، ارائه‌ی طرح‌های سنتز برای اصلاح سطح نقاط کربنی نقش مهمی در افزایش کارآمدی آن‌ها ایفا می‌کنند.



شکل ۲-۳: عامل‌دار کردن سطح نقطه کربنی با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG). (برای لومینسانت شدن نقاط کربنی غیرفعال‌سازی سطح ضروری است.) [۳]

علاوه بر PEG، از گونه‌های مولکولی دیگری نیز برای غیرفعال کردن سطح نقاط کربنی استفاده شده است. وای-پی سان و همکارانش مشاهده کردند که با استفاده از پلیمر پروپیلونیل اتیلن ایمین-کو-اتیلن ایمین^۱ (PPEI-EI)، همانند آن چه در مورد PEG گزارش شد، نقاط کوانتومی فوتولومینسنت تولید می‌شود [۴]. عامل دار کردن سطح نقاط کربنی می‌تواند موجب آبدوست شدن آن‌ها شود. نقاط کربنی آبدوست در آب انحلال‌پذیرند و از این رو، برای کاربردهای زیستی، به‌ویژه تصویر برداری زیستی مناسب هستند. بنابراین، تلاش برای یافتن روش‌های مختلف تهیه‌ی نقاط کربنی و اتصال گروه‌های عاملی به سطوح آن‌ها سبب رشد تحقیقات در این حوزه شده است.

غیرفعال‌سازی سطح نقاط کربنی با استفاده از گونه‌های مولکولی گوناگون و با روش‌های مختلف انجام شده است. واکنش سطح نقاط کربنی با گروه‌های آلی مختلف در بسیاری از پژوهش‌های سال‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفته است. البته از عناصر معدنی نیز در این مبحث غفلت نشده است. مثلاً وای-پی سان و همکارانش نشان دادند که اگر پیش از غیرفعال‌سازی سطح، نمک‌های نیمه‌هادی مانند ZnO و ZnS بر روی سطح نقاط کربنی نشانده شود، بهره‌ی کوانتومی (روشنایی) ذرات افزایش می‌یابد [۵].



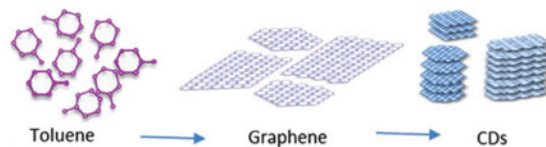
شکل ۲-۴: نقاط کربنی ZnS دار. سمت چپ: بخشی از یک تصویر TEM با وضوح بالا (HRTEM) که شبکه ZnS در سطح نقطه کربنی را نشان می‌دهد. (قسمت‌هایی که دور آن خط کشیده شده، مربوط به شبکه ZnS است.) عامل دار شدن سطح نقطه کربنی در شکل نشان داده شده است. سمت راست: تصاویری از محلول‌های حاوی کامپوزیت‌های نقطه کربنی-نیمه‌هادی تحت تابش نور UV؛ همه نمونه‌ها نشر فلورسانس از خود نشان می‌دهند [۵].

شکل ۲-۴ تشکیل شبکه ZnS بر روی سطح نقاط کربنی و فلورسانس چشم گیر نانو ذرات کامپوزیتی حاصل را نشان می‌دهد. البته توصیف خواص لومینسانس در این سیستم تا حدودی دشوار است. احتمالاً نمک‌های نیمه‌هادی با ایجاد نقایص سطحی بر روی نقاط کربنی به فوتولومینسانس آن‌ها کمک می‌کنند. اگرچه نشان دادن نمک‌های معدنی بر روی نقاط کربنی و تأثیر آن

بر لومینسانس این نانوذرات از دیدگاه سنتزی جالب توجه است، اما این زمینه تحقیقاتی تا به حال پیشرفت قابل توجهی نکرده است. زیرا یک ویژگی برجسته نقاط کربنی، تولید آن‌ها از واحدهای ساختاری آلی و بنابراین غیرسمی بودن آن‌ها است. بیم آن می‌رود که نشان دادن گونه‌های معدنی بر روی نقاط کربنی این ویژگی را مختل کند.

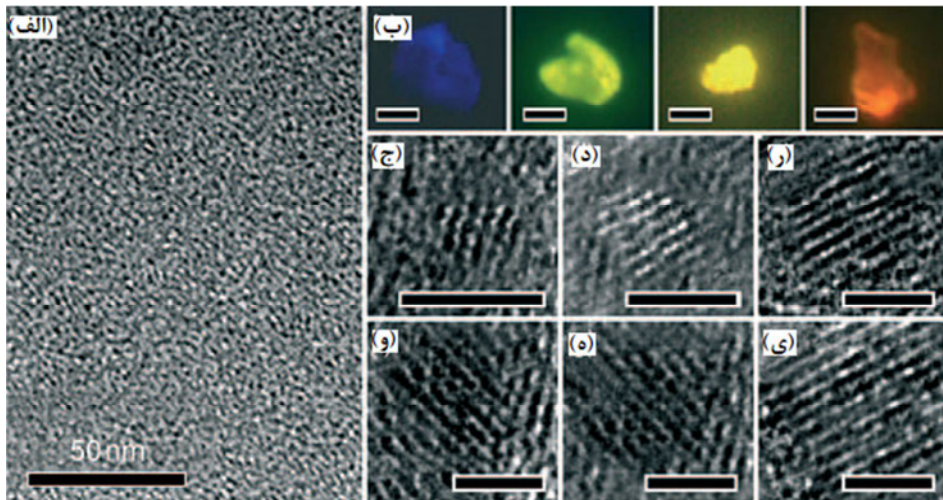
کمی بعد از اولین گزارش علمی در مورد تولید نقاط کربنی فوتولومینسانت، پیشرفت‌های عظیمی در روش‌های سنتز این نانوذرات حاصل شد و مسیرهای سنتزی متعددی، متشکل از روش‌ها و فرآیندهای دسترس‌پذیر، ابداع گردید. به طوری که نیاز به فرآیندهای پیچیده‌ی آماده‌سازی مواد اولیه مرتفع شد. مواد اولیه کربن‌دار مختلف به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان واحدهای ساختاری در تهیه‌ی نقاط کربنی به کار رفته‌اند. از آن جمله می‌توان به حلال‌های آلی، ساکاریدهای مختلف، آمینواسیدها، پروتئین‌ها و ... اشاره کرد. نکته کلیدی در بسیاری از روش‌های تهیه نقاط کربنی این است که فارغ از این که از چه ماده اولیه کربن‌داری استفاده شده باشد، تشکیل نانوذرات گرافیتی از لحاظ ترمودینامیکی (و/یا سینتکی) موفقیت‌آمیز است.

شکل ۲-۵ طرحی برای تولید نقاط کربنی با استفاده از لیزر را نشان می‌دهد. در این روش از حلال آلی متداول تولوئن به‌عنوان ماده‌ی حاوی کربن استفاده شده است. ایکس. لی و همکارانش در دانشگاه علم و صنعت هواچونگ چین، برای تهیه‌ی نقاط کربنی، تولوئن را تحت تابش لیزر پالسی نامتمرکز قرار دادند [۶]. (لیزر پالسی با لیزر قدرتمندی که در فرآیند تخریب مورد استفاده می‌گیرد، متفاوت است.) همان گونه که در شکل ۲-۵ نشان داده شده است، قرار گرفتن در معرض پرتو لیزر نامتمرکز باعث تبدیل تولوئن به صفحات گرافن و سپس تولید نقاط کربنی فلورسانت می‌شود. این محققان توانستند با تنظیم قدرت لیزر، اندازه‌ی نقاط کربنی را کنترل کنند. آن‌ها مشاهده کردند که بین قدرت لیزر و اندازه نانوذرات ارتباط معکوس وجود دارد.



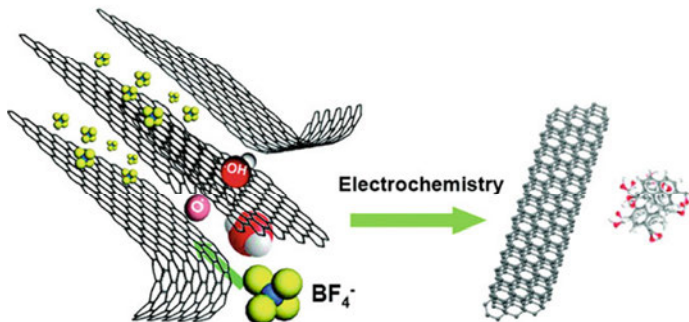
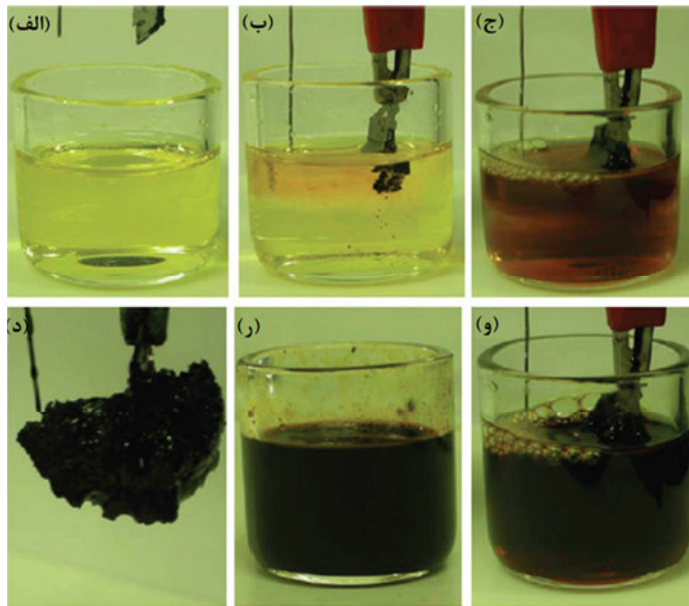
شکل ۲-۵: سنتز نقاط کربنی با استفاده از ماده اولیه تولوئن: فرآیند پیشنهاد شده برای تهیه‌ی نقاط کربنی شامل تشکیل صفحات گرافنی با تابش لیزر پالسی و به دنبال آن قطعه‌قطعه شدن صفحات است [۶].

از روش‌های الکتروشیمیایی نیز در تهیه‌ی نقطه کربنی استفاده شده است. برای مثال اس.تی.لی و همکارانش در منطقه ویژه اداری هنگ‌کنگ^۱ برای تهیه‌ی نقاط کربنی الکترودهای گرافیتی را به‌عنوان منبع کربن به کار بردند [۷]. این محققان از میله‌های گرافیتی به‌عنوان کاتد و آند سل الکتروشیمیایی و از محلول NaOH در اتانول به‌عنوان الکترولیت استفاده کردند. عبور جریان از مدار الکتروشیمیایی منجر به خرد شدن میله‌های گرافیتی و تولید نقاط کربنی در رنگ‌های مختلف (طول‌موج‌های لومینسانس متفاوت) می‌شود. نقاط کربنی تولید شده در این آزمایش، شکل کروی یکنواختی ندارند (شکل ۲-۶). این نانوذرات رنگ‌های لومینسانس متفاوتی از خود ساطع می‌کنند. این پدیده به تفاوت اندازه‌ی ذرات و نقایص سطحی آن‌ها نسبت داده شده است. تصاویر TEM با وضوح بالا در شکل ۲-۶ مؤید آن است که این نانوذرات دارای هسته‌های بلوری گرافیتی هستند و بنابراین نقاط کربنی به شمار می‌روند.



شکل ۲-۶: نقاط کربنی تولید شده با یک روش الکتروشیمیایی. (الف) تصویر TEM از نقاط کربنی (در ابعاد کم‌تر از ۵ نانومتر)؛ (ب) تصاویر فوتولومینسانس حاصل از تحریک در طول‌موج‌های مختلف؛ (ج-ی) تصاویر TEM با وضوح بالا از صفحات شبکه‌ای گرافیت بلوری. نوار مقیاس معادل ۲ نانومتر است [۷].

استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی در تولید نقاط کربنی مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. زیرا پیاده‌سازی این دسته از تکنیک‌ها ساده و بازده تولید محصول آن‌ها معمولاً بالاست.



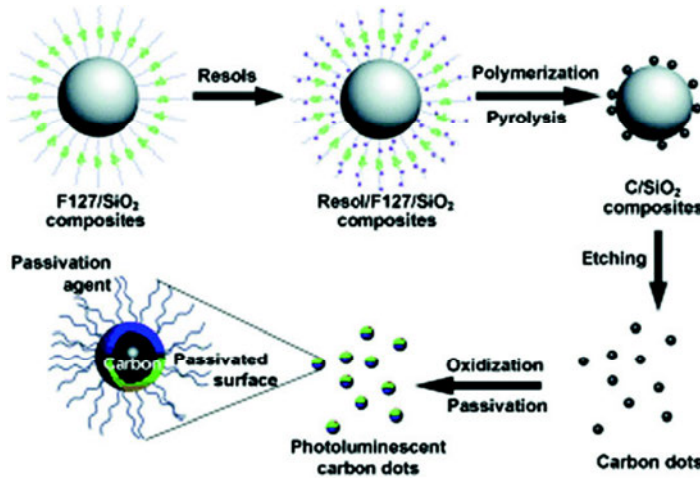
شکل ۲-۷: تولید نقاط کربنی از طریق لایه‌لایه کردن گرافیت در مایعات یونی. تصاویر بالا نشان‌دهنده پیشرفت واکنش الکتروشیمیایی است. در این واکنش‌ها آند گرافیتی در یک محلول الکتrolیت، شامل مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترافلوربورات ($\text{BMIm} [\text{BF}_4]$) قرار گرفته است. رنگ قهوه‌ای مربوط به تولید نانوذرات کربنی است. تصویر (د) ظاهر الکتروود گرافیت پس از انجام واکنش را نشان می‌دهد. تصویر پایین، خلاصه‌ای از مکانیزم پیشنهادی است. یون‌هایی که از مایع یونی نشأت می‌گیرند، بین ورقه‌های گرافیت نفوذ می‌کنند و سبب تولید نانولوله‌های کربنی و نقاط کربنی می‌شوند [۸].

شکل ۲-۷ به‌کارگیری یک سل الکتروشیمیایی برای تولید نقاط کربنی را نشان می‌دهد. در این سیستم از الکتروود گرافیت به‌عنوان منبع کربن استفاده شده است. مراحل پیشرفت واکنش نیز در شکل نشان داده شده است. در این پژوهش، کی.پی. لوه و همکارانش در دانشگاه ملی سنگاپور، از

یک مایع یونی به عنوان الکترولیت استفاده کرده‌اند [۸]. مایعات یونی به‌عنوان جایگزین سبز حلال‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند و قابلیت حل‌کنندگی بالایی از خود نشان می‌دهند. در فرآیند تولید نقاط کربنی که در شکل ۲-۷ تشریح شده است، مایعات یونی به‌ویژه کاتیون ایمیدازولیوم نقش دوگانه‌ای را ایفا می‌کند. اول، یون‌های ایمیدازولیوم می‌توانند با گرفتن الکترون از آند سل الکتروشیمیایی به رادیکال‌های فعال تبدیل شوند. این رادیکال‌ها با ورقه‌های گرافیت واکنش می‌دهند و موجب خرد شدن آن‌ها و ایجاد قطعات کوچک کربنی می‌شوند. دوم، همان‌طور که در شکل ۲-۷ ب نشان داده شده است، یون‌ها وارد لایه‌های گرافیت می‌شوند و روند لایه‌لایه شدن را تشدید می‌نمایند. محدودیت آشکار سنتز نقاط کربنی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی (مانند شکل ۲-۷)، تولید نانوذرات با اندازه‌ها و مورفولوژی ناهمسان است. این مسأله طراحی مراحل تکمیلی برای جداسازی و خالص‌سازی نانوذرات را اجتناب‌ناپذیر می‌کند.

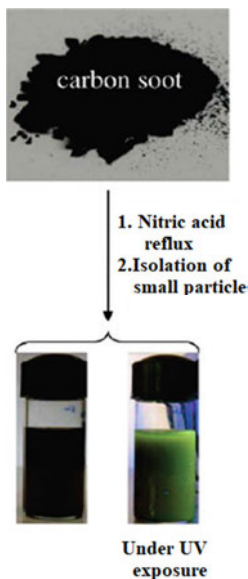
بسیاری از روش‌های ارائه شده برای سنتز نقاط کربنی بر پایه‌ی شیمی مرطوب^۱ هستند. شکل ۲-۸ یک استراتژی معمول مبتنی بر فاز محلول را برای سنتز نقطه کربنی نشان می‌دهد. این فرآیند که توسط آر. لیو و همکارانش در مؤسسه تحقیقات پلیمر ماکس پلانک، آلمان، طراحی شده است، بر مبنای جاسازی منبع کربن (فنول و رزین فرم آلدهید) در داخل یک شبکه میزبان از جنس کلوئیدهای متخلخل سیلیکا است [۹]. طی یک فرآیند کربن‌دهی در دمای بالا (پیرولیز) نقاط کربنی تولید و به‌دنبال انحلال شبکه‌ی سیلیکایی رها می‌شوند. در مراحل بعدی، غیرفعال‌سازی نقاط کربنی منجر به ظهور خواص لومینسانس می‌گردد. اگرچه در این روش، پیرولیز نیرو محرکه اصلی برای تولید نقاط کربنی است، اما وجود حامل‌های متخلخل سیلیکایی نیز برای ممانعت از تجمع نانوذرات حیاتی است. نکته قابل توجه این است که در طرح سنتز نشان داده شده در شکل ۲-۸، احتمالاً به جای نقاط کربنی حاوی هسته‌های گرافیتی بلوری، نقاط کربنی آمورف تولید می‌شود. با این وجود، محصولات نهایی لومینسانسی قوی و چندرنگی از خود نشان می‌دهند. این نتیجه در تأیید این فرضیه است که بین خواص لومینسانس نقاط کربنی و نقایص سطحی ارتباط معناداری وجود دارد. (نگاه کنید به فصل ۳)

۱. شیمی مرطوب رویکردی در شیمی تجزیه است که در آن آنالیز مواد در فاز مایع با استفاده از روش‌های متداول مانند مشاهده صورت می‌گیرد. (م)



شکل ۲-۸: سنتز نقاط کربنی در یک شبکه سیلیکایی [۹].

همان طور که در مورد هر موضوع علمی نوپا و در حال رشدی انتظار می‌رود، با افزایش مطالعات در زمینه‌ی نقاط کربنی، طرح‌های ساده‌تری برای تهیه‌ی این نانوذرات توسعه پیدا کرده است. نقاط کربنی را می‌توان به راحتی و حتی بدون استفاده از قالب‌های ساختاری (مانند میزبان سیلیکایی کلوئیدی در شکل ۲-۸) تولید کرد. دانش‌مندان دریافته‌اند که دوده‌ی کربنی که در بسیاری از فرآیندهای مربوط به کربن تولید می‌شود، ماده آغازگر مناسبی برای تولید نقاط کربنی است. اسی. ری و همکارانش در مؤسسه ترویج علم هند نشان داده‌اند که دوده‌ی حاصل از سوختن شمع می‌تواند منبعی برای تهیه‌ی نقاط کربنی باشد. نقاط کربنی را می‌توان با رفلاکس دوده در یک اسید قوی (مانند نیتریک اسید) و سپس جداسازی نانوذرات کوچک‌تر به راحتی تولید کرد. (شکل ۲-۹) [۱۰]. خواص اکسیدکنندگی قوی اسید برای انحلال تجمعات بزرگ کربنی موجود در دوده ضروری است. علاوه بر آن، اسید با کلوئیدهای کربنی واکنش می‌دهد و باعث ایجاد نقایص حاوی اکسیژن و نیتروژن در سطح نقاط کربنی می‌شود. نقایص سطحی عامل اصلی در ایجاد قابلیت نشر فلورسانس نقاط کربنی محسوب می‌شوند. با این حال، استفاده از دوده منجر به تولید نقاط کربنی با روشنایی (بهره کوانتومی) نسبتاً پایین می‌شود. به نظر می‌رسد این مشکل ناشی از تولید ذرات درشت و ناهمسان باشد. به هر حال، اساس بسیاری از روش‌های تهیه‌ی نقاط کربنی، جمع‌آوری دوده‌ی حاصل از واکنش‌های مختلف کربن (مانند احتراق گاز طبیعی) و قرار دادن آن در مجاورت اسید است [۱۱].



شکل ۲-۹: تهیهی نقاط کربنی طی واکنش دوده کربنی با اسید. با رفلکس دوده‌ی حاصل از سوختن شمع در یک اسید قوی نقاط کربنی تولید می‌شود. محلول نقطه کربنی پس از خالص‌سازی نشر فلورسانس از خود نشان می‌دهد (شکل پایینی) [۹]

شکل ۲-۱۰ فرآیند تولید نقاط کربنی با استفاده از یک منبع طبیعی کربن را نشان می‌دهد [۱۲]. در این پژوهش، کیو. هیو و همکارانش در دانشگاه جیلین چین، از طریق اکسیداسیون کربن فعال^۱ با استفاده از اسید، نقاط کربنی تولید کردند. این پژوهشگران پس از خالص‌سازی نقاط کربنی، سطح آن‌ها با استفاده از معرف‌های آلی آمین‌دار غیرفعال کردند. نتیجه‌ی نهایی، تولید نقاط کربنی لومینسانت محلول در آب بود.



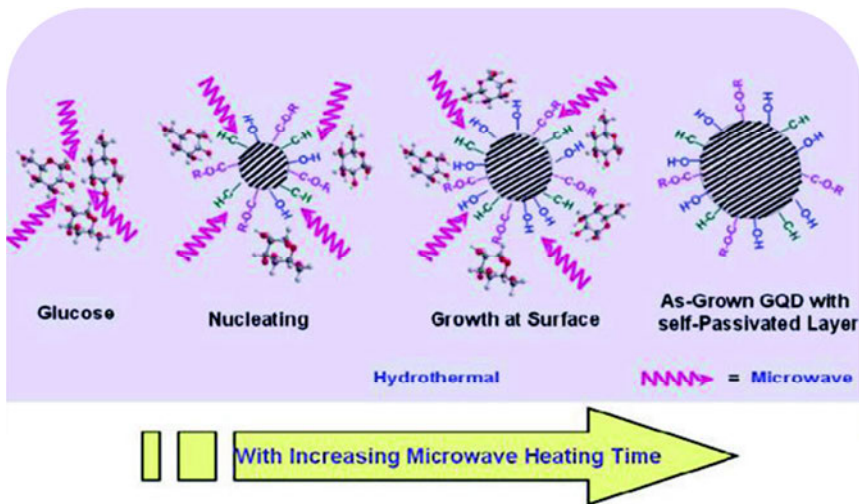
شکل ۲-۱۰: سنتز نقاط کربنی از کربن فعال [۱۲].

پژوهش نشان داده شده در شکل ۲-۱۰ یک جهش مهم در تحقیقات حوزه‌ی نقاط کربنی به شمار می‌رود. این پژوهش نشان داد که نانوذرات کربنی را می‌توان (به‌مقدار زیاد) از مواد اولیه‌ی کاملاً در دسترس و با استفاده از طرح‌های سنتزی ساده و کاربردی تهیه کرد. همچنین برای تهیه نقاط

۱. کربن فعال، کربن تهیه شده از منابع طبیعی مانند چوب است که با عمل‌آوری فیزیکی (معمولاً با استفاده از گاز داغ) شدیداً متخلخل یا فعال می‌شود. (م)

کربنی لزوماً نیاز به دستگاه‌های پیچیده و گران‌قیمت نیست. با قاطعیت می‌توان گفت روش سنتزی ارائه شده توسط کیو. هیو و همکارانش تحول عظیمی در پژوهش‌ها و کاربردهای مربوط به نقاط کربنی به وجود آورده است.

به موازات ازدیاد تکنیک‌های اکسیداسیون شیمیایی برای تولید نقاط کربنی، که اولین بار در سال ۲۰۱۰ ارائه شدند (و عموماً شامل واکنش مواد کربنی با یک اسید قوی بودند)، روش‌های دیگری نیز برای سنتز نقاط کربنی در فاز محلول توسعه پیدا کرده است. از آن جمله می‌توان به روش عمل‌آوری هیدروترمال اشاره کرد. در حال حاضر این رویکرد متداولترین روش برای تولید نقاط کربنی است. اهمیت این دسته از روش‌ها بدلیل سادگی و تطبیق‌پذیری آنهاست. با استفاده از عمل‌آوری هیدروترمال، تولید نقاط کربنی از منابع کربنی مختلف امکان‌پذیر است. چالش اصلی در سنتز هیدروترمال نقاط کربنی، فرآیندی است که طی آن دمای بالا سبب تراکم واحدهای سازنده‌ی کربنی و بلوری شدن هسته‌های گرافیتی می‌شود. یکی از ویژگی‌های مهم طرح‌های سنتز هیدروترمال این است که برخی از گروه‌های موجود در واکنشگرهای کربنی بر روی سطح هسته‌های بلورین حفظ می‌شوند. نتیجه این امر تهیه نانوذرات عامل‌دار متنوع و قابلیت کنترل شیمیایی عملکرد و خواص اپتیکی آنهاست.



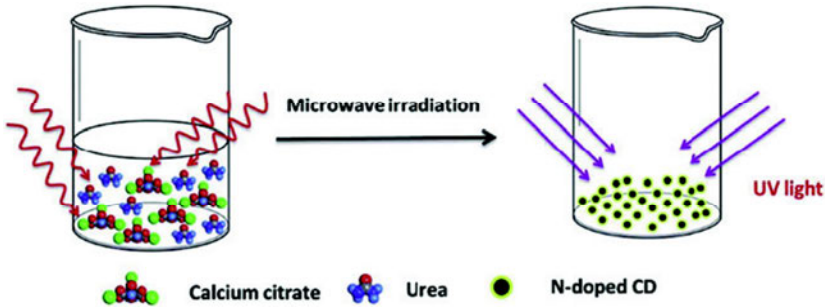
شکل ۲-۱۱: سنتز هیدروترمال نقاط کربنی با استفاده از گلوکز (به‌عنوان منبع کربن). مطابق این مدل گرم کردن محلول گلوکز با کمک امواج میکروویو سبب هسته‌زایی و رشد نقاط کربنی می‌شود [۱۳].

شکل ۲-۱۱ مکانیسمی را نشان می‌دهد که برای تهیه نقاط کربنی با عمل‌آوری هیدروترمال پیشنهاد شده است [۱۳]. در این فرآیند که توسط اس. پی. لو و همکارانش در دانشگاه پلی‌تکنیک هنگ‌کنگ طراحی شده است، گلوکز به‌عنوان منبع کربن با امواج میکروویو گرم می‌شود. همان گونه که در شکل ۲-۱۱ نشان داده شده است، نقاط کربنی طی یک فرآیند هسته‌زایی تجمع پیدا می‌کنند. این امر سبب رشد تدریجی کره‌ی نانوذرات بلوری و تشکیل یک لایه‌ی خودغیرفعال‌کننده، متشکل از گروه‌های عاملی واحدهای سازنده گلوکزی می‌شود. جالب آن است که طول‌موج‌های نشر فلورسانس نقاط کربنی پس از تحریک با امواج میکروویو، در محدوده طیفی آبی تیره است. این یک خاصیت منحصربه‌فرد محسوب می‌شود. زیرا بنا بر گزارش‌های موجود، نشر فلورسانس بسیاری از نقاط کربنی در طول‌موج‌های بلندتر اتفاق می‌افتد.

در برخی دیگر از روش‌های ساخت نقاط کربنی نیز از امواج میکروویو استفاده شده است. وای. ژانگ و همکارانش در دانشگاه جیانو تانگ شانگهای چین، طرحی برای تهیه‌ی نقاط کربنی نیتروژن‌دار^۱ ارائه کرده‌اند. (نقاط کربنی نیتروژن‌دار نقاط کربنی هستند که اتم‌های نیتروژن به‌عنوان ناخالصی به آن‌ها افزوده شده است) (شکل ۲-۱۲). در این روش سنتز ساده، عمل‌آوری (پودر) سیترات کلسیم و (محلول) اوره با امواج میکروویو طی یک فرآیند سنتزی ناهمگن منجر به تولید نانوذرات می‌شود [۱۴]. نقاط کربنی حاصل هم در فاز محلول و هم در فاز جامد لومینسانس شدیدی از خود منتشر می‌کنند. این ویژگی در میان سیستم‌های نقاط کربنی خاصیتی منحصربه‌فرد است. زیرا معمولاً نقاط کربنی در فاز جامد دچار خاموشی فلورسانس می‌شوند.

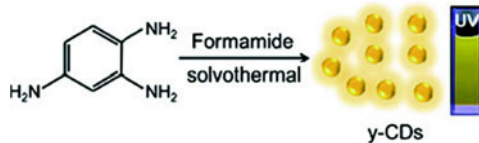
روش دیگری برای سنتز نقاط کربنی در حلال‌هایی غیر از آب، کربن‌دار کردن در دمای بالا است. ام. کریتر، سی-وای لیو و همکارانشان در انستیتو تحقیقات پلیمر ماکس پلانک نشان دادند که با عمل‌آوری گرمایی منابع کربنی مانند اسید سیتریک در محلول‌های غیرکوئوردینانسی (محلول‌های غیرقطبی و آلی) نقاط کربنی شدیداً لومینسانت تولید می‌شود [۱۵]. در این روش که از روش‌های سنتز نقاط کوانتومی معدنی الهام گرفته شده است، محلول‌های غیرقطبی سبب اجتماع و تبدیل واحدهای سازنده‌ی نانوذرات به کلوئیدهای بلوری می‌شوند. این طرح ساده‌ی سنتز یک مرحله‌ای در افزایش لومینسانس (یا بهره کوانتومی) ذرات نیز موفق بوده است. این امر احتمالاً ناشی از غیرفعال‌سازی کارآمد سطح با استفاده از مشتقات آمین موجود در مخلوط واکنش است.

محلول‌های غیرقطبی، واکنش بین نقاط کربنی و گروه‌های آمین را تسهیل می‌کنند.

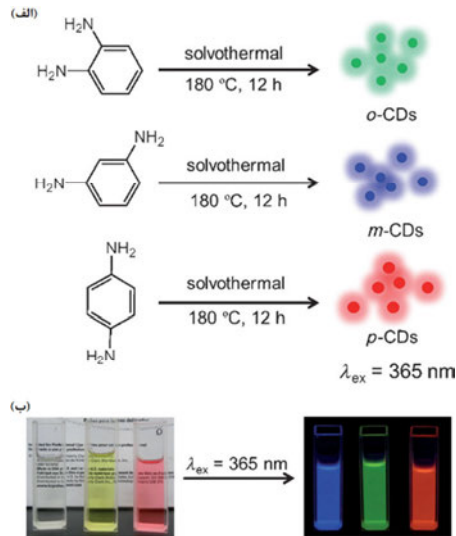


شکل ۲-۱۲: تولید نقاط کربنی نیتروژن‌دار با گرم کردن به‌وسیله‌ی امواج میکروویو. نقاط کربنی با تابش میکروویو به مخلوط ناهمگنی از (پودر) سیترات کلسیم و (محلول) اوره تهیه شده‌اند [۱۴].

اخیراً، اچ. لین و همکارانش در آکادمی علوم چین با یک روش ساده و با استفاده از تری‌آمینوبنزن (به‌عنوان منبع کربن) نقاط کربنی نیتروژن‌داری تولید کرده‌اند که دارای خواص لومینسانس غیرمعمول هستند (شکل ۲-۱۳) [۱۶]. این نقاط کربنی حاوی فراوانی نسبتاً بالایی از گروه‌های عاملی نیتروژن‌دار، شامل آمین‌ها، آمیدها و دیگر واحدهای کربن-نیتروژن هستند. این نقاط کربنی نیتروژن‌دار نشر فلورسانس قوی زرد رنگ (طول موج حدود ۶۰۰ نانومتر) از خود نشان می‌دهند. این طول موج نشری بسیار نادر است؛ زیرا بیشینه‌ی نشر بسیاری از نقاط کربنی که تا کنون تهیه شده‌اند، در طول موج‌های کوتاه‌تر (به‌رنگ سبز-آبی) اتفاق می‌افتد. همچنین، برخلاف دیگر سیستم‌های حاوی نقاط کربنی، هیچ‌گونه نشر وابسته به تحریکی در این نقاط کربنی مشاهده نشده است. این خواص فوتوفیزیکی منحصر به فرد ممکن است بازتابی از تغییر حالت‌های سطحی نقاط کربنی به‌خاطر حضور گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن باشد. (مکانیسم چنین اثری هنوز ناشناخته است.)



شکل ۲-۱۳: تهیه‌ی نقاط کربنی زرد رنگ از تری‌آمینوبنزن. یک طرح ساده برای سنتز نقاط کربنی که نور زرد از خود منتشر می‌کنند [۱۶].

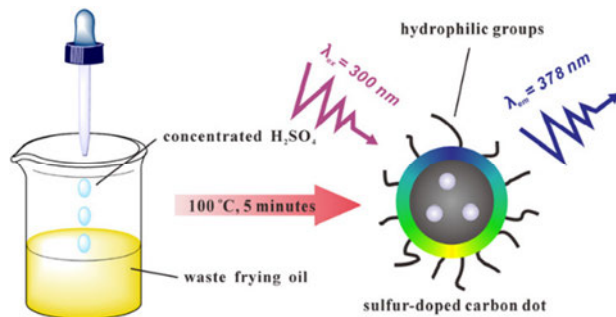


شکل ۲-۱۴: نقاط کربنی ساخته شده از ایزومرهای فنیلن‌دی‌آمین که نورهایی با رنگ‌های مختلف منتشر می‌کنند. (الف) رنگ‌های متمایز نقاط کربنی تولید شده از ایزومرهای ارتو، متا و پارا (ب) تصویر سمت چپ رنگ محلول‌ها در نور معمولی و تصویر سمت راست رنگ محلول‌ها تحت تابش UV [۲۸].

همین پژوهشگران نشان داده‌اند که با استفاده از ایزومرهای مختلف فنیلن‌دی‌آمین نقاط کربنی با رنگ‌های مختلف تولید می‌شود (شکل ۲-۱۴) [۱۶]. همان‌طور که در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده است، نقاط کربنی حاصل از سه ایزومر ارتو، متا و پارا فنیلن‌دی‌آمین هنگامی که با نور UV برانگیخته می‌شوند سه رنگ اصلی قرمز، سبز و آبی را منتشر می‌کنند. این مشاهده احتمالاً مربوط به موقعیت متفاوت نیتروژن در این نانوذرات کربنی (و اندازه آن‌ها) است. گستره‌ی کامل رنگ‌ها (قرمز، سبز و آبی) که در این پژوهش با استفاده از نقاط کربنی تولید شده است، این امیدواری را ایجاد می‌کند که با آمیختن فیلم‌های پلیمری با ترکیب مشخصی از نقاط کربنی فیلم‌هایی با رنگ‌های دلخواه تولید شود.

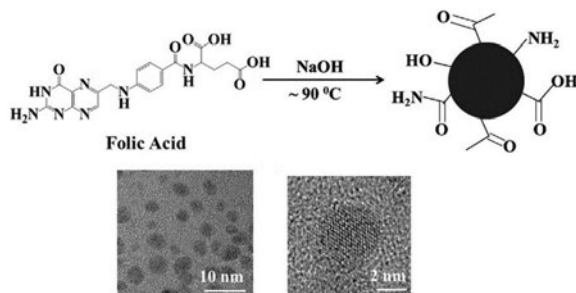
برای تهیه‌ی نقاط کربنی از منابع طبیعی روش‌های متعددی طراحی شده است. در واقع، تنوع عظیم مواد حاوی کربن الهام‌بخش محققان برای توسعه روش‌های جدید سنتز با استفاده از مواد کربنی متداول و در دسترس است. شکل ۲-۱۵ خلاصه‌ی آزمایشی را نشان می‌دهد که در آن پسماند روغن سرخ کردنی برای تولید نقاط کربنی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۷]. با استفاده از طرح ساده‌ای که جی. اس. یو و همکارانش در دانشگاه نانجینگ چین ابداع کرده‌اند، می‌توان نقاط کربنی

گوگردار تولید کرد. این نانوذرات برای تصویربرداری سلولی مورد استفاده قرار می‌گیرند. خواص لومینسانس این نقاط کربنی به‌طور مشخص وابسته به pH محلول است. احتمالاً pH محلول بر درجه پروتون‌دار شدن گروه‌های کربوکسیل واقع بر سطح نقاط کربنی مؤثر است. به‌طور کلی، سیستم نشان داده شده در شکل ۲-۱۵ نمونه‌ای از روش‌های سنتزی پرکاربرد برای افزودن ناخالصی به نقاط کربنی با استفاده از مواد اولیه متفاوت است.



شکل ۲-۱۵: تهیه نقاط کربنی گوگردار از پسماند روغن سرخ کردنی [۱۷].

قندها مواد اولیه مناسبی برای سنتز نقاط کربنی هستند. دانش‌مندان روش‌های متعددی برای سنتز نقاط کربنی با استفاده از مواد قندی پایه، مانند گلوکز، فروکتوز و ... ابداع کرده‌اند. در بسیاری از موارد، استفاده از واحدهای سازنده هیدروکربن‌های پیچیده باعث تولید نقاط کربنی با خواصی بسیار جالبتر نسبت به گونه‌های حاصل از واحدهای قندی ساده می‌شود. علاوه بر این جی. تانگ و همکارانش در آکادمی علوم چین با استفاده از آلبومین سرم گاوی که پروتئین ارزان‌قیمت و پراستفاده‌ای است، نقاط کربنی سنتز کرده‌اند [۱۸]. این طرح سنتزی یک‌طرفی (یک‌جا) شامل عمل‌آوری گرمایی پروتئین در حضور یک مشتق آمین (به عنوان عامل غیرفعال‌کننده‌ی سطح) است. واکنش پیرولیز که با دمای بالا آغاز می‌شود، منجر به تولید نقاط کربنی با قابلیت نشر فلورسانس به رنگ آبی روشن می‌شود. این فرآیند ساده از آن جهت حائز اهمیت است که پتانسیل پروتئین‌ها را برای کاربرد در سنتز نقاط کربنی (به‌عنوان منبع کربن) نشان می‌دهد. گستره‌ی وسیع پروتئین‌ها، در دسترس بودن بسیاری از آن‌ها در مقادیر زیاد و حلالیت آبی (بسیاری از پروتئین‌ها) باعث استفاده از آن‌ها به‌عنوان مواد اولیه مناسب در سنتز نقاط کربنی می‌شود.

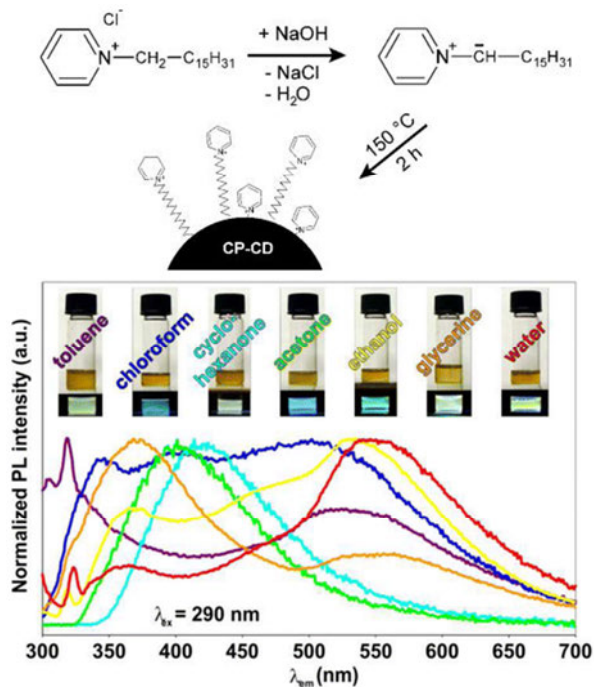


شکل ۲-۱۶: تهیهی نقاط کربنی از فولیک اسید. بالا: طرحی از فرآیند دمایی تولید نقاط کربنی در محلول آبی قلیایی. پایین: سمت چپ، تصویر TEM از نقاط کربنی؛ سمت راست، تصویر TEM با وضوح بالا از ساختار هسته‌های گرافیتی بلوری تشکیل‌دهندهی نقاط کربنی [۱۹].

شکل ۲-۱۶ یک استراتژی ساده برای ساخت نقاط کربنی از فولیک اسید (به‌عنوان منبع کربن) را نشان می‌دهد [۱۹]. انتخاب فولیک اسید در این پژوهش به‌منظور گزینش پذیر کردن نقاط کربنی نسبت به گیرنده‌ی فولات است. اهمیت گیرنده‌ی فولات از این جهت است که میزان آن در بسیاری از انواع سلول‌های سرطانی بیش از اندازه معمول است. در این پژوهش نقاط کربنی طی یک فرآیند یک‌مرحله‌ای هیدروترمال سنتز شده‌اند. به‌این ترتیب، نیازی نیست که ابتدا نقاط کربنی تولید و سپس فولیک اسید به آن‌ها متصل شود. مشتق فولیک اسیدی نقاط کربنی می‌تواند به‌طور گزینش‌پذیر و با اتصال به گیرنده‌ی فولات سطح سلول‌های سرطانی باعث رنگی شدن آن‌ها شود. این پژوهش با نشان دادن تنوع بی‌پایان در روش‌های سنتز نقاط کربنی، بازتابی از این باور است که هر ترکیب حاوی کربن را می‌توان برای تولید نقاط کربنی به کار برد.

در بسیاری موارد، معرف‌های کربنی که برای سنتز نقاط کربنی به کار می‌روند، علاوه بر این که منبع کربن هستند، نقش‌های دیگری هم ایفا می‌کنند. آر. زبوریل و همکارانش در دانشگاه الموک جمهوری چک برای سنتز نقاط کربنی از مواد فعال سطحی (به‌عنوان ماده اولیه) استفاده کردند [۲۰]. مسیر سنتز شامل عمل‌آوری هیدروترمال ماده‌ی فعال سطحی پرکاربرد سستیل پیریدینیوم کلراید تک‌آبه است (شکل ۲-۱۷). نقاط کربنی حاصل از این روش تقریباً یک‌دست هستند. جالب است که لومینسانس نقاط کربنی به قطبیت حلال حساس است. بسته به نوع حلال، تحریک با امواج UV، سبب انتشار رنگ‌های متفاوت توسط این نقاط کربنی می‌شود (شکل ۲-۱۷ پایین). مواد فعال سطحی در این سیستم نقاط کربنی نه تنها منبع کربن محسوب می‌شوند، بلکه با افزایش حلالیت نقاط کربنی در

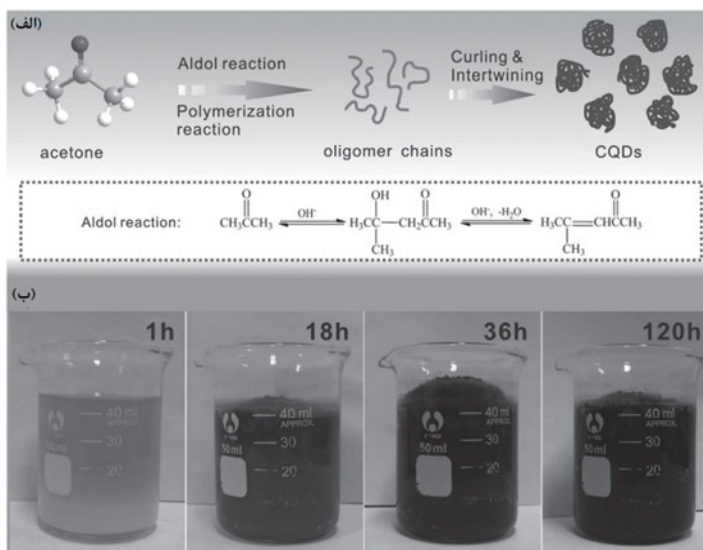
حلال‌های مختلف، باعث پایداری نانوذرات ایجاد شده نیز می‌شوند. همچنین، مواد فعال سطحی بر ترازهای انرژی سطح نقاط کربنی که مسوول خواص لومینسانس ذرات است تأثیر می‌گذارند.



شکل ۲-۱۷: نقاط کربنی ساخته شده از مواد فعال سطحی که در حلال‌های مختلف رنگ متفاوت از خود نشان می‌دهند. بالا، طرحی از سنتز نقاط کربنی با استفاده از ستیل پیریدینیوم کلراید تک آبه؛ پایین، رنگ و طیف‌های نشری نقاط کربنی محلول در حلال‌های ذکر شده [۲۰].

در بین روش‌های متعددی که برای تولید نقاط کربنی ارائه شده است، بعضی از آن‌ها بسیار جالب توجه هستند. در یکی از این روش‌ها که در شکل ۲-۱۸ نشان داده شده است، نقاط کربنی با مخلوط کردن دو ماده شیمیایی ارزان‌قیمت (استن و سدیم هیدروکسید) و استراحت مخلوط به مدت چند روز تهیه می‌شوند [۲۱]. در این آزمایش که توسط ایکس. جی و همکارانش در دانشگاه مرکزی جنوب چین انجام شده است، استن در محلول قلیایی متحمل واکنش شناخته شده‌ی آلدول می‌شود و به‌طور غیرمنتظره‌ای نقاط کربنی به دست می‌آیند (شکل ۲-۱۸ الف). احتمالاً کتون‌های غیراشباع حاصل از این واکنش پلیمریزه می‌شوند و زنجیره‌های الیگومری ایجاد می‌کنند. تغلیظ این زنجیره‌ها می‌تواند منجر به تولید نقاط کربنی شود. اگرچه بر اساس گزارش این پژوهشگران

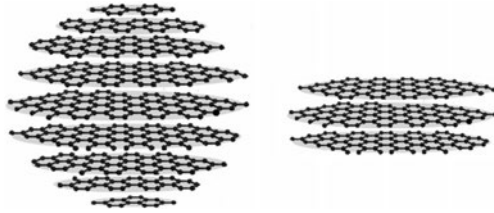
محصول به دست آمده طیف فوتولومینسانس وابسته به تحریک معمول در سیستم‌های حاوی نقاط کربنی را از خود نشان می‌دهد، اما هسته‌های کربنی نانوذرات، بر خلاف تجمعات بلوری متداول، بی‌شکل به نظر می‌رسند. ویژگی جالب دیگر این سیستم، تشکیل شبکه کربنی متخلخل طی فرآیند آهکی کردن^۱ در دمای بالا (۸۰۰ درجه سلسیوس) است. این شبکه‌ی کربنی متخلخل را می‌توان به‌عنوان یک زیرساخت مناسب برای ذخیره واکنش‌دهنده‌ها در باتری‌های یون سدیم مورد استفاده قرار داد.



شکل ۲-۱۸: سنتز نقاط کربنی از استن در محلول سود. (الف) طرحی برای سنتز نقاط کربنی از استون طی واکنش آلدول؛ (ب) مخلوط واکنش بعد از زمان‌های استراحت مختلف. (تشکیل سوسپانسیون متراکمی از نقاط کربنی پس از چند روز) [۲۱].

به‌موازات تحقیقات رو به رشد در مورد نقاط کربنی، پژوهش‌های بسیاری نیز بر روی نقاط کوانتومی گرافنی (GQDها) انجام شده است (شکل ۲-۱۹). اگرچه GQDها ماهیت ریخت‌شناسی متمایزی دارند، خواص ساختاری و فوتوفیزیکی آن‌ها از بسیاری جنبه‌ها مشابه نقاط کربنی است. این امر ناشی از عواملی همچون ابعاد نانو ساختارها، نظم بلوری هسته‌های گرافیتی و تنظیم‌پذیری سطح ساختارها (به‌عنوان عامل اصلی تأثیرگذار بر طول‌موج لومینسانس) است. اصلی‌ترین وجه

تمایز بین GQDها و نقاط کربنی شکل کلی این نانوذرات است. نقاط کربنی معمولاً از نانوذراتی با اشکال همسان (کروی) تشکیل شده‌اند. در حالی که GQDها دارای ساختار دیسک مانند (صفحه‌ای) متشکل از تعدادی لایه‌های گرافیتی یا گرافنی (با ضخامتی در حدود چند نانومتر) هستند (شکل ۲-۱۹).

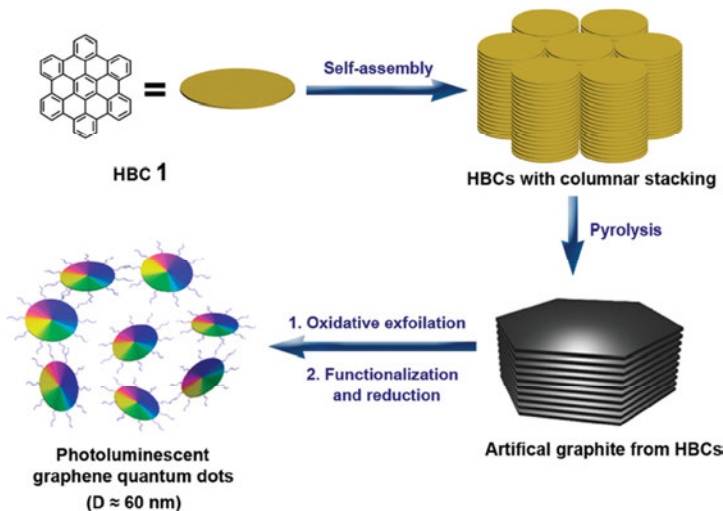


شکل ۲-۱۹: طرح ساختاری از نقاط کربنی و نقاط کوانتومی گرافنی. ساختار کلی نقاط کربنی (سمت چپ) و GQDها (سمت راست). نقاط کربنی عموماً تجمعات کروی تشکیل می‌دهند؛ در حالی که GQDها متشکل از لایه‌های گرافن هستند.

در اولین گزارش علمی در مورد GQDها، این نانوذرات به‌عنوان نقاطی با ابعاد نانومتری توصیف شده بودند که از گرافن‌های دو بعدی و با روش نانولیتوگرافی (برای مثال لیتوگرافی پرتو الکترونی با وضوح بالا) ساخته شده‌اند [۲۲]. اگرچه برخی محققان GQDها را نوع خاصی از نقاط کربنی در نظر می‌گیرند، اما در واقع مسیر تولید و کاربردهای آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. در مطالعات متعددی به تفاوت‌های بین روش‌های ساخت GQDها و نقاط کربنی پرداخته شده است. برای ساخت GQDها غالباً از روش‌های بالا به پایین^۱ (مانند لیتوگرافی) استفاده می‌شود. در حالی که برای تهیه نقاط کربنی (همان طور که در این کتاب مورد بحث قرار می‌گیرد) از تکنیک‌های سنتز شیمیایی پایین به بالا استفاده می‌شود. واضح است که ابعاد دقیق ذرات که با روش لیتوگرافی قابل دستیابی است، بررسی پدیده‌های فیزیکی بی‌نظیر در ارتباط با GQDها را امکان‌پذیر می‌کند. می‌توان GQDها را با روش‌های شیمی مرطوب (مشابه روش‌هایی که پیش از این در مورد سنتز نقاط کربنی شرح داده شد) سنتز کرد. کی. مولن و همکارانش در مؤسسه تحقیقات پلیمر ماکس

۱. در روش‌های بالا به پایین، با استفاده از دستگاه‌ها و روش‌های مکانیکی مانند: تراشیدن، آسیاب کردن و... نانوذرات از توده مواد با ابعاد بزرگتر تولید می‌شوند. اما در روش‌های پایین به بالا نانوذرات با به هم پیوستن واحدهای بنیادی ایجاد می‌شوند. (م)

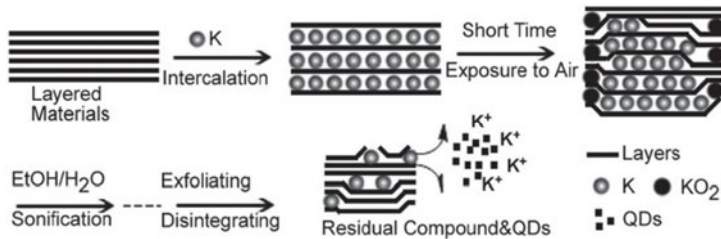
پلانک آلمان، برای سنتز GQD های دیسکی، از مشتقات کرونن (به عنوان ماده آغازگر) استفاده کردند (شکل ۲-۲۰). این روش با خودتجمعی کرونن در محلول آغاز می شود. به دنبال آن پیرولیز در دمای بالا سبب ایجاد تجمعات گرافیت مانند می شود. در آخر پوسته پوسته شدن (به دلیل اکسیداسیون) و عامل دار شدن سطح محصولات واکنش باعث تولید GQD های می شود که ضخامتی در حدود ۲ تا ۳ نانومتر (برابر ضخامت ۲ تا ۳ لایه گرافن) و قطر دهها نانومتر دارند. باید توجه داشت که این فرآیند سنتزی به طور غافلگیرکننده ای منجر به تولید GQD های با اندازه های همسان می شود. این امر پتانسیل تکنیک های سنتزی پایین به بالا را برای تولید کنترل شده نانوساختارهای کربنی همسان نشان می دهد.



شکل ۲-۲۰: تولید نقاط کوانتومی گرافنی از کرونن: طرحی از فرآیند سنتز پایین به بالای GQD ها. احتمالاً به دنبال پیرولیز لایه های انباشته هگزاینزوکرونن (HBC) نقاط کوانتومی گرافنی تولید می شوند [۲۹].

پژوهشی که در شکل ۲-۲۰ خلاصه شده است، استفاده از یک مولکول آلی خاص برای ایجاد ساختارهای منظم و سرانجام، تولید هسته های کربن بلوری GQD ها را نشان می دهد. بسیاری از پژوهشگران GQD ها را با استفاده از ابرمولکول های کربنی پرکاربرد مانند نانولوله های کربنی یا پولکهای گرافیتی سنتز کرده اند. برای مثال در مسیر سنتزی نشان داده شده در شکل ۲-۲۱ ساختارهای کربنی مانند نانولوله های کربنی چنددیواره (MWCNT ها) یا تکه های گرافیتی با اتم های پتاسیم واکنش می دهند تا GQD ها حاصل شوند [۲۳]. اس. ژانگ و همکارانش در دانشگاه

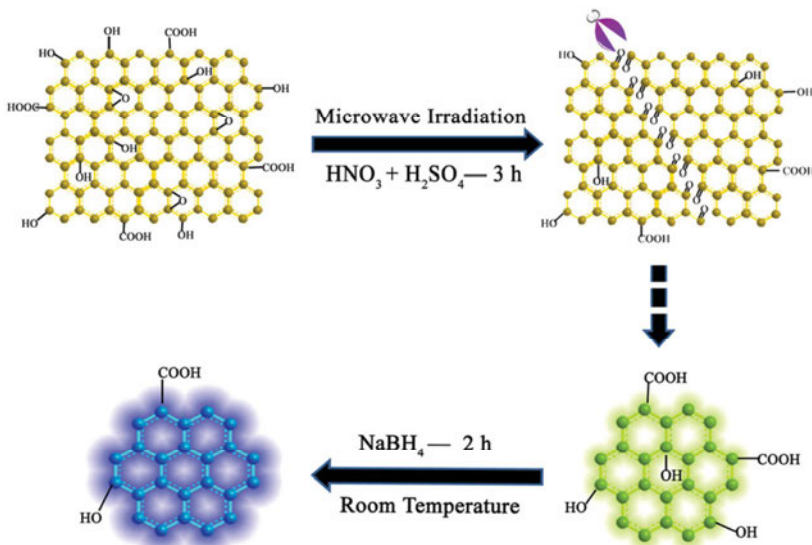
شفیلد، انگلستان، نفوذ اتم‌های پتاسیم در ساختار لایه‌لایه MWCNTها و پوسته‌پوسته‌شدن و ازهم‌پاشیدگی گرافیت در معرض هوا (بدلیل اثر الکترون‌دهندگی و واکنش‌پذیری شدید پتاسیم) را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج به دست آمده نشان داده است که فرآیند تکه‌تکه شدن و اکسیداسیون، به‌همراه واکنش احتراق بین پتاسیم و اکسیژن باعث تولید GQDها با بازدهی نسبتاً بالا می‌شود. این GQDها غالباً متشکل از تنها یک لایه گرافیتی هستند.



شکل ۲-۲۱: سنتز GQDها با پوسته‌پوسته شدن مواد لایه‌لایه کربنی توسط پتاسیم. این طرح نشان می‌دهد که چگونه نفوذ اتم‌های پتاسیم به لایه‌های کربن و به دنبال آن اکسیداسیون باعث تکه‌تکه شدن مواد کربنی لایه‌لایه و تشکیل GQDها می‌شود [۲۳].

در بسیاری از روش‌های منتشر شده برای سنتز GQDها، از اکسید گرافن^۱ (GO) به‌عنوان ماده آغازگر استفاده شده است. چنین استراتژی‌هایی از ساختار لایه‌لایه‌ی GO بهره می‌گیرند. به این ترتیب، نیاز به فرآیند اولیه‌ی تجمع، مانند آن چه در بالا شرح داده شد، رفع می‌شود (برای مثال شکل ۲-۲۰ و ۲-۲۱). در واقع استفاده از واحدهای ساختاری متشکل از لایه‌های گرافنی، GQDها را از نقاط کربنی متمایز می‌کند. زیرا GQDها عموماً همان آرایش چندلایه‌ای گرافن را در خود حفظ می‌کند. در این روش‌ها، GQDها طی از هم پاشیدگی و تکه‌تکه شدن صفحات GO با روش‌های آزمایشگاهی مختلف تولید می‌شوند. این فرآیند با عامل‌دار کردن سطحی جهت دست‌یابی به فوتولومینسانس کامل می‌شود. شکل ۲-۲۲ یک مثال از چنین روش‌هایی برای سنتز GQDها را نشان می‌دهد که توسط جی. جی. ژو و همکارانش در دانشگاه نانچینگ چین توسعه یافته است [۲۴]. در این فرآیند تک‌ظرفی، GO با استفاده از امواج میکروویو گرم می‌شود. سپس عمل‌آوری با یک اسید قوی منجر به جدا شدن صفحات GO می‌گردد. همانند روش‌های تهیه‌ی نقاط کربنی، وجود یک مرحله اکسایش برای شکستن پیوندهای C-C در ماده آغازگر (گرافن)

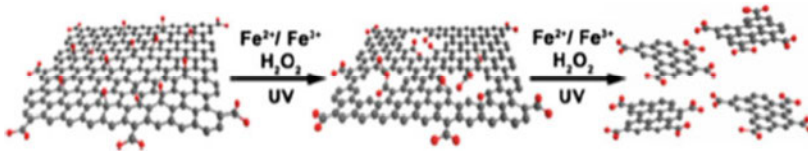
اجتناب‌ناپذیر است. حاصل این فرآیند نانوذرات کوچکی است که در سطح خود گروه‌های OH و COOH دارند. نکته قابل توجه این است که اگرچه اکسایش اسیدی موجب تولید GQDهایی با لومینسانس سبز می‌شود، واکنش‌های بعدی با سدیم بوروهیدراید (NaBH_4) که یک معرف کاهنده متداول است، رنگ GQDها را به بنفش تغییر می‌دهد. این پدیده به تغییر گروه‌های سطحی روی نانوذرات نسبت داده می‌شود.



شکل ۲-۲۲: سنتز GQDها با اکسیداسیون در اسید قوی و به دنبال آن فرآیند کاهش [۲۴].

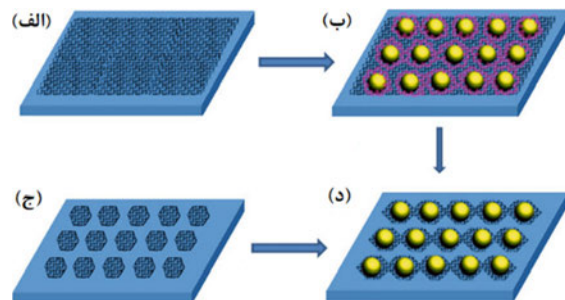
روش‌های دیگری نیز برای تولید GQD از ماده‌ی اولیه‌ی GO ارائه شده است. مه‌ترین چالش در این روش‌ها طراحی واکنش‌هایی است که انجام آن‌ها به سادگی امکان‌پذیر باشد و با استفاده از معرف‌های در دسترس، منجر به تولید کنترل شده‌ی نانوذرات کربنی یکدست شود. یک روش ساده‌ی اکسایش/تکه‌تکه‌شدن بر پایه‌ی واکنش فنتون در شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است [۲۵]. در واکنش فنتون برای تولید رادیکال‌های هیدروکسید از یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید استفاده می‌شود. این ترکیبات معرف‌های اکسایش قوی به شمار می‌روند. رادیکال‌های هیدروکسید تدریجاً سبب شکستن پیوندهای کربن-اکسیژن و کربن-کربن در صفحه GO و نهایتاً تولید GQDها می‌شوند. بر اساس مدل پیشنهاد شده در شکل ۲-۲۳ معرف فنتون در آغاز باعث ایجاد حفره‌هایی در شبکه GO می‌شود. این حفره‌ها به تدریج وسعت می‌یابند و در نهایت منجر به تولید GQDها

می‌شوند. در این روش، کنترل غلظت و اندازه‌ی محصولات امکان‌پذیر است.



۲-۲۳: تولید نقاط کوانتومی گرافنی با واکنش فتون اکسید گرافن (GO). این طرح تکه‌تکه‌شدن صفحه‌ی GO به‌دنبال اکسایش به وسیله معرف فتون و در نهایت تولید GQDها را نشان می‌دهد [۳۰].

استراتژی که در شکل ۲-۲۴ نشان داده شده است، ترکیبی از روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا برای تولید GQDهاست. بی. اچ. سون و همکارانش در دانشگاه ملی سئول کره، روشی ابداع کرده‌اند که طی آن میسل‌های پلیمری حاوی طلا بر روی یک صفحه گرافن نشانده می‌شوند [۲۶]. پس از تشکیل نانوذرات فلزی طلا در داخل میسل‌های پلیمری، سیستم تحت حکاکی پلازما (بمباران با مولکول‌های گازی پرنرژی) قرار می‌گیرد.

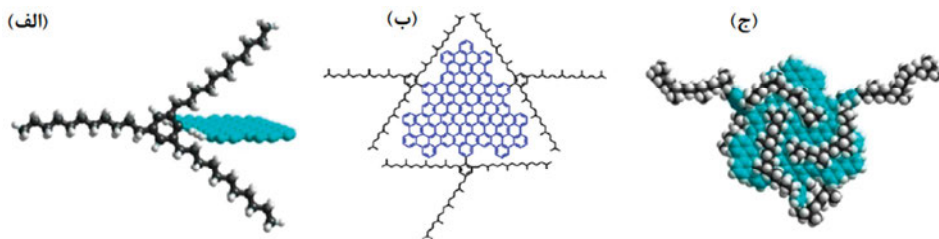


شکل ۲-۲۴: تولید نقاط کوانتومی گرافنی با استفاده از آرایه‌ای از نانوذرات طلا و میسل‌های پلیمری. (الف) تهیه فیلم گرافنی؛ (ب) آرایه‌ای از نانوذرات طلا که با میسل‌های پلیمری پوشیده شده‌اند، بر روی یک فیلم گرافنی قرار می‌گیرند؛ (ج) حکاکی پلازما مواد آلی را از بین می‌برد و نانوذرات طلا و در زیر آن‌ها تکه‌های گرافنی به جای می‌مانند؛ (د) GQDها بعد از برداشتن نانوذرات طلا به دست می‌آیند [۲۶].

در این سناریو، نانوذرات یکدست طلا در داخل قفس پلیمری که مانند سپر عمل می‌کند، جمع می‌شوند. در واقع، حکاکی با پلازما گرافن‌های محافظت نشده را از بین می‌برد و GQDهای نانویی در زیر ذرات طلا تشکیل می‌شود. پس از برداشتن ذرات طلا، GQDهای حاصل آشکار می‌شوند. اگر چه روش نشان داده شده در شکل ۲-۲۴ از چندین مرحله تشکیل شده است و کمی

پیچیده به نظر می‌رسد، اما با استفاده از این روش تولید مقادیر زیادی از GQD های یک دست امکان پذیر است. علاوه بر این، با تغییر پوشش پلیمری به کار رفته، کنترل ابعاد GQD ها امکان پذیر است. به طوری که مواد پلیمری با وزن مولکولی بالا می‌توانند ذرات بزرگ تری ایجاد کنند و برعکس.

روش جدیدی توسط ال. لی و همکارانش در دانشگاه ایندیانا ارائه شده است که مطابق آن می‌توان با استفاده از یک الگوی هدایت کننده، GQD های با اندازه‌ی قابل کنترل تولید کرد (شکل ۲-۲۵). همان طور که در شکل ۲-۲۵ نشان داده شده است، این محققان یک هسته‌ی گرافنی را به وسیله‌ی سه گروه آلکیل فنیل کپسوله کردند. به این ترتیب، هم ابعاد نقاط معین شد و هم از تجمع GQD ها در محلول ممانعت به عمل آمد. GQD های حاصل نسبتاً بزرگ هستند (با قطری در حدود ۱۵ نانومتر). اندازه یکدست این GQD ها باعث یک پیک جذبی مشخص در ناحیه طیف مرئی می‌شود. بنابراین GQD های مورد بحث قابلیت کاربرد به عنوان جاذب نور در سلول‌های خورشیدی را دارند. علاوه بر این، با این استراتژی سنتز، تنظیم اندازه‌ی ذرات از طریق تغییر طول زنجیره‌ی آلکیلی امکان پذیر است.



شکل ۲-۲۵: طرحی از چهارچوب کلی سنتز GQD ها با استفاده از یک الگو. (الف) یک گروه تری آلکیل فنیل (سیاه) به یک صفحه گرافن (آبی) متصل می‌شود. (اتم‌های هیدروژن که در پایدارسازی GQD ها نقش دارند به رنگ سفید نشان داده شده‌اند). (ب) آرایش مولکولی نانوذره‌ی گرافنی که با سه گروه تری آلکیل فنیل پایدار شده است؛ (ج) یک محاسبه تئوری که درهم پیچیدگی هسته‌های GQD (آبی) با زنجیره‌های آلکیل را نشان می‌دهد [۳۱].

منابع

1. K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E.P. Giannelis, R. Zboril, A.L. Rogach, Nano Today 9, 590–603 (2014)
2. J. Zhou, C. Booker, R. Li, X. Zhou, T.-K. Sham, X. Sun, Z. Ding, J. Am. Chem. Soc. 129, 744–745 (2007)

3. Y.-P. Sun, B. Zhou, Y. Lin, W. Wang, K.A.S. Fernando, P. Pathak, M.J. Mezziani, B.A. Harruff, X. Wang, H. Wang, P.G. Luo, H. Yang, M.E. Kose, B. Chen, L.M. Veca, S.-Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7756–7757 (2006)
4. L. Cao, X. Wang, M.J. Mezziani, F. Lu, H. Wang, P.G. Luo, Y. Lin, B.A. Harruff, L.M. Veca, D. Murray, S.-Y. Xie, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 11318–11319 (2007)
5. Y.-P. Sun, X. Wang, F. Lu, L. Cao, M.J. Mezziani, P.G. Luo, L. Gu, L.M. Veca, *J. Phys. Chem. C* 112, 18295–18298 (2008)
6. H. Yu, X. Li, X. Zeng, Y. Lu, *Chem. Commun.* 52, 819–822 (2016)
7. H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C.H.A. Tsang, X. Yang, S.-T. Lee, Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 4430–4434 (2010)
8. J. Lu, J.-X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K.P. Loh, *ACS Nano* 3, 2367–2375 (2009)
9. R. Liu, D. Wu, S. Liu, K. Koynov, W. Knoll, Q. Li, An aqueous route to multicolor photoluminescent carbon dots using silica spheres as carriers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 4598–4601 (2009)
10. S.C. Ray, A. Saha, N.R. Jana, R. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* 113, 18546–18551 (2009)
11. L. Tian, D. Ghosh, W. Chen, S. Pradhan, X. Chang, S. Chen, *Chem. Mater.* 21, 2803–2809 (2009)
12. Z.-A. Qiao, Y. Wang, Y. Gao, H. Li, T. Dai, Y. Liu, Q. Huo, *Chem. Commun.* 46, 8812–8814 (2010)
13. L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S.P. Lau, *ACS Nano* 6, 5102–5110 (2012)
14. M. Xu, G. He, Z. Li, F. He, F. Gao, Y. Su, L. Zhang, Z. Yang, Y. Zhang, *Nanoscale* 6, 10307–10315 (2014)
15. F. Wang, S. Pang, L. Wang, Q. Li, M. Kreiter, C.-Y. Liu, *Chem. Mater.* 22, 4528–4530 (2010)
16. K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Wang, C. Cai, H. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 23231–23238 (2015)
17. Y. Hu, J. Yang, J. Tian, L. Jia, J.-S. Yu, Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence. *Carbon* 77, 775–782 (2014)
18. Z. Zhang, J. Hao, J. Zhang, B. Zhang, J. Tang, *RSC Adv.* 2, 8599–8601 (2012)
19. S.K. Bhunia, A.R. Maity, S. Nandi, D. Stepensky, R. Jelinek, *ChemBioChem* 17, 614–619 (2016)

20. O. Kozák, K.K.R. Datta, M. Greplová, V. Ranc, J. Kašík, R. Zbořil, J. Phys. Chem. C 117, 24991–24996 (2013)
21. H. Hou, C.E. Banks, M. Jing, Y. Zhang, X. Ji, Carbon quantum dots and their derivative 3D porous carbon frameworks for sodium-ion batteries with ultralong cycle life. *Adv. Mater.* 27, 7861–7866 (2015)
22. L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov, A.K. Geim, *Science* 320, 356–358 (2008)
23. L. Lin, S. Zhang, *Chem. Commun.* 48, 10177–10179 (2012)
24. L.-L. Li, J. Ji, R. Fei, C.-Z. Wang, Q. Lu, J.-R. Zhang, L.-P. Jiang, J.-J. Zhu, A facile microwave avenue to electrochemiluminescent. Two-color graphene quantum dots. *Adv. Funct. Mater.* 22, 2971–2979 (2012)
25. S. Zhuo, M. Shao, S.-T. Lee, *ACS Nano* 6, 1059–1064 (2012)
26. K. Sung-Soo, C. Jeong-Yong, K. Kwan, S. Byeong-Hyeok, *Nanotechnology* 23, 125301 (2012)
27. X. Xu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, 12736–12737 (2004)
28. K. Jiang et al., Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 5360–5363 (2015)
29. R. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.* 133, 15221–15223 (2011)
30. X. Zhou et al., *ACS Nano* 6, 6592–6599 (2012)
31. X. Yan et al., *Nano Lett.* 10, 1869–1873 (2010)

فصل سوم

ویژگی‌های فیزیکی نقاط کربنی

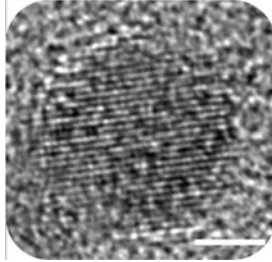
تا کنون تلاش‌های زیادی ۷ برای توصیف ویژگی‌های نقاط کربنی به‌عنوان اعضای جدید دنیای نانوذرات انجام شده است. در این مسیر از روش‌های تحلیلی مختلف استفاده شده است. علاوه بر این، برای روشن کردن مکانیسم پدیده‌های فوتوفیزیکی و خواص اپتیکی جالب توجه نقاط کربنی مطالعات متعددی صورت گرفته است. در این فصل، تکنیک‌های آزمایشگاهی که برای توصیف نقاط کربنی به کار رفته‌اند، به‌طور مختصر معرفی خواهند شد. همچنین برخی از اطلاعات شیمیایی و ساختاری که با این اندازه‌گیری‌ها به دست آمده است، ذکر خواهد شد. علاوه بر این، مشخصات فیزیکی نقاط کربنی، به‌ویژه نشر لومینسانس آن‌ها به‌طور مفصل مورد بحث قرار خواهد گرفت و به برخی از مطالعاتی که به بررسی فاکتورهای اساسی مسوول این خواص پرداخته‌اند اشاره خواهد شد. همچنین، فرآیندهای فیزیکی که در تنظیم لومینسانس نقاط کربنی کارساز هستند، مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۳-۱ توصیف ساختاری

به‌طور معمول روش‌های تحلیلی مختلفی برای توصیف نقاط کربنی و خواص فیزیکی آن‌ها، توجیح نظم بلوری اتم‌های کربن و بررسی نوع و فراوانی واحدهای عاملی موجود بر سطح نقاط کربنی به کار می‌روند. بررسی ویژگی‌های نقاط کربنی برای دستیابی به درک صحیحی از مکانیسم‌های مرتبط با خواص فیزیکی منحصربه‌فرد این نانوذرات اجتناب‌ناپذیر است.

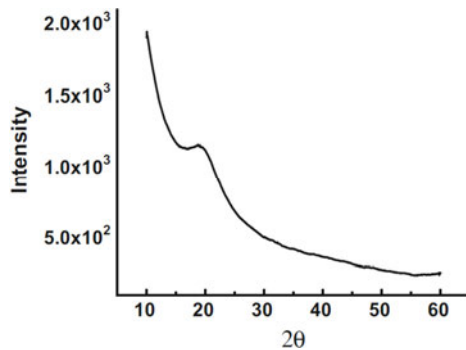
میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یکی از تکنیک‌های اصلی برای مشاهده‌ی نقاط کربنی است. این تکنیک اطلاعات مهمی در مورد ریخت‌شناسی ذرات و توزیع اندازه و نظم بلوری آن‌ها فراهم می‌کند. آزمایشات انجام شده با TEM با وضوح بالا (HRTEM) برای تأیید تناوب

هسته‌های گرافیتی، که بازتابی از ماهیت بلوری آن‌هاست، به کار می‌رود. شکل ۳-۱ یک تصویر HRTEM از نقاط کربنی را نشان می‌دهد که شبکه صفحه‌ای گرافیتی هسته‌های کربن در آن نمایان است.



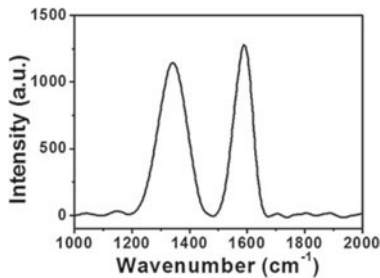
شکل ۳-۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) از یک نقطه کربنی. صفحات بلوری مربوط به هسته‌های کربن گرافیتی به وضوح قابل مشاهده هستند. نوار مقیاس معادل ۲ نانومتر است.

تفرق پرتو X^۱ (XRD) ابزار ساختاری مهم دیگری برای ارزیابی ماهیت بلوری نقاط کربنی است. XRD اطلاعاتی در مورد ابعاد سلول واحد و فضای بلوری بین هسته‌های کربنی ارائه می‌دهد. شکل ۳-۲ یک نمودار XRD نوعی را نشان می‌دهد. در این نمودار پیک پراش در حدود ۲۰ درجه نشان دهنده ساختار گرافیتی بلوری است. پیک XRD در شکل ۳-۲ در واقع به این معناست که ابعاد شبکه ۰/۴۵ نانومتر است. در حالی که ابعاد شبکه در توده‌ی گرافیت حدود ۰/۳۵ نانومتر است. (مقایسه ابعاد ذکر شده به وضوح خاصیت آمورفی نقاط کربنی سنتز شده را نشان می‌دهد).

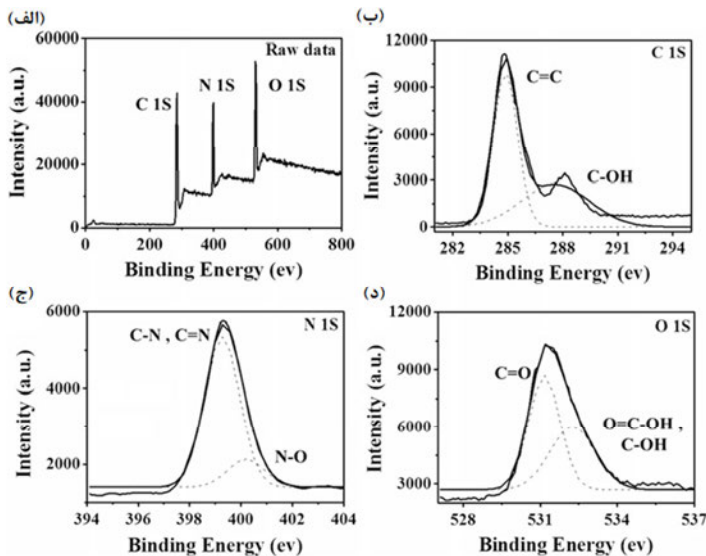


شکل ۳-۲: الگوی تفرق پرتو X نمونه‌ای از نقاط کربنی. پیک انعکاس پهن و ضعیف، که مرکز آن حدود ۱۹ درجه است، مربوط به یک فضای بین‌لایه‌ای به طول حدوداً ۰/۴۵ نانومتر است و بلورینگی ضعیف در این سیستم نقاط کربنی را نشان می‌دهد.

پراکندگی رامان آرایش اتم‌های کربن در نقاط کربنی را آشکار می‌کند. نمونه‌ای از طیف رامان نقاط کربنی در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. دو پیک موجود در این نمودار مطابق با باندهای D و G هستند. باند D در حدود 1350 cm^{-1} به کربن‌های sp^2 بی‌نظم نسبت داده می‌شود. در حالی که باند G در حدود 1600 cm^{-1} ناشی از مد ارتعاش کششی داخل صفحه‌ای E_{2g} کربن‌های گرافیتی بلوری است. نسبت شدت باندهای مشخصه‌ی رامان (I_D/I_G) برای مطالعه‌ی خواص ساختاری چهارچوب کربنی، به‌ویژه درجه‌ی بلورینگی و فراوانی نسبی اتم‌های کربن هسته نسبت به اتم‌های سطحی حائز اهمیت است.

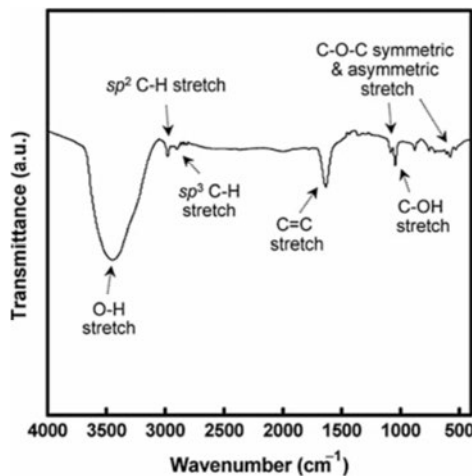


شکل ۳-۳: طیف رامان نمونه‌ای از نقاط کربنی. باندهای D و G به ترتیب در حدود 1340 cm^{-1} و 1590 cm^{-1} در شکل نمایش داده شده است. نسبت I_D/I_G (برابر با $1/12$) نشان‌دهنده‌ی فراوانی بیش‌تر اتم‌های کربن گرافیتی است.



شکل ۳-۴: طیف فوتوالکترون پرتو X (XPS) نقاط کربنی. طیف‌ها با ردیابی اتم‌های متفاوت حاضر بر سطح نقاط کربنی، وجود گروه‌های عاملی معین را نشان می‌دهند.

توصیف گروه‌های عاملی در سطح نقاط کربنی با استفاده از چندین روش تحلیلی پرکاربرد انجام می‌شود. طیف سنجی فوتوالکترون پرتو X (XPS) اطلاعاتی در مورد واحدهای اتمی خاصی که در سطح نقاط کربنی موجود هستند فراهم می‌آورد. مثالی از تحلیل XPS در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. تحلیل طیفی وجود واحدهایی با اتصالات نیتروژن، اکسیژن و کربن بر سطح نقاط کربنی را نشان می‌دهد. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) که معمولاً مکمل XPS است، واحدهای عاملی متمایز را با ثبت انواع باندهای ارتعاشی مشخص می‌کند (شکل ۳-۵).



شکل ۳-۵: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نمونه‌ای از نقاط کربنی. باندهای ارتعاشی مشخص مربوط به واحدهای موجود بر سطح نقاط کربنی هستند.

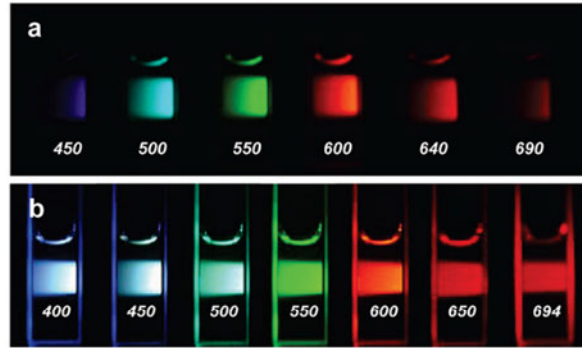
۳-۲ خواص فوتوفیزیکی

شاید برجسته‌ترین خاصیت نقاط کربنی، فوتولومینسانس (لومینسانس) وابسته به تحریک آن‌ها باشد، که معمولاً از آن به‌عنوان نشر فلورسانس وابسته به تحریک یاد می‌شود. یک نمونه از طیف لومینسانس وابسته به تحریک و رنگ‌های مربوط به آن در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. گستره‌ی طیفی وسیع و شدت نسبتاً بالای پیک‌های نشری مؤید خواص چند رنگی قابل توجه نقاط کربنی است. این حقیقت که رنگ منتشر شده توسط نقاط کربنی را می‌توان با تغییر طول‌موج تحریک تنظیم کرد، از خواص منحصربه‌فرد نقاط کربنی است. می‌توان از این ویژگی در

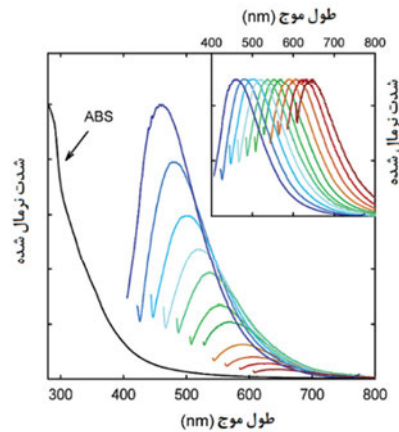
1. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
2. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy
3. excitation-dependent photoluminescence (luminescence)

کاربردهای مختلف نقاط کربنی بهره‌برداری کرد.

(الف)



(ب)

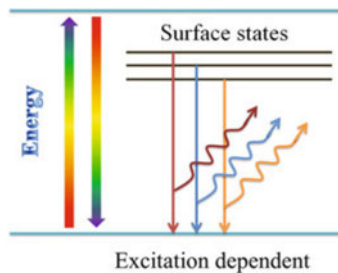


شکل ۳-۶: لومینسانس وابسته به تحریک نقاط کربنی. (الف) تصاویری از نقاط کربنی غیرفعال شده با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، تحریک در ۴۰۰ نانومتر و ثبت تصاویر با فیلترهای میان‌گذر مختلف انجام شده است. (ب) تصاویر پس از تحریک در طول موج‌های مشخص تهیه شده‌اند. (ب) طیف نشری فلورسانس نقاط کربنی با تحریک در طول موج ۴۰۰ نانومتر و افزایش تدریجی ۲۰ نانومتری طول موج تحریک. نمودار کوچک گوشه‌ی شکل، طیف‌های نشری در شدت نورال شده را نشان می‌دهند [۱۳].

پدیده‌ای که در شکل ۳-۶ نشان داده شده است، هم از جنبه‌ی اصول فیزیکی و هم کاربردهای عملی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مطالعات گسترده در مورد رنگ‌های منتشر شده از نقاط کوانتومی (Qdotها) نیمه‌هادی نشان می‌دهد که این ویژگی برجسته‌ی Qdotها مربوط به اثرات حبس کوانتومی است و با اندازه‌ی (قطر) نانوذرات ارتباط دارد. اما ویژگی‌های اصلی که

مسوول خواص لومینسانس نقاط کربنی هستند، متفاوتند. به رغم این که در روش‌های سنتز نقاط کربنی هم (همانند آن چه در مورد نقاط کوانتومی گرافنی صادق است) با تفاوت اندازه‌ی ذرات مواجه هستیم، اما رنگ‌های متفاوت نقاط کربنی به تفاوت سطوح انرژی ناشی از نقایص سطحی نانوذرات گرافیتی نسبت داده می‌شود. شکل ۳-۷ این مفهوم را با نمایش نشر فلورسانس تولید شده از ترازهای انرژی مختلف سطح نقاط کربنی توضیح می‌دهد.

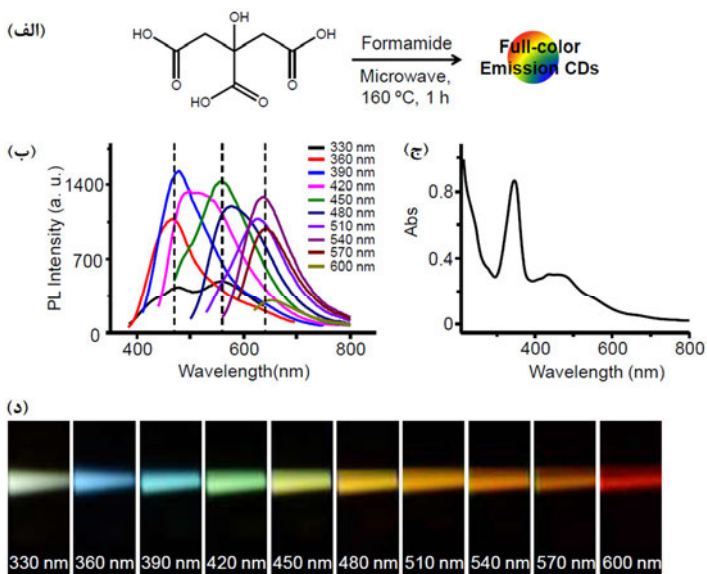
پژوهش‌های بسیاری مدل لومینسانس نشان داده شده در شکل ۳-۷ را با شواهد عملی تأیید کرده‌اند و نشان داده‌اند که تغییرات حالت‌های سطح نقاط کربنی منشأ اصلی خواص لومینسانس وابسته به تحریک آن‌هاست. همان طور که پیش از این در فصل دوم (سنتز نقاط کربنی) مورد بحث قرار گرفت، نشر لومینسانس تنها بعد از عامل دار کردن سطح نانوذرات کربنی و طی واکنش‌های شیمیایی پس از سنتز (که غیرفعال کردن سطح هم نامیده می‌شود) حاصل می‌گردد. در مطالعات متعددی ثابت شده است که می‌توان با اصلاح دقیق سطح، نقاط کربنی به دست آورد که تنها یک طول موج نشری خاص را نشان دهند. (به عبارت دیگر لومینسانس وابسته به تحریک نداشته باشند). این امر از طریق حذف یا کاهش فراوانی نقایص سطحی که عامل ایجاد سطوح انرژی متفاوت هستند، امکان‌پذیر است.



شکل ۳-۷: فوتولومینسانس نقاط کربنی با رنگ قابل تغییر. قابلیت‌های ناشی از وجود حالت‌های متفاوت انرژی سطحی است.

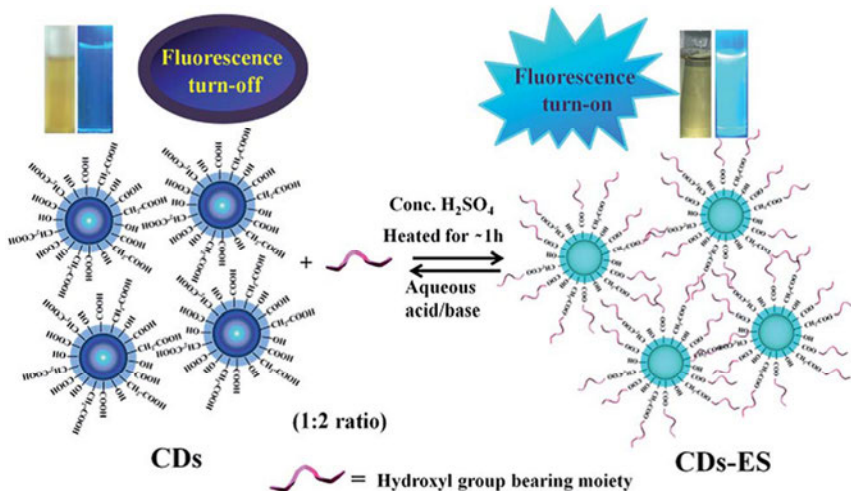
موضوع بخش عمده‌ای از پژوهش‌ها در حوزه نقاط کربنی، بررسی نحوه تنظیم خواص ساختاری و عملکردی این نانوذرات از طریق روش‌های شیمیایی است. هدف از این تحقیقات کنترل فرآیند نشر وابسته به تحریک نقاط کربنی است. برای مثال، اچ. لین و همکارانش در مؤسسه فناوری و مهندسی مواد نینگبو چین، نوعی از نقاط کربنی را سنتز کردند که حتی با تحریک در طول موج‌های

کاملاً متفاوت، پیک‌های طیف نثری با شدت مشابهی نشان می‌دادند [۱] (شکل ۳-۸). در واقع، این نقاط کربنی با بسیاری از سیستم‌های نقاط کربنی که در مقالات مختلف به آن‌ها اشاره شده است، متفاوت هستند. عموماً شدت بالای پیک نثری تنها در یک پنجره فلورسانس خاص و خیلی باریک مشاهده می‌شود و سیگنال‌های نثر فلورسانس وابسته به تحریک در خارج از این پنجره طیفی سریعاً دچار کاهش می‌شوند. (برای مثال شکل ۳-۶ب را ببینید.) از دیدگاه مکانیسمی نکته مهم این است که خواص چند رنگی نقاط کربنی که در شکل ۳-۸ نشان داده شده است، به فراوانی نسبی گروه‌های عاملی بر سطح نقاط کربنی، به‌ویژه گروه‌های آروماتیک و پیوندهای C=N، C=O و C-N بستگی دارد. نویسندگان این مقاله نشان دادند که تغییر شرایط سنتز نقاط کربنی از ماده‌ی اولیه‌ی فرم‌آمید، منجر به تولید محصولاتی می‌شود که توزیع متفاوتی از واحدهای شیمیایی بر سطح خود دارند. از این طریق می‌توان محصولات مختلف با قابلیت نثر فلورسانس در رنگ‌های مختلف به دست آورد.



شکل ۳-۸: نقاط کربنی تمام رنگی. (الف) طرح سنتز (ب) پیک‌های نثر فلورسانس در طول‌موج‌های تحریک متفاوت. به تشابه شدت پیک‌ها توجه کنید. (ج) طیف جذبی UV-vis یک پیک جذبی پهن نشان می‌دهد که به حضور گروه‌های جذب کننده‌ی چندگانه‌ی انرژی در سطح نقاط کربنی نسبت داده می‌شود. (د) رنگ‌های لومینسانس حاصل از نثر وابسته به تحریک [۱].

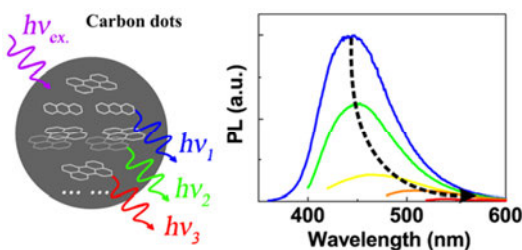
در پژوهش‌های دیگری نیز به ارتباط معنادار بین لومینسانس نقاط کربنی و گروه‌های عاملی سطح پرداخته شده است. شکل ۳-۹ مثال جالبی از روشن و خاموش شدن فلورسانس نقاط کربنی طی واکنش استری شدن گروه‌های سطحی را نمایش می‌دهد. نقاط کربنی که توسط دی. چودهاری و همکارانش در مؤسسه تحصیلات تکمیلی علم و صنعت هند از سیتریک اسید (به‌عنوان ماده آغازگر کربنی) تهیه شدند، در شرایط به‌شدت اسیدی فلورسانس تقلیل یافته از خود نشان می‌دادند [۲]. در حالی که، استری شدن گروه‌های هیدروکسید و کربوکسیلیک اسید سطحی در واکنش با الکل‌ها این نقاط کربنی را به‌شدت فلورسانت می‌کرد. نکته جالب توجه، برگشت‌پذیر بودن این فرآیند بود. به‌نحوی که اسیدی کردن نقاط کربنی استری شده باعث خاموشی فلورسانس و استری کردن مجدد باعث نشر دوباره فلورسانس می‌شد. اگرچه مکانیسم این پدیده دقیقاً مشخص نیست، اما تغییرات شدت فلورسانس به تغییر حالت‌های انرژی سطح به دلیل واکنش‌های شیمیایی نسبت داده می‌شود.



شکل ۳-۹: تغییر فلورسانس نقاط کربنی با استری شدن گروه‌های سطحی. فلورسانس نقاط کربنی ساخته شده با سیتریک اسید در pH=1 کم است (سمت چپ). وقتی که گروه‌های موجود در سطح نقاط کربنی در واکنش استری شدن با گروه‌های حاوی الکل شرکت می‌کنند، فلورسانس به‌طور معناداری افزایش پیدا می‌کند (سمت راست) [۲].

گروهی از پژوهشگران تلاش کرده‌اند مکانیسمی برای لومینسانس وابسته به تحریر نقاط کربنی ارائه نمایند. آ. س. اوربن و همکارانش در دانشگاه لودوینگ-ماکسی میلیانز آلمان یک مقایسه‌ی دقیق بین خواص اپتیکی نقاط کربنی جاسازی شده در یک شبکه پلیمری و هیدروکربن‌های

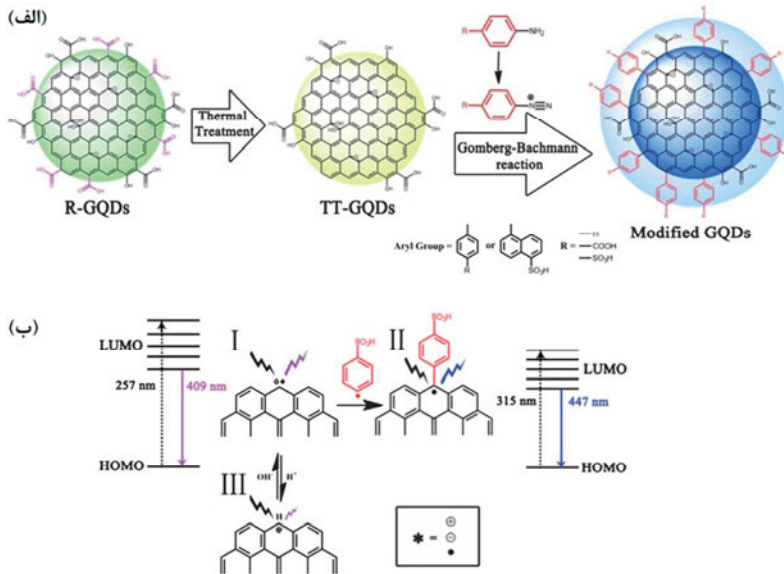
پلی‌آروماتیک (PAHها) که به‌طور مشابهی در داخل یک میزبان پلیمری کپسوله شده بودند، انجام دادند [۳]. مدل ارائه شده توسط این محققان که در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است، نقاط کربنی را به‌عنوان مخلوطی از قطعات دوبعدی PAH (واحدهای مولکولی حاوی کربن با هیبریداسیون sp^2) در نظر می‌گیرد که در داخل شبکه‌ای از کربن بی‌شکل جاسازی شده‌اند. در این پیکربندی نشر لومینسانس مربوط به تحریک گونه‌های آروماتیک است. رنگ‌های نشری متفاوت به تغییرات ساختاری جزئی در واحدهای PAH، به‌ویژه عامل‌دار کردن کربن با اکسیژن و نیتروژن نسبت داده می‌شود. تفاوت‌های ساختاری بین PAHها باعث ایجاد شکاف انرژی^۱ قابل توجه و در نتیجه طول‌موج‌های نشری متفاوت می‌شود. علاوه بر این ممکن است انتقال انرژی در PAHها در تغییرات لومینسانس سیستم‌های نقاط کربنی نیز تأثیرگذار باشد.



شکل ۳-۱۰: مکانیسم خواص چندرنگی نقاط کربنی حاوی هیدروکربن‌های پلی‌آروماتیک (PAHها). طرح سمت چپ تحریک نقاط کربنی در یک طول‌موج خاص و نشر در چندین رنگ (طول‌موج) را نشان می‌دهد. این پدیده مربوط به تفاوت در ساختارهای PAH است. طیف‌های سمت راست حالت‌های مختلف نشر لومینسانس را نشان می‌دهد [۳].

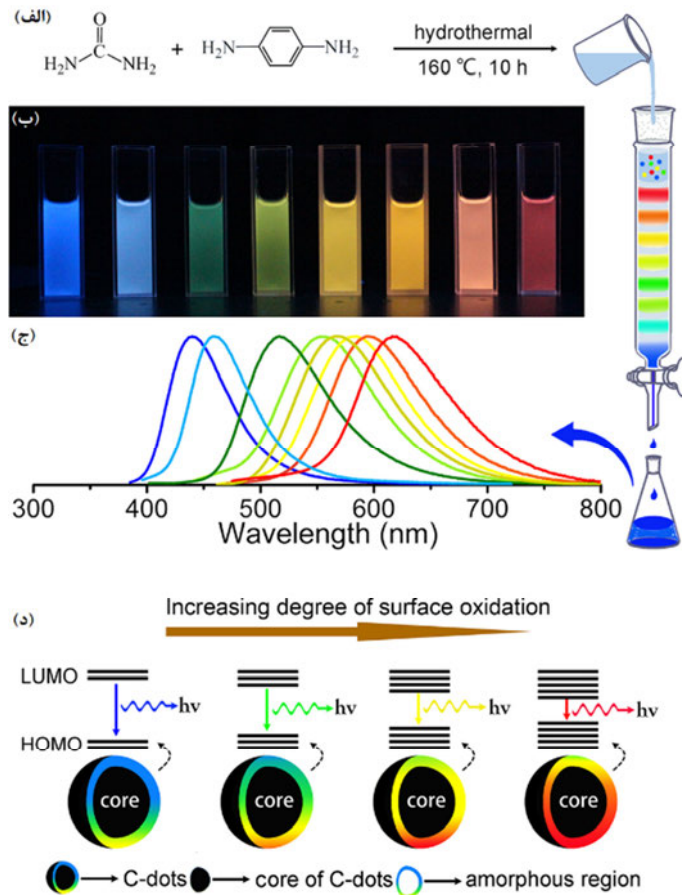
همان‌گونه که پیش از این گفته شد، تأثیرگذاری گروه‌های عاملی موجود در سطح نقاط کربنی بر خواص فوتوفیزیکی این نانوذرات به اثبات رسیده است. از این رو، ارزیابی سهم نقایص سطحی و مکانیسم اثر آن‌ها بر نشر لومینسانس نقاط کربنی یکی از مسائل مورد توجه پژوهشگران است. همچنین، تلاش‌های زیادی برای اصلاح روش‌های سنتز نقاط کربنی انجام شده است. جی. شی و همکارانش در دانشگاه تسینگ‌هوا چین، نشان دادند که واکنش با گروه‌های آریل (حلقه‌های آروماتیک) که به‌صورت کوالانسی به گروه‌های عاملی متفاوت متصل می‌شوند (خواص تحریک/نشر نقاط کوانتومی گرافنی (GQDها) را بهبود می‌بخشد [۴]. این پژوهشگران تلاش کرده‌اند بر اساس نتایج آزمایشگاهی، موقعیت‌های سطحی را که مسوول خواص لومینسانس

GQDها هستند، تعیین کنند. علاوه بر آن مکانیسمی را ارائه نمایند که بتواند جابه‌جایی‌های مشاهده شده در نشر فلورسانس و تغییرات شدت نشر ناشی از حضور گروه‌های آریل را توجیه کند (شکل ۳-۱۱). بر اساس مدل پیشنهادی آن‌ها که در شکل ۳-۱۱ ب نشان داده شده است، تحریک/نشر سیستم GQD حاصل انتقال HOMO-LUMO دو الکترون آزاد در واحدهای کاربن با هیبریداسیون sp^2 در سطح GQDهاست. از واکنش کاربن‌ها با گروه‌های آریل رادیکال‌هایی تولید می‌شود. این امر تغییر چشم‌گیری در انتقالات انرژی (منطبق بر جابه‌جایی‌های نشر فلورسانس) ایجاد می‌کند. علاوه بر آن جفت شدن آریل‌ها غلظت جفت الکترون‌هایی را که باعث خاموشی نشر فلورسانس می‌شوند، کاهش می‌دهد و به این ترتیب، منجر به افزایش شدت نشر فلورسانس می‌شود. هر دو سناریو با تغییرات لومینسانس مشاهده شده مطابقت دارند و نقش محوری الکترون‌های سطح نقاط کربنی در تعیین خواص اپتیکی/اسپکتروسکوپی این نانوذرات را نشان می‌دهند.



شکل ۳-۱۱: بهبود لومینسانس نقاط کوانتومی گرافنی (GQDها) با استقرار گروه آریل بر سطح آن‌ها. (الف) طرح واکنش: گروه‌های آریل به‌طور کوالانسی به اتم‌های کربن سطحی متصل می‌شوند. (ب) این مدل بهبود فلورسانس به دلیل واکنش آریل با واحدهای کاربن را نشان می‌دهد. واکنش شیمیایی هم باعث جابه‌جایی نشر فلورسانس (به دلیل تفاوت در فاصله‌ی انرژی HOMO-LUMO) و هم شدت بیش‌تر نشر (به دلیل ترکیب شدن رادیکال‌ها و جفت شدن الکترون‌ها) می‌گردد [۴].

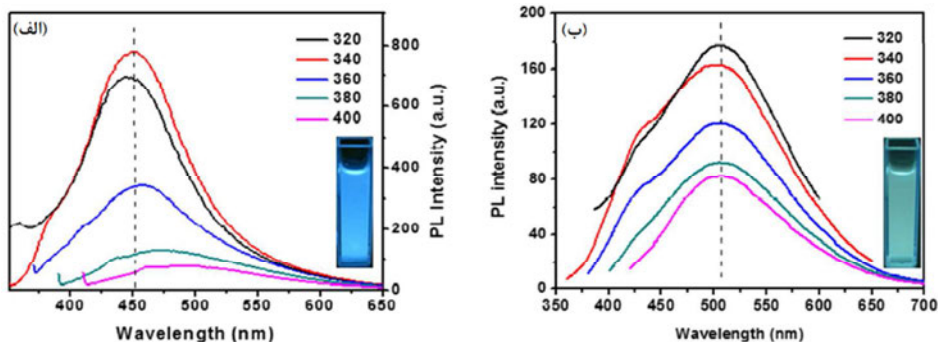
پژوهش‌های دیگری با هدف تعیین مکانیسم شکل‌گیری حالت‌های انرژی سطح نقاط کربنی انجام شده است. مرحله‌ی آغازین بسیاری از این پژوهش‌ها جداسازی نقاط کربنی با خواص فوتوفیزیکی و شیمیایی معین است. اچ. ام. ژیونگ و همکارانش در دانشگاه فودان چین، نقاط کربنی تهیه کردند که نشر فلورسانس آن‌ها کل گستره طیف مرئی را پوشش می‌داد [۵] (شکل ۳-۱۲).



شکل ۳-۱۲: نقاط کربنی که طول‌موج‌های نشری لومینسانس مشخص دارند. (الف) سنتز با استفاده از پیش‌ماده‌ی کربنی فیلن‌دی‌آمین و خالص‌سازی نقاط کربنی با رنگ‌های مشخص با کمک کروماتوگرافی ستونی؛ (ب) رنگ‌های متفاوت بخش‌های مختلف نقاط کربنی که با کروماتوگرافی از هم جدا شده‌اند. (ج) طول‌موج‌های نشری؛ (د) مکانیسم فرضی ارتباط رنگ‌های نشری به درجه اکسیداسیون سطح [۱۵].

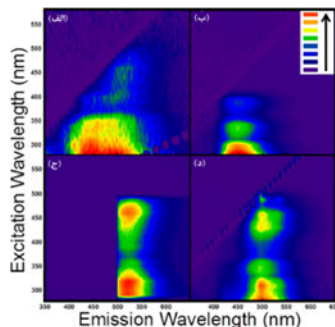
از آن جا که هر نوع از نقاط کربنی قطبیت خاصی از خود نشان می‌دهند، این دانش‌مندان با استفاده از کروماتوگرافی ستون سیلیکا، نمونه اولیه را به ذرات خالص نوری با رنگ‌های متمایز لومینسانس تفکیک کردند. نقاط کربنی مجزا آنالیز شدند و مشخص گردید که نشر فلورسانس آن‌ها، به‌جای پارامترهایی مانند اندازه‌ی نقاط کربنی، مستقیماً با درجه‌ی اکسیداسیون سطحی نقاط ارتباط دارد. (بنابراین این مشاهدات به استثنای اثرات احتمالی اندازه‌ی کوانتومی، مشابه مشاهدات ثبت شده در مورد نانوذرات نیمه‌هادی معدنی است.) شکل ۳-۱۲ ارتباط پیشنهاد شده بین رنگ نقاط کربنی و درجه‌ی اکسیداسیون سطحی را نشان می‌دهد.

اگرچه بر اساس پژوهش‌هایی که پیش از این مورد بحث قرار گرفت، نقایص سطحی و حالت‌های انرژی سطح مه‌ترین عوامل تأثیرگذار بر نشر وابسته به تحریک نقاط کربنی هستند، در برخی مقالات نظرات متفاوتی ارائه شده است. به‌عنوان مثال، جی. ژانگ و همکارانش در دانشگاه علم و صنعت غرب چین، با استفاده از الکتروفورز ژل نمونه‌ای از GQDها را بر اساس اندازه تفکیک کردند. با این روش نمونه‌ی اولیه به بخش‌هایی تفکیک شد که هر یک شامل گستره‌ی باریکی از اندازه ذرات بودند [۶]. آزمایش خواص فلورسانس بخش‌های مختلف نشان داد که تنها نانوذرات کوچک‌تر از ۵ نانومتر نشر وابسته به تحریک دارند (شکل ۳-۱۱الف). در مقابل، GQDهای بزرگ‌تر با تحریک در طول‌موج‌های مختلف، نشر ثابتی را از خود نشان می‌دهند (شکل ۳-۱۳ب). محققان این فرضیه را ارائه داده‌اند که از آن جا که در GQDهای کوچک وسعت سطح نانوذره نسبت به هسته‌ی بلور بیش‌تر است، نشر فلورسانس این نانوذرات به حالت‌های انرژی سطح مربوط است. براین اساس در این دسته از نانوذرات، حتی تغییرات کوچک در فراوانی واحدهای عاملی (مانند اسیدهای کربوکسیلیک) منجر به تغییر در طیف تحریک/نشر می‌شود (شکل ۳-۱۱الف). از سوی دیگر نشر GQDهای بزرگ‌تر به شدت تحت تأثیر چهارچوب کربنی قرار می‌گیرد و توزیع باریک اندازه‌ی ذرات باعث طیف نشری مستقل از تحریک می‌شود. نتیجه‌ی نهایی که از این پژوهش حاصل می‌شود این است که تغییر جزئی در اندازه‌ی نقاط کربنی ممکن است به‌طور معناداری در پدیده‌ی نشر وابسته به تحریک آن‌ها تأثیر داشته باشد.



شکل ۳-۱۳: وابستگی خواص تحریک/نشر نقاط کوانتومی گرافنی به اندازه‌ی نانوذرات. (الف) GQD های کوچک (کوچک‌تر از ۵ نانومتر) نشر وابسته به تحریک نشان می‌دهند. (ب) GQD های بزرگ‌تر طول‌موج‌های نشری ثابت و مستقل از تحریک دارند. تصاویر کوچک گوشه شکل‌ها مربوط به لومینسانس تحت تابش UV (۳۰۲ نانومتر) است [۶].

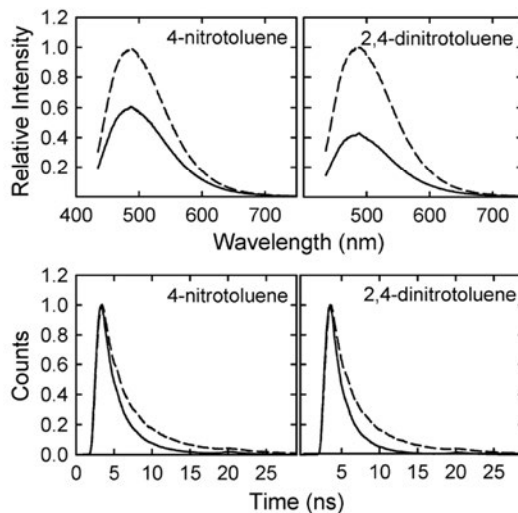
برخی پژوهشگران برای تهیه‌ی نقاط کربنی با خواص لومینسانس متمایز، از روش تفکیک نمونه‌ی اولیه‌ی نقاط کربنی استفاده کرده‌اند. چنین تحقیقاتی به تشخیص پارامترهای تأثیرگذار و مکانیسم‌های ممکن برای نشر وابسته به تحریک نقاط کربنی کمک می‌کند. برای مثال، ال. آ. کولان و همکارانش در سانی، بوفالو، نمونه‌ای از نقاط کربنی را از یک ستون کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) عبور دادند و نقاط کربنی مختلف تشکیل دهنده نمونه‌ی اولیه را تفکیک کردند. جالب آن که نقاط کربنی تفکیک شده در مقایسه با توده‌ی نقاط کربنی مختلط اولیه، رفتار فلورسانس متفاوتی داشتند [۷]. علاوه بر آن، نقاط کربنی تفکیک شده طیف نشری تیزتر و بهره‌ی کوانتومی و روشنایی بیشتری داشتند (شکل ۳-۱۴).



شکل ۳-۱۴: تفکیک یک نمونه‌ی اولیه‌ی نقاط کربنی باعث تهیه نقاط کربنی همسان با خواص لومینسانس متمایز از توده اولیه می‌شود. نقشه‌های توپوگرافی تحریک/نشر نمونه نقاط کربنی اولیه (الف) و سه گروه متفاوت حاصل از تفکیک آن (ب-د). توجه کنید که الگوی نشر نقاط کربنی تفکیک شده به‌طور معناداری در مقایسه با توده‌ی نقاط کربنی اولیه باریک‌تر است [۷].

نکته بسیار مهم این است که نقاط کربنی تفکیک شده نشر فلورسانس مستقل از تحریک از خود نشان می‌دادند. (برخلاف نمونه‌ی اولیه‌ی نقاط کربنی که طیف نشری وابسته به تحریک داشت.) این نتایج مهم با این ایده سازگار است که پدیده نشر وابسته به تحریک ناشی از حضور فلوروفورهای مختلف در یک نمونه است. (بدیهی است که هر کدام از این فلوروفورها ویژگی‌های ساختاری خاص خود را دارند.)

وجود ارتباط بین لومینسانس نقاط کربنی و خواص سطحی آن‌ها در کاربردهایی مانند تشخیص مولکول‌های الکترون‌گیرنده‌ی مختلف از یکدیگر در محلول حائز اهمیت است. شکل ۳-۱۵ داده‌های آزمایشگاهی گزارش شده توسط وای. پی. سان و همکارانش در دانشگاه کلمسون، آمریکا را نشان می‌دهد.



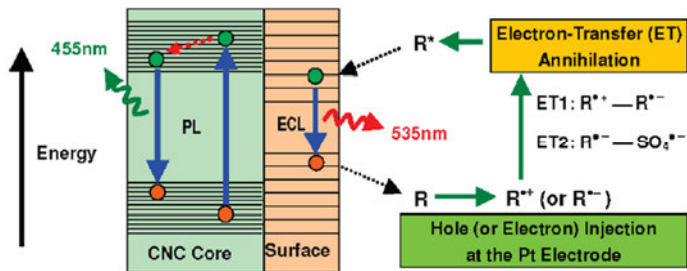
شکل ۳-۱۵: خاموشی فلورسانس نقاط کربنی توسط گیرنده‌های الکترون. سرعت خاموشی شدت فلورسانس (نمودارهای بالا) و طول عمر فلورسانس (پایین) توسط دو نوع مختلف از گیرنده‌های الکترون. این نتایج احتمالاً ناشی از تفاوت در خواص الکترون‌گیرندگی دو ترکیب است. [۱۴].

در این پژوهش خاموشی فلورسانس نقاط کربنی در حضور ۴-نیترتولوئن و ۲ و ۴-دی‌نیترتولوئن بررسی شده است. نکته قابل توجه آن است که هم میزان کاهش شدت فلورسانس و هم طول عمر فلورسانس در حضور این دو ترکیب متفاوت است. این امر ناشی از تفاوت خواص الکترون‌گیرندگی آن‌هاست. محققان این فرضیه را ارائه داده‌اند که احتمالاً تفاوت در الگوهای

خاموشی، مربوط به تفاوت در فرآیندهای باز ترکیب تابشی حفره- الکترون در گروه‌های سطحی مسوول نشر فلورسانس است.

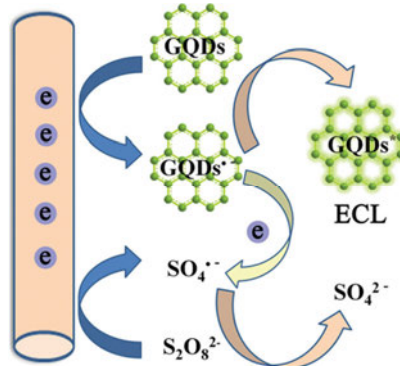
۳-۳ فرآیندهای فیزیکی مرتبط با خواص لومینسانس نقاط کربنی

تا کنون پدیده‌های مختلفی در ارتباط با لومینسانس نقاط کربنی مورد مطالعه قرار گرفته است. لومینسانس الکتروشیمیایی (ECL) یکی از این پدیده‌هاست. فرآیند ECL زمانی اتفاق می‌افتد که الکترون‌ها و حفره‌هایی که به‌طور الکتروشیمیایی تولید شده‌اند، باعث ایجاد حالت‌های برانگیخته در مولکول‌های هدف (در این مورد نقاط کربنی) شوند. بازگشت این الکترون‌ها به حالت پایه با نشر نور همراه است. وای. چی و همکارانش در دانشگاه فوژو چین با انجام فرآیندهای الکتروشیمیایی بر روی میله‌های گرافیتی، نقاط کربنی تهیه کرده‌اند. این دانش‌مندان در سیستم مورد مطالعه‌ی خود ECL گزارش نموده‌اند [۸]. مکانیسم پیشنهاد شده برای ECL در سیستم نقاط کربنی به‌طور شماتیک در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. این مدل تا حد زیادی تقلیدی از مکانیسم‌های ECL شناخته شده در نانوذرات نیمه‌هادی است. احتمالاً طول‌موج کوتاه‌تر لومینسانس که این محققان در نمونه‌های نقاط کربنی مورد آزمایش مشاهده کردند، به فاصله بیش‌تر سطوح انرژی در هسته‌ی نقاط کربنی مربوط می‌شود (شکل ۳-۱۶). با این حال این موضوع هنوز مورد مجادله است. زیرا همان‌طور که پیش از این شرح داده شد، لومینسانس نقاط کربنی اغلب به حالت‌های سطحی نقاط کربنی نسبت داده می‌شود نه به هسته‌های کربنی.



شکل ۳-۱۶: لومینسانس الکتروشیمیایی (ECL) نقاط کربنی. مدل پیشنهاد شده برای ECL در نقاط کربنی تولید شده طی فرآیندهای الکتروشیمیایی بر روی میله‌های گرافیتی. براساس این مدل نشر نور به دنبال تولید حالت‌های انرژی برانگیخته هم در هسته نقاط کربنی (که در شکل به‌عنوان نانو بلور کربنی، CNC، نشان داده شده است) و هم روی سطح، اتفاق می‌افتد [۸].

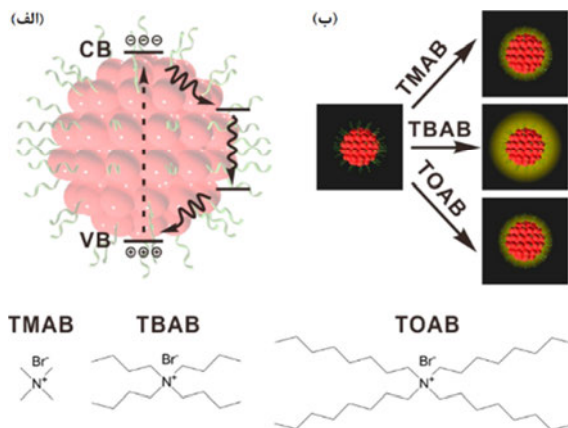
اگرچه ECL در سیستم‌های نقاط کربنی مختلفی مشاهده شده است، اما مکانیسم دقیق لومینسانس الکتروشیمیایی هنوز مورد منازعه است. جی. جی. ژو و همکارانش در دانشگاه نانجینگ چین، ECL در محلولی از GQDs را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، GQDs از عمل‌آوری ماده اولیه با میکروویو و اسید تهیه شدند [۹] (شکل ۳-۱۷).



شکل ۳-۱۷: لومینسانس الکتروشیمیایی نقاط کوانتومی گرافنی که با یک مکانیسم واکنش رادیکالی پیش می‌رود. احتمالاً ECL با انتقال الکترون از رادیکال GQD به رادیکال سولفات اتفاق می‌افتد [۹].

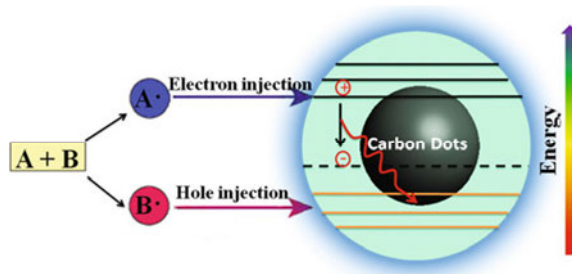
از آن جا که ECL در این سیستم تنها در حضور پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) اتفاق می‌افتد، به نظر می‌رسد یون پرسولفات نقش تعیین کننده‌ای در تولید حالت برانگیخته‌ی GQD $^{\bullet-}$ ها ایفا می‌کند. شکل ۳-۱۷ مکانیسم پیشنهادی ECL در محلول GQD را نشان می‌دهد. بر اساس این مکانیسم واکنش رادیکال‌های GQD $^{\bullet-}$ و $SO_4^{\bullet-}$ که به صورت الکتروشیمیایی تولید شده‌اند، سبب ایجاد ذرات برانگیخته‌ی GQD* و به دنبال آن نشر لومینسانس می‌شود.

اخیراً ECL نقاط کربنی که با کمک مولکول‌های فعال سطحی در حلال‌های آلی حل شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۳-۱۸). تی. وانگ و همکارانش در آکادمی علوم چین مشاهده کردند که ECL نقاط کربنی با تغییر مواد فعال سطحی الکترولیتی که در مجاورت نانوذرات قرار می‌گیرند، قابل تغییر است [۱۰]. بر اساس مکانیسم پیشنهاد شده برای این پدیده، الکترون‌هایی که در نقاط کربنی به صورت الکتروشیمیایی برانگیخته شده‌اند با حفره‌هایی که در واکنش با الکترولیت‌های فعال سطحی شکل می‌گیرند، ترکیب می‌شوند و از بین می‌روند (شکل ۳-۱۸). نکته قابل توجه این است که پیک ECL به غلظت یون‌های فلزی در محلول، به‌ویژه Fe^{3+} حساس است. بنابراین چنین سیستمی می‌تواند به‌عنوان یک حسگر یونی کارآمد عمل کند.



شکل ۳-۱۸: لومینسانس الکتروشیمیایی تولید شده از طریق برهم‌کنش‌های نقاط کربنی با مواد فعال سطحی. (الف) مکانیسم بازترکیب الکترون-حفره طی برهم‌کنش‌های سطح نقاط کربنی با مواد فعال سطحی که برای تسهیل انحلال آن‌ها به کار گرفته شده‌اند؛ (ب) لومینسانس متفاوتی که نقاط کربنی در واکنش با مواد فعال سطحی مختلف نشان می‌دهند (ساختارهای مولکولی مواد فعال سطحی مورد مطالعه پایین شکل نشان داده شده‌اند) [۱۰].

لومینسانس شیمیایی (CL) فرآیندی شبیه به ECL است. با این وجود این پدیده در سیستم‌های نقاط کربنی کم‌تر مورد بررسی قرار گرفته است. در فرآیند CL نقاط کربنی با انجام واکنش‌های شیمیایی تحریک می‌شوند و به دنبال آن الکترون‌ها و حفره‌ها به وجود می‌آیند. بر این اساس درجه‌ی CL به دو عامل بستگی دارد: اول، وقوع و بازده واکنش‌های اکسایش-کاهش مسوول انتقال الکترون به حفره، دوم، کارایی جفت شدن این واکنش‌ها و نقاط کربنی. یک مکانیسم کلی برای CL نقاط کربنی در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.

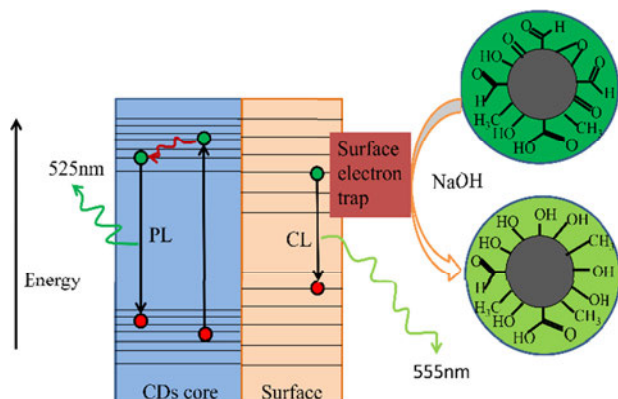


شکل ۳-۱۹: لومینسانس شیمیایی (CL) در نقاط کربنی. نقاط کربنی با حذف رادیکال‌ها سبب ایجاد الکترون و حفره می‌شوند. پس از آن بازترکیب الکترون و حفره سبب نشر نور می‌گردد.

1. Chemical luminescence (CL)

اساساً در فرآیند CL باید دو واکنش شیمیایی در محلول به موازات هم انجام شوند. یکی از این واکنش‌ها برای انتقال الکترون‌ها به یک سطح انرژی برانگیخته در نقاط کربنی (تزریق الکترون) و واکنش دیگر برای تخلیه یک الکترون از یک سطح انرژی پایین‌تر نقاط کربنی (یعنی تزریق حفره) است. با انتقال الکترون‌های تزریق شده از سطح انرژی برانگیخته به سطح پایین‌تر لومینسانس اتفاق می‌افتد.

برای شناسایی مواد مختلفی که در واکنش‌های اکسایش-کاهش مربوط به تولید الکترون‌ها و حفره‌ها مشارکت دارند، می‌توان از CL سیستم‌های نقاط کربنی استفاده کرد. اخیراً ال. ژوا و همکارانش در آکادمی علوم چین پدیده CL را در یک سیستم حاوی نقاط کربنی گزارش کرده‌اند (شکل ۳-۲۰).



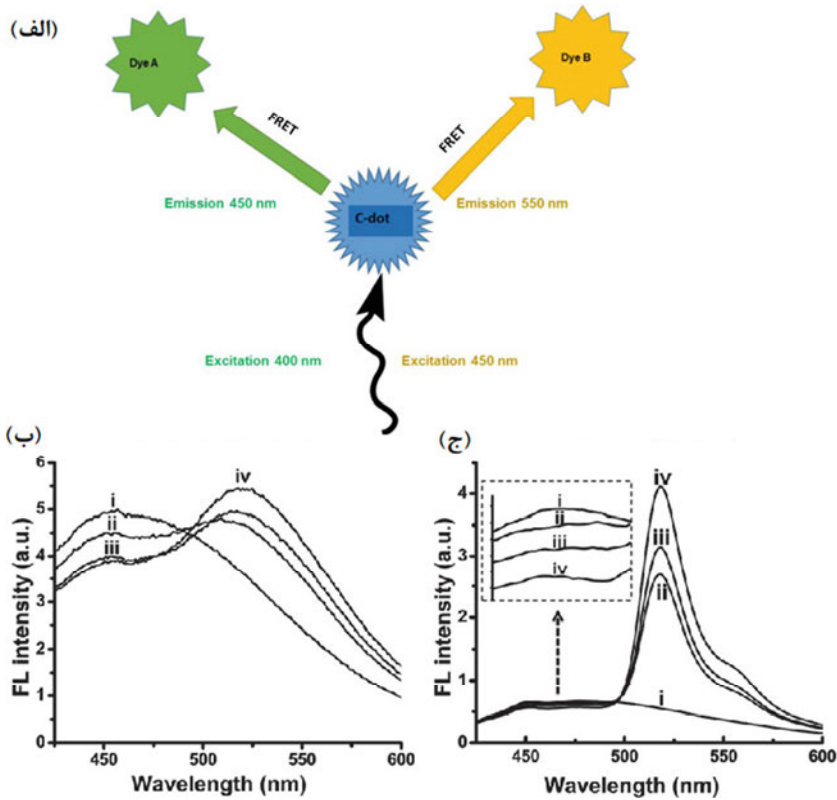
شکل ۳-۲۰: لومینسانس شیمیایی نقاط کربنی در محلول‌های قلیایی قوی. حالت‌های انرژی سطح نقاط کربنی که طی واکنش با NaOH تولید شده‌اند، در مکانیسم CL نقش اصلی را به‌عهده دارند. فوتولومینسانس ناشی از هسته‌های کربنی نقاط کربنی نیز در شکل نشان داده شده است [۱۱].

نقاط کربنی مورد بررسی در این پژوهش در محلول قلیایی قوی، لومینسانس بسیار پرانرژی از خود نشان می‌دهند [۱۱]. بر اساس مکانیسمی که محققان برای این پدیده ارائه کرده‌اند، مولکول‌های قلیایی (مانند NaOH) باعث کاهش شیمیایی گروه‌های سطحی نقاط کربنی و در نتیجه تزریق الکترون به تله‌های الکترون واقع در سطح آن‌ها می‌شوند. به موازات آن، با کمک گرما در سطح نقاط کربنی حفره‌هایی تولید می‌شود. نهایتاً تلفیق دو پدیده‌ی تزریق الکترون و تشکیل حفره سبب CL می‌گردد. اگرچه فرآیند CL به روشن شدن خواص فوتوفیزیکی نقاط کربنی کمک می‌کند، اما

کاربرد عملی CL در حسگرها با محدودیت‌هایی مواجه است. برخی از مه‌ترین چالش‌های این مسیر عبارتند از: پیچیدگی معمول واکنش‌های اکسایش-کاهش و جفت شدن آن‌ها با نقاط کربنی و محدودیت‌های عملی این تکنیک از نظر بازده واکنش‌ها و شدت لومینسانس.

در مورد نقش پدیده‌ی انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET)^۱ در فلورسانس سیستم‌های مختلف مطالعات زیادی انجام شده است. برخی سیستم‌های نقاط کربنی نیز در این راستا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. FRET از یک انتقال انرژی غیرتابشی بین دو فلوروفور (دهنده و گیرنده فلورسانس) که از لحاظ فیزیکی با یکدیگر همسایه هستند، نشأت می‌گیرد. این تکنیک برای ارزیابی ویژگی‌های ساختاری مواد، به‌ویژه مولکول‌های زیستی مفید است. مثال متداولی از کاربردهای FRET، استفاده از آن در پایش تغییرات فواصل بین مولکولی در فرآیند باز شدن و جمع شدن پروتئین است. علاوه بر این، برای پایش بازآرایی غشاء، زمانی که مولکول‌های دهنده و گیرنده‌ی فلورسانس در ساختار دولایه لیپیدی جاسازی می‌شوند، از FRET استفاده می‌شود.

از آن جا که بازه‌ی طول‌موج‌های تحریک/نشر نقاط کربنی نسبتاً وسیع است، این نانوذرات گزینه‌های مناسبی برای کاربرد به‌عنوان دهنده و گیرنده در آزمایشات FRET هستند. بنابراین یک گونه‌ی مشخص از نقاط کربنی به‌تنهایی می‌تواند با استفاده از طول‌موج‌های تحریک مختلف به‌عنوان دهنده‌ی انرژی به گیرنده‌های مختلف محسوب شود (شکل ۳-۲۱). به‌طور مشابه، نقاط کربنی ممکن است به‌عنوان گیرنده‌ی FRET برای دهنده‌های مختلف عمل کنند. شکل ۳-۲۱ ب نمونه‌ای از این مفهوم را در یک سیستم لیپیدی دولایه محتوی نقاط کربنی آبگریز نشان می‌دهد. در این سیستم، نقاط کربنی با تحریک در دو طول‌موج مختلف به‌عنوان دهنده‌ی انرژی به دو گونه‌ی گیرنده‌ی متفاوت عمل می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۳-۲۱ ب نشان داده شده است، در هر دو آزمایش، FRET قوی صورت گرفته است. افزایش نشر فلورسانس دو گونه‌ی گیرنده با تحریک نقاط کربنی گواه این مدعاست [۱۲]. داده‌های ارائه شده در شکل ۳-۲۱ نشان دهنده‌ی امکان استفاده از FRET تسهیل شده با نقاط کربنی در تحلیل‌های دینامیک غشاء و تغییرات ساختاری ناشی از (به‌عنوان مثال) مولکول‌های فعال غشایی است.



شکل ۳-۲۱: استفاده از نقاط کربنی به عنوان دهنده‌های انرژی در انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET). (الف) طرح کلی آزمایش‌های FRET با استفاده از نقاط کربنی: با تغییر طول موج تحریک، نقاط کربنی به عنوان دهنده‌ی انرژی به گیرنده‌های مختلف عمل می‌کنند. طول موج‌های تحریک/نشر مشخص شده در شکل قابل تغییر هستند. فرآیند FRET که طی آن نقاط کربنی آبرگیز موجود در وزیکولهای لیپیدی به عنوان دهنده انرژی و دو رنگ مختلف متصل به غشاء به عنوان گیرنده‌ی انرژی عمل می‌کنند؛ (ب) رنگ گیرنده: N (۷-نیتروبنز-۲-اکسا-۱-دی آزلو-۴-ایل) ۱ و ۲-دی هزادکانویل sn-۳-گلیسر-فسفواتانول آمین (NBDPE): بیشینه تحریک در ۴۶۹ نانومتر، بیشینه نشر ۵۴۰ نانومتر، (ج) رنگ گیرنده: ۴ و ۴-دی فلورو-۸-۲-۲-۱-دی اکسوایزوایندولین-۲-ایل(اکسی) استامایدو(فیل)-۱ و ۳ و ۷-ترامتیل-۴-بورا-4a,3a-دی آزا-s-اینداسن-فتالامید (BODIPY-PH): بیشینه تحریک در ۵۰۰ نانومتر، بیشینه نشر ۵۱۰ نانومتر. در هر دو مورد (ب) و (ج) غلظت بالاتر نقاط کربنی (i تا iv) باعث شدت بیش‌تر نشر فلورسانس در رنگ گیرنده می‌شود.

1. L. Pan, S. Sun, A. Zhang, K. Jiang, L. Zhang, C. Dong, Q. Huang, A. Wu, H. Lin, Truly fluorescent excitation-dependent carbon-dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing. *Adv. Mater.* 27, 7782–7787 (2015)
2. U. Baruah, M.J. Deka, D. Chowdhury, *RSC Adv.* 4, 36917–36922 (2014)
3. M. Fu, F. Ehrat, Y. Wang, K.Z. Milowska, C. Reckmeier, A.L. Rogach, J.K. Stolarczyk, A.S. Urban, J. Feldmann, *Nano Lett.* 15, 6030–6035 (2015)
4. P. Luo, Z. Ji, C. Li, G. Shi, *Nanoscale* 5, 7361–7367 (2013)
5. H. Ding, S.-B. Yu, J.-S. Wei, H.-M. Xiong, *ACS Nano* (2015)
6. F. Zhang, F. Liu, C. Wang, X. Xin, J. Liu, S. Guo, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 2104–2110 (2016)
7. J.C. Vinci, I.M. Ferrer, S.J. Seedhouse, A.K. Bourdon, J.M. Reynard, B.A. Foster, F.V. Bright, L.A. Colón, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 239–243 (2013)
8. L. Zheng, Y. Chi, Y. Dong, J. Lin, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 4564–4565 (2009)
9. L.-L. Li, J. Ji, R. Fei, C.-Z. Wang, Q. Lu, J.-R. Zhang, L.-P. Jiang, J.-J. Zhu, A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots. *Adv. Funct. Mater.* 22, 2971–2979 (2012)
10. P. Zhang, Z. Xue, D. Luo, W. Yu, Z. Guo, T. Wang, *Anal. Chem.* 86, 5620–5623 (2014)
11. L. Zhao, F. Di, D. Wang, L.-H. Guo, Y. Yang, B. Wan, H. Zhang, *Nanoscale* 5, 2655–2658 (2013)
12. S. Nandi, R. Malishev, K. Parambath Kootery, Y. Mirsky, S. Kolusheva, R. Jelinek, *Chem. Commun.* 50, 10299–10302 (2014)
13. Y.P. Sun et al., *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7756–7757 (2006)
14. X. Wang et al., *Chem. Commun.* 3774–3776 (2009)
15. Ding et al., *ACS Nano* 10, 484–491 (2016)

فصل چهارم

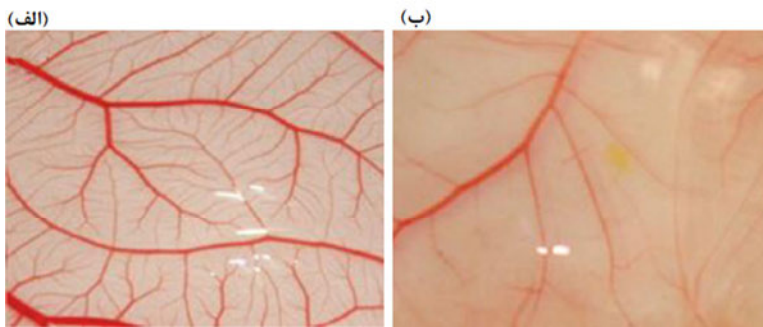
کاربردهای زیستی نقاط کربنی

زیست‌سازگاری و سهولت عامل‌دار کردن نقاط کربنی سبب شده است که این نانوذرات برای کاربرد در حوزه‌ی زیست‌شناسی بسیار مناسب باشند. در این راستا خواص فلورسانس برجسته‌ی نقاط کربنی و کاربرد آن‌ها در تصویربرداری زیستی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران است. (در فصل پنجم، این طیف از کاربردها به‌طور مفصل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.) علاوه بر آن نقاط کربنی در کاربردهای زیستی بجز تصویربرداری نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این کاربردها اغلب با بهره‌گیری از مقیاس نانومتری این نانوذرات و واحدهای عاملی تعبیه شده بر سطح آن‌ها امکان‌پذیر می‌شوند. مثال‌های متعددی از اینگونه کاربردها در ادامه ذکر خواهد شد. لازم است تأکید کنیم که کاربردهای زیستی نقاط کربنی هنوز درگیر بسیاری ابهامات مکانیسمی است. این واقعیت را باید در نظر داشت که نقاط کربنی و کاربردهای آن‌ها یک موضوع علمی نوپا محسوب می‌شود.

در پژوهش‌های متعددی نقاط کربنی به‌عنوان معرف‌های بالقوه‌ی درمان بیماریهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اس. شانکار و همکارانش در شورای پژوهشی علمی و صنعتی مؤسسه ملی علوم و فناوری بین رشته‌ای^۱ هند، دریافته‌اند که نقاط کربنی تهیه شده از دوده‌ی استیرن که لومینسانس سبز از خود نشان می‌دهند، اثر ضد‌رگ‌زایی^۲ قابل توجهی دارند [۱]. در بسیاری از انواع سرطان‌ها، رگ‌زایی یک فرآیند زیستی مهم به‌شمار می‌رود. طی این فرآیند سلول‌های سرطانی موجب تکثیر رگ‌های خونی در اطراف تومور و در نتیجه تأمین مواد مغذی مورد نیاز برای تکثیر سریع سلول‌ها و رشد تومور می‌شوند. در واقع متوقف کردن رگ‌زایی یک مسیر امیدبخش در

1. Council of Scientific & Industrial Research-National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (CSIR-NIIST)
2. anti-angiogenic

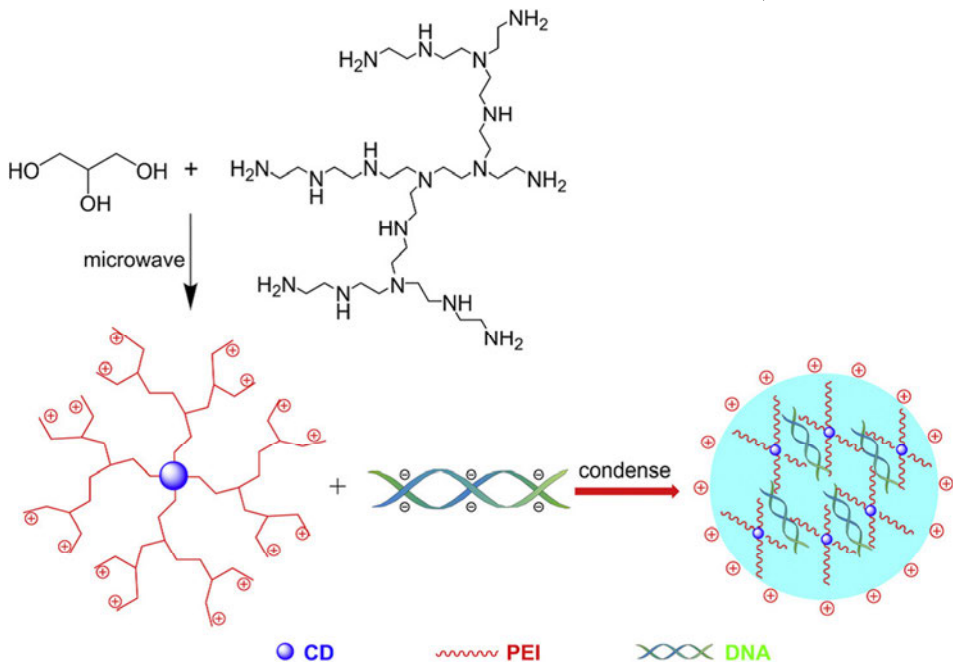
توسعه‌ی داروهای ضد سرطان است. جالب است که محققان نشان داده‌اند که در محیط آزمایشگاهی اضافه کردن نقاط کربنی رگزایی را به‌طور قابل توجهی کاهش می‌دهد (شکل ۴-۱). اگرچه مکانیسم دقیق جلوگیری نقاط کربنی از رگزایی مشخص نشده است، اما محققان دریافته‌اند که میزان فاکتورهای رشد سلولی مسوول افزایش رگ‌های خونی، با اضافه کردن نقاط کربنی کاهش می‌یابد. لذا این فرضیه تقویت می‌شود که نانوذرات کربنی با اتصال به فاکتورهای رشد، باعث توقف فعالیت این پروتئین‌ها می‌شوند.



شکل ۴-۱: اثر ضد رگزایی نقاط کربنی. (الف) دانسیته‌ی رگ‌های خونی در یک غشاء کوریوآلاتونیک در جنین جوجه. (ب) کاهش چشم‌گیر تکثیر رگ‌ها به دلیل درمان با نقاط کربنی [۱].

نقاط کربنی به دلیل سازگاری زیستی و طیف وسیع روش‌های عامل‌دار کردن سطحی آن‌ها، در کاربردهای مرتبط با انتقال ژن‌ها گزینه‌هایی خوبی محسوب می‌شوند. بسیاری از انتقال‌دهنده‌های ژن متداول برای انتقال تکه‌های DNA (دارای بار منفی)، از مواد پلیمری با بار مثبت بهره می‌برند. دلیو. لیو و همکارانش در دانشگاه تیانجین چین، برای تهیه‌ی یک زیرساخت انتقال ژن مبتنی بر نقاط کربنی از چنین پلیمر دارای بار مثبتی (پلی اتیلن ایمین، PEI) به‌عنوان ماده‌ی آغازگر (منبع کربن) استفاده کرده‌اند [۲]. عمل‌آوری هیدروترمال واحدهای سازنده‌ی کربنی منجر به تولید هسته‌های گرافیتی نقاط کربنی می‌شود. آنچنان که در بسیاری سیستم‌های نقاط کربنی متداول است، واحدهای عاملی موجود در ماده‌ی آغازگر به سطوح نقاط متصل می‌شوند. این سناریو در سیستم‌های نقاط کربنی تولید شده با PEI هم مشهود است (شکل ۴-۲). گروه‌های دارای بار مثبت در سطح نقاط کربنی به‌طور مؤثری به قطعات DNA متصل می‌شوند. سپس کمپلکس‌های نقاط کربنی-DNA به داخل سلول انتقال می‌یابند. نکته‌ای که در کاربردهای انتقال ژن اهمیت ویژه دارد

این است که سلول‌های ترآلوده^۱ سالم به نظر می‌رسند. همچنین، کارایی ترآلودگی با نقاط کربنی و حاملان ژن مرسوم برابر است.

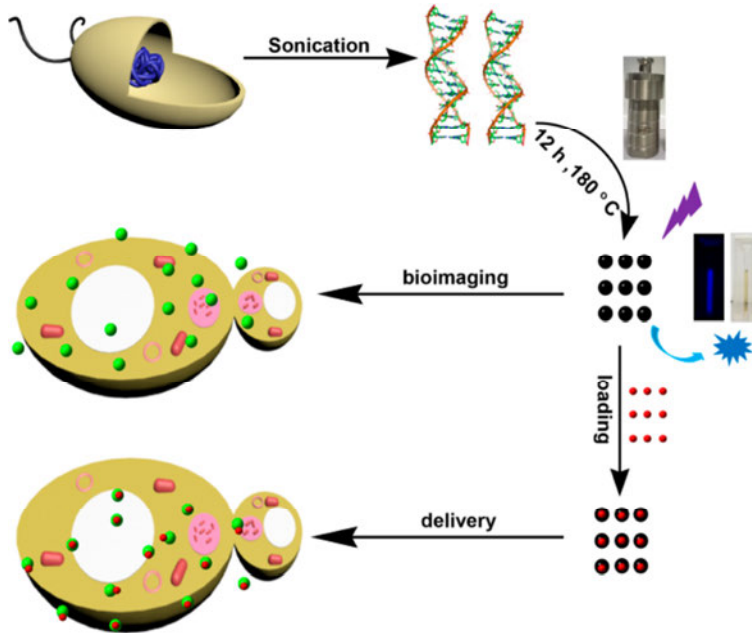


شکل ۴-۲: نقاط کربنی به‌عنوان موتورهای انتقال ژن. طرحی از تهیهی زیرساخت حمل ژن با استفاده از نقاط کربنی. نقاط کربنی با عمل‌آوری هیدروترمال گلیسرول و پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) با استفاده از امواج میکروویو تهیه شده‌اند. این نقاط کربنی در مجاورت DNA قرار می‌گیرند. سپس با چگالش بیش‌تر معرف ترآلوده‌کننده تولید می‌شود [۲].

سیستم حمل DNA که در بالا توصیف شد، بر اساس برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک نقاط کربنی با تکه‌های DNA طراحی شده است. در پژوهش‌های دیگری، سنتز مستقیم نقاط کربنی از الیگونوکلیوتیدها (به‌عنوان منبع کربن) و استفاده از آن‌ها در سلول‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۴-۳ چنین رویکردی را نشان می‌دهد. در این روش با عمل‌آوری هیدروترمال DNA طبیعی خالص، نقاط کربنی فلورسانت حاصل شده است. در این پژوهش، زد. چن و همکارانش در دانشگاه جیلین چین از DNA نقاط کربنی تهیه کردند و نشان دادند که این نانوذرات می‌توانند به‌راحتی وارد سلول‌ها شوند [۳]. اگرچه تا کنون از این نقاط کربنی برای انتقال ژن‌ها به داخل

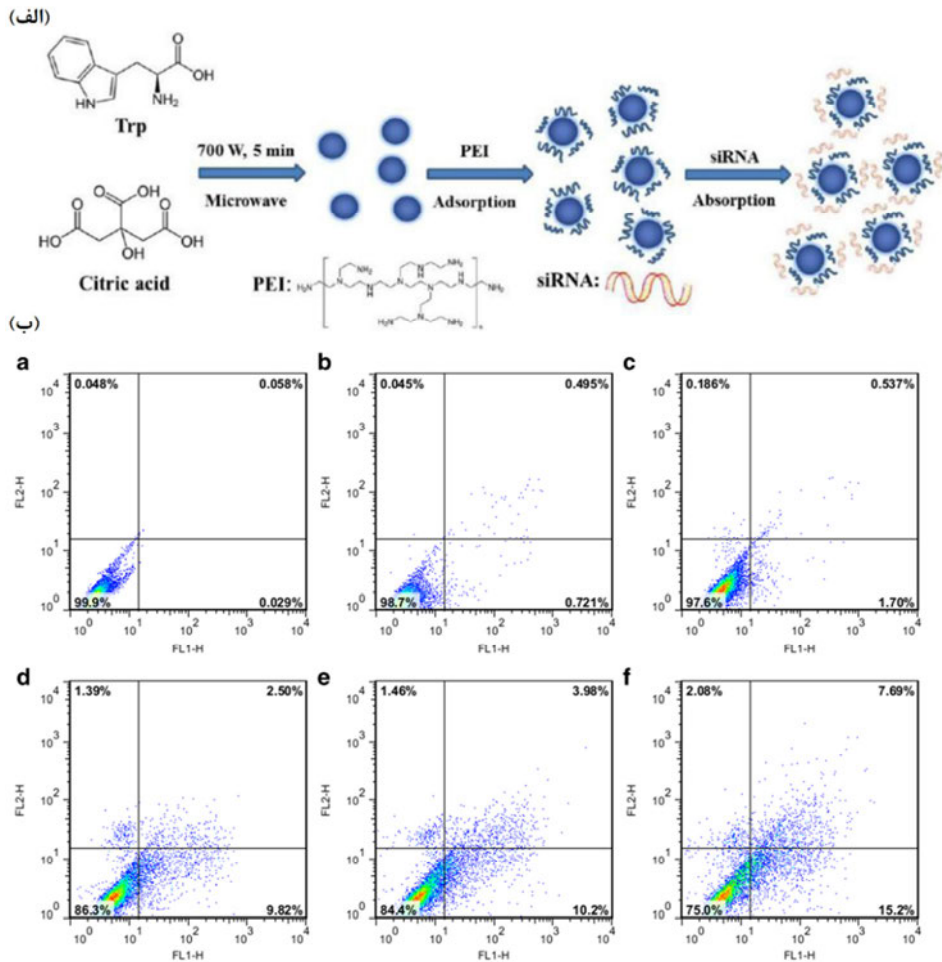
۱. transfected cell (ترآلودگی به فرایندی گفته می‌شود که در آن اسیدهای نوکلئیک به گونه‌ای برنامه‌ریزی شده به درون سلول‌ها انتقال می‌یابند). (م)

سلول استفاده نشده است، اما بر اساس گزارش این محققان، ترکیبات دارویی مختلف با استفاده از این نانوذرات به داخل نمونه‌های آزمایشگاهی از سلول‌های باکتریایی و سلول‌های پستانداران انتقال داده شده است. این آزمایش‌ها نشان می‌دهند که نقاط کربنی تهیه شده از DNA را می‌توان به‌عنوان موتور حمل دارو به کار برد.



شکل ۴-۳: استفاده از نقاط کربنی تهیه شده از الیگونوکلوئوتیدها به‌عنوان موتورهای نقل و انتقال سلولی. این شکل نشان‌دهنده‌ی سترز هیدروترمال نقاط کربنی از DNA خالص است. همچنین، استفاده از نقاط کربنی در تصویربرداری زیستی (با بهره‌گیری از فلورسانس آن‌ها) و نقل و انتقال به داخل سل (با اتصال محموله‌ی مولکولی به نقاط کربنی) امکان‌پذیر است [۳].

محققان برای انتقال درون‌سلولی محموله‌های مولکولی دیگر مانند توالی‌های RNA خاموشگر^۱ (siRNA) نیز از نقاط کربنی استفاده نموده‌اند. تکنولوژی siRNA یک استراتژی امیدبخش برای جلوگیری از ظهور ژن‌های هدف است. البته، انتقال siRNA (دارای بار منفی) از غشاء سلولی چالش مهمی در کاربرد عملی این تکنولوژی است. شکل ۴-۴ یک موتور حمل سلولی siRNA را نشان می‌دهد که از نقاط کربنی ساخته شده است [۴].



شکل ۴-۴: نقاط کربنی به عنوان موتور تحویل RNA خاموشگر (siRNA). (الف) طرحی از روش آماده‌سازی. نقاط کربنی با یک پلیمر با بار مثبت (PEI) پوشیده شده‌اند که با جاذبه‌ی الکترواستاتیک به siRNA متصل می‌شوند. (ب) اطلاعات فلوسیتومتری که نشان‌دهنده‌ی تأثیر کمپلکس siRNA-نقاط کربنی است. این کمپلکس ژن سورویوین را هدف قرار داده است. a-c آنالیز آپتوز سه گروه شامل: گروه درمان نشده، گروه ترآلوده (در حضور کمپلکس نقاط کربنی-PEI) و گروه کنترل منفی (در حضور کمپلکس siRNA-نقاط کربنی-PEI). در این سه گروه تقریباً تمام سلول‌ها در ربع پایین سمت چپ قرار دارند. این بخش نمودار مربوط به سلول‌های غیرآپتوزی است. d-f آنالیز آپتوز سلول‌های درمان شده با فرمولاسیون‌های مختلف از siRNA-نقاط کربنی. در همه‌ی موارد، کسر به مراتب بزرگ‌تری از سلول‌ها سریعاً آپتوزی (ربع پایین سمت راست) و به تدریج آپتوزی (ربع بالا سمت راست) شده‌اند. [۴].

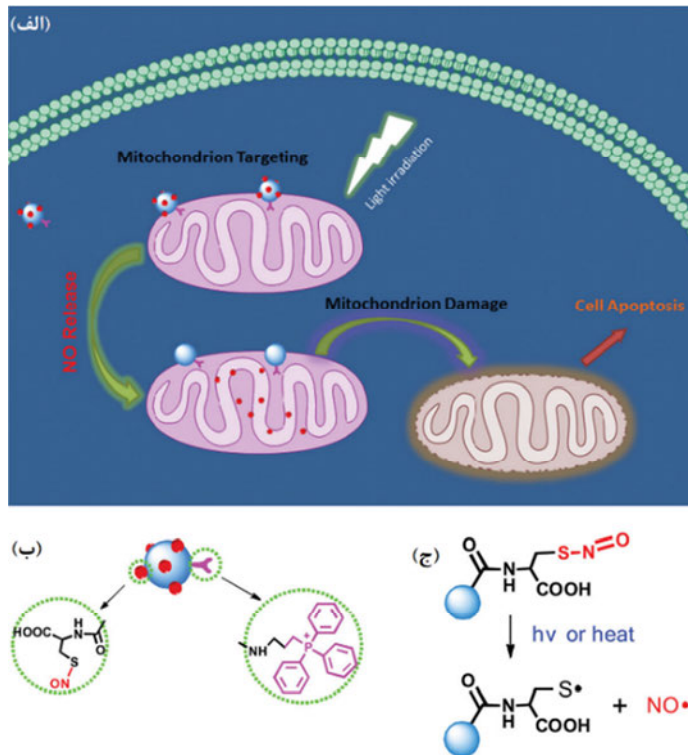
در سیستم انتقال siRNA که به وسیله دی. سویی و همکارانش در دانشگاه جیائو تونگ شانگهای چین طراحی شده است، برهم کنش های الکتروستاتیک بین پلی اتیلن ایمین (PEI) (دارای بار مثبت) و سطح نقاط کربنی (که دارای گروه های کربوکسیلات فراوان است) باعث ایجاد پوشش PEI بر روی نقاط کربنی می شود. در این آزمایش PEI نقش دوگانه ای دارد. PEI که یک معرف تراآلودگی متداول است، نقل و انتقال از غشاء و حمل کمپلکس های نقاط کربنی به داخل سلول را امکان پذیر می کند. از سوی دیگر، PEI به واسطه تمایل الکتروستاتیک به ذرات دارای بار مثبت حاضر در سطح، نقش یک داربست برای ارتباط مولکول های siRNA را ایفا می کند. نکته ی مهم این است که کمپلکس siRNA-PEI-نقاط کربنی دارای بار کلی مثبت است. این بار مثبت برای تسهیل نقل و انتقال به داخل سلول ضروری است.

نتایج بررسی گروه های عاملی (شکل ۴-۴ب) کارآمدی زیستی زیرساخت siRNA-نقاط کربنی را نشان می دهد. در این آزمایش، محققان در داخل نقاط کربنی، siRNAهایی که ژن هدف آنها سورویوین (بازدارنده فرآیندهای آپوپتوتیک^۱) است را جاسازی کرده اند. آنالیز فلوسایتومتری در شکل ۴-۴ب نشان می دهد که درمان با کامپوزیت نقاط کربنی-siRNA که برای کاهش میزان سورویوین در سلول طراحی شده، باعث تقویت فرآیندهای آپوپتوتیک می شود. فراوانی سلول های آپوپتوتیک خارج از ربع پایین سمت چپ شکل (مربوط به سلول های سالم) این پدیده را تأیید می کند.

یک مزیت مهم استفاده از سیستم های حاوی نقاط کربنی به عنوان موتور انتقال سلولی، امکان بهره گیری همزمان از آنها برای انتقال محموله ی مولکولی و تصویربرداری سلولی (با استفاده از خواص لومینسانس نقاط کربنی) است. به این ترتیب، ارزیابی کارایی فرآیند انتقال امکان پذیر می شود. مثال های فراوانی از دارورسانی با کمک نقاط کربنی همراه با آشکارسازی گونه ی هدف گزارش شده است. شکل ۴-۵ یک سیستم چندمنظوره ی جالب را نشان می دهد که در آن نقاط کربنی هم به عنوان زیرساختی برای تحویل هدفمند یک دارو به اندامک های داخل سلولی (میتوکندری) و هم مؤلفه ی تصویربرداری خدمت می کنند. نقاط کربنی تهیه شده توسط اس. وو و همکارانش در دانشگاه صنعتی جنوب چین، دارای دو مؤلفه مهم مولکولی هستند: یک بخش

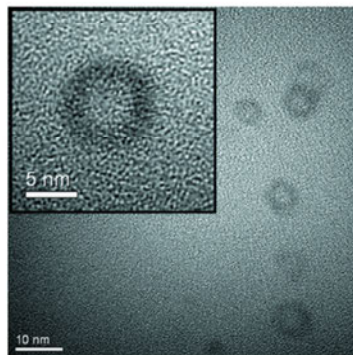
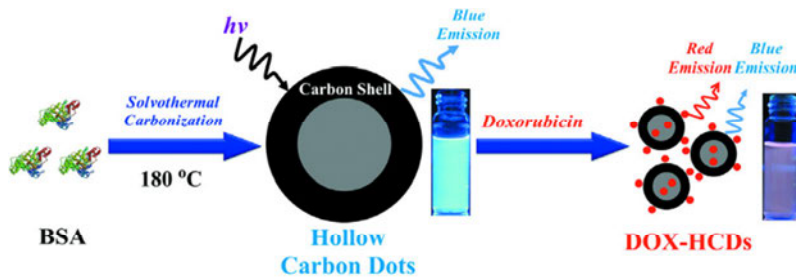
۱. خزان یاخته ای یا آپوپتوز گونه ای از مرگ برنامه ریزی شده سلول است که در جانداران پرسلولی به وقوع می پیوندد. (م)

تشخیص میتوکندری (ترفیل فسفونیوم، TPP) و یک جزء آزاد کننده نیتریک اکسید (NO). به دلیل ممانعت از تنفس میتوکندری، یک عامل سیتوتوکسیک قوی محسوب می‌شود. [۵]. محققان نشان دادند که این نقاط کربنی عامل دار می‌تواند با اتصال به میتوکندری درون سلولی اثر ضدسرطانی از خود نشان دهند. (اتصال از طریق گروه‌های حاضر بر سطح نقاط کربنی که تمایل به برهم‌کنش به میتوکندری دارند، صورت می‌گیرد.) با تابش نور به سلول‌ها، این نقاط کربنی گروه‌های NO را آزاد می‌کنند و به این ترتیب به میتوکندری آسیب می‌رسانند و موجب مرگ سلول‌های سرطانی می‌شوند (شکل ۴-۵). نکته‌ی مهم این است که، در این پژوهش از خواص فلورسانس نقاط کربنی برای ارزیابی استقرار و انباشت ذرات در میتوکندری استفاده شده است.



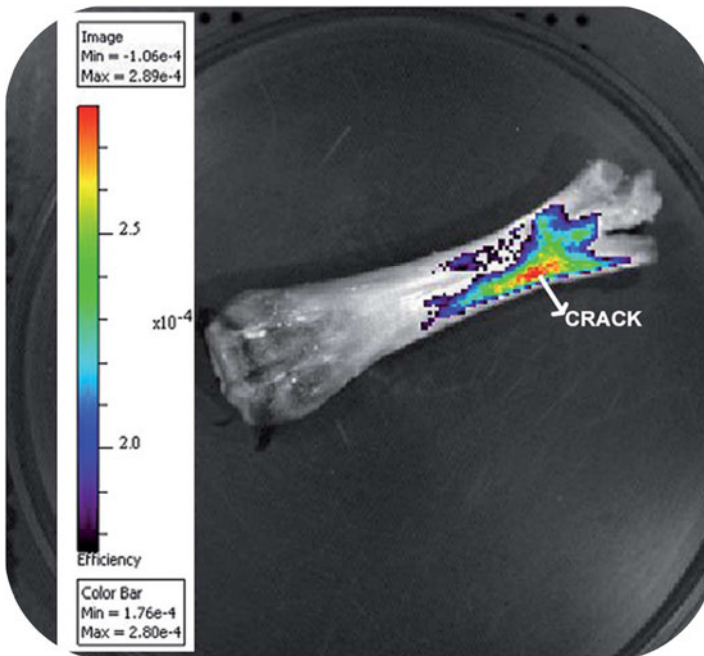
شکل ۴-۵: نقاط کربنی چندمنظوره و سیتوتوکسیک که میتوکندری را هدف قرار می‌دهند. (الف) طرحی از عملکرد نقاط کربنی. نقاط کربنی از طریق یک مؤلفه‌ی تشخیص میتوکندری مستقر در سطح خود (تری فیل فسفونیوم، TPP) به میتوکندری متصل می‌شوند. سپس با تابش نور، NO آزاد می‌شود و با تخریب میتوکندری سبب مرگ سلول می‌شود. (ب) ساختار نقاط کربنی با دو مؤلفه‌ی عاملی: S- نیتروزوتیول (جزء آزادکننده NO) و TPP. (ج) مکانیسم آزادسازی رادیکال NO از S- نیتروزوتیول با تابش نور [۵].

شکل ۴-۶ نوعی از نقاط کربنی توخالی را نشان می‌دهد که به‌عنوان میزبان محموله‌های دارویی طراحی شده‌اند. اچ. زنگ و همکارانش در دانشگاه جنوب غربی چین، طی یک فرآیند کربن‌دار کردن دو مرحله‌ای، نقاط کربنی توخالی سنتز کردند [۶]. در این فرآیند از آلومین سرم گاوی (یک پروتئین خونی متداول) به‌عنوان منبع کربن استفاده شده است. این محققان نشان دادند که نقاط کربنی توخالی می‌توانند حامل ترکیب دارویی ضد سرطان مورد نظر باشند و با موفقیت آن را به درون سلول منتقل نمایند. نکته‌ی مهم این است که نقاط کربنی توخالی خواص لومینسانس خود را در زمان حمل دارو نیز حفظ می‌کنند. به این ترتیب یک زیرساخت چندمنظوره مهیا شده است که هم به‌عنوان موتور نقل و انتقال دارو عمل می‌کند و هم امکان ردیابی ذرات با استفاده از میکروسکوپی فلورسانس را فراهم می‌نماید.



شکل ۴-۶: نقاط کربنی توخالی برای تحویل دارو. بالا: خلاصه‌ای از روش تهیه‌ی نقاط کربنی توخالی از آلومین سرم گاوی (BSA) و بارگیری محموله‌ی دارو (ماده‌ی ضدسرطان دوکسوروبیسین). ذرات کامپوزیت DOX-نقاط کربنی هر دو رنگ آبی (فلورسانس نقاط کربنی) و قرمز (فلورسانس DOX) را منتشر می‌کنند. پایین: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) از نقاط کربنی توخالی [۶].

مثالی از کاربرد نقاط کربنی در دارورسانی، همراه با بهره‌مندی از خواص لومینسانس این نانوساختارها در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. در این پژوهش، ک. سرتینواسان و همکارانش در مؤسسه علوم و تکنولوژی پزشکی سری‌چیترا تیرونال هند، از نقاط کربنی عامل‌دار برای تحویل مواد دارویی به ترک‌های استخوانی و همزمان، تصویربرداری از منطقه‌ی آسیب دیده استفاده کردند [۷]. برای رسیدن به این اهداف، محققان اسید گلوتامیک (اسید آمینه‌ای که تمایل به اتصال به کلسیم دارد) و سیپروفلوکسین (یک داروی ضدباکتری) را با برهم‌کنش‌های کوالانسی به نقاط کربنی متصل کرده‌اند.

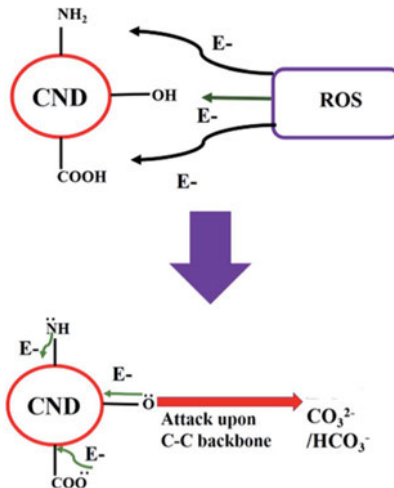


شکل ۴-۷: تشخیص ترک استخوان با استفاده از نقاط کربنی حساس به کلسیم. اسید گلوتامیک که تمایل به پیوند با کلسیم دارد، به نقاط کربنی متصل شده است. شدت بیش‌تر فلورسانس در ناحیه‌ی ترک نشان دهنده‌ی استقرار نقاط کربنی در این منطقه است [۷].

همان‌طور که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است، سیگنال فلورسانس در اطراف منطقه‌ی ترک استخوان متمرکز شده است. این امر نشان دهنده‌ی کارآمدی نقاط کربنی برای دارورسانی است. همچنین در این پژوهش اثر ضدباکتری کمپلکس حاوی نقاط کربنی (یا به عبارت دیگر، تحویل و

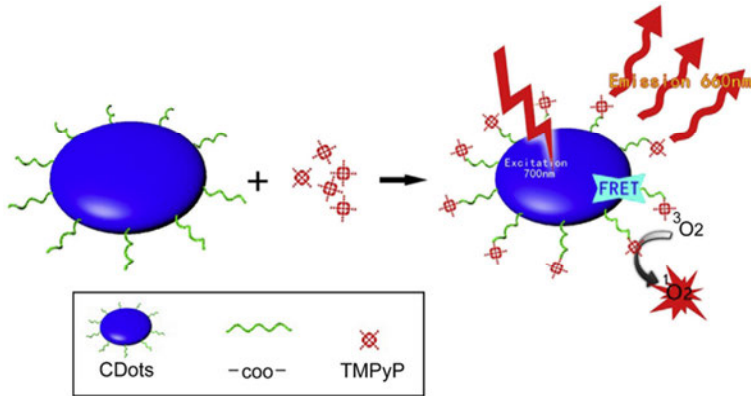
انتشار سیپروفلوکسین) نیز به اثبات رسیده است. با این وجود، سوال مهمی که در این پژوهش و به طور کلی در کاربردهای درمانی نقاط کربنی مطرح می‌شود، این است که آیا این استراتژی در محیط داخل بدن موجود زنده^۱ نیز مفید و مؤثر خواهد بود؟

نقاط کربنی برای سایر کاربردهای درمانی نیز گزینه‌های مناسبی به شمار می‌روند. به‌تازگی در پژوهشی نقاط کربنی به‌عنوان غیرفعال‌کننده‌ی گونه‌های اکسیژن فعال^۲ (ROS) مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ROS دارای الکترون‌های جفت نشده هستند و به‌همین دلیل از مواد بسیار سمی و فاکتورهای خطر در بیماری‌های مختلف محسوب می‌شوند. اس. دارا و همکارانش در مؤسسه‌ی فناوری هند، خاراگپور، کشف کردند که نقاط کربنی سنتز شده از ملاس خواص آنتی‌اکسیدانی از خود نشان می‌دهند و در شرایط آزمایشگاهی سبب کاهش غلظت رادیکال‌های فعال می‌شوند. خاصیت آنتی‌اکسیدانی نقاط کربنی به این شکل قابل توجه است که گروه‌های پروتون‌دهنده‌ی موجود در سطح نقاط کربنی و ROS که تمایل به اشتراک الکترون دارند، با یکدیگر واکنش می‌دهند و نهایتاً الکترون‌ها به هسته‌های کربنی نقاط کربنی مهاجرت می‌کنند (شکل ۴-۸).



شکل ۴-۸: پاکسازی گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) توسط نقاط کربنی. مکانیزم پیشنهاد شده برای واکنش ROS با نقاط کربنی (CND). الکترون‌ها از مولکول ROS به گروه‌های پروتون‌دهنده‌ی موجود بر روی سطح نقاط کربنی منتقل می‌شوند و به این ترتیب سمیت ناشی از رادیکال‌های ROS کاهش می‌یابد [۱۲].

ترکیبات حاوی نقاط کربنی، به عنوان زیرساختی برای درمان فوتودینامیک^۱ (PDT) پیشنهاد شده‌اند. اساس PDT، هدف قرار دادن تومورها توسط یک گونه‌ی حساس‌کننده‌ی نوری^۲ (PS) است که از خود اکسیژن یکتایی آزاد می‌کند. تابش نور سبب آزاد شدن رادیکال اکسیژن از PS و تخریب سلول‌های تومور در اطراف خود می‌شود. چالش‌های فوتوفیزیکی در PDT عمدتاً مربوط به کارایی جذب نور (انرژی) توسط PS است. اهمیت این مسأله به این دلیل است که بافت‌های انسانی نور را در مناطق آبی و مرئی جذب می‌کند. به همین دلیل گستره‌ی طیفی دسترس‌پذیر برای تحریک PS محدود است. شکل ۴-۹ یک استراتژی برای کاربردهای PDT با استفاده از نقاط کربنی را نشان می‌دهد.

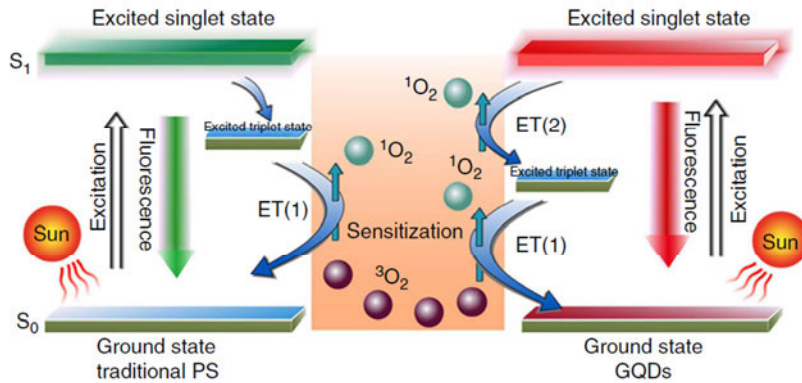


شکل ۴-۹: استفاده از نقاط کربنی در درمان فوتودینامیک (PDT). نقاط کربنی به TMPyM (گونه‌ی حساس‌کننده نوری) متصل شده‌اند. بین نشر نقاط کربنی و تحریک TMPyP همپوشانی وجود دارد. از این رو، تحت تابش پرتو ماوراء بنفش نزدیک، انتقال انرژی از نقاط کربنی به TMPyP امکان‌پذیر است. سمت راست، فرآیند فوتودینامیکی را نشان می‌دهد که در آن اکسیژن سه‌تایی مورد استفاده برای کشتن سلول‌ها تولید می‌شود [۱۳].

اساس این سیستم، جذب دو فوتونی توسط نقاط کربنی است. سیستم ابداع شده توسط جی. وای چن و همکارانش در دانشگاه فودان چین، شامل نقاط کربنی است که به‌طور کوالانسی به یک مشتق پورفیرین (TMPyP، شکل ۴-۹الف) که یک PS شناخته شده است، متصل شده‌اند. TMPyP عمدتاً نور را در محدوده‌ی مرئی جذب می‌کند و این امر یک محدودیت جدی در کاربرد درمانی آن به شمار می‌رود. همان طور که در شکل ۴-۹ نشان داده شده است، نقاط کربنی طراحی شده

می‌توانند نور را در نواحی IR نزدیک (۷۰۰ نانومتر) جذب کنند. این محدوده از طول موج‌ها به‌طور قابل توجهی در بافت‌های زنده نفوذ می‌کند. طی یک فرآیند دو فوتونی، یک طول موج کوتاه‌تر توسط نقاط کربنی منتشر می‌شود که با طول موج تحریک TMPyP منطبق است و فرآیند انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET) را امکان‌پذیر می‌کند. جذب نور IR نزدیک توسط نقاط کربنی به‌همراه FRET کارآمد، سبب انتشار اکسیژن سه‌تایی توسط TMPyP و از بین بردن سلول‌های سرطانی می‌شود.

اخیراً جی. جی و همکارانش در مؤسسه‌ی صنعتی فیزیک و شیمی پکن، روشی برای استفاده از نقاط کوانتومی گرافنی (GQDs) به‌عنوان موتورهای PDT ابداع کرده‌اند. این محققان نشان دادند که (احتمالاً از طریق انتقال انرژی تحریک نقاط به یک حالت برانگیخته سه‌تایی) GQDs می‌توانند گونه‌های سیتوتوکسیک اکسیژن یکتایی تولید کنند [۸]. بر اساس مدل ارائه شده توسط این محققان (شکل ۴-۱۰)، انرژی مورد نیاز برای تولید اکسیژن‌های یکتایی با این دو روش فراهم می‌شود: اول، انتقال از حالت برانگیخته‌ی یکتایی به حالت سه‌تایی در GQDs، دوم، انتقال از حالت سه‌تایی به حالت پایه در نقاط کربنی.

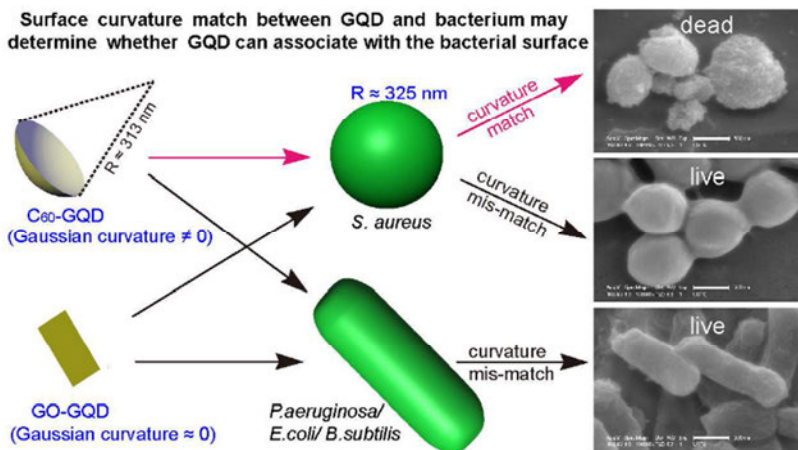


شکل ۴-۱۰: مدل حساس‌کنندگی چندحالتی برای درمان فوتودینامیک با استفاده از نقاط کوانتومی گرافنی (GQDs). مکانیسم تولید 1O_2 با معرف متداول PDT (سمت چپ) و GQCها (سمت راست). در تولید رادیکال اکسیژن، کارایی حساس‌کنندگی چندحالتی با استفاده از GQCها در مقایسه با روش حساس‌کنندگی متداول مبتنی بر انتقال انرژی تکی بالاتر است [۸].

این مکانیسم حساس‌کنندگی چندحالتی در تعارض با حساس‌کنندگی نوری تنها با یک انتقال (تک‌حالتی) در معرف‌های PDT متداول است و منجر به کارایی قابل توجه حساس‌کنندگی و تولید

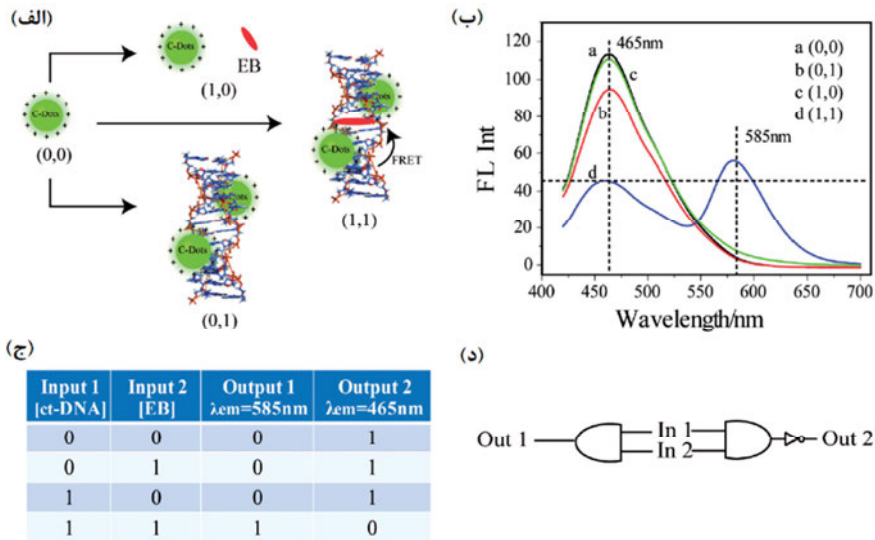
غلظت زیادی از اکسیژن یکتایی توسط GQD ها می‌شود. از آن جا که GQD ها محلول در آب هستند و به راحتی می‌توانند وارد تومورها شوند، استفاده از آن‌ها به عنوان زیرساخت PDT مزیت‌های بسیاری دارد. علاوه بر آن، با وارد کردن نقاط به سلول‌ها و بافت‌ها می‌توان از خواص لومینسانس GQD ها در تصویربرداری همزمان از سلول و تومور استفاده کرد.

نقاط کربنی (و نقاط کوانتومی گرافنی، GQD ها) دارای خواص ضدباکتریایی نیز هستند. ال. یانگ و همکارانش در دانشگاه علم و صنعت چین با تراش C₆₀ (باکمینستر فولرن) و ورقه‌ورقه کردن صفحات اکسید گرافن، از مواد اولیه‌ی مختلف GQD تهیه کردند و اثر آن‌ها را بر چند نوع باکتری مورد بررسی قرار دادند [۹]. آزمایش‌ها نشان داد که GQD ها اثر ضدباکتریایی گزینشی دارند. به عبارت دیگر، برخی از گونه‌های باکتریایی را می‌کشند و بر برخی دیگر بی‌اثر هستند. نویسندگان این مقاله مدل جالبی را ارائه دادند که بر اساس آن، GQD ها با تخریب سطح سلول از خود اثر ضدباکتریایی نشان می‌دهند. انطباق یا عدم انطباق انحنا ی نانوذرات کربنی و سلول‌های باکتری، عامل تعیین کننده در برهم کنش‌های بین دیواره سلولی و GQD به شمار می‌رود. بر اساس این مدل، اثر کشندگی قابل توجه GQD های تهیه شده از C₆₀ بر اس.ارئوس به شباهت بین انحنا ی نقاط کربنی (به دلیل تهیه آن‌ها از مولکول C₆₀ کروی) و دیواره ی سلول‌های کروی اس.ارئوس نسبت داده شده است. با همین استدلال، از آن جا که GQD های تهیه شده از اکسید گرافن، ساختار ورقه مانند و صفحه‌ای خود را حفظ می‌کند، خواص ضدباکتری آن‌ها نسبت به اس.ارئوس به دلیل عدم انطباق انحنا به حداقل می‌رسد (شکل ۴-۱۱). ارتباط مشابهی نیز بین انطباق یا عدم انطباق انحناها و اثر کشندگی بر باکتری میله‌ای پی.آئروژینوزا ثبت شده است (شکل ۴-۱۱). نکته مهم آن است که نتایج این پژوهش ممکن است در مورد این فرضیه که نقاط کربنی (و GQD ها) ذاتاً غیرسمی هستند، تردید ایجاد کند. زیرا نانوذرات کربنی ممکن است حتی سبب تخریب غشاء سلول‌های پستانداران شوند.



شکل ۴-۱۱: خواص ضدباکتری وابسته به شکل نقاط کوانتومی گرافنی. GQDهای تولید شده از C₆₀ به دلیل انطباق انحناي سطحشان با سلولهای باکتریایی، در برابر اس. اورئوس فعالیت ضدباکتریایی نشان می‌دهند. عدم انطباق انحنا بین سلولهای اس. اورئوس و GQDهایی که از اکسید گرافن تهیه شده‌اند، سبب فقدان اثر ضدباکتریایی در این GQDها می‌شود. اثر ضدباکتری حداقلی هر دو نوع GQD در برابر پی. آئروژینوزا را می‌توان به همین شیوه توجیه کرد [۹].

بررسی برهم‌کنش نقاط کربنی با الیگونوکلوئوتیدها (DNA، RNA) نقطه‌ی شروعی برای ابداع کاربردهای جدید محسوب می‌شود. به‌طور کلی، اتصال DNA یا RNA به نقاط کربنی زمانی مقدور است که سطح نقاط کربنی دارای بار مثبت باشد. زیرا الیگونوکلوئوتیدها در شرایط فیزیولوژیکی دارای بار منفی هستند. شکل ۴-۱۲ کاربرد نقاط کربنی به‌عنوان دروازه‌ی منطقی^۱ را نشان می‌دهد. در این پروژه‌ی تحقیقاتی، ایکس. کیو و همکارانش در مؤسسه شیمی کاربردی چانگچون چین، با استفاده از گلوکز و اسپرمین نقاط کربنی دارای بار مثبت تهیه کردند. آن‌ها نشان دادند که نقاط کربنی اسپرمین‌دار به‌طور مشخصی توسط توالی‌های نوکلوئیدی گوانین-سیتوزین (GC) جذب می‌شوند و باعث تغییر کنفورماسیونی رشته‌های DNA از مارپیچ متعارف راستگرد به مارپیچ چپگرد (Z-DNA) می‌شوند [۱۰]. این مشاهدات به ایجاد پیوندهای الکترواستاتیک بین نقاط کربنی (به‌ویژه گروه‌های اسپرمین‌دار دارای بار مثبت) و شیار اصلی DNA نسبت داده شده است.

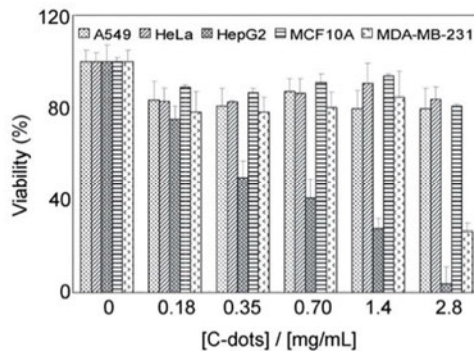


شکل ۴-۱۲: عملکرد منطقی با استفاده از ترکیب DNA-نقطه کربنی. (الف) تصویری از ورودی‌های مختلف. (ب، ۰، ۰): نه DNA و نه اتیدیم برومید (EB) وجود ندارند؛ (۱، ۰): تنها EB موجود است؛ (۰، ۱): تنها DNA موجود است؛ (۱، ۱): EB و DNA هر دو وجود دارند. در همه موارد نقاط کربنی به محلول اضافه می‌شود. (ب) ویژگی‌های طیفی مربوط به چهار ترکیب مختلف ورودی. پیک ۵۸۵ نانومتر فقط با ورودی (۱، ۱) مشاهده می‌شود و مربوط به FRET از نقاط کربنی به EB است. در تمام موارد دیگر نشر نقطه کربنی در ۴۶۵ نانومتر مشاهده می‌شود. (ج) جدول منطقی بر اساس طیف‌های نشری فلورسانس. (د) عملکردهای منطقی AND (سمت چپ) و NAND (سمت راست) [۱۰].

عملکرد منطقی در سیستم DNA-نقطه کربنی در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. شکل ۴-۱۲ الف حالت اتصال نقاط کربنی به شیار اصلی و ورودی‌های مختلف موجود را نشان می‌دهد. دو ورودی شامل رشته‌ی DNA (یک الیگونوکلوئید طبیعی حاوی تعداد زیادی جفت GC) و اتیدیم برومید، EB (یک گونه‌ی فلورسنت متداول که به شیار کوچک بین دو رشته DNA متصل می‌شود) هستند. نکته مهم این است که در این آزمایش تحریک در طول موج ۴۰۰ نانومتر انجام شده است. این طول موج تنها سبب تحریک نقاط کربنی (و نشر در ۴۶۵ نانومتر) می‌شود. خروجی‌های مختلف در شکل ۴-۱۲ ب مشخص شده است. پیک ۵۸۵ نانومتر تنها زمانی ظاهر می‌شود که هر دو ورودی (یعنی DNA و EB) حاضر باشند. این امر ناشی از انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET) از نقاط کربنی به EB است. بر این اساس، سیگنال نشر فلورسانس در ۵۸۵ نانومتر مربوط به عملکرد منطقی AND است. این عملکرد زمانی حاصل می‌شود که دو رویداد ورودی حاضر

هستند. به‌طور مشابه، پیک فلورسانس در ۴۶۵ نانومتر (مربوط به نشر نقاط کربنی بدلیل تحریک در ۴۰۰ نانومتر) نشانگر عملکرد منطقی NAND (یعنی بدون خروجی) است. این عملکرد مربوط به وضعیتی است که دو ورودی به‌طور همزمان غایب هستند.

طبیعتاً سازگاری زیستی از مه‌ترین ویژگی‌های نقاط کربنی در کاربردهای زیستی است. با این حال، برخی پژوهشگران نشان داده‌اند که نقاط کربنی می‌توانند به‌عنوان عوامل سمی گزینش‌پذیر نسبت به سلول‌های سرطانی عمل کنند. اچ. تی. چانگ و همکارانش در دانشگاه ملی تایوان نشان دادند که نقاط کربنی که از عصاره زنجبیل (به‌عنوان منبع کربن) تهیه شده‌اند، بر سلول‌های کبدی کارسینوم هپاتوسلولار^۱ انسان (HepG2) اثر سمیتی قابل توجهی دارند [۱۱]. همان‌طور که در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است، سمیت این نقاط کربنی بسیار گزینشی است. زیرا انواع دیگر سلول (حتی انواع دیگر سلول‌های سرطانی) بعد از اضافه کردن نقاط کربنی، زنده و تخریب نیافته باقی می‌مانند. این نتیجه ناشی از جذب قابل توجه نقاط کربنی توسط سلول‌های HepG2 است. (احتمالاً دلیل آن وجود ترکیبات خاص حاصل از زنجبیل است که بر روی سطح نقاط کربنی قرار گرفته‌اند.) ورود نقاط کربنی به درون سلول‌های HepG2 با افزایش سطح گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) سبب مرگ سلولی می‌شود. این محققان قابلیت نقاط کربنی در کاهش قابل توجه اندازه‌ی تومورهای واقعی در موش‌ها را نیز به اثبات رسانیده‌اند.



شکل ۴-۱۳: از بین بردن سلول‌های سرطانی با استفاده از نقاط کربنی تولید شده از زنجبیل. پایداری نوارهای سلولی مختلف بعد از ۲۴ ساعت مجاورت با نقاط کربنی. اثر سمیتی قابل توجهی در برابر سلول‌های HepG2 مشاهده می‌شود [۱۱].

۱. سلول‌های کبدی کارسینوم هپاتوسلولار از رایج‌ترین انواع اولیه سرطان کبد هستند. (م)

1. R.M. Shereema, T.V. Sruthi, V.B.S. Kumar, T.P. Rao, S.S. Shankar, *Biochemistry* 54, 6352–6356 (2015)
2. C. Liu, P. Zhang, X. Zhai, F. Tian, W. Li, J. Yang, Y. Liu, H. Wang, W. Wang, W. Liu, Nano-carrier for gene delivery and bioimaging based on carbon dots with PEI-passivation enhanced fluorescence. *Biomaterials* 33, 3604–3613 (2012)
3. H. Ding, F. Du, P. Liu, Z. Chen, J. Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 6889–6897 (2015)
4. Q. Wang, C. Zhang, G. Shen, H. Liu, H. Fu, D. Cui, Fluorescent carbon dots as an efficient siRNA nanocarrier for its interference therapy in gastric cancer cells. *J Nanobiotechnol.* 12, 58 (2014)
5. J. Xu, F. Zeng, H. Wu, C. Hu, C. Yu, S. Wu, Preparation of a mitochondria-targeted and NO-releasing nanoplatform and its enhanced pro-apoptotic effect on cancer cells. *Small* 10, 3750–3760 (2014)
6. Q. Wang, X. Huang, Y. Long, X. Wang, H. Zhang, R. Zhu, L. Liang, P. Teng, H. Zheng, *Carbon* 59, 192–199 (2013)
7. A.S. Krishna, C. Radhakumary, M. Antony, K. Sreenivasan, *J. Mater. Chem. B* 2, 8626–8632 (2014)
8. J. Ge, M. Lan, B. Zhou, W. Liu, L. Guo, H. Wang, Q. Jia, G. Niu, X. Huang, H. Zhou, X. Meng, P. Wang, C.-S. Lee, W. Zhang, X. Han, *Nat. Commun.* 5 (2014)
9. L. Hui, J. Huang, G. Chen, Y. Zhu, L. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 20–25 (2016)
10. L. Feng, A. Zhao, J. Ren, X. Qu, Lighting up left-handed Z-DNA: photoluminescent carbon dots induce DNA B to Z transition and perform DNA logic operations. *Nucleic Acids Res.* 41, 7987–7996 (2013)
11. C.-L. Li, C.-M. Ou, C.-C. Huang, W.-C. Wu, Y.-P. Chen, T.-E. Lin, L.-C. Ho, C.-W. Wang, C.-C. Shih, H.-C. Zhou, Y.-C. Lee, W.-F. Tzeng, T.-J. Chiou, S.-T. Chu, J. Cang, H.-T. Chang, *J. Mater. Chem. B* 2, 4564 (2014)
12. B. Das et al., *J. Mater. Chem. B* 2, 6839 (2014)
13. J. Wang et al., Carbon nanodots featuring efficient FRET for two-photon photodynamic cancertherapy with a low fs laser power density. *Biomaterials* 35, 9372–9381 (2014)

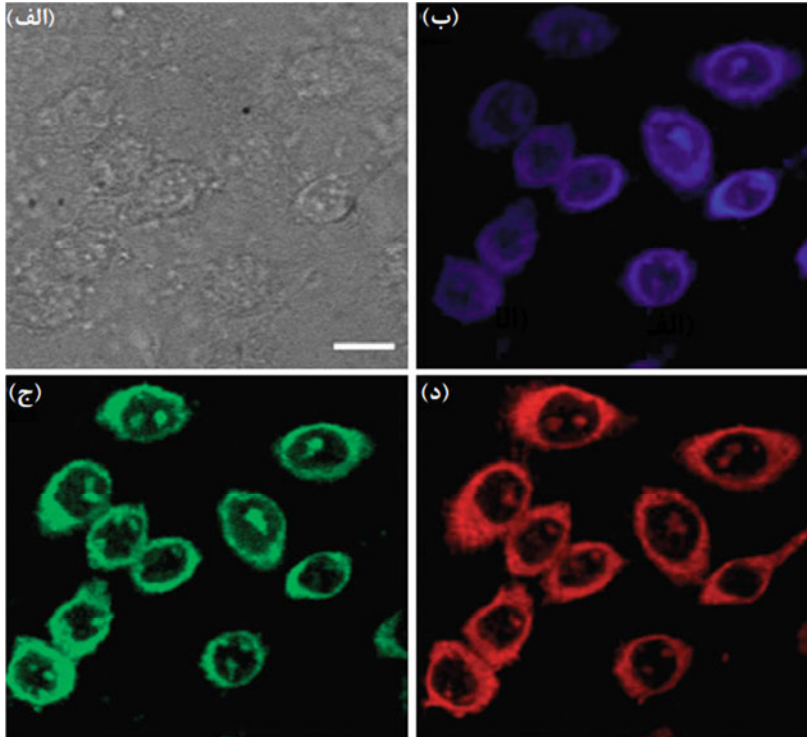
فصل پنجم

کاربرد نقاط کربنی در تصویربرداری زیستی

نقاط کربنی همانند اقوام نانوذره‌ای معدنی‌شان، نقاط کوانتومی نیمه‌هادی، به‌عنوان ابزارهای مناسبی برای تصویربرداری زیستی، به‌ویژه تصویربرداری سلولی شناخته شده‌اند. به‌دلیل ویژگی‌های نوری منحصربه‌فرد نقاط کربنی، امیدواری برای استفاده از آن‌ها در تصویربرداری افزایش یافته است. خصوصاً آن که نقاط کربنی را می‌توان به شکلی طراحی کرد که دارای لومینسانس درخشان باشند (و بهره کوانتومی بالا نشان دهند). نکته مهم این است که خواص نوری وابسته به تحریک در بسیاری از سیستم‌های نقاط کربنی، انتخاب از میان طول‌موج تحریک مختلف در آزمایش‌های میکروسکوپی فلورسانس را امکان‌پذیر می‌کند. نقاط کربنی برای تصویربرداری زیستی (و دیگر کاربردهای زیستی که پیش از این شرح داده شد) در مقایسه با نقاط کوانتومی مزیت‌های قابل توجهی دارند. نقاط کربنی اغلب از منابع طبیعی کربن سنتز می‌شوند. بنابراین در مقایسه با نقاط کوانتومی معدنی عموماً زیست‌سازگارتر هستند و سمیت کم‌تری دارند. در واقع، واحدهای سازنده‌ی گوناگون و روش‌های متنوع سنتز نقاط کربنی، آن‌ها را به یک زیرساخت تصویربرداری زیستی ارزان‌قیمت تبدیل می‌کند. علاوه بر این، نقاط کربنی به واسطه‌ی چهارچوب کربنی خود مستعد روش‌های عامل‌دار کردن ساده و متعددی هستند. بنابراین استقرار مؤلفه‌های تشخیصی مختلف بر سطح نقاط کربنی برای هدف‌گیری زیستی و سلولی به‌راحتی امکان‌پذیر است. این موضوع در نمونه‌هایی از کاربردهای نقاط کربنی در تصویربرداری زیستی که در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرد، روشن‌تر می‌شود.

شکل ۵-۱ کاربرد نقاط کربنی برای تصویربرداری رنگی معمولی از سلول را نشان می‌دهد. در این آزمایش، نشان‌دار کردن سلول با استفاده از نقاط کربنی دوگانه‌دوست انجام شده است [۱]. (نقاط

کربنی دوگانه دوست حاوی زنجیره هیدروکربنی طولانی هستند و به صورت کوالانسی به هسته‌های گرافیتی متصل می‌شوند.

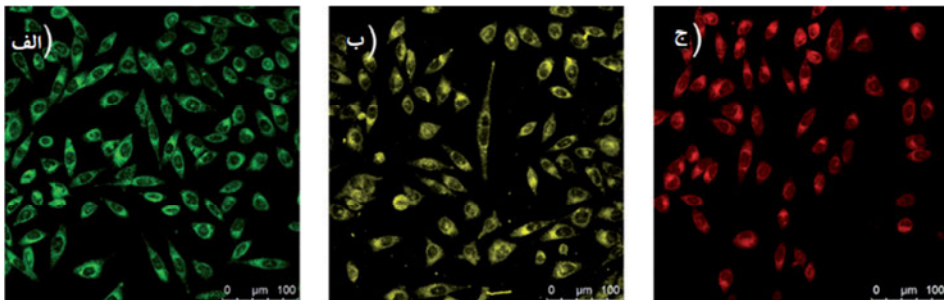


شکل ۱-۵: تصویربرداری سلولی با استفاده از نقاط کربنی دوگانه دوست. تصویر زمینه روشن (الف) و تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم کانون از سلول‌های CHO. این سلول‌ها در مجاورت نقاط کربنی دوگانه دوستی قرار گرفته‌اند که در وزیکول‌های یونی لاملاز کوچک فسفولیپیدی جاسازی شده‌اند. تصاویر (ب-د) با طول‌موج‌های تحریک و فیلترهای نشر مختلف تهیه شده‌اند: (ب) تحریک ۴۰۵ نانومتر، فیلتر نشر ۵۲۵/۳۰ نانومتر؛ (ج) تحریک در ۴۸۸ نانومتر، فیلتر نشر ۵۲۵/۳۰ نانومتر؛ (د) تحریک در ۵۶۱ نانومتر، نشر ۶۴۱/۴۰ نانومتر. نوار مقیاس ۱۰ میکرومتر است [۱].

نقاط کربنی دوگانه دوست می‌توانند به راحتی در وزیکول‌های لیپیدی جاسازی و (احتمالاً از یک مسیر اندوسیتیک^۱) به داخل سلول هدایت شوند. تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم کانون در شکل ۱-۵، جذب مؤثر نقاط کربنی توسط سلول و توزیع یکنواخت آن‌ها در محیط سلولی، اعم از

سیتوزول و هستک‌ها^۱ را تأیید می‌کنند. همچنین، تصاویر میکروسکوپ فلورسانس در شکل ۵-۱ قابلیت ارزنده‌ی نقاط کربنی برای کاربرد در تصویربرداری رنگی را نشان می‌دهد. در واقع، با استفاده از طول موج‌های مختلف تحریک/نشر می‌توان تصاویری تهیه کرد که ویژگی‌های متفاوتی از سلول‌ها را نشان دهند. علاوه بر این، ظاهر سالم سلول‌ها و عملکرد بدون اختلال آن‌ها نشان می‌دهد که نشان‌دار کردن با نقاط کربنی اثر نامطلوبی بر ادامه حیات سلول ندارد [۱].

نقاط کربنی آبدوست (و نه دوگانه‌دوست) توسط برخی سلول‌ها جذب می‌شوند. بنابراین استفاده از آن‌ها برای رنگ‌آمیزی سلول‌ها امکان‌پذیر است. نقاط کربنی مورد استفاده در اغلب کاربردهای تصویربرداری زیستی که تا کنون گزارش شده است، از نوع محلول در آب هستند. شکل ۵-۲ تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم‌کانون از سلول‌های مخاطی را نشان می‌دهد. این سلول‌ها در مجاورت سه نوع از نقاط کربنی قرار گرفته‌اند که از سه پیش‌ماده مختلف (ارتو، متا و پارا فنیلین‌دی‌آمین) ساخته شده‌اند. هر نوع از نقاط کربنی طول‌موج نشری متفاوتی (یعنی رنگ متمایزی) را از خود نشان می‌دهد [۲]. این نقاط کربنی محلول در آب، درخشان و تک رنگ، که توسط اچ. لی و همکارانش در مؤسسه فناوری و مهندسی مواد نینگوبا در چین تهیه شده‌اند، وارد سلول می‌شوند و به‌طور عمده در سیتوزول استقرار می‌یابند (شکل ۵-۲).

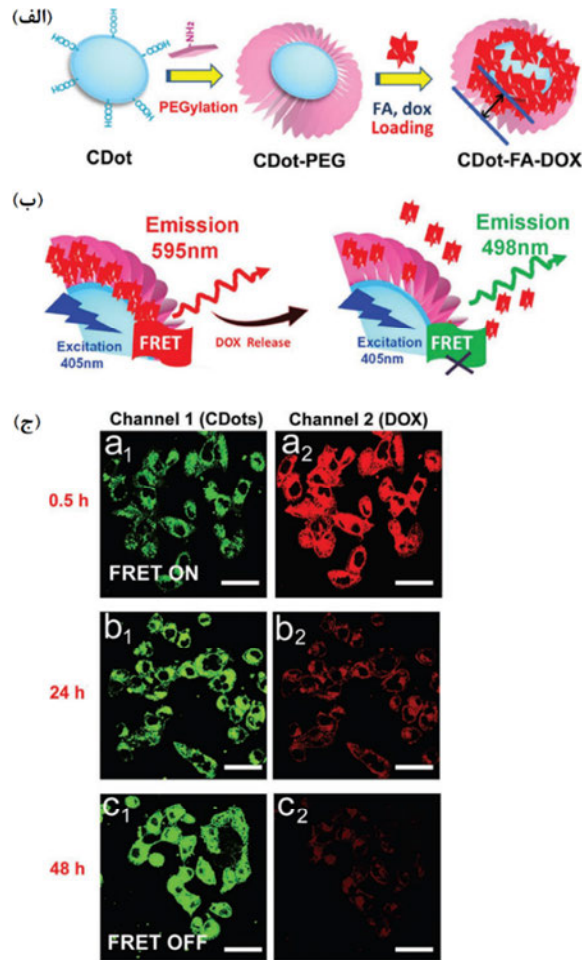


شکل ۵-۲: نشان‌دار کردن سلول با نقاط کربنی تک‌رنگ. تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم‌کانون (تحریک در ۴۰۵ نانومتر) از سلول‌های MCF-7 که در مجاورت نقاط کربنی تهیه شده از متا (الف)، ارتو (ب) و پارا (ج) فنیلین‌دی‌آمین قرار گرفته‌اند. هر نوع از نقاط کربنی استفاده شده برای نشان‌دار کردن، یک پیک نشری (رنگ) فلورسانس متمایز را فراهم می‌کند [۲].

۱. هستک به ارگان‌های داخل هسته‌ای در سلول‌های یوکاریوتی اطلاق می‌شود. (م)

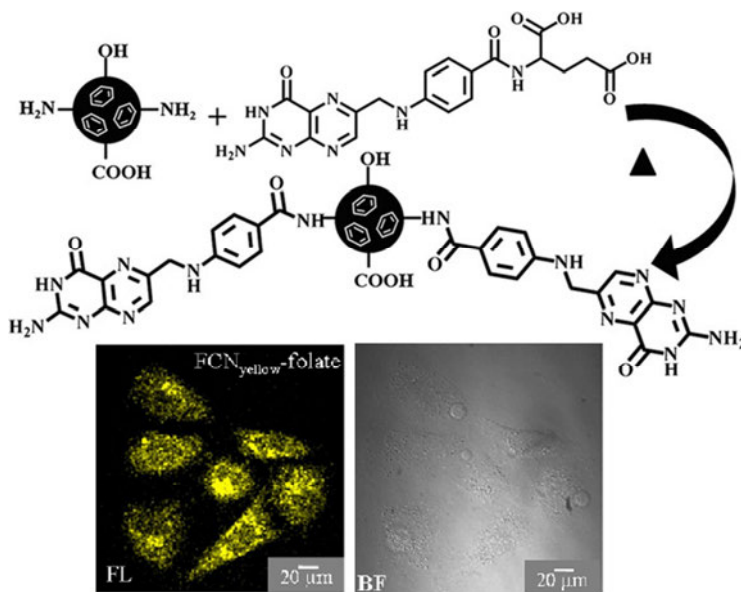
اگرچه در اغلب آزمایشات تصویربرداری با استفاده از نقاط کربنی، روش‌های مرسوم تحریک نقاط کربنی و ثبت نشر فلورسانس آن‌ها به کار گرفته شده‌اند، استراتژی‌های تصویربرداری ابتکاری دیگری نیز گزارش شده است که در آن‌ها از پدیده‌های فلورسانسی مانند انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET) استفاده شده است. جی. ژنگ و همکارانش در دانشگاه فودان چین، یک روش تصویربرداری مبتنی بر FRET را ابداع کرده‌اند که در آن نقاط کربنی به‌عنوان دهنده‌ی انرژی عمل می‌کند و یک ترکیب دارویی (دوکسوروبیسین، DOX، یک معرف مهم ضدسرطان)، پذیرنده‌ی انرژی است [۳]. نکته‌ی قابل توجه آن است که این آزمایش هم رؤیت میکروسکوپی اهداف سلولی را ممکن می‌کند و هم پیگیری توزیع و تحویل دارو را امکان‌پذیر می‌سازد. همان‌طور که در شکل ۵-۳ نشان داده شده است، این سیستم مولکولی شامل یک نقطه کربنی پوشیده شده با پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) (یک ماده خنثای زیستی) است که مولکول‌های DOX به سطح آن متصل شده‌اند. برای تصویربرداری میکروسکوپی، نقاط کربنی با استفاده از نور مرئی تحریک می‌شوند. این امر موجب FRET به مولکول‌های DOX می‌شود. سپس با نشر نور سبز توسط آن‌ها، تصویر ایجاد می‌شود. این روش تصویربرداری مبتنی بر FRET برای پایش انتشار مولکول‌های دارو در سلول‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. آزمایشات میکروسکوپی وابسته به زمان در شکل ۵-۳ ج فروپاشی تدریجی سیگنال‌های فلورسانس DOX به‌دلیل انتشار آن درون سلول‌ها را به‌خوبی نشان می‌دهد.

استقرار مؤلفه‌های تشخیصی مناسب بر سطح نقاط کربنی موجب تسهیل ردیابی سلول‌ها می‌شود و تصویربرداری کارآمد را امکان‌پذیر می‌کند. وجود مسیرهای مختلف برای مشتق‌سازی شیمیایی نقاط کربنی، عامل‌دار کردن سطح آن‌ها با المانهای تشخیصی را تسهیل می‌کند. علاوه بر این، در بسیاری از موارد المانهای تشخیصی در واقع بخشی از منابع کربن (یعنی واکنش دهنده‌ها) در سنتز نقطه کربنی را تشکیل می‌دهند. بنابراین بعد از سنتز نیازی به فرآیند جدیدی برای اتصال گروه عاملی به سطح نقاط کربنی نیست. (این رویکرد ممکن است عجیب به نظر برسد؛ زیرا اساساً در فرآیند کربن‌دار کردن هیدروترمال، مولکول‌های کربن‌دار به هسته‌های گرافیتی نقاط کربنی تبدیل می‌شوند.) اجزای مستقر در سطح هسته‌ی کربنی در بسیاری از موارد هویت شیمیایی و ساختاری خود را حفظ می‌کنند. این امر استفاده از آن‌ها برای اتصال به اهداف سلولی و بافتی را امکان‌پذیر می‌سازد. نمونه‌هایی از هر دو استراتژی (سنتز یک مرحله‌ای و دومرحله‌ای نقاط کربنی عامل‌دار) در ادامه ارائه شده است.



شکل ۳-۵: استفاده از نقاط کربنی برای تصویربرداری از تحویل و توزیع دارو در سلول. (الف) طرح ترکیب نقاط کربنی و دوکسوروبیسین (DOX). پلی اتیلن گلیکول (PEG) و اسید فولیک (FA) به عنوان لایه‌ی پوششی به ترتیب برای افزایش سازگاری زیستی و ردیابی سلول‌های سرطانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به وجود فاصله کوچک بین سطح نقاط کربنی و مولکول DOX توجه کنید. این فاصله برای تسهیل انتقال انرژی از نقاط کربنی ضروری است. (ب) پدیده‌های لومینسانس در سیستم: قبل از انتشار DOX، انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET) بین نقاط کربنی و مولکول‌های DOX متصل به آن‌ها اتفاق می‌افتد. این پدیده منجر به تابش لومینسانس در ۵۹۵ نانومتر (نشر DOX) می‌شود. اما هنگامی که محموله DOX آزاد می‌شود، لومینسانس مشاهده شده ناشی از نقاط کربنی (۴۹۸ نانومتر) است. (ج) تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم‌کانون از سلول‌های HeLa تحت درمان با کامپوزیت نقاط کربنی-DOX. با گذشت زمان، فلورسانس DOX کاهش و به‌طور هم‌زمان فلورسانس نقاط کربنی افزایش می‌یابد [۳].

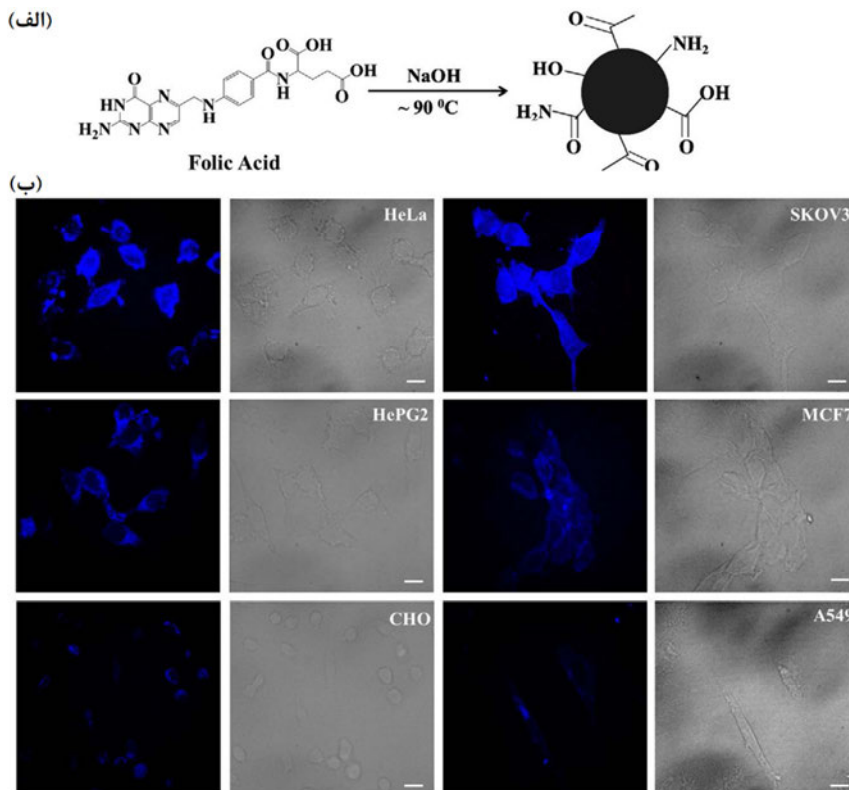
ردیابی سلول‌های سرطانی با استفاده از نقاط کربنی که اسید فولیک به‌عنوان المان تشخیصی بر سطح آن‌ها نشانده شده است، موفقیتی چشم‌گیر است. وجود مقادیر غیرمعمولی از گیرنده‌ی فولات بر سطح بسیاری از انواع سلول‌های سرطانی به اثبات رسیده است. از این رو اسید فولیک معرف مفیدی برای ردیابی این سلول‌ها است. در واقع، عامل‌دار کردن ترکیبات درمانی و نانوذرات با اسید فولیک، روش مفیدی برای هدفگیری سلول‌های سرطانی است. استراتژی نشان داده شده در شکل ۴-۵ شامل سنتز نقاط کربنی، اتصال اسید فولیک به سطح آن‌ها و نهایتاً کاربرد این نانوذرات برای نشان‌دار کردن سلول‌های سرطانی است [۴]. عامل‌دار کردن نقاط کربنی با اسید فولیک ردیابی و تصویربرداری میکروسکوپ فلورسانس از سلول‌های سرطانی خاص (مانند سلول‌های HeLa، شکل ۴-۵ب) را امکان‌پذیر ساخته است.



شکل ۴-۵: تصویربرداری از سلول سرطانی با نقاط کربنی عامل‌دار شده با اسید فولیک. بالا: طرحی از روش تهیه: اسید فولیک با پیوند کوالانسی به نقاط کربنی سنتز شده متصل می‌شود. پائین: تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم‌کانون (چپ) و زمینه روشن (راست) از سلول‌های HeLa که در مجاورت نقاط کربنی زرد (نانوذرات کربنی فلورسنت، FCN) دارای گروه عاملی اسید فولیک قرار گرفته‌اند.

آزمایشی که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، ردیابی سلول‌های سرطانی با استفاده از نقاط کربنی را نشان می‌دهد. پژوهشگران پس از سنتز این نقاط کربنی، بر روی آن‌ها اسید

فولیک نشانده‌اند. می‌توان چنین نقاط کربنی را مستقیماً از اسید فولیک (به‌عنوان منبع کربن) تهیه کرد. به این ترتیب، پس از سنتز نیاز به فرآیند اضافی عامل‌دار کردن سطح مرتفع می‌شود.



شکل ۵-۵: تصویربرداری سلول سرطانی با استفاده از نقاط کربنی تهیه شده از اسید فولیک. (الف) طرح سنتز: فرآیند تشکیل تک‌مرحله‌ای نقاط کربنی از اسید فولیک. (ب) تصاویر فلورسانس هم‌کانون (تحریک در ۴۰۵ نانومتر، چپ) و تصاویر زمینه روشن (راست) از سلول‌های مختلفی که در مجاورت نقاط کربنی فولات‌دار قرار گرفته‌اند. بین میزان گیرنده فولات در سطوح مختلف سلول و نشانه‌گذاری فلورسانس با نقاط کربنی ارتباط معناداری وجود دارد [۵].

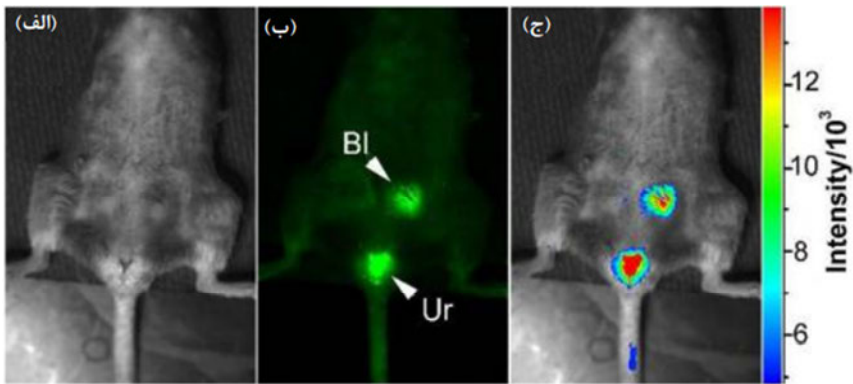
شکل ۵-۵ نشان می‌دهد که نقاط کربنی که با یک روش ساده و یک‌مرحله‌ای عمل‌آوری هیدروترمال از اسید فولیک سنتز می‌شوند، به‌واسطه‌ی حضور واحدهای فولات بر سطح خود ابزار مؤثری برای تصویربرداری از سلول‌های سرطانی هستند [۵]. این نقاط کربنی، گزینش‌پذیری سلولی واضحی نشان می‌دهند. البته این ویژگی به میزان نسبی گیرنده‌های فولات در سطح سلول بستگی دارد (شکل ۵-۵ب). به این ترتیب سلول‌هایی که در سطح

خود مقادیر زیادی گیرنده فولات دارند، به راحتی در تصویربرداری میکروسکوپی فلورسانس قابل تشخیص هستند. نکته مهم آن است که گستره‌ی نشانه گذاری فلورسانس سلول‌های سرطانی را می‌توان با افزودن اسید فولیک آزاد به سلول‌ها (آزمون رقابت) تغییر داد. به این ترتیب شناسایی آگونیست/آنتاگونیست‌های^۱ گیرنده‌ی فولات امکان‌پذیر می‌شود. از آن چه گفته شد، پتانسیل نقاط کربنی برای کاربرد به‌عنوان زیرساختی برای توسعه‌ی داروها آشکار می‌شود. از آن جا که مشتقات فولیک اسید نقاط کربنی سمی نیستند، به‌کارگیری آن‌ها در تصویربرداری زیستی و تشخیص سرطان امکان‌پذیر است.

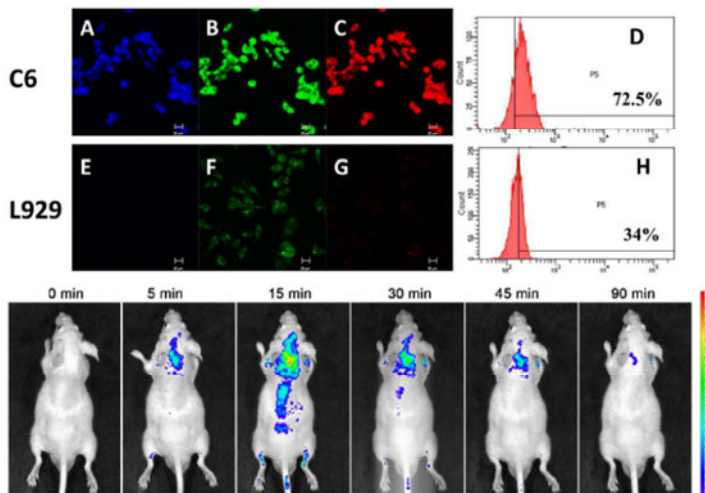
زیست‌سازگاری نقاط کربنی شرط اولیه برای استفاده از آن‌ها به‌عنوان معرف‌های تصویربرداری زیستی است. نقاط کربنی می‌توانند در محیط‌های زیستی مانند بافت‌ها و اعضای بدن روشنایی فلورسانس خود را برای مدت زمان نسبتاً طولانی حفظ کنند. علاوه بر این، در برخی موارد، نقاط کربنی، فلورسانس قوی با طول‌موج بلندتر (قرمز) منتشر می‌کنند. جذب ناچیز این طول‌موج‌ها توسط بافت‌های انسانی، کارایی چنین نانوذراتی را در تصویربرداری افزایش می‌دهد. خواص فوتوفیزیکی مطلوب، به‌همراه سازگاری زیستی و سمیت کم، نقاط کربنی را به ترکیبات مناسبی برای تصویربرداری در محیط طبیعی تبدیل می‌کند. شکل ۵-۶ یک مطالعه‌ی بنیادی در مورد به‌کارگیری نقاط کربنی برای تصویربرداری در محیط طبیعی را نشان می‌دهد. در این پژوهش، وای. پی. سان و همکارانش در دانشگاه کلمسون، ایالات متحده، نوعی از نقاط کربنی محلول در آب را تهیه و با تزریق زیرجلدی از آن‌ها برای تصویربرداری درون‌بافتی در موش‌ها استفاده کردند [۶]. تصویربرداری از اندامها با استفاده از طول‌موج‌های مختلف تحریک/نشر این نقاط کربنی امکان‌پذیر است. (در این آزمایش هم فلورسانس سبز و هم فلورسانس قرمز مورد بررسی قرار گرفته‌اند.) از لحاظ عملی نکته قابل توجه این است که نشر نقاط کربنی حتی تا چند ساعت پس از تزریق، از بین نرفت. این امر مزیت استفاده از نقاط کربنی در کاربردهای تشخیصی را نشان می‌دهد.

نمونه‌ای از کاربرد نقاط کربنی در تصویربرداری از سلول‌های سرطانی و تومورها در داخل و خارج از بدن در شکل ۵-۷ نشان داده شده است.

۱. آگونیست ماده‌ی شیمیایی است که با اتصال به گیرنده‌های سلول باعث پاسخ و واکنش آن سلول می‌شود. برخلاف آگونیست که باعث یک پاسخ و کنش در سلول می‌شود، آنتاگونیست با مسدود کردن محل اتصال، مانع از اتصال و عمل آگونیست می‌گردد. (م)



شکل ۵-۶: تصویربرداری فلورسانس در محیط بدن با استفاده از نقاط کربنی. سه ساعت پس از تزریق وریدی نقاط کربنی به موش، تصاویر ثبت شده‌اند. (الف) تصویر زمینه روشن (ب) تصویر فلورسانس (تحریک ۴۷۰ نانومتر) که بیانگر تجمع نقاط کربنی در مثانه (BI) و دستگاه ادراری (Ur) است. (ج) نقشه‌ی فلورسانس کدگذاری شده با رنگ که توزیع نقاط کربنی را نشان می‌دهد [۶].

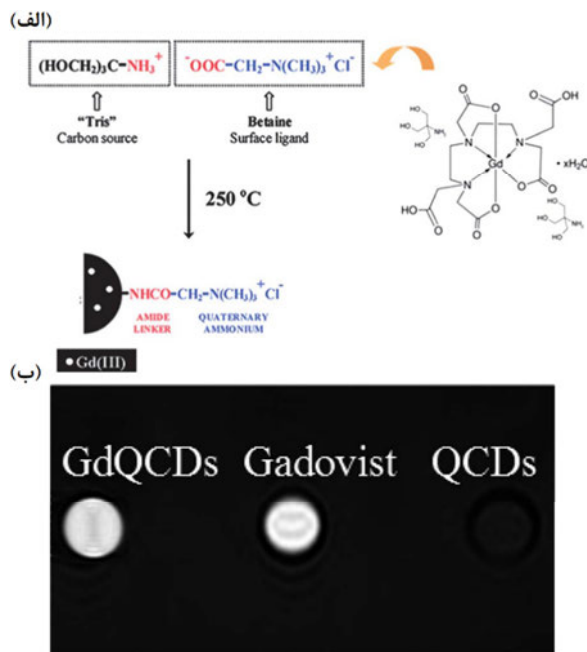


شکل ۵-۷: ردیابی سلول‌های سرطانی توسط نقاط کربنی ساخته شده از لیگاند‌های خاص در محیط آزمایشگاهی و داخل بدن. نقاط کربنی که از لیگاند‌های اسید آمینه سنتز شده‌اند، احتمالاً از طریق اتصال به آنتی‌ژن‌های افزایش یافته در سلول‌های سرطانی گلیوما، آن‌ها را ردیابی می‌کنند. ردیف بالا: آزمایش‌های تصویربرداری سلول [تحریک در ۴۰۵ نانومتر (E,A)، ۴۸۸ نانومتر (B,F)، ۵۵۵ نانومتر (C,G)] و پروفایل‌های فلوسایتومتری (H,D)، که بیانگر نشانه‌گذاری مؤثرتر سلول‌های سرطانی C6 در مقایسه با سلول‌های غیرسرطانی L929 است. ردیف پایین: تصاویر فلورسانس از بدن موش‌های مبتلا به گلیوم پس از تزریق وریدی نقاط کربنی؛ تصاویر مؤید تجمع نقاط کربنی در مغز و متعاقباً پاکسازی باقی قسمت‌ها است.

در این آزمایش، زد. سان و همکارانش در دانشگاه صنعتی پکن چین، از مخلوطی از D-گلوکز و L-آسپارتیک اسید نقاط کربنی سنتز کردند [۷]. این نقاط کربنی گزینش‌پذیری و جذب بالایی نسبت به سلول‌ها و تومورهای گلیوما نشان می‌دهند. احتمالاً جذب از طریق پیوند ویژه بین اجزای آسپارتیک اسید و گلوکز بر روی نقاط کربنی و انتگرین‌ها (پروتئین‌های چسبندگی سلولی) صورت می‌پذیرد. (مقدار انتگرین‌ها در سلول‌های گلیوما بیش از معمول است). نقاط کربنی که این محققان از سازنده‌های مجزا (D-گلوکز یا L-آسپارتیک اسید) یا مخلوط گلوکز و L-گلوتامیک اسید (یک اسید آمینه با شباهت ساختاری به آسپارتاتیک اسید) تهیه کردند، در ردیابی سلول‌های سرطانی کارآیی به مراتب کم‌تری از خود نشان دادند. این مشاهدات بیانگر عملکرد اختصاصی واحدهای ساختاری کربنی و حفظ آن پس از سنتز نقاط کربنی است. آزمایش خلاصه شده در شکل ۵-۷ (پایین) نشان می‌دهد که نقاط کربنی در مغز موش‌های مبتلا به گلیوما انباشته شده‌اند. این امر نشان دهنده‌ی آن است که نانوذرات کربنی می‌توانند به‌طور مؤثری از موانع فیزیولوژیکی، به‌ویژه سد خونی مغزی^۱ (BBB) عبور کنند. در مجموع، این مطالعه گزینش‌پذیری و قابلیت نقاط کربنی در تصویربرداری را در شرایط آزمایشگاهی و در داخل بدن نشان می‌دهد. چنین نقاط کربنی به‌سادگی از واحدهای مولکولی‌ای که خود از اجزاء گیرنده‌های سلولی خاص هستند، ساخته می‌شوند.

سیستم‌های حاوی نقاط کربنی که به سایر ادوات تصویربرداری متصل شده‌اند، در مطالعات متعددی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به‌عنوان مثال، شکل ۵-۸ طرحی از تهیه‌ی کامپوزیت نقاط کربنی-یون گادولینیم را نشان می‌دهد. گادولینیم یک عامل کنتراست تصویر است. این معرف به‌طور معمول در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۲ (MRI) مورد استفاده قرار می‌گیرد و در کاهش زمان آسایش (T1) پروتون‌های آب (و بنابراین تقویت سیگنال رزونانس مغناطیسی آن‌ها به دلیل افزایش تعداد اسکن‌های ممکن) مؤثر است. ر. زبوریل و همکارانش در دانشگاه پالاکی، جمهوری چک، با پیرولیز مخلوطی از ماده‌ی اولیه‌ی کربنی، لیگاندی با بار مثبت سطحی و یک کمپلکس با بار منفی حاوی Gd^{3+} ، کامپوزیت نقاط کربنی-Gd تهیه کردند [۸]. به نظر می‌رسد که طی فرآیند تهیه، یون‌های Gd^{3+} در داخل شبکه نقاط کربنی محبوس شده‌اند. به این ترتیب، کمپلکس حاصل علاوه بر خواص تصویربرداری فلورسانس نقاط کربنی، دارای قابلیت‌های مربوط به یون گادولینیم در MRI نیز هست.

1. blood-brain barrier (BBB)
2. magnetic resonance imaging



شکل ۵-۸: تصویربرداری ارتوگنال با استفاده از کامپوزیت‌های نقاط کربنی. کامپوزیت نقاط کربنی-یون گادولینیم در هر دو نوع تصویربرداری فلورسانس و رزونانس مغناطیسی قابل استفاده است. (الف) طرح سنتز نشان‌دهنده‌ی پیرولیز مخلوط حاوی ماده‌ی اولیه‌ی کربنی، لیگاند مثبت و کمپلکس Gd^{3+} است. یون‌های گادولینیم در شبکه‌ی نقاط کربنی جاسازی شده‌اند. (ب) تصاویر رزونانس مغناطیسی (MRI) با وزن‌دهی T1 نشان‌دهنده‌ی روشنایی قابل توجه کامپوزیت‌های نقاط کربنی-گادولینیم است که قابل مقایسه با گادوویست (یک معرف کنتراست تجاری مورد استفاده در MRI) است. در مورد نقاط کربنی که حاوی Gd^{3+} نیستند، هیچ‌گونه بهبودی در کنتراست MRI حاصل نمی‌شود.

منابع

1. S. Nandi, R. Malishev, K. Parambath Kootery, Y. Mirsky, S. Kolusheva, R. Jelinek, Chem. Commun. 50, 10299–10302 (2014)
2. K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, H. Lin, Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. Angew. Chem. Int. Ed. 54, 5360–5363 (2015)
3. J. Tang, B. Kong, H. Wu, M. Xu, Y. Wang, Y. Wang, D. Zhao, G. Zheng, Carbon nanodots featuring efficient FRET for real-time monitoring of drug delivery and two-photon imaging. Adv. Mater. 25, 6569–6574 (2013)
4. S.K. Bhunia, A. Saha, A.R. Maity, S.C. Ray, N.R. Jana, Sci. Rep. 3, 1473 (2013)
5. S.K. Bhunia, A.R. Maity, S. Nandi, D. Stepensky, R. Jelinek, ChemBioChem 17,

- 614–619 (2016)
6. S.-T. Yang, L. Cao, P.G. Luo, F. Lu, X. Wang, H. Wang, M.J. Meziani, Y. Liu, G. Qi, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11308–11309 (2009)
 7. M. Zheng, S. Ruan, S. Liu, T. Sun, D. Qu, H. Zhao, Z. Xie, H. Gao, X. Jing, Z. Sun, *ACS Nano* (2015)
 8. A.B. Bourlinos, A. Bakandritsos, A. Kouloumpis, D. Gournis, M. Krysmann, E.P. Giannelis, K. Polakova, K. Safarova, K. Hola, R. Zboril, *J. Mater. Chem.* 22, 23327–23330(2012)

فصل ششم

نقاط کربنی در کاربردهای مربوط به حسگرها

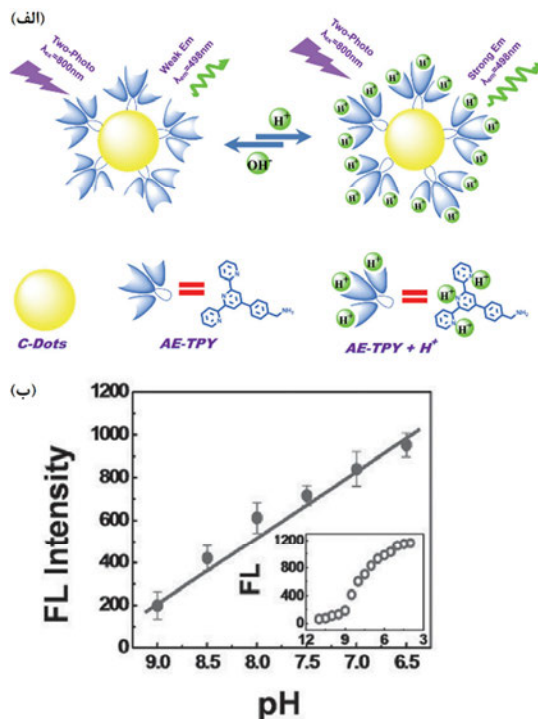
خواص فوتولومینسانس^۱ (PL) نقاط کربنی دانش‌مندان را به استفاده از آن‌ها در دنیای حسگرها امیدوار کرده است. کاربرد نقاط کربنی در سنسجش شیمیایی و زیستی با کسب دانش کافی در مورد فرآیندهای مربوط به سیستم‌های فلورسنت مانند انتقال انرژی، خاموشی فلورسانس و حساسیت طیف‌های فلورسانس به محیط مولکولی امکان‌پذیر است. در حقیقت، از همان ابتدای مسیر تهیه نقاط کربنی، توسعه‌ی کاربردهای آن‌ها در حوزه‌ی حسگرها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. تا کنون روش‌های متعددی برای سنسجش گونه‌های مختلف مولکولی با استفاده از نقاط کربنی گزارش شده است. نمونه‌هایی از این دسته حسگرها در این فصل مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. (برای کسب اطلاعات و تحلیل‌های دقیق‌تر، خواننده به منابع مورد استفاده در بخش مقدمه ارجاع داده می‌شود.) در این فصل حسگرهای زیستی و حسگرهای شیمیایی مبتنی بر نقاط کربنی به‌طور جداگانه مورد بحث قرار می‌گیرند. اگرچه در مبانی حسگرهای زیستی و شیمیایی برخی همپوشانی‌ها وجود دارد، اما به‌دلیل گستردگی علمی و فنی، می‌توان این دو حوزه‌ی کاربردی را از هم تفکیک کرد.

۶-۱ نقاط کربنی در سنسجش زیستی

بسیاری از خواص نقاط کربنی که آن‌ها را در کاربردهای زیستی جالب توجه می‌کند، در سودمندی آن‌ها به‌عنوان زیرساختی برای سنسجش نیز نقش ارزنده دارد. خصوصاً، سازگاری زیستی نقاط کربنی لطف کاربرد آن‌ها را در سنسجش زیستی، به‌ویژه در محیط زیستی دوچندان کرده است. بر این اساس، نقاط کربنی به‌عنوان گزینه‌های نویدبخشی برای استفاده در سنسجش زیستی پیشنهاد

1. photoluminescence (PL)

شده‌اند. استراتژی‌های ساده‌ی ارائه شده برای سنتز و عامل‌دار کردن نقاط کربنی، استقرار واحدهای عاملی متنوعی که نقش المانهای تشخیص در حسگرها را بر عهده دارند، تسهیل می‌کند. در فصل پنجم گزارش‌های متعددی مبنی بر استفاده از نقاط کربنی در تشخیص زیست‌مولکولی و تصویربرداری زیستی مورد بررسی قرار گرفت. در این فصل با نگاهی دقیقتر، به کاربردهای نقاط کربنی در زمینه‌ی سنجش زیستی پرداخته خواهد شد.



شکل ۶-۱: سنجش pH توسط نقاط کربنی عامل‌دار. (الف) ساختار نقاط کربنی: اتصال کوالانسی یک مولکول گیرنده‌ی حساس به pH (آمینومتیل‌فنیل‌تریپیریدین، AE-TPY) به سطح نقاط کربنی. (احتمالاً، جذب پروتون توسط واحدهای TPY، با تغییر حالت‌های انرژی سطح نقاط کربنی منجر به تغییر شدت نشر فلورسانس می‌شود.) (ب) وابستگی شدت فلورسانس نقاط کربنی به pH محلول در محدوده فیزیولوژیکی و بازه‌ی کامل pH (نمودار کوچک گوشه شکل). تحریک در ۴۹۸ نانومتر صورت گرفته است [۱].

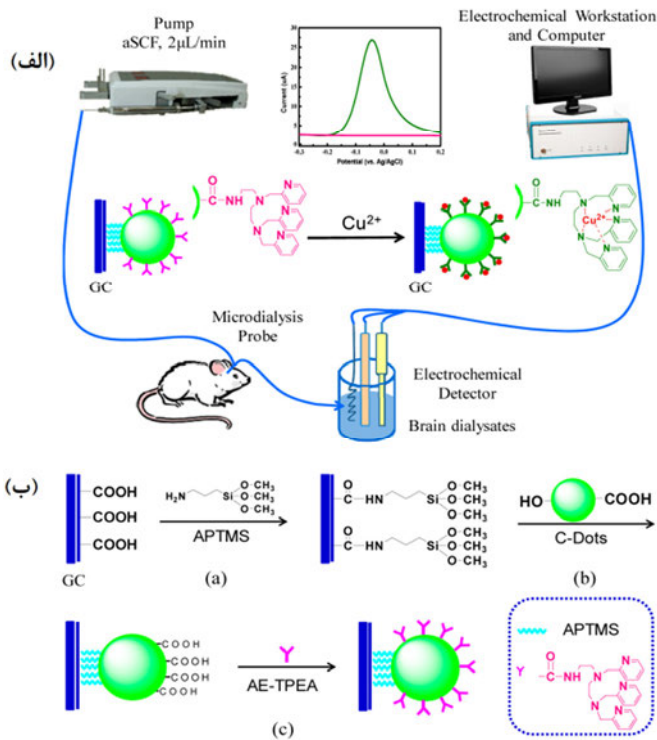
مبنای بسیاری از کاربردها و مکانیزم‌های سنجش زیستی با استفاده از نقاط کربنی، تغییرات فضای اطراف سطح نقاط و تأثیر آن بر حالت‌های انرژی سطح و نشر فلورسانس (شدت و جابه‌جایی) است. شکل ۶-۱ مثالی از تغییرات شدت نشر فلورسانس یک سیستم نقطه کربنی به‌دلیل حضور

یک آنالیت خاص را نشان می‌دهد. نقاط کربنی که توسط وای. تیان و همکارانش در دانشگاه تونگجی چین سنتز شده‌اند، حساسیت چشم‌گیری به pH محلول نشان می‌دهند. شدت نشر این نقاط کربنی که گیرنده‌های پروتون در سطح آن‌ها نشانده شده است، با تغییر pH تغییر می‌کند [۱]. در سیستم نشان داده شده در شکل ۶-۱ یک مولکول گیرنده (آمینومتیل‌فیل‌تریپیریدین) به صورت کووالانسی به سطح نقاط کربنی متصل شده است و با جذب یا تخلیه یون H^+ باعث تغییر شدت فلورسانس می‌شود. در محدوده pH فیزیولوژیکی (۶/۵-۸/۵) شدت نشر فلورسانس نسبت به pH وابستگی خطی نشان می‌دهد. از این رو، با استفاده از این سیستم، اندازه‌گیری pH در سلول‌ها و بافت‌های زنده امکان‌پذیر است.

شناسایی یون فلزی در محیط‌های زیستی و شیمیایی احتمالاً از مه‌ترین کاربردهای نقاط کربنی در حوزی سنسجش است. تمایل یون‌های فلزی متنوع به گروه‌های آروماتیک و کوئوردینه شدن توسط آن‌ها، اساس این‌گونه حسگرهاست. از طرفی، وجود گروه‌های آروماتیک، از ویژگی‌های ساختاری برجسته‌ی نقاط کربنی به شمار می‌رود. یکی از پیامدهای متداول اتصال فلز به نقاط کربنی، وقوع خاموشی لومینسانس است. چنین اثری گاهی حتی در غلظت بسیار کم یون‌های فلزی نیز اتفاق می‌افتد. به همین دلیل نقاط کربنی می‌توانند ابزار مؤثری برای سنسجش یون‌های فلزی فراهم کنند. علاوه بر این، یون‌گزینی نقاط کربنی در بسیاری از سیستم‌ها به اثبات رسیده است. این امر تأثیر زیادی بر کارآمدی نقاط کربنی به‌عنوان حسگرهای یون فلزی دارد.

بسیاری از انواع یون‌های فلزی در سیستم‌ها و فرآیندهای زیستی نقش کلیدی دارند. از این رو، پژوهشگران برای توسعه‌ی کاربرد نقاط کربنی در سنسجش یون‌ها تلاش‌های زیادی نموده‌اند. برای مثال، جی. شی و همکارانش در دانشگاه نرمال شرق چین، بر اساس جذب قابل‌توجه یون‌های دو ظرفیتی Cu^{2+} توسط نقاط کربنی عامل‌دار، یک حسگر الکتروشیمیایی برای این یون ابداع کرده‌اند (شکل ۶-۲) [۲]. به این منظور محققان از تلفیق دو ایده‌ی ابتکاری استفاده نمودند. اول آن که با استقرار یک گیرنده‌ی شناساگر یون مس بر سطح نقاط کربنی، آن‌ها را برای این یون اختصاصی کردند. دوم آن که در یک سلول الکتروشیمیایی، نقاط کربنی اصلاح شده را بر روی سطوح الکترودها قرار دادند و انتقال مؤثر الکترون و انجام واکنش‌های اکسایش-کاهش بر روی سطح آن‌ها را امکان‌پذیر نمودند. نقاط کربنی که بر سطح الکترودها تثبیت شده‌اند، به‌واسطه حضور گیرنده Cu^{2+} بر سطح خود، در واکنش شیمیایی شرکت می‌کنند. این واکنش بر روی ماهیت و

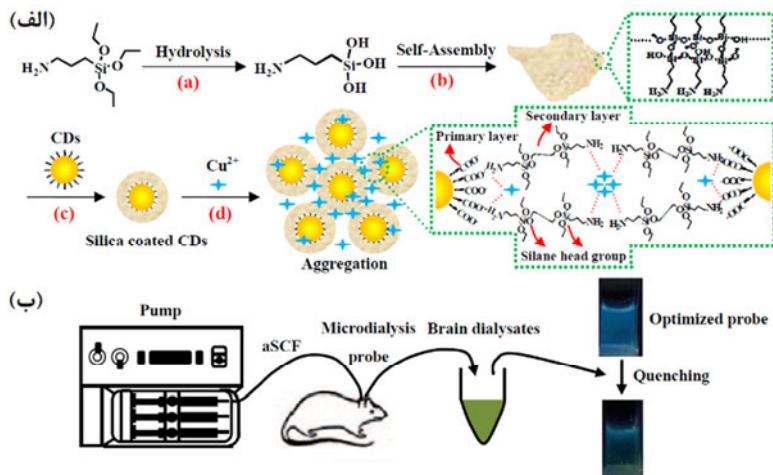
خواص فوتوفیزیکی نقاط کربنی تأثیر منفی ندارد. همان طور که در شکل ۶-۲ الف نشان داده شده است، این حسگر برای تشخیص یون Cu^{2+} در بقایای مغز موش صحرائی مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۶-۲: سنجش Cu^{2+} توسط نقاط کربنی که لیگاند شناساگر مس بر سطح آنها نشانده شده است. (الف) طرحی از فرآیند کلی آزمایش: نقاط کربنی حاوی لیگاندهای شناساگر Cu^{2+} در یک سلول الکتروشیمیایی به سطح الکتروده شیشه‌ای کربن (GC) متصل شده‌اند. آشکارساز الکتروشیمیایی امکان سنجش پیوسته سطح Cu^{2+} در مغز موش را فراهم کرده است. (ب) ساخت الکترودهای حاوی نقاط کربنی. توجه کنید که عامل دار کردن نقاط کربنی، پس از اتصال آنها به سطح GC انجام می‌شود [۲].

یک استراتژی متفاوت برای تشخیص یون Cu^{2+} خارج سلولی با حساسیت بالا (در مغز موش) در شکل ۶-۳ نشان داده شده است. عملکرد این سیستم تشخیصی که توسط وای. لین و همکارانش در دانشگاه نرمال مرکزی چین، ابداع شده است، بر اساس خاموشی فلورسانس نقاط کربنی به دلیل تجمع نانوذرات کربنی است [۴]. همان طور که در شکل ۶-۳ الف نشان داده شده است، نقاط

کربنی با یک لایه سیلیکا حاوی گروه های انتهایی آمین پوشانده شده‌اند. اضافه شدن یون‌های مس بین گروه های آمین نقاط کربنی مجاور موجب تشکیل شبکه‌های گسترده‌ی نقاط کربنی و تجمع آن‌ها می‌شود. این فرآیند با خاموشی نشر فلورسانس نقاط کربنی همراه است. دو عامل فاصله‌ی نزدیک بین نقاط کربنی و همچنین انتقال انرژی از نقاط کربنی به اوربیتال‌های d یون Cu^{2+} مسوول خاموشی نشر فلورسانس نقاط کربنی قلمداد می‌شوند. سیستم نقاط کربنی پوشیده شده با سیلیکا نسبت به Cu^{2+} گزینش‌پذیری و حساسیت بالایی نشان می‌دهد و عملکرد آن به‌عنوان حسگر Cu^{2+} در دیالیز مغز به اثبات رسیده است (شکل ۶-۳).

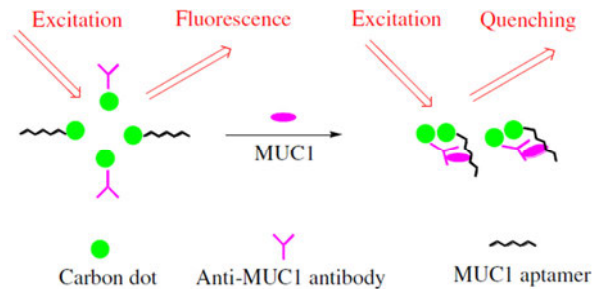


شکل ۶-۳: سنجش Cu^{2+} در مایعات زیستی با استفاده از نقاط کربنی پوشیده با سیلیکا. (الف) طرح سنتز: نقاط کربنی ابتدا با یک لایه سیلیکا و سپس یک لایه سیلان پوشانده می‌شوند. اضافه شدن یون‌های کلسیم منجر به تجمع نقاط کربنی و خاموشی فلورسانس آن‌ها می‌شود. (ب) کاربرد عملی حسگر نقاط کربنی برای آنالیز Cu^{2+} در دیالیزات^۱ مغز موش صحرائی [۴].

با توجه به تنوع فرآیندهایی که می‌توانند باعث تجمع (یا تفرق) نقاط کربنی شوند، خاموشی فلورسانس ناشی از تجمع نقاط کربنی یک مکانیسم سنجش کاملاً متداول است. شکل ۶-۴ مثال دیگری از چنین روش‌هایی را نشان می‌دهد. نقاط کربنی طراحی شده توسط ام. یانگ و همکارانش در دانشگاه مرکزی جنوب چین، با پیوند کوالانسی به آنتی‌بادی‌ها و آپتامرها متصل شده‌اند. (آپتامرها الیگونوکلئوزیدهای کوتاهی هستند که نسبت به زیست‌مولکول‌های هدف، انتخابی عمل

۱. دیالیزات بخشی از مخلوطی است که در دیالیز از غشاء عبور داده می‌شود. (م)

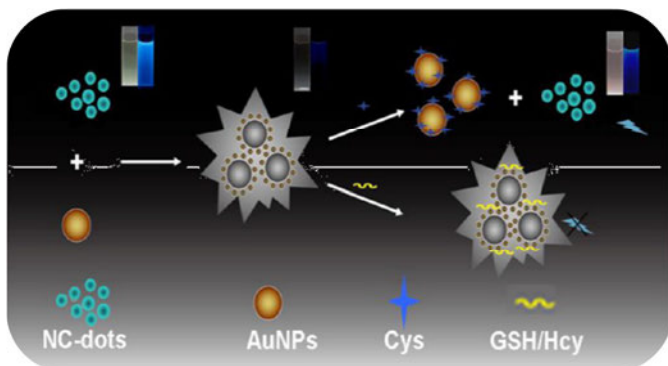
می‌کنند.) این نانوذرات به سمت یک نشانگر تومور شناخته شده به نام موسین-۱ هدایت می‌شوند [۵]. بنابراین، در حضور موسین-۱، نقاط کربنی به صورت متقاطع به هم متصل می‌شوند. تجمع نقاط کربنی موجب خاموش شدن فلورسانس آن‌ها می‌شود. تغییرات شدت فلورسانس نسبت به غلظت موسین-۱ (در مقیاس نانومولار) وابستگی خطی نشان می‌دهد. لذا این روش سنجش برای کاربرد عملی امیدوارکننده به نظر می‌رسد.



شکل ۴-۶: خاموشی فلورسانس نقاط کربنی به دلیل حضور موسین-۱ (MUC1). نقاط کربنی با آپتامرهای MUC1 و آنتی‌بادی‌های ضد MUC1 عامل‌دار می‌شوند. تجمع نقاط کربنی به دلیل حضور MUC1 موجب خاموشی فلورسانس آن‌ها می‌شود [۵].

شکل ۵-۶ یک حسگر کامپوزیتی بر مبنای تجمع/تفرق نقاط کربنی را نشان می‌دهد. این سیستم توسط وای. ژانگ و همکارانش در دانشگاه نرمال هونان چین، برای تشخیص اسید آمینه‌ی سیستمین طراحی شده است. ساختار این حسگر متشکل از آرایشی از هسته‌های نانوذرات طلاست. این نانوذرات با پوسته‌ای از جنس نقاط کربنی احاطه شده‌اند [۶]. مکانیزم تشخیص سیستمین توسط این کامپوزیت‌ها بر اساس تمایل گروه‌های تیول سیستمین به سطح نانوذرات طلا است. در ابتدا، به دلیل فاصله کم بین نانوذرات، فلورسانس پوسته‌ی نقطه کربنی خاموش شده است. اما با توجه به تمایل سیستمین به نانوذرات طلا، گروه‌های سیستمین به پوسته متشکل از نقاط کربنی نفوذ می‌کنند و به سطح نانوذرات طلا متصل می‌شوند. به دنبال آن نقاط کربنی در محلول پراکنده می‌شوند و فلورسانس آن‌ها افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه آن است که این سیستم حسگر می‌تواند بین سیستمین و دیگر مولکول‌های حاوی تیول مانند هوموسیستئین و گلوتاتیون (GSH) تمایز قائل شود. دو مولکول اخیر تمایل کم تری به نانوذرات طلا دارند و بنابراین نمی‌توانند جانشین نقاط کربنی شوند (شکل ۵-۶). این حسگر کامپوزیتی، نوع دیگری از سیگنال، به جز فلورسانس نقاط کربنی، از خود نشان می‌دهد. در این سیستم پراکندگی نانوذرات طلا به دلیل

حضور سیستئین باعث نوعی تغییر رنگ (پلاسمون) از قرمز/بنفش به آبی می‌شود.



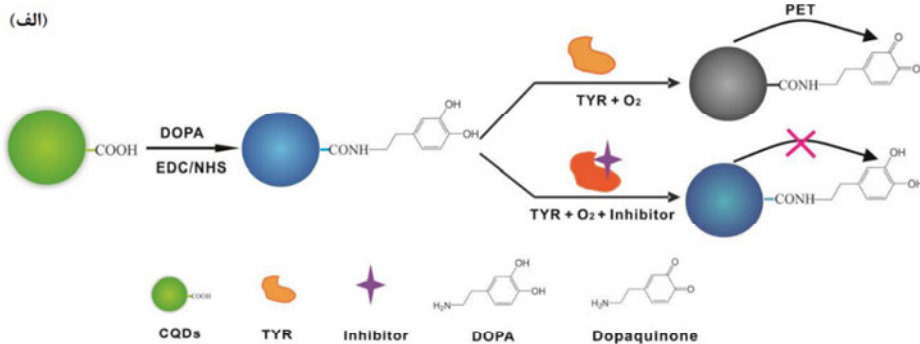
شکل ۶-۵: تشخیص سیستئین از طریق خاموشی فلورسانس کامپوزیت‌های نقطه کربنی-طلا. (الف) طرحی از روش تهیه کامپوزیت و استفاده از آن در تشخیص سیستئین: نقاط کربنی (که در شکل به‌عنوان نقاط نانوکربنی (NC-dots) مشخص شده‌اند) با نانوذرات طلا (AuNPs) مخلوط می‌شوند و پوسته‌هایی را در اطراف آن‌ها تشکیل می‌دهند. به دلیل فاصله‌ی نزدیک بین نقاط کربنی، فلورسانس آن‌ها خاموش می‌شود (وسط شکل). اما تمایل سیستئین به نانوذرات طلا باعث فروپاشی پوسته‌های نقاط کربنی می‌شود. با پراکندگی این ذرات در محلول، نشر فلورسانس افزایش می‌یابد (سمت راست بالای شکل). مولکول‌های حاوی تیول مانند GSH یا هموسیستئین (Hcy) جایگزین پوسته‌های نقاط کربنی نمی‌شوند. زیرا این مولکول‌ها نسبت به نقاط کربنی تمایل کم‌تری برای اتصال به سطح نانوذرات طلا دارند. بنابراین در حضور آن‌ها فلورسانس نقاط کربنی همچنان خاموش باقی می‌ماند (سمت راست پایین شکل). [۶].

در چندین مقاله، استفاده از نقاط کربنی برای سنجش زیست‌مولکول‌ها، به‌ویژه پروتئین‌ها و آنزیم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. زد. کیان و همکارانش در دانشگاه نرمال ژجیانگ چین، کامپوزیت نقاط کربنی-دوپامین را تهیه و از آن برای سنجش فعالیت آنزیمی تیروزیناز^۱ (TYR) استفاده کرده‌اند. TYR در فرآیندهای مهم اکسایش-کاهش سلولی دخالت دارد و علاوه بر آن در بیوستتز ملانین (یک رنگدانه محافظ پوستی) نقش اساسی ایفا می‌کند. از این رو ردیابی فعالیت TYR و بررسی تأثیر بازدارنده‌های بالقوه‌ی این آنزیم ضروری است. همان‌طور که در شکل ۶-۶ نشان داده شده است، مکانیسم تشخیص TYR با استفاده از نقاط کربنی، متکی بر اتصال گروه‌های دوپامین به نانوذرات کربنی است. در حضور آنزیم، اکسیداسیون دوپامین و تبدیل آن به دوپاکوین رخ می‌دهد (شکل ۶-۶الف). متعاقباً انتقال الکترون القا شده با تابش نور^۲ (PET) از نقطه کربنی به گروه‌های کوئینون منجر به خاموش شدن فلورسانس آن می‌شود. اما، هنگامی که بازدارنده‌های

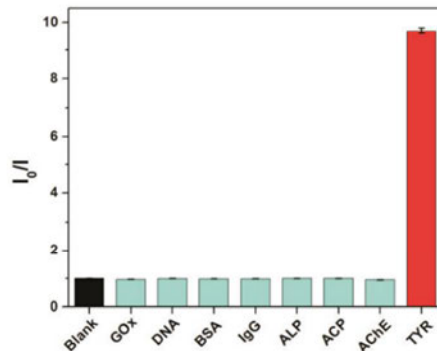
1. tyrosinase (TYR)

2. photo-induced electron transfer (PET)

TYR اضافه می‌شوند، انتقال الکترون از نقاط کربنی به گروه‌های کوئینون سطح آن‌ها اتفاق نمی‌افتد. بنابراین نقاط کربنی فلورسانس خود را حفظ می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۶-۶ نشان داده شده است، آزمون حساسیت، گزینش‌پذیری بالای کامپوزیت نقاط کربنی-دوپامین نسبت به TYR را نشان می‌دهد. هنگامی که آنزیم در محلول‌های زیستی حاوی بیومولکول‌های دیگر حضور دارد نیز گزینش‌پذیری مشابهی گزارش شده است.



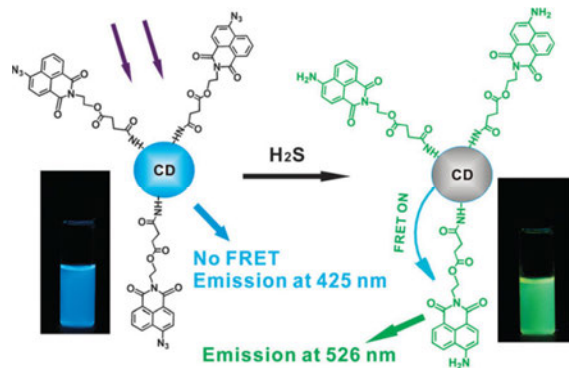
(ب)



شکل ۶-۶: استفاده از نقاط کربنی دوپامین‌دار برای سنجش تیروزیناز (TYR). (الف) طرح سنتزی نشان دهنده‌ی اتصال دوپامین به نقاط کربنی است. در حضور آنزیم TYR، دوپامین به دوپاکیونینون اکسید می‌شود و یک فرآیند انتقال انرژی القا شده با نور (PET) موجب خاموش شدن فلورسانس نقاط کربنی می‌شود. اضافه کردن مهارکننده‌های TYR مانع از اکسیداسیون دوپامین می‌شود و بنابراین فلورسانس حفظ می‌شود. (ب) نمودار میله‌ای نشان دهنده‌ی گزینش‌پذیری سیستم سنجش به TYR است. در حضور آنزیم‌ها و زیست‌مولکول‌های دیگر، خاموشی فلورسانس نقاط کربنی به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است [V].

انتقال انرژی رزونانس فرستر (FRET) یک مکانیسم شناخته شده در سنجش زیستی با استفاده از نقاط کربنی است. در فرآیند FRET نقاط کربنی می‌توانند هم به‌عنوان دهنده و هم گیرنده‌ی

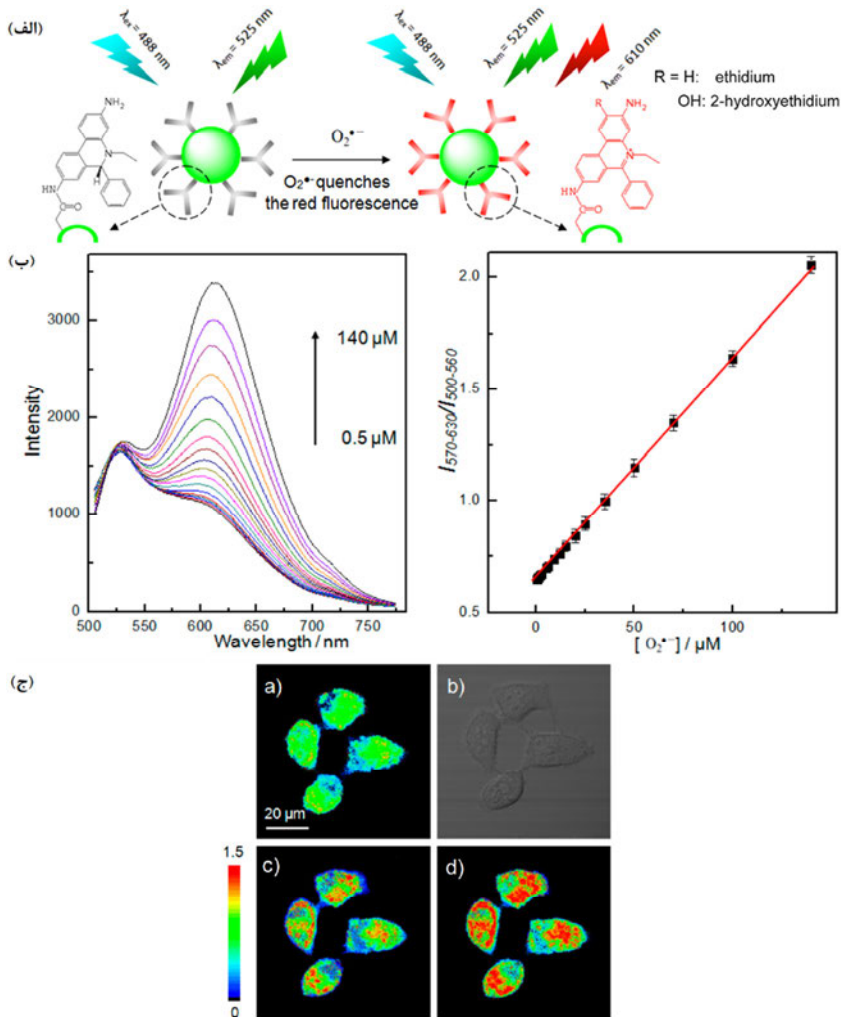
فلورسانس عمل کنند. شکل ۶-۷ یک حسگر زیستی مبتنی بر FRET برای شناسایی سولفید هیدروژن را نشان می‌دهد که در آن نقاط کربنی به‌عنوان دهنده‌های فلورسانس عمل می‌کنند [۸]. (سولفید هیدروژن یک مولکول پیام دهنده زیستی و نشانگر متداول در بسیاری بیماریهاست.) در این پژوهش، اس. وو و همکارانش در دانشگاه صنعتی جنوب چین، نقاط کربنی را سنتز کردند که به‌طور کوالانسی به مشتقات نفتالیمید آزاید متصل شده بودند. در ابتدا هیچ‌گونه انتقال انرژی رزونانس فرستری از هسته نقاط کربنی به نفتالیمید آزاید رخ نداد (شکل ۶-۷). اما H_2S سبب کاهش مشتقات نفتالیمید آزاید و تشکیل نفتال ایمید آمین (یک گروه پذیرنده فلورسانس) گردید و FRET مؤثری از نقاط کربنی (به‌عنوان دهنده انرژی) به نفتال ایمید آمین اتفاق افتاد. نکته مهم آن است که FRET تشخیص H_2S با حساسیت بالا (یعنی آستانه تشخیص کم) را امکان‌پذیر می‌کند. همچنین گستره‌ی دینامیکی نسبتاً بزرگی، شامل غلظت‌های زیستی مولکول، را پوشش می‌دهد. این پژوهش مزایای FRET به‌عنوان یک استراتژی سنجش را به‌خوبی نشان می‌دهد. این تکنیک در بسیاری از موارد با خواص تشخیصی ممتازی همراه است. لازم به ذکر است که کاربرد FRET اغلب مستلزم طراحی آزمایشگاهی دقیق و گاهی مسیرهای سنتزی پیچیده است. این امر چالشی جدی برای استفاده از آن در سنجش زیستی محسوب می‌شود.



شکل ۶-۷: سنجش H_2S از طریق FRET در نقاط کربنی عامل‌دار. هیچ‌گونه انتقال انرژی رزونانس فرستری بین هسته‌ی نقطه کربنی و گروه نفتال ایمید آزاید که با برهم‌کنش کوالانسی به آن متصل شده است، رخ نمی‌دهد (سمت چپ). اما، H_2S آزاید را به آمین کاهش می‌دهد و سبب تولید نفتال ایمید آمین می‌شود. نفتال ایمید آمین یک پذیرنده انرژی در پدیده‌ی FRET است. تصاویر، محلول‌های نقاط کربنی مربوطه را نشان می‌دهند. در غیاب H_2S نقاط کربنی لومینسانس آبی از خود نشان می‌دهند (سمت چپ)، در حالی که پس از کاهش توسط H_2S ، لومینسانس سبز نفتال ایمید آمین ظاهر می‌شود [۸].

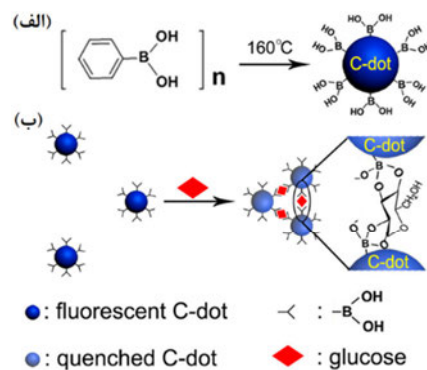
محققان تلاش‌های زیادی برای استفاده از نقاط کربنی به‌عنوان حسگر رادیکال‌ها انجام داده‌اند. گونه‌های رادیکالی در بسیاری از بیماری‌ها و شرایط پاتولوژیک، از جمله بیماری‌های قلبی-عروقی، آسیب‌های عصبی و... نقش اساسی دارند. بنابراین شناسایی این ترکیبات، چه در شرایط آزمایشگاهی و چه در محیط زیستی بدن، از اهمیت زیادی برخوردار است. رادیکال‌ها با دخالت در فرآیند انتقال الکترون سبب تغییر شدت فلورسانس نشر شده توسط نقاط کربنی می‌شوند. این امر اساس سنجش رادیکال‌ها با استفاده از نقاط کربنی است. برای مثال ایکس. گیو و همکارانش در دانشگاه زیامن چین، نشان دادند که مجاورت نقاط کربنی با رادیکال‌های نیتروکسید (NO) باعث خاموشی فلورسانس آن‌ها می‌شود. این پدیده احتمالاً ناشی از انتقال الکترون از نقاط کربنی به مولکول‌های رادیکالی است [۹]. این ویژگی را می‌توان برای تشخیص آنتی‌اکسیدان‌های بالقوه مورد استفاده قرار داد. آنتی‌اکسیدان‌ها از تشکیل رادیکال‌ها جلوگیری می‌کند یا آن‌ها را در شرایط فیزیولوژیکی از بین می‌برند. در نتیجه موجب افزایش فلورسانس نقاط کربنی می‌شوند.

حسگرهای دیگری نیز برای شناسایی رادیکال‌ها با استفاده از نقاط کربنی ابداع شده است. در برخی از آن‌ها مبنای تشخیص رادیکال‌ها نسبت سنجی فلورسانس است. حسگرهای نسبت سنجی نسبت شدت فلورسانس در دو طول موج را به‌عنوان معیاری برای حضور و غلظت یک آنالیت هدف مورد استفاده قرار می‌دهند. اندازه‌گیری‌های نسبت سنجی نسبت به اندازه‌گیری‌های معمول نشر فلورسانس از صحت بیش‌تری برخوردارند. زیرا نسبت شدت فلورسانس در دو طول موج، مستقل از توزیع غیریکنواخت احتمالی نمونه و مسائل فنی اجتناب‌ناپذیری همچون نوسانات منبع نور است. شکل ۶-۸ یک سیستم نقطه کربنی مناسب برای تشخیص سوپراکسید (O_2^-) را نشان می‌دهد. سوپراکسید محصول واکنش کاهش تک الکترونی اکسیژن مولکولی است. سوپراکسید برای تولید گونه‌های اکسیژن فعال^۱ (ROS) به‌عنوان ماده‌ی اولیه عمل می‌کند. ROS موادی سمی و بیماری‌زا محسوب می‌شوند. به همین دلیل تشخیص آن‌ها در محیط زیستی بسیار ضروری است. پیکربندی حسگری که توسط وی. تیان و همکارانش در دانشگاه نرمال شرق چین ساخته شده است (شکل ۶-۸) شامل نقاط کربنی است که یک لیگاند شناساگر سوپراکسید به‌طور کوالانسی به آن متصل شده است [۱۰]. اگرچه شدت فلورسانس منتشر شده توسط رنگ متصل به سوپراکسید به‌طور مستقیم به غلظت سوپراکسید بستگی دارد، اما فلورسانس نقاط کربنی (در طول موج‌های

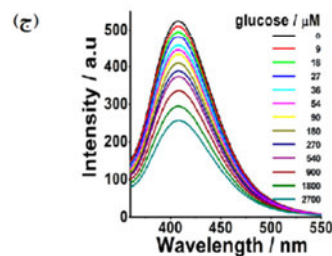


شکل ۶-۸: سنتز میزان یک رادیکال سوپراکسید با روش نسبت سنجی فلورسانس نقاط کربنی عامل دار. (الف) طرح کلی سنجش: یک لیگاند شناساگر سوپراکسید به طور کوالانسی به نقاط کربنی متصل می‌شود. فلورسانس لیگاند ارتباط مستقیمی با اتصال آن به سوپراکسید دارد. (ب) نتایج حاصل از آزمایش نسبت سنجی: پیک نشر فلورسانس نقاط کربنی در ۵۳۰ نانومتر (تحریک در ۴۸۸ نانومتر) وابسته به حضور سوپراکسید نیست. در حالی که نشر فلورسانس لیگاند متصل به سوپراکسید در ۶۲۰ نانومتر با افزایش غلظت سوپراکسید شدیدتر می‌شود. (ج) تصویربرداری سلولی نسبت سنجی: a سلول HeLa کنترل (b تصویر زمینه روشن). c-d سلول‌های HeLa که به ترتیب ۴۰ و ۶۰ دقیقه تحت درمان با LPS قرار گرفته‌اند. توجه داشته باشید که فراوانی بیش تر مناطق قرمز رنگ در سلول، بیانگر نسبت فلورسانس بالاتر است [۱۰]. (نقشه‌های توپوگرافی، نسبت شدت فلورسانس در ۵۷۰ تا ۶۳۰ نانومتر و شدت در ۵۰۰-۵۶۰ نانومتر، با تحریک در ۴۸۸ نانومتر را نمایش می‌دهند).

مختلف) مستقل از حضور سوپراکسید است. بر این اساس، نسبت بین شدت نشر فلورسانس در دو طول موج مختلف معیاری از غلظت سوپراکسید است. شکل ۶-۸ کاربرد ترکیبات حاوی نقاط کربنی برای تصویربرداری نسبت سنجی سلول را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ فلورسانس هم‌کانون در شکل ۶-۸ به وضوح، سطح افزایش یافته‌ی سوپراکسید داخل سلولی به دلیل حضور لیپوپلی ساکاریدها^۱ (LPS) را نشان می‌دهد. LPSها محرک‌های شناخته شده‌ای برای تولید ROS هستند.



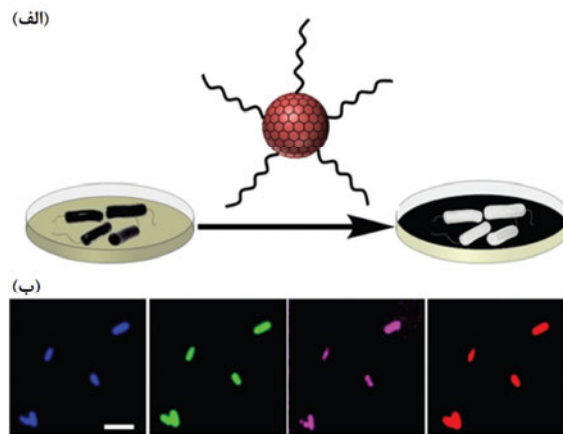
شکل ۶-۹: سنجش گلوکز با استفاده از نقاط کربنی تهیه شده از بورونیک اسید. (الف) سنتز نقاط کربنی از طریق عمل‌آوری یک مرحله‌ای هیدروترمال بورونیک اسید؛ (ب) طرح کلی از سنجش گلوکز: مولکول‌های گلوکز باعث تجمع تدریجی نقاط کربنی از طریق گیرنده‌ی بورونیک اسید و در نتیجه خاموشی فلورسانس نقاط کربنی می‌شوند. (ج) خاموشی تدریجی فلورسانس نقاط کربنی با افزایش غلظت گلوکز [۱۱].



با استفاده از مواد آغازگر حاوی مؤلفه‌های تشخیص مولکولی می‌توان حسگرهای نقاط کربنی سنتز کرد. این رویکرد یک مورد ممتاز از کاربردهای نقاط کربنی به‌عنوان ابزار سنجش است. زیرا این روش از لحاظ مفهومی و عملی آسان‌تر از سنتز اولیه‌ی نقاط کربنی و طراحی مراحل بعدی برای اتصال شیمیایی آن‌ها به مؤلفه‌های تشخیصی است. (این روشی است که معمولاً در بسیاری از سیستم‌های حسگر نقاط کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد.) همان‌طور که در شکل ۶-۹ نشان داده شده است، نقاط کربنی حاصل از تغلیظ هیدروترمال فنیل بورونیک اسید (به‌عنوان پیش‌ماده‌ی

کربنی) زیرساخت مناسبی برای سنجش گلوکز به وجود می‌آورند [۱۱]. در این پژوهش، وای. ژیا و پی. شن در دانشگاه نرمال آنهوای چین، نشان دادند که فلورسانس نقاط کربنی تولید شده از بورونیک اسید را می‌توان برای تشخیص قند با حساسیت بالا، حتی در محیط زیستی خون به کار برد. احتمالاً مولکول‌های گلوکز باعث تسهیل کی‌لیت شدن^۱ و تجمع نقاط کربنی از طریق گیرنده‌های بورونیک اسید موجود بر سطح آن‌ها و به این ترتیب خاموشی فلورسانس می‌شوند.

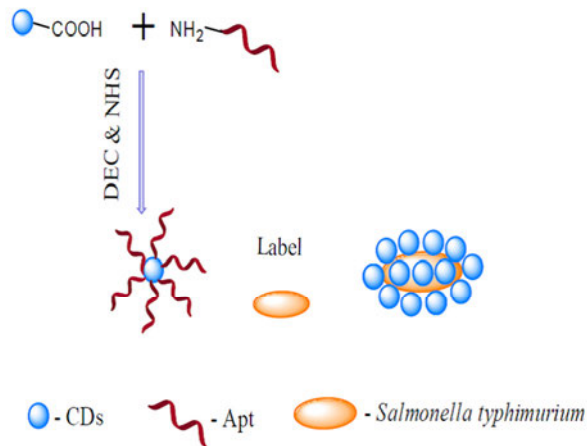
با ایجاد اصلاحاتی بر سطح نقاط کربنی می‌توان از آن‌ها به‌عنوان ابزاری برای سنجش باکتری‌ها استفاده کرد. با استقرار گروه‌های عاملی بر سطح نقاط کربنی، امکان ردیابی و اتصال آن‌ها به سلول‌های باکتریایی فراهم می‌شود. اما، در این‌گونه سنجش‌ها خصوصیات باکتریایی یک چالش عمده به شمار می‌رود. (این مشکل در بسیاری دیگر از روش‌های سنجش باکتری نیز مشاهده می‌شود).



شکل ۱۰-۶: رنگ‌آمیزی باکتری با نقاط کربنی دوگانه‌دوست. (الف) باکتری‌ها در مجاورت نوعی از نقاط کربنی قرار گرفته‌اند که زنجیره‌های هیدروکربنی طولانی بر سطح آن‌ها نشاندهنده شده است (نقاط کربنی دوگانه‌دوست). نقاط کربنی دوگانه‌دوست توسط غشاء سلولی باکتری‌ها جذب می‌شوند و آن‌ها را در میکروسکوپی فلورسانس قابل رؤیت می‌کنند. (ب) رنگ‌های مختلف نشان‌دهنده‌ی جفت‌های تحریک-نشر متفاوت هستند [۱۲].

شکل ۱۰-۶ یک طرح سنجش باکتری با استفاده از نقاط کربنی دوگانه دوست (نقاط کربنی که زنجیره‌های هیدروکربنی طولانی به آن‌ها متصل شده است) را نشان می‌دهد [۱۲]. گروه‌های عاملی موجود در سطح این نقاط کربنی تمایل زیادی به غشاء باکتری دارند. بنابراین، افزودن نقاط کربنی

دوگانه دوست به محیط رشد باکتری به سادگی باعث جذب نقاط به سطح سلول‌های باکتری و فلورسانت قوی آن‌ها می‌شود (شکل ۶-۱۰). نکته قابل توجه آن است که ترکیبات غشایی متفاوت در گونه‌های مختلف باکتریایی، اثرات متفاوتی در جابه‌جایی و شدت نشر فلورسانس نقاط کربنی ایجاد می‌کنند. از این رو، با استفاده از نقاط کربنی، تشخیص باکتری‌های مختلف از یکدیگر امکان‌پذیر است. در واقع حساسیت لومینسانس نقاط کربنی به محیط مولکولی ذرات (ترکیبات مولکولی مختلف غشایی در خانواده‌ها و گونه‌های باکتریایی مختلف) سبب تمایز بین انواع مختلف باکتری‌ها می‌شود.



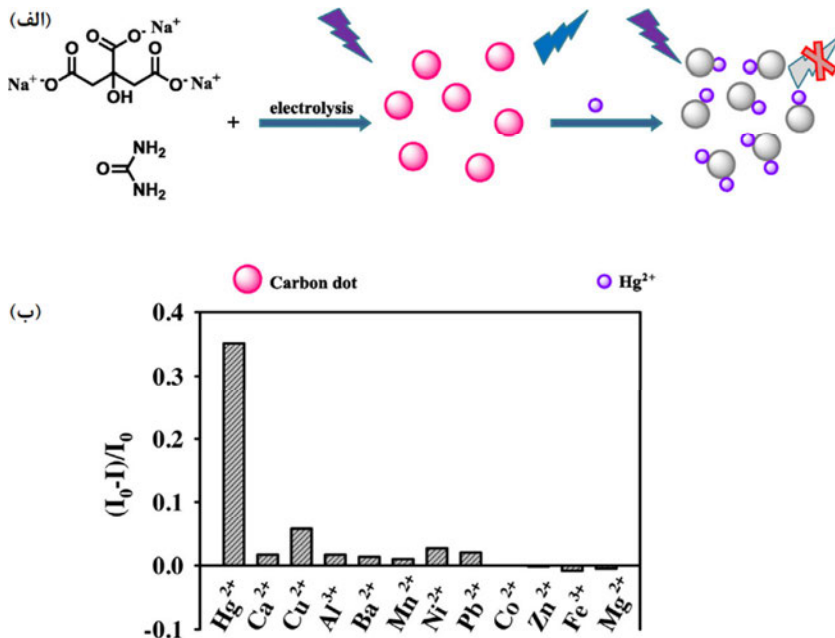
شکل ۶-۱۱: نشان‌دار کردن باکتری‌ها با استفاده از کامپوزیت نقاط کربنی-آپتامر. آپتامرها در مقابل پروتئین‌های سلولی باکتریایی جهت می‌گیرند. این گونه‌ها به صورت کوالانسی به سطح نقاط کربنی متصل می‌شود و به این ترتیب تشخیص اختصاصی را امکان‌پذیر می‌کند [۱۳].

استراتژی نشان داده شده در شکل ۶-۱۱ برای نشانه‌گذاری فلورسانس باکتری با استفاده از اتصال آپتامر به نقاط کربنی طراحی شده است. آپتامرها الیگونوکلئوتیدهای کوتاهی هستند که قادر به اتصال انتخابی و با تمایل بالا به هدفهای سلولی گوناگون هستند. در پژوهشی که اجمالاً در شکل ۶-۱۱ نشان داده شده است، وای. زو و همکارانش در دانشگاه چانگ‌کینگ چین، نقاط کربنی را به طور کوالانسی به آپتامرهایی متصل کرده‌اند که پروتئین‌های سطحی باکتری سالمونلاتیفیموریوم را هدف قرار می‌دهند [۱۳]. ذرات کامپوزیتی نقاط کربنی-آپتامر خواص فلورسانس خوبی (درخشش بالایی) از خود نشان می‌دهند و می‌توان آن‌ها را برای نشان‌دار کردن انتخابی اس. تیفیموریوم و اندازه‌گیری میزان این سلول‌های باکتریایی مورد استفاده قرار داد. این تکنیک نشان‌دار

کردن با نقطه کربنی علاوه بر اختصاصی بودن نسبت به نوع باکتری، دارای آستانه تشخیص بسیار پایین، در حدود ۱۰۰۰ سلول بر میلی لیتر، است. این آستانه تشخیص برای اجرای عملی این روش سنجش باکتری کاملاً مطلوب است.

۶-۲ نقاط کربنی در سنجش شیمیایی

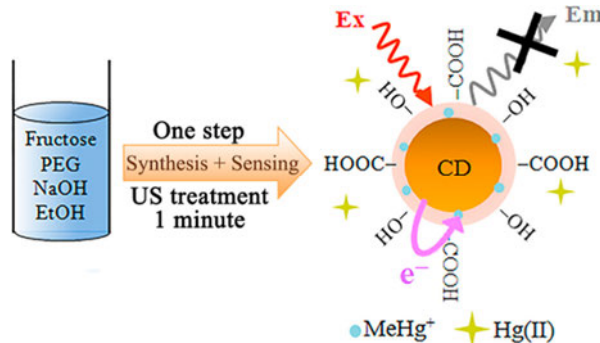
پژوهش‌های زیادی در مورد کاربرد نقاط کربنی در تشخیص یون جیوه (Hg^{2+}) انجام شده است. از آن جا که ممکن است یون سمی جیوه در بسیاری از محصولات غذایی وجود داشته باشد، ابداع حسگرهای کارآمد این یون برای واحدهای تحقیق و توسعه از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. پیکربندی‌های متنوع مبتنی بر نقاط کربنی که به‌عنوان حسگرهای Hg^{2+} گزارش شده‌اند، می‌توانند ابزارهای کاربردی مؤثری برای تشخیص این یون فراهم کنند. شکل ۶-۱۲ یک نمونه از کاربرد نقاط کربنی برای سنجش Hg^{2+} را نشان می‌دهد.



شکل ۶-۱۲: سنجش Hg^{2+} با استفاده از نقاط کربنی. (الف) طرحی که نشان‌دهنده‌ی سنتز نقاط کربنی با الکترولیز مخلوط سیترات سدیم و اوره و خاموشی فلورسانس نقاط کربنی پس از اتصال به یون‌های Hg^{2+} است. (ب) آزمون گزینش‌پذیری: خاموشی فلورسانس ناشی از حضور یون‌های جیوه به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای چشم‌گیرتر از خاموشی ناشی از حضور یون‌های فلزی دیگر است [۱۴].

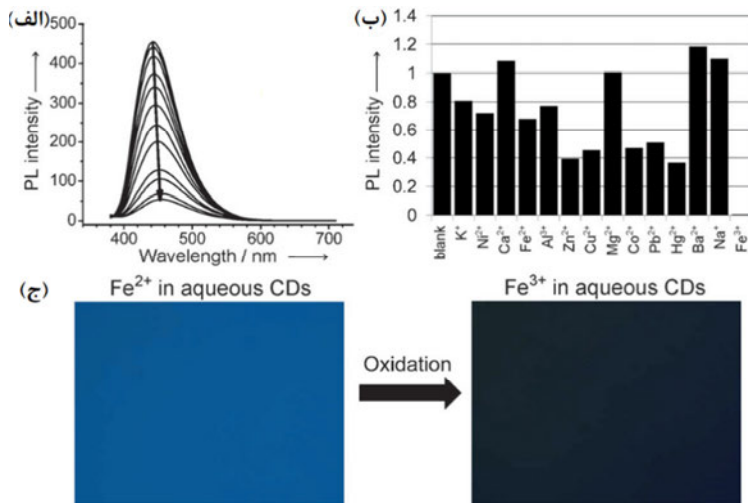
وای. ژانگ و همکارانش در دانشگاه نرمال هونان چین، از واحدهای ساختاری ساده کربنی (سدیم سیترات و اوره) نقاط کربنی تهیه کرده‌اند [۱۴]. نکته مهم آن است که در این سیستم اضافه کردن غلظت‌های کمی از Hg^{2+} سبب خاموشی قابل توجه فلورسانس نقاط کربنی می‌شود. اگرچه مکانیزم این خاموشی کاملاً روشن نیست، اما اعتقاد بر این است که فرآیندهای انتقال انرژی غیرتابشی ناشی از کیت شدن یون‌های جیوه توسط گروه‌های کربوکسیلیک موجود بر سطح نقاط کربنی سبب خاموشی فلورسانس می‌شود. جالب توجه این است که سنجش جیوه با استفاده از نقاط کربنی به شدت گزینشی است (شکل ۶-۱۲ ب). احتمالاً این پدیده ناشی از تمایل زیاد یون‌های Hg^{2+} به کیت شدن با نقاط کربنی است.

در بسیاری از موارد جاذبه‌ی الکترواستاتیک، مکانیسم اصلی برای تشخیص Hg^{2+} با استفاده از نقاط کربنی است (به عنوان مثال، شکل ۶-۱۲). اما الگوی متفاوتی برای سنجش متیل جیوه (CH_3Hg^+) با استفاده از نقاط کربنی ابداع شده است. متیل جیوه یک سم عصبی قوی است که ممکن است با مصرف ماهی وارد بدن شود. متیل جیوه نسبت به یون جیوه‌ی تنها آبریزتر است و بنابراین قادر به عبور از موانع زیستی لیپیدی است. بر این اساس، سی. بندیکو و همکارانش در دانشگاه ویگو اسپانیا، نقاط کربنی سنتز کردند که با یک لایه آبریز متشکل از پلی اتیلن گلیکول (PEG) پوشیده شده بود (شکل ۶-۱۳) [۳].



شکل ۶-۱۳: تشخیص متیل جیوه ($MeHg^+$) با استفاده از نقاط کربنی دارای پوشش پلی اتیلن گلیکول (PEG). طرح یک مرحله‌ای برای سنتز و تشخیص همزمان در شکل نشان داده شده است. نقاط کربنی با استفاده از امواج فراصوت (US) از مواد اولیه فروکتوز و PEG در محلول قلیایی سنتز می‌شوند. یون‌های $MeHg^+$ می‌توانند در لایه‌ی PEG نفوذ کنند و موجب خاموشی فلورسانس نقاط کربنی شوند (پایین شکل) [۳].

بر خلاف بسیاری از نقاط کربنی آبدوست معمولی، نقاط پوشش داده شده با PEG را نمی‌توان برای سنجش Hg^{2+} مورد استفاده قرار داد. زیرا این یونها با سطح نقاط کربنی پوشانده شده با PEG برهم‌کنشی ندارند. اما، در محلول‌های شدیداً قلیایی (شبهه به محلولی که در آن آزمایش انجام شد) CH_3Hg^+ تبدیل به CH_3HgOH و/یا $Hg(OH)_2$ می‌شود. هر دوی این ترکیبات آبگریز هستند و می‌توانند در پوشش PEG نفوذ کنند و سبب خاموشی لومینسانس نقاط کربنی شوند. یکی از ویژگی‌های مهم حسگر آزمایشی متیل‌جیوه که در شکل ۶-۱۳ نشان داده شده، این است که سنتز نقاط کربنی و تشخیص نمونه به‌طور همزمان انجام شده است. با عمل‌آوری مخلوط واکنش با استفاده از امواج فراصوت^۱ (US) نقاط کربنی سنتز شده‌اند و به موازات آن نشر فلورسانس آن‌ها برای اندازه‌گیری میزان متیل‌جیوه مورد بررسی قرار گرفته است.

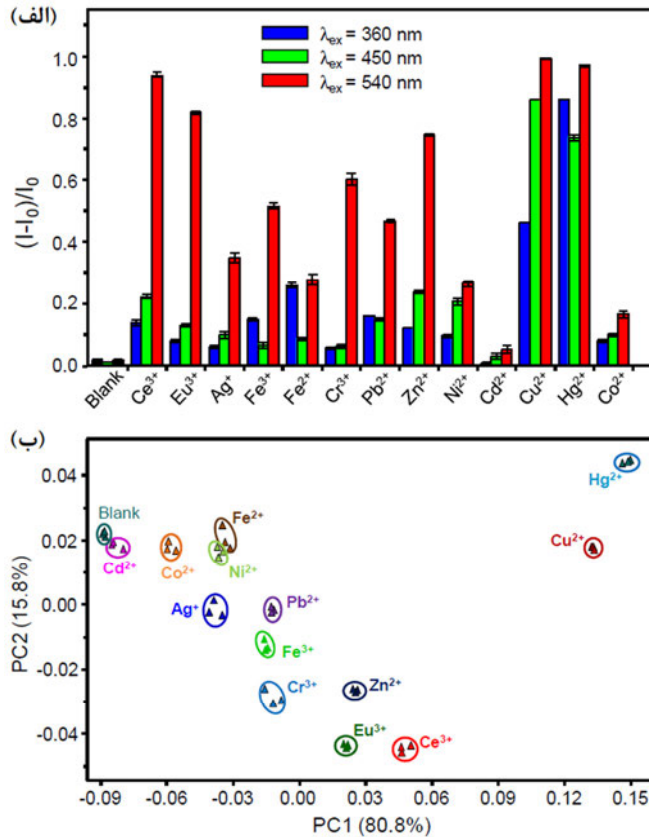


شکل ۶-۱۴: سنجش Fe^{3+} با استفاده از نقاط کربنی. این نقاط کربنی از اسید سیتریک و اتیلن‌دی‌آمین تهیه شده‌اند. (الف) خاموشی فلورسانس نقاط کربنی با افزودن تدریجی یون‌های Fe^{3+} . (ب) آزمون گزینش‌پذیری نقاط کربنی. در حضور یون‌های آهن کاهش شدیدتری در فلورسانس مشاهده می‌شود. (ج) تصاویر میکروسکوپ فلورسانس نشان‌دهنده‌ی اثر خاموش‌کنندگی ناشی از اکسیداسیون Fe^{2+} است [۱۵].

شکل ۶-۱۴ سنجش گزینشی Fe^{3+} با استفاده از نقاط کربنی را نشان می‌دهد. نقاط کربنی مورد استفاده در این پژوهش با عمل‌آوری هیدروترمال اسید سیتریک و اتیلن‌دی‌آمین تهیه شده‌اند.

آزمایشات انجام شده توسط بی. یانگ و همکارانش در دانشگاه جیلین چین، خاموشی سیگنال فلورسانس نقاط کربنی توسط یون‌های آهن را به وضوح نشان می‌دهد [۱۵]. گزینش‌پذیری نقاط کربنی که در نمودارهای شکل ۶-۱۴ اب مشهود است، به کوئوردیناسیون چندظرفیتی قوی بین Fe^{3+} و گروه‌های هیدروکسیل فنولیک که در سطح نقاط کربنی فراوان است، نسبت داده می‌شود. همانند سیستم سنجش Hg^{2+} ، که پیش از این مورد بحث قرار گرفت (شکل ۶-۱۲)، وجود چنین اتصالاتی در سطح نقاط کربنی امکان انتقال سریع تحریک از گروه‌های فنول به اوربیتال‌های d یون آهن در فرآیندهای غیرتابشی را فراهم می‌کند و به این ترتیب، موجب خاموشی نشر لومینسانس می‌شود.

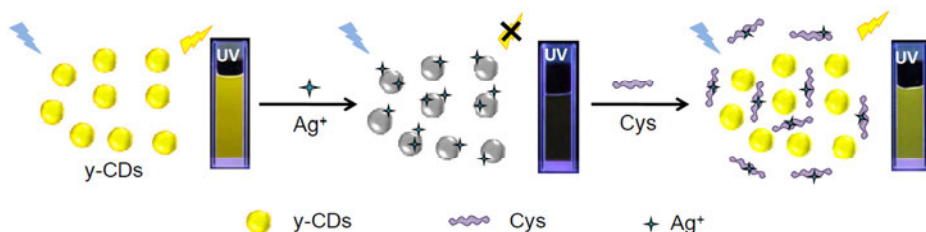
همان گونه که پیش از این ذکر شد، حضور یون‌های فلزی مختلف در سیستم‌های حاوی نقاط کربنی سبب خاموشی نشر فلورسانس آن‌ها می‌شود. برخی از نقاط کربنی قابلیت تشخیص چندمنظوره‌ی یون‌های فلزی (یعنی شناسایی یون‌های مختلف با استفاده از تنها یک نوع خاص از نقاط کربنی) را دارند. شکل ۶-۱۵ نمونه‌ای از این مفهوم را ارائه می‌دهد. اچ. لین و همکارانش در موسسه فناوری و مهندسی مواد نینگبو چین، از طریق عمل‌آوری هیدروترمال اسید سیتریک و فرم‌آمید زیرساختی از نقاط کربنی سنتز کرده‌اند. تحریک این نقاط کربنی در گستره‌ی وسیعی از طول‌موج‌ها موجب تولید پیک نشر فلورسانس قوی می‌شود. (در حالی که در مورد نقاط کربنی که پیش از این سنتز شده بود، پیک‌های نشری قوی به ازای پنجره‌ای نسبتاً باریک از طول‌موج‌های تحریک ظاهر می‌شد) [۱۶]. همان طور که در شکل ۶-۱۵ نشان داده شده است، از آن جا که در یک طول‌موج تحریک/نشر مشخص، یون‌های فلزی مختلف سبب درجات مختلفی از خاموشی فلورسانس نقاط کربنی می‌شوند، محققان از روی هر یک از پیک‌های نشری خاص قادر به تشخیص نوع یون از میان یون‌های فلزی مختلف هستند. به‌عنوان مثال، Hg^{2+} در سه طول‌موج تحریک مختلف موجب خاموشی مشابهی می‌شود، در حالی که Cu^{2+} با تحریک در ۳۶۰ نانومتر باعث خاموشی به مراتب کم‌تری نسبت به دو طول‌موج آزمایش شده دیگر می‌شود (شکل ۶-۱۵ الف). با استفاده از یک ارزیابی آماری به روش تحلیل مؤلفه‌های اصلی^۱ (PCA) با کمک سه طول‌موج تحریک هر یون، یک سیگنال مخصوص آن یون به دست می‌آید (شکل ۶-۱۵ ب). تفاوت در میزان خاموشی فلورسانس به حالت اتصال متفاوت یون‌ها به سطح نقاط کربنی و بنابراین تأثیر متفاوت بر حالت‌های انرژی سطح و طیف فلورسانس مربوطه نسبت داده می‌شود.



شکل ۶-۱۵: تشخیص یون‌های فلزی از طریق سنجش چندمنظوره با استفاده از نقاط کربنی. ترکیب سیگنال‌های نشری حاصل از تحریک در سه طول‌موج مختلف برای هر یون متمایز از سایر یون‌هاست. (الف) نمودار میله‌ای نشان‌دهنده میزان خاموشی نشر فلورسانس توسط یون‌های فلزی مختلف (به دنبال تحریک در سه طول‌موج متفاوت) است. (ب) ارزیابی آماری نتایج مربوط به نشر با استفاده از تحلیل مؤلفه اصلی (PCA). گروه‌بندی‌های نشان داده شده در نمودار دو بعدی نشان‌دهنده تفاوت‌های آماری معنادار در خاموشی فلورسانس ناشی از حضور یون‌ها در سه طول‌موج تحریک است.

اخیراً همین محققان نقاط کربنی جدیدی برای کاربرد در سنجش دوگانه تهیه کرده‌اند [۱۷]. همان‌طور که در شکل ۶-۱۶ نشان داده شده است، این نقاط کربنی که نور زرد رنگ نشر می‌کنند، هم به یون Ag^+ و هم اسید آمینه سیستئین حساسیت نشان می‌دهند. یون Ag^+ موجب خاموشی فلورسانس نقاط کربنی می‌شود. اما اتصال اسید آمینه سیستئین به نقاط کربنی باعث فعال شدن دوباره فلورسانس آن‌ها می‌شود. اچ. لین و همکارانش احیاء نشر فلورسانس را این‌گونه توجیه

کردند: اتصال گروه‌های تیول سیستئین به یون‌های نقره سبب توقف اختلال در حالت‌های انرژی سطح نقاط کربنی می‌شود. آزمایش‌ها نشان می‌دهد که نقاط کربنی زرد متصل به Ag^+ نسبت به سیستئین بسیار انتخابی عمل می‌کنند. زیرا اسید آمینه‌های دیگر اثر ناچیزی در احیای فلورسانس دارند.

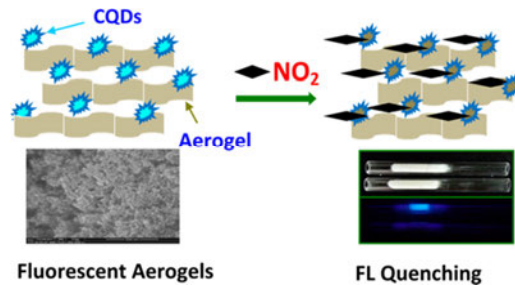


شکل ۶-۱۶: سنجش دومنظوره با نقاط کربنی زرد. خاموشی فلورسانس نقاط کربنی در حضور یون‌های Ag^+ . اتصال مولکول‌های سیستئین به یون‌های Ag^+ و بازگشت فلورسانس. (نقاط کربنی را می‌توان هم برای سنجش Ag^+ و هم سیستئین به کار برد). [۱۷]

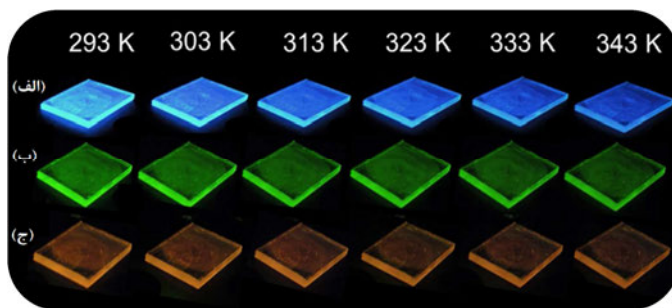
در کاربردهایی که در بالا شرح داده شد، از نقاط کربنی برای تشخیص مولکول‌های هدف در فازهای محلول استفاده شده است. زیرساخت‌های دیگری نیز با استفاده از نقاط کربنی برای سنجش گازها طراحی شده‌اند. وای. چی و همکارانش در دانشگاه فوژو چین، یک شبکه آئروژل-نقاط کربنی را سنتز و از آن به‌عنوان حسگر گاز استفاده کرده‌اند [۱۸]. آئروژل‌ها مواد متخلخلی با چگالی پایین هستند که سطح قابل ملاحظه‌ای برای جذب گاز دارند. سیستم طراحی شده توسط این محققان شامل آئروژلی بر پایه سیلیکا است که نقاط کربنی را در خود کپسوله می‌کند. نقاط کربنی، حتی پس از خشک شدن مجموعه نقاط کربنی-آئروژل نشر فلورسانس خود را به‌خوبی حفظ می‌کنند. این مشاهدات از آن جهت ارزشمند است که معمولاً بی‌حرکی سبب کاهش خودبه‌خودی لومینسانس نقاط کربنی می‌شود. نکته قابل توجه دیگر آن است که فلورسانس نقاط کربنی با جذب گاز NO_2 دچار خاموشی می‌شود (شکل ۶-۱۷). این پدیده به برهم‌کنش‌های بین گروه‌های غنی از الکترون آمین موجود در سطوح نقاط کربنی و مولکول‌های گازی الکترون‌خواه دی‌اکسید نیتروژن نسبت داده می‌شود. (نقاط کربنی مورد نظر از پلیمرهای آمین‌دار سنتز شده‌اند).

نقاط کربنی در پیکربندی‌های مختلف به‌عنوان حسگرهای دما مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مثالی از چنین سیستم‌هایی در شکل ۶-۱۸ نشان داده شده است. در این پژوهش، اچ. تی. چانگ و

همکارانش در دانشگاه ملی تایوان، با استفاده از ارگانوسیلانها (به‌عنوان ترکیبات آغازگر) و از طریق سنتز هیدروترمال، نقاط کربنی متصل به سیلیسیم تهیه کردند [۱۹]. جالب توجه است که شدت لومینسانس کامپوزیت نقاط کربنی-سیلیسیم، با تغییر دمای محلول تغییرات برگشت‌پذیر از خود نشان می‌دهد. مکانیزم حاکم بر این پدیده هنوز مشخص نشده است. احتمالاً تغییرات فلورسانس، مربوط به تله‌های انرژی ناشی از تغییرات دما در سطح نقاط کربنی است. این امر ممکن است باعث انتقال انرژی و خاموشی فلورسانس شود. محققان همچنین نشان داده‌اند که حضور سیلیسیم و تشکیل پیوندهای Si-O-Si منجر به شکل‌گیری فیلم‌های سیلیسیم-نقطه کربنی پایدار بر روی شیشه می‌شود.



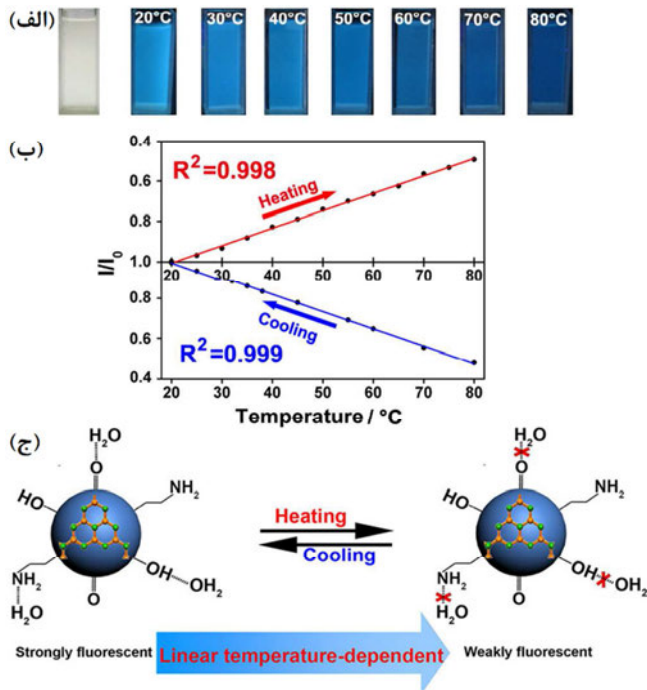
شکل ۶-۱۷: سنسجس گاز NO_2 توسط شبکه کامپوزیت آئروژل-نقاط کربنی. نقاط کربنی در داخل منافذ آئروژل جاسازی شده‌اند. جذب مولکول‌های NO_2 در داخل آئروژل موجب خاموشی فلورسانس نقاط کربنی می‌شود [۱۸].



شکل ۶-۱۸: کامپوزیت سیلیسیم-نقاط کربنی حساس به دما. شدت لومینسانس به‌طور برگشت‌پذیر وابسته به درجه حرارت است. این اثر در طول‌موج‌های مختلف تحریک مشاهده می‌شود [۱۹].

یکی دیگر از کاربردهای جالب نقاط کربنی که توسط زد. کانگ و همکارانش در دانشگاه سوچو چین گزارش شده است، استفاده از آن‌ها به‌عنوان نانودماسنج است [۲۰]. محققان مشاهده کردند که

فلورسانس نقاط کربنی نیتروژن دار به دمای محلول وابستگی خطی مشخصی دارد (شکل ۶-۱۹). وابستگی دمایی سیگنال فلورسانس برگشت پذیر است و با استفاده از سیگنال های فلورسانس می توان افزایش و کاهش دما را در حد کسری از درجه تشخیص داد. این امر مؤید قابلیت این سیستم نقطه کربنی برای کاربرد به عنوان حسگر دمایی با حساسیت بالا است. مدلی که محققان برای این وابستگی دمایی پیشنهاد کرده اند بر اساس تأثیر افزایش دما در اختلال پیوندهای هیدروژنی بین مولکول های آب و اکسیژن یا گروه های آمین موجود در سطح نقاط کربنی است (شکل ۴-۱۹ ب). تحولات احتمالی سطح ممکن است ترازهای انرژی مرتبط با آن را تغییر دهد و منجر به ایجاد سیگنال های متفاوت تابش لومینسانس شود.



شکل ۶-۱۹: نانودماسنج نقطه کربنی. (الف) شدت متفاوت فلورسانس نقاط کربنی در دماهای مختلف؛ (ب) وابستگی دمایی خطی تغییرات شدت فلورسانس؛ (ج) مکانیزم پیشنهاد شده برای تغییرات شدت فلورسانس ناشی از تغییر دما. افزایش دما باعث شکستن پیوندهای هیدروژنی بر روی سطح نقاط کربنی و بنابراین اختلال در حالت های انرژی سطح می شود [۲۰].

1. B. Kong, A. Zhu, C. Ding, X. Zhao, B. Li, Y. Tian, Carbon dot-based inorganic-organic nanosystem for two-photon imaging and biosensing of pH variation in living cells and tissues. *Adv. Mater.* 24, 5844–5848 (2012)
2. X. Shao, H. Gu, Z. Wang, X. Chai, Y. Tian, G. Shi, *Anal. Chem.* 85, 418–425 (2013)
3. I. Costas-Mora, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho, *Anal. Chem.* 86, 4536–4543 (2014)
4. Y. Lin, C. Wang, L. Li, H. Wang, K. Liu, K. Wang, B. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 27262–27270 (2015)
5. N. Ma, W. Jiang, T. Li, Z. Zhang, H. Qi, M. Yang, *Microchim. Acta* 182, 443–447 (2014)
6. J. Deng, Q. Lu, Y. Hou, M. Liu, H. Li, Y. Zhang, S. Yao, *Anal. Chem.* 87, 2195–2203 (2015)
7. L. Chai, J. Zhou, H. Feng, C. Tang, Y. Huang, Z. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 23564–23574 (2015)
8. C. Yu, X. Li, F. Zeng, F. Zheng, S. Wu, *Chem. Commun.* 49, 403–405 (2013)
9. F. Lin, D. Pei, W. He, Z. Huang, Y. Huang, X. Guo, *J. Mater. Chem.* 22(2012), 11801–11807 (1807)
10. X. Gao, C. Ding, A. Zhu, Y. Tian, *Anal. Chem.* 86, 7071–7078 (2014)
11. P. Shen, Y. Xia, *Anal. Chem.* 86, 5323–5329 (2014)
12. S. Nandi, M. Ritenberg, R. Jelinek, *Analyst* 140, 4232–4237 (2015)
13. R. Wang, Y. Xu, T. Zhang, Y. Jiang, *Anal. Methods* 7, 1701–1706 (2015)
14. Y. Hou, Q. Lu, J. Deng, H. Li, Y. Zhang, One-pot electrochemical synthesis of functionalized fluorescent carbon dots and their selective sensing for mercury ion. *Anal. Chim. Acta* 866, 69–74 (2015)
15. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, Highly photoluminescent carbon dots for multicolor patterning, sensors, and bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 3953–3957 (2013)
16. L. Pan, S. Sun, A. Zhang, K. Jiang, L. Zhang, C. Dong, Q. Huang, A. Wu, H. Lin, Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing. *Adv. Mater.* 27, 7782–7787 (2015)
17. K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Wang, C. Cai, H. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 23231–23238 (2015)
18. R. Wang, G. Li, Y. Dong, Y. Chi, G. Chen, *Anal. Chem.* 85, 8065–8069 (2013)
19. P.-C. Chen, Y.-N. Chen, P.-C. Hsu, C.-C. Shih, H.-T. Chang, *Chem. Commun.* 49,

1639–1641 (2013)

20. Y. Yang, W. Kong, H. Li, J. Liu, M. Yang, H. Huang, Y. Liu, Z. Wang, Z. Wang, T.-K. Sham, J. Zhong, C. Wang, Z. Liu, S.-T. Lee, Z. Kang, ACS Appl. Mater. Interfaces (2015)

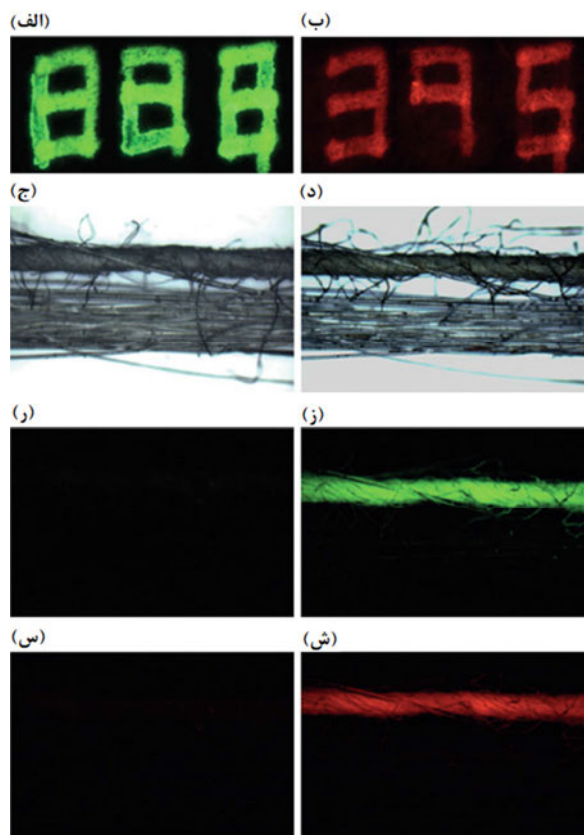
فصل هفتم

کاربردهای نقاط کربنی در علوم مواد

علاوه بر گزارش‌های متعدد ارائه شده در مورد کاربرد نقاط کربنی در سیستم‌های زیستی و حسگرهای لومینسانس، پژوهش‌های ارزش‌مندی نیز در زمینه‌ی بهره‌برداری از نقاط کربنی در علوم مواد، به‌ویژه الکترواپتیک، سلول‌های خورشیدی و فوتونیک انجام شده است. خواص فوتولومینسانس (PL) منحصر به فرد نقاط کربنی مزیت اصلی کاربرد آن‌ها نه تنها در زمینه‌های زیستی، بلکه در فناوری‌ها و دستگاه‌های نوین بوده است. مثال‌های مختلفی از کاربردهای غیرزیستی نقاط کربنی در زمینه‌ی علوم مواد در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.

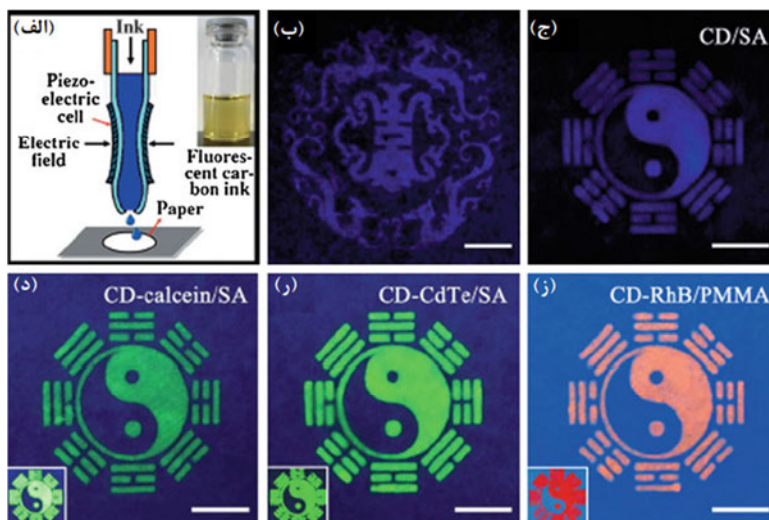
نقاط کربنی را می‌توان به‌عنوان اجزاء اصلی محلول‌های سازنده‌ی جوهرها به کار برد. طبیعتاً خواص فوتولومینسانس چندرنگی قابل توجه نقاط کربنی، ارزان‌قیمت بودن این معرف‌ها و مسیرهای ساده‌ی سنتز از مزایای کاربرد نقاط کربنی در ساخت جوهر هستند. شکل ۷-۱ نمونه‌ی خوبی از جوهر آب‌پایه حاوی نقاط کربنی را نشان می‌دهد [۱]. ال. وانگ و همکارانش در مؤسسه‌ی اپتیک، ریز مکانیک و فیزیک چنگ‌چون چین، با گرمایش یک مرحله‌ای مخلوطی از اوره و اسید سیتریک با مایکروویو نوعی از نقاط کربنی را سنتز کرده‌اند. (اوره و اسید سیتریک مواد اولیه متداول در سنتز نقاط کربنی هستند.) خاموشی فلورسانس نقاط کربنی به محض خشک شدن، یک مشکل تکراری در هنگام رسوب‌گذاری و خشک شدن نقاط کربنی روی سطوح است. این مشکل از چالش‌های جدی در کاربرد نقاط کربنی به‌عنوان مواد جوهری است. اما نقاط کربنی که توسط ال. وانگ و همکارانش تهیه شده است، هنگام رسوب کردن بر روی کاغذ و دیگر مواد فیبری آلی تجمع پیدا نمی‌کنند. از این رو، کاربرد این نقاط کربنی در تهیه جوهرهای مختلف دور از تصور نیست. نکته‌ی جالب توجه آن است که نقاط کربنی نمی‌توانند بر روی مواد معدنی فلورسانس خود را حفظ نمایند. احتمالاً تمایل گروه‌های سطحی نقاط کربنی برای اتصال به

گروه های عاملی خاص در مواد شیمیایی زیستی (آلی) مانع از تجمع (و بنابراین خاموشی فلورسانس) آن‌ها می‌شود. شکل ۷-۱، فلورسانس قوی نقاط کربنی هنگام چاپ بر روی کاغذ معمولی (شکل ۷-۱الف، ب) و بر روی الیاف پنبه‌ای، اما نه بر روی الیاف نایلونی (شکل ۷-۱ج تا ش) را نشان می‌دهد.



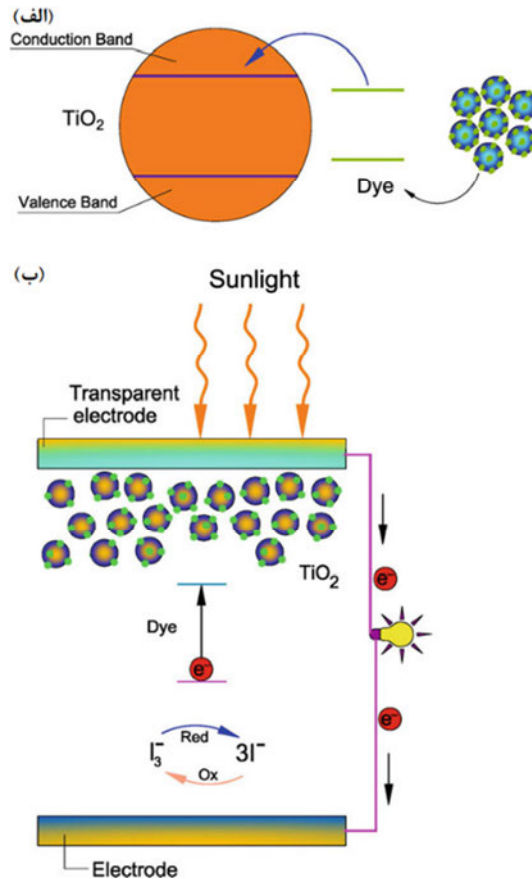
شکل ۷-۱: جوهر نامرئی ساخته شده از نقاط کربنی که برای چاپ بر روی مواد آلی استفاده شده است. (الف) و (ب) چاپ با استفاده از محلول آبی حاوی رنگ فلورسنت سبز تجاری، فیلتر نشری ۴۵۰ تا ۴۸۰ نانومتر (تحریک با UV)؛ (ب) فلورسانس جوهر ساخته شده از نقاط کربنی، فیلتر نشری ۵۱۰ تا ۵۵۰ نانومتر (تحریک در ۵۰۰ نانومتر). (ج)، (ز) و (س) تصاویر نوری و فلورسانس از الیاف پنبه (بالای ج) و الیاف نایلون (پایین ج) بدون برچسب با نقاط کربنی. (د)، (ز) و (ش) تصاویر نوری و فلورسانس از الیاف پنبه (بالای د) و الیاف نایلون (پایین د) با برچسب نقاط کربنی. فلورسانس نقاط کربنی تنها بر روی الیاف پنبه آشکار است. این امر نشان‌دهنده اتصال نقاط کربنی تنها به الیاف آلی (و نه به الیاف نایلون) است [۱].

شکل ۷-۲ کاربرد جالب نقاط کربنی در چاپ جوهرافشان را نشان می‌دهد [۲]. در این پژوهش، اس. چن و همکارانش در دانشگاه صنعتی نانجینگ چین، جوهر جدیدی متشکل از نقاط کربنی و گلیکول^۱ تهیه کرده‌اند. این محققان با استفاده از جوهر نقاط کربنی-گلیکول در چاپگرهای جوهرافشان معمولی توانستند الگوهای پیچیده‌ای را چاپ کنند. نکته‌ی مهم آن است که الگوهای چاپ شده هنگامی که در معرض نور UV قرار می‌گرفتند از خود لومینسانس نشان می‌دادند. این نقاط کربنی خواص نوری خود را پس از خشک شدن و ته‌نشینی بر روی سطوح چاپ شده حفظ می‌کردند. علاوه بر آن، محققان نشان دادند که با افزودن فلوروفورها (رنگ‌های فلورسنت یا نانوذرات نیمه‌هادی) به جوهر ساخته شده از نقاط کربنی می‌توان رنگ‌هایی با نشر لومینسانس متفاوت به دست آورد. در چنین مخلوط‌هایی انتقال انرژی میان نقاط کربنی و فلوروفورهای اضافه شده (مشابه فرآیندهای FRET)، سبب تغییر رنگ نقاط کربنی می‌شود.



شکل ۷-۲: چاپ جوهر افشان با جوهر تهیه شده از کامپوزیت نقاط کربنی-گلیکول. (الف) طرحی از افشانک چاپگر جوهر افشان؛ تصویر کوچک گوشه سمت راست، محلول جوهر نقاط کربنی را نشان می‌دهد. (ب) الگوی چاپ شده که تحت تابش UV قرار گرفته است. (ج) تا (ز) یک الگوی تای-چی که با استفاده از مخلوط نقاط کربنی و فلوروفورهای مختلف چاپ شده است. آلزینات سدیم (SA) به‌عنوان تثبیت کننده‌ی نقاط کربنی مورد استفاده قرار گرفته است. تصویر کوچک گوشه سمت چپ پایین شکل‌های (د) تا (ز) الگوهای فلورسنت جوهر SA-فلوروفور (بدون حضور نقاط کربنی) را نشان می‌دهند. نوارهای مقیاس به اندازه ۱ سانتی‌متر هستند [۲].

۱. گلیکول حلالی است که برای جلوگیری از بسته شدن افشانک پرینتر اضافه می‌شود.



شکل ۳-۷: اصول عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ (DSSC). (الف) سطوح انرژی ذرات TiO_2 و رنگ؛ شکاف انرژی رنگ کوچکتر است. این امر جذب در منطقه مرئی طیف الکترومغناطیسی را امکان‌پذیر می‌کند. (ب) این طرح نشان‌دهنده چرخه کامل الکترون در DSSC است.

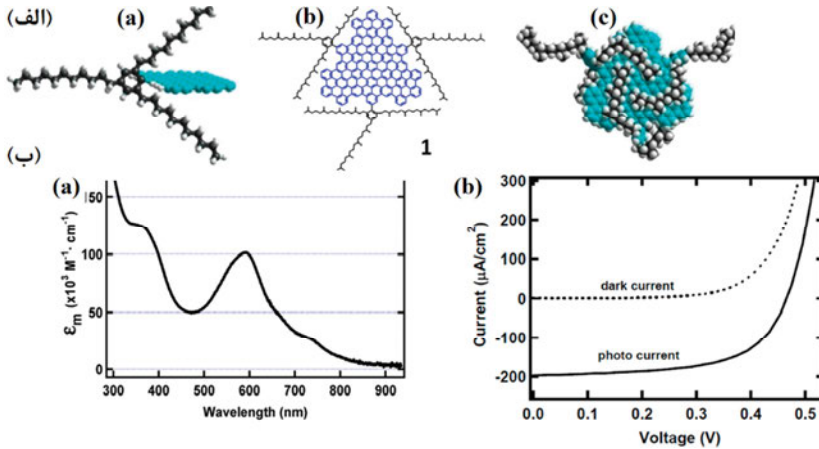
گستره‌ی وسیع طول‌موج‌های نشر/تحریک نقاط کربنی و بازده کوانتومی بالای آن‌ها، توجه دانش‌مندان را به امکان استفاده از این نانوذرات در کاربردهای مربوط به انرژی خورشیدی جلب نموده است. خصوصاً استفاده از نقاط کربنی به‌عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ^۱ (DSSCها) مورد توجه پژوهشگران است. اصول عملیاتی DSSCها در شکل ۳-۷ آمده است. نانوذرات TiO_2 یک جزء اصلی در بسیاری از DSSCها هستند. از آن جا که TiO_2 تنها، که یک نیمه‌هادی با شکاف انرژی^۲ بزرگ است، انرژی را در ناحیه ماورای بنفش طیف

1. dye-sensitized solar cell (DSSC)
2. bandgap

الکترومغناطیسی جذب می‌کند، کاربرد این ماده به صورت خالص نامطلوب است. برای غلبه بر این محدودیت، عموماً TiO_2 با گونه‌های مولکولی دیگری که به عنوان حساس‌کننده‌ها شناخته می‌شوند، آمیخته می‌شود. شکاف انرژی حساس‌کننده‌ها کوچک‌تر است و بنابراین نور را در مناطق مرئی (یا مادون قرمز) جذب می‌کنند و الکترون‌های برانگیخته را به تراز رسانایی TiO_2 انتقال می‌دهند (شکل ۷-۳الف).

پیکربندی پایه DSSC در شکل ۷-۳ نشان داده شده است. نور توسط حساس‌کننده‌های متصل به نانوذرات TiO_2 جذب می‌شود. طبق مکانیزم نشان داده شده در شکل ۷-۳الف، الکترون‌هایی که با تابش تحریک شده‌اند، به تراز رسانایی TiO_2 مهاجرت می‌کنند و به یکی از الکترودها منتقل می‌شوند. به موازات آن جفت‌های اکسایش/کاهش (redox) که در سلول تعبیه شده‌اند (معمولاً I^-/I_3^- که به عنوان الکترولیت‌ها هم شناخته می‌شوند) مسوول تهیه‌ی الکترون‌ها برای احیای حساس‌کننده به حالت اولیه خود و همزمان دریافت الکترون‌ها از الکتروده دیگر و در نتیجه بسته شدن مدار الکتریکی هستند. ال. لی و همکارانش در دانشگاه ایندیانا نشان داده‌اند که نقاط کوانتومی گرافنی (GQD) می‌توانند در DSSC‌ها به عنوان حساس‌کننده عمل کنند [۳]. این محققان GQD‌های نسبتاً بزرگی (با قطری در حدود ۱۵ نانومتر) سنتز کرده‌اند و آن‌ها را توسط گروه‌های تری‌آکیل‌فنیل که به راحتی در حلال‌های آلی معمول حل می‌شوند، پایدار نموده‌اند (شکل ۷-۴الف).

GQD‌هایی که در شکل ۷-۴ نشان داده شده‌اند، قابلیت کاربرد در DSSC‌ها را دارند. خصوصاً ذراتی که پیک جذبی در حدود ۶۰۰ نانومتر نشان می‌دهند، برای چنین کاربردهایی مناسب هستند (شکل ۷-۴ب). این طول موج در منطقه‌ی طیفی مرئی قرار دارد. بنابراین چنین ذراتی می‌توانند انرژی تابش آفتاب را به طور مؤثری جذب کنند. نمودار جریان-ولتاژ یک DSSC که در آن GQD‌ها به عنوان حساس‌کننده به کار رفته‌اند، عملکرد مناسب سلول را تأیید می‌کند. شکل ۷-۴ج نشان می‌دهد که با روشن شدن محیط، جریان قابل توجهی تولید شده است. در مسیر بهره‌برداری از پتانسیل گرافن برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی، حلالیت کم و تجمع ورق‌های گرافن چالش‌هایی جدی هستند. از این رو، طراحی DSSC نشان داده شده در شکل ۷-۴ بسیار حائز اهمیت است. بر اساس این تحقیق، GQD‌ها ممکن است راه‌های امیدوارکننده‌ای را برای استفاده از گرافن در سلول‌های خورشیدی باز کنند.

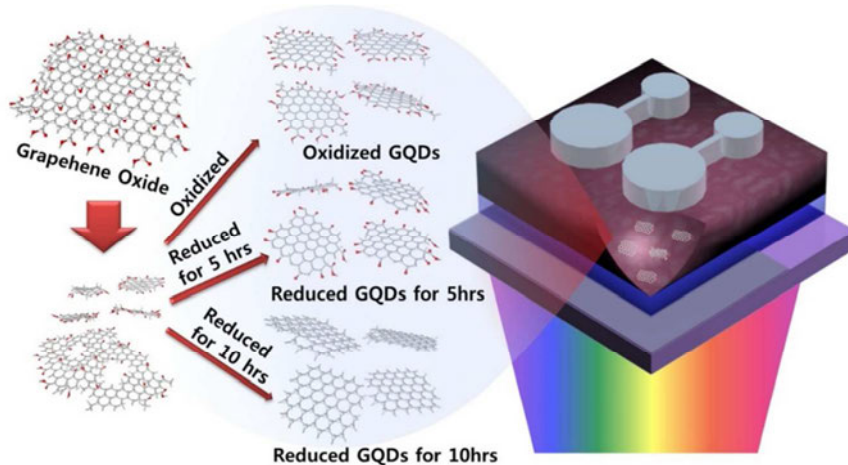


شکل ۷-۴: نقاط کوانتومی گرافنی به‌عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ. (الف) ساختار شماتیک GQD های حل شده. کپسوله کردن GQD ها توسط گروه‌های تری‌آلکیل‌فنیل حلالیت آن‌ها را در حلال‌های آلی افزایش می‌دهد. (a) پیوند بین گروه فنیل و گرافن در شکل نشان داده شده است؛ (b) پایدارسازی هسته GQD توسط زنجیره‌های آلکیل؛ (c) محاسبه تئوری، کپسوله شدن GQD توسط سه گروه تری‌آلکیل‌فنیل را تأیید می‌کند. (ب) خواص فوتوفیزیکی GQD های حل شده. (a) طیف جذبی UV-Vis نشان‌دهنده‌ی یک پیک جذبی برجسته در ۶۰۰ نانومتر (در محدوده‌ی نور مرئی) است؛ (b) جریان نوری تولید شده توسط DSSC حاوی GQD ها [۳].

در طراحی انواع دیگری از سلول‌های خورشیدی نیز نقاط کربنی اجزاء اصلی محسوب می‌شوند. شکل ۷-۵ یک سلول خورشیدی فتوولتائیک آلی با اتصالات ناهمگن توده‌ای^۱ (BHJ) را نشان می‌دهد که در آن GQD ها در بستر BHJ جاسازی شده‌اند. این GQD ها هم در جذب انرژی نور و هم تحرک بخشیدن به بار الکتریکی مشارکت می‌کنند و به این ترتیب باعث افزایش کارایی سلول می‌شوند [۴]. در این مطالعه بی. ایچ. هنگ و همکارانش در دانشگاه ملی سنول کره، نشان دادند که درجه‌ی اکسایش/کاهش GQD ها به شدت بر خواص سلول خورشیدی تأثیرگذار است. این محققان گزارش کرده‌اند که اگر میزان کاهش GQD های جاسازی شده در حد متوسط باشد، بهترین عملکرد سلول خورشیدی حاصل می‌شود. این نتیجه به افزایش فراوانی گروه‌های کاربن تولید شده طی فرآیند کاهش نسبت داده می‌شود. افزایش میزان کاربن موجب تحریک مطلوب در محدوده UV می‌گردد. از سوی دیگر، احتمالاً کاهش بیش از حد GQD ها بر انتقال انرژی ثانویه

۱. Bulk Heterojunction (BHJ) نوعی از سلول‌های خورشیدی پلیمری که از مواد دهنده و گیرنده‌ای تشکیل شده که در داخل دستگاه با هم مخلوط شده‌اند. (م)

مربوط به گروه‌های CO تأثیر منفی دارد. بنابراین کاهش به میزان متوسط مطلوب‌ترین وضعیت است. به‌طور کلی، رابطه بین زمان کاهش و نمودار انرژی سلول فوتولتایی، نقش مؤثر GQDها بر کارایی سلول‌های فوتولتایی را تأیید می‌کند.

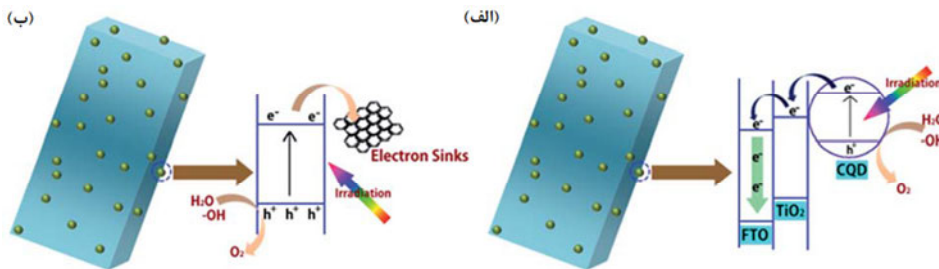


شکل ۷-۵: سلول فوتولتایی حاوی نقاط کوانتومی گرافنی کاهش‌یافته. عملکرد سلول با میزان کاهش GQD ارتباط دارد. شرایط بهینه با کاهش متوسط (حدود ۵ ساعت) فراهم می‌شود [۴].

دانش‌مندان از خواص مربوط به جذب نور نقاط کربنی برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نیز بهره‌برداری کرده‌اند. واکنش‌های فوتوکاتالیزوری بسیاری در حضور اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی مانند اکسید تیتانیوم و اکسید سیلیسیم، به‌ویژه در پیکربندی نانوذره‌ای (به خاطر سطح زیاد این مواد) مورد مطالعه قرار گرفته است. با این حال، مانع اصلی در مسیر استفاده از اغلب پیکربندیهای اکسید فلزی به‌عنوان فوتوکاتالیزور، شکاف انرژی بزرگ آن‌ها و بنابراین جذب ناکارآمد نور خورشید است. از این رو، در روش‌های معمول برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری اکسیدهای فلزی، آن‌ها را به رنگ‌ها یا نانوذراتی متصل می‌کنند که نور مرئی را جذب و سپس آن را به نشری با انرژی بالاتر (یعنی طول‌موج‌های کوتاه‌تر) تبدیل می‌کنند.

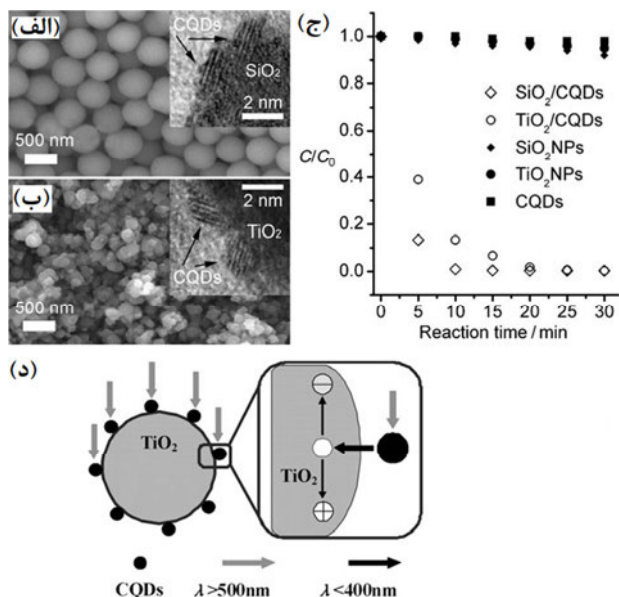
دو مکانیزم اولیه برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری نیمه‌هادی‌ها با استفاده از نقاط کربنی مطرح شده است (شکل ۷-۶). در یکی از مکانیزم‌ها، نقاط کربنی با جذب نور در ناحیه مرئی و به دنبال آن انتقال الکترون‌های برانگیخته شده به ذرات نیمه‌هادی سبب تقویت فوتوکاتالیزور می‌شوند (شکل ۷-۶الف). در مسیر دیگر، نقاط کربنی به‌عنوان گودال الکترون^۱ عمل می‌کنند. طی این

مکانیسم، نقاط کربنی الکترون‌های تحریک شده با نور را از ماده‌ی نیمه‌هادی می‌گیرند و در نتیجه امکان ترکیب دوباره الکترون-حفره را به حداقل می‌رسانند و فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهند (شکل ۷-۶). در هر دو سناریو، از آن جا که نقاط کربنی محدوده تحریک گسترده و قابل تنظیمی دارند (که اغلب نواحی طیف مرئی را در بر می‌گیرد) استفاده از نقاط کربنی مفید است. علاوه بر این، در بسیاری از موارد، نقاط کربنی تابش لومینسانس مطلوبی را از خود نشان می‌دهند. این ویژگی از مه‌ترین عوامل تأثیرگذار بر عملکرد فوتوکاتالیزوری کلی محسوب می‌شود. همچنین، اندازه‌ی نانومتری نقاط کربنی اتصال آن‌ها به سیستم‌های کاتالیزوری متخلخل را تسهیل می‌کند. (مزیت این دسته از کاتالیزورها، سطح تماس قابل توجه آن‌هاست.)



شکل ۷-۶: مکانیسم‌های مربوط به تقویت فوتوکاتالیزور با استفاده از نقاط کربنی متصل به مواد نیمه‌هادی. (الف) نقاط کربنی (کره‌های سبز کوچک) به‌عنوان جاذب نور عمل می‌کنند و الکترون‌های برانگیخته شده با نور را به نیمه‌هادی منتقل می‌کنند. (ب) نقاط کربنی به‌عنوان گودال الکترون عمل می‌کنند و در نتیجه طول عمر جفت الکترون-حفره^۱ را افزایش می‌دهند [۱۸].

اس. تی. لی و همکارانش در منطقه اداری ویژه (SAR) هنگ‌کنگ آزمایشی بر اساس مدل فوتوکاتالیز انتقال انرژی (شکل ۷-۷ الف) انجام داده‌اند [۵]. همان طور که در شکل ۷-۷ نشان داده شده است، زمانی که نقاط کربنی به سطح نانوذرات SiO_2 یا TiO_2 متصل می‌شوند، تخریب فوتوکاتالیزوری یک رنگ آلی با سرعت به‌مراتب بالاتری اتفاق می‌افتد. این پدیده به جذب نور مرئی توسط نقاط کربنی و متعاقباً انتقال الکترون به نانوذرات اکسید فلزی نسبت داده شده است (شکل ۷-۷ د). با انتقال الکترون‌های تحریک شده با نور، تخریب رنگ‌های آلی شدت می‌گیرد.



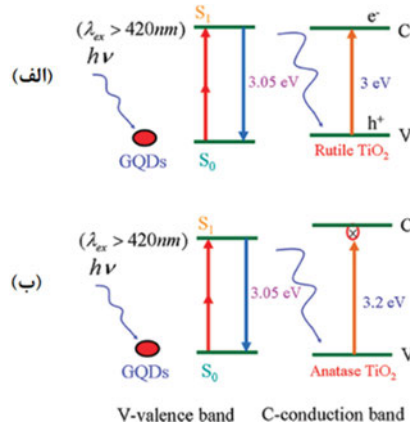
شکل ۷-۷: فوتوکاتالیز در یک سیستم نقطه کربنی-TiO₂/SiO₂. (الف) و (ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سیستم‌های نقطه کربنی-SiO₂ و نقطه کربنی-TiO₂. در تصاویر TEM با وضوح بالا (تصاویر کوچک گوشه‌ی شکل) هسته‌های کریستالی نقاط کربنی مشخص هستند. (ج) افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری ذرات حاوی نقاط کربنی. داده‌های روی نمودار که با اشکال توخالی مشخص شده‌اند، نشان‌دهنده‌ی تخریب قابل توجه رنگ آلی متصل به ذرات است. (د) مدل فوتوکاتالیز: نور مرئی توسط نقاط کربنی جذب می‌شود و به اکسید فلزی انتقال می‌یابد. [۵].

در مثال بالا، به نظر می‌رسد مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیزوری، بالادگرگونی^۱ نور مرئی توسط نقاط کربنی است. در این پدیده نور مرئی توسط نقاط کربنی جذب و سپس با طول‌موج کوتاه‌تر منتشر می‌شود. با این حال، اخیراً در مطالعات متعددی وقوع چنین تبدیلی در سیستم‌های نقاط کربنی مورد انکار قرار گرفته است. گزارش‌هایی مبنی بر فوتوکاتالیز مطلوب سیستم‌های حاوی نقاط کربنی از طریق پایین‌دگرگونی^۲ نیز وجود دارد. پایین‌دگرگونی فرآیندی است که در آن نور جذب شده توسط نقاط کربنی به نشری با انرژی کم‌تر تبدیل می‌شود. سپس نور حاصل برای کاتالیز واکنش‌های هدف مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد. اس. تی. لی و همکارانش نشان داده‌اند که کارایی فوتوکاتالیزوری کامپوزیت TiO₂-GQD روتیل^۳ در مقایسه با TiO₂-آناناز-GQD (که دارای

1. upconversion
2. downconversion

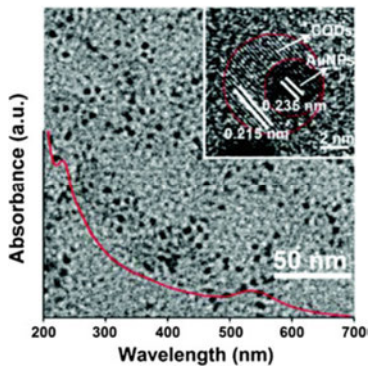
۳. روتیل فاز کریستالی TiO₂ است که دارای شکاف انرژی کوچک‌تر از طول‌موج نشری نقاط کربنی است.

شکاف انرژی بزرگ‌تر از نشر GQD است) افزایش نمایی از خود نشان می‌دهد (شکل ۷-۸) [۶]. این نتیجه‌ی درخشان نشان می‌دهد که پایین‌دگرگونی در سیستم‌های GQD ممکن است در بعضی موارد سبب انتقال انرژی کارآمد طی فوتوکاتالیز شود.



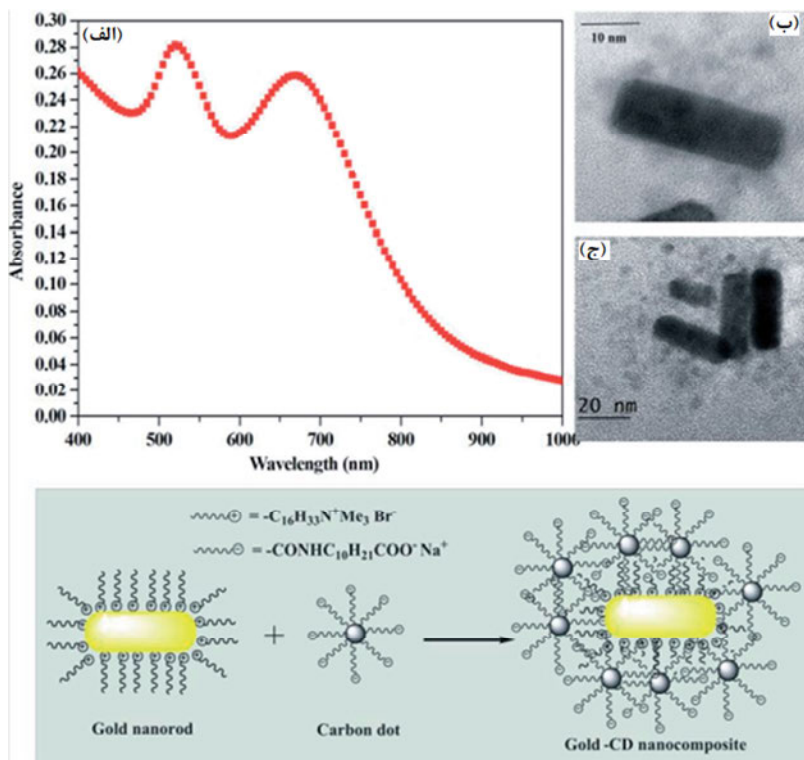
شکل ۷-۸: فوتوکاتالیز در مواد کامپوزیتی حاوی نقاط کوانتومی گرافنی متصل به TiO_2 در فازهای مختلف بلوری. شکاف انرژی نسبی و انتقال انرژی از GQD ها به TiO_2 روتیل (الف) و TiO_2 آناتاز (ب). با استفاده از TiO_2 روتیل فعالیت کاتالیزوری مؤثرتری ثبت شده است. در کامپوزیت حاوی TiO_2 روتیل شکاف انرژی کم‌تر از GQD ها است. در مقابل شکاف انرژی TiO_2 آناتاز نسبت به GQD ها بزرگ‌تر است [۶].

نانوذرات کامپوزیتی متشکل از نقاط کربنی و نانوذرات فلزی، به‌ویژه نانوذرات طلا، خواص کاتالیزوری از خود نشان می‌دهند. زد. کانگ و همکارانش در دانشگاه سوچو چین کامپوزیتی از نانوذرات طلا و نقاط کربنی تهیه کرده‌اند و خواص کاتالیزوری آن را مورد بررسی قرار داده‌اند [۷]. این محققان دریافته‌اند که نقاط کربنی (تولید شده با تخلیه الکتروشیمیایی گرافیت) به‌طور خودبه‌خودی باعث کاهش اسیدآوریک و ایجاد نانوذرات طلا می‌شوند. HAuCl_4 ماده‌ی اولیه متداول برای سنتز نانوذرات طلا است. علاوه‌براین، همان‌طور که در شکل ۷-۹ نشان داده شده است، نقاط کربنی به نانوذرات طلا متصل شده‌اند. این امر مانع از تجمع نانوذرات طلا در آب می‌شود. در کاتالیز واکنش تجزیه‌ی ترکیبات آلی، کامپوزیت نقاط کربنی-نانوذرات طلا نسبت به نانوذرات طلای تنها کارایی به‌مراتب بیشتری نشان می‌دهد. این دستاورد ناشی از افزایش جذب مولکول‌های هدف، به‌دلیل حضور نقاط کربنی است. در واقع، نقاط کربنی همراه با نانوذرات طلا سطح تماس قابل توجهی به کامپوزیت می‌بخشند.



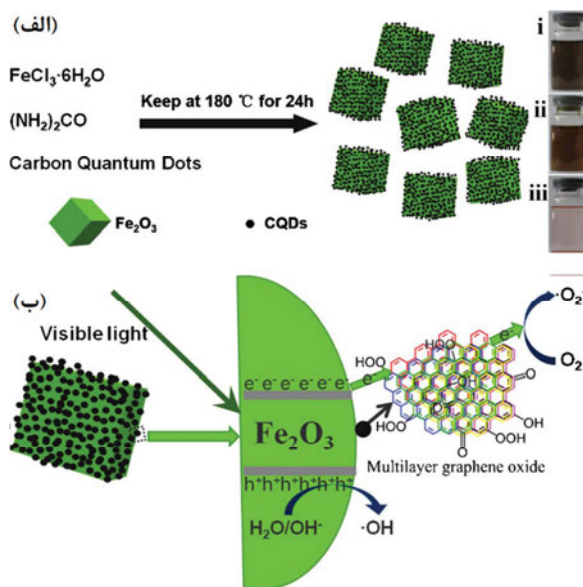
شکل ۷-۹: کامپوزیت نقطه کربنی-نانوذرات طلا. تصویر TEM از ذرات. تصویر TEM با وضوح بالا (HRTEM) در گوشه‌ی شکل نشان‌دهنده‌ی اتصال بین نانوذرات کریستالی طلا و نقاط کربنی است. طیف UV مواد کامپوزیتی که به‌رنگ قرمز نشان داده شده است، رزونانس پلاسمون طلا را در طول‌موج حدود ۵۵۰ نانومتر نشان می‌دهد [۷].

نمونه‌ی دیگری از بهبود خواص کاتالیزوری سیستم کامپوزیتی نانوذرات طلا توسط نقاط کربنی، در شکل ۷-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۷-۱۰: کامپوزیت نانوذرات طلا-نقاط کربنی. (الف) نانوذرات کامپوزیتی پیک‌های رزونانس پلاسمون عرضی و طولی مربوط به نانومیله‌های طلا را حفظ می‌کند. (ب) و (ج) تصاویر TEM ساختارهای میله‌ای را نشان می‌دهد. پایین: مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل نانوذرات طلا-نقاط کربنی [۸].

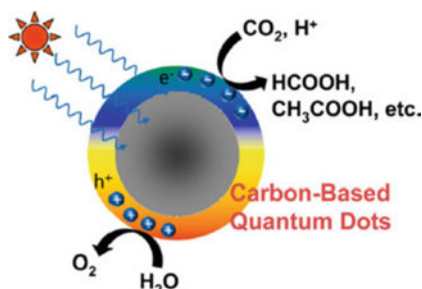
در این پژوهش که توسط بی. کا. گوپتا و همکارانش در CSIR، هند انجام شده است، مواد ساخته شده از نانو ساختارهای طلائی ناهمسانگرد^۱ (میله‌ای) و نقاط کربنی دارای کربوکسیلات، به‌عنوان کاتالیزور برای کاهش و تجزیه‌ی ترکیبات نیترو فنول به کار رفته‌اند [۸]. همان‌طور که در پایین شکل ۷-۱۰ نشان داده شده است، ذرات کامپوزیت از برهم‌کنش‌های آبگریز بین زنجیره‌های هیدروکربنی بلندی که نقاط کربنی را پوشانیده‌اند و مواد فعال سطحی که مانند یک لایه‌ی محافظ برای نانو ذرات طلا عمل می‌کنند، تشکیل می‌شوند. فعالیت کاتالیزوری قابل توجه کامپوزیت نانو ذرات طلا-نقاط کربنی به دو عامل نسبت داده می‌شود: اول، انتقال الکترون از نقاط کربنی به جایگاه‌های فعال بر روی سطح طلا و دوم، افزایش جذب مولکول‌های نیترو فنول توسط گروه‌های آبگریز سطح نقاط کربنی متصل به طلا.



شکل ۷-۱۰: کامپوزیت Fe_2O_3 -نقاط کربنی و کاربرد آن در فوتوکاتالیز. (الف) سنتز کامپوزیت از طریق عمل‌آوری هیدروترمال نقاط کربنی همراه با پیش‌ماده‌های اکسید آهن. عکس‌های سمت راست وقوع واکنش را تأیید می‌کند: i و ii مربوط به محلول‌های نقاط کربنی قبل از عمل‌آوری هیدروترمال است. در حالی که iii نشان‌دهنده‌ی ناپدید شدن رنگ غلیظ محلول نقاط کربنی به‌علت تشکیل کامپوزیت Fe_2O_3 -نقاط کربنی است. (ب) مکانیزم پیشنهاد شده برای افزایش کارایی فوتوکاتالیز با استفاده از نقاط کربنی. الکترون‌ها به نقاط کربنی منتقل می‌شوند. رادیکال‌هایی که توسط الکترون‌ها و حفره‌ها تولید شده‌اند، اکسید می‌شوند و مولکول‌های آلی جذب شده را تخریب می‌کنند [۹].

شکل ۷-۱۱ یک سیستم کامپوزیت نقطه کربنی- Fe_2O_3 را نشان می‌دهد که دارای خواص فوتوکاتالیزوری افزوده است. زد. کانگ و همکارانش در دانشگاه سوچو چین، این کامپوزیت را از طریق واکنش هیدروترمال نقاط کربنی و مواد اولیه سازنده ذرات اکسید آهن تهیه کرده‌اند. کامپوزیت حاصل متشکل از ذرات Fe_2O_3 مکعبی است که نقاط کربنی به سطح خارجی آن‌ها متصل شده است [۹]. نانوذرات نقطه کربنی- Fe_2O_3 در مقایسه با کلئید اکسید آهن تنها (که به نقاط کربنی وصل نشده باشد) در تخریب گازهای فرار هیدروکربنی فعالیت فوتوکاتالیزوری بیش‌تری از خود نشان می‌دهد. بر اساس فرضیه‌ای که این محققان ارائه داده‌اند، افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری ناشی از ذخیره‌سازی الکترون‌های حاصل از تحریک ذرات Fe_2O_3 ، توسط نقاط کربنی است (شکل ۷-۱۱ ب). انتقال الکترون‌ها به نقاط کربنی طول عمر جفت الکترون-حفره را افزایش می‌دهد و سبب واکنش‌پذیری بیش‌تر اکسید آهن در تخریب مولکول‌های آلی جذب شده می‌شود.

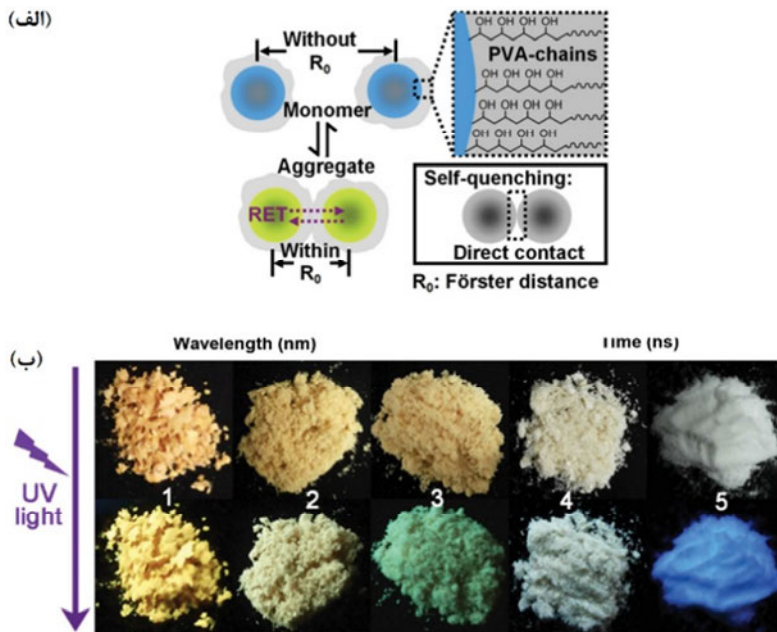
چنانچه گفته شد، فوتوکاتالیز در سیستم‌های کامپوزیتی متشکل از نقاط کربنی و مواد نیمه‌هادی و فلزی متنوع مانند ZnO ، TiO_2 ، SiO_2 ، Fe_2O_3 و برخی موارد دیگر اثبات شده است. علاوه‌براین، بر اساس گزارش‌های علمی متعدد، نقاط کربنی خود به‌تنهایی نیز فعالیت فوتوکاتالیزوری دارند. در حقیقت، الکترون‌های تحریک شده با نور (و حفره‌های متناظر با آن‌ها) در نقاط کربنی می‌توانند سبب انجام واکنش‌های کاتالیزوری متنوع بر سطح این نانوذرات شوند. مکانیسم چنین فرآیندهایی مشابه سناریوهای معمول فوتوکاتالیز در سیستم‌های نانوذرات نیمه‌هادی است. شکل ۷-۱۲ نمونه‌ای از فرآیندهای نوعی را نشان می‌دهد که در آن‌ها الکترون‌ها و حفره‌هایی که با تابش نور خورشید بر سطح نقاط کربنی ایجاد می‌شوند، در واکنش‌های فوتوکاتالیزوری شرکت می‌کنند.



شکل ۷-۱۲: فوتوکاتالیز با استفاده از نقاط کربنی. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده با تابش نور در واکنش‌های کاتالیزوری مانند اکسیداسیون آب و تخریب دی‌اکسید کربن شرکت می‌کنند [۱۹].

طبیعتاً کاربردهای بالقوه‌ی نقاط کربنی در فوتونیک و اپتیک به واسطه‌ی خواص رنگی منحصر به فرد آن‌هاست. یک چالش مهم در چنین کاربردهایی نیاز به استفاده از نقاط کربنی در فاز جامد (نه فاز محلول) است. اما عموماً هنگامی که نقاط کربنی به دنبال تبخیر حلال بر روی سطحی ثابت می‌شوند یا رسوب می‌کنند، تجمع پیدا می‌کنند و خواص لومینسانس خود را از دست می‌دهند. در چنین مواردی فرآیند خاموشی فلورسانس یک مشکل اساسی است.

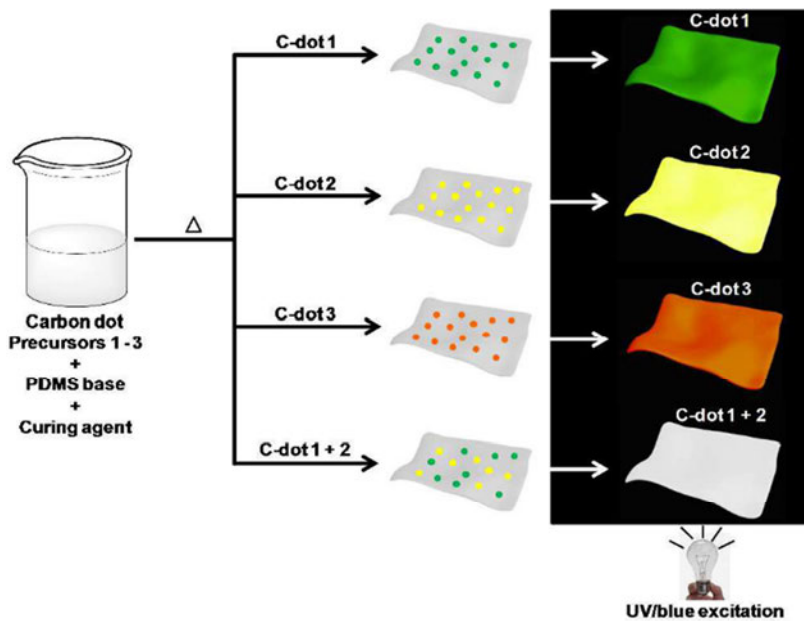
برای غلبه بر مشکل تجمع و خاموشی فلورسانس نقاط کربنی در فاز جامد، استراتژی‌های نوآورانه متعددی گزارش شده است. وای. لین و همکارانش در دانشگاه کشاورزی جنوب چین پودر نقاط کربنی مقاوم به خاموشی تولید کرده‌اند. این نقاط کربنی شدت درخشندگی و تنظیم‌پذیری رنگ خود را در شرایط مختلف حفظ می‌کنند (شکل ۷-۱۳) [۱۰].



شکل ۷-۱۳: پودرهای نقاط کربنی با رنگ‌های مختلف. این نقاط کربنی از ترکیبات حاوی نیتروژن و پلی‌وینیل‌الکل (PVA) تهیه شده‌اند. (الف) لایه‌ی PVA با حفظ فاصله‌ی زیاد بین نقاط کربنی مانع از خاموشی فلورسانس آن‌ها می‌شود؛ (ب) پودرهای متشکل از نقاط کربنی تولید شده از PVA و ترکیبات مختلف حاوی نیتروژن (ترکیبات ۱ تا ۵). توجه کنید که تحت تابش UV (ردیف پایین) و بدون تابش UV (ردیف بالا) رنگ‌های مختلفی ظاهر می‌شود.

محققان این نقاط کربنی حاوی نیتروژن را از اتیلن‌دی‌آمین و پلی‌وینیل‌الکل^۱ (PVA) تهیه کرده‌اند. در نتیجه، نقاط کربنی با یک لایه از PVA پوشانده شده‌اند. هنگام خشک شدن، این لایه با ایجاد فاصله‌ی کافی بین نانوذرات از فرآیند انتقال انرژی غیرتابشی بین آن‌ها و خاموشی لومینسانس جلوگیری می‌کند (شکل ۷-۱۳ الف). استفاده از منابع مختلف نیتروژن در فرآیند سنتز، سبب تهیه پودر نقاط کربنی با رنگ‌های کاملاً متفاوت می‌شود. علاوه بر آن پودرها در روشنایی معمولی روز و تحت تابش اشعه ماوراء بنفش رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند (شکل ۷-۱۳ ب).

یک استراتژی دیگر برای ساخت دستگاه‌های لومینسانت با استفاده از نقاط کربنی، استفاده از فرآیند تک‌ظرفی برای سنتز فیلم پلیمری انعطاف‌پذیر حاوی نقاط کربنی بی‌حرکت است (شکل ۷-۱۴) [۲۰].



شکل ۷-۱۴: نقاط کربنی که در پلیمر شفاف انعطاف‌پذیر و نورافشان قرار گرفته‌اند. بسته به نوع نقاط کربنی سنتز شده درون فیلم پلیمری (تحت تابش نور آبی و ماوراء بنفش) پرتوهایی با رنگ‌های مختلف منتشر می‌شود. ستون سمت راست تصاویری از فیلم‌های واقعی را نشان می‌دهد که تحت تابش پرتو UV تولید شده توسط یک دیود نشر نور قرار گرفته‌اند [۲۰].

طرح آماده‌سازی تک‌مرحله‌ای شامل مخلوط کردن مواد اولیه‌ی سازنده‌ی پلیمر (پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان^۱، PDMS) و نقاط کربنی است. افزایش تدریجی دما، باعث تولید فیلم‌های کامپوزیتی می‌شود که در درون شبکه پلیمری آن‌ها نقاط کربنی قرار گرفته است. نکته مهم آن است که فاصله‌ی فیزیکی بین نقاط کربنی جاسازی شده در پلیمر سبب می‌شود که تجمع و متعاقباً خاموشی فلورسانس رخ ندهد. علاوه بر این، با تهیه فیلم‌های نقاط کربنی-پلیمر با استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف کربنی می‌توان به‌سادگی رنگ‌های متمایز لومینسانس تهیه کرد. زیرا با استفاده از پیش‌ماده‌های مختلف، نقاط کربنی با طیف‌های نشر فلورسانس متمایز تهیه می‌شود. همچنین استفاده از مخلوطی از پیش‌ماده‌های نقاط کربنی سبب تولید رنگ‌های لومینسانس منحصر به فرد می‌شود. با تابش پرتو از یک دیود نشر نور (LED) آبی به فیلم شفاف PDMS که مخلوط نقاط کربنی در آن جاسازی شده است، می‌توان نور سفید تولید کرد. در واقع، مخلوط طول‌موج‌های نشر شده توسط نقاط کربنی، مؤلفه‌های نور سفید را فراهم می‌کنند.

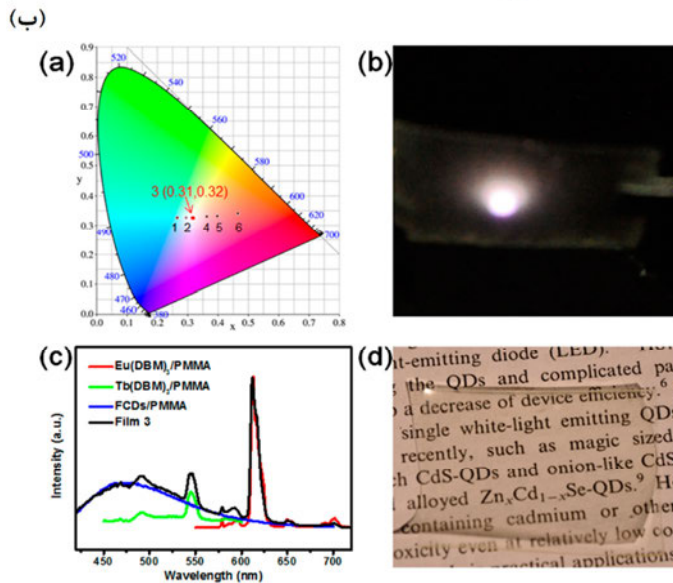
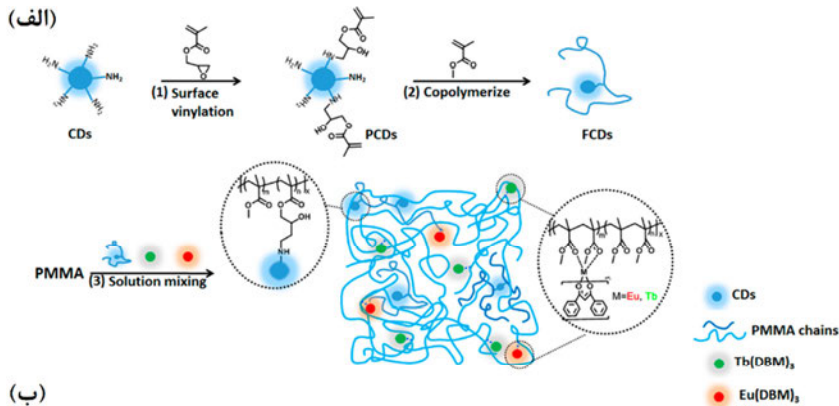
گروهی از محققان مواد کامپوزیتی حاوی نقاط کربنی تهیه کرده‌اند که می‌توانند نور سفید نشر کنند. شکل ۷-۱۵ فیلم شفافی متشکل از نقاط کربنی و کمپلکس‌های لانتانید (به‌عنوان فسفر^۲) جاسازی شده در یک شبکه پلیمری را نشان می‌دهد. در این نورافشان که توسط جی. فنگ و همکارش در دانشگاه فودان چین، طراحی شده است، نقاط کربنی به‌عنوان فسفر آبی، ${}^3\text{Eu}(\text{DBM})_3$ به‌عنوان فسفر قرمز و ${}^3\text{Tb}(\text{DBM})_3$ به‌عنوان فسفر سبز عمل می‌کنند. [۱۱]. در این روش مواد شیمیایی مورد نیاز برای تولید سه مؤلفه‌ی اصلی نور با برهم‌کنش‌های کووالانسی در شبکه‌ی پلیمری شفاف PMMA^۳ مستقر می‌شوند. بی‌تحرک کردن نقاط کربنی در شبکه پلیمری سبب جلوگیری از انجام فرآیندهای انتقال انرژی بین آن‌ها می‌شود. به این ترتیب این کامپوزیت‌ها قابلیت نشر پایدار نور (مقاومت در مقابل خاموشی فلورسانس) را پیدا می‌کنند. کامپوزیت نقاط کربنی-کمپلکس لانتانید-شبکه پلیمری زمانی که در معرض تابش ماوراء بنفش قرار می‌گیرد، نور سفید قوی ایجاد می‌کند (شکل ۷-۱۵ ب).

1. polydimethylsiloxane, PDMS

۲. Phosphor، فسفر یک نام عمومی برای موادی است که دارای خاصیت لومینسانس هستند. (م)

3. Dibenzoylmethide (DBM)

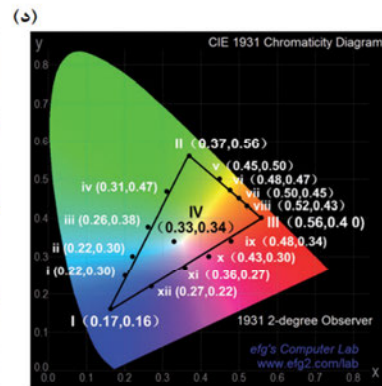
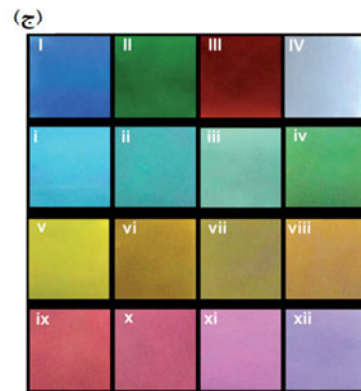
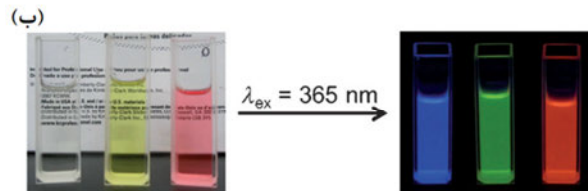
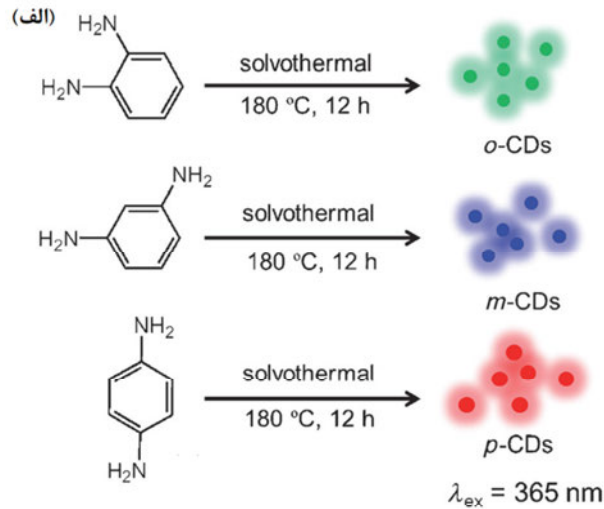
4. polymethoxymethacrylate (PMMA)



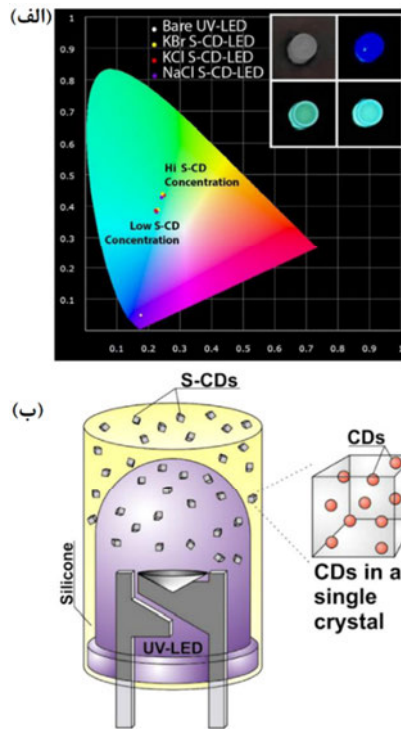
شکل ۷-۱۵: نورافشان سفید حاوی کامپوزیت نقطه کربنی-کمپلکس‌های لانتانید که در یک فیلم پلیمری شفاف جاسازی شده است. (الف) طرح سنتز: عامل دار کردن نقاط کربنی برای تسهیل کپسوله شدن در شبکه پلیمری و جلوگیری از تجمع آن‌ها انجام می‌شود. (ب) خواص نوری: (a) مختصات رنگ‌پذیری به دست آمده در ترکیبهای مختلف فیلم، بر روی نمودار رنگ‌پذیری CIE 1931 معمولی نشان داده شده است (که بیانگر رنگ و کیفیت نور منتشر شده است)؛ فیلم نشان داده شده با پیکان، نور سفید را منتشر می‌کند. (b) تصاویری از فیلم نشر دهنده‌ی نور سفید تحت تابش لیزر ۴۰۰ نانومتر. (c) نشر لومینسانس سه فسفر مولکولی خاص با تحریک ۴۰۰ نانومتر و طیف نشری فیلم نورافشان سفید (طیف سیاه رنگ). پیک نشری فیلم کامپوزیت در سه مؤلفه اصلی طیفی (قرمز، سبز و آبی)، مؤید نشر نور سفید است. (d) تصویری از فیلم کامپوزیت شفاف تحت تابش نور معمولی [۱۱].

روش‌های نوآورانه دیگری نیز برای استفاده از نقاط کربنی در دستگاه‌های نشر نور ابداع شده است. اچ. لین و همکارانش در مؤسسه فناوری و مهندسی مواد (NIMTE)، نینگبو چین، موفق به تولید نقاط کربنی با رنگ‌های قابل تنظیم و همچنین تثبیت این نقاط در فیلم‌های شفاف در انواع رنگ‌ها شده‌اند [۱۲]. همان طور که در شکل ۷-۱۶ نشان داده شده است، این محققان با یک روش هیدروترمال ساده، از ایزومرهای مختلف فنیل‌دی‌آمین نقاط کربنی تهیه کردند. استفاده از ایزومرهای مختلف در این فرآیند باعث به دست آمدن نقاط کربنی می‌شود که در معرض اشعه ماوراء بنفش رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. بر این اساس می‌توان سه رنگ پایه (قرمز، سبز و آبی) را تولید کرد. کپسوله کردن نقاط کربنی در یک شبکه پلیمری شفاف، باعث به وجود آمدن فیلم‌هایی می‌شود که تحت تابش نور UV، رنگ‌های روشن به نمایش می‌گذارند. نکته قابل توجه این است که همان طور که در شکل ۷-۱۶ مشاهده می‌شود، با جاسازی مخلوطی از انواع نقاط کربنی در فیلم‌های پلیمری، رنگ‌های متنوعی (از جمله سفید) ایجاد می‌شود.

چنان که پیش از این هم اشاره شد، شرط اولیه برای استفاده از نقاط کربنی در نشردهنده‌ها و مدولاتورهای نور، بی‌تحرك کردن نقاط کربنی در شبکه‌های جامد است. این امر هم برای تسهیل کاربرد عملی و هم به منظور به حداقل رساندن خاموشی لومینسانس ناشی از تجمع نقاط کربنی حیاتی است. شکل ۷-۱۷ نمونه‌ی برجسته دیگری از یک ماده‌ی نوری را نشان می‌دهد که با پایدارسازی نقاط کربنی در یک شبکه شفاف تهیه شده است. در این پژوهش، کیو. لی و همکارانش در دانشگاه گریفیت، استرالیا، نقاط کربنی را در کریستال نمک‌های یونی، از جمله NaCl، KBr و ... جاسازی نموده‌اند [۱۳]. شبکه‌ی کریستالی باعث پایداری خواص لومینسانس نقاط کربنی می‌شود و حتی به‌طور قابل توجهی به پایداری فیزیکی و اپتیکی آن‌ها می‌افزاید. در این کامپوزیت‌ها، نقاط کربنی کپسوله شده در نمک ترکیب پایه را تشکیل می‌دهند. سپس پودر را می‌توان با یک پلیمر لاستیکی مخلوط کرد. می‌توان برای تولید LEDهای تبدیل‌پذیر، فیلم‌های به دست آمده را بر روی منابع نور UV قرار داد. رنگ این LEDها به نوع بلورهای نمکی که برای کپسوله کردن نقاط کربنی استفاده می‌شود، بستگی دارد. از آن جا که تخریب حرارتی یا تخریب با اشعه ماوراء بنفش یک مشکل شناخته شده در فناوری‌های LED است، بلورهای نمکی در چنین کاربردهایی ممکن است برای سفرهای تعبیه شده (نقاط کربنی) نقش محافظ را ایفا کنند.

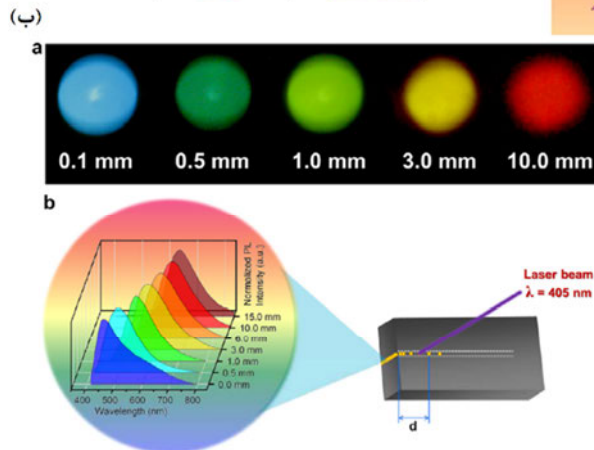
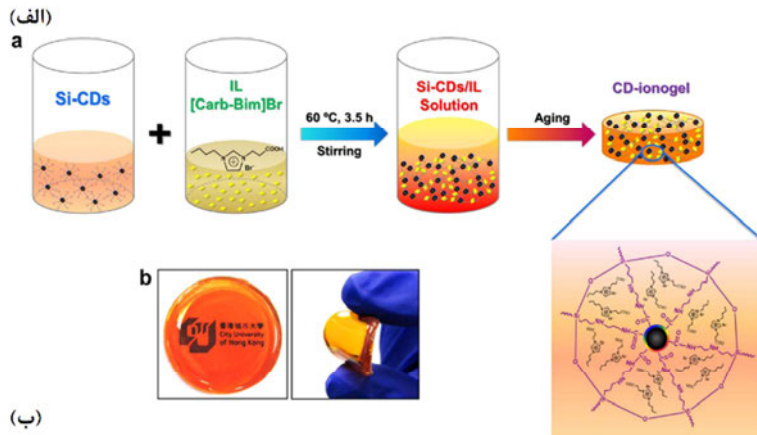


شکل ۷-۱۶: فیلم‌های نورافشان رنگی، متشکل از نقاط کربنی که از ایزومرهای فنیل‌دی‌آمین در شبکه‌های پلیمری شفاف تهیه شده‌اند. (الف) سه ایزومر فنیل‌دی‌آمین و نقاط کربنی مربوطه که (با تحریک در ۳۶۵ نانومتر) رنگ‌های مختلفی از خود نشان می‌دهند؛ (ب) محلول‌های نقاط کربنی در نور معمولی و فلورسانس ثبت شده پس از تابش UV؛ (ج) تصاویر مربوط به فیلم‌های پلیمری حاوی نقاط کربنی تولید شده از مخلوط‌های مختلف از ایزومرهای فنیل‌دی‌آمین؛ (د) مختصات نشر نور فیلم‌ها بر روی نمودار رنگ پذیری CIE 1931. ترکیب فیلم تولید کننده نور سفید با فونت ضخیم نشان داده شده است [۱۲].



شکل ۷-۱۷: استفاده از نقاط کربنی جاسازی شده در نمک برای تهیه نورافشان. (الف) مختصات نور در یک نمودار رنگ پذیری CIE 1931 مربوط به نشرکننده‌های حاوی نقاط کربنی جاسازی شده در بلورهای مختلف نمک؛ (ب) ساختار شماتیک دستگاه نشر نور [۱۳].

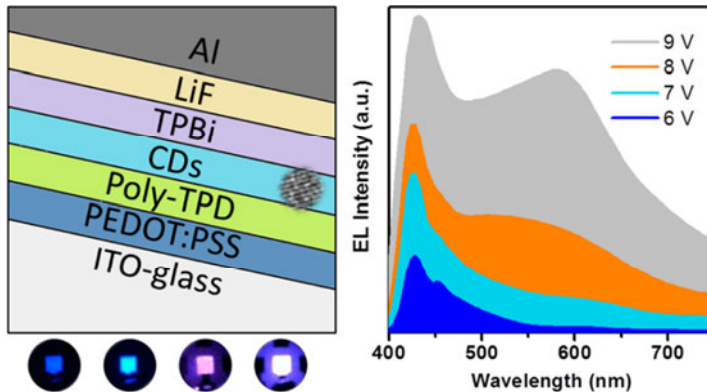
در مطالعات دیگری برای دستیابی به نشر تنظیم پذیر نور، از روش عامل دار کردن شیمیایی نقاط کربنی استفاده شده است. ای. روگچ و همکارانش در دانشگاه شهری هنگ کنگ فیلم‌های انعطاف پذیری متشکل از نقاط کربنی سیلان دار و یک مایع یونی تولید کرده‌اند [۱۴]. رنگ منتشر شده توسط این فیلم‌ها به شدت وابسته به ضخامت آن‌هاست. در طراحی این نورافشان، که در شکل ۷-۱۸ نشان داده شده است، دو نکته حائز اهمیت است. اول، برهم کنش‌های الکتروستاتیک بین گروه‌های سیلان واقع بر سطح نقاط کربنی و مولکول‌های مایع یونی یک یونوزل انعطاف پذیر ایجاد می‌کند که می‌توان آن را به طور مکانیکی دستکاری کرد. (منظور از دستکاری خمش، کشش و ... است). دوم، این محققان ثابت کردند که تنظیم کامل رنگ با تغییر ضخامت فیلم یونوزل امکان پذیر است. این پدیده به جذب / نشر مجدد نور پخش شده در فیلم توسط نقاط کربنی جاسازی شده در آن نسبت داده می‌شود.



شکل ۷-۱۸: فیلم‌های یونوزل نقاط کربنی-مایع یونی و رنگ‌های وابسته به ضخامت آن‌ها. (الف) سستز فیلم‌های کامپوزیتی از نقاط کربنی-سیلان و مایعات یونی. تصاویر یونوزل‌های شفاف و انعطاف‌پذیر در قسمت b نشان داده شده است. (ب) (a) رنگ‌های وابسته به ضخامت و (b) مثالی از جابه‌جایی پیک نشری با تغییر ضخامت (d) [۱۴].

به‌طوری که گفته شد، نقاط کربنی علاوه بر کاربرد به‌عنوان مبدل نور، به‌عنوان منبع اصلی نور در LEDها نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. یک نمونه از سیستم‌های LED مبتنی بر نقاط کربنی در شکل ۷-۱۹ نشان داده شده است. ای. روگاج و همکارانش در پژوهشی نشان دادند که با استفاده از الکترولولومینسانس (با قرار دادن نقاط کربنی در یک میدان الکتریکی) پرتوهای با رنگ‌های مختلف تولید می‌شود [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۷-۱۹ نشان داده شده است، دستگاه ابداع‌شده توسط این پژوهشگران حاوی یک لایه از نقاط کربنی تولیدکننده نور است که بین لایه‌های انتقال الکترون و انتقال حفره قرار گرفته است. با عبور جریان، نقاط کربنی نور منتشر می‌کنند. نکته قابل توجه آن است که با تنظیم ولتاژ، می‌توان رنگ منتشر شده توسط نقاط کربنی را کنترل کرد.

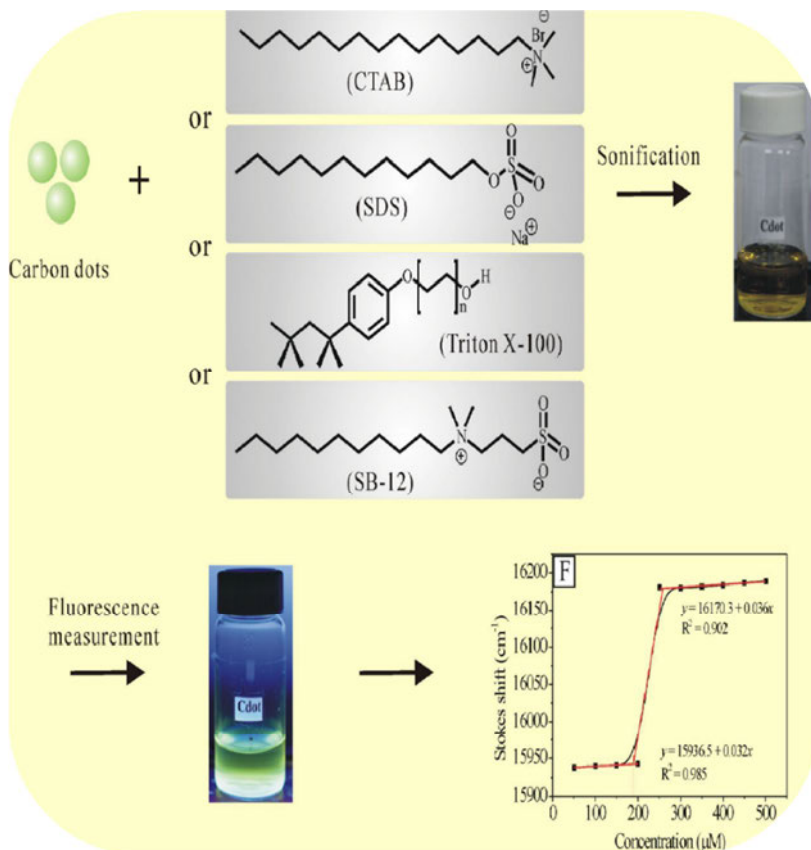
علاوه بر این، رنگ و خواص رنگی (به عنوان مثال درجه گرمی نور تولید شده) نیز با تغییر ساختار دستگاه، به ویژه ضخامت لایه نقاط کربنی قابل تنظیم است. این امر به معنای امکان استفاده از این طراحی در LEDهایی با رنگ قابل تنظیم است.



شکل ۷-۱۹: دیودهای نورافشان مبتنی بر الکترولومینسانس نقاط کربنی. سمت چپ: نمایش شماتیک دستگاه LED؛ لایه نقاط کربنی نورافشان بین دو الکترود قرار می‌گیرد. (تصاویر زیر شکل: نشر نور با استفاده از ولتاژهای مختلف)؛ سمت راست: طیف‌های الکترولومینسانس تهیه شده در ولتاژهای مختلف [۱۵].

اخیراً گزارشی مبنی بر کاربرد نقاط کربنی به عنوان ابزاری برای تعیین غلظت بحرانی تشکیل میسل^۱ (CMC) مولکول‌های فعال سطحی ارائه شده است (شکل ۷-۲۰). در این پژوهش، اچ. اف. وو و همکارانش در دانشگاه ملی سن یات-سن، تایوان، نشان دادند که خواص فلورسانس نقاط کربنی محلول در آب به حضور مواد فعال سطحی و حالت تجمع آن‌ها (ساختارهای مونومر یا میسلی) حساس است [۱۶]. علاوه بر این محققان دریافتند که با تغییر حالت مواد فعال سطحی از مونومر به میسل، جابه‌جایی استوکس مربوط به فلورسانس نقاط کربنی (یعنی اختلاف بین پیک‌های تحریک و نشر) تغییر قابل توجهی نشان می‌دهد. این پدیده به برهم‌کنش‌های میان گروه‌های سر مواد فعال سطحی و گروه‌های عاملی (به خصوص گروه‌های باردار) موجود در سطح نقاط کربنی نسبت داده می‌شود. احتمالاً میسل‌ها و مونومرهای مواد فعال سطحی محلول در آب برهم‌کنش‌های متفاوتی با نقاط کربنی دارند. بنابراین، جهش در جابه‌جایی استوکس (شکل ۷-۲۰) ابزار خوبی برای شناسایی CMC مهیا می‌کند.

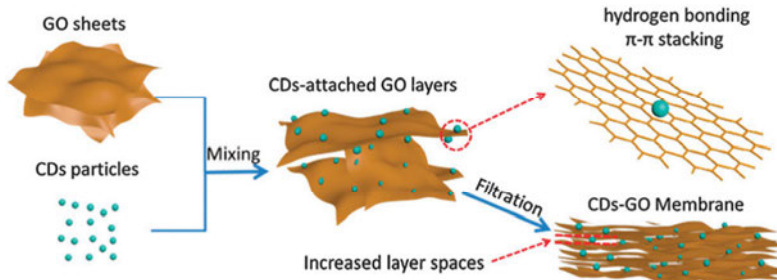
1. critical micelle concentration (CMC)



شکل ۷-۲۰: فلورسانس نقاط کربنی به‌عنوان ابزاری برای شناسایی غلظت‌های بحرانی تشکیل میسل (CMCها). طرحی از تکنیک مورد استفاده برای شناسایی CMC انواع مواد فعال سطحی اعم از مثبت، منفی و خنثی. طبق نمودار پایین سمت راست، جهش ثبت شده در فلورسانس محلول نقاط کربنی نشانه‌ی CMC است [۲۱].

اگرچه اکثریت قابل توجهی از کاربردهای نقاط کربنی از خواص منحصر به فرد فوتوفیزیکی این نانوذرات بهره می‌برند، برخی پژوهشگران کاربردهایی را گزارش کرده‌اند که ارتباطی با جنبه‌های طیفی و اپتیکی نقاط کربنی ندارند. شکل ۷-۲۱ ساختار یک غشاء کامپوزیتی نقاط کربنی-اکسید گرافن (GO) را نشان می‌دهد. کیو. لی و همکارانش در دانشگاه استرالیا نشان دادند که در یک سیستم کامپوزیتی، نقاط کربنی با قرار گرفتن بین صفحات GO، سبب ایجاد یک ساختار توده‌ای متخلخل می‌شوند. کاربرد این ساختارها به عنوان فیلتر، یک نتیجه ارزشمند محسوب می‌شود [۱۷]. نقش اساسی نقاط کربنی در چنین ساختارهایی، ایجاد فاصله‌ی نانومتری بین

صفحات مجاور و تعیین ظرفیت فیلتراسیون غشاء است. انتخاب نقاط کربنی در ابعاد مختلف امکان تنظیم نفوذپذیری غشاء را فراهم می‌کند.



شکل ۷-۲۱: غشاهای جداکننده نقاط کربنی-اکسید گرافن. این طرح روند آماده‌سازی غشاء را نشان می‌دهد. نقاط کربنی بین صفحات GO فرار می‌گیرند و به این ترتیب بر میزان نفوذپذیری غشا تأثیر می‌گذارند [۱۷].

منابع

1. S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu, L. Wang, A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 12215–12218 (2012)
2. J. Wang, C.-F. Wang, S. Chen, Amphiphilic egg-derived carbon dots: rapid plasma fabrication, pyrolysis process, and multicolor printing patterns. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 9297–9301 (2012)
3. X. Yan, X. Cui, B. Li, L.-S. Li, *Nano Lett.* 10, 1869–1873 (2010)
4. J.K. Kim, M.J. Park, S.J. Kim, D.H. Wang, S.P. Cho, S. Bae, J.H. Park, B.H. Hong, *ACS Nano* 7, 7207–7212 (2013)
5. H. Li, X. He, Z. Kang, H. Huang, Y. Liu, J. Liu, S. Lian, C.H.A. Tsang, X. Yang, S.-T. Lee, Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 4430–4434 (2010)
6. S. Zhuo, M. Shao, S.-T. Lee, *ACS Nano* 6, 1059–1064 (2012)
7. R. Liu, J. Liu, W. Kong, H. Huang, X. Han, X. Zhang, Y. Liu, Z. Kang, *Dalton Trans.* 43, 10920–10929 (2014)
8. P. Mondal, K. Ghosal, S.K. Bhattacharyya, M. Das, A. Bera, D. Ganguly, P. Kumar, J. Dwivedi, R.K. Gupta, A.A. Marti, B.K. Gupta, S. Maiti, *RSC Adv.* 4, 25863–25866 (2014)
9. H. Zhang, H. Ming, S. Lian, H. Huang, H. Li, L. Zhang, Y. Liu, Z. Kang, S.-T. Lee, *Dalton Trans.* 40, 10822–10825 (2011)
10. Y. Chen, M. Zheng, Y. Xiao, H. Dong, H. Zhang, J. Zhuang, H. Hu, B. Lei, Y. Liu, A self-quenching-resistant carbon-dot powder with tunable solid-state fluorescence

- and construction of dual-fluorescence morphologies for white light-emission. *Adv. Mater.*, 28, 312–318 (2016)
11. B. Chen, J. Feng, *J. Phys. Chem. C* 119, 7865–7872 (2015)
 12. K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, H. Lin, Red, green, and blue luminescence by carbon dots: full-color emission tuning and multicolor cellular imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 5360–5363 (2015)
 13. T.H. Kim, F. Wang, P. McCormick, L. Wang, C. Brown, Q. Li, Salt-embedded carbon nanodots as a UV and thermal stable fluorophore for light-emitting diodes. *J. Lumin.* 154, 1–7 (2014)
 14. Y. Wang, S. Kalytchuk, Y. Zhang, H. Shi, S.V. Kershaw, A.L. Rogach, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1412–1420 (2014)
 15. X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S.V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang, T. Cui, Y. Wang, J. Zhao, W.W. Yu, A.L. Rogach, *ACS Nano* 7, 11234–11241 (2013)
 16. M.L. Lavkush, S. Pandey, M.S. Shahnawaz Khan, A. Talib, H.-F. Wu, *Talanta* 132, 572–578 (2015)
 17. W. Wang, E. Eftekhari, G. Zhu, X. Zhang, Z. Yan, Q. Li, *Chem. Commun.* 50, 13089–13092 (2014)
 18. Xie et al. *J. Mater. Chem. A*, 2, 16365 (2014)
 19. Fernando et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 8363–8376 (2015)
 20. Bhunia et al., *Nanoscale* 8, 3400–3406 (2016)
 21. Bhaisare et al. Fluorophotometric determination of critical micelle concentration (CMC) of ionic and non-ionic surfactants with carbon dots via Stokes shift, pp. 572–578 (2015)

فصل هشتم

مواد کامپوزیتی حاوی نقاط کربنی

خواص شیمیایی و فوتوفیزیکی جذاب نقاط کربنی، دانش‌مندان را برای کاربرد آن‌ها به‌عنوان عناصر فلورسنت در مجموعه‌هایی با مقیاس مزر و ترغیب می‌کند. چنین موادی حاوی اجزاء شیمیایی دیگری نیز هستند که نقش مکمل را ایفا می‌نمایند. مجموعه‌ی این اجزاء شیمیایی مواد کامپوزیتی چندعاملی را تولید می‌کنند. پایداری شیمیایی و انعطاف‌پذیری نقاط کربنی در مقابل فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مختلف به شکوفایی این زمینه‌ی تحقیقاتی کمک می‌کند.

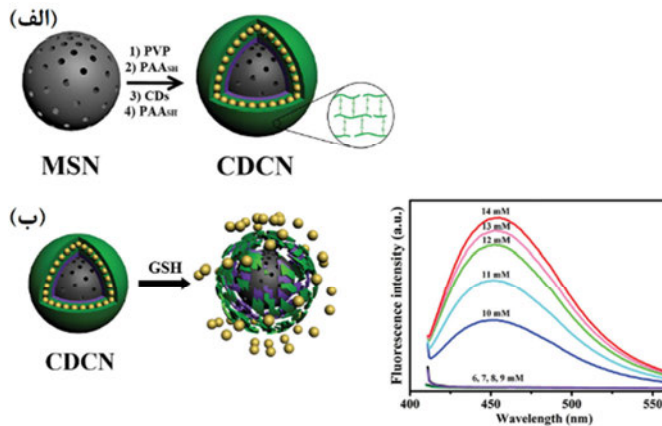
شکل ۸-۱، یک نانوذره‌ی کامپوزیتی نقطه کربنی^۱ (CDCN) را به‌طور شماتیک نشان می‌دهد که به‌عنوان حسگر گلوپتایون^۲ (GSH) داخل سلولی طراحی شده است. گلوپتایون یک آنتی‌اکسیدان پپتیدی مهم محسوب می‌شود. دلیو. یانگ و همکارانش در دانشگاه فودان چین، CDCN‌هایی ساخته‌اند که چهارچوب آن از نانوذرات سیلیکایی مزمتمخلخل^۳ (MSN) تشکیل شده است. این کامپوزیت که با یک پلیمر حاوی دی‌سولفید با اتصالات عرضی احاطه شده است، به‌عنوان سیستم تحویل نقاط کربنی به سلول عمل می‌کند (شکل ۸-۱الف) [۱]. در ابتدا، تجمعات نقاط کربنی به‌دلیل فاصله‌ی ناچیز بین ذرات دچار خاموشی فلورسانس می‌شوند. با این حال، همان گونه که در شکل ۸-۱ب نشان داده شده است، مولکول‌های GSH، پیوندهای گوگرد-گوگرد را در شبکه‌ی پلیمری حاوی نقاط کربنی می‌شکنند. با آزاد شدن نقاط کربنی نشر فلورسانس آن‌ها احیا می‌شود. این محققان نشان دادند که سنجش درون سلولی GSH بر اساس ساز و کار آزادسازی نقاط کربنی صورت می‌پذیرد.

1. carbon-dot composite nanoparticle (CDCN)

2. glutathione (GSH)

3. mesoporous silica nanoparticle (MSN)

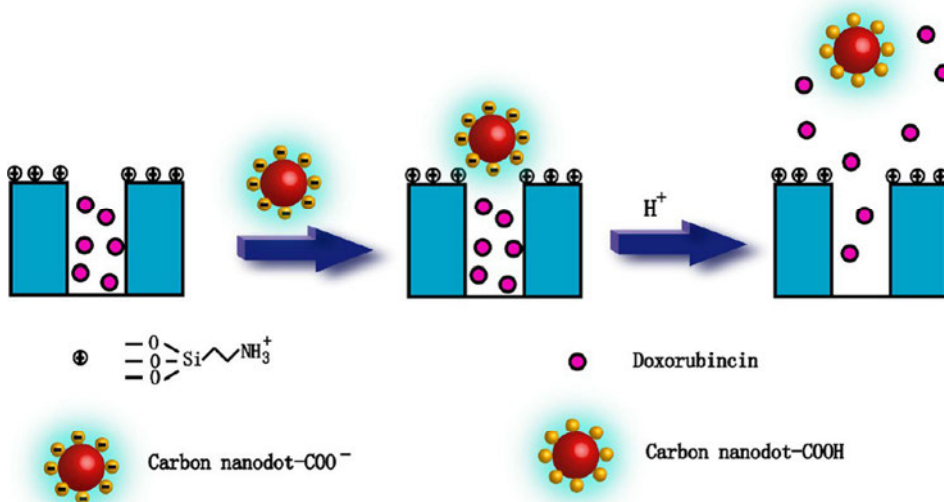
نقاط کربنی به کار رفته در ساختار CDCN که در بالا مورد بحث قرار گرفت، به عنوان اجزاء تابع



شکل ۸-۱: تشخیص گلوپتاتینون (GSH) با استفاده از نانوذرات سیلیکایی مزومتخلخل (MSNها) که نقاط کربنی در آن‌ها جاسازی شده است. (الف) سنتز و ساختار: ذرات کامپوزیتی از MSN کپسوله‌کننده نقاط کربنی تشکیل شده‌اند. MSNها با یک پلیمر با اتصالات عرضی دی‌سولفید [پلی‌اکریلیک‌اسید تیول‌دار، PAASH] احاطه شده‌اند. (ب) GSH پیوندهای دی‌سولفید را می‌شکند و نقاط کربنی را آزاد می‌کند. طیف‌های فلورسانس نشان می‌دهد که رابطه مستقیمی بین شدت پیک نشری و غلظت GSH وجود دارد [۱].

عمل می‌کنند. یعنی به‌طور مستقیم به محرک‌های خارجی (مولکول‌های GSH) پاسخ نمی‌دهند. اما مواد کامپوزیتی دیگری وجود دارند که در آن‌ها نقاط کربنی در فرآیند هدف‌یابی در محیط خارج سلولی نقش مستقیم دارند. مثال نشان داده شده در شکل ۸-۲، مربوط به کاربرد نقاط کربنی به‌عنوان دروازه‌بان در دارورسانی هوشمند است [۲]. سیستم تحویل کامپوزیتی، طراحی شده توسط جی. رن و همکارانش در مؤسسه شیمی کاربردی چانگچون، از MSNهایی تشکیل شده است که به‌عنوان شبکه‌ی میزبان برای محموله‌های دارویی عمل می‌کنند. نکته مهم این است که سطح ذرات سیلیکا با گروه‌های دارای بار مثبت پوشانیده شده است. نقاط کربنی به دلیل وجود واحدهای COO^- فراوان در سطحشان بار منفی پیدا می‌کنند و در نتیجه با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به سطح MSN متصل می‌شوند و مانند کلاه، مانع از انتشار مولکول‌های دارویی کپسوله شده می‌شوند. با این حال، در شرایط نسبتاً اسیدی، نقاط کربنی پروتون‌دار و گروه‌های COO^- تبدیل به COOH می‌شوند. نقاط کربنی به دنبال از دست دادن بار منفی خود از MSN جدا می‌شوند. این امر منجر به آزادسازی مولکول‌های دارو می‌شود.

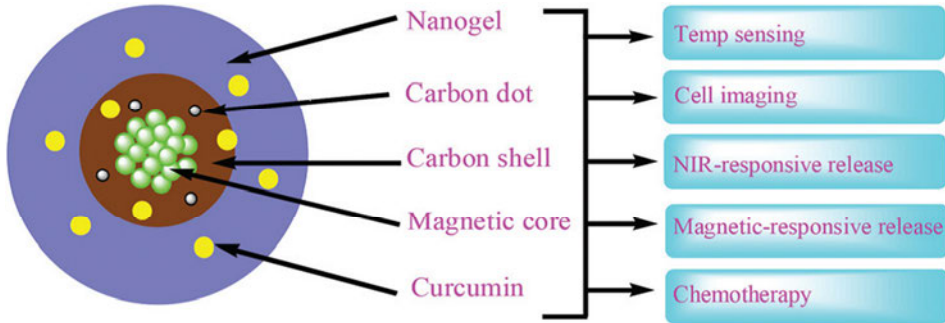
لازم به ذکر است که فلورسانس نقاط کربنی در این سیستم، مشاهده‌ی میکروسکوپی میزان کارآمدی تحویل دارو را امکان‌پذیر می‌کند.



شکل ۸-۲: کامپوزیت‌های نقاط کربنی-نانوذرات سیلیکایی مزومتخلخل (MSNها) برای آزادسازی کنترل‌شده‌ی مولکول‌های دارویی. نقاط کربنی با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به سطح MSNها متصل می‌شوند. در محیط اسیدی نقاط کربنی پروتون‌دار و از شبکه MSN جدا می‌شوند. این امر منجر به آزاد شدن مولکول‌های دارویی دوکسوروبیسین می‌شود [۲].

به‌تازگی از نقاط کربنی به‌عنوان اجزاء ترکیبات ترانوستیک استفاده شده است. مواد ترانوستیک ترکیبات چندعاملی هستند که هم دارای خواص درمانی و هم تشخیصی هستند. تهیه‌ی مواد ترانوستیک بر اساس ترکیب چندین جزء (عمدتاً نانومواد) در داخل یک کامپوزیت واحد است. زیست‌سازگاری و مسیرهای عامل‌دار کردن متعدد نقاط کربنی کاربردهای درمانی آن‌ها را تسهیل می‌کند. این نانوذرات عمدتاً به‌عنوان گونه‌های لومینسنت در مواد ترانوستیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ۸-۳ یک نمونه از مواد ترانوستیک حاوی نقاط کربنی را نشان می‌دهد. اس. ژو و همکارانش در دانشگاه شهری نیویورک، استیتن آیلند این مواد کامپوزیتی را با هدف دستیابی به عملکردی چندگانه طراحی کرده‌اند. قابلیت‌های این کامپوزیت عبارتند از: تحویل مواد درمانی، آزادسازی دارو با کنترل میدان مغناطیسی، حساسیت دمایی، و تصویربرداری سلولی [۳]. در این ساختار نقاط کربنی نقش معرف‌های تصویربرداری فلورسانس را بر عهده دارند. نکته‌ی مهم این

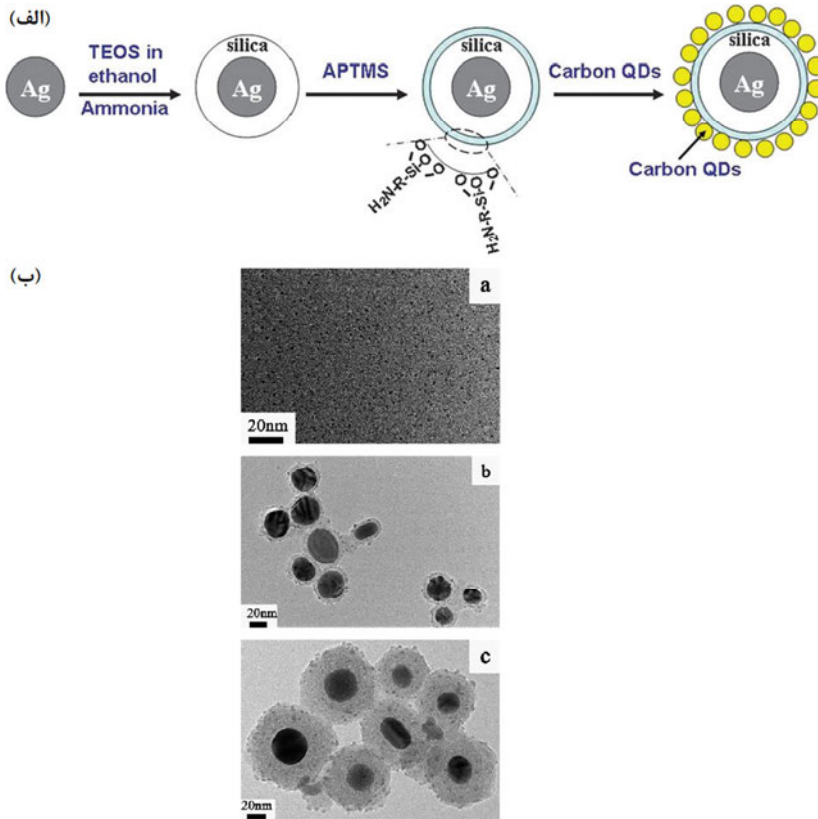
است که نقاط کربنی خواص فوتوفیزیکی خود را در طول فرآیند آماده‌سازی مجموعه‌ی نانوکامپوزیت و حتی پس از تحویل به اهداف سلولی، حفظ می‌کنند.



شکل ۸-۳: نقاط کربنی به‌عنوان اجزاء سازنده‌ی یک زیرساخت درمانی. نقاط کربنی برای تصویربرداری فلورسانس از استقرار ذرات ترانزستیک مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳].

در سال‌های اخیر ترکیب نقاط کربنی و نانوذرات فلزی مورد توجه دانش‌مندان قرار گرفته است. کامپوزیت‌های حاصل، تلفیقی از خواص لومینسانس نقاط کربنی و خواص پلاسمونیک نانوذرات فلزی (به ویژه فلزات نجیب مانند طلا و نقره) را دارند. وجود نقاط کربنی که قابلیت‌های تصویربرداری ایجاد می‌کنند و نانوذرات فلزی که کاربرد درمانی (مانند درمان فوتوترمال^۱) دارند، به چنین ذرات کامپوزیتی خواص زیست-دارویی منحصربه‌فردی می‌بخشد. سی. لیو و همکارانش در آکادمی علوم چین نوعی از کامپوزیت نقطه کربنی-نانوذرات نقره تهیه کرده‌اند. مراحل سنتز این کامپوزیت در شکل ۸-۴ نشان داده شده است. در این کامپوزیت نقاط کربنی از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به سطح یک لایه‌ی سیلیکایی که نانوذرات نقره را پوشش می‌دهد، متصل می‌شوند [۴]. پوشش سیلیکایی در این ساختار نقشی دوگانه دارد: ممانعت از خاموشی خودبه‌خودی نقاط کربنی با بی‌تحرك کردن آن‌ها و حفظ فاصله بین نقاط کربنی و هسته‌های نانوذرات نقره. وجود این فاصله سبب جلوگیری از خاموشی کامل فلورسانس نقاط کربنی توسط نانوذرات نقره می‌شود. از سوی دیگر فاصله بین ذرات مانع از انتقال انرژی بین دو گونه‌ی نانوذره‌ای نمی‌شود.

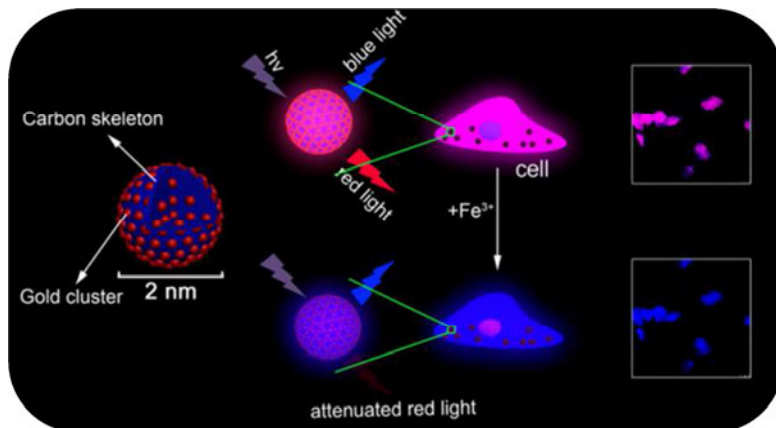
۱. در این روش، جذب نور توسط ترازهای پلاسمونیک نانوذرات فلزی سبب گرم شدن موضعی می‌شود. (م)



شکل ۸-۴: کامپوزیت‌های نقاط کربنی-نانوذرات نقره. (الف) مسیر سنتز: نانوذرات نقره ابتدا با یک لایه سیلیکا پوشانیده شده‌اند. نقش لایه سیلیکایی حفظ فاصله بین هسته‌های نانوذرات نقره و نقاط کربنی است. بر روی لایه سیلیکا گروه‌هایی با بار مثبت نشانده شده است. به این ترتیب نقاط کربنی با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به لایه سیلیکایی متصل می‌شوند. (ب) تصاویر TEM از نقاط کربنی (a) و کامپوزیت نقاط کربنی-نانوذرات نقره با لایه‌های سیلیکایی با ضخامت‌های مختلف (b) و (c).

در تهیه‌ی ترکیبات کامپوزیتی نقطه کربنی-نانوذرات فلزی، می‌توان خواص فوتوفیزیکی دو نوع ذره را با یکدیگر جمع کرد. شکل ۸-۵ ترکیبی از نقطه کربنی و نانوخوشه‌های طلا به صورت هسته-پوسته را نشان می‌دهد. این کامپوزیت زمانی که توسط یک طول‌موج خاص تحریک می‌شود، دو نشر فلورسانس مختلف از خود نشان می‌دهد [۵]. این سیستم کامپوزیتی که توسط ایکس. لیو و همکارانش در پژوهشگاه سرامیک شانگهای چین ابداع شده است، شامل یک هسته‌ی نقطه کربنی ۲ نانومتری پوشیده شده با نانوکریستال‌های کوچک طلا است. این پیکربندی احتمالاً

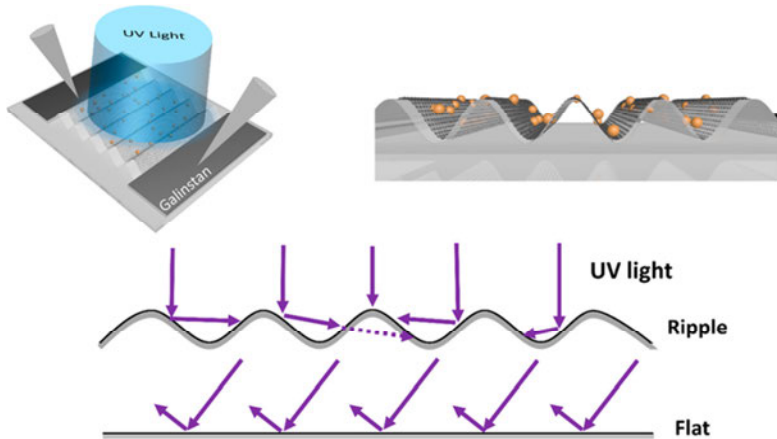
از طریق یک فرآیند سینتیکی تشکیل شده است که طی آن رشد هسته‌ی کربنی با هسته‌زایی خوشه‌های طلائی که بر سطح آن جمع می‌شوند، متوقف می‌شود. پس از کاهش شیمیایی طلا با گلوپتاتین (GSH)، کامپوزیت نقطه کربنی-نانوذرات طلا با تحریک توسط اشعه‌ی ماوراء بنفش، هر دو نور آبی (نشر فلورسانس نقطه کربنی) و قرمز (نشر فلورسانس نانوخوشه‌های طلا) را از خود منتشر می‌کند. یکی از کاربردهای چنین نشر دوگانه‌ای امکان تصویربرداری سلولی با میکروسکوپ فلورسانس دو رنگی است. علاوه بر این، محققان نشان دادند که یون‌های Fe^{3+} به‌طور قابل توجهی فلورسانس قرمز منتشر شده توسط نانوکلاسترهای طلا را تضعیف می‌کنند. بنابراین، کنترل میزان آهن در محیط‌های سلولی از طریق آنالیز نسبت‌سنجی (یعنی بررسی نسبت نشر قرمز به آبی) امکان‌پذیر است.



شکل ۸-۵: نانوذرات کامپوزیتی نقطه کربنی-کلاستر طلا. نشر لومینسانس این نانوذرات هم به رنگ آبی و هم قرمز است. از آن جا که تنها لومینسانس قرمز توسط Fe^{3+} دچار خاموشی می‌شود، تعیین سطح Fe^{3+} درون سلولی به‌روش نسبت‌سنجی امکان‌پذیر است [۵].

در سال‌های اخیر کاربردهای غیرزیستی مواد کامپوزیتی متشکل از نقاط کربنی و GQD ها نیز مورد توجه دانش‌مندان قرار گرفته است. شکل ۸-۶ به‌طور شماتیک یک آشکارساز نوری کشسان را نشان می‌دهد. این آشکارساز متشکل از یک لایه‌ی گرافنی است که بر سطح آن GQD نشانده شده است [۶]. به‌طور کلی، کارآیی جذب نور و حامل‌های بار تولید شده، پارامترهای اصلی مؤثر بر عملکرد آشکارسازهای نوری هستند. اگرچه گرافن رسانای بسیار خوبی است، اما خواص جذب نور ضعیفی از خود نشان می‌دهد. وای. اف. چن و همکارانش در دانشگاه ملی تایوان با ترکیب

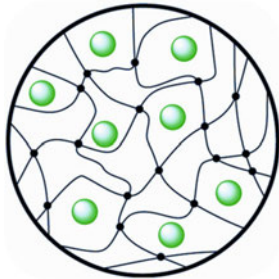
گرافن و GQD، از توانایی قابل توجه GQDها در جذب فوتونها برای ساختن یک آشکارساز نوری حساس استفاده کرده‌اند. فیلم چین خورده‌ای که در شکل ۸-۶ نشان داده شده است، حساسیت نوری افزوده‌ای را از خود نشان می‌دهد. زیرا فوتون‌های ورودی بین برآمدگی‌های سطح آشکارساز منعکس و توسط GQDهای متصل به سطح جذب می‌شوند. این فرآیند باعث ازدیاد حامل‌های بار در غلاف گرافنی می‌شود.



شکل ۸-۶: آشکارساز نوری گرافن-نقطه کوانتومی گرافنی. دستگاه آشکارساز نوری (بالا سمت چپ) از یک فیلم گرافنی چین خورده با GQDهای نشانده شده بر سطح آن (سمت راست بالا) تشکیل شده است. وجود یک سطح موج‌دار موجب بازتاب نور تابیده شده و جذب بیش‌تر نور توسط GQDهای نشانده شده بر سطح می‌شود [۶].

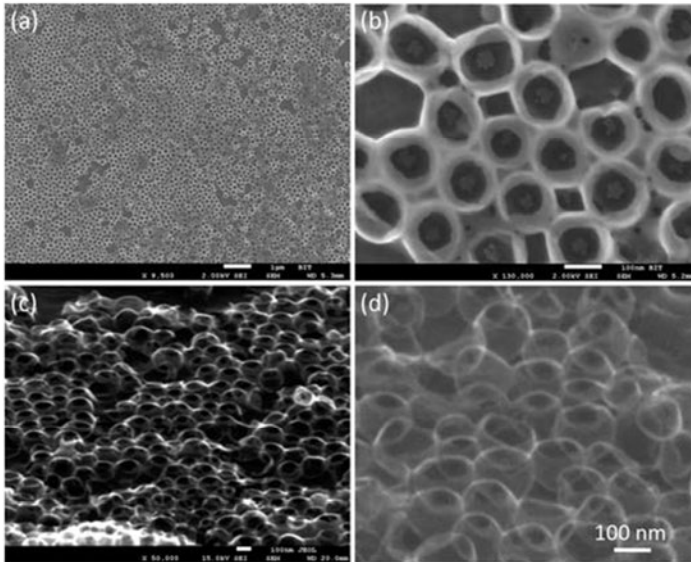
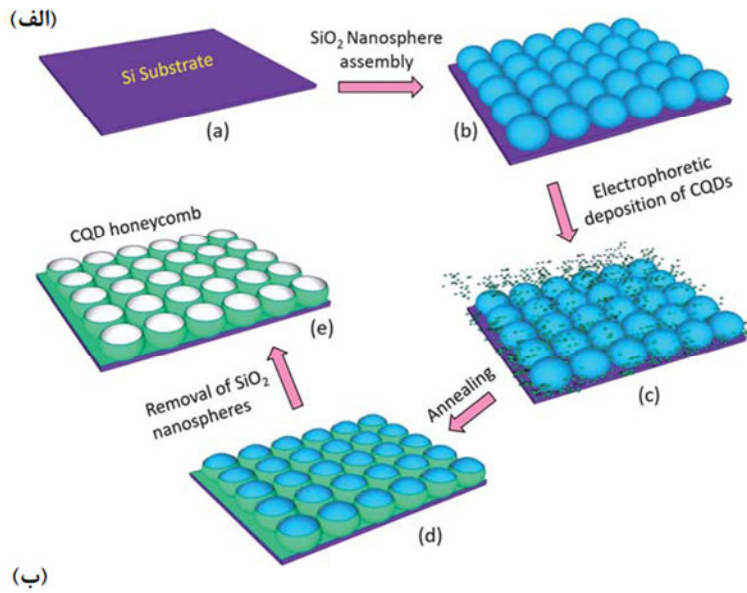
مانند بسیاری از مواد کامپوزیتی، بین اجزاء موجود در کامپوزیت‌های حاوی نقطه کربنی نیز اثرات هم‌افزایی^۱ مشاهده شده است. به‌عنوان مثال، شکل ۸-۷ یک هیدروژل حاوی نقاط کربنی را نشان می‌دهد که اثرات هم‌افزایی در آن اتفاق می‌افتد. هیدروژل‌ها به‌دلیل داشتن سطح داخلی وسیع و ظرفیت ذخیره‌سازی مولکولی، به‌عنوان شبکه‌های میزبان کارآمد، توجه دانش‌مندان را به خود جلب کرده‌اند. برای مثال، جی. دبلیو. استید و همکارانش در دانشگاه دورهام، انگلستان، یک کامپوزیت نقطه کربنی-هیدروژل را از ۵-آمینوسالیسیلیک اسید (به‌عنوان داربست ژل) ساخته‌اند [۷]. در این سیستم اثر هم‌افزایی جالبی مشاهده می‌شود. به‌طوری که پیوستن نقاط کربنی به مجموعه باعث بهبود خواص انعقادی هیدروژل، به‌ویژه، افزایش سرعت انعقاد و متعاقباً، تولید یک ژل پایدار و انعطاف‌پذیر می‌شود. علاوه بر این، محققان گزارش کرده‌اند که نشر فلورسانس نقاط کربنی

جاسازی شده در هیدروژل نسبت به نشر نقاط کربنی در فاز محلول افزایش نمایی نشان می‌دهد. همانند دیگر جنبه‌های فوتوفیزیکی لومینسانس نقطه کربنی، مکانیسم این اثر نیز کاملاً روشن نیست. احتمالاً آبگریزی سطوح هیدروژل باعث کاهش خاموشی فلورسانس نقاط کربنی توسط حلال می‌شود. کامپوزیت نقاط کربنی-هیدروژل به واسطه‌ی سطح وسیع هیدروژل و فلورسانس افزوده‌ی نقاط کربنی برای کاربردهای مختلف سنجش مناسب به نظر می‌رسد.



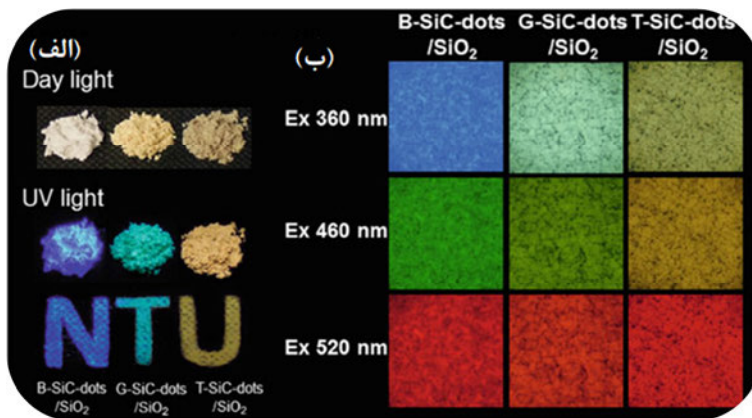
شکل ۸-۷: نقاط کربنی جاسازی شده در یک شبکه‌ی هیدروژل. خطوط فرضی در این طرح جدایی فیزیکی بین نقاط کربنی (کره‌های سبز) را مشخص می‌کند.

مشابه مجموعه‌ی هیدروژل-نقطه کربنی که در بالا نشان داده شد، با استفاده از قالب‌های معدنی دو یا سه بعدی نیز مواد کامپوزیتی حاوی نقاط کربنی تهیه شده است. به‌عنوان مثال، شکل ۸-۸ یک معماری لانه زنبوری از نقاط کربنی را نشان می‌دهد، که با استفاده از قالبی از نانوکرات سیلیکایی ساخته شده است. ال. کیو و همکارانش در مؤسسه‌ی فناوری پکن چین، برای ساخت این آرایه از نقاط کربنی، ابتدا ساختاری منظم از کلونیدهای سیلیکایی را تهیه و نقاط کربنی را در این ساختار ته‌نشین کرده‌اند [۸]. برای تولید یک لایه‌ی نقطه کربنی بر روی کلونیدهای سیلیکا یک فرآیند تکمیلی پخت با درجه حرارت بالا نیز انجام شده است. نکته‌ی قابل ملاحظه این است که با حذف قالب نانوذرات سیلیکایی، ساختاری از نقاط کربنی مطابق با قالب سیلیکایی به‌جا می‌ماند. می‌توان از این ساختار به‌عنوان قالب برای مونتاژ دیگر نانو ساختارها استفاده کرد. به‌عنوان مثال، این محققان نشان داده‌اند که نانوذرات طلا می‌توانند در داخل این قالب نقطه کربنی قرار بگیرند و اثر پراکندگی رامان ارتقا یافته سطحی^۱ (SERS) قابل توجهی را برای تشخیص مولکول‌های هدف با حساسیت بالا فراهم کنند.



شکل ۸-۸: معماری لانه زنبوری نقاط کربنی به‌عنوان یک پشتیبان دو بعدی برای رسوب‌گذاری نانوذرات طلا. (الف) طرح تهیه: نقاط کربنی بر روی یک آرایه‌ی دو بعدی از ذرات سیلیکا ته‌نشین می‌شوند. یک معماری منظم از نقاط کربنی به‌دنبال حذف بستر سیلیکا تولید می‌شود. (ب) تصاویر SEM از فیلم لانه زنبوری نقاط کربنی. (a,b) نمای بالا. نوار مقیاس در (a) ۱ میلی‌متر و در (b) ۱۰۰ نانومتر است. (c,d) تصاویری از نمای کناری. نوارهای مقیاس مطابق با ۱۰۰ نانومتر است [۸].

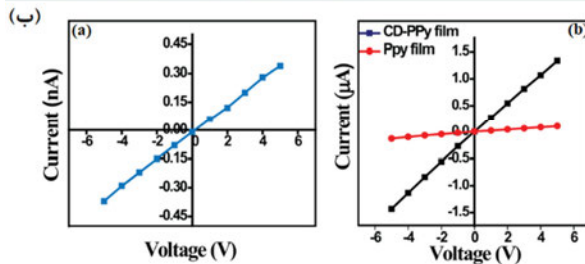
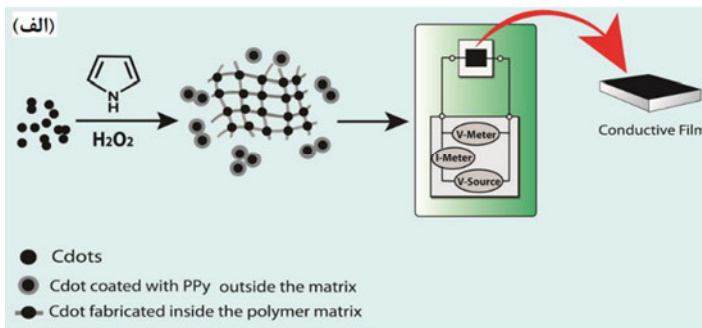
محققان خواص نوری جالب توجهی در مواد کامپوزیتی سیلیکا-نقطه کربنی مشاهده نموده‌اند. اچ. تی. چانگ و همکارانش در دانشگاه ملی تایوان یک ترکیب سیلان‌دار را به‌عنوان پیش‌ماده برای تهیه کامپوزیت سیلیسیم-نقاط کربنی مورد استفاده قرار داده‌اند. این ترکیب با تشکیل پیوندهای Si-O-Si و Si-O-C به SiO₂ متصل می‌شود [۹]. محققان با تنظیم دما و مدت زمان واکنش هیدروترمال، کامپوزیت‌های سیلیسیم-نقاط کربنی-SiO₂ با رنگ‌های مختلف تهیه کرده‌اند (شکل ۸-۹). از این کامپوزیت‌های نقطه کربنی برای تهیه‌ی شیشه‌هایی که هم با تابش نور معمولی و هم طول‌موج خاص رنگ‌های ویژه از خود نشان می‌دهند، استفاده شده است. پودر کامپوزیت‌های سیلیسیم-نقاط کربنی-SiO₂ مقاوم و انعطاف‌پذیر است و می‌تواند به‌عنوان مواد تشکیل‌دهنده‌ی جوهر مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۸-۹: مواد شیشه‌مانند متشکل از سیلیسیم و نقاط کربنی متصل به سیلیکا. (الف) تصویری از پودرهای شیشه متشکل از کامپوزیت سیلیسیم-نقاط کربنی-SiO₂ با رنگ‌های مختلف (آبی، سبز و قهوه‌ای مایل به زرد). این پودرها زمانی که تحت تابش نور معمولی و اشعه ماوراء بنفش قرار می‌گیرند، رنگ‌های مختلفی از خود نشان می‌دهند. (ب) فیلم‌هایی که حاوی کامپوزیت سیلیسیم-نقاط کربنی-SiO₂ هستند، در طول موج‌های مختلف می‌درخشند [۹].

محققان نشان داده‌اند که کامپوزیت‌های حاوی نقاط کربنی به‌همراه پلیمرهای رسانا، خواص رسانایی الکتریکی جالبی از خود نشان می‌دهند [۱۰]. شکل ۸-۱۰ روشی برای تهیه‌ی یک فیلم کامپوزیتی نقطه کربنی-پلی‌پیرول^۱ (PPy) و نمودار هدایت آن را نشان می‌دهد. PPy یک پلیمر رسانای شناخته شده است. آ. چاتوپادپای و همکارانش در مؤسسه فناوری گواهایتی، هند، کشف کردند که

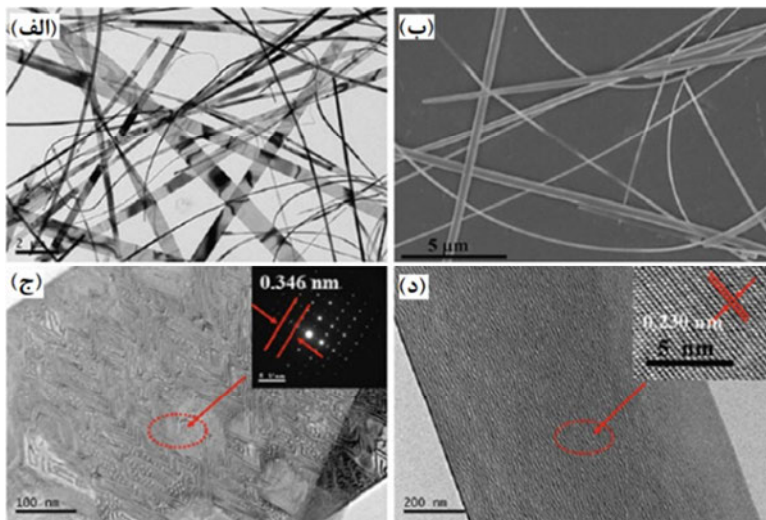
جاسازی نقاط کربنی در داخل شبکه PPy موجب افزایش قابل توجه هدایت کامپوزیت حاصل، نسبت به اجزاء تشکیل دهنده به تنهایی (نقاط کربنی یا PPy تنها) می‌شود. افزایش هدایت به خواص الکترون پذیرندگی نقاط کربنی (که از اسید سیتریک و اتیلن‌دی‌آمین سنتز شده‌اند) و افزایش تحرک حفره در طول اسکلت PPy نسبت داده می‌شود. (PPy یک نیمه‌هادی نوع n یا به عبارت دیگر یک دهنده‌ی الکترون است).



شکل ۸-۱۰: کامپوزیت پلیمری رسانا حاوی نقطه کربنی. (الف) طرح سنتز: شبکه‌ی نقطه کربنی-پلی‌پیرول (PPy) با مخلوط کردن نقاط کربنی و پیرول در حضور پراکسید هیدروژن تهیه می‌شود. مواد کامپوزیتی حاصل، هم در داخل و هم خارج از چهارچوب PPy خود حاوی نقاط کربنی هستند. (ب) منحنی‌های جریان-ولتاژ (I-V) ثبت شده برای فیلم نقطه کربنی (a)، PPy و فیلم نقطه کربنی-PPy (b). توجه کنید که جریان تولید شده در فیلم نقطه کربنی-PPy نسبت به ترکیبات دیگر افزایش نمایی نشان می‌دهد [۱۰].

برخی از کامپوزیت‌های حاوی نقطه کربنی دارای خواص الکتریکی ویژه‌ای هستند. شکل ۸-۱۱ تصویری از نانوروبان‌هایی است که با مخلوط کردن نقاط کربنی و مونومرهای استیرن/استیرین سولفونیک اسید ساخته شده‌اند. در این پژوهش، ام. وانگ و همکارانش در مؤسسه فیزیک پلاسما چین، نشان داده‌اند که نقاط کربنی نقش اساسی در تشکیل نانوروبان‌های سوپرامولکولی بسیار بلند (به طول صدها میکرون) دارند. احتمالاً برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین نقاط کربنی دارای بار

مثبت و الیگومرهای پلی استایرن ۴-استایرن سولفونات^۱ (PS-PSS) سبب پایداری این نانوروبان‌ها می‌شوند [۱۱]. جالب توجه است که رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌های نقطه کربنی-نانوروبان‌های PS-PSS به دلیل شبکه رسانایی PSS تقویت می‌شود. PSS پرکاربردترین ماده‌ی نیمه‌رسانای آلی است. همچنین نقاط کربنی جاسازی شده در این ساختارها با لومینسانس چندرنگی خود تصویرسازی از نانوروبان‌ها را ممکن می‌سازند.

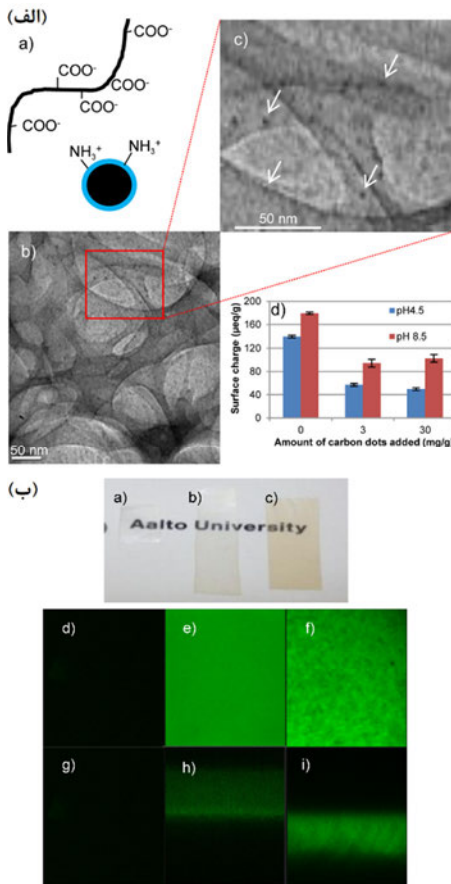


شکل ۸-۱۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانوروبان‌های نقطه کربنی-پلی استایرن ۴-استایرن سولفونات (PS-PSS). تصاویر (الف) TEM و (ب) SEM از نانوروبان‌های بسیار طولانی نقطه کربنی-PS-PSS. (ج) و (د) TEM رزولوشن بالا (HR-TEM) که گرافیت بلوری را در داخل نانوروبان‌ها نشان می‌دهد؛ تصویر کوچک گوشه‌ی شکل (ج) الگوی پراش الکترونی منطقه‌ی انتخابی (SAED) را نشان می‌دهد. این شکل ابعاد بلور گرافیت را تأیید می‌کند. تصویر کوچک گوشه‌ی شکل (د) لبه‌های شبکه متشکل از هسته‌های گرافیتی نقاط کربنی را نشان می‌دهد [۱۱].

اخیراً در پژوهشی کاربرد جالب توجه کامپوزیت‌های نقطه کربنی برای چاپ مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که نقاط کربنی می‌توانند به صورت کوالانسی با نانوفیبریل‌های سلولزی^۲ (CNFs) که از اجزاء متداول کاغذ هستند، ترکیب شوند [۱۲]. روش سنتز ساده‌ای که توسط او.جی. روجاس و همکارانش در دانشگاه آلتو فنلاند، ابداع شده است، مبتنی بر جاذبه‌ی الکترواستاتیک و متعاقباً اتصال کوالانسی نقاط کربنی حاوی آمین به گروه‌های

1. polystyrene-4-styrenesulfonate (PS-PSS)
2. cellulose nanofibrils (CNFs)

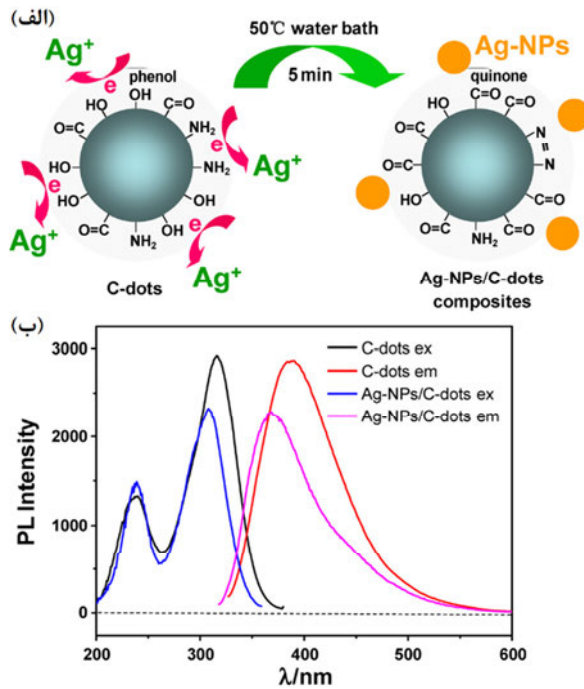
کربوکسیلات موجود بر روی CNF های کربوکسی متیل دار است (CM-CNF ها، شکل ۸-۱۲). نقاط کربنی حتی پس از اتصال به نانوفیبرها لومینسانس خود را حفظ می کنند. این امر تولید کاغذی با لومینسانس قابل تنظیم را امکان پذیر می کند. در واقع، این محققان از ترکیب نقطه کربنی- CNF فیلم های نازکی تولید کردند که هم شفاف و هم فلورسنت بود. (شکل ۸-۱۲ب).



شکل ۸-۱۲: کامپوزیت نقطه کربنی-سلولز برای کاربرد در چاپ. (الف) تعیین مشخصات کامپوزیت نقطه کربنی- سلولز. (a): نقاط کربنی با برهم کنش های الکتروستاتیک به چهارچوب سلولزی متصل می شوند. (b,c): تصاویر TEM نشان دهنده نقاط کربنی متصل به سطح شبکه سلولز هستند. (d): تغییر بار سطحی سلولز به دلیل پیوند با نقطه کربنی. هرچه غلظت نقطه کربنی بیش تر باشد، بار سطحی سلولز کم تر می شود. (ب) خواص نوری فیلم ها. بالا: تصاویری از فیلم های شامل (a) CM-CNF، (b) CM-CNF پوشیده شده با نقاط کربنی و (c) CNF-نقطه کربنی. پایین: تصاویر میکروسکوپ هم کانون از سطح فیلم ها (d-f) و سطح مقطع آن ها (g-i). تصاویر (g و d) مربوط به فیلم CM-CNF، (e و h) فیلم های CM-CNF پوشش داده شده با نقاط کربنی و (f و i) فیلم های CNF-نقطه کربنی هستند. بهترین رنگ آمیزی با نقاط کربنی در مورد فیلم CM-CNF انجام شده است [۱۲].

همان طور که پیش از این گفته شد، نقاط کربنی متصل به نانوذرات فلزی خواص نوری و فیزیکی جالبی دارند. چنین سیستم هایی هم از خواص فلورسانس نقاط کربنی و هم از خواص پلاسمونیک فلزات بهره می برند. از این رو در کاربردهایی همچون سنجش، کارآیی قابل توجهی دارند. شکل ۸-۱۳ شکل گیری خودبه خودی نقطه کربنی-نانوذرات نقره از طریق مجاورت نقاط کربنی با یک نمک معمول نقره در محلول آبی را نشان می دهد. جی. وانگ و همکارانش در دانشگاه شمال شرقی چین،

نشان داده‌اند که مجاورت نقاط کربنی با یون‌های Ag^+ در دمای $50^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و برای مدت زمان بسیار کوتاه (حدود ۵ دقیقه) منجر به تجمع نانوذرات نقره بر سطح نقاط کربنی می‌شود [۱۳]. رشد نانوذرات نقره به کاهش Ag^+ توسط گروه‌های الکترون‌دهنده در سطح نقاط کربنی به‌ویژه گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های حاوی آمین نسبت داده شده است (شکل ۸-۱۳ الف). کامپوزیت نقطه کربنی-نانوذرات نقره، هم در طیف مرئی مربوط به نانوذرات نقره و هم در طیف تحریک/نشر فلورسانس نقاط کربنی، تفاوت‌های قابل توجهی نسبت به نقاط کربنی تنها از خود نشان می‌دهند (شکل ۸-۱۳ ب). در واقع، از این تغییرات طیفی می‌توان به‌عنوان ابزاری برای سنجش یون‌های Ag^+ در محلول استفاده کرد.



شکل ۸-۱۳: نانوذرات نقره-نقطه کربنی. (الف) رشد نانوذرات نقره بر روی سطح نقطه کربنی با کاهش یون‌های Ag^+ توسط گروه‌های موجود بر سطح نقاط کربنی. (ب) تغییر شدت و جابه‌جایی سیگنال‌های تحریک/نشر نقاط کربنی در کامپوزیت‌های نقطه کربنی-نانوذرات نقره [۱۳].

1. Y. Liu, Y. Tian, Y. Tian, Y. Wang, W. Yang, Carbon-dot-based nanosensors for the detection of intracellular Redox State. *Adv. Mater.* 27, 7156–7160 (2015)
2. L. Zhou, Z. Li, Z. Liu, J. Ren, X. Qu, *Langmuir* 29, 6396–6403 (2013)
3. H. Wang, J. Yi, S. Mukherjee, P. Banerjee, S. Zhou, *Nanoscale* 6, 13001–13011 (2014)
4. J. Li, B. Zhang, F. Wang, C.-Y. Liu, *New J. Chem.* 35, 554–557 (2011)
5. L. Zhang, D. Wang, H. Huang, L. Liu, Y. Zhou, X. Xia, K. Deng, X. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 6646–6655 (2016)
6. C.-W. Chiang, G. Haider, W.-C. Tan, Y.-R. Liou, Y.-C. Lai, R. Ravindranath, H.-T. Chang, Y.-F. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 466–471 (2016)
7. A. Cayuela, S.R. Kennedy, M.L. Soriano, C.D. Jones, M. Valcarcel, J.W. Steed, *Chem. Sci* 6, 6139–6146 (2015)
8. Y. Fan, H. Cheng, C. Zhou, X. Xie, Y. Liu, L. Dai, J. Zhang, L. Qu, *Nanoscale* 4, 1776–1781 (2012)
9. C.-C. Shih, P.-C. Chen, G.-L. Lin, C.-W. Wang, H.-T. Chang, *ACS Nano* 9, 312–319 (2015)
10. A. Pal, M.P. Sk, A. Chattopadhyay, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 5758–5762 (2016)
11. G. Zhang, M. Yan, X. Teng, H. Bi, Y. Han, M. Tian, M. Wang, *Chem. Commun.* 50, 10244–10247 (2014)
12. K. Junka, J. Guo, I. Filpponen, J. Laine, O.J. Rojas, *Biomacromolecules* 15, 876–881 (2014)
13. L. Shen, M. Chen, L. Hu, X. Chen, J. Wang, *Langmuir* 29, 16135–16140 (2013)

فصل نهم

نتیجه‌گیری و دورنمای آینده

اگرچه نقاط کربنی (و اقوام نزدیکشان نقاط کوانتومی گرافنی) خانواده‌ای نوظهور از ترکیبات شیمیایی محسوب می‌شوند؛ اما توانسته‌اند تأثیر زیادی در حوزه‌های مختلف علمی داشته باشند. نقاط کربنی مسیرهای تازه‌ای در تصویربرداری زیستی، فوتونیک، الکترواپتیک و ... گشوده‌اند. خواص لومینسانس منحصر به فرد نقاط کربنی، به‌ویژه پدیده‌ی نشر وابسته به تحریک، سررخ اصلی در این زمینه‌ها است و کاربردهای عملی و تحلیلی متنوعی را در چند سال گذشته امکان‌پذیر نموده است. احتمالاً، خواص نوری و طیفی نقاط کربنی به تحولات آتی در این زمینه شکل خواهد داد.

این کتاب خلاصه‌ای از سیر تکامل و وضعیت فعلی تحقیقات در مورد نقاط کربنی است. وجه مشترک بسیاری از مطالعات منتشر شده، تأکید بر وجود مسیرهای سنتزی متنوع و خواص فوتوفیزیکی قابل توجه نقاط کربنی است. در واقع، با کنترل ویژگی‌های شیمیایی نقاط کربنی، به‌ویژه آن چه که مرتبط با عامل‌دار کردن سطح آن‌هاست، امکان تنظیم دقیق خواص لومینسانس این نانوذرات فراهم می‌شود. چنین پیشرفتی در مسیر توسعه‌ی کاربردهای این نانوذرات راهگشاست. زیرا با طراحی هوشمندانه‌ی مسیرهای سنتزی، تولید سیستم‌های نقطه کربنی با ویژگی‌های نوری از پیش طراحی شده امکان‌پذیر است. همان طور که در مقالات متعدد آمده است، کنترل شیمیایی لومینسانس نقاط کربنی به احتمال زیاد از ارزش‌مندترین وجوه تحقیق و توسعه‌ی فناوری نقاط کربنی محسوب می‌شود.

بدیهی است که تحقیقات در زمینه نقاط کربنی همچنان با چالش‌های مفهومی و فنی مواجه است. توصیف دقیق مکانیزم‌های فیزیکی مسوول خواص طیفی منحصر به فرد نقاط کربنی هنوز با

خلاهای بی مواجهه است. در حقیقت، اگرچه از زمان ظهور این حوزه پیشرفت چشم‌گیری در توصیف مولکولی قابل قبول برای خواص فوتوفیزیکی نقاط کربنی صورت گرفته است؛ اما کنار هم گذاشتن تمام قطعات پازل هنوز به اتمام نرسیده است. به‌ویژه، هنوز نیاز به مطالعات تجربی و تئوری بیش‌تری احساس می‌شود که اهمیت حالت‌های انرژی سطح به‌عنوان عامل تعیین‌کننده در لومینسانس نقاط کربنی را تأیید نمایند. همچنین تحقیقات بیش‌تری برای روشن شدن رابطه‌ی بین شیمی سطح نقاط کربنی و خواص اپتیکی این ذرات مورد نیاز است. در سال‌های پیش‌رو، مطالعات بیش‌تر به درک بهتر این جنبه‌ها کمک خواهد کرد.

این حوزه‌ی تحقیقاتی با چالش‌های فنی نیز مواجه است. با توجه به مرکزیت خواص نوری نقاط کربنی، در حال حاضر تحقیقات فشرده‌ای برای بهبود ویژگی‌های لومینسانس آن‌ها انجام می‌شود. در بسیاری از موارد، شدت لومینسانس و بازده کوانتومی مربوطه هنوز برای بسیاری از کاربردهای عملی کافی نیست. همچنین تلاش‌های زیادی برای تنظیم رنگ نقاط کربنی و کاهش یا افزایش دامنه‌ی لومینسانس وابسته به تحریک آن‌ها صورت گرفته است. این تلاش‌ها تا رسیدن به نتایج مطلوب ادامه خواهد یافت. همان‌طور که پیش از این ذکر شد، نیل به چنین اهدافی، با یافتن راهی برای تنظیم دقیق سنتز و عامل‌دار کردن نقاط کربنی ارتباط دارد.

به احتمال زیاد، کاربردهای زیستی نقاط کربنی همچنان در خط مقدم تلاش‌های تحقیق و توسعه در این حوزه خواهند بود. اگرچه نقاط کربنی (به‌دلیل مواد اولیه طبیعی مورد استفاده برای تهیه آن‌ها) در زیست‌شناسی از جذابیت ویژه‌ای برخوردار هستند؛ روشن شدن ماهیت زیستی این نانوذرات مستلزم تحقیقات بیش‌تری است. مدارک تجربی محکمی برای ارزیابی سمیت نقاط کربنی و تبیین رابطه‌ی بین فعالیت زیستی و اندازه‌ی نقاط کربنی و گروه‌های عاملی موجود در سطح آن‌ها مورد نیاز است. در واقع، کاربردپذیری گسترده‌تر و تجاری‌سازی نقاط کربنی در حوزه‌ی زیست‌شناسی و سایر رشته‌ها باید با تجزیه و تحلیل جامع اثرات زیستی آن‌ها همراه باشد. در این رابطه، توجه به سیر تکامل نقاط کوانتومی معدنی و کاربردهای عملی آن‌ها، در حل پیچیدگیها و ابهامات مربوط به نقاط کربنی راهگشا خواهد بود.

در مجموع، نقاط کربنی که عملاً کم‌تر از یک دهه قبل کشف شدند، نمونه‌ی فاخر دیگری از یافته‌های شیمیایی، به‌ویژه شگفتی‌های دنیای نانوذرات کربنی به شمار می‌روند. همانند سایر

سیستم‌های کلوئیدی که در آنها ابعاد نانومقیاس، قلمروهای جدیدی را برای تحقیق و کاربرد به وجود آورده‌اند، نقاط کربنی نیز سهم قابل توجهی از پدیده‌های جدید و هیجان علمی سال‌های اخیر را به خود اختصاص داده‌اند. ماهیت بین‌رشته‌ای و چندرشته‌ای تحقیق در زمینه‌ی نقاط کربنی، برای دانش‌مندان الهام‌بخش خواهد بود و سیستم‌ها، آزمایش‌ها و کاربردی‌های جدیدی را ایجاد خواهد کرد.

