

**UNIVERSITETI I PRISHTINËS “HASAN PRISHTINA”**

**FAKULTETI I SHKENCAVE MATEMATIKE NATYRORE**

**DEPARTAMENTI I KIMISË**

**PROGRAMI KIMI FIZIKE DHE INORGANIKE**



**PUNIM DIPLOME MASTER**

**Një studim teorik dhe eksperimental i vetive adsorbitive të pikave kuantike të karbonit të modifikuara me shtresa nitrofenile si adsorbent ndaj metil violet**

Mentori:

Prof. Dr. Avni Berisha

Kandidatja:

Rilinda Plakaj

Prishtinë 2023

## ABSTRAKT

Pikat kuantike (QD), të njohura ndryshe edhe si nanokristale gjysmëpërçuese, janë grimca gjysmëpërçuese me madhësi disa nanometra, që kanë veti optike dhe elektronike që ndryshojnë nga ato të grimcave më të mëdha si rezultat i efekteve mekanike kuantike. Pikat kuantike kanë veti të ndërmjetme mes materialeve të zakonshme gjysmëpërçuese dhe atomeve ose molekulave diskrete. Vetitë optoelektronike të këtyre materialeve ndryshojnë si në funksion të madhësisë së tyre ashtu edhe formës.

Pikat kuantike të karbonit janë një klasë e vecantë e alotropeve të këtij elementi dimensionet e të cilave sillen diku në rreth 10 nm. Për herë të parë janë zbuluar në vitin 2004 gjatë purifikimit të nanotubave njëmurësh të karbonit. Vetitë e tyre të jashtëzakonshme si ato optike, elektrike, biosensitive kanë zgjuar interesin e komunitetit shkencor.

Ky punim u dedikohet vetive adsorbitive të pikave kuantike të karbonit. Për më tepër; modifikimi i sipërfaqes së QCD me shtresa grupesh nitrofenile pritet të jap rezultate akoma më interesante. Sinteza e pikave kuantike të karbonit bazohet në përafrimin poshtë-lartë (me rrugë sintetike nga materialet organike të biodegradueshme). Pas sintezës fillestare një sasi e sajë trajtohet me kripën diazonium tetrafuloroborat të nitrobenzenit (të sintetizuar paraprakisht) në prani të acidit askorbik me qëllim të funksionalizimit të sipërfaqes së pikave kuantike me grupe nitrofenile! Karakterizimi i të gjitha sintezave duke filluar nga pikat kuantike të karbonit, kripa diazonium tetrafluoroborat e nitrobenzenit, pikat kuantike të karbonit të modifikuara me shtresa nitrofenile janë bërë përmes teknikave spektroskopike UV-Vis dhe FTIR.

Matjet eksperimentale janë bazuar në teknikën spektrofotometrike UV-Vis, me metodën me lakore kalibrimi. Pjesa eksperimentale bazohet në përcjelljen e kinetikës së adsorbimit të indikatorit Metil Violet si në QCD të pastër ashtu edhe në QCD të modifikuar me shtresa grupesh nitrofenile. Përcjellja e kinetikës së adsorbimit bëhet në intervalin kohor nga 1 deri në 120 minuta. Në anën tjetër është përcjellë edhe adsorbimi në ekuilibër (pas 24 orëve trajtim).

Pasi Metil Violet është indikator, struktura kimike e të cilit ndërron varësisht nga intervali i pH-së, të gjitha matjet eksperimentale janë realizuar në pH=2 dhe pH=9, pH këto që i konsistojnë strukturave kimike stabile të indikatorit përkatës. Kushtet laboratorike (masat e adsorbentëve, përqendrimet e tretësirave dhe kohët e matjeve) janë mbajtur të njëjta në të gjitha rastet e trajtuara,

me qëllim të krahasimit të kapaciteteve adsorbuese të të dy materialeve si në funksion të kohës ashtu edhe ndaj ndryshimit të pH-së. Një ecuri e tillë rezulton në gjetjen e kushteve optimale në të cilin materiali tregon efikasitetin më të lartë ndaj adsorbimit.

Kalkulimet teorike janë realizuar përmes: metodës stokastike (Monte Carlo) dhe Teorisë së Funkcionalit të Densitetit të Varur në Kohë (TD-DFT). Ndërtimi i gjeometrive dhe koordinatave karteziene si dhe optimizimi i këtyre strukturave fillestare për sistemet e përfshira në hulumtim realizohet përmes Mekanikes Molekulare (MM).

Nga teknika Monte Carlo janë përftuar të dhëna të aspektit kualitativ përfshirë krahasueshmërinë e interaksionit të molekulave të indikatorit me sipërfaqet e adsorbentit të pastër dhe atij të modifikuar, pozitat e favorshme për interaksione dhe diagramet e shpërndarjes së energjisë për të dy sistemet në interaksion (Metil Violet në prani të CQD të pastër dhe Metil Violet në prani të CQD të modifikuar me shtresa nitrofenile) në prani të ujit si tretës.

Përderia DFT bazohet në zgjidhjet e ekuacioneve Kohn-Sham të cilat në parim janë ekuacione një elektronike të llojit Schrödinger dhe japin spin orbital-et prej nga konstruktohet determinantja për sistemin, informacionet e nxjerra nga kalkulimi japin informacione vetëm për gjendjen bazë të sistemit dhe jo atë të eksituar.

Teoria e Funkcionalit të Densitetit e Varur në Kohë (TDDFT) është metodë e zgjedhur për të studiuar vetitë e molekulave dhe sistemeve komplekse në gjendje të eksituar. Konsiderojmë që sistemi në gjendjen bazë përshtruhet nga Hamiltonian-i i rendit zero sikurse në teorinë e përturbimit, pastaj apikohet një përturbim i vogël i cili është i varur në kohë dhe fitohet një lloj fushe elektromagnetike e jashtme. Në këtë rast densiteti nuk do të jetë më ai i gjendjes bazë por do fitohet një densitet i indukuar i cili është i varur në kohë. Në këtë mënyrë fitohet jo vetëm Hamiltoniani i varur në kohë por edhe densiteti varur në kohë.

Rëndësi të veçantë ka fakti se nga këto kalkulime mund të fitohen spektrat e fotoabsorbimit për sistemet në studim.

TDDFT bazohet në zgjidhjen e ekuacionit të famshëm Casida:

$$\Omega \mathbf{F}_I = \mathbf{E}^2_I \mathbf{F}_I$$

Në praktikë kemi të bëjmë me një ekuacion të eigenvlerave. Eigenvlerat e matricës  $\Omega$  paraqesin katrorin e energjisë së eksitimit. Në rastin konkret është përdorur TDDFTB e cila bazohet në modelin ‘‘tight-binding’’, model ky që lejon studimin e sistemeve të mëdha të përbërë nga disa qindra atome. Pra në DFT të varur në kohë si të dhëna input janë orbitalet molekulare dhe energjitë e orbitaleve, kurse nga output-i ekstrahohet spektri diskret i eksitimit (energjitë dhe intensiteti)!

Në rastin konkret spektrat e fotoabsorbimit për: CQD, CQD të funksionalizuar, Metil Violet, sistemin CQD + Metil Violet si dhe atë CQD-PhNO<sub>2</sub> + Metil Violet janë realizuar përmes TDDFTB/DZ duke përdorur funksionalin RPBE. AMS Jobs është përdorur për vizualizimin e orbitaleve HOMO-LUMO të llogaritura për të gjitha sistemet.

Nga rezultatet e kalkuluara teorike tregohet si ndryshon shpërndarja e densitetit elektronik nga CQD i pastër në atë të modifikuar, duke indikuar regjionet ku densiteti i orbitaleve HOMO-LUMO është më i lartë e që parimisht në mënyrë indirekte predikon tranzicionet elektronike gjatë matjeve spektroskopike. Njëherit këto kalkulime tregojnë edhe interaksionet prezente në sistem, vlerat e energjive totale si dhe dallimet në energji mes orbitaleve HOMO-LUMO (band gap).

Të dhënat spektrale të përfutuara nga matjet eksperimentale janë konsistente me llogaritjet teorike duke mbështetur parimisht realizimin e suksesshëm të sintezës së pikave kuantike të karbonit, funksionalizimit të tyre dhe vetitë adsorbuese të treguara nga këto materiale kundrejt Metil Violet. Pikët e absorbueshmërive molare maksimale të fituara në spektrat UV u korrespondojnë kalimeve elektronike nga regjionet e predikuara me rrugë teorike.

Marrë në konsideratë koston relativisht të ulët për sintezë, përdorimin e materialeve biokompatibile si substancë fillestare, si dhe vetitë e larta adsorbuese të këtyre materialeve, mund të merret në konsideratë aplikimi praktik i QD-ve në industrinë e ngjyrave si dhe në laboratore gjatë studimeve kinetike. Fakti që sasi të përdorura të adsorbentëve janë shumë të vogla, paraqet përparësi të veçantë.

**Fjalët kyçe:** *adsorbim, CQD, grupe nitrofenile, metil violet, UV-Vis, FTIR, Monte Carlo, TDDFT*

**UNIVERSITY OF PRISTINA “HASAN PRISHTINA”**

**FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES**

**DEPARTAMENT OF CHEMISTRY**

**PHYSICAL AND INORGANIC CHEMISTRY PROGRAM**



## **MASTER THESIS**

**A theoretical and experimental study of the adsorptive properties of carbon quantum dots modified with nitrophenyl layers as an adsorbent towards methyl violet**

Supervisor:

Prof. Dr. Avni Berisha

Candidate:

Rilinda Plakaj

Pristina, 2023

## **ABSTRACT**

Quantum dots (QDs), also known as semiconductor nanocrystals, are semiconductor particles a few nanometers in size that have optical and electronic properties that differ from those of larger particles as a result of quantum mechanical effects. Quantum dots have properties intermediate between ordinary semiconductor materials and discrete atoms or molecules. The optoelectronic properties of these materials vary both as a function of their size and shape.

Carbon quantum dots are a special class of allotropes of this element whose dimensions are around 10 nm. They were first discovered in 2004 during the purification of single-walled carbon nanotubes. Their extraordinary properties such as optical, electrical, biosensing have aroused the interest of the scientific community.

This thesis project is dedicated to the adsorptive properties of carbon quantum dots. For more; modifying the CQD surface with layers of nitrophenyl groups is expected to yield even more interesting results. The synthesis of carbon quantum dots is based on the bottom-up approach (by synthetic route from biodegradable organic materials). After the initial synthesis a quantity of sled is treated with the diazonium tetrafluoroborate salt of nitrobenzene (pre-synthesized) in the presence of ascorbic acid in order to functionalize the surface of the quantum dots with nitrophenyl groups. Characterization of all syntheses starting from carbon quantum dots, diazonium tetrafluoroborate salt of nitrobenzene, carbon quantum dots modified with nitrophenyl layers was done through UV-Vis and FTIR spectroscopic techniques.

The experimental measurements are based on the UV-Vis spectrophotometric technique, with the calibration curve method. The experimental part is based on tracking the adsorption kinetics of the Methyl Violet indicator both in pure CQD and in CQD modified with layers of nitrophenyl groups. Adsorption kinetics is followed in the time interval from 1 to 120 minutes. On the other hand, adsorption at equilibrium (after 24 hours of treatment) was also monitored.

Since Methyl Violet is an indicator whose chemical structure changes depending on the pH range, all experimental measurements were carried out at pH=2 and pH=9, pH which consist of the stable chemical structures of the corresponding indicator. The laboratory conditions (masses of adsorbents, concentrations of solutions and measurement times) were kept the same in all treated cases, in order to compare the adsorption capacities of both materials; both as a function of time

and against the change in pH. Such progress results in finding the optimal conditions in which the material shows the highest adsorption efficiency.

The theoretical calculations were carried out through: stochastic method (Monte Carlo) and Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT). Geometries of the systems included in the research are carried out through Molecular Mechanics (MM).

Qualitative data were obtained from the Monte Carlo technique, including the comparability of the interaction of the indicator molecules with the surfaces of the pure and modified adsorbent, the favorable positions for interactions and the energy distribution diagrams for both interacting systems (Methyl Violet in the presence of pure CQD and Methyl Violet in the presence of CQD modified with nitrophenyl layers) in the presence of water as solvent.

While DFT is based on the solutions of the Kohn-Sham equations which are basically one-electron Schrödinger equations and give the spin orbitals from which the determinant for the system is constructed, the information extracted from the calculation gives information only about the ground state of the system and not for the excited ones.

Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT) is the election method to compute the excited state properties of molecules and complex systems. We consider that the system in the ground state is expanded by the zero-order Hamiltonian as in the perturbation theory, then a small perturbation is applied which is dependent on time and a kind of external electromagnetic field is obtained. In this case, the density will no longer be that of the ground state, but an induced density will be obtained which is dependent on time. In this way, not only the time-dependent Hamiltonian but also the time-dependent density is obtained.

Of special importance is the fact that from these calculations the photoabsorption spectra can be obtained for the systems under study. Linear response TDDFT is based on solving the famous Casida equation:

$$\Omega \mathbf{F}_I = \mathbf{E}^2_I \mathbf{F}_I$$

In practice we are dealing with an eigenvalue equation. The eigenvalues of the  $\Omega$  matrix are the square of the excitation energy. We used an approximate formulation of TDDFT based on tight-binding model, which allows one to study large systems with several hundreds of atoms.

So in time-dependent DFT as input data are the molecular orbitals and the energies of the orbitals, while the discrete excitation spectrum (energies and intensity) is extracted from the output!

In the specific case, the photoabsorption spectra for: CQD, functionalized CQD, Methyl Violet, the CQD + Methyl Violet system as well as the CQD-PhNO<sub>2</sub> + Methyl Violet were calculated through TDDFTB/DZ using the RPBE functional. AMS Jobs was used to visualize the calculated HOMO-LUMO orbitals for all systems.

From the calculated theoretical results, it is shown how the electronic density distribution changes from the pure CQD to the modified one, indicating the regions where the density of HOMO-LUMO orbitals is higher, which in principle indirectly predicts the electronic transitions during spectroscopic measurements. At the same time, these calculations show the interactions present in the system, the total energy values and the band gaps between HOMO-LUMO orbitals as well.

The spectral data obtained from experimental measurements are consistent with theoretical calculations, supporting in principle the successful realization of the synthesis of carbon quantum dots, their functionalization and the adsorption properties shown by these materials against Methyl Violet. The points of maximum molar absorbances obtained in the UV spectra correspond to electronic transitions from regions predicted by theoretical pathways.

Taking into account the relatively low cost for synthesis, the use of biocompatible materials as starting substances, as well as the high adsorption properties of these materials, the practical application of QDs in dye industries as well as in laboratories during kinetic studies can be considered. The fact that the amounts of adsorbents used are very small is a particular advantage.

**Keywords:** *adsorption, CQD, nitrophenyl groups, methyl violet, UV-Vis, FTIR, Monte Carlo, TDDFT*