

ΑΣΚΗΣΗ 3^η

ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ CdS

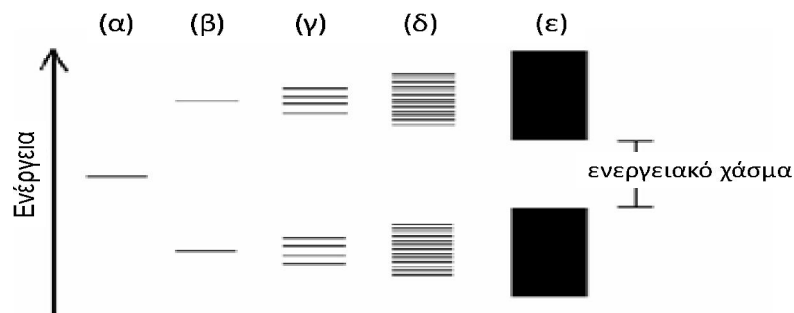
Εισαγωγή

Τα νανοσωματίδια είναι συμπλέγματα ατόμων, ιόντων ή μορίων με διάμετρο τυπικά μικρότερη από 100 nm. Όταν μια ή περισσότερες χωρικές διαστάσεις μιας δομής βρίσκονται στην περιοχή των νανομέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) τότε αυτή η δομή μπορεί να περιορίζεται σε μια διάσταση (κβαντικά πηγάδια, quantum wells), δύο διαστάσεις (κβαντικά νήματα, quantum wires) ή τρεις διαστάσεις (κβαντικές τελείες, Quantum dots). Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων κυμαίνονται μεταξύ των ιδιοτήτων των ατόμων και των ιδιοτήτων των μακροσκοπικών (bulk) υλικών τους. Τα νανοσωματίδια γενικά τείνουν να συσσωματώνονται σε μεγάλα μακροσκοπικά σωματίδια και, κατά συνέπεια, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ειδικές μέθοδοι σύνθεσης ώστε να εμποδιστεί η περαιτέρω ανάπτυξή τους.

Ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας

Τα άτομα είναι γνωστό ότι προσροφούν συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας, η οποία είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο ατομικών τροχιακών. Όταν όμως δύο ή περισσότερα άτομα έρχονται σε γειτνίαση, τότε τα ηλεκτρόνια του ενός δέχονται επίδραση από τα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες των γειτονικών του ατόμων. Αυτή δε η αλληλεπίδραση συντελείται σε τέτοιο βαθμό, ώστε οι διακριτές ατομικές καταστάσεις να ορίζουν μια σειρά από ενεργειακά επίπεδα, κοντινά μεταξύ τους, και να σχηματίζουν αυτό που αποκαλούμε ηλεκτρονική ενεργειακή ζώνη. Στο εσωτερικό της ζώνης τα ενεργειακά επίπεδα εξακολουθούν να είναι διακριτά μεταξύ τους αλλά με πολύ μικρές διαφορές στην ενέργειά τους. Μικρά συσσωματώματα ατόμων ή ιόντων, όπως είναι για παράδειγμα τα νανοσωματίδια του CdS, εμφανίζουν ανάλογα ενεργειακά επίπεδα τα οποία συγκροτούν τις ζώνες. Από τη θεωρία των μοριακών τροχιακών είναι γνωστό ότι όταν δύο ατομικά τροχιακά, ίδιων ή διαφορετικών ατόμων, αλληλεπικαλύπτονται (σχηματισμός δεσμού) σχηματίζεται ένα δεσμικό (σ) και ένα αντιδεσμικό (σ^*) μοριακό τροχιακό. Το δεσμικό τροχιακό έχει χαμηλότερη ενέργεια ενώ το αντιδεσμικό τροχιακό έχει υψηλότερη ενέργεια συγκριτικά με τα διακριτά ατομικά τροχιακά. Στην περίπτωση

που ένας μεγάλος αριθμός ατομικών τροχιακών αλληλεπικαλύπτεται τότε σχηματίζονται περισσότερα δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας και περισσότερα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλής ενέργειας. Μάλιστα, καθώς ο αριθμός των δεσμικών τροχιακών αυξάνει, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ηλεκτρονιακών επιπέδων μικραίνει τόσο, ώστε να σχηματιστεί ένα συνεχές ενεργειακό επίπεδο που ονομάζεται ζώνη δεσμικών τροχιακών. Ταυτόχρονα με τη ζώνη των δεσμικών τροχιακών σχηματίζεται και η ζώνη των αντιδεσμικών τροχιακών. Στο σχήμα 1 απεικονίζεται η μετάβαση από τα διακριτά ατομικά τροχιακά στις ενεργειακές ζώνες. Σημειώνεται ότι η «συλλογή» ατομικών τροχιακών ευρύνει τις ζώνες καθώς προστίθενται περισσότερα ατομικά τροχιακά σ' αυτές. Όσο οι δύο ζώνες ευρύνονται, η ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους μικραίνει. Οι ζώνες γενικά σχηματίζονται από όλα τα ατομικά τροχιακά των ατόμων και κάποια επίπεδα καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια ενώ άλλα παραμένουν κενά.



Σχήμα 1. Ενεργειακό διάγραμμα ατομικών τροχιακών συναρτήσει του αριθμού των ατόμων. (α) ατομικό τροχιακό ($n=1$), (β) μοριακά τροχιακά ($n=2$), (γ) μοριακά τροχιακά ($n=4$), (δ) μοριακά τροχιακά ($n=13$) και (ε) ζώνες ($n \sim 6 \cdot 10^{23}$).

Η υψηλότερη ενεργειακή ζώνη η οποία καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια ονομάζεται ζώνη σθένους και η αμέσως επόμενη ενεργειακή ζώνη αποκαλείται ζώνη αγωγιμότητας. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ αυτών των ζωνών ονομάζεται ενεργειακό χάσμα. Το ενεργειακό χάσματα συνήθως αναφέρεται σε μονάδες eV, όπου ένα eV είναι ίσο με $1.602 \cdot 10^{-19}$ J. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των ηλεκτρονιακών επιπέδων ενός ατόμου ή μορίου είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών ενός ανάλογου μακροσκοπικού (bulk) υλικού. Καθώς περισσότερες διακριτές μονάδες (άτομα ή μόρια) ενώνονται μεταξύ τους, το ενεργειακό χάσμα του υλικού μικραίνει έως ότου γίνει ίσο με αυτό του ανάλογου μακροσκοπικού. Μικρά συσσωματώματα ατόμων ή

μορίων, με διάμετρο μικρότερη από 20 nm, έχουν ενεργειακό χάσμα το οποίο κυμαίνεται μεταξύ του ενεργειακού χάσματος των διακριτών ατόμων ή μορίων και του ενεργειακού χάσματος του μακροσκοπικού στερεού.

Το ενεργειακό χάσμα των νανοσωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$E_g \cong E_g(\text{bulk}) + \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (1)$$

όπου, E_g – το ενεργειακό χάσμα του νανοσωματιδίου, $E_g(\text{bulk})$ – το ενεργειακό χάσμα του μακροσκοπικού υλικού (για το CdS σε θερμοκρασία δωματίου ισούται με $3.88 \cdot 10^{-19}$ J), h – η σταθερά του Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J s), r – η ακτίνα του σωματιδίων σε nm, m_e – η αποτελεσματική μάζα του ηλεκτρονίου στη ζώνη αγωγιμότητας (για το CdS δίνεται $1.73 \cdot 10^{-31}$ Kg), m_h – η αποτελεσματική μάζα της οπής στη ζώνη σθένους (για το CdS δίνεται $7.29 \cdot 10^{-31}$ Kg), e – το ηλεκτρονιακό φορτίο ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ – η διηλεκτρική σταθερά του υλικού (για το CdS δίνεται 5.7) και ϵ_0 – η διηλεκτρική σταθερά του κενού ($8.854 \cdot 10^{-12}$ C² (N m)⁻¹).

Όταν μια ακτινοβολία ιονισμού (φωτόνια), με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα, χτυπήσει έναν ημιαγωγό τότε μπορεί να διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Σ' αυτή τη περίπτωση το ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο αφήνοντας πίσω του μια οπή (παρόμοια ένα ιονισμένο άτομο σχηματίζει ένα ηλεκτρόνιο και ένα θετικά φορτισμένο ιόν). Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως παραγωγή ζευγαριού ηλεκτρονίου-οπής. Σημειώνεται ότι ζευγάρια ηλεκτρονίου-οπών είναι δυνατόν να παράγονται συνεχώς από τη θερμική ενέργεια, ελλείψει οποιασδήποτε εξωτερικής πηγής ενέργειας. Με τον σχηματισμό των ζευγαριών ηλεκτρονίων-οπών, τόσο τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας όσο και οι οπές στη ζώνη σθένους συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Οι οπές οι ίδιες δεν κινούνται πραγματικά, αλλά ένα γειτονικό ηλεκτρόνιο μπορεί να κινηθεί για να γεμίσει την οπή, αφήνοντας μια οπή στη θέση που μόλις προήλθε. Κατ' αυτόν τον τρόπο οι οπές εμφανίζονται να κινούνται και να συμπεριφέρονται σαν ήταν πραγματικά θετικά ιόντα. Μάλιστα εξαιτίας των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τους πυρήνες των ατόμων ή και με άλλα ηλεκτρόνια, τόσο τα ηλεκτρόνια όσο και οι οπές φαίνονται να κινούνται με

μια αποτελεσματική μάζα, m_e^* και m_h^* , και όχι με την πραγματική μάζα του ηλεκτρονίου, m_e .

Στην εξ. (1) λαμβάνεται επίσης υπόψη και η κυματική φύση του ηλεκτρονίου. Αυτό σημαίνει ότι όταν μία ή περισσότερες διαστάσεις ενός σωματιδίου είναι ίδια τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων (όπως συμβαίνει στην περίπτωση των ηλεκτρονίων στα νανοσωματίδια CdS) τότε η ενέργεια των ηλεκτρονίων γίνεται κβαντισμένη (δηλ. έχει μόνο διακριτές τιμές). Σ' αυτήν την περίπτωση η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος του σωματιδίου. Αυτό μπορεί να κατανοηθεί αν θεωρήσουμε ότι σε ένα πολύ μικρό σωματίδιο (νανοσωματίδιο) η κίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών ουσιαστικά περιορίζεται σε μηδενικές διαστάσεις. Λόγω αυτού του γεωμετρικού περιορισμού το υλικό παύει να έχει συνεχές ενεργειακό φάσμα και παρουσιάζει γραμμικό φάσμα, δηλ. κβάντωση των ενεργειακών του επιπέδων. Συνέπεια τούτου είναι να αυξάνει η ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Αλλαγή του χρώματος

Καθώς ένα σωματίδιο γίνεται όλο και πιο μικρό, το ενεργειακό χάσμα σταδιακά μεγαλώνει και, κατά συνέπεια, το μήκος κύματος της προσροφημένης ακτινοβολίας μικραίνει. Με άλλα λόγια έχουμε μια μετατόπιση του φάσματος απορρόφησης προς την περιοχή μεγαλύτερης ενέργειας. Για παράδειγμα σε αυτή την άσκηση θα παρασκευάσετε μακροσκοπικό και νανοδομημένο CdS. Το μακροσκοπικό στερεό CdS είναι πορτοκαλί ενώ τα νανοσωματίδια CdS μεγέθους 5 nm εμφανίζονται κίτρινα.

Μέγεθος των σωματιδίων από περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος προσδιορισμού του μεγέθους του σωματιδίου είναι αυτή κατά τη οποία μετρείται το πλάτος μιας κορυφής Bragg των ακτίνων-X και στη συνέχεια χρησιμοποιείται η εξίσωση του Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

όπου, D το μέγεθος του κρυσταλλίτη, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X ($\lambda_{Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$), B το πλάτος της κορυφής στο μισό της μέγιστης έντασης (full width half maximum) σε rad και θ η γωνία Bragg ($^\circ$).

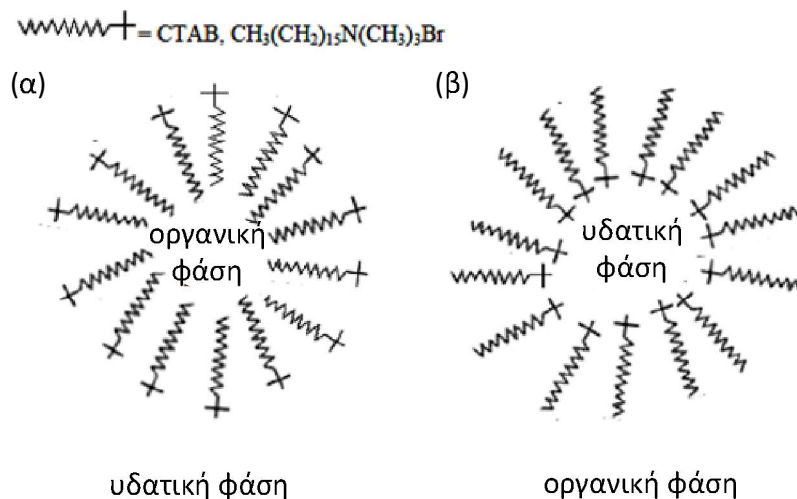
Το μέγεθος ενός σωματιδίου σχετίζεται αντίστροφος ανάλογα με το πλάτος της κορυφής, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του κρυσταλλίτη τόσο πιο στενή είναι η κορυφή. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη περιοδικότητα των κρυσταλλιτών μέσα σε ένα μακροσκοπικό υλικό, οι οποίοι ενισχύουν την περίθλαση των ακτίνων-Χ δημιουργώντας μια στενή και υψηλής έντασης κορυφή. Σ' αυτή την περίπτωση, η δέσμη των ακτίνων-Χ σκεδάζει με την ίδια γωνία από ένα ή και περισσότερα πλεγματικά επίπεδα. Αντίθετα, αν το μέγεθος του σωματιδίου βρίσκεται στην περιοχή της νανο-κλίμακας, οι κρυσταλλίτες εμφανίζουν χαμηλό βαθμό περιοδικότητας και η κορυφή περίθλασης των ακτίνων-Χ είναι ευρεία και χαμηλής έντασης.

Ελέγχοντας την ανάπτυξη των σωματιδίων

Τα σωματίδια που έχουν μέγεθος στη κλίμακα των νανομέτρων είναι πολύ δραστικά εξαιτίας της μεγάλης τους εξωτερικής επιφάνειας και συσσωματώνονται μεταξύ τους ιδιαίτερα γρήγορα. Είναι αληθές ότι η χημική δραστικότητα ενός υλικού μπορεί να αυξηθεί δραματικά όταν αλλάζει από το μακροσκοπικό στο νανοδομημένο ανάλογό του. Αυτό σημαίνει πως όταν θέλουμε να μελετήσουμε νανοσωματίδια είναι απαραίτητος ο έλεγχος της περαιτέρω ανάπτυξή τους σε μεγάλες μακροσκοπικές δομές. Συνήθως ο έλεγχος της ανάπτυξης των νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται με την χρήση επιφανειοδραστικών μορίων. Τα επιφανειοδραστικά μόρια αποτελούνται από μια υδρόφοβη και μια υδρόφιλη ομάδα. Η υδρόφοβη ομάδα είναι συνήθως μια μακριά ανθρακική αλυσίδα (π.χ. υδρογονάνθρακας) ενώ η υδρόφιλη ομάδα είναι ιοντικά φορτισμένα άτομα (π.χ. ιόντα αμμωνίου). Στη περίπτωση που μια υδρόφοβη ένωση προστεθεί μέσα σε υδατικό διάλυμα επιφανειοδραστικών μορίων, οι υδρόφοβες ομάδες των επιφανειοδραστικών αλληλεπιδρούν με την ένωση σχηματίζοντας ένα περίβλημα γύρω από αυτήν. Αυτή η δομή ονομάζεται μικκύλιο και αποτελείται συνήθως από 50 έως 100 περίπου μόρια επιφανειοδραστικού. Στο μικκύλιο οι υδρόφιλες ομάδες των επιφανειοδραστικών βρίσκονται στη εξωτερική επιφάνεια και αλληλεπιδρούν με το νερό προσδίδοντας διαλυτότητα (δες σχήμα 2α).

Παρόμοια μικκύλια επιφανειοδραστικών μορίων θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα άσκηση για να περιοριστεί η ανάπτυξη των νανοσωματιδίων CdS. Μια σημαντική διαφορά με το προηγούμενο παράδειγμα είναι ότι εδώ θα χρησιμοποιηθεί διαλύτης εξανίου –ένα οργανικό υδρόφιλο υγρό– με μικρή ποσότητα υδατικού διαλύματος μέσα σ' αυτό. Σε αυτή τη περίπτωση οι υδρόφιλες ομάδες θα τοποθετούνται προς το κέντρο του

μικκυλίου ενώ οι υδρόφοβες ομάδες θα εκτίθενται στο μη πολικό διαλύτη. Τέτοια δομή ονομάζεται αντιστρεπτό μικκύλιο και αναπαρίσταται στο σχήμα 2β.



Σχήμα 2. (α) Μικκύλιο σε οργανική μέσα σε υδατική φάση (oil-in-water) και (β) αντιστρεπτό μικκύλιο σε υδατική μέσα σε οργανική φάση (water-in-oil).

Πειραματικό μέρος

Μακροσκοπικό στερεό CdS

Μέσα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετήστε 1 mL υδατικού διαλύματος 0.012M CdCl_2 και 1 mL υδατικού διαλύματος 0.012M Na_2S . Αναδεύστε το μίγμα με μια μαγνητική ράβδο και καταγράψτε αμέσως το οπτικό φάσμα απορρόφησης. Παρατηρήστε και σημειώστε το χρώμα του διαλύματος.

Νανοσωματίδια CdS

Τα νανοσωματίδια CdS σχηματίζονται έπειτα από την ανάμιξη δύο διαλυμάτων εξανίου: το ένα περιέχει $\text{CdCl}_2(\text{aq})$ εγκλωβισμένο σε μικκύλια (διάλυμα Α) και το άλλο $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ εγκλωβισμένο σε μικκύλια (διάλυμα Β). Έπειτα από την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, τα νανοσωματίδια CdS σχηματίζονται και καθιζάνουν μέσα στα μικκύλια χωρίς να συσσωματώνονται μεταξύ τους.

Μέσα σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα προσθέστε 0.2 g hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) επιφανειοδραστικού, 4.0 mL επτάνιο και 1.0 mL πεντανόλη και αναδεύστε καλά το μίγμα για περίπου 10 min (ομογενές αιώρημα). Μεταφέρατε τη μισή ποσότητα του μίγματος σε έναν άλλο δοκιμαστικό σωλήνα και συνεχίστε την ανάδευση. Στη πρώτη δοκιμαστική σωλήνα, προσθέστε 0.1 mL (3 σταγόνες) υδατικού διαλύματος

0.012 M CdCl₂. Ένα διαυγές διάλυμα θα σχηματιστεί. Στη δεύτερη δοκιμαστική σωλήνα, προσθέστε 0.1 mL (3 σταγόνες) υδατικού διαλύματος 0.012 M Na₂S. Παρόμοια ένα διαυγές διάλυμα θα σχηματιστεί. Αναμείξτε τα δύο διαλύματα A και B και συνεχίστε την ανάδευση για μερικά ακόμη λεπτά. Καταγράψτε το φάσμα της οπτικής απορρόφησης (UV/Vis) του διαλύματος σε μια κυψελίδα από χαλαζία. Έπειτα, απομονώστε τα νανοσωματίδια CdS από τον διαλύτη χρησιμοποιώντας μια επιτραπέζια φυγόκεντρο και τοποθετήστε τα μέσα σε ένα δειγματοφορέα XRD. Καταγράψτε το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της σκόνης στην περιοχή $2\theta=20-60^\circ$.

Καθαρίστε την εργαστηριακή σας περιοχή και φυλάξτε το στερεό CdS μέσα σε κατάλληλο δοχείο.

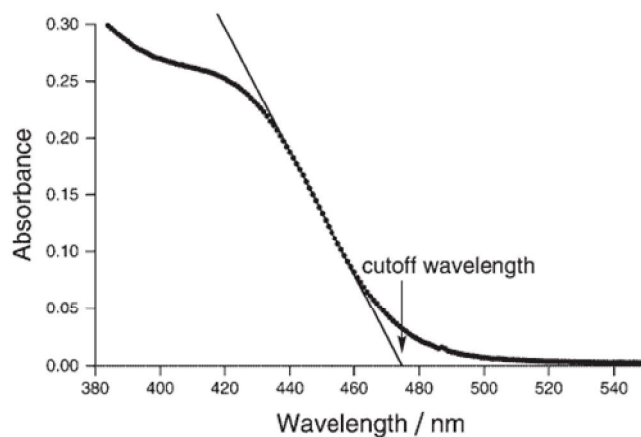
Ερωτήσεις

1. Υπολογίστε το ενεργειακό χάσμα (E_g) των νανοσωματιδίων CdS από το φάσμα οπτικής απορρόφησης. Το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω ανάλυση:

α) Αναπαραστήστε τα δεδομένα οπτικής απορρόφησης σαν συνάρτηση του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στην περιοχή 380 – 530 nm (δες σχήμα 3).

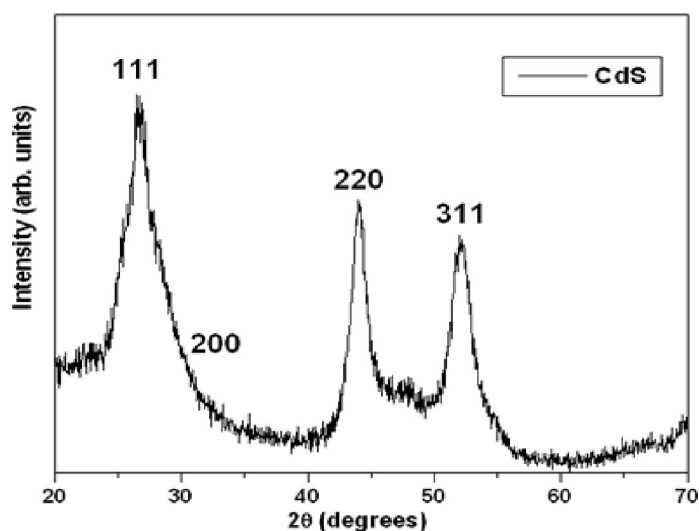
β) Σημειώστε τη περιοχή του φάσματος όπου η απορρόφηση μεταβάλλεται γραμμικά και προσομοιάστε αυτά τα δεδομένα με μια εξίσωση πρώτου βαθμού.

γ) Από την τετμημένη (x-intercept) της γραμμικής εξίσωσης υπολογίστε το ενεργειακό χάσμα (E_g) του υλικού σε eV.



Σχήμα 3. Παράδειγμα οπτικού φάσματος απορρόφησης (absorbance) σαν συνάρτηση του μήκους κύματος (wavelength). Το ενεργειακό χάσμα δίνεται από την τετμημένη στον άξονα x του γραμμικού τμήματος του φάσματος.

- Υπολογίστε το μέγεθος των νανοσωματιδίων σύμφωνα με την εξ. (1) και το E_g που υπολογίσατε.
- Τι χρώμα έχει το μακροσκοπικό υλικό CdS και ποιο το χρώμα των νανοσωματιδίων CdS; Εξηγήστε την παρατήρησή σας. Τι χρώμα θα είχαν τα νανοσωματίδια CdS μικρότερου μεγέθους από αυτά που συνθέσατε;
- Υπολογίστε το μέγεθος των νανοσωματιδίων από το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-Χ και συγκρίνετέ το με αυτό που υπολογίσατε από το φάσμα οπτικής απορρόφησης. Για να υπολογίσετε το μέγεθος των σωματιδίων από το διάγραμμα XRD συμβουλευτείτε το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4. Διάγραμμα XRD νανοσωματιδίων CdS.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση των Debye-Scherrer (εξ. 2), υπολογίστε τη μέση διάμετρο του κρυσταλλίτη που προκύπτει από το πλάτος της κορυφής (111).

- Τα επιφανειοδραστικά μόρια CTAB δεν είναι διαλυτά σε εξάνιο, εντούτοις διαλύονται όταν προστεθεί μικρή ποσότητα υδατικού διαλύματος ιόντων Cd^{2+} ή S^{2-} . Εξηγήστε για ποιο λόγο συμβαίνει αυτό;

Βιβλιογραφία

- Handbook of Nanotechnology*; Bhushan, Bharat, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2004.
- Winkelmann, K.; Noviello, T.; Brooks, S. *J. Chem. Educ.*, **2007**, *84*, 709-710
- Qu, L.; Peng, A.; Peng, X. *Nano Letters* **2001**, *1*, 333–337.
- Roco, Mihail C. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1247–1249.
- Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560.