

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΛΕΝΑ ΚΟΥΠΑΝΟΥ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΔΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ**

**PbS ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ**

**ΑΚΟΛΟΥΘΩΝΤΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΥΓΡΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ**

**ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ LAYER BY LAYER**

**ΕΛΕΝΑ ΚΟΥΠΑΝΟΥ**

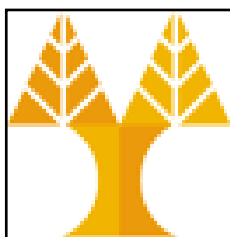
**ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2010**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
PbS ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ  
ΑΚΟΛΟΥΘΩΝΤΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΥΓΡΗΣ ΥΔΑΤΙΚΗΣ  
ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ  
ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ LAYER BY LAYER**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

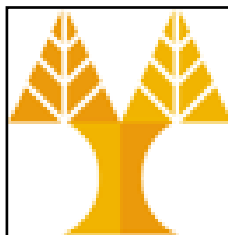
**ΕΛΕΝΑ ΚΟΥΠΙΑΝΟΥ**

**Πανεπιστήμιο Κύπρου  
Τμήμα Χημείας**



**Ερευνητικός Σύμβουλος  
ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ ΛΕΟΝΤΙΔΗΣ**

**12 ΑΠΡΙΛΙΟΥ 2010**



# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

## ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

### ΕΛΕΝΑ ΚΟΥΠΑΝΟΥ

#### ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΣΤΡΟΦΗ:

1. Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος

Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Κύπρου  
(Πρόεδρος εξεταστικής επιτροπής)

2. Δρ. Επαμεινώνδας Λεοντίδης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Κύπρου  
(Ερευνητικός σύμβουλος)

3. Δρ. Κώστας Πατρίκιος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Κύπρου (Εσωτερικό μέλος)

4. Δρ. Πέτρος Κουτσούκος

Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών-Πανεπιστήμιο Πατρών  
(Εξωτερικό μέλος)

5. Δρ. Ιωάννης Γιαπιντζάκης

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και  
Κατασκευαστικής-Πανεπιστήμιο Κύπρου (Εξωτερικό μέλος)

## ΔΗΛΩΣΗ

Αναφορικά με την πνευματική ιδιοκτησία του περιεχομένου της Διδακτορικής Διατριβής και της διεξαγωγής των πειραμάτων.

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε από εμένα στο Ερευνητικό εργαστήριο Φυσικοχημείας Κolloειδών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου. Η Διδακτορική διατριβή διεξήχθη υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη (Ιανουάριος 2006-Απρίλιος 2010).

Η σύνθεση των σωματιδίων PbS παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH, PDDA, DNA και RNA και η παρασκευή όλων των πολυστρωματικών διατάξεων έγιναν από μένα στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κolloειδών. Οι μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας έγιναν από μένα στα εργαστήρια οπτοηλεκτρονικής υπό την επίβλεψη των Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ανδρέα Όθωνος και Επίκουρου καθηγητή Δρ. Ελευθέριου Ηλιόπουλου του Τμήματος Φυσικής των Πανεπιστημίων Κύπρου και Ηρακλείου αντίστοιχα. Επίσης η ανάλυση των ελλειψομετρικών μετρήσεων έγινε από τους Δρ. Εμμανουηλ Λιουδάκη και Δρ. Ελευθέριο Ηλιόπουλο. Επίσης κάποια βοηθητικά πειράματα γύρω από τη σύνθεση σωματιδίων PbS σταθεροποιημένα με μόρια μικρού μοριακού βάρους και οι διατάξεις υμενίων μικτών σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub> έγιναν από τις φοιτήτριες Λουκία Μήλιου, Θεοδώρα Βουνιώτη και Άντρια Δημοσθένους στα πλαίσια της διπλωματικής τους εργασίας η οποία ήταν υπό την επίβλεψη τη δική μου και του Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη.

Η μελέτη των σωματιδίων με μικροσκόπιο TEM πραγματοποιήθηκε από τον Dr. Frank Krumeich από το εργαστήριο ανόργανης χημείας του πανεπιστημίου Ζυρίχης στην Ελβετία. Οι μετρήσεις SAXS πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με τον Dr. Otto Glatter από το Πανεπιστήμιο Karl-Franzens του Granz της Αυστρίας, ενώ η μελέτη της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των σωματιδίων έγινε σε συνεργασία με τον Dr. Angel Delgado και την Dr. Silvia Ahualli από το Τμήμα Εφαρμοσμένης Φυσικής στο Πανεπιστήμιο της Γρανάδας της Ισπανίας.

Υπογραφή

15/03/2010

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φτάνοντας στο τέλος της διδακτορικής μου διατριβής νιώθω έντονη την ανάγκη να ευχαριστήσω μια ομάδα από άτομα που ο κάθε ένας με τον τρόπο του με βοήθησε στο να βγάλω εις πέρας το έργο αυτό.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητικό μου σύμβουλο Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Επαμεινώνδα Λεοντίδη για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της έρευνας αλλά και της συγγραφής της διδακτορικής μου διατριβής. Κ. Λεοντίδη σας ευχαριστώ για την ευκαιρία που μου δώσατε να εργαστώ στην ομάδα σας και για όλες τις ώρες που μου έχετε αφιερώσει συζητώντας για την πορεία της έρευνας και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, καθώς και για την υποστήριξη κατά τη συγγραφή της διδακτορικής μου διατριβής.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνεργάτη μου Δρ. Μανώλη Λιουδάκη για όλη τη βοήθειά στο χαρακτηρισμό των πολυστρωματικών διατάξεων με φασματοσκοπική ελλειψομετρία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μας Dr. Otto Glatter από το Πανεπιστήμιο Karl-Franzens του Granz της Αυστρίας και την ερευνητική του ομάδα για τις μετρήσεις SAXS, τον Dr. Angel Delgado και την μεταδιδακτορική του φοιτήτρια Dr. Silvia Ahualli από το Τμήμα Εφαρμοσμένης Φυσικής στο Πανεπιστήμιο της Γρανάδας της Ισπανίας για τις μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας, τον Dr. Frank Krumeich από το εργαστήριο ανόργανης χημείας του πανεπιστημίου Ζυρίχης στην Ελβετία καθώς και την Δρ. Τασούλα Κυπριανίδου-Λεοντίδου και τον Δρ. Κυριάκο Κυριάκου από το Ινστιτούτο Νευρολογίας και Γενετικής για τη μελέτη των δειγμάτων με μικροσκόπιο TEM, και τον Καθηγητή Dr. André Laschewsky από το Ινστιτούτο Fraunhofer für Angewandte Polymerforschung στο Golm της Γερμανίας για την ευγενή παροχή των τυχαίων συμπολυμερών DDAC-NMVA.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω μια ομάδα ατόμων που με βοήθησαν όσο αφορά το χειρισμό διαφόρων οργάνων, ξεκινώντας από τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Ανδρέα Όθωνος του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κύπρου και τον Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Ελευθέριο Ηλιόπουλο από το Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης για την παροχή άδειας χρήσης του οργάνου φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ. Κώστα Πατρίκιο

για την παροχή άδειας χρήσης του μικροσκοπίου AFM, την τεχνικό του εργαστηρίου Μικροηλεκτρονικής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης Κατερίνα Τσαγκαράκη για τη βοήθεια χρήσης του μικροσκοπίου AFM στο αντίστοιχο εργαστήριο και τον Φώτη Κότσιβα από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Κύπρου για τη βοήθεια χρήσης του ίδιου οργάνου στο εν λόγω τμήμα.

Ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στο Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας για επιχορήγηση μέρους της παρούσας εργασίας μέσω του προγράμματος ΠΕΝΕΚ/ΕΝΙΣΧ/0308/46.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνητική μου ομάδα, ομάδα φυσικοχημείας κολλοειδών για την ευχάριστη συνεργασία και για τις ώρες που μοιραστήκαμε συζητώντας και δίνοντας θάρρος η μια στην άλλη. Μαρία, Ιωάννα, Δάφνη και Άντρια σας ευχαριστώ για όλα. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την αγαπημένη μου φίλη Ροδούλα Μαλλούρη, η οποία όποτε την χρειαζόμουν ήταν πάντα δίπλα μου. Ροδούλα μου σε ευχαριστώ για όλα, ακόμα και για τις ωραίες στιγμές που έχουμε μοιραστεί στα ταξίδια στο εξωτερικό στα πλαίσια ευρωπαϊκών και πανελλαδικών συνεδρίων. Εκτός από τις πιο πάνω μεταπτυχιακές φοιτήτριες, θα ήθελα να ευχαριστήσω τις διπλωματικές φοιτήτριες Άντρια Δημοσθένους, Λουκία Μήλιου και Θεοδώρα Βουνιώτη με τις οποίες έχω συνεργαστεί στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής,

Τελειώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Τηλέμαχο και Γεωργία για όλη την υποστήριξη που μου έχουν παρέχει καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Τους ευχαριστώ που πίστεψαν σε μένα και στις δυνατότητές μου και που πάντα ήταν δίπλα μου δίνοντας μου θάρρος να συνεχίσω. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την πολυαγαπημένη μου αδελφή Κυριακή για την υποστήριξη και την αγάπη της. Κλείνοντας θα ήθελα να δώσω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον αρραβωνιαστικό μου Νίκο για όλη την αγάπη του, την κατανόηση και την υποστήριξη που μου παρείχε. Τον ευχαριστώ που μέσα από την αγάπη του, μου έδινε δύναμη για να συνεχίσω και να φτάσω μέχρι το τέλος. Τον ευχαριστώ για την απέραντη κατανόησή όλες τις δύσκολες μέρες και για όλες εκείνες τις ώρες μου ενώ εγώ έγραφα αυτός μου κρατούσε συντροφιά χωρίς να παραπονιέται. Νίκο μου σε ευχαριστώ πολύ!

Σας ευχαριστώ όλους!

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετάται η σύνθεση νανοσωματιδίων θειούχου μολύβδου (PbS) σε υδατικά διαλύματα με αντίδραση μεταξύ ανόργανων αλάτων μολύβδου και θειούχου νατρίου, χρησιμοποιώντας διάφορους σταθεροποιητές, όπως είναι οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες πολυαιθυλενιμίνη (PEI), υδροχλωρική πολυαλλουαμίνη (PAH) και χλωριούχο πολύδιαλλυδιμεθυλαμμώνιο (PDDA), το DNA, το RNA και μόρια μικρού μοριακού βάρους, όπως το 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ (3-MPA), το μερκαπτοοξικό οξύ (MAA), η θειαμίνη, η πενικυλαμίνη, το 4-άμινο σαλικυλικό οξύ (4-ASA) και το λιποϊκό οξύ (LA).

Οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες έχουν διαφορετική σταθεροποιητική ικανότητα για τα αιωρήματα PbS, η οποία δεν σχετίζεται με την πυκνότητα φορτίου τους ή με το μήκος εμμονής των πολυμερικών τους αλυσίδων, όπως αποδείχτηκε με διάφορες μεθόδους και μάλιστα με χρήση τυχαίων συμπολυμερών χλωριούχου διαλλυδιμεθυλαμμωνίου (DDAC) και N-μεθυλ-N-βινυλακεταμίδιου (NMVA). Τα δομικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων των νανοσωματιδίων PbS-κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών έχουν μελετηθεί με τη βοήθεια φασμάτων απορρόφησης UV-Vis, με σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS), με στατική-δυναμική ηλεκτροφόρηση και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRTEM). Από τη μελέτη αυτή έχει φανεί ότι μόνο παρουσία της PEI προκύπτουν αυτόνομα διεσπαρμένα σωματίδια στο διάλυμα, ενώ αντίθετα παρουσία των άλλων πολυηλεκτρολυτών δημιουργούνται συσσωματώματα διαφόρων μεγεθών. Η PEI συγκριτικά με τους δυο άλλους πολυηλεκτρολύτες είναι ο καλύτερος σταθεροποιητής, γεγονός που οφείλεται στις διακλαδισμένες αλυσίδες της, οι οποίες περιέχουν αφόρτιστες πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινομάδες που αλληλεπιδρούν ισχυρά με την επιφάνεια των αναπτυσσομένων νανοσωματιδίων, σταθεροποιώντας τα και διατηρώντας τα αυτόνομα διεσπαρμένα στο διάλυμα. Δυστυχώς, κανένας από τους κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες που διερευνήθηκαν δεν προστατεύει τα νανοσωματίδια PbS ως προς την οξείδωση.

Εξετάστηκαν επίσης τα πολυνουκλεοτίδια DNA και RNA ως σταθεροποιητές υδατικών αιωρημάτων PbS και έχει φανεί ότι το RNA μπορεί να σταθεροποιήσει τα νανοσωματίδια PbS σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Τα νανοσωματίδια παρουσία του DNA είναι ωστόσο

οξειδωτικά σταθερά για χρονικό διάστημα πέραν των τριάντα ημερών από τη μέρα σύνθεσής τους.

Όσο αφορά τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων PbS με σταθεροποιητές μικρού μοριακού βάρους, έχει βρεθεί ότι το μερκαπτοοξικό οξύ, το 4-αμινο σαλικυλικό οξύ και η πενικυλαμίνη μπορούν να σταθεροποιήσουν επιτυχώς τα σωματίδια ως προς τη συσσώματωση, αλλά δεν μπορούν να τα προστατεύσουν από την οξείδωση.

Τέλος, έχουν παρασκευαστεί πολυστρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων από σταθερές αιωρήματα PbS με τη μέθοδο Layer By Layer (LBL). Οι διατάξεις χαρακτηρίστηκαν όσο αφορά τη γραμμικότητα της εναπόθεσης μάζας με λήψη φασμάτων απορρόφησης, όσον αφορά την ομοιομορφία της επιφάνειάς τους με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και όσον αφορά τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες με φασματοσκοπική ελλειψομετρία. Από τα αποτελέσματα έχει φανεί ότι οι καλύτερες διατάξεις προκύπτουν για εναποθέσεις από αιωρήματα PbS-PEI γεγονός που αποδεικνύει ότι το κλειδί για να ληφθούν καλής ποιότητας υμένα είναι η αποτελεσματική διασπορά στην υγρή φάση. Στις διατάξεις αυτές έχει βρεθεί ότι για μικρό αριθμό στρωμάτων υπάρχει καλή συμφωνία του οπτικού ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων πάνω στα υμένα με το αντίστοιχο στα κολλοειδή αιωρήματα. Επίσης, οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που παρατηρήθηκαν στα υμένα αυτά αποδεικνύουν το ισχυρό κβαντικό εγκλεισμό που παρατηρείται στις διατάξεις αυτές, γεγονός που τις καθιστά χρήσιμες στην οπτοηλεκτρονική.





In this Thesis, lead sulfide (PbS) nanoparticles have been synthesized in aqueous solutions by a reaction between inorganic lead salts and sodium sulfide. The particles were stabilized using the cationic polyelectrolytes poly(ethyleneimine) (PEI), poly(allylamine hydrochloride) (PAH), poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA), and also DNA, RNA and some small molecular weight stabilizers such as 3-mercaptopropionic acid (3-MPA), mercaptoacetic acid (MAA), thiamine, penicillamine, 4-amino salicylic acid (4-ASA) and lipoic acid (LA).

The stabilizer efficiencies of the cationic polyelectrolytes for PbS dispersions are quite different. The differences cannot be attributed to the charge densities or the persistence lengths of the polymers, as was demonstrated in several ways, but also using random copolymers of diallyldimethylammonium chloride (DDAC) and N-methyl-N-vinyl acetamide (NMVA). The solution structures of the polymer-stabilized PbS dispersions were examined using UV-vis spectroscopy, small angle X-ray scattering (SAXS), static and dynamic electrophoresis, and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Isolated nanoparticles of PbS were consistently found only when branched PEI was used as a stabilizer, even though this polymer has the lowest charge density of all polyelectrolytes used. Its excellent performance as a stabilizer is due to the extensive branching of its chains and the presence of uncharged primary and secondary amino groups, which apparently serve as excellent anchor points to the nanoparticle surfaces. Unfortunately, none of the cationic polyelectrolytes examined provides long-term stabilization of the nanoparticles towards oxidation by air.

The polynucleotides DNA and RNA were also examined as PbS stabilizers in aqueous solutions. RNA is a better stabilizer than DNA since it can be effective at lower concentrations. PbS nanoparticles stabilized by DNA however appear to be stable against oxidation for more than 30 days after the synthesis.

Regarding low molecular weight stabilizers, it was found that MAA, 4-amino salicylic acid and penicillamine can successfully stabilize PbS nanoparticle dispersions, but unfortunately they cannot hinder particle oxidation.

Stable PbS dispersions were used for the preparation of multilayer films using the layer by layer (LBL) assembly method. The films were characterized using UV-Vis

spectroscopy, their morphology (homogeneity and roughness) was studied using atomic force microscopy (AFM), and their optical properties were determined using spectroscopic ellipsometry. The best multilayer films were formed using PbS-PEI dispersions, proving that a good dispersibility in the aqueous phase is the key for the successful deposition of high quality films. The energy gaps of the deposited PbS-PEI nanoparticulate films were examined and they were in agreement with those measured in the colloidal dispersions. Also, the detected electronic transitions of the deposited particles prove the strong quantum confinement effects in these films, which are thus promising for optoelectronic applications.

EVENA KOYPTANOV

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή-βιβλιογραφική ανασκόπηση	1
1.2 Στόχος-Πρωτοτυπία εργασίας	3
1.3 Περιγραφή κεφαλαίων	5
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ</b>	<b>7</b>
2.1 Αγωγιμότητα υλικών	7
2.2 Μακροσκοπικά υλικά ημιαγωγών	8
2.2.1 Ενεργειακό χάσμα	8
2.2.2 Ακτίνα εξιτονίου Bohr	10
2.2.3 Αγωγιμότητα ημιαγωγών	11
2.2.4 Άμεσοι και έμμεσοι ημιαγωγοί	12
2.3 Νανοσωματίδια ημιαγωγών	14
2.3.1 Νανοκρυσταλλίτες ημιαγωγών & φαινόμενο χωρικού περιορισμού	14
2.3.2 Οπτικό ενεργειακό χάσμα νανοκρυσταλλιτών	17
2.3.3 Πειραματικός υπολογισμός οπτικού ενεργειακού χάσματος	20
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS</b>	<b>23</b>
3.1 Γαληνίτης	23
3.2 Οπτικές ιδιότητες νανοκρυσταλλιτών PbS	23
3.3 Φάσμα απορρόφησης σωματιδίων PbS	25
3.4 Φθορισμός νανοκρυσταλλιτών PbS	27
3.5 Οπτικό ενεργειακό χάσμα σωματιδίων PbS σαν συνάρτηση του μεγέθους τους	28
3.5.1 Προσέγγιση ενεργών μαζών	30
3.5.2 Μοντέλο ζωνών υπό μορφή υπερβολής	30

(HBM)	
3.5.3 Μοντέλο συσσωματωμάτων	32
3.6 Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στον κρύσταλλο του PbS σαν συνάρτηση του μεγέθους των σωματιδίων PbS	33
3.7 Δυναμική φορέων φορτίου στον κρύσταλλο PbS	34
3.8 Ηλεκτρονικές μετρήσεις-ζ δυναμικό σωματιδίων PbS	36
3.9 Μικτά σωματίδια PbS-TiO <sub>2</sub>	37
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS</b>	<b>39</b>
4.1 Σταθεροποίηση κolloειδών σωματιδίων παρουσία πολυμερών	39
4.1.1 Σταθεροποίηση κolloειδών σωματιδίων	39
4.1.2 Σταθεροποίηση νανοςωματιδίων με πολυμερή	40
4.1.3 Θερμοδυναμικές διαποτώσεις	42
4.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθεροποίηση που προσφέρουν τα πολυμερή	43
4.1.5 Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία πολυμερών	49
4.2 Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία βιομορίων	55
4.3 Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία θειολών	60
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ</b>	<b>69</b>
5.1 PEI (πολυαιθυλενιμίνη)	69
5.2 PAH (υδροχλωρική πολυαλλυλαμίνη)	70
5.3 PDDA (χλωριούχο πολυδιαλυδιμέθυλ	

αμμώνιο)	.....	70
5.4 Τυχαία συμπολυμερή poly(DDAC-rand-NMVA)	.....	70
5.5 Προσδιορισμός πυκνότητας φορτίου πολυηλεκτρολυτών	.....	71

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΩΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΤΟΥ PbS** **75**

6.1 Θειαμίνη	.....	75
6.2 Πενικυλαμίνη	.....	76
6.3 4-άμινο σαλικυλικό οξύ (4-ASA)	.....	77
6.4 Μερκαπτοοξικό οξύ (MAA) & 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ (3-MPA)	.....	78
6.5 Λιποϊκό οξύ (LA)	.....	79

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ** **81**

7.1 Τεχνική εναπόθεσης Layer by Layer	.....	81
7.1.1 Ιστορική αναδρομή	.....	82
7.1.2 Πειραματική πορεία της τεχνικής LBL	.....	82
7.1.3 Έλεγχος της γραμμικότητας εναπόθεσης μάζας με τη μέθοδο LBL	.....	84
7.1.4 Παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται το πάχος των υμενίων	.....	85
7.1.5 Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη μέθοδο LBL	.....	90
7.1.6 Πλεονεκτήματα της τεχνικής LBL έναντι άλλων τεχνικών παρασκευής πολυστρωματικών νανοσωματιδίων ημιαγωγών	.....	93
7.2 Φασματοσκοπική ελλειψομετρία	.....	94
7.2.1 Εισαγωγή στη φασματοσκοπική	.....	94

ελλειψομετρία	
7.2.2 Αρχή της μεθόδου	95
7.2.3 Πειραματική διάταξη	95
7.2.4 Ανάκλαση και διάθλαση φωτός σε επίπεδη διαχωριστική επιφάνεια	97
7.2.5 Ανάκλαση και διάθλαση φωτός από διάθλαση με ένα υμένιο-μοντέλο δύο φάσεων	100
7.2.6 Ανάκλαση και διάθλαση φωτός από πολυστρωματική διάταξη-μοντέλο τριών φάσεων	102
7.2.7 Οπτικός χαρακτηρισμός υμενίων νανοσωματιδίων ημιαγωγών με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας	105
7.3 Σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS)	106
7.3.1 Ακτίνες X	106
7.3.2 Σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες	107
7.3.3 Σκέδαση ακτίνων X από σωματίδια	108
7.3.4 Κατανομή μεγεθών	110
7.3.5 Ανάλυση πειραματικών δεδομένων για διασπορές σωματιδίων PbS	110
7.4 Ηλεκτροφόρηση	112
7.4.1 Ηλεκτρικό επιφανειακό δυναμικό κolloειδών σωματιδίων-ηλεκτρική διπλοστιβάδα	112
7.4.2 Διάχυτη διπλοστιβάδα-ζ δυναμικό	113
7.4.3 Ηλεκτροφόρηση	115
7.4.4 Ηλεκτροφορητική κινητικότητα σωματιδίων που περιβάλλονται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη υπό την	

επίδραση σταθερού ηλεκτρικού πεδίου	.....116
<b>7.4.5</b> Ηλεκτροφορητική κινητικότητα σωματιδίων περιβαλλόμενα από στρώμα πολυηλεκτρολύτη υπό την επίδραση εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου	.....119
<b>7.4.6</b> Ανάλυση πειραματικών δεδομένων για διασπορές νανοσωματιδίων PbS	.....120

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ** **123**

<b>8.1</b> Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS	.....123
<b>8.1.1</b> Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών	.....123
<b>8.1.2</b> Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία DNA και RNA	.....125
<b>8.1.3</b> Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία μορίων μικρού μοριακού βάρους	.....125
<b>8.2</b> Δομική μελέτη των νανοσωματιδίων PbS	.....127
<b>8.3</b> Μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας νανοσωματιδίων PbS	.....127
<b>8.4</b> Μελέτη της επίδρασης του pH σε αιωρήματα PbS-PEI και PbS-PAH	.....128
<b>8.5</b> Τίτλοδοτήσεις διαλυμάτων πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA	.....128
<b>8.6</b> Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων PbS	.....130
<b>8.6.1</b> Καθαρισμός και τροποποίηση υποστρώματος	.....130



8.6.2	Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων με εναποθέσεις σε αιωρήματα σωματιδίων PbS σταθεροποιημένες με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες	.....131
8.6.3	Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων από αιωρήματα PbS-DNA και PbS-RNA	.....132
8.6.4	Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων μικτών σωματιδίων PbS-TiO <sub>2</sub>	.....133

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

### ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ 135

9.1	Δομική μελέτη των νανοσωματιδίων PbS	.....135
9.2	Σταθεροποίηση σωματιδίων PbS παρουσία κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών	.....136
9.2.1	Χάρτες σταθερότητας σωματιδίων PbS παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών	.....136
9.2.2	Φάσματα απορρόφησης αιωρημάτων σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών	.....139
9.2.3	Οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών	.....140
9.2.4	Υπολογισμός μεγέθους σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών	.....143

<b>9.2.5</b>	Οξειδωτική σταθερότητα των νανοσωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA	.....145
<b>9.2.6</b>	Επίδραση ιοντικής ισχύος στη σταθεροποίηση σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες	.....150
<b>9.2.7</b>	Επίδραση πυκνότητας φορτίου πολυηλεκτρολυτών στη σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS	.....151
<b>9.2.8</b>	Επίδραση του pH σε αιωρήματα PbS- PEI και PbS-PAH	.....154
<b>9.2.9</b>	Χρήση συμπολυμερών DDAC-NMVA ως σταθεροποιητές του PbS	.....160
<b>9.2.10</b>	Μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες από αιωρήματα PbS σταθεροποιημένες με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες	.....163
<b>9.2.11</b>	Μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες	.....171
<b>9.2.12</b>	Μελέτη νανοσωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου TEM	.....176
<b>9.3</b>	Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα	.....182

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ 183**

<b>10.1</b>	Πολυστρωματικές διατάξεις PbS-PEI	.....184
<b>10.1.1</b>	Φάσματα απορρόφησης πολυστρωματικών διατάξεων PbS-PEI	.....184
<b>10.1.2</b>	Μελέτη πολυστρωματικών διατάξεων PbS-PEI με μικροσκοπία AFM	.....185
<b>10.1.3</b>	Οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικών διατάξεων PbS-PEI	.....187
<b>10.2</b>	Πολυστρωματικές διατάξεις PbS-PAH	.....194
<b>10.3</b>	Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα	.....196

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA 199**

<b>11.1</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία DNA και RNA	.....199
<b>11.1.1</b>	Χάρτες σταθερότητας νανοσωματιδίων PbS παρουσία DNA και RNA	.....200
<b>11.1.2</b>	Φάσματα απορρόφησης αιωρημάτων σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία DNA και RNA	.....202
<b>11.1.3</b>	Οπτικό ενεργειακό χάσμα σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία DNA και RNA	.....203
<b>11.1.4</b>	Οξειδωτική σταθερότητα σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία DNA και RNA	.....204
<b>11.1.5</b>	Μελέτη αιωρημάτων PbS-DNA με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM	.....207
<b>11.1.6</b>	Μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X υπό	

	μικρές γωνίες αιώρημάτων PbS-DNA και PbS-RNA	.....209
<b>11.1.7</b>	Μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιώρημάτων PbS-DNA και PbS-RNA	.....214
<b>11.2</b>	Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα	.....217

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS RNA**

		<b>219</b>
<b>12.1</b>	Παρασκευή και χαρακτηρισμός πολυστρωματικών διατάξεων PbS-DNA	.....219
<b>12.1.1</b>	Φάσματα απορρόφησης πολυστρωματικών διατάξεων PbS-DNA	.....219
<b>12.1.2</b>	Μελέτη πολυστρωματικών διατάξεων PbS-DNA με μικροσκοπία AFM	.....221
<b>12.1.3</b>	Οπτικός χαρακτηρισμός πολυστρωματικών διατάξεων PbS-DNA	.....222
<b>12.2</b>	Παρασκευή και χαρακτηρισμός πολυστρωματικών διατάξεων PbS-RNA	.....227
<b>12.3</b>	Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα	.....228

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ**

		<b>229</b>
<b>13.1</b>	Εισαγωγή	.....229
<b>13.2</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία 3-MPA και MAA	.....230
<b>13.3</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία 4-ASA	.....233
<b>13.4</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία λιποϊκού οξέος	.....236
<b>13.5</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS	

	παρουσία θειαμίνης	.....	238
<b>13.6</b>	Σύνθεση νανοσωματιδίων PbS		
	παρουσία πενκυλαμίνης	.....	239
<b>13.7</b>	Ανακεφαλαίωση-Συμπεράσματα	.....	241

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIV: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>**

**243**

<b>14.1</b>	Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων PbS-TiO <sub>2</sub>	.....	243
-------------	---	-------	-----

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ XV: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

**247**

<b>15.1</b>	Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων PbS σταθεροποιημένα με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες	.....	247
<b>15.2</b>	Παρασκευή και χαρακτηρισμός πολυστρωματικών διατάξεων με εναποθέσεις από αιωρήματα σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες	.....	249
<b>15.3</b>	Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων PbS σταθεροποιημένα με DNA και RNA	.....	250
<b>15.4</b>	Παρασκευή και χαρακτηρισμός πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων που συντέθηκαν με εναποθέσεις σε σταθερά αιωρήματα PbS-DNA	.....	251
<b>15.5</b>	Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων PbS σταθεροποιημένα με μόρια μικρού μοριακού βάρους	.....	251
<b>15.6</b>	Παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων PbS-TiO <sub>2</sub>	.....	252

15.7	Συνολική αποτίμηση	.....	252
15.8	Μελλοντική εργασία	.....	253

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ** **255**

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ  
ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS** **273**

Π1.1	Κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση του δείκτη ο-Tb	.....	274
Π1.2	Κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση των φθορίζόντων ιχνηθετών ANS και TNS	.....	279

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΜΕ  
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ TEM** **289**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Σχήμα 2.1	Ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας σε (α)μονωτές, (β) ημιαγωγούς, (γ) αγωγούς	.....7
Σχήμα 2.2	Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού (Weller et al., 1993)	.....9
Σχήμα 2.3	Δομή ενεργειακών σταθμών (α) άμεσου ημιαγωγού και (β) έμμεσου ημιαγωγού.	.....12
Σχήμα 2.4	Η διέγερση ηλεκτρονίου σε ένα έμμεσο ημιαγωγό προϋποθέτει την ταυτόχρονη συμμετοχή φωτονίου ( $\vec{k}$ ) και φωνονίου ( $\vec{q}$ ) (Trindade et al., 2001)	.....13
Σχήμα 2.5	Φάσμα απορρόφησης και εκπομπής (α) του άμεσου ημιαγωγού CdS (β) και του έμμεσου ημιαγωγού Si	.....14
Σχήμα 2.6	Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας των ηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών σαν συνάρτηση της ενέργειας για: (α) τα μακροσκοπικά υλικά, (β) ιδανικούς και (γ) πραγματικούς νανοκρυσταλλίτες (Wise et al., 2000)	.....15
Σχήμα 2.7	Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονικών ζωνών ή σταθμών σωματιδίων CdSe (α) σε μακροσκοπικό υλικό και (β) σε νανοκρυσταλλίτες (Klimov et al., 2003)	.....15
Σχήμα 2.8	Σχηματική απεικόνιση του φάσματος απορρόφησης του μακροσκοπικού υλικού και των ιδανικών νανοκρυσταλλιτών (Klimov et al., 2003)	.....16
Σχήμα 2.9	Φάσμα απορρόφησης νανοκρυσταλλιτών PbS που έχουν συντεθεί σε υδατικό διάλυμα PVA (Machol et al, 1993)	.....16
Σχήμα 2.10	Οπτικό ενεργειακό χάσμα διάφορων ημιαγωγών με μέγεθος σωματιδίων 10 (▲) και 3 nm (▼) καθώς και των μακροσκοπικών υλικών τους (•) (Rogach et al., 2007)	.....19

<b>Σχήμα 2.11</b>	(α) Εκπεμπόμενη ακτινοβολία διαλυμάτων σωματιδίων CdSe με διαφορετικό μέγεθος μετά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδη ακτινοβολία (Klimov et al., 2003), (β) Φάσματα απορρόφησης UV-Vis σωματιδίων CdS με διαφορετικό μέγεθος (Weller et al., 1993)	.....20
<b>Σχήμα 2.12</b>	Φάσμα απορρόφησης σωματιδίων PbS τα οποία συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PVP και εναποτέθηκαν πάνω σε στερεό υπόστρωμα. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων έχει υπολογιστεί από την ανάλυση Tauc-Lorentz (εσωτερικό σχήμα) (Patel et al., 2009)	.....21

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ III: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS**

<b>Σχήμα 3.1</b>	(α) Φωτογραφία του φυσικού ορυκτού γαληνίτη, (β) Φωτογραφία TEM νανοσωματιδίων PbS, (γ) Μοντέλο τριών διαστάσεων του κυβικού κρυστάλλου του γαληνίτη (Liu et al., 2007)	.....23
<b>Σχήμα 3.2</b>	Ηλεκτρονικές ζώνες του PbS (Kohn et al., 1973)	.....24
<b>Σχήμα 3.3</b>	Φάσματα απορρόφησης αιωρημάτων σωματιδίων PbS τα οποία συντέθηκαν παρουσία ολεϊκού οξέος σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο εσωτερικό σχήμα παρουσιάζεται φωτογραφία των αντίστοιχων διαλυμάτων. Το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται από 2 στα 5 nm με την αύξηση της θερμοκρασίας από τα 50 στα 130 °C (Warner et al., 2005)	.....25
<b>Σχήμα 3.4</b>	Φάσμα απορρόφησης UV-Vis σωματιδίων PbS στο οποίο φαίνονται οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται λόγω σχάσης των ενεργειακών ταινιών σε ενεργειακές στάθμες (Warner et al., 2005)	.....26
<b>Σχήμα 3.5</b>	Φάσματα απορρόφησης σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφορετικών σταθεροποιητών (Patel et al., 2000)	.....27



<b>Σχήμα 3.6</b>	Φωτογραφία φθοριζόντων νανοκρυσταλλιτών PbS (Peterson et al., 2006)	.....27
<b>Σχήμα 3.7</b>	Φάσματα εκπομπής σωματιδίων PbS με μέγεθος ( $\alpha$ ) 3 nm (Peterson et al.2006), και ( $\beta$ ) 6.5 nm (Hines et al., 2003)	.....28
<b>Σχήμα 3.8</b>	Οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων PbS σαν συνάρτηση του μεγέθους, όπως αυτό αποδίδεται από τα ακόλουθα μοντέλα: □ πειραματικά δεδομένα, + μοντέλο συσσωματωμάτων (cluster model), --- μοντέλο ζωνών με μορφή υπερβολής (hyperbolic band model), - - - προσέγγιση φαινομένων μαζών (effective mass approximation) (Wang et al., 1987)	.....29
<b>Σχήμα 3.9</b>	( $\alpha$ ) Φάσμα απορρόφησης σωματιδίων PbS και η δευτέρα παράγωγός του και ( $\beta$ ) γράφημα των ενεργειών μετάπτωσης σαν συνάρτηση του $1/r^2$ σύμφωνα με τις Εξισώσεις 2.4-2.8 (Cademartiri et al., 2006)	.....34
<b>Σχήμα 3.10</b>	Μείωση της φωτοεπαγόμενης παροδικής απορρόφησης σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PVA (Patel et al., 2000)	.....35
<b>Σχήμα 3.11</b>	Μείωση της φωτοεπαγόμενης παροδικής απορρόφησης σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφόρων σταθεροποιητών (Patel et al., 2000)	.....36
<b>Σχήμα 3.12</b>	Γράφημα του ζ δυναμικού σαν συνάρτηση του pH για διάφορα θειούχα σωματίδια(Bebie et al., 1998)	.....37
<b>Σχήμα 3.13</b>	Επιφάνεια σωματιδίων PbS σε χαμηλό pH όπου οι ομάδες ~Pb-OH και ~S-H είναι πρωτονιομένες (Bebie et al., 1998)	.....37
<b>Σχήμα 3.14</b>	Εικονική αναπαράσταση του μηχανισμού διαχωρισμού φορτίου σε σωματίδια PbS-TiO <sub>2</sub>	.....38

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

- Σχήμα 4.1** Στερεοχημική πολυμερική σταθεροποίηση κολλοειδών νανοσωματιδίων .....40
- Σχήμα 4.2** Ηλεκτροστερεοχημική σταθεροποίηση: (α) στην περίπτωση όπου η επιφάνεια των νανοσωματιδίων φέρει φορτίο, και (β) στην περίπτωση που η επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι αφόρτιστη .....41
- Σχήμα 4.3** Σχηματική απεικόνιση της σταθεροποίησης αποκλεισμού, κατά την οποία τα κολλοειδή σωματίδια σταθεροποιούνται ενόσω οι πολυμερικές αλυσίδες παραμένουν ελεύθερα διεσπαρμένες στο διάλυμα .....42
- Σχήμα 4.4** Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων με προσροφημένες πολυμερικές αλυσίδες στην επιφάνεια τους, στην παρουσία και απουσία αλληλοεπικάλυψης των πολυμερικών στρωμάτων (Hiemenz et al., 1997) .....43
- Σχήμα 4.5** Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου «θρόμβωση με γεφύρωση» .....44
- Σχήμα 4.6** Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου «θρόμβωση αποκλεισμού» .....44
- Σχήμα 4.7** Γράφημα της στερεοχημικής ενέργειας άπωσης σαν συνάρτηση της απόστασης  $h$  μεταξύ δυο νανοσωματιδίων  $Al_2O_3$ , για διαφορετικό μήκος  $L$  προσροφούμενης πολυμερικής αλυσίδας πάνω στην επιφάνειά τους (Lu et al., 2008) .....46
- Σχήμα 4.8** Ισόθερμη προσρόφησης πολυμερούς PAA για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl σε σωματίδια  $Al_2O_3$ , σε pH ίσο με 4.5 (Chibowski et al., 2005) .....47
- Σχήμα 4.9** Φωτογραφίες TEM για σωματίδια PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PVP σε συγκεντρώσεις (α) 0.5 M, (β) 1 M, (γ) 4 M και (δ) εικόνα FESEM σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία PVP με συγκέντρωση 4 M.

	Τα βέλη στις εικόνες γ και δ δείχνουν το υμένιο του πολυμερούς PVP παρουσία του οποίου αναπτύχθηκαν τα σωματίδια (Bakshi et al., 2008)	.....54
<b>Σχήμα 4.10</b>	Δομή νουκλεοτιδίων GTP, ATP, CTP και UTP, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν σταθεροποιητές για τη σύνθεση σωματιδίων PbS (Dooley et al., 2007)	.....56
<b>Σχήμα 4.11</b>	(α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία των νουκλεοτιδίων GTP, ATP, CTP, UTP και παρουσία DNA, (β) Φωτογραφία TEM σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία του νουκλεοτιδίου GTP (Hinds et al., 2006)	.....56
<b>Σχήμα 4.12</b>	Τροποποιημένες δομές G, I και CH <sub>3</sub> -G του GTP που χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί ο μηχανισμός με τον οποίο σχηματίζονται τα σωματίδια PbS παρουσία των νουκλεοτιδίων (Hinds et al., 2006)	.....57
<b>Σχήμα 4.13</b>	Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία των νουκλεοτιδίων GTP, CH <sub>3</sub> -GTP, ITP και G (Hinds et al., 2006)	.....57
<b>Σχήμα 4.14</b>	Τρόπος με τον οποίο η ομάδα -NH <sub>2</sub> αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων CdS (Li et al., 1999)	.....58
<b>Σχήμα 4.15</b>	Χαρακτηριστικές ομάδες στο νουκλεοτίδιο GTP οι οποίες πιστεύεται ότι συνεισφέρουν στην ανάπτυξη και σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS (Hinds et al., 2006)	.....59
<b>Σχήμα 4.16</b>	Θειούχο σωματίδιο σταθεροποιημένο με TLA. Η θειόλη αλληλεπιδρά με την επιφάνεια, ενώ η αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα δημιουργεί αρνητικό φορτίο γύρω από το σωματίδιο	.....60
<b>Σχήμα 4.17</b>	Μόρια των εξής θειολών: (α) TGL, (β) DTG, (γ) Cys, (δ) TLA, (ε) 4-hydroxy Thiophenol, (στ) Thiobenzoic acid, (η) EM, (θ) MUA	.....63

<b>Σχήμα 4.18</b>	Σωματίδια PbS που έχουν συντεθεί παρουσία TGL/DTG (Bakueva et al., 2004)	.....64
<b>Σχήμα 4.19</b>	Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που προέκυψαν με τις αναλογίες S: Pb <sup>2+</sup> 3:1 στις ακόλουθες θερμοκρασίες και χρόνους σύνθεσης (α) 210 °C για 10h, (β) 210 °C για 16h, (γ) 210 °C για 16h και (δ) 160 °C για 16h (Xiang et al., 2008)	.....65
<b>Σχήμα 4.20</b>	Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που προέκυψαν με τις αναλογίες S: Pb <sup>2+</sup> 3:1 σε θερμοκρασία 160 °C και χρόνους σύνθεσης (α) 4h, (β) 8h, (γ) και (δ) 12h (Xiang et al., 2008)	.....65
<b>Σχήμα 4.21</b>	Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που προέκυψαν με τις ακόλουθες αναλογίες S:Pb <sup>2+</sup> (α) 1:3, (β) 1:1, (γ) 9:1 στους 160 °C για 16h και (δ) 9:1 στους 160 °C για 10h (Xiang et al.,2008)	.....66
<b>Σχήμα 4.22</b>	Μηχανισμός της ανάπτυξης σωματιδίων PbS παρουσία κυστεΐνης (Xiang et al.,2008)	.....66
<b>Σχήμα 4.23</b>	Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS σε διαλύματα (α) PVS/SDS οχτώ ώρες μετά την έναρξη της αντίδρασης και (β) PVA/SDS μια ώρα μετά την έναρξη της αντίδρασης (Ορφανού, 2004)	.....67

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

<b>Σχήμα 5.1</b>	Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της PEI	.....69
<b>Σχήμα 5.2</b>	Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PAH	.....70
<b>Σχήμα 5.3</b>	Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PDDA	.....70
<b>Σχήμα 5.4</b>	Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του τυχαίου συμπολυμερούς poly(DDAC- <i>rand</i> -NMVA) (όπου x είναι η περιεκτικότητα στο μονομερές DDAC)	.....71
<b>Σχήμα 5.5</b>	(α) Επαναλαμβανόμενη μονάδα του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS και (β) μόριο του δείκτη <i>o</i> -Tb	.....72
<b>Σχήμα 5.6</b>	Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm σαν	

συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PPVS για τιτλοδότηση κατιοντικού συμπολυμερούς ακρυλαμιδίου και DMAEA. Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στο μέσο της ευθείας 3 (Kam et al., 1999) .....73

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΣΑΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΤΟΥ P<sub>b</sub>S

Σχήμα 6.1	Δομή μορίου της θειαμίνης	.....76
Σχήμα 6.2	Μόριο της πενικυλαμίνης	.....76
Σχήμα 6.3	Μόριο του 4-άμινο σαλικυλικού οξέος	.....77
Σχήμα 6.4	Αποπρωτονίωση του 4-ASA	.....78
Σχήμα 6.5	Χημικοί τύποι (α) MAA και (β) 3-MPA	.....78
Σχήμα 6.6	Μόριο του λιποϊκού οξέος.	.....79

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Σχήμα 7.1	Διαγραμματική απεικόνιση της πορείας που ακολουθείται για το σχηματισμό πολυστρωματικών διατάξεων πολυηλεκτρολυτών αντίθετου φορτίου (Decher et al., 1997)	.....83
Σχήμα 7.2	Γράφημα του ζ δυναμικού και της πυκνότητας φορτίου συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων για πολυστρωματική διάταξη των πολυηλεκτρολυτών PAH και PSS (Dejeu et al., 2006)	.....84
Σχήμα 7.3	(α) Φάσμα απορρόφησης υμενίων TiO <sub>2</sub> /PSS, τα οποία έχουν παρασκευαστεί ακολουθώντας τη μέθοδο LBL. Στο εσωτερικό γράφημα παρουσιάζεται η απορρόφηση στα 228 nm συναρτήσει του αριθμού των κύκλων εναπόθεσης για το ίδιο σύστημα. (β) Γράφημα του πάχους των υμενίων TiO <sub>2</sub> /PSS συναρτήσει του αριθμού των κύκλων εναπόθεσης, όπως αυτό έχει υπολογιστεί από τη φασματοσκοπική ελλειψομετρία	.....85

	(Wang et al., 2003)	
<b>Σχήμα 7.4</b>	Γραφήματα του πάχους πολυστρωματικών διατάξεων PSS/PDDA συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων που εναποτέθηκαν από διαλύματα πολυηλεκτρολυτών με συγκέντρωση NaCl: (α) 0 M, (β) 0.5 M και (γ) 1 M (Schlenoff et al., 2001)	.....86
<b>Σχήμα 7.5</b>	(α) Εσωτερική και (β) εξωτερική αντιστάθμιση φορτίου μεταξύ ενός ζεύγους ανιοντικού και κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη	.....87
<b>Σχήμα 7.6</b>	Γραφήματα της απορρόφησης στα 227 nm συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων, για πολυστρωματικές διατάξεις PSS/PDDA-NMVA, οι οποίες προέκυψαν με χρήση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη με διαφορετική πυκνότητα φορτίου παρουσία διαφορετικής συγκέντρωσης άλατος NaCl στο διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη: (α) Απουσία άλατος, (β) 0.005 M, (γ) 0.05 M, (δ) 0.5 M, (ε) 1 M και (στ) 2 M (Schoeler et al., 2002)	.....88
<b>Σχήμα 7.7</b>	Γραφήματα του πάχους υμενίων PEI/PSS συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων, για διαφορετικό pH στο διάλυμα της PEI (Elzibieciak et al., 2009)	.....89
<b>Σχήμα 7.8</b>	Φωτογραφίες AFM για πολυστρωματικές διατάξεις (PEI/PSS) <sub>n</sub> που έχουν παρασκευαστεί από διάλυμα PEI με διαφορετικό pH: (α) pH 6 και (β) pH 10.5 (Elzibieciak et al., 2009)	.....90
<b>Σχήμα 7.9</b>	Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους ορατού για σωματίδια PbS στην κolloειδή φάση (----) και των σωματιδίων σε μονοστρωματική διάταξη LBL (- - -) (Kotov et al., 1995)	.....93
<b>Σχήμα 7.10</b>	Σχηματική απεικόνιση της πρόσπτωσης και ανάκλασης της πολωμένης δέσμης φωτός από δείγμα σε ελλειψόμετρο	.....96

<b>Σχήμα 7.11</b>	Σχηματική απεικόνιση του ελλειψομέτρου SOPRA	.....96
<b>Σχήμα 7.12</b>	Ανάκλαση και διάθλαση δέσμης φωτός όταν προσπίπτει σε επίπεδη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δυο ιστροπικών μέσων	.....97
<b>Σχήμα 7.13</b>	Σχηματική απεικόνιση της ελλειψομετρικής γωνίας $\Psi$ και των μεγεθών $ rs $ και $ rp $	.....100
<b>Σχήμα 7.14</b>	Σχηματική απεικόνιση της ανάκλασης και διάθλασης δέσμης φωτός από διάταξη που αποτελείται από ένα υμένιο επάνω σε υπόστρωμα άλλου υλικού	.....101
<b>Σχήμα 7.15</b>	Σχηματική απεικόνιση της ανάκλασης και διάθλασης δέσμης φωτός από διάταξη που αποτελείται από δυο υμένια	.....103
<b>Σχήμα 7.16</b>	Γραφήματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει του μήκους κύματος για πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων CdS με διαφορετικό πάχος (Sahay et al., 2007)	.....105
<b>Σχήμα 7.17</b>	Γραφήματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει του μήκους κύματος για πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων CdS με διαφορετικό πάχος (Sahay et al., 2007)	.....106
<b>Σχήμα 7.18</b>	Είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας	.....107
<b>Σχήμα 7.19</b>	Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της τεχνικής SAXS	.....107
<b>Σχήμα 7.20</b>	Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής των πειραματικών αποτελεσμάτων σε γράφημα του λογαρίθμου της έντασης συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης λαμβάνοντας υπόψη τρεις πειραματικές διορθώσεις (Glatter et al., 1982)	.....111
<b>Σχήμα 7.21</b>	Γράφημα της συνάρτησης $\rho(r)$ συναρτήσει της απόστασης ( $r$ )	.....112
<b>Σχήμα 7.22</b>	Ηλεκτρική διπλοστιβάδα γύρω από την επιφάνεια αρνητικά φορτισμένου κολλοειδούς σωματιδίου	.....113
<b>Σχήμα 7.23</b>	Σχηματική απεικόνιση του επιπέδου διάτμησης και ο	.....114

ορισμός του ζ-δυναμικού

**Σχήμα 7.24** Σωματίδιο με ακτίνα  $R$  περιβαλλόμενο από αλυσίδες πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$ . Το ολικό μέγεθος του σωματιδίου ορίζεται ως  $b$  ( $b=R+d$ ) .....117

**Σχήμα 7.25** Διάγραμμα του  $f(\frac{d}{R})$  συναρτήσει του  $\frac{d}{R}$  για σωματίδιο με ακτίνα  $R$  που περιβάλλεται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$  .....118

**Σχήμα 7.26** Σωματίδιο που περιβάλλεται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$  (επομένως ολικό μέγεθος σωματιδίου  $b=R+d$ ) υπό την επίδραση εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου .....119

**Σχήμα 7.27** Γράφημα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας συναρτήσει της συχνότητας για «μαλακά» σωματίδια (soft particles). Για αυτή την ανάλυση το φορτίο τέθηκε ίσο με  $1 \times 10^{15}$  C, η ακτίνα των σωματιδίων και το πάχος του εξωτερικού τους περιβλήματος ίσα με 100 nm και 50 nm αντίστοιχα, η ιοντική ισχύς 1 mM (KCl) και το κλάσμα όγκου των σωματιδίων ίσο με  $\phi = 0.01$  (Ahualli et al., 2009) .....121

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**Σχήμα 8.1** Φωτογραφίες της συσκευής LBL κατά τη διάρκεια παρασκευής υμενίων των σωματιδίων PbS .....131

**Σχήμα 8.2** Φωτογραφίες των οργάνων φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διατριβή. Στα αριστερά παρουσιάζεται όργανο φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας της εταιρίας Sopra, ενώ δεξιά της εταιρίας Woolam .....132



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ IX: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS  
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ**

- Σχήμα 9.1** Περιθλασόγραμμα ακτίνων X σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PEI .....135
- Σχήμα 9.2** Φωτογραφίες αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA (*α*) που προέκυψαν από σταθερή τελική συγκέντρωση των πρόδρομων ιόντων Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> στο διάλυμα ίση με 0.25 mM (η συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη αυξάνεται από αριστερά προς δεξιά) και (*β*) για σταθερή συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη PDDA ίση με 0.0025% (η συγκέντρωση των σωματιδίων αυξάνεται από αριστερά προς δεξιά) .....137
- Σχήμα 9.3** Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PEI .....138
- Σχήμα 9.4** Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PAH .....138
- Σχήμα 9.5** Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PDDA .....138
- Σχήμα 9.6** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS συγκέντρωσης 0.25 mM, που έχουν συντεθεί παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών .....139
- Σχήμα 9.7** Γράφημα  $(Ah\nu)^2$  vs  $h\nu$  από το οποίο μπορεί να υπολογιστεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων .....141
- Σχήμα 9.8** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος αιωρημάτων σωματιδίων PbS συνιστά της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη .....141
- Σχήμα 9.9** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων PbS, για σταθερή συγκέντρωση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη ίση με 0.3% wt .....142
- Σχήμα 9.10** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος

	συναρτήσει της ακτίνας των σωματιδίων PbS	.....144
<b>Σχήμα 9.11</b>	Μέγεθος σωματιδίων PbS συναρτήσει του οπτικού ενεργειακού χάσματος όπως αυτό έχει υπολογιστεί με χρήση του μοντέλου φαινομένων μαζών (Effective mass approximation-κόκκινες κουκίδες) και του HBM (μπλε κουκίδες)	.....145
<b>Σχήμα 9.12</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PEI 0.1% wt για τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους	.....146
<b>Σχήμα 9.13</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PAH 0.1% wt για τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους	.....147
<b>Σχήμα 9.14</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PDDA 0.2% wt για τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους	.....147
<b>Σχήμα 9.15</b>	Γράφημα του ηλικίου της κανονικοποιημένης απορρόφησης στα 268 nm αιωρημάτων σωματιδίων PbS ως προς το χρόνο από τη μέρα σύνθεσής τους	.....148
<b>Σχήμα 9.16</b>	Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών συναρτήσει του χρόνου από τη μέρα σύνθεσής τους	.....149
<b>Σχήμα 9.17</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του δείκτη <i>o</i> -Tb στο διάλυμα PDDA συγκέντρωσης 0.1% wt καθώς αυξάνεται ο προστιθέμενος όγκος διαλύματος SPVS στο διάλυμα του PDDA	.....152
<b>Σχήμα 9.18</b>	Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συναρτήσει του προστιθέμενου όγκου διαλύματος SPVS σε διάλυμα PDDA συγκέντρωσης 0.1% wt.	.....153

- Σχήμα 9.19** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα PEI 0.2% wt σαν συνάρτηση του pH του διαλύματος .....155
- Σχήμα 9.20** Γράφημα της ακτίνας (υπολογισμένης το μοντέλο HBM) σωματιδίων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα PEI 0.2% wt σαν συνάρτηση του pH του διαλύματος .....156
- Σχήμα 9.21** Γράφημα της κρίσιμης ακτίνας πυρήνωσης  $R^*$  συναρτήσει του pH αιωρήματος σωματιδίων PbS. Στο γράφημα για σκοπούς σύγκρισης σημειώνονται οι πειραματικές ακτίνες (υπολογισμένες με το μοντέλο HBM) των σωματιδίων PbS ίδιας συγκέντρωσης που έχουν συντεθεί παρουσία 0.2% wt PEI σε διαφορετικά pH διαλύματος .....159
- Σχήμα 9.22** Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PAH που συντέθηκαν (**a**) σε pH διαλύματος ίσο με 6 (τα σταθερά συστήματα διαχωρίζονται από τα ασταθή με τη συνεχή γραμμή) και (**β**) σε pH διαλύματος ίσο με 10 (τα σταθερά συστήματα διαχωρίζονται από τα ασταθή με τη διακεκομμένη γραμμή) .....160
- Σχήμα 9.23** Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS - συμπολυμερών του PDDA .....161
- Σχήμα 9.24** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων PbS συναρτήσει της συγκέντρωσής τους. Τα σωματίδια έχουν συντεθεί σε διαλύματα 0.3% wt της PDDA και των συμπολυμερών της .....162
- Σχήμα 9.25** (**a**) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$

και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα PEI 0.1% wt και  $(\beta)$  γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....163

**Σχήμα 9.26** (a) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διάλυμα PEI 0.3% wt και  $(\beta)$  γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....164

**Σχήμα 9.27** (a) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα PAA 0.1% wt και  $(\beta)$  γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....165

**Σχήμα 9.28** (a) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διάλυμα PAA 0.5% wt και  $(\beta)$  γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....166

**Σχήμα 9.29** (a) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διάλυμα PAA 0.5% wt και  $(\beta)$  γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό (οι μετρήσεις SAXS σε αυτό το σύστημα έγιναν για μελέτη της

- επαναληψιμότητας) .....167
- Σχήμα 9.30** (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.075 mM σε διάλυμα PDDA 0.1% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....168
- Σχήμα 9.31** Συγκεντρωτικό γράφημα των αποστάσεων μέσα στα σωματίδια PbS αιωρημάτων τα οποία συντέθηκαν σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων .....169
- Σχήμα 9.32** Γράφημα του πραγματικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS σταθεροποιημένων με PEI και PAH .....173
- Σχήμα 9.33** Γράφημα του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI και PAH .....173
- Σχήμα 9.34** Θεωρητική προσαρμογή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PEI. Για την ανάλυση των δεδομένων, η ακτίνα των σωματιδίων PbS τέθηκε ίση με 1.75 nm (βάσει του υπολογισμού με το μοντέλο HBM), η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του πολυηλεκτρολύτη είναι ίση με 0.75 nm και από την προσαρμογή προέκυψε ότι το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C (βάσει του ζ-δυναμικού που παρουσιάζουν μακροσκοπικά σωματίδια PbS χωρίς εξωτερικό περίβλημα, που είναι ίσο με -40 mV, (Bebie et al., 1999)), το φορτίο του πολυηλεκτρολύτη ίσο με  $1.2 \times 10^{-18}$  C και ο παράγοντας τριβής  $\lambda$  ίσος με  $1 \times 10^7$

- nm<sup>-1</sup> (οι μοβ κάθετες γραμμές στο γράφημα αντιστοιχούν στο εύρος συχνοτήτων του οργάνου μέτρησης) .....174
- Σχήμα 9.35** Θεωρητική προσαρμογή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PAH. Για την ανάλυση των δεδομένων, η ακτίνα των σωματιδίων PbS τέθηκε ίση με 30 nm (βάσει αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει από μετρήσεις SAXS), η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του πολυηλεκτρολύτη ίση με 5 nm, το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C (όπως προηγουμένως), το φορτίο του πολυηλεκτρολύτη ίσο με  $4 \times 10^{-17}$  C και ο παράγοντας τριβής λ ίσος με  $5 \times 10^7$  nm<sup>-1</sup> (οι μοβ κάθετες γραμμές στο γράφημα αντιστοιχούν στο εύρος συχνοτήτων του οργάνου μέτρησης) .....174
- Σχήμα 9.36** Θεωρητική προσαρμογή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PAH. Για την ανάλυση των δεδομένων, η ακτίνα των σωματιδίων PbS τέθηκε ίση με 1.75 nm (βάσει υπολογισμού με το μοντέλο HBM), η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του πολυηλεκτρολύτη ίση με 10 nm, το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C (όπως προηγουμένως), το φορτίο του πολυηλεκτρολύτη ίσο με  $2 \times 10^{-18}$  C και ο παράγοντας τριβής λ ίσος με  $1 \times 10^7$  nm<sup>-1</sup> .....175
- Σχήμα 9.37** Διαφορές στις δομικές μονάδες των αιωρημάτων (α) PbS-PEI και (β) PbS-PAH .....176
- Σχήμα 9.38** Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.1% wt .....177

- Σχήμα 9.39** Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.2% wt .....178
- Σχήμα 9.40** Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.125 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.1% wt .....179
- Σχήμα 9.41** Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM, παρουσία του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH με συγκέντρωση 0.1% wt .....180
- Σχήμα 9.42** Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.075 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με συγκέντρωση 0.1% wt .....181

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ X: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ 183

- Σχήμα 10.1** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis πολυστρωματικών υμενίων σωματιδίων από αιώρημα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt .....184
- Σχήμα 10.2** Γράφημα της απορρόφησης στα 268 nm των διατάξεων PbS-PEI του Σχήματος 10.1 συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων .....185

- Σχήμα 10.3** Φωτογραφίες AFM για διατάξεις (α) ενός, (β) τριών, (γ) έξι, (δ) εννέα και (ε) δώδεκα στρωμάτων σωματιδίων PbS-PEI .....185
- Σχήμα 10.4** Γραφήματα (α) του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και (β) του φανταστικού μέρους ( $\epsilon_2$ ) της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της ενέργειας για πολυστρωματικές διατάξεις με 1, 3, 6 και 9 στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιώρημα το οποίο προέκυψε από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt. (Lioudakis et al., 2008) .....188
- Σχήμα 10.5** Γραφήματα (α) του συντελεστή εξασθένησης-απόσβεσης ( $k$ ), (β) του δείκτη διάθλασης ( $n$ ) και (γ) του συντελεστή απορρόφησης ( $a$ ) για πολυστρωματικές διατάξεις με 1, 3, 6 και 9 στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιώρημα το οποίο προέκυψε από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt. (Lioudakis et al., 2008) .....189
- Σχήμα 10.6** Γράφημα του συντελεστή απορρόφησης για πολυστρωματική διάταξη με έξι στρώματα σωματιδίων PbS (καμπύλη με κόκκινο χρώμα) και προσαρμογή του φάσματος με συναρτήσεις Lorentz (καμπύλες με μπλε χρώμα), μέσα από τις οποίες προσδιορίζονται οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στο συγκεκριμένο σύστημα (Lioudakis et al., 2008) .....191
- Σχήμα 10.7** Γράφημα (α) του πραγματικού και (β) του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για διατάξεις τριών στρωμάτων σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις PbS και 0.1% wt PEI (Lioudakis et al., 2008) .....192
- Σχήμα 10.8** Γράφημα (α) του συντελεστή εξασθένησης-απόσβεσης,



	(β) του δείκτη διάθλασης και (γ) του συντελεστή απορρόφησης $\alpha$ συναρτήσει της ενέργειας για τις διατάξεις τριών στρωμάτων σωματιδίων PbS του προηγούμενου Σχήματος 10.7	.....193
<b>Σχήμα 10.9</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis πολυστρωματικών υμενίων PbS-PAH	.....195
<b>Σχήμα 10.10</b>	Γράφημα της απορρόφησης για τα σωματίδια PbS (στα 268 nm) και του ενδιάμεσου ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PSS (στα 222.5 nm) σαν συνάρτηση του αριθμού των στρωμάτων για τα προηγούμενα πολυστρωματικά υμένια PbS-PAH	.....195
<b>Σχήμα 10.13</b>	Τρισδιάστατη και δισδιάστατη εικόνα AFM για διάταξη τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS -PAH	.....196
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI:</b>	<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS</b>	
<b>ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA</b>		<b>199</b>
<b>Σχήμα 11.1</b>	Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-DNA	.....200
<b>Σχήμα 11.2</b>	Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-RNA	.....201
<b>Σχήμα 11.3</b>	Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-DNA. Για σκοπούς σύγκρισης παρουσιάζεται και η διαχωριστική γραμμή των σταθερών-ασταθών συστημάτων PbS-RNA (διακεκομμένη γραμμή)	.....201
<b>Σχήμα 11.4</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS που έχουν προκύψει από αντίδραση πρόδρομων ιόντων Pb <sup>2+</sup> και S <sup>2-</sup> με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα DNA και RNA με συγκεντρώσεις 0.134 mg.ml <sup>-1</sup> και 0.005 mg.ml <sup>-1</sup> αντίστοιχα	.....202
<b>Σχήμα 11.5</b>	Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων Pb <sup>2+</sup> και S <sup>2-</sup> με τελική συγκέντρωση 0.0625 mM συναρτήσει της συγκέντρωσης του DNA και RNA	.....203

- Σχήμα 11.6** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που συντέθηκαν σε διαλύματα DNA και RNA με συγκεντρώσεις  $0.134 \text{ mg.ml}^{-1}$  και  $0.1 \text{ mg.ml}^{-1}$  αντίστοιχα συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων .....204
- Σχήμα 11.7** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις  $0.25 \text{ mM}$  σε διάλυμα DNA με συγκέντρωση  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  για τους πρώτους δύο μήνες μετά από τη μέρα σύνθεσή τους .....205
- Σχήμα 11.8** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις  $0.25 \text{ mM}$  σε διάλυμα RNA με συγκέντρωση  $0.02 \text{ mg.ml}^{-1}$  για τις πρώτες 35 μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους .....205
- Σχήμα 11.9** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος νανοσωματιδίων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις  $0.25 \text{ mM}$  σε διάλυμα DNA με συγκέντρωση  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  για τους πρώτους δύο μήνες μετά από τη μέρα σύνθεσή τους .....206
- Σχήμα 11.10** Γράφημα της ακτίνας νανοσωματιδίων PbS για τους πρώτους δυο μήνες από τη μέρα σύνθεσής τους. Η ακτίνα υπολογίστηκε από το  $E_g$  του Σχήματος 11.9 με χρήση του μοντέλου HBM .....206
- Σχήμα 11.11** Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS τα οποία προέκυψαν από τις ακόλουθες συγκεντρώσεις πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$ : (α)-(β)  $0.5 \text{ mM}$  σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (γ)  $0.5 \text{ mM}$  σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.134 \text{ mg.ml}^{-1}$  .....208
- Σχήμα 11.12** (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της

σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.134 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....209

**Σχήμα 11.13** (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....210

**Σχήμα 11.14** (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης  $0.1 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....211

**Σχήμα 11.15** (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.625 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης  $0.1 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό .....212

**Σχήμα 11.16** Γράφημα του πραγματικού μέρους της

	ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από πρόδρομα ιόντα $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διαλύματα DNA διαφορετικών συγκεντρώσεων	.....214
<b>Σχήμα 11.17</b>	Γράφημα του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από πρόδρομα ιόντα $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διαλύματα DNA διαφορετικών συγκεντρώσεων	.....215
<b>Σχήμα 11.18</b>	Θεωρητική προσέγγιση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml <sup>-1</sup>	.....216
<b>Σχήμα 11.19</b>	Θεωρητική προσέγγιση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.134 mg.ml <sup>-1</sup>	.....216
<b>Σχήμα 11.20</b>	Σχηματική απεικόνιση παρεμβολής σωματιδίων Au στις εξωτερικές κοιλότητες της διπλής έλικας του DNA (Liu et al., 2003)	.....217
<b>Σχήμα 11.21</b>	Σχηματική απεικόνιση δικτύων που δημιουργούνται από τις αλυσίδες του DNA μέσα στα οποία βρίσκονται μικρά συσσωματώματα Au (Liu et al., 2003)	.....218

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

**Σχήμα 12.1** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis διάταξης δέκα

	στρωμάτων σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml <sup>-1</sup>	.....220
<b>Σχήμα 12.2</b>	Γράφημα της απορρόφησης στα 268 nm των διατάξεων σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml <sup>-1</sup>	.....220
<b>Σχήμα 12.3</b>	Εικόνες AFM πολυστρωματικών διατάξεων (α) ενός, (β) δύο, (γ) τεσσάρων, (δ) έξι, (ε) οκτώ, (στ) δέκα και (η) δώδεκα στρωμάτων σωματιδίων PbS που έχουν εναποτεθεί από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml <sup>-1</sup>	.....221
<b>Σχήμα 12.4</b>	Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων PbS που έχουν εναποτεθεί από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml <sup>-1</sup>	.....223
<b>Σχήμα 12.5</b>	Γράφημα του δείκτη διάθλασης και του συντελεστή απορρόφησης για την διπλοστιβάδα PEI-(PbS/DNA)	.....224
<b>Σχήμα 12.6</b>	Γράφημα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για διάταξη με μια διπλοστιβάδα PEI-(PbS/DNA)	.....225
<b>Σχήμα 12.7</b>	Γράφημα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για	

	πολυστρωματική διάταξη με δυο διπλοστιβάδες PEI-(PbS/DNA)	.....225
<b>Σχήμα 12.8</b>	Γράφημα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για πολυστρωματική διάταξη με τέσσερις διπλοστιβάδες PEI-(PbS/DNA)	.....226
<b>Σχήμα 12.9</b>	Φάσμα απορρόφησης UV-Vis για πολυστρωματική διάταξη τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS τα οποία εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης 0.1 mg.ml <sup>-1</sup>	.....227
<b>Σχήμα 12.10</b>	Εικόνα AFM πολυστρωματικής διάταξης τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS τα οποία εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης 0.1 mg.ml <sup>-1</sup>	.....228

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙΙΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

<b>Σχήμα 13.1</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα MAA συγκέντρωσης 0.5% w/v και pH διαλύματος κοντά στο 8.5 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα από τη μέρα σύνθεσής τους	.....233
<b>Σχήμα 13.2</b>	Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων PbS του Σχήματος 13.1 συναρτήσει του χρόνου	.....233
<b>Σχήμα 13.3</b>	Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων	

σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα 4-ASA συγκέντρωσης 0.5% w/v και pH διαλύματος κοντά στο 9.3 για τις πρώτες εννέα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους .....235

**Σχήμα 13.4** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων PbS του Σχήματος 13.3 για τις πρώτες εννέα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους .....236

**Σχήμα 13.5** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία πενικυλαμίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PbS .....241

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIV: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ**

### **ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>**

**Σχήμα 14.1** Φάσματα απορρόφησης υμενίου PbS και PbS-TiO<sub>2</sub> σε υπόστρωμα στο οποίο προηγουμένως είχε εναποτεθεί από ένα στρώμα PEI και PSS .....244

**Σχήμα 14.2** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis υμενίων σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub> μετά από κάθε εναπόθεση σωματιδίων PbS πάνω στο υπόστρωμα .....245

**Σχήμα 14.3** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis υμενίων σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub> μετά από κάθε εναπόθεση σωματιδίων TiO<sub>2</sub> πάνω στο υπόστρωμα .....245

**Σχήμα 14.4** Γράφημα της απορρόφησης στα 228 nm σαν συνάρτηση του αριθμού των υμενίων (PbS-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> πάνω στο υπόστρωμα .....246

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ P<sub>b</sub>S

- Σχήμα Π1.1** Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού τασιενεργού CTAB καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα .....274
- Σχήμα Π1.2** Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm σαν συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα CTAB .....274
- Σχήμα Π1.3** Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI σε pH 5 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα .....275
- Σχήμα Π1.4** Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm σαν συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PEI σε pH 5 .....275
- Σχήμα Π1.5** Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI σε pH 10 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα .....276
- Σχήμα Π1.6** Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm σαν συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PEI σε pH 10 .....276
- Σχήμα Π1.7** Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 5 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα .....277
- Σχήμα Π1.8** Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm σαν συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PAH σε pH 5 .....277
- Σχήμα Π1.9** Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα



	του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 11 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα	.....278
<b>Σχήμα Π1.10</b>	Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm σαν συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PAH σε pH 11	.....278
<b>Σχήμα Π1.11</b>	Μόρια των φθορίζοντων ιχνηθετών ( $\alpha$ ) ANS και ( $\beta$ ) TNS	.....279
<b>Σχήμα Π1.12</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS	.....280
<b>Σχήμα Π1.13</b>	Γράφημα της έντασης στα 500 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PDDA	.....280
<b>Σχήμα Π1.14</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS	.....281
<b>Σχήμα Π1.15</b>	Γράφημα της έντασης στα 500 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου SPVS σε διάλυμα PDDA	.....281
<b>Σχήμα Π1.16</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής TNS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS	.....282
<b>Σχήμα Π1.17</b>	Γράφημα της έντασης στα 456 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PDDA	.....282
<b>Σχήμα Π1.18</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 6 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS	.....283
<b>Σχήμα Π1.19</b>	Γράφημα της έντασης στα 500 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PAH	.....283

<b>Σχήμα Π1.20</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 6 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS	.....284
<b>Σχήμα Π1.21</b>	Γράφημα της έντασης στα 500 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου SPVS σε διάλυμα PAH	.....284
<b>Σχήμα Π1.22</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής TNS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 6 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS	.....285
<b>Σχήμα Π1.23</b>	Γράφημα της έντασης στα 456 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PAH σε pH 6	.....285
<b>Σχήμα Π1.24</b>	Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI σε pH 10 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS	.....286
<b>Σχήμα Π1.25</b>	Γράφημα της έντασης στα 500 nm σαν συνάρτηση του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PEI	.....286

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ TEM**

<b>Σχήμα Π2.1</b>	Φωτογραφίες TEM για αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml <sup>-1</sup>	.....289
<b>Σχήμα Π2.2</b>	Φωτογραφία TEM για αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.134 mg.ml <sup>-1</sup>	.....290
<b>Σχήμα Π2.3</b>	Φωτογραφία TEM για αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με	

τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA .....291  
συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>

ΕΛΕΝΑ ΚΟΥΓΠΑΝΟΥ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ II: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Πίνακας 2.1	Οπτικά ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών	.....9
Πίνακας 2.2	Ακτίνα εξιτονίου Bohr διάφορων ημιαγωγών	.....11

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Πίνακας 4.1	Αλλαγές στη διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας πολυηλεκτρολύτη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα (Chodanowski et al., 2001)	.....48
Πίνακας 4.2	Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία πολυμερών σε υδατικά διαλύματα	.....49
Πίνακας 4.3	Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία πολυμερών σε οργανικούς διαλύτες	.....52
Πίνακας 4.4	Αποτελέσματα από τη χρήση βιομορίων για τη σταθεροποίηση σωματιδίων PbS	.....55
Πίνακας 4.5	Τρόποι με τους οποίους η κάθε ομάδα συνεισφέρει στην σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS	.....59
Πίνακας 4.6	Σωματίδια PbS που συντέθηκαν σε υδατικά διαλύματα θειολών	.....61
Πίνακας 4.7	Σωματίδια PbS που συντέθηκαν παρουσία θειολών σε οργανικούς διαλύτες	.....62

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Πίνακας 7.1	Υμένια νανοκρυσταλλιτών που έχουν παρασκευαστεί ακολουθώντας τη μέθοδο LBL	.....91
-------------	--	---------

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 8.1	Τυχαία συμπολυμερή DDAC που έχουν χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητές για τα σωματίδια PbS. Με x συμβολίζεται η εκατοστιαία αναλογία του μονομερούς DDAC	.....125
-------------	---	----------

<b>Πίνακας 8.2</b>	Εύρος τιμών pH στο οποίο έγινε η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία του συγκεκριμένου μορίου «σταθεροποιητή»	.....126
<b>Πίνακας 8.3</b>	Συστήματα στα οποία μελετήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα με την καθημερινή λήψη φασμάτων απορρόφησης UV-Vis	.....127
<b>Πίνακας 8.4</b>	Διαλύματα των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών των οποίων η πυκνότητα φορτίου καθορίστηκε με τιτλοδότηση με τον αντιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων UV-Vis	.....129

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ IX: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ**

<b>Πίνακας 9.1</b>	Συστήματα που παρασκευάστηκαν παρουσία άλατος NaCl με συγκέντρωση 1 M. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα σταθεροποίησης των σωματιδίων έναντι συσσωμάτωσης απουσία και παρουσία άλατος	.....150
<b>Πίνακας 9.2</b>	Πειραματικές πυκνότητες φορτίου των πολυηλεκτρολυτών, όπως αυτές προέκυψαν από τις κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις και θεωρητικές πυκνότητες φορτίου όταν οι πολυηλεκτρολύτες είναι πλήρως φορτισμένοι	.....153
<b>Πίνακας 9.3</b>	pH διαλυμάτων των πολυηλεκτρολυτών κατά τη σύνθεση σωματιδίων PbS και η αναμενόμενη πυκνότητα φορτίου που φέρει ο κάθε πολυηλεκτρολύτης κατά τη σύνθεση	.....154
<b>Πίνακας 9.4</b>	Πιθανότερο μέγεθος σωματιδίων PbS στα αιωρήματα που μελετήθηκαν	.....170
<b>Πίνακας 9.5</b>	Στατική ηλεκτροφορητική κινητικότητα αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ με τελικές	

συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διαλύματα διαφορετικών  
συγκεντρώσεων των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών  
PEI και PAH .....172

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA**

**Πίνακας 11.1** Αποτελέσματα για τη μέση ακτίνα σωματιδίων όπως  
αυτή έχει προκύψει από την ανάλυση μετρήσεων  
SAXS .....213

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙΙΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ**

**Πίνακας 13.1** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS  
που προέκυψαν από την αντίδραση σύνθεσης με  
χρήση ιόντων  $Pb^{2+}$  συγκέντρωσης 1 mM και  
διαφορετικών συγκεντρώσεων  $S^{2-}$  παρουσία  
διαλύματος 3-MPA .....230

**Πίνακας 13.2** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS  
που προέκυψαν από ανάμειξη ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$   
με συγκεντρώσεις 0.25 και 0.125 mM σε διαλύματα  
MAA διαφορετικών συγκεντρώσεων σε pH  
διαλύματος κοντά στο 9 .....231

**Πίνακας 13.3** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS  
που προέκυψαν από την αντίδραση πρόδρομων  
ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  διαφορετικών συγκεντρώσεων  
σε διάλυμα σταθεροποιητή MAA με συγκέντρωση  
0.5% w/v σε pH διαλύματος ίσο με 8.5 .....231

**Πίνακας 13.4** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS  
που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών  
συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  σε  
διάλυμα 4-ASA με pH διαλύματος κοντά στο 9.3 .....234

**Πίνακας 13.5** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS

	που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ σε διαλύματα λιποϊκού οξέος με pH διαλύματος κοντά στο 6.5	.....236
<b>Πίνακας 13.6</b>	Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ σε διαλύματα θειαμίνης με χρήση διαφορετικών τιμών pH διαλύματος	.....238
<b>Πίνακας 13.7</b>	Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων $Pb^{2+}$ και $S^{2-}$ σε διαλύματα πενικυλαμίνης με pH διαλύματος κοντά στο 9.2-9.3	.....239

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS**

<b>Πίνακας Π1.1</b>	Πυκνότητα φορτίου των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών, όπως αυτή έχει προκύψει από κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση των χρωστικών ενώσεων ANS και TNS	.....287
---------------------	--	----------

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

*AET*: aminoethanethiol

*AF*: acriflavine hydrochloride

*AFM*: atomic force microscopy

*ANS*: 8-anilino-1-naphthalenesulfonic ammonium salt

*AO*: acridine orange

*AOT*: dioctyl sulfosuccinate

*APS*: 3-aminopropyltrimethoxysilane

*4-ASA*: 4-amino salicylic acid

*ATP*: adenosine triphosphate

*CBD*: Chemical bath deposition

*CT*: colloidal titration

*CTP*: cytidine triphosphate

*CVD*: chemical vapor deposition

*EDA*: ethylenediamine

*EM*: ethylmercaptane

*EMMA*: ethylene-methacrylic acid copolymer

*EtOH*: ethanol

*DDAC*: diallyldimethylammonium chloride

*DDT*: dodecanethiol

*DMAEA*: dimethyl aminoethyl acrylate

*DMSO*: dimethylsulfoxide

*DNA*: deoxyribonucleic acid

*DOA*: dioctylamine

*DTG*: dithiolglycerol

*ECD*: electrochemical deposition

*EDT*: ethanedithiol

*ETA*: ethylamine

*G*: guanosine

*GTP*: guanosine triphosphate

*HD*: 1,6-Hexanedithiol

*ITP*: inosine triphosphate



**LA:** lipoic acid

**LB:** langmuir-blodgett

**LBL:** layer by layer

**MAA:** mercaptoacetic acid

**MDMO-PPV:** poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]

**MEH-PPV:** poly[2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]

**MeOH:** methanol

**MHDA:** 16-mercaptohexadecanoic acid

**3-MPA:** 3-mercapto propionic acid

**MPS:** 3-mercapto propyltrimethoxysilane

**MUA:** 11-mercaptoundecanoic acid

**NDR:** nitro-diazo resin

**NMVA:** N-methyl-N-vinylacetamide

**OLA:** oleylamine

**o-Tb:** ortho-toluidine blue

**PAA:** poly(acrylic acid)

**PAH:** poly(allylamine hydrochloride)

**PAN:** polyaniline

**PAS:** sodium polyacrylate

**PDDA:** poly(diallyldimethylammonium chloride)

**PDDF:** pair-distance distribution function

**PDF:** poly(dithiafulvene)

**PEI:** poly(ethylene imine)

**PEG:** poly(ethylene glycol)

**P3HT:** poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

**PMAA:** poly(methacrylic acid)

**P(MMA)-co-MAA:** poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid)

**PNAAL:** poly[N-(2-aminoethyl)acrylamide]

**PS:** polystyrene

**PSS:** poly(styrene sulfonate)

**PVA:** polyvinyl alcohol

**PVAc:** poly(vinyl acetate)

**PVB:** poly(vinyl butyral)

**PVD:** physical vapor deposition

**PVP:** poly(vinyl pyrrolidone)

**QAICS:** quaternary ammonium ion cationic starch

**QDs:** quantum Dots

**SAMs:** self assembly monolayer

**SAXS:** small angle X-ray scattering

**SF:** safranin O

**SP:** spray pyrolysis

**SPVS:** sodium polyvinylsulfate

**TAA:** thioacetamide

**TALH:** titanium (IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide

**TEM:** transmission electron microscopy

**TGL:** thioglycerol

**TLA:** thiolactic acid

**TNS:** 6-(p-toluidino)-2-naphthalenesulfonic acid potassium salt

**TOP:** trioctyl phosphate

**TOPO:** trioctyl phosphate oxide

**UTP:** uridine triphosphate

---

---

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

---

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Η σύνθεση και μελέτη των νανοσωματιδίων ημιαγωγών έχει συγκεντρώσει τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των ποικίλων εφαρμογών τους σε διάφορους τομείς της τεχνολογίας και έρευνας, όπως για παράδειγμα στην κατάλυση, στην οπτοηλεκτρονική και στη βιολογία. Επίσης μπορούν να αποτελέσουν συστατικό των ηλιακών κυψελίδων σε φωτοβολταϊκές διατάξεις αυξάνοντας την απόδοσή τους, γεγονός που παρουσιάζει τεράστιο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον για τον τομέα των εναλλακτικών πηγών ενέργειας.

Ο θειούχος μόλυβδος (PbS) είναι άμεσος ημιαγωγός με οπτικό μακροσκοπικό ενεργειακό χάσμα ίσο με 0.41 eV στους 298 K και ακτίνα εξιτονίου Bohr ίση με 18 nm (Wang et al., 1991, Machol et al., 1993, Patel et al., 2000). Το μικρό οπτικό ενεργειακό χάσμα και η μεγάλη ακτίνα εξιτονίου Bohr καθιστούν εύκολη τη σύνθεση σωματιδίων PbS τα οποία παρουσιάζουν έντονο φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού (quantum size effect) (Wang et al., 1991). Ο PbS παρουσιάζει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον κυρίως λόγω της απορρόφησής του στην εγγύς υπεριώδη περιοχή του φάσματος, γεγονός που τον καθιστά υλικό το οποίο υπόσχεται πολλές εφαρμογές στις τηλεπικοινωνίες, ως συστατικό σε ηλιακές κυψελίδες και ως βιολογικός σημαντής (Bakueva et al., 2004, Peterson et al., 2006).

Λόγω του μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζει ο θειούχος μόλυβδος, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι σύνθεσής του, με τις οποίες μπορεί να ελεγχθεί το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων. Για την επιτυχή σύνθεση νανοσωματιδίων PbS

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

απαιτείται η χρήση κατάλληλων σταθεροποιητών των οποίων η προσρόφηση στις αναπτυσσόμενες επιφάνειες των σωματιδίων δημιουργεί ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων, με αποτέλεσμα τα αντίστοιχα αιωρήματα να είναι σταθερά. Η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS μπορεί να γίνει σε οργανικούς διαλύτες (Chen et al., 2000, Hines et al., 2003, Bakueva et al., 2004, Ellingson et al., 2005), σε υδατικά διαλύματα (Kotov et al., 1995, Patel et al., 2000, Levina et al., 2005, Zhao et al., 2005), σε ζεόλιθους (Moller et al., 1989), σε γυαλί (Okuno et al., 2000), σε μικύλια και μικρογαλακτώματα (Ward et al., 1993, Eastoe 1995), παρουσία τασιενεργών μορίων (Kuang et al., 2003, Saraidarov et al., 2004, Dong et al., 2006), πολυμερών (Zheng et al., 1999, Patel et al., 2000, Qiao et al., 2000, Wang et al., 2002) ή μιγμάτων παλυμερών-τασιενεργών (Leontidis et al., 2001, Leontidis et al., 2003). Η πιο διαδεδομένη ίσως μέθοδος σύνθεσης των σωματιδίων PbS, από την οποία προκύπτουν καλά σχηματισμένα μονοδιάσπαρτα σωματίδια, είναι η μέθοδος TOP/TOPO. Αν και από αυτή τη μέθοδο προκύπτουν μικρά σωματίδια με πολύ στενό εύρος κατανομής μεγεθών, ωστόσο απαιτούνται ψηλές θερμοκρασίες και οργανικοί διαλύτες. Επιπλέον, αρκετές φορές καθίσταται αναγκαία η μετατροπή των σωματιδίων που είναι διεσπαρμένα σε οργανικούς διαλύτες με τη χρήση κατάλληλων υποκαταστατών ώστε αυτά να διασπείρονται σε υδατικά συστήματα (Hyun et al., 2007), επειδή πολλές εφαρμογές τους (όπως για παράδειγμα ως βιολογικοί σημαντές) γίνονται σε υδατικό περιβάλλον.

Οι μέθοδοι σύνθεσης σε υδατικούς διαλύτες κατά κανόνα παρέχουν ικανοποιητικό έλεγχο του μέσου μεγέθους των σωματιδίων, αλλά δυστυχώς οδηγούν σε πολυδιάσπαρτα συστήματα. Επίσης ένα δεύτερο πρόβλημα σε υδατικά συστήματα έγκειται στο γεγονός ότι τα σωματίδια PbS οξειδώνονται από το διαλυμένο οξυγόνο της ατμόσφαιρας σε σύντομο χρονικό διάστημα από τη σύνθεσή τους (Zingg et al., 1978, Hsieh et al., 1989, Fornasiero et al., 1994). Για την υδατική σύνθεση σωματιδίων PbS, έχει χρησιμοποιηθεί μια μεγάλη ποικιλία από σταθεροποιητές όπως για παράδειγμα τα πολυμερή PVP (Patel et al., Bakshi et al., 2008, Dong et al., 2009), PVA (Nenadović et al., 1990, Asunskis et al., 2007) και PSS (Dong et al., 2009), ένα μίγμα θειογλυκερόλης (TGL) και διθειογλυκερόλης (DTG) (Bakueva et al., 2004, Zhao et al., 2007), νουκλεοτίδια (Hinds et al., 2006), κυστεΐνη (Xiang et al., 2008), DNA (Patel et al., 2000, Levina et al., 2005), RNA (Kumar et al., 2007) κτλ. Από όλους

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

αυτούς τους σταθεροποιητές μόνο το DNA παρέχει στα σωματίδια μακροχρόνια προστασία ως προς την οξείδωση.

Για εφαρμογές στον τομέα της οπτοηλεκτρονικής ή της ενέργειας απαιτείται η κατασκευή διατάξεων των σωματιδίων, συνήθως υμενίων. Η μεταφορά νανοσωματιδίων σε επιφάνειες από την υγρή φάση μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως με εναπόθεση χημικών από λουτρό CBD (Orozco-Terán et al., 1999, Nasr et al., 2006), με τη μέθοδο Langmuir-Blodgett (Blodgett et al., 1935) και με τη μέθοδο διαδοχικών στρωμάτων layer by layer (LBL) (Decher et al., 1992, 1994 & 1997). Η μέθοδος LBL στηρίζεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ αντίθετα φορτισμένων μακρομορίων ή/και σωματιδίων. Επομένως η εναπόθεση νανοσωματιδίων γίνεται από υδατικά διαλύματα των σωματιδίων αυτών και για τη μεταφορά τους από την κολλοειδή στη στερεή φάση χρησιμοποιούνται συνήθως πολυηλεκτρολύτες (Kotou et al., 1995, Hu et al., 1998, Halaoui et al., 2001). Η μέθοδος LBL αποτελεί ισχυρό κίνητρο για την υδατική σύνθεση νανοσωματιδίων με πολυηλεκτρολύτες ως σταθεροποιητές. Το κίνητρο ενισχύεται και από το γεγονός ότι υπάρχουν ελάχιστες αναφορές σχετικά με σταθεροποίηση σωματιδίων PbS από πολυηλεκτρολύτες.

### 1.2 ΣΤΟΧΟΣ-ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία διαφόρων σταθεροποιητών με μεθόδους υγρής-υδατικής χημείας και η παρασκευή και μελέτη των πολυστρωματικών διατάξεων ακολουθώντας τη μέθοδο LBL.

Αρχικά μελετάται η σύνθεση των νανοσωματιδίων PbS παρουσία τριών διαφορετικών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών: (α) της πολυ(αιθυλενιμίνης) (PEI), (β) της υδροχλωρικής πολυαλλυλαμίνης (PAH) και (γ) του χλωριούχου πολυδιαλυδιμεθυλαμμώνιου (PDDA). Η επιλογή των κατιοντικών αυτών πολυηλεκτρολυτών για τη σύνθεση νανοσωματιδίων PbS στηρίχτηκε σε δύο βασικούς λόγους:

I. Τα σωματίδια PbS παρουσιάζουν αρνητικό ζ-δυναμικό επιφάνειας ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH (Liu et al., 1992, Bebie et al., 1998), άρα είναι λογικό να επιλεχθούν σταθεροποιητές με φορτίο αντίθετου προσήμου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

II. Τα σταθερά αιωρήματα σωματιδίων θα χρησιμοποιηθούν για παρασκευές διαδοχικών επιστρώσεων σωματιδίων PbS χρησιμοποιώντας τη μέθοδο layer by layer (LBL). Η χρήση πολυηλεκτρολυτών ως σταθεροποιητών διευκολύνει σε μεγάλο βαθμό τη χρήση των αιωρημάτων αυτών ως δομικών μονάδων σε υμένα LBL.

Η πρωτοτυπία της διατριβής σε αυτό το σημείο έγκειται στο γεγονός ότι στη βιβλιογραφία δεν έχει γίνει παραμετρική μελέτη σύνθεσης νανοσωματιδίων PbS παρουσία ασθενών και ισχυρών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών και διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων και των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών. Στην παρούσα διατριβή, για τη μελέτη της δομής των αιωρημάτων PbS σε διαλύματα πολυηλεκτρολυτών έχουν γίνει διάφορες μετρήσεις, όπως για παράδειγμα σκέδασης ακτίνων-Χ υπό μικρές γωνίες και ηλεκτροφορητικής κινητικότητας. Τέτοιου είδους διερεύνηση, ες' όσον γνωρίζουμε, δεν έχει γίνει μέχρι σήμερα σε αιωρήματα αυτού του είδους. Καινοτομία επίσης αποτελεί η παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων PbS με τη μέθοδο LBL, καθώς με τη συγκεκριμένη μέθοδο υπάρχουν ελάχιστες επιστημονικές δημοσιεύσεις (Kotov et al., 1995, Dutta et al., 2000). Οι πολυστρωματικές διατάξεις που παρασκευάζονται μελετώνται ως προς τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες με φασματοσκοπική ελλειψομετρία, γεγονός που επίσης αποτελεί καινοτομία, καθώς δεν υπάρχουν ανάλογες δημοσιεύσεις. Η ελλειψομετρία σε υμένα νανοσωματιδίων συνήθως χρησιμοποιείται με πολύ στοιχειώδη τρόπο για να παράσχει πληροφορίες μόνο για το πάχος των υμενίων. Στη διατριβή αυτή γίνεται για πρώτη φορά προσπάθεια να συνδεθεί η δομή των αιωρημάτων των νανοσωματιδίων με την ποιότητα των υμενίων που προκύπτουν από τις διασπορές αυτές.

Εκτός από τους τρεις κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες, έχουν χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητές για τη σύνθεση των σωματιδίων PbS το DNA και το RNA. Και σε αυτή την περίπτωση έχουν διερευνηθεί οι δομές των αιωρημάτων με τις δύο βασικές μεθόδους, SAXS και ηλεκτροφόρησης, κάτι που δεν φαίνεται να έχει γίνει προηγουμένως από άλλες ερευνητικές ομάδες.

Τέλος έχει πραγματοποιηθεί προκαταρκτική μελέτη της σταθεροποίησης νανοσωματιδίων PbS σε υδατικά συστήματα με σταθεροποιητές μικρού μοριακού βάρους: το 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ (3-MPA), το μερκαπτοοξικό οξύ (MAA), το 4-άμινο σαλυκυλικό

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

οξύ (4-ASA), το λιποϊκό οξύ (LA), την πενικυλαμίνη και τη θειαμίνη. Αιωρήματα νανοσωματιδίων PbS βρέθηκε ότι είναι σταθερά σε κατάλληλες τιμές pH παρουσία των MAA, 4-ASA και πενικυλαμίνης. Τουλάχιστο όσο αφορά τα δυο τελευταία μόρια, δεν υπάρχει καμία γνωστή βιβλιογραφική αναφορά, στην οποία να αναφέρονται ως επιτυχείς σταθεροποιητές του PbS σε υδατικά συστήματα.

### 1.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκτός από την εισαγωγή, περιλαμβάνει δεκατρία κεφάλαια. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους ημιαγωγούς, τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητές τους, ενώ το τρίτο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στο θειούχο μόλυβδο και στις ιδιότητές του (για παράδειγμα, γίνεται αναφορά στις ηλεκτρικές μεταπτώσεις των σωματιδίων PbS, στα χαρακτηριστικά των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής, στα θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται για προσδιορισμό του οπτικού ενεργειακού χάσματος τους, στη δυναμική φορέων φορτίου στον κρύσταλλο PbS, στο ζ-δυναμικό του PbS κτλ). Στη συνέχεια, στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των κυριότερων μεθόδων σύνθεσης υγρής υδατικής χημείας που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων PbS. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη σύνθεση παρουσία πολυμερών, βιομορίων και μορίων μικρού μοριακού βάρους, αφού η παρούσα διδακτορική διατριβή εστιάζεται σε αυτή την κατηγορία σταθεροποιητών. Στα επόμενα δύο κεφάλαια παρουσιάζονται οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες και τα μόρια μικρού μοριακού βάρους που έχουν χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητές στη σύνθεση των σωματιδίων PbS. Το έβδομο κεφάλαιο ασχολείται με τις κυριότερες εργαστηριακές μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας, όπως είναι η τεχνική εναπόθεσης LBL, βάσει της οποίας παρασκευάστηκαν οι πολυστρωματικές διατάξεις PbS, η φασματοσκοπική ελλειψομετρία η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον οπτοηλεκτρονικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων και οι μέθοδοι SAXS και ηλεκτροφόρησης, από τις οποίες έχουν εξαχθεί συμπεράσματα σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των διασπορών του PbS. Στο όγδοο κεφάλαιο περιγράφονται τα πειράματα που έχουν γίνει στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει όσον αφορά τη σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία των κατιοντικών

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA, και παρατίθενται τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί για τους λόγους που ο κάθε πολυηλεκτρολύτης προσφέρει διαφορετική σταθεροποίηση στα σωματίδια και για τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων και των πολυηλεκτρολυτών. Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των πολυστρωματικών διατάξεων που έχουν παρασκευαστεί με εναποθέσεις σε στερεά υποστρώματα από σταθερές διασπορές των σωματιδίων παρουσία των πολυηλεκτρολυτών. Με την ίδια λογική στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει για τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων PbS από DNA και RNA και τα συμπεράσματα για τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ αυτών των βιομορίων και του PbS. Στη συνέχεια αναλύονται τα χαρακτηριστικά των υμενίων PbS-DNA και PbS-RNA. Κλείνοντας το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής, παρουσιάζονται τα προκαταρκτικά αποτελέσματα για τη σταθεροποίηση σωματιδίων PbS με μόρια μικρού μοριακού βάρους και περιγράφονται οι περιορισμένες προσπάθειες που έχουν γίνει για την παρασκευή μικτών υμενίων σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub>. Η διατριβή ολοκληρώνεται με την ανακεφαλαίωση και τη μελλοντική εργασία που προτείνεται ως συνέχεια της εργασίας αυτής.

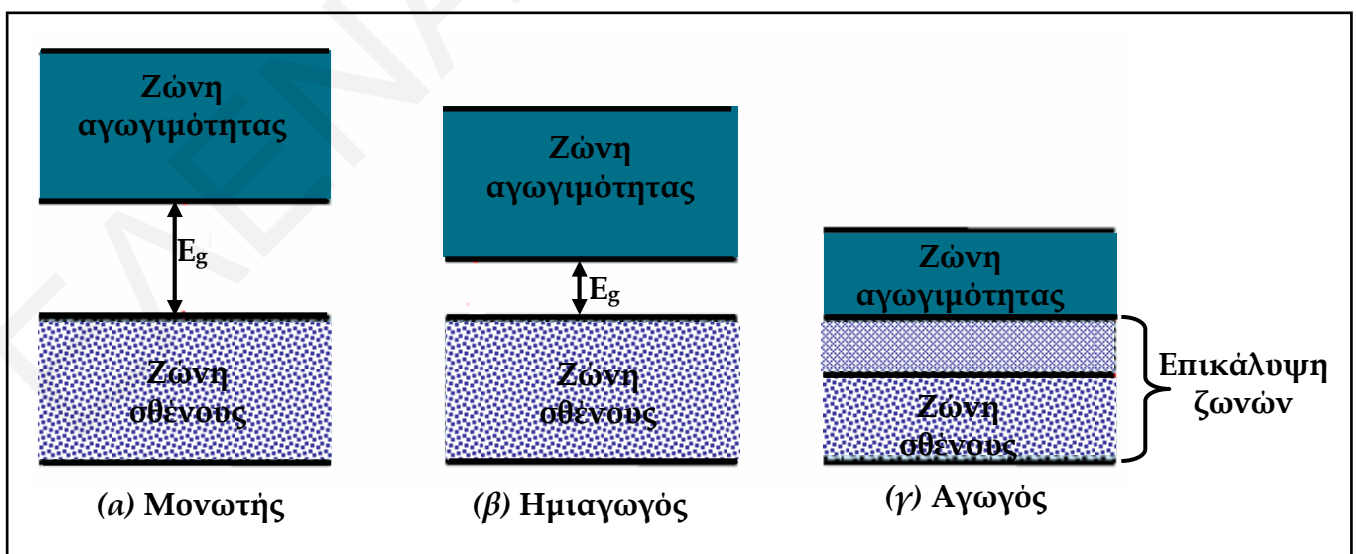


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

### ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

#### 2.1 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ

Οι κυματοσυναρτήσεις των ατομικών (ή μοριακών) τροχιακών των υλικών αλληλεπικαλύπτονται, δημιουργώντας διαπλευρωμένες ενεργειακές ζώνες. Η ψηλότερη σε ενέργεια κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους, ενώ η χαμηλότερη σε ενέργεια κενή ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας. Η απόσταση μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας ορίζεται ως οπτικό ενεργειακό χάσμα,  $E_g$ , και εξαρτάται από τη φύση του υλικού. Ανάλογα με την τιμή του οπτικού ενεργειακού χάσματος μεταξύ των ζωνών τα υλικά διακρίνονται σε μονωτές, ημιαγωγούς και αγωγούς. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται συγκριτικά η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας για τις τρεις κατηγορίες των υλικών.



Σχήμα 2.1: Ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας σε (α) μονωτές, (β) ημιαγωγούς (γ) αγωγούς

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

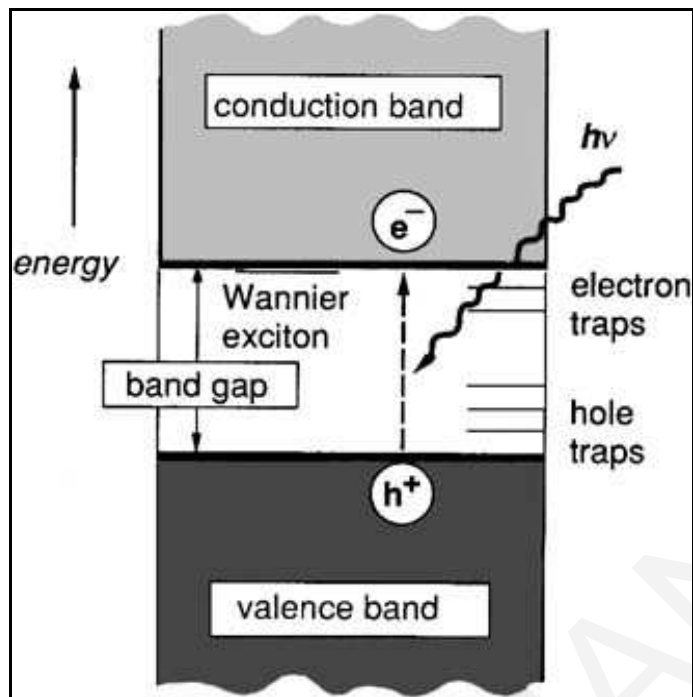
Στους αγωγούς η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας επικαλύπτονται μερικώς. Επομένως τα ηλεκτρόνια μετακινούνται εύκολα από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αντίθετα, στους μονωτές το οπτικό ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγάλο (μεγαλύτερο από 4 eV ή 385.99 kJ/mol) με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους να μην μπορούν να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας.

Στους ημιαγωγούς το οπτικό ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο από αυτό των αγωγών και μικρότερο από αυτών των μονωτών (0.3-3.8 eV), με αποτέλεσμα με μικρή προσφορά ενέργειας (αύξηση της θερμοκρασίας ή απορρόφηση ακτινοβολίας) τα ηλεκτρόνια να διεγείρονται και να μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας πίσω τους μια θετικά φορτισμένη κενή θέση, η οποία ονομάζεται οπή. Οι οπές συμπεριφέρονται σαν θετικά σωματίδια και κινούνται ελεύθερα στη ζώνη σθένους. Μεταξύ των οπών και των ηλεκτρονίων υπάρχει δυναμική ισορροπία. Οι ημιαγωγοί μπορεί να είναι μεταλλοειδή ή ενώσεις μετάλλων και αμετάλλων.

## 2.2 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

### 2.2.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ

Η ζώνη σθένους ενός ημιαγωγού είναι πλήρως συμπληρωμένη στους 0 K, ενώ η ζώνη αγωγιμότητας είναι κενή. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (Σχήμα 2.1 και 2.2). Η τιμή του ενεργειακού χάσματος είναι χαρακτηριστική για κάθε ημιαγωγό. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τιμές του οπτικού ενεργειακού χάσματος διαφόρων ημιαγωγών (Trindade et al., 2001).



Σχήμα 2.2: Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού (Weller et al., 1993)

Πίνακας 2.1: Οπτικά ενεργειακά χάσματα διαφόρων ημιαγωγών

ΥΛΙΚΟ	ΟΠΤΙΚΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1.11
Ge	0.67
CdS	2.53
CdSe	1.74
CdTe	1.50
ZnS	3.8
ZnSe	2.58
ZnTe	2.28
PbS	0.37
PbSe	0.26
PbTe	0.29

Με τη διέγερση και τη μετάβαση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργούνται οπές στη ζώνη σθένους. Αν ένα ηλεκτρόνιο προσεγγίσει

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

για μια οπή, τότε δημιουργείται μια κατάσταση, η οποία είναι γνωστή σαν εξιτόνιο Wannier (Σχήμα 2.2) και περιγράφεται κατά προσέγγιση από τη Χαμιλτωνιανή εξίσωση για το υδρογόνο (Brus et al., 1984, 1986):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} \quad (2.1)$$

Όπου  $m_h$  και  $m_e$  η φαινόμενη μάζα της οπής και του ηλεκτρονίου αντίστοιχα και  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού.

Όπως έχει προαναφερθεί, με την αύξηση της θερμοκρασίας ή με την απορρόφηση ακτινοβολίας (με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από την ενεργειακή διαφορά των δύο σταθμών) κάποια ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που διεγείρονται δίνεται από την κατανομή Boltzmann και εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα.

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right] \quad (2.2)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων στη διεγερμένη κατάσταση και  $N_0$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση,  $k$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

### 2.2.2 ΑΚΤΙΝΑ ΕΞΙΤΟΝΙΟΥ BOHR

Η μέση απόσταση μεταξύ της οπής και του διεγερμένου ηλεκτρονίου ονομάζεται ακτίνα εξιτονίου Bohr και αντίστοιχα εξιτόνιο καλείται το συσχετισμένο ζεύγος του ηλεκτρονίου με την οπή. Η ακτίνα εξιτονίου Bohr δίνεται από την πιο κάτω σχέση (Εξίσωση 2.3):

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{e^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \quad (2.3)$$

όπου  $m_h$  και  $m_e$  η ενεργή μάζα της οπής ( $h^+$ ) και του ηλεκτρονίου ( $e^-$ ) αντίστοιχα,  $\epsilon$  η διηλεκτρική σταθερά του ημιαγωγού και  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Η ακτίνα εξιτονίου Bohr είναι χαρακτηριστική για κάθε ημιαγωγό. Στον πιο κάτω πίνακα (Πίνακας 2.2) παρουσιάζεται η ακτίνα εξιτονίου Bohr για ορισμένους ημιαγωγούς.

Πίνακας 2.2: Ακτίνα εξιτονίου Bohr διάφορων ημιαγωγών

ΥΛΙΚΟ	ΑΚΤΙΝΑ ΕΞΙΤΟΝΙΟΥ BOHR (nm)
CdS	6
ZnS	5
PbS	18
ZnO	1.8
TiO <sub>2</sub>	0.75-1.9

Η ακτίνα εξιτονίου Bohr καθορίζει το λεγόμενο «όριο ισχυρού περιορισμού» (strong confinement limit). Σε σωματίδια που έχουν μέγεθος μικρότερο από την ακτίνα αυτή αρχίζουν να παρατηρούνται ισχυρά κβαντικά φαινόμενα, στα οποία γίνεται εκτεταμένη αναφορά στη συνέχεια.

### 2.2.3 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Αν σε ημιαγωγό εφαρμοσθεί ηλεκτρικό πεδίο, παρατηρείται μετακίνηση φορτίου λόγω της ταυτόχρονης κίνησης ηλεκτρονίων και οπών. Συνεπώς, στην αγωγιμότητα συμβάλλουν τόσο οι οπές όσο και τα ηλεκτρόνια. Η κίνηση των οπών γίνεται στη ζώνη σθένους, ενώ η κίνηση των ηλεκτρονίων συμβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας. Η συνδυασμένη αγωγιμότητα των δύο ζωνών του καθαρού ημιαγωγού ονομάζεται ενδογενής αγωγιμότητα.

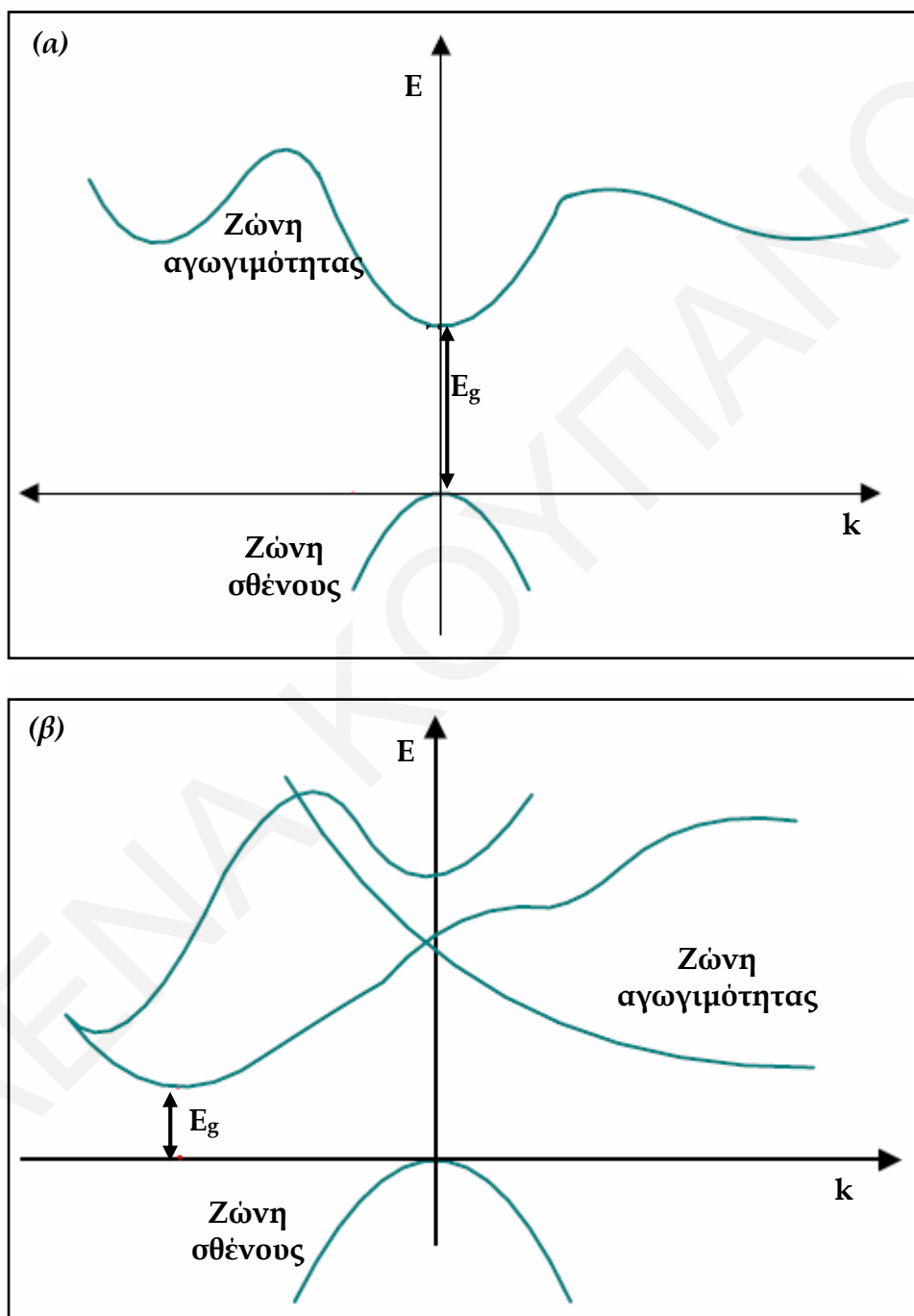
Η αγωγιμότητα,  $\sigma$ , των ημιαγωγών εξαρτάται από τον αριθμό των φορέων (ηλεκτρονίων και οπών) ανά μονάδα όγκου  $n$  και την κινητικότητα τους,  $\mu$  (Weller et al., 1993).

$$\sigma = qn_e\mu_e + qn_h\mu_h \quad (2.4)$$

όπου  $q$  το φορτίο του ηλεκτρονίου ή οπής.

2.2.4 ΑΜΕΣΟΙ ΚΑΙ ΕΜΜΕΣΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Οι ιδιότητες ενός ημιαγωγού καθορίζονται από τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και τις οπές στη ζώνη σθένους. Οι ενέργειες των ηλεκτρονίων και των οπών στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα είναι περίπλοκες συναρτήσεις του κυματάρθμου τους, που καθορίζονται από τη δομή του υλικού.

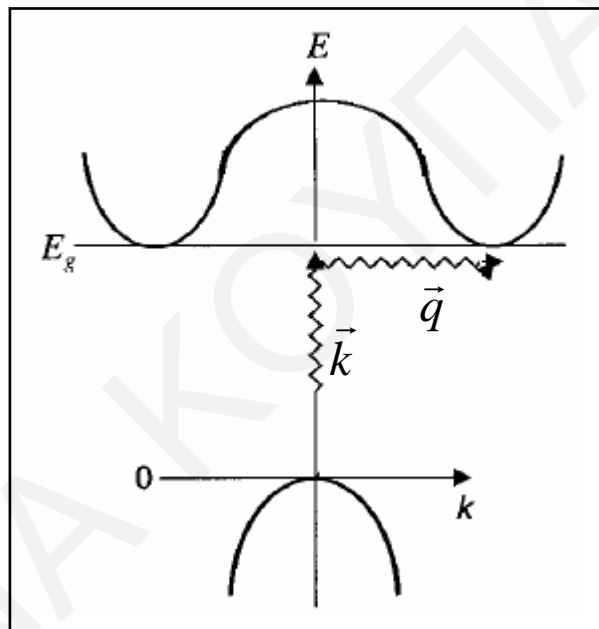


Σχήμα 2.3: Δομή ενεργειακών σταθμών (α) άμεσου ημιαγωγού και (β) έμμεσου ημιαγωγού

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

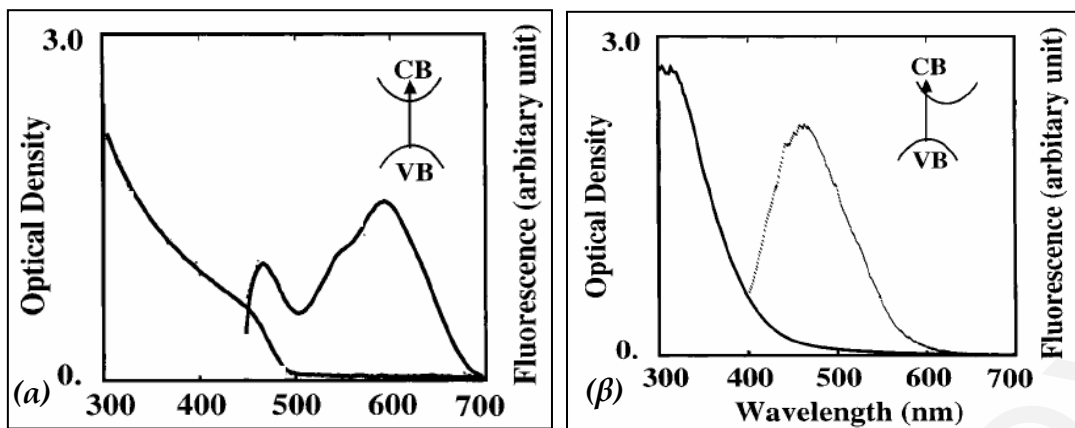
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3, η βασική διαφορά μεταξύ άμεσου και έμμεσου ημιαγωγού έγκειται στο γεγονός ότι στον άμεσο ημιαγωγό το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκονται στον ίδιο κυματαριθμό, ενώ στους έμμεσους ημιαγωγούς σε διαφορετικό.

Για να διεγερθεί ένα ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγιμότητας δεν πρέπει να μεταβληθεί ο κυματαριθμός του. Κατά συνέπεια, στους έμμεσους ημιαγωγούς η διέγερση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας (ή αντίθετα η αποδιέγερση) δεν είναι επιτρεπτή και για να πραγματοποιηθεί προϋποθέτει τη συμμετοχή τόσο φωτονίου, όσο και φωνονίου, το οποίο επιτρέπει τη μεταβολή του κυματαριθμού (Σχήμα 2.4).



**Σχήμα 2.4:** Η διέγερση ηλεκτρονίου σε ένα έμμεσο ημιαγωγό προϋποθέτει την ταυτόχρονη συμμετοχή φωτονίου ( $\vec{k}$ ) και φωνονίου ( $\vec{q}$ ) (Trindade et al., 2001)

Οι άμεσοι ημιαγωγοί παρουσιάζουν μεγαλύτερο συντελεστή απορρόφησης και εκπομπής από τους έμμεσους. Στο Σχήμα 2.5 παρουσιάζεται συγκριτικό φάσμα απορρόφησης και εκπομπής του άμεσου ημιαγωγού CdS και του έμμεσου Si. Το μέγιστο το οποίο παρουσιάζεται στα 430 nm για τα σωματίδια CdS ονομάζεται κορυφή εξιτονίου (exciton peak). Τέτοιες κορυφές δεν παρουσιάζονται στα φάσματα των έμμεσων ημιαγωγών (Zhang et al., 2000).



Σχήμα 2.5: Φάσμα απορρόφησης και εκπομπής (α) του άμεσου ημιαγωγού CdS (β) και του έμμεσου ημιαγωγού Si (Zhang et al., 2000)

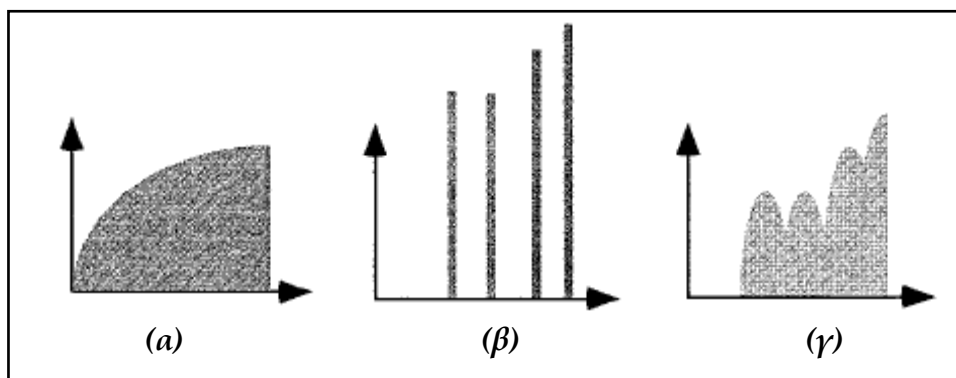
### 2.3 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Τα νανοσωματίδια ημιαγωγών έχουν διαστάσεις από 1 nm μέχρι 100 nm. Λόγω των μικρών τους διαστάσεων τα σωματίδια αυτά έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και επομένως μεγάλο ποσοστό επιφανειακών ατόμων. Τα νανοσωματίδια των ημιαγωγών παρουσιάζουν αρκετές ενδιαφέρουσες ιδιότητες και επομένως και εφαρμογές, ιδίως όταν το μέγεθός τους γίνει συγκρίσιμο ή μικρότερο της ακτίνας εξιτονίου Bohr του μακροσκοπικού υλικού.

#### 2.3.1 ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΕΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ

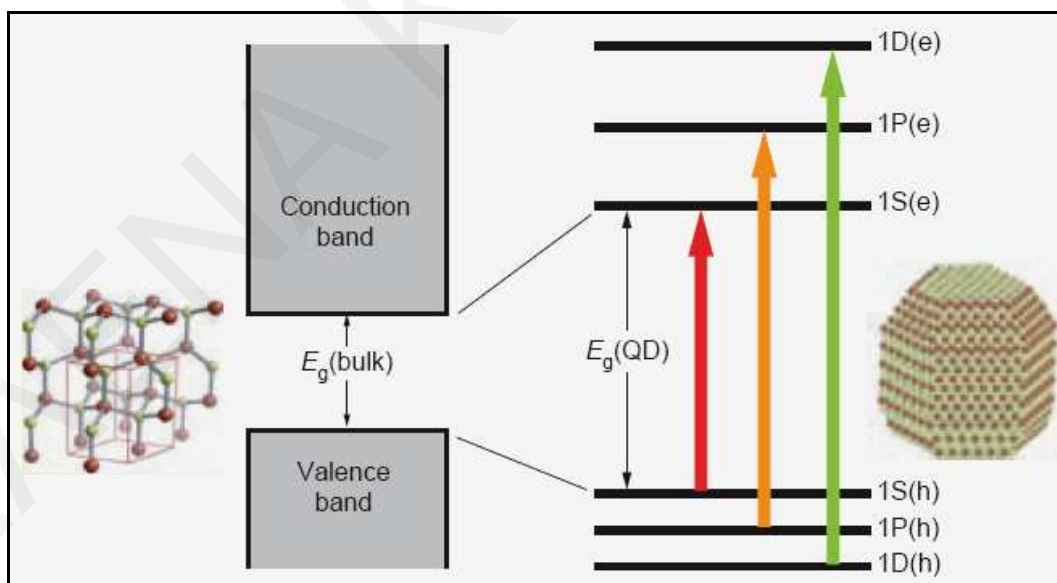
Οι νανοκρυσταλλίτες ημιαγωγών (ή αλλιώς κβαντικές τελείες-quantum dots) είναι μια ειδική κατηγορία νανοσωματιδίων ημιαγωγών με διαστάσεις από 1 μέχρι 20 nm. Σε ένα μακροσκοπικό υλικό (bulk material) τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας είναι ελεύθερα να κινηθούν σε όλο το στερεό με αποτέλεσμα το ενεργειακό φάσμα να είναι συνεχές μέσα σε μια ζώνη και η πυκνότητα των ηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών να αυξάνεται σαν συνάρτηση της ενέργειας. Όταν οι διαστάσεις του ημιαγωγού μειωθούν και το μέγεθός του γίνει συγκρίσιμο με την ακτίνα εξιτονίου Bohr, τότε «οριοθετείται» η κίνηση των ηλεκτρονίων και οι ηλεκτρονικές ενεργειακές στάθμες παύουν να είναι συνεχείς, ενώ παράλληλα αυξάνεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται συγκριτικά σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας των ηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών σαν συνάρτηση της ενέργειας για τα μακροσκοπικά υλικά και τους ιδανικούς και πραγματικούς νανοκρυσταλλίτες (Wise et al.,2000).





Σχήμα 2.6: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας των ηλεκτρονικών ενεργειακών σταθμών συναρτήσει της ενέργειας για: (α) τα μακροσκοπικά υλικά, (β) ιδανικούς και (γ) πραγματικούς νανοκρυσταλλίτες (Wise et al., 2000)

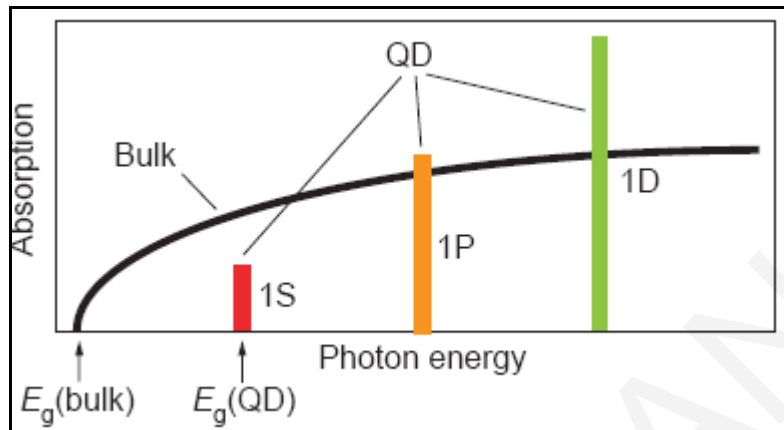
Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζεται χαρακτηριστικό παράδειγμα των ενεργειακών ζωνών για το υλικό CdSe. Οι συνεχόμενες ενεργειακές ζώνες που υπάρχουν στο μακροσκοπικό υλικό, παύουν να υφίστανται στο νανοκρυσταλλίτη του ίδιου υλικού, στον οποίο μπορούν να διακριθούν διάφορες ενεργειακές στάθμες (1s, 1p, 1d για ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα), γεγονός που θυμίζει τις ενεργειακές στάθμες σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο (Klimov et al., 2003).



Σχήμα 2.7: Ενεργειακό διάγραμμα ηλεκτρονικών ζωνών ή σταθμών σωματιδίων CdSe (α) σε μακροσκοπικό υλικό και (β) σε νανοκρυσταλλίτες (Klimov et al., 2003)

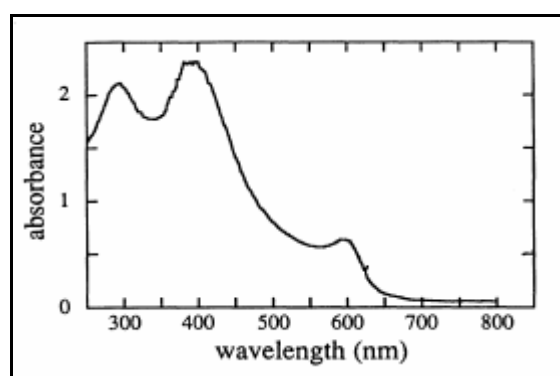
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Το γεγονός ότι στους ιδανικούς νανοκρυσταλλίτες παύουν να υπάρχουν συνεχόμενες ενεργειακές ζώνες, αλλά πλέον παρατηρούνται διακριτές ενεργειακές στάθμες, έχει ως αποτέλεσμα το φάσμα απορρόφησής τους να είναι ασυνεχές (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση του φάσματος απορρόφησης του μακροσκοπικού υλικού και των ιδανικών νανοκρυσταλλιτών (Klimov et al., 2003)

Μελέτη των φάσματα απορρόφησης ημιαγωγών σε σωματίδια με τέτοιες διαστάσεις καθιστά δυνατή την παρατήρηση των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων μεταξύ των διακριτών ενεργειακών σταθμών του νανοκρυστάλλου. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα παρουσιάζεται στο φάσμα απορρόφησης νανοκρυσταλλιτών PbS οι οποίοι συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PVA (Σχήμα 2.9). Όπως φαίνεται στο φάσμα, στους νανοκρυσταλλίτες του συγκεκριμένου υλικού εμφανίζονται κορυφές στα 600, 400 και 300 nm οι οποίες αντιστοιχούν στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις  $1s_e-1s_h$ ,  $1s_e-1p_h$  και  $1p_e-1p_h$  αντίστοιχα (Machol et al, 1993).



Σχήμα 2.9: Φάσμα απορρόφησης νανοκρυσταλλιτών PbS που συντέθηκαν σε υδατικό διάλυμα PVA (Machol et al, 1993)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ: ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ

Οι μεταβολές που παρατηρούνται στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας καθώς το μέγεθος των σωματιδίων περνά στην κλίμακα των νανομέτρων (και επομένως οι αλλαγές στις οπτικές τους ιδιότητες), είναι γνωστές ως *Φαινόμενο Κβαντικού Χωρικού Εγκλεισμού*.

Το πιο στοιχειώδες μοντέλο που μπορεί να περιγράψει το κβαντικό αυτό φαινόμενο είναι το μοντέλο «σωματιδίου σε κουτί». Το απλούστερο μοντέλο αυτού του τύπου είναι ένα σφαιρικό σωματίδιο στο οποίο το ηλεκτρόνιο και η οπή έχουν ισοτροπικές ενεργές μάζες (effective mass). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό:

(α) Το ηλεκτρόνιο ( $e^-$ ) και η οπή ( $h^+$ ) κινούνται μέσα στον κρύσταλλο ως στοιχειώδη σωματίδια με ενεργή μάζα  $m_e$  και  $m_h$  αντίστοιχα. Οι ενεργές μάζες ορίζονται ως το πηλίκο της μάζας του ηλεκτρονίου ή οπής στον ημιαγωγό δια τη μάζας του ηλεκτρονίου στο κενό (Weller et al., 1993).

(β) Το ηλεκτρόνιο και η οπή κινούνται γύρω από το κέντρο μάζας τους, όπως το ηλεκτρόνιο γύρω από το πρωτόνιο στο άτομο του υδρογόνου.

Οι αναλυτικές εκφράσεις που ισχύουν (οι οποίες περιγράφονται στη συνέχεια) είναι διαφορετικές ανάλογα με τις διαστάσεις του σωματιδίου. Συγκεκριμένα, όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος του σωματιδίου, τόσο πιο έντονο είναι το κβαντικό φαινόμενο.

### 2.3.2 ΟΠΤΙΚΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ

Για ένα σφαιρικό σωματίδιο με ακτίνα  $R$  οι ενέργειες της πρώτης και δεύτερης κορυφής απορρόφησης ( $1s_e-1s_h$  και  $1p_e-1p_h$  αντίστοιχα) μπορούν να υπολογισθούν προσεγγιστικά από τις πιο κάτω εξισώσεις (Schmid, 2004):

$$E_{1s1s} = E_g + \pi^2 \left( \frac{a_B}{R} \right)^2 R_y^* - 1.786 \frac{a_B}{R} R_y^* - 0.248 R_y^* \quad (2.5)$$

$$E_{1p1p} = E_g + 20.187 \left( \frac{a_B}{R} \right)^2 R_y^* - 1.7 \frac{a_B}{R} R_y^* \quad (2.6)$$

όπου  $a_B$  η ακτίνα εξιτονίου Bohr και  $R_y^*$  η ενέργεια Rydberg του εξιτονίου (exciton Rydberg energy), η οποία δίνεται από την πιο κάτω σχέση (Εξίσωση 2.7)

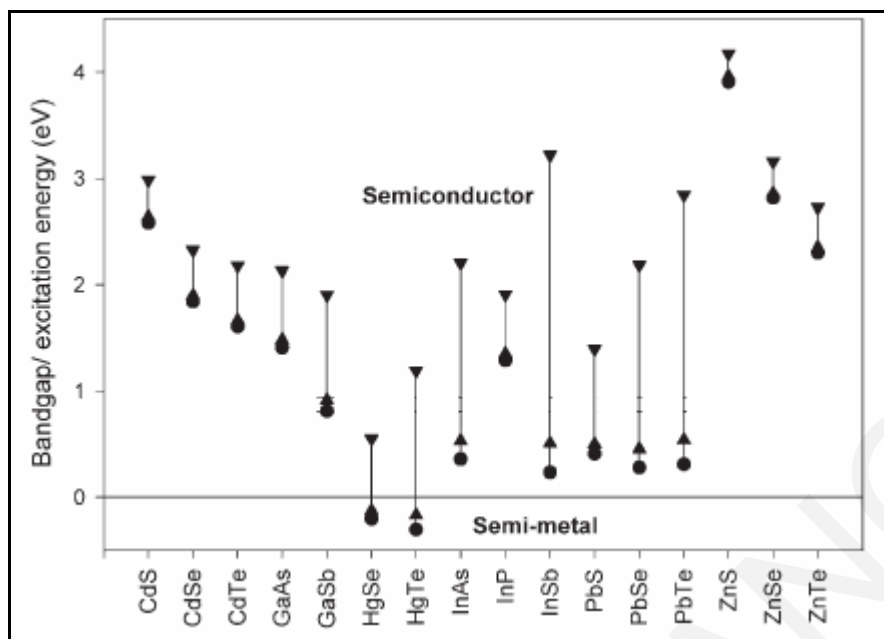
$$R_y^* = \frac{e^2}{2\epsilon a_B} \quad (2.7)$$

Αντικαθιστώντας όλα τα δεδομένα στην Εξίσωση 2.6 προκύπτει η Εξίσωση 2.8:

$$E_{1s1s} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \cdot \frac{1}{\mu} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.124 \frac{e^2}{\epsilon a_B} \quad (2.8)$$

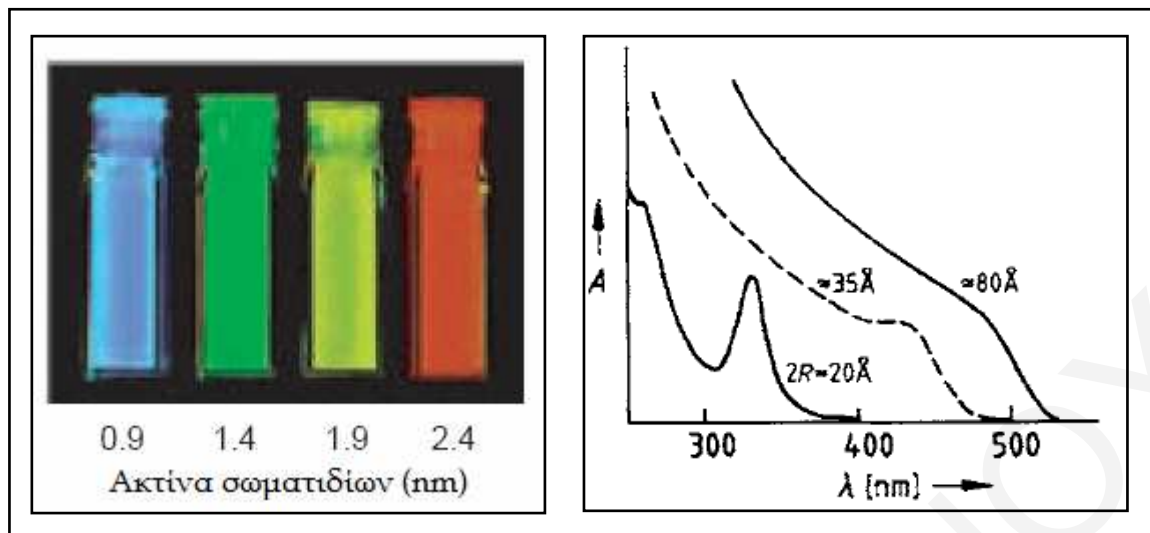
Ο δεύτερος όρος στη δεξιά πλευρά της Εξίσωσης 2.8 βασίζεται στον κβαντικό εγκλεισμό της ενέργειας σωματιδίου σε κουτί και είναι αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου της ακτίνας του σωματιδίου ( $1/R^2$ ) (Brus et al., 1984). Ο τρίτος όρος περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής και δείχνει ότι το πραγματικό ενεργειακό χάσμα τείνει να μειωθεί με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής (Brus et al., 1984). Ο δεύτερος όρος κυριαρχεί ωστόσο όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρό. Επομένως αναμένεται το πραγματικό ενεργειακό χάσμα να αυξάνεται με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Ο τελευταίος όρος της Εξίσωσης 2.8 αναφέρεται επίσης σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής και είναι αποτέλεσμα των φαινομένων χωρικής συσχέτισης. Ο όρος αυτός είναι μικρός και συνήθως παραλείπεται στους υπολογισμούς, αλλά μπορεί να γίνει σημαντικός σε ημιαγωγούς με μικρή διηλεκτρική σταθερά (Kayanuma et al., 1988).

Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται συγκριτικά το οπτικό ενεργειακό χάσμα διάφορων ημιαγωγών με μέγεθος σωματιδίων 10 (▲) και 3 nm (▼), καθώς και των μακροσκοπικών υλικών τους (•) (Rogach et al., 2007).



Σχήμα 2.10: Οπτικό ενεργειακό χάσμα διάφορων ημιαγωγών με μέγεθος σωματιδίων 10 (▲) και 3 nm (▼) καθώς και των μακροσκοπικών υλικών τους (•) (Rogach et al., 2007)

Οι μεταβολές στο οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων με την αλλαγή του μεγέθους τους επηρεάζουν το χρώμα των σωματιδίων. Στο Σχήμα 2.11α παρουσιάζεται ο φθορισμός από διαλύματα νανοκρυσταλλιτών CdSe διαφορετικών διαστάσεων που ακτινοβολούνται με υπεριώδη ακτινοβολία (Klimov et al., 2003). Σωματίδια CdSe με ακτίνα 2.4 nm έχουν οπτικό ενεργειακό χάσμα ίσο με 2 eV και εκπέμπουν στην πορτοκαλί περιοχή του φάσματος (500 nm), ενώ σωματίδια με ακτίνα 0.9 nm έχουν οπτικό ενεργειακό χάσμα ίσο με 2.7 eV και εκπέμπουν στην κυανή περιοχή του φάσματος (400 nm). Η μετατόπιση της απορρόφησης σε χαμηλότερα μήκη κύματος με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων είναι γνωστή ως κυανή μετατόπιση (blue shift). Στο Σχήμα 2.11(β) παρουσιάζονται συγκριτικά φάσματα απορρόφησης σωματιδίων CdS με διαφορετικές διαστάσεις (Weller et al., 1993). Το φάσμα απορρόφησης σωματιδίων CdS με πολύ μικρό μέγεθος (διάμετρος ίση με 2 nm), αν και συνεχές, εμφανίζει χαρακτηριστικές κορυφές, οι οποίες οφείλονται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που σημειώνονται μέσα στα σωματίδια. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων.



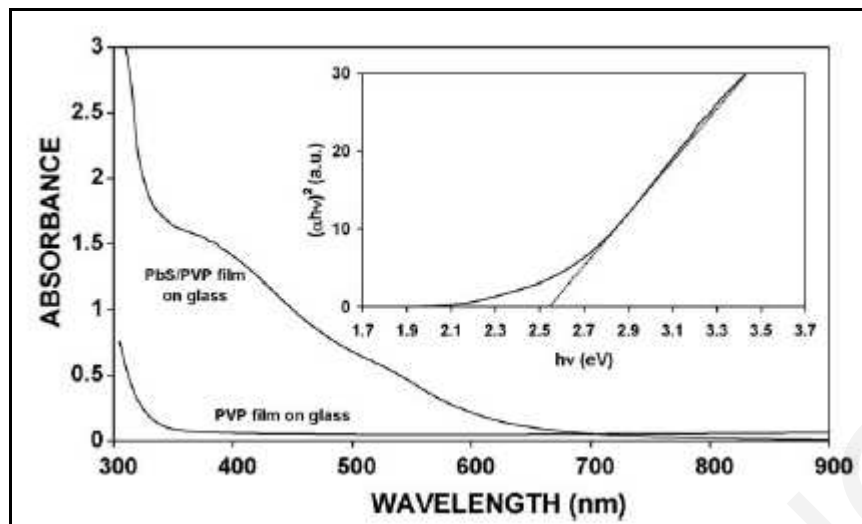
Σχήμα 2.11: (α) Εκπεμπόμενη ακτινοβολία διαλυμάτων σωματιδίων CdSe με διαφορετικό μέγεθος μετά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδη ακτινοβολία (Klimov et al., 2003), (β) Φάσματα απορρόφησης UV-Vis σωματιδίων CdS με διαφορετικό μέγεθος (Weller et al., 1993)

### 2.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΟΠΤΙΚΟΥ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟΥ ΧΑΣΜΑΤΟΣ

Το οπτικό ενεργειακό χάσμα ναοκρυσταλλινών ημιαγωγών μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα από τα φάσματα απορρόφησης τους, ακολουθώντας την ανάλυση Tauc-Lorentz (Collins et al., 1986) βάση της οποίας ισχύει:

$$(Ah\nu)^2 = k \cdot (h\nu - E_g) \quad (2.9)$$

Με μετασχηματισμό των φασμάτων απορρόφησης και κατασκευή διαγραμμάτων  $(Ah\nu)^2 = f(h\nu)$  μπορεί κανείς να υπολογίσει το οπτικό ενεργειακό χάσμα φέροντας εφαπτομένη πάνω στην καμπύλη της συγκεκριμένης γραφικής παράστασης. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα ορίζεται ως το σημείο όπου η εφαπτομένη τέμνει τον άξονα της ενέργειας. Στο Σχήμα 2.12 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα πειραματικού υπολογισμού του οπτικού ενεργειακού χάσματος ναοκρυσταλλινών PbS με την ανάλυση Tauc-Lorentz (Patel et al., 2009).



Σχήμα 2.12: Φάσμα απορρόφησης σωματιδίων PbS τα οποία συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PVP και εναποτέθηκαν πάνω σε στερεό υπόστρωμα. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων έχει υπολογιστεί από την ανάλυση Tauc-Lorentz (εσωτερικό σχήμα) (Patel et al., 2009)

Η συγκεκριμένη μέθοδος προσδιορισμού του οπτικού ενεργειακού χάσματος είναι περιορισμένης ακρίβειας, καθώς συχνά δεν είναι προφανές πως πρέπει να αχθεί η εφαπτομένη στην καμπύλη του διαγράμματος  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ . Γι' αυτό το λόγο απαιτούνται πολύ προσεκτικές μετρήσεις κοντά στο σημείο αποκοπής της απορρόφησης. Για παράδειγμα, ο προσδιορισμός του  $E_g$  στο Σχήμα 2.12 είναι σχεδόν σίγουρα λανθασμένος, καθώς η μέγιστη τιμή  $E_g$  για τον PbS έχει εκτιμηθεί ότι είναι ίση με 2.3-2.5 eV και παρατηρείται σχεδόν για μονομοριακό PbS (Wang et al., 1984).

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

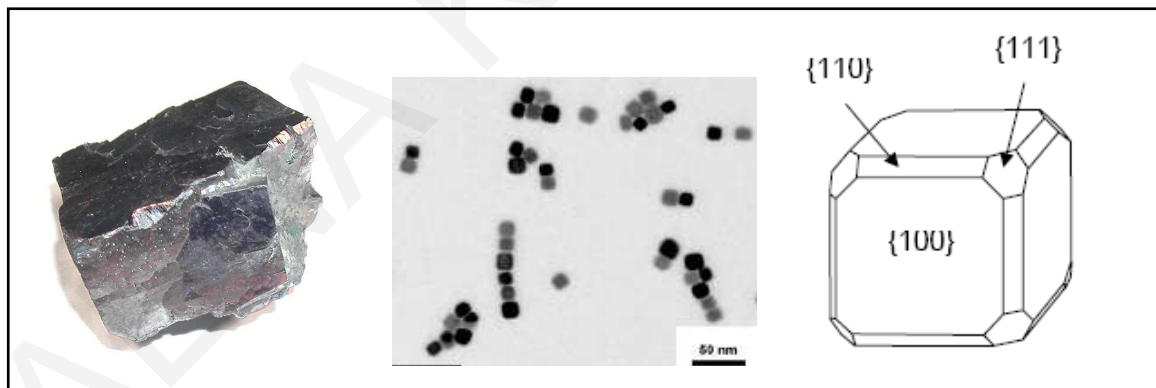
### ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

---

---

#### 3.1 ΓΑΛΗΝΙΤΗΣ

Ο γαληνίτης (Galena) (Σχήμα 3.1*a*) είναι το ορυκτό του θειούχου μολύβδου (PbS) που απαντάται στη φύση και είναι μια από τις πιο διαδεδομένες ενώσεις του θείου στα φυσικά ορυκτά, ενώ αποτελεί και το κυριότερο μέταλλευμα μολύβδου. Ο γαληνίτης συνήθως κρυσταλλώνεται σε κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα, αν και μερικές φορές μπορεί να κρυσταλλωθεί σε οκταεδρικό ή κυβικό-οκταεδρικό κρυσταλλικό πλέγμα (Σχήμα 3.1*β*, 3.1*γ*) (Liu et al., 2007).



Σχήμα 3.1: (α) Φωτογραφία του φυσικού ορυκτού γαληνίτη, (β) Φωτογραφία TEM νανοσωματιδίων PbS, (γ) Μοντέλο τριών διαστάσεων του κυβικού κρυστάλλου του γαληνίτη (Liu et al., 2007)

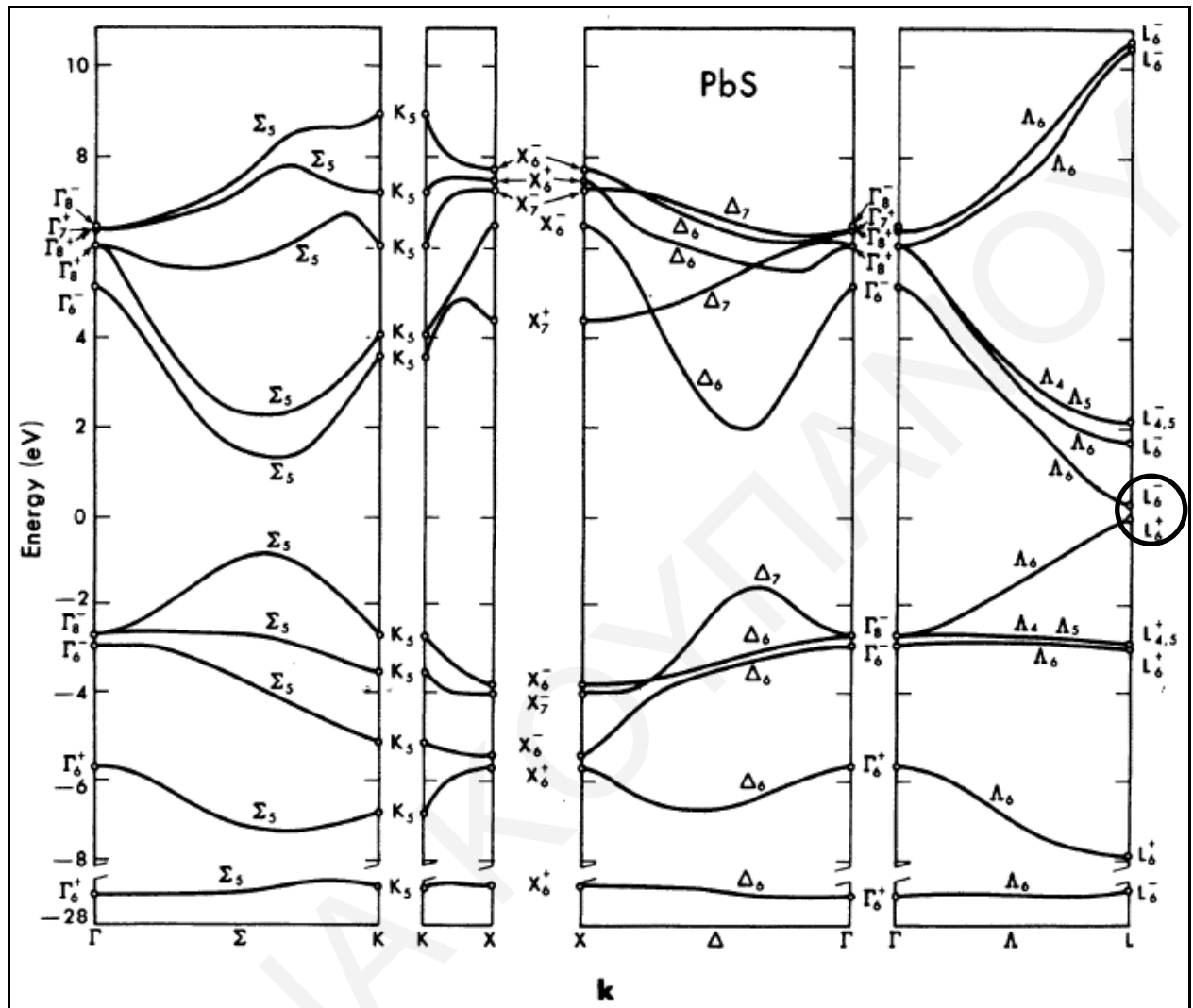
#### 3.2 ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ PbS

Ο θειούχος μολύβδος είναι άμεσος ημιαγωγός, με μακροσκοπικό οπτικό ενεργειακό χάσμα ίσο με 0.41 eV σε θερμοκρασία 300 K και 0.28 eV στους 0 K. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι ηλεκτρονιακές ζώνες του PbS. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα



### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ του  $L_6^+$  της ζώνης σθένους και  $L_6^-$  της ζώνης αγωγιμότητας (Kohn et al., 1973).

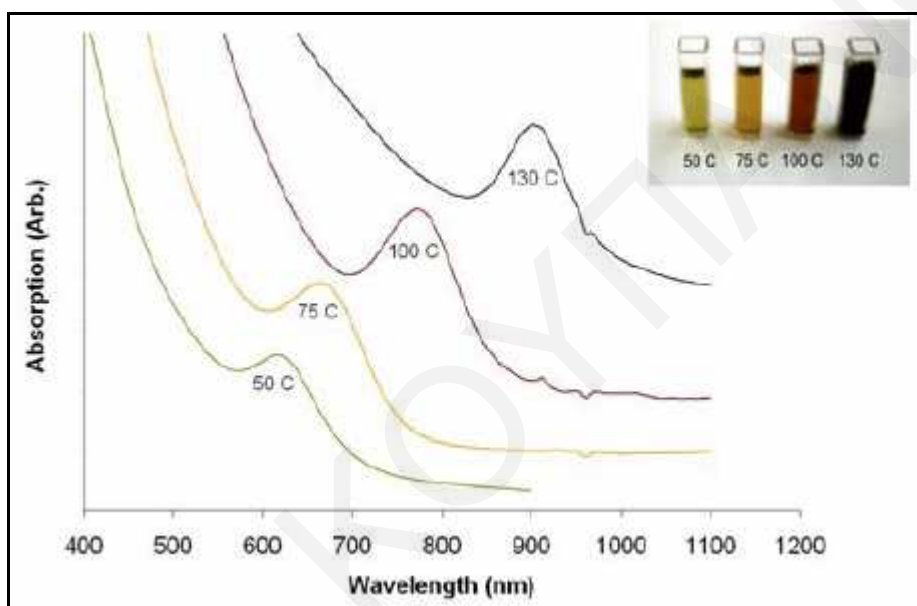


Σχήμα 3.2: Ηλεκτρονικές ζώνες του PbS (Kohn et al., 1973)

Ο μακροσκοπικός θειούχος μόλυβδος έχει ακτίνα εξιτονίου Bohr 18 nm που είναι ιδιαίτερα μεγάλη (Wu et al., 2005). Το μικρό  $E_g$  και η μεγάλη ακτίνα εξιτονίου Bohr καθιστούν εύκολη τη σύνθεση σωματιδίων PbS που παρουσιάζουν έντονο φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού (quantum size effect). Το φαινόμενο αυτό εξηγεί τη μεταβολή που παρατηρείται στο χρώμα των υδατικών διαλυμάτων θειούχου μολύβδου, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται. Ο μακροσκοπικός θειούχος μόλυβδος έχει σκούρο καφέ χρώμα. Σε διαλύματα με πολύ μικρά σωματίδια PbS, το χρώμα μεταβάλλεται από σκούρο καφέ σε πορτοκαλί, αν και πολλές φορές μπορούν να προκύψουν υποκίτρινα διαλύματα. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται διαλύματα

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

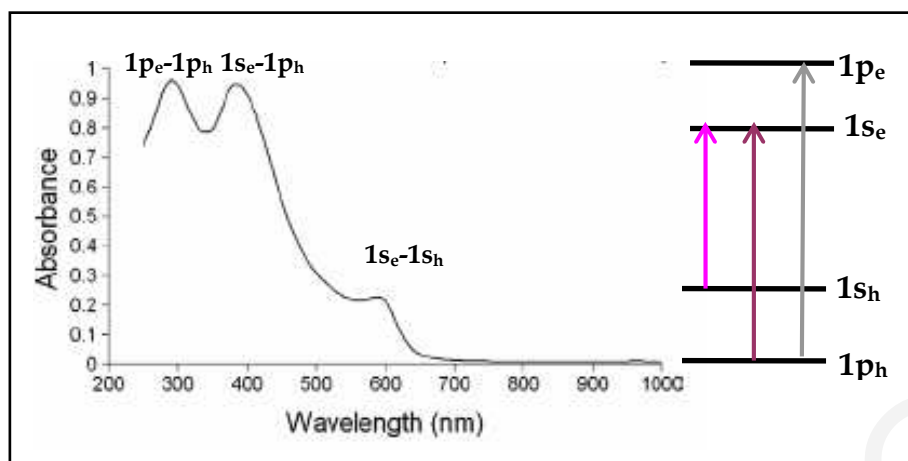
αιρημάτων σωματιδίων PbS, που συντέθηκαν παρουσία ολεϊκού οξέος σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Warner et al., 2005). Οι έντονες αλλαγές και αποκλίσεις από το σκούρο καφέ χρώμα που έχουν τα μακροσκοπικά σωματίδια του θειούχου μολύβδου, οι οποίες γίνονται εντονότερες με αύξηση της θερμοκρασίας, υποδεικνύουν το μικρό μέγεθος των σωματιδίων που έχουν προκύψει. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται επίσης τα φάσματα απορρόφησης των αιωρημάτων αυτών. Όσο πιο μικρά είναι τα σωματίδια και επομένως όσο πιο ανοιχτόχρωμο είναι το διάλυμά τους, σε τόσο μικρότερα μήκη κύματος παρουσιάζεται η απορρόφηση.



*Σχήμα 3.3:* Φάσματα απορρόφησης αιωρημάτων PbS που συντέθηκαν παρουσία ολεϊκού οξέος σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο εσωτερικό σχήμα παρουσιάζεται φωτογραφία των αντίστοιχων διαλυμάτων. Το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται από 2 σε 5 nm με την αύξηση της θερμοκρασίας από 50 σε 130 °C (Warner et al., 2005)

### 3.3 ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Στα φάσματα απορρόφησης UV-Vis διαλυμάτων σωματιδίων PbS συχνά εμφανίζονται τρεις κορυφές κοντά στα 600, 400 και 300 nm. Οι κορυφές αυτές οφείλονται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις  $1s_e-1s_h$ ,  $1s_e-1p_h$  και  $1p_e-1p_h$  που πραγματοποιούνται μέσα στον κρύσταλλο του θειούχου μολύβδου και είναι ένδειξη ότι οι συνεχείς ενεργειακές ταινίες των σωματιδίων έχουν αποκτήσει μερικώς «διακριτό» χαρακτήρα (Σχήμα 3.4).

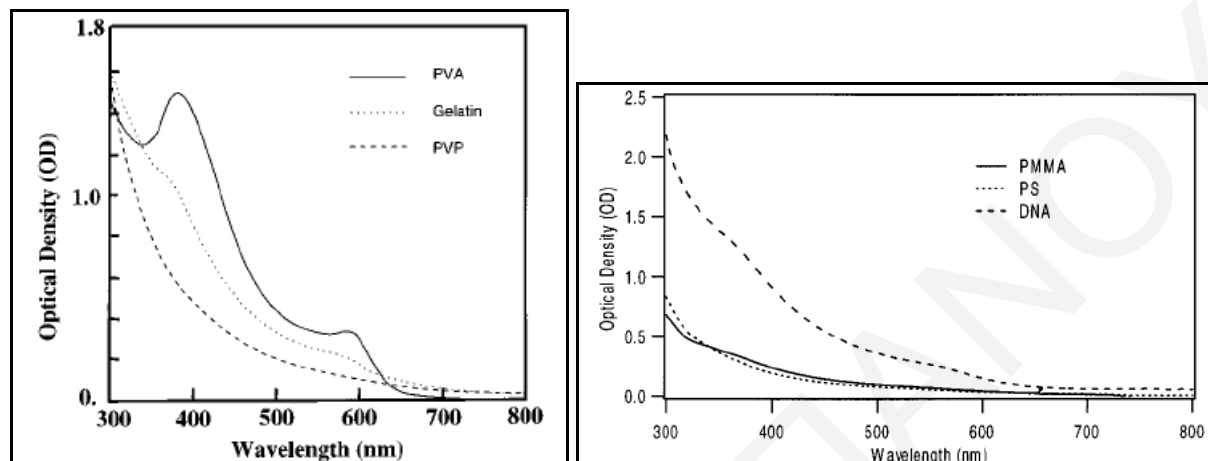


**Σχήμα 3.4:** Φάσμα απορρόφησης UV-Vis σωματιδίων PbS στο οποίο φαίνονται οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται λόγω σχάσης των ενεργειακών ταινιών σε ενεργειακές στάθμες (Warner et al., 2005)

Συχνά οι συγκεκριμένες κορυφές παρουσιάζονται μετατοπισμένες ή δεν εμφανίζονται καθόλου ανάλογα με το είδος του σταθεροποιητή που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των σωματιδίων και τις συνθήκες σύνθεσης. Για να το επιβεβαιώσουν αυτό, ο Patel και οι συνεργάτες του συνέθεσαν σωματίδια θειούχου μολύβδου παρουσία έξι διαφορετικών σταθεροποιητών (PVA, PVP, PS, PMMA, DNA και ζελατίνη) και μελέτησαν το σχήμα, το ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης και τη μοναδιαία κυψελίδα των σωματιδίων σε κάθε περίπτωση (Patel et al., 2000). Τα σωματίδια που συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PVA έχουν σφαιρικό σχήμα και μέγεθος 4-6 nm και παρουσιάζουν τις τρεις χαρακτηριστικές κορυφές ηλεκτρονικής μετάπτωσης στα 290, 390 και 581 nm. Τα σωματίδια που συντέθηκαν παρουσία ζελατίνης έχουν ραβδοειδές, κυβικό και σφαιρικό σχήμα με μέγεθος 8-12 nm και τα φάσματα απορρόφησης τους παρουσιάζουν δύο ευρείες κορυφές στα 390 και 581 nm. Αντίστοιχα, σωματίδια που έχουν συντεθεί παρουσία PVP έχουν διάφορα σχήματα και μέγεθος που φτάνει μέχρι τα 12 nm. Στο φάσμα απορρόφησης UV-Vis δεν παρουσιάζουν καμιά ευδιάκριτη κορυφή, ενώ το φάσμα μοιάζει με αυτό που παρουσιάζουν οι έμμεσοι ημιαγωγοί. Τα φάσματα απορρόφησης των σωματιδίων που συντέθηκαν παρουσία PMMA και PS μοιάζουν με αυτό των σωματιδίων που έχουν σταθεροποιηθεί με το πολυμερές PVP. Τα σωματίδια που σταθεροποιήθηκαν με DNA έχουν σφαιρικό σχήμα και μέγεθος που κυμαίνεται μεταξύ 4-6 nm, ενώ στο φάσμα απορρόφησης τους παρουσιάζονται δύο ωμοί στα 350 και 538 nm. Οι διαφορές στα φάσματα απορρόφησης

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

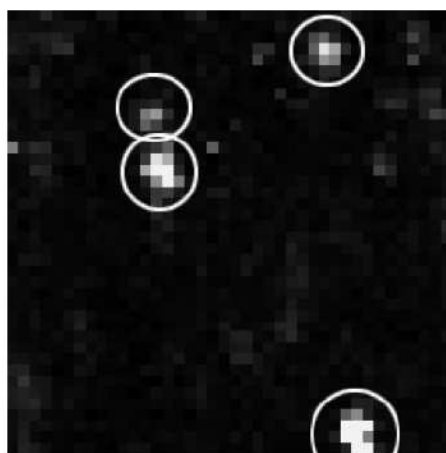
δεν οφείλονται στο σχήμα που υιοθετούν τα σωματίδια σε κάθε περίπτωση, αλλά στην κρυσταλλική δομή της κυψελίδας των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, τα σωματίδια που συντίθενται παρουσία PVA ή ζελατίνης έχουν κρυσταλλική δομή και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζουν διακριτές ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο φάσμα απορρόφησής τους.



Σχήμα 3.5: Φάσματα απορρόφησης σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφορετικών σταθεροποιητών (Patel et al., 2000)

#### 3.4 ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ PbS

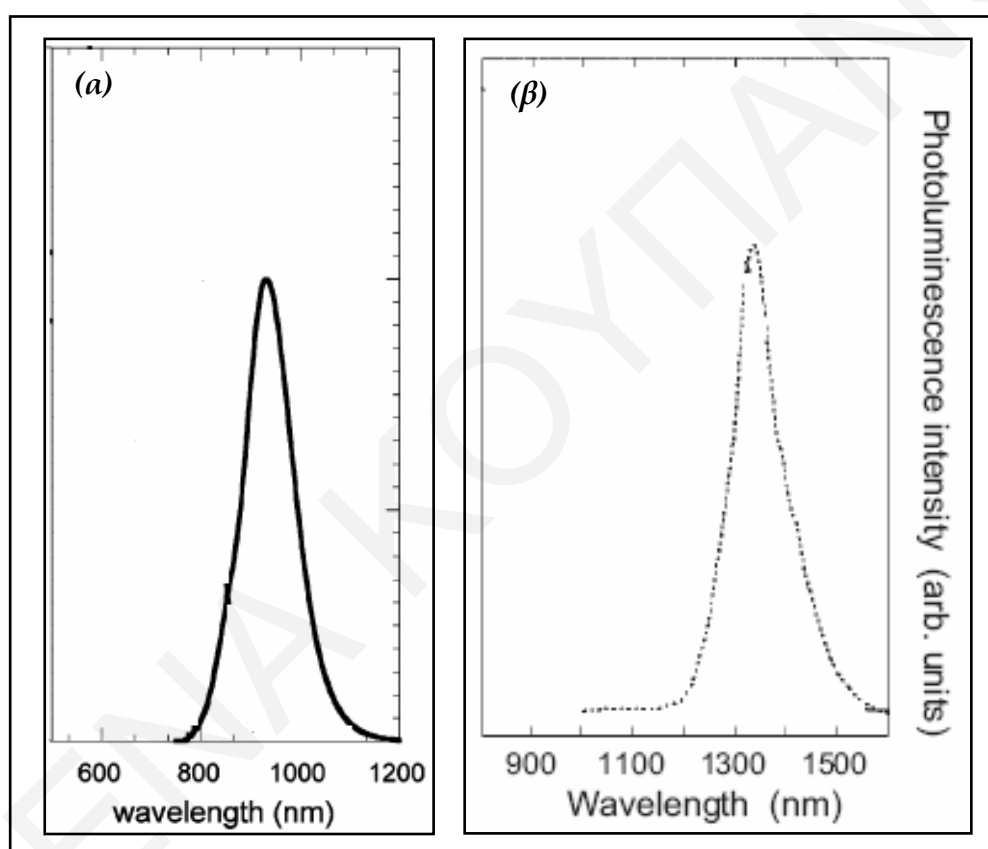
Τα σωματίδια θειούχου μολύβδου εκπέμπουν ακτινοβολία φθορισμού στην εγγύς υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται φωτογραφία νανοκρυσταλλιτών PbS που έχει ληφθεί με μικροσκόπιο φθορισμού σε αδρανή ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και θερμοκρασία 300 K (Peterson et al., 2006).



Σχήμα 3.6: Φωτογραφία φθορίζοντων νανοκρυσταλλιτών PbS (Peterson et al., 2006)

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

Στα φάσματα εκπομπής, τα συγκεκριμένα σωματίδια παρουσιάζουν έντονη κορυφή (band edge) στην περιοχή 900-1400 nm, ανάλογα με το μέγεθός τους (Peterson et al., 2006, Hines et al., 2003). Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται φάσματα εκπομπής σωματιδίων PbS με διάμετρο 3 και 6.5 nm αντίστοιχα. Τα σωματίδια παρουσιάζουν έντονη κορυφή εκπομπής κοντά στα 930 και 1300 nm αντίστοιχα. Η κορυφή στα φάσματα εκπομπής οφείλεται κατά κύριο λόγο σε αποδιέγερση μέσω του ενεργειακού χάσματος, γεγονός που υποδεικνύει ότι ο φθορισμός δεν οφείλεται στην παγίδευση ηλεκτρονίων και οπών σε ατέλειες της επιφάνειας αλλά σε μετακίνηση και αποδιέγερσή τους μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα (Hines et al., 2003).



Σχήμα 3.7: Φάσματα εκπομπής σωματιδίων PbS με μέγεθος (α) 3 nm (Peterson et al., 2006) και (β) 6.5 nm (Hines et al., 2003)

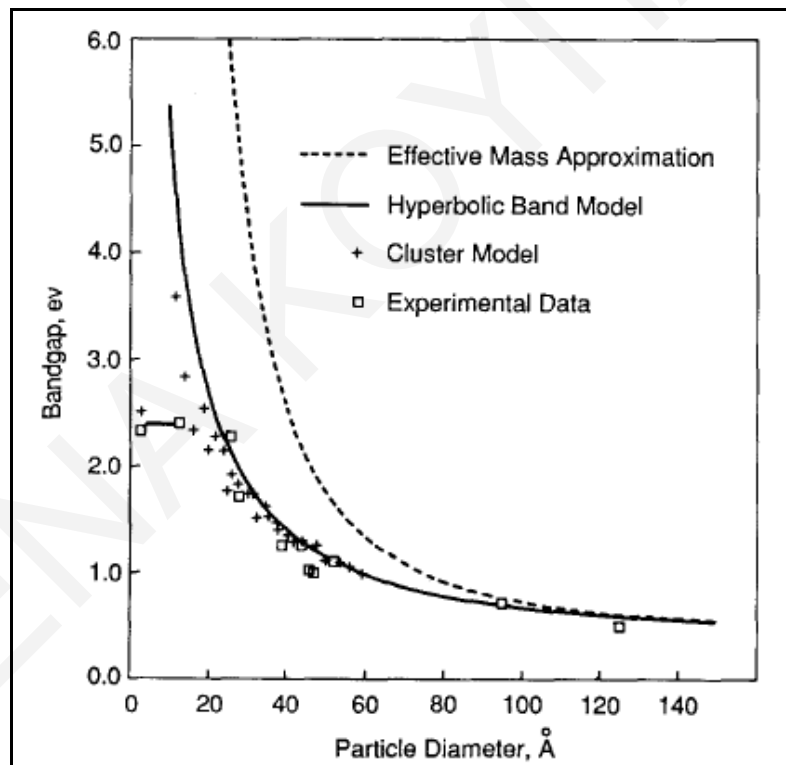
### 3.5 ΟΠΤΙΚΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΑΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΟΥΣ

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων οποιασδήποτε κρυσταλλικής ουσίας μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά με τη βοήθεια περίθλασης ακτίνων X (XRD) και χρήση της Εξίσωσης Scherrer:

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

όπου  $D$ , η διάμετρος των σωματιδίων,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων Χ ( $1.542 \text{ \AA}$  για Cu)  $\beta$  το μισό του πλάτους της κορυφής περίθλασης,  $\theta$  η γωνιά περίθλασης στην οποία παρουσιάζεται η κορυφή και  $k$  γεωμετρικός παράγοντας ο οποίος είναι συνήθως κοντά στην μονάδα. Με αυτόν τον τρόπο ο Wang και η ομάδα του υπολόγισαν την πραγματική διάμετρο σωματιδίων θειούχου μολύβδου, ενώ παράλληλα μέτρησαν το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων από τα φάσματα UV-Vis (βλέπε Κεφάλαιο ΙΙ) (Wang et al., 1987). Αφού κατασκεύασαν διάγραμμα του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της διαμέτρου των σωματιδίων, πρότειναν διάφορα μοντέλα για να περιγράψουν την αλλαγή του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων (Σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8: Οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων PbS συναρτήσει του μεγέθους, όπως αυτό αποδίδεται από τα πειραματικά δεδομένα ( $\square$ ) και τα ακόλουθα μοντέλα: + μοντέλο συσσωματωμάτων (cluster model), --- μοντέλο ζωνών με μορφή υπερβολής (hyperbolic band model), - - - προσέγγιση ενεργών μαζών (effective mass approximation) (Wang et al., 1987)

Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στα μοντέλα αυτά και στην εφαρμογή τους στην περίπτωση των νανοσωματιδίων PbS.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

### 3.5.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΜΑΖΩΝ

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλέπε Κεφάλαιο ΙΙ), η ακτίνα σφαιρικών νανασωματιδίων ημιαγωγών μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά με χρήση της Εξίσωσης 3.2, η οποία προκύπτει από την εφαρμογή της Χαμιλτώνιας εξίσωσης στο εξιτόνιο Wannier (Εξίσωση 2.8).

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \cdot \frac{1}{\mu} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.124 \frac{e^2}{\epsilon a_B} \quad (3.2)$$

Ο πρώτος όρος της Εξίσωσης 3.2 περιγράφει την κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου και της οπής, ο δεύτερος όρος αφορά τις αλληλεπιδράσεις Coulomb οι οποίες σταθεροποιούν το εξιτόνιο και ο τρίτος όρος την ενέργεια πόλωσης, η οποία συνήθως είναι μικρή. Ο δεύτερος και τρίτος όρος είναι αντιστρόφως ανάλογοι της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού. Στην περίπτωση του μακροσκοπικού PbS η διηλεκτρική σταθερά είναι ίση με 17.2, οπότε η συνεισφορά των δύο αυτών όρων είναι μικρή για μεγάλα σωματίδια. Καθώς όμως το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η διηλεκτρική σταθερά μειώνεται. Αυτό πιστεύεται, ότι οφείλεται στην αδυναμία του πολωμένου κρυσταλλικού πλέγματος να ακολουθήσει την γρήγορη κίνηση ηλεκτρονίου-οπής καθώς το μέγεθος του μειώνεται (Wang et al., 1987). Το φαινόμενο είναι γνωστό ως «φαινόμενο διηλεκτρικού περιορισμού» (dielectric confinement effect) (Takagahara, 1993) και είναι υπεύθυνο για την απόκλιση που παρουσιάζει η υπολογιζόμενη ακτίνα σωματιδίων από την πραγματική. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, η προσέγγιση ενεργών μαζών αρχίζει να αποκλίνει από τα πειραματικά δεδομένα για σωματίδια PbS με μέγεθος μικρότερο από 10 nm, στα οποία το φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού γίνεται εντονότερο.

### 3.5.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΖΩΝΩΝ ΥΠΟ ΜΟΡΦΗ ΥΠΕΡΒΟΛΗΣ (HBM)

Η προσέγγιση ενεργών μαζών αποτυγχάνει για τα σωματίδια PbS, επειδή έχουν μικρό  $E_g$  και μικρές ενεργές μάζες ηλεκτρονίων και οπών. Ορθός υπολογισμός του  $E_g$  θα μπορούσε να γίνει από το πλήρες ενεργειακό διάγραμμα  $E(\vec{k})$  με αριθμητικό υπολογισμό του ολοκληρώματος  $\int \psi E(\vec{k}) \psi^* d\vec{k}$ , αν οι κυματοσυναρτήσεις ηλεκτρονίων και οπών είναι γνωστές.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

Το μοντέλο HBM είναι μια απλή προσέγγιση, που προσομοιάζει αυτή των ενεργών μαζών, μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά το ενεργειακό χάσμα του PbS για όλα τα μεγέθη σωματιδίων, εκτός από τα μικρότερα νανοσωματίδια (Wang et al., 1987, Lu et al., 2004). Η βασική παραδοχή είναι ότι η χαμηλότερης ενέργειας διέγερση του πλέγματος του PbS περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίου από το κέντρο  $S^{2-}$  σε κέντρο  $Pb^{2+}$ , με ενεργειακό κόστος ίσο με την ενέργεια του οπτικού ενεργειακού χάσματος. Για τον υπολογισμό του  $E_g$  έχουν σημασία μόνο δύο ζώνες, αυτές που συνιστούν τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας στο σημείο L της ζώνης Brillouin του PbS. Οι κυματοσυναρτήσεις  $\psi_1(r)$  και  $\psi_2(r)$  στις ζώνες αυτές ικανοποιούν τις εξής εξισώσεις Schrödinger (Εξισώσεις 3.3 και 3.4):

$$H\psi_1(r) = E_1\psi_1(r) + \sum_{r'} A(r-r')\psi_2(r') \quad (3.3)$$

$$H\psi_2(r) = E_2\psi_2(r) + \sum_{r'} B(r-r')\psi_1(r') \quad (3.4)$$

όπου  $E_2 - E_1 = E_g$  και οι συναρτήσεις  $A$  και  $B$  περιγράφουν τη μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ δυο ζωνών. Η εξίσωση ιδιοτιμών που προκύπτει από τη σύζευξη των εξισώσεων αυτών στο σημείο L όπου  $\vec{k} = \vec{L} + \vec{q}$  είναι:

$$(E - E_1)(E - E_2) = \lambda = c(\vec{k}) \cong bq^2 \quad (3.5)$$

Η σταθερά  $b$  προσδιορίζεται από τις ενεργές μάζες ηλεκτρονίων και οπών στο L, οι οποίες στο σημείο L θεωρούνται ισότροπες (Εξίσωση 3.6). Συνήθως για το PbS ισχύει  $m^* = 0.085m_e$ .

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\hbar^2 E_g}{2m_e b} \quad (3.6)$$

Για σωματίδια μεγέθους  $R$  μπορεί κανείς να δείξει για το  $\lambda$  της Εξίσωσης 3.5 ότι:

$$\lambda = b \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 \quad (3.7)$$



### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

Το ενεργειακό χάσμα προσεγγίζεται ως η διαφορά των δύο ριζών της δευτεροβάθμιας Εξίσωσης 3.5, δηλαδή:

$$E_g \approx \Delta E = \sqrt{(E_g^2 + 4\lambda)} \quad (3.8)$$

και επομένως:

$$\Delta E = \left[ E_g^2 + \frac{2\hbar^2 E_g (\pi/R)^2}{m^*} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Η απλή αυτή εξίσωση (Εξίσωση 3.9) παρέχει αξιοσημείωτη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για σωματίδια διαμέτρου μέχρι και 2 nm, ενώ η απλή προσέγγιση ενεργών μαζών αποτυγχάνει ήδη για μεγέθη σωματιδίων μικρότερα των 10 nm (Σχήμα 3.8).

#### 3.5.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ

Το μοντέλο συσσωματωμάτων αποτελεί γενίκευση του μοντέλου HBM σε συσσωματώματα PbS που περιέχουν μέχρι 4000 άτομα (Wang et al., 1987). Περιλαμβάνει την δυνατότητα μεταφοράς ηλεκτρονίου από  $S^{2-}$  σε  $Pb^{2+}$  που δεν είναι κατ' ανάγκη ο πλησιέστερος γείτονας. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα  $E_g$  προκύπτει από ταυτόχρονη αριθμητική επίλυση της τρισδιάστατης περιοδικής εξίσωσης Schrödinger σε πλέγμα πολλών ατόμων (Εξίσωση 3.10):

$$H(H - E_g)\psi(r) = z\beta^2\psi(r) + \beta^2 \sum_{i=1}^3 [\psi(r + ae_i) + \psi(r - ae_i)] + \gamma^2 \sum_{i=1}^3 [\psi(r + 2ae_i) + \psi(r - 2ae_i)] \quad (3.10)$$

όπου  $\beta$  και  $\gamma$  είναι οι παράμετροι που συνδέονται με τη μεταφορά ηλεκτρονίου σε πλησιέστερους και σε «δεύτερους» (τους επόμενους) πλησιέστερους γείτονες. Παρά τον περίπλοκο χαρακτήρα του, ο υπολογισμός εξακολουθεί να είναι απλός, αφού περιλαμβάνει διεγέρσεις μόνο σε πολύ κοντινά άτομα και όχι τυχαίες διεγέρσεις.

### 3.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ ΤΟΥ PbS ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Σαν συνέχεια της μελέτης του Wang, ο Cademartiri χρησιμοποίησε τα φάσματα απορρόφησης σωματιδίων PbS, των οποίων έλαβε τη δεύτερη παράγωγο για να εντοπίσει επτά κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται μέσα στον κρύσταλλο του PbS και εξαρτώνται από το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών (Σχήμα 3.9a). Τα αποτελέσματα προσαρμόστηκαν σε εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν τις ενέργειες των χαρακτηριστικών απορροφήσεων που παρατηρούνται στα σωματίδια θείουχου μολύβδου: συστατικά των εξισώσεων αυτών είναι το ενεργειακό χάσμα του μακροσκοπικού υλικού, το οποίο είναι σταθερό και ίσο με 0.41 eV, η ενέργεια που οφείλεται στο φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού και είναι ανάλογη με  $1/r^2$ , καθώς και η ενέργεια που οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής και είναι ανάλογη του με  $1/r$ . Οι προσαρμοσμένες εξισώσεις οι οποίες περιγράφουν τις ενεργειακές μεταπτώσεις είναι οι ακόλουθες:

$$E_1(eV) = 0.41 + 0.96/r^2 + 0.85/r \quad (3.11)$$

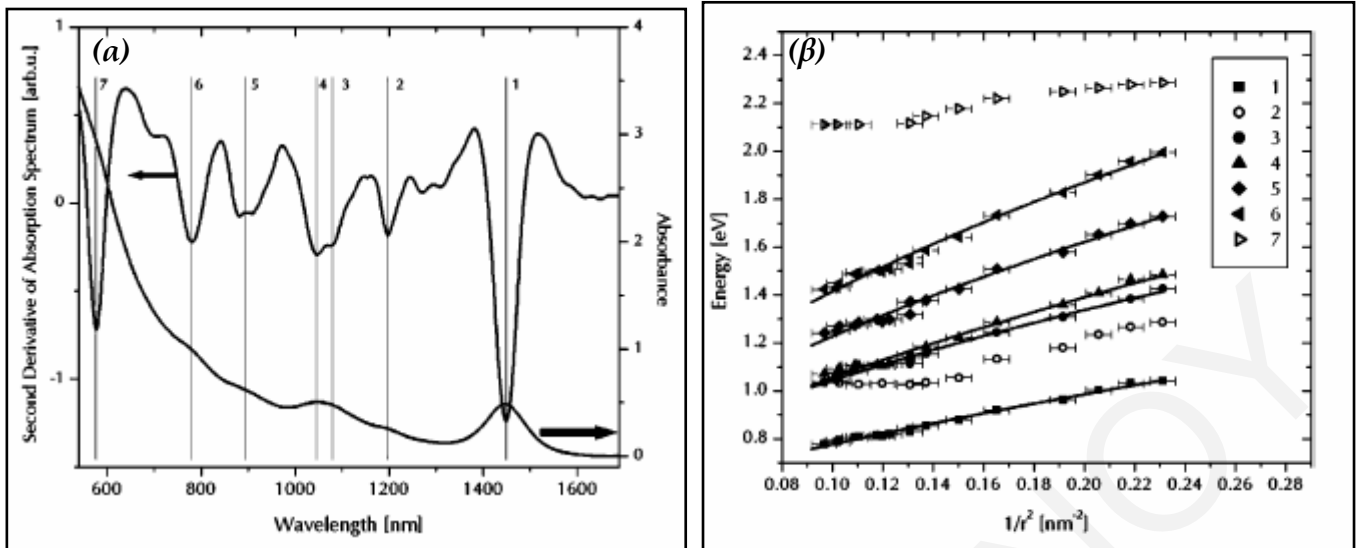
$$E_3(eV) = 0.41 + 0.54/r^2 + 1.83/r \quad (3.12)$$

$$E_4(eV) = 0.41 + 1.15/r^2 + 1.67/r \quad (3.13)$$

$$E_5(eV) = 0.41 + 0.93/r^2 + 2.29/r \quad (3.14)$$

$$E_6(eV) = 0.41 + 0.67/r^2 + 2.97/r \quad (3.15)$$

Οι μεταπτώσεις 2 και 7 δεν μπορούν να περιγραφούν με αντίστοιχη εξίσωση. Στο Σχήμα 3.9a παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης και η δεύτερη παράγωγός του, από την οποία διακρίνονται καθαρά οι επτά μεταπτώσεις. Στο Σχήμα 3.9β φαίνονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των Εξισώσεων 3.11-3.15 (Cademartiri et al., 2006).



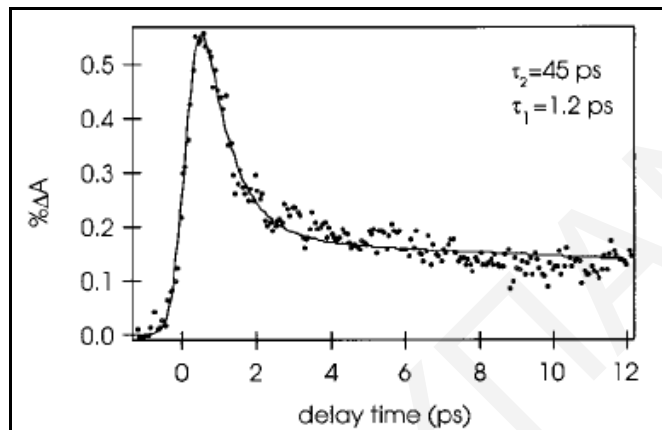
Σχήμα 3.9: (α) Φάσμα απορρόφησης σωματιδίων PbS και η δεύτερη παράγωγός του και (β) γράφημα των ενεργειών μετάπτωσης σαν συνάρτηση του  $1/r^2$  σύμφωνα με τις Εξισώσεις 2.4-2.8 (Cademartiri et al., 2006)

### 3.7 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΦΟΡΕΩΝ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΤΟΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟ PbS

Ο χρόνος επανασύζευξης ηλεκτρονίου-οπής (δηλαδή η αποδιέγερση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας στη ζώνη σθένους) έχει μελετηθεί για σωματίδια πολλών ημιαγωγών σαν συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως για παράδειγμα το μέγεθος των σωματιδίων, η επιφάνειά τους και ο σταθεροποιητής που έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεσή τους. Ο Patel και οι συνεργάτες του έχουν μελετήσει το χρόνο επανασύζευξης ηλεκτρονίου-οπής για νανოსωματίδια θειούχου μολύβδου που έχουν συντεθεί παρουσία διαφόρων σταθεροποιητών (Patel et al., 2000). Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται γράφημα της μείωσης της παροδικής απορρόφησης σαν συνάρτηση του χρόνου εξασθένησης για σωματίδια PbS που έχουν συντεθεί παρουσία των πολυμερών PVA, PVP, PS, PMMA, ζελατίνης και DNA. Οι μετρήσεις αυτές προσαρμόζονται σε διπλή εκθετική αποσύνδεση με δυο σταθερές, οι οποίες αντιστοιχούν στους δύο χρόνους χαλάρωσης  $\tau_1$  και  $\tau_2$ . Αν και το προφίλ της παροδικής απορρόφησης φαίνεται διαφορετικό για τα σωματίδια του PbS που συντέθηκαν παρουσία διαφορετικών σταθεροποιητών, ωστόσο με προσαρμογή των μετρήσεων προκύπτουν σε όλες τις περιπτώσεις οι ίδιοι χρόνοι χαλάρωσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα σωματίδια μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος, αλλά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά δυναμικής ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα, σε όλες τις περιπτώσεις οι χρόνοι

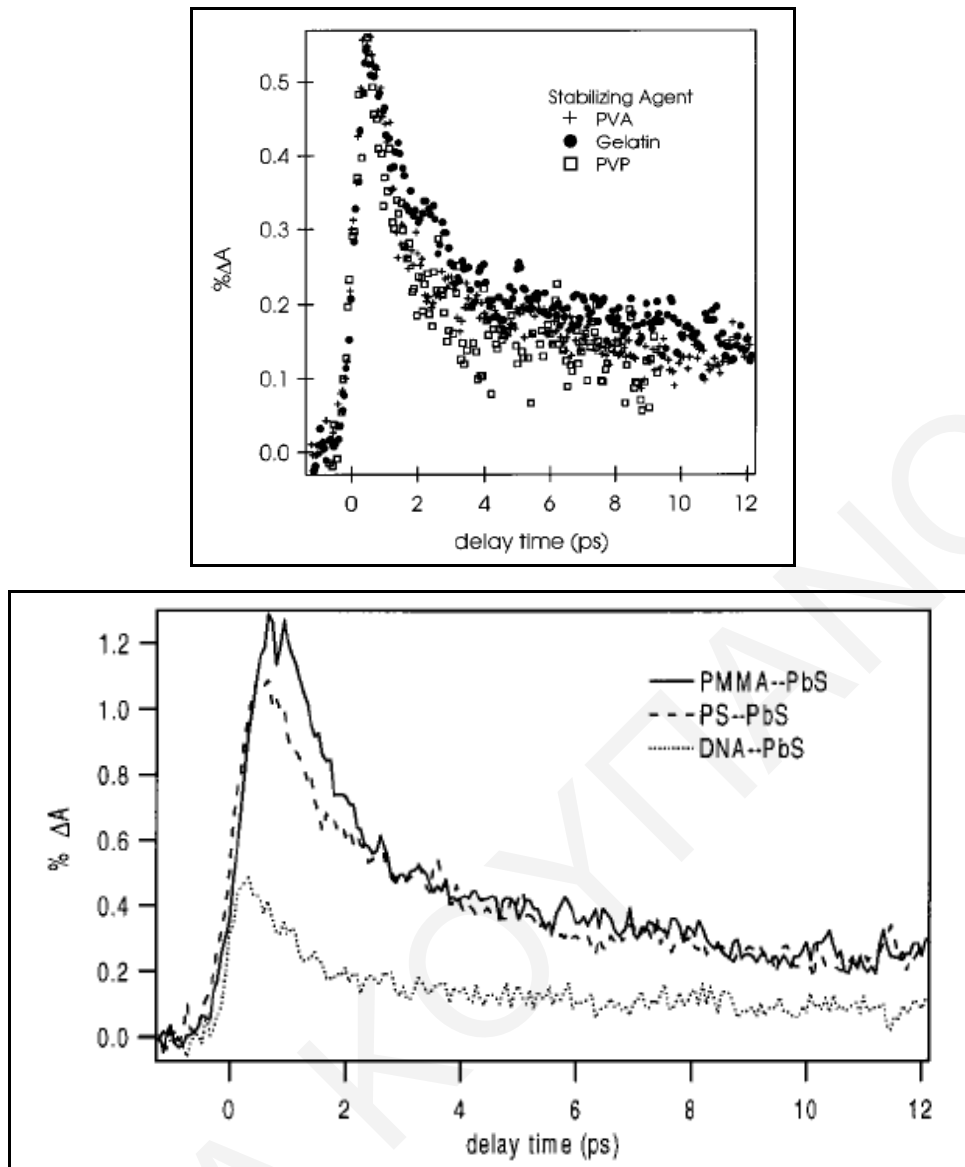
### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

χαλάρωσης (electronic relaxation time) βρέθηκαν ίσοι με 1.2 και 45 ps, ανεξάρτητα από το μήκος κύματος διέγερσης του laser που χρησιμοποιήθηκε. Ο πρώτος χρόνος ( $\tau_1=1.2$  ps) πιστεύεται ότι οφείλεται σε παγίδευση των ηλεκτρονίων κατά την αποδιέγερση σε στάθμες που απέχουν μόνο μερικά meV από τη ζώνη αγωγιμότητας (shallow traps), ενώ ο δεύτερος ( $\tau_2=45$  ps) οφείλεται στην επανασύζευξη ηλεκτρονίων και οπών λόγω των ατελειών στον κρύσταλλο (Patel et al., 2000).



**Σχήμα 3.10:** Μείωση της φωτοεπαγόμενης παροδικής απορρόφησης σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PVA (Patel et al., 2000)

Το γεγονός ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι χρόνοι αποδιέγερσης είναι οι ίδιοι (Σχήμα 3.11), οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επανασύζευξη ηλεκτρονίου-οπής πραγματοποιείται πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται περισσότερο από ιδιότητες της επιφάνειας παρά από το σχήμα ή το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Πιθανότατα για όλους τους σταθεροποιητές σε όλες τις περιπτώσεις οι επιφάνειες των σωματιδίων είναι παρόμοιες και ανεξάρτητες του σχήματός τους. Μια άλλη πιθανή εξήγηση είναι το γεγονός ότι η αποδιέγερση οφείλεται σε εσωτερικές ατέλειες ή στην ύπαρξη εσωτερικών ηλεκτρονικών σταθμών (Zhang et al., 2000).

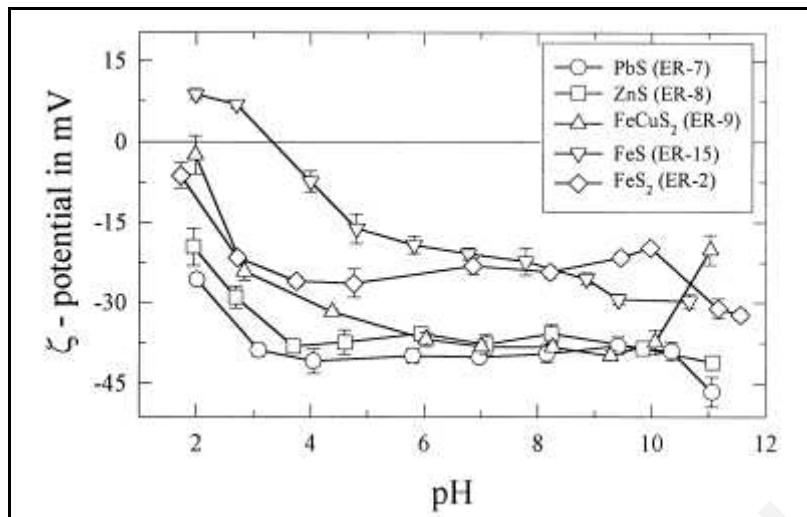


Σχήμα 3.11: Μείωση της φωτοεπαγόμενης παροδικής απορρόφησης σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφόρων σταθεροποιητών (Patel et al., 2000)

### 3.8 ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ- ζ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

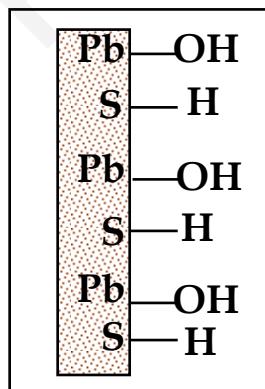
Από ηλεκτροκινητικές μελέτες που έχουν γίνει για τα σωματίδια θειούχου μολύβδου (τόσο αυτά που συντίθενται στο εργαστήριο, αλλά και του φυσικού γαληνίτη), έχει αποδειχθεί ότι ο PbS παρουσιάζει αρνητικό ζ δυναμικό μέχρι και σε pH ίσο με 2, ενώ έχει ισοηλεκτρικό σημείο ίσο με 1.4 (Σχήμα 3.12). Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει ότι η επιφάνεια των σωματιδίων PbS είναι αρνητικά φορτισμένη ακόμα και σε πολύ χαμηλές τιμές pH (Liu et al., 1992, Bebie et al., 1998).

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS



Σχήμα 3.12: Γράφημα του ζ δυναμικού σαν συνάρτηση του pH για διάφορα θειούχα σωματίδια (Bebie et al., 1998)

Το αρνητικό ζ-δυναμικό παρατηρείται τόσο στην περίπτωση του θειούχου μολύβδου, όσο και για τα περισσότερα σουλφίδια και οφείλεται στη δομή της επιφάνειας των σουλφιδίων. Συγκεκριμένα στην επιφάνεια των σουλφιδίων και σε υδατικά διαλύματα τα άτομα μετάλλων δεσμεύουν υδροξύλια (~M-OH), ενώ τα άτομα θείου δεσμεύουν πρωτόνια (~S-H) (Σχήμα 3.13). Και οι δυο αυτές ομάδες, ανάλογα με το pH του διαλύματος μπορούν να χάσουν πρωτόνια και να φορτιστούν αρνητικά.



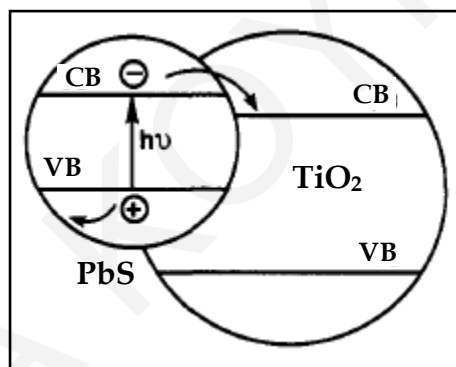
Σχήμα 3.13: Επιφάνεια σωματιδίων PbS σε χαμηλές τιμές pH όπου οι ομάδες ~Pb-OH και ~S-H είναι πρωτονιωμένες (Bebie et al., 1998)

### 3.9 ΜΙΚΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ PbS-TiO<sub>2</sub>

Πρόσφατα έχει αναπτυχθεί σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για τη σύνθεση μικτών νανοσωματιδίων, ημιαγωγών σουλφιδίων και οξειδίων, στα οποία ο ένας ημιαγωγός έχει μικρότερο οπτικό ενεργειακό χάσμα από το δεύτερο. Τα συστήματα αυτά έχουν

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ: ΘΕΙΟΥΧΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΣ PbS

σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές κυρίως στην φωτοκατάλυση χρωστικών ενώσεων και σε ηλιακές κυψελίδες (Spanhiel et al., 1987, Goridas et al., 1990, Hotchandani et al., 1992, Hao et al., 1999). Οι ενδιαφέρουσες ιδιότητές τους στηρίζονται πάνω στο μεγάλο σε χρονική διάρκεια διαχωρισμό φορτίων που παρατηρείται στα μικτά συστήματα. Κατά τη διέγερση του ημιαγωγού με το μικρότερο οπτικό ενεργειακό χάσμα, ηλεκτρόνια διεγείρονται και μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του υλικού αυτού. Όταν τα ηλεκτρόνια αυτά χάσουν ενέργεια τότε μεταβαίνουν σε χαμηλότερη σε ενέργεια ζώνη, η οποία μπορεί να είναι η ζώνη αγωγιμότητας του δεύτερου ημιαγωγού (αυτού με το μεγαλύτερο οπτικό ενεργειακό χάσμα (Goridas et al., 1990), από την οποία η αποδιέγερση γίνεται σε μικρότερους ρυθμούς. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται καλύτερος διαχωρισμός των ηλεκτρονίων και των αντίστοιχων οπών. Στο Σχήμα 3.14 περιγράφεται σχηματικά ο μηχανισμός διαχωρισμού φορτίου σε συζυγμένα σωματίδια PbS και TiO<sub>2</sub>.



Σχήμα 3.14: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού διαχωρισμού φορτίου σε σωματίδια PbS-TiO<sub>2</sub>

Υπάρχουν τρεις βασικές γεωμετρίες μικτών συστημάτων: (α) σωματίδια PbS πάνω σε υπόστρωμα (πχ μεγαλύτερα σωματίδια, νανοσωλήνες κτλ.) TiO<sub>2</sub> (όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14), (β) γεωμετρία πυρήνα-κελύφους, όπου το ένα υλικό περιβάλλει πλήρως το άλλο και (γ) Αλληπάλληλα στρώματα σωματιδίων PbS και TiO<sub>2</sub> (διατάξεις τύπου sandwich), που μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν με τη μέθοδο LBL. Η τελευταία διάταξη αποτελεί φυσική συνέχεια της εργασίας που περιέχεται στη διατριβή αυτή και γι' αυτό επιχειρείται η παρασκευή της, ως περαιτέρω επίδειξη των δυνατοτήτων που παρέχει η σύνθεση σωματιδίων PbS σε υδατικά διαλύματα παρουσία πολυηλεκτρολυτών οι οποίοι παίζουν ρόλο σταθεροποιητή.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

### ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

---

---

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η βιβλιογραφία για τη σύνθεση και τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων θειούχου μολύβδου παρουσία πολυμερών, με έμφαση στους παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν τη σταθεροποίηση αυτή. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η ανάλογη βιβλιογραφία για τη σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία βιομορίων και θειολών.

#### 4.1 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

##### 4.1.1 ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα νανοσωματίδια ημιαγωγών ανήκουν σε μια μεγαλύτερη κατηγορία σωματιδίων, γνωστή ως «κolloειδή σωματίδια». Μεταξύ των κolloειδών σωματιδίων στο διάλυμα ασκούνται ελκτικές δυνάμεις Van der Waals (VDW) και διάφορες απωστικές δυνάμεις. Όταν υπερεισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις σε ένα αιώρημα κolloειδών σωματιδίων, τα (νανο)σωματίδια προσκολλώνται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να δημιουργούν συσσωματώματα και τα αντίστοιχα αιωρήματα χαρακτηρίζονται ως ασταθή. Αντίθετα, όταν υπερεισχύουν οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων, τα αιωρήματα παραμένουν σταθερά.

Οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ «γυμνών» νανοσωματιδίων είναι κατά κανόνα ηλεκτροστατικής φύσεως. Επειδή τα ηλεκτροστατικά δυναμικά στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων είναι συνήθως μικρά, σπάνια επαρκούν για να επιτευχθεί σταθεροποίηση. Απαιτείται επομένως η χρήση προσθέτων μορίων, που με τη ρόφησή



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

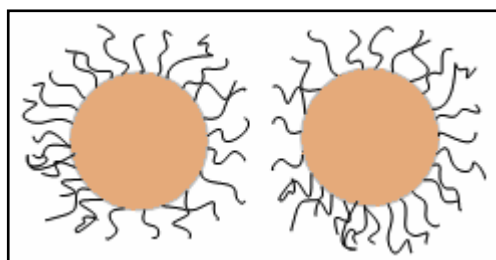
τους στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων δημιουργούν ισχυρές απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους. Τα μόρια αυτά καλούνται «σταθεροποιητές» και σε αρκετές περιπτώσεις δεν διατηρούν μόνο σταθερά τα νανοσωματίδια στο διάλυμα, αλλά τους προσδίδουν και ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Στη συνέχεια του κεφαλαίου περιγράφονται οι μέθοδοι υγρής χημείας που ακολουθούνται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών και εξετάζονται οι μηχανισμοί, μέσω των οποίων τα μόρια «σταθεροποιητές», που χρησιμοποιούνται σε κάθε μέθοδο, λειτουργούν και σταθεροποιούν τους νανοκρυσταλλίτες.

### 4.1.2 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σταθεροποίησης νανοσωματιδίων ημιαγωγών είναι με χρήση πολυμερών. Η σταθεροποίηση που προσφέρουν τα πολυμερή ονομάζεται πολυμερική σταθεροποίηση και διακρίνεται στη στερεοχημική (steric stabilization), στην ηλεκτροστεροχημική (electrosteric) σταθεροποίηση και στην σταθεροποίηση αποκλεισμού (depletion) (Napper, 1983).

Κατά τη στερεοχημική σταθεροποίηση (Σχήμα 4.1) οι πολυμερικές αλυσίδες προσροφούνται στην επιφάνεια των αναπτυσσόμενων νανοσωματιδίων σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα. Βασική προϋπόθεση για την επιτυχή στερεοχημική σταθεροποίηση είναι ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης να είναι καλός διαλύτης για τις πολυμερικές αλυσίδες. Έτσι, καθώς τα σωματίδια πλησιάζουν μεταξύ τους δημιουργείται απωστική δύναμη, αφού η ελεύθερη ενέργεια αυξάνεται, επειδή οι πολυμερικές αλυσίδες χάνουν μερικώς την επαφή τους με το διαλύτη (Σχήμα 4.1).

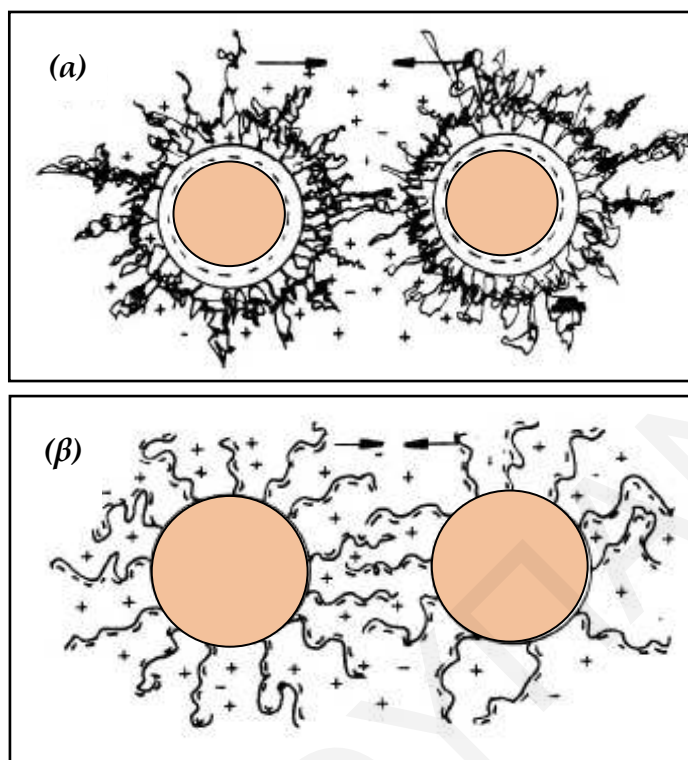


Σχήμα 4.1: Στερεοχημική πολυμερική σταθεροποίηση κolloειδών νανοσωματιδίων

Όταν ο σταθεροποιητής είναι φορτισμένο πολυμερές (πολυηλεκτρολύτης) τότε, εκτός από τη στερεοχημική σταθεροποίηση, υπάρχει και ηλεκτροστατική σταθεροποίηση, η οποία οφείλεται στις ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των φορτισμένων πολυμερικών

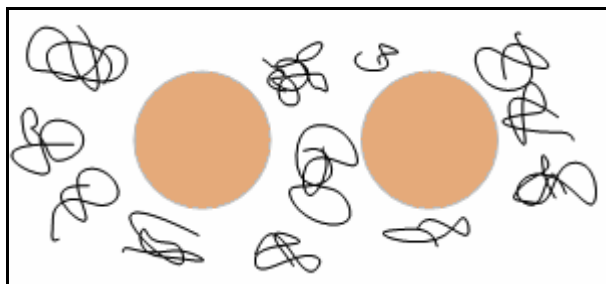
#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

ομάδων που είναι ροφημένες σε διαφορετικά σωματίδια. Η σταθεροποίηση σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται *ηλεκτροστεροχημική σταθεροποίηση* (Napper, 1983) (Σχήμα 4.2).



**Σχήμα 4.2:** Ηλεκτροστεροχημική σταθεροποίηση: (α) στην περίπτωση όπου η επιφάνεια των νανοσωματιδίων φέρει φορτίο, και (β) στην περίπτωση που η επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι αφόρτιστη

Κατά τη *σταθεροποίηση αποκλεισμού* (depletion stabilization) οι πολυμερικές αλυσίδες δεν προσροφούνται στις επιφάνειες των σωματιδίων, αλλά παραμένουν ελεύθερα διεσπαρμένες μέσα στο διάλυμα (Σχήμα 4.3) (Napper, 1983). Χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυμερούς το οποίο προσφέρει σταθεροποίηση αποκλεισμού σε πολλά είδη νανοσωματιδίων είναι το πολυοξυαιθυλένιο (Piirma, 1992). Στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ότι ο συγκεκριμένος τύπος σταθεροποίησης και ο μηχανισμός, με τον οποίο παρέχεται η σταθεροποίηση στα σωματίδια, βρίσκονται ακόμα υπό μελέτη. Η σταθεροποίηση αυτή προϋποθέτει ότι ο διαλύτης δεν είναι ιδιαίτερα καλός για το πολυμερές.



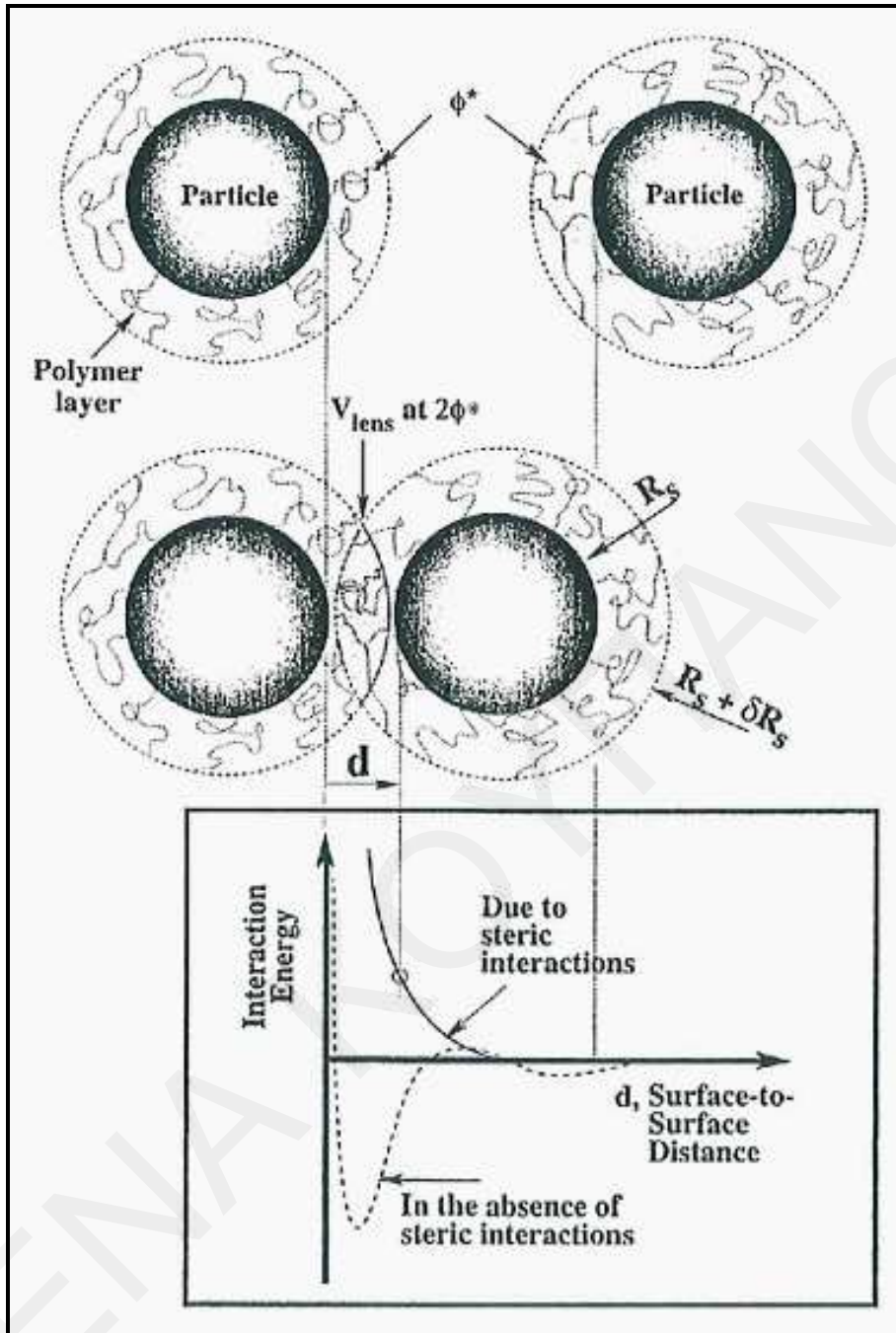
*Σχήμα 4.3:* Σχηματική απεικόνιση της σταθεροποίησης αποκλεισμού, κατά την οποία τα κολλοειδή σωματίδια σταθεροποιούνται ενόσω οι πολυμερικές αλυσίδες παραμένουν ελεύθερα διεσπαρμένες στο διάλυμα

#### 4.1.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΔΙΑΠΙΣΤΩΣΕΙΣ

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται διάγραμμα που δείχνει την ενέργεια αλληλεπίδρασης καθώς δύο σωματίδια που περιβάλλονται από πολυμερή με μία μόνο επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πλησιάζουν μεταξύ τους (Hiemenz et al., 1997). Με τη μείωση της απόστασης μεταξύ δυο σωματιδίων, τα οποία έχουν προσροφημένη κάποια συγκέντρωση πολυμερικής αλυσίδας στην επιφάνειά τους ( $\phi^*$ ) τα προσροφημένα στρώματα πολυμερών αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται. Ο συνωστισμός των πολυμερικών αλυσίδων στον επικαλυπτόμενο όγκο δημιουργεί απώσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στο φαινόμενο της στερεοχημικής σταθεροποίησης. Με την αύξηση των απώσεων, η ελεύθερη ενέργεια  $\Delta G_R$  αυξάνεται με τον αλληλεπικαλυπτόμενο όγκο μεταξύ των προσροφημένων πολυμερικών αλυσίδων. Η ελεύθερη ενέργεια περιέχει ενθαλπικές και εντροπικές συνεισφορές (Εξίσωση 4.1), όπου  $\Delta H_R$  και  $\Delta S_R$  η διαφορά στην ενθαλπία και εντροπία του συστήματος αντίστοιχα που επέρχονται με την αλληλεπικάλυψη των πολυμερικών αλυσίδων, και  $T$  η θερμοκρασία.

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad (4.1)$$

Οι ποσότητες  $\Delta H_R$  και  $\Delta S_R$  μπορεί να έχουν είτε θετικές ή αρνητικές τιμές και επομένως η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να αλλάζει πρόσημο ανάλογα με τη θερμοκρασία του συστήματος. Αυτό επιβεβαιώνεται από μελέτες που έχουν γίνει, κατά τις οποίες προκαλείται συσσωμάτωση σε ήδη σταθεροποιημένα συστήματα με αλλαγές στη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.4: Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων με προσροφημένες πολυμερικές αλυσίδες στην επιφάνειά τους, στην παρουσία και απουσία αλληλεπικάλυψης των πολυμερικών στρωμάτων (Hiemenz et al., 1997)

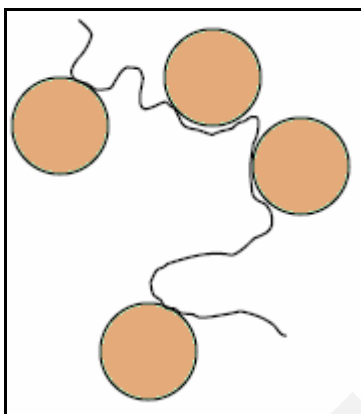
#### 4.1.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΥ ΠΡΟΣΦΕΡΟΥΝ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

##### A. Συγκέντρωση πολυμερούς

Η συγκέντρωση του πολυμερούς είναι σημαντική για τη σταθεροποίηση που προσφέρει το πολυμερές στα νανოსωματίδια. Όταν η συγκέντρωση του πολυμερούς είναι χαμηλή,

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

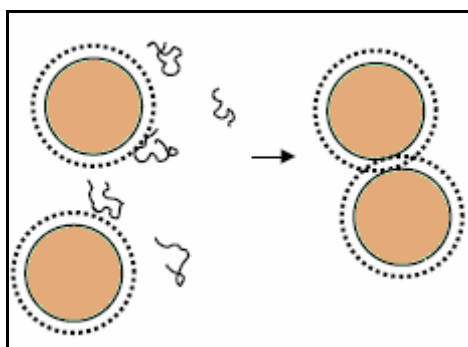
τότε μπορεί να παρατηρηθεί θρόμβωση με γεφύρωση (Σχήμα 4.5), ειδικά αν οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν αρκετά μεγάλο μοριακό βάρος και παρουσιάζουν την τάση να σχηματίζουν γέφυρα με ταυτόχρονη ρόφηση πάνω σε διαφορετικά σωματίδια (Napper, 1983).



Σχήμα 4.5: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου «θρόμβωση με γεφύρωση»

Αντίθετα, σε ψηλότερες συγκεντρώσεις πολυμερούς, οι πολυμερικές αλυσίδες προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, σχηματίζοντας γύρω από κάθε σωματίδιο ένα πολυμερικό στρώμα. Τα στρώματα αυτά εκτείνονται σε μεγάλο μήκος μέσα στο διάλυμα και απωθούνται μεταξύ τους όταν τα σωματίδια πλησιάσουν, με αποτέλεσμα τα σωματίδια να παραμένουν σταθερά διεσπαρμένα στο διάλυμα.

Σε ακόμη ψηλότερες συγκεντρώσεις οι ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες οδηγούν σε συσσωμάτωση των νανοςωματιδίων, η οποία είναι γνωστή σαν θρόμβωση αποκλεισμού (Σχήμα 4.6). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται όταν η απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων γίνει μικρότερη από τη γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς. Τότε, δεν υπάρχουν πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ των σωματιδίων και η προκύπτουσα διαφορά οσμωτικής πίεσης με το κυρίως διάλυμα οδηγεί σε συσσωμάτωση.



Σχήμα 4.6: Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου «θρόμβωση αποκλεισμού»

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

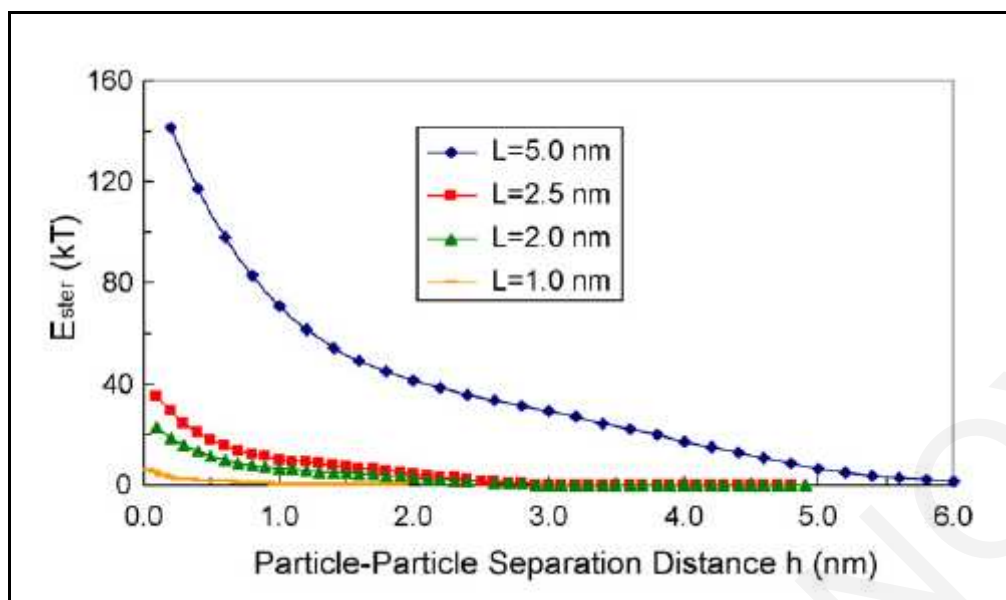
Τέλος, σε αρκετά ψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς μπορεί να παρατηρηθεί σταθεροποίηση αποκλεισμού με διαχωρισμό των πολυμερικών αλυσίδων από τα μόρια του διαλύτη. Σε καλούς διαλύτες η διαδικασία αυτή δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, με αποτέλεσμα να προκύπτει σταθεροποίηση αποκλεισμού.

### B. Μοριακό βάρος πολυμερούς ( $M_w$ )

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς είναι άμεσα συνδεδεμένο με το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας που θα προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου σωματιδίου. Συγκεκριμένα, από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός που έχουν γίνει σε κολλοειδή αιωρήματα νανοσωματιδίων  $Al_2O_3$  σταθεροποιημένων με πολυμερή PMAA και PAA, έχει βρεθεί ότι το μήκος της προσροφούμενης πολυμερικής αλυσίδας  $L$  πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων δίνεται εμπειρικά από την ακόλουθη εξίσωση (Lu et al., 2008).

$$L = 0.06 \cdot M_w^{0.5} \quad (4.2)$$

Σύμφωνα με την Εξίσωση 4.2, η μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς από 270 σε 7000 Da έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους της προσροφούμενης αλυσίδας πάνω στην επιφάνεια του σωματιδίου από 1.0 σε 5.0 nm. Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η στερεοχημική ενέργεια απώθησης και επιτυγχάνεται καλύτερη στερεοχημική σταθεροποίηση. Ο Lu και οι συνεργάτες του έχουν μελετήσει το μέγεθος της στερεοχημικής ενέργειας απώθησης σαν συνάρτηση της απόστασης  $h$  μεταξύ νανοσωματιδίων  $Al_2O_3$  για διαφορετικό μήκος προσροφούμενης πολυμερικής αλυσίδας πάνω στην επιφάνεια τους (Lu et al., 2008). Από τους υπολογισμούς φάνηκε ότι με αύξηση του μοριακού βάρους και επομένως με μεγαλύτερο μήκος προσροφημένων πολυμερικών αλυσίδων πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυξάνεται η στερεοχημική ενέργεια απώθησης (Σχήμα 4.7).



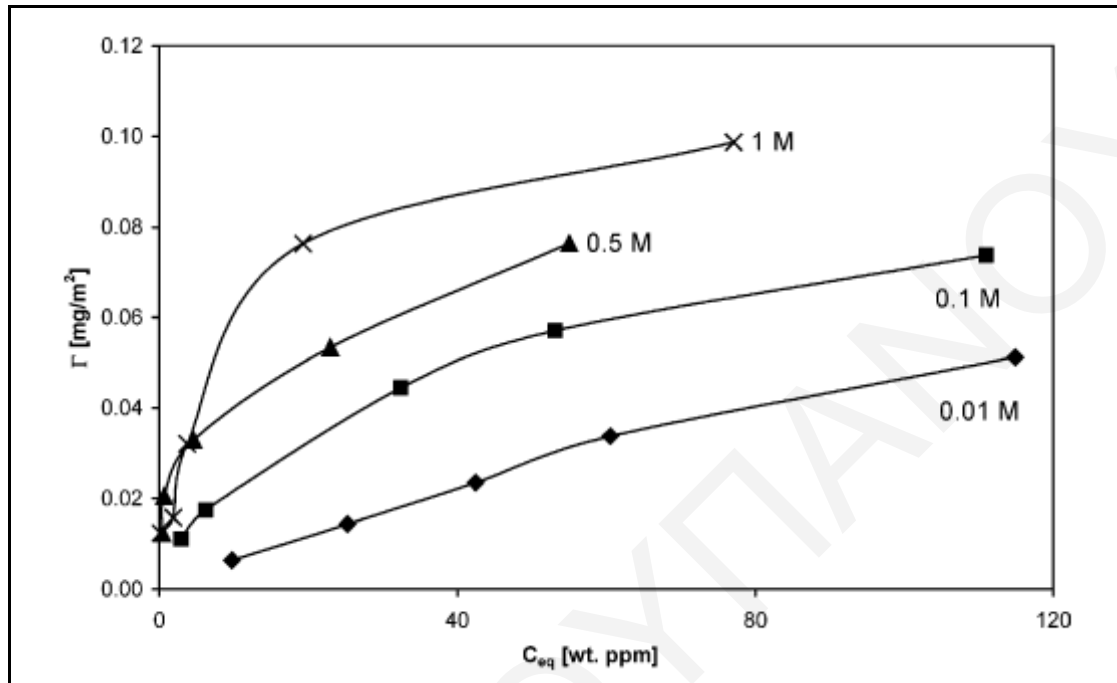
Σχήμα 4.7: Γράφημα της στερεοχημικής ενέργειας άπωσης σαν συνάρτηση της απόστασης  $h$  μεταξύ δυο νανοσωματιδίων  $Al_2O_3$ , για διαφορετικό μήκος  $L$  προσροφούμενης πολυμερικής αλυσίδας πάνω στην επιφάνειά τους (Lu et al., 2008)

### Γ. Ιοντική ισχύς $I$

Η ιοντική ισχύς παίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων, κυρίως όταν σαν σταθεροποιητής χρησιμοποιείται κάποιος πολυηλεκτρολύτης και η σταθεροποίηση είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως. Συγκεκριμένα, αν ο πολυηλεκτρολύτης προσροφείται στην επιφάνεια νανοσωματιδίων με αντίθετο επιφανειακό φορτίο από αυτό του πολυηλεκτρολύτη, τότε με αύξηση της ιοντικής ισχύος η ηλεκτροστεροχημική σταθεροποίηση που προσφέρει ο σταθεροποιητής μειώνεται, αφού μειώνεται η προσρόφηση των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των σωματιδίων (Vermöhlen et al., 2000). Αν, αντιθέτως, παρατηρηθεί αύξηση της προσροφούμενης πολυμερικής αλυσίδας του πολυηλεκτρολύτη πάνω στην επιφάνεια σωματιδίων σε υψηλή συγκέντρωση ιόντων, τότε αυτό υποδεικνύει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων και πολυηλεκτρολύτη δεν είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται γράφημα ρόφησης του πολυμερούς PAA σε σωματίδια  $Al_2O_3$ , καθώς η ιοντική ισχύς αυξάνεται. Όπως φαίνεται, η ρόφηση του πολυμερούς PAA αυξάνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος (ανεξάρτητα από το pH του διαλύματος), επειδή στη συγκεκριμένη περίπτωση οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων του PAA και των αναπτυσσόμενων σωματιδίων δεν είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως, αλλά

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

οφείλονται σε άλλου είδους δεσμούς, όπως για παράδειγμα οι δεσμοί υδρογόνου και η συμπλοκοποίηση μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων του πολυμερούς και της επιφάνειας των σωματιδίων  $Al_2O_3$  (Chibowski et al., 2005).



Σχήμα 4.8: Ισόθερμη προσρόφησης πολυμερούς PAA για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl σε σωματίδια  $Al_2O_3$ , σε pH ίσο με 4.5 (Chibowski et al., 2005)

#### Δ. Μήκος εμμονής

Το μήκος εμμονής συνδέεται άμεσα με την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος εμμονής ενός πολυμερούς, τόσο πιο άκαμπτο είναι αυτό, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να περιβάλλει αποτελεσματικά τα αναπτυσσόμενα νανοσωματίδια και, επομένως, να μην λειτουργεί σαν καλός σταθεροποιητής. Η ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας, μπορεί να μειωθεί αρκετά με προσθήκη άλατος στο διάλυμα.

Από μελέτες Monte Carlo που έχουν γίνει σε πολυηλεκτρολύτες με διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος στο διάλυμα, έχει βρεθεί ότι η δομή των πολυμερικών αλυσίδων υφίσταται αξιοσημείωτες αλλαγές καθώς η ιοντική ισχύς αυξάνεται. Στον Πίνακα 4.1 δίνονται σχηματικά παραδείγματα τέτοιων αλλαγών στην πολυμερική αλυσίδα του πολυηλεκτρολύτη (για διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού  $N$  σε κάθε περίπτωση), καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος  $C_i$  στο διάλυμα (Chodanowski et al., 2001). Επίσης στον Πίνακα 4.1 αναφέρεται η παράμετρος διόγκωσης της πολυμερικής αλυσίδας  $r$



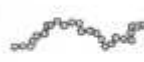


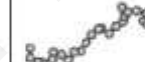
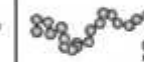










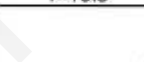

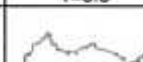
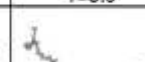

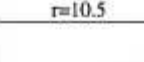
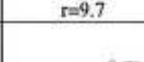
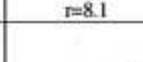
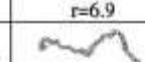
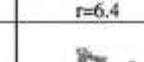
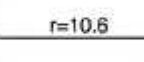
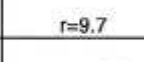
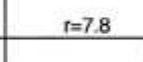
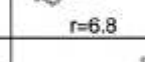
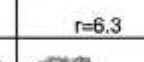
#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

(polyelectrolyte expansion parameter), η οποία δίνεται από την Εξίσωση 4.3, όπου  $R_{ee}$  η απόσταση από άκρο σε άκρο και  $R_g$  η γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς.

$$r = \frac{\langle R_{ee}^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle} \quad (4.3)$$

Όπως έχει βρεθεί, όταν η παράμετρος διόγκωσης γίνει μικρότερη από 6.3 τότε η πολυμερική αλυσίδα χάνει την ακαμψία της. Αυτό επιτυγχάνεται όταν η συγκέντρωση 1:1 ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι περίπου ίση με 1 M και επομένως το μήκος Debye  $\kappa^{-1}$  (Debye screening length) είναι μικρότερο από την απόσταση μεταξύ δυο φορτίων πάνω στην πολυμερική αλυσίδα του πολυηλεκτρολύτη.

**Πίνακας 4.1:** Αλλαγές στη διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας πολυηλεκτρολύτη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα (Chodanowski et al., 2001)

$C_i$ [M]	0	0.001	0.01	0.1	1
<b>N</b>					
<b>25</b>	 r=8.8	 r=8.7	 r=8.3	 r=7.3	 r=6.6
<b>50</b>	 r=9.5	 r=9.3	 r=8.6	 r=7.2	 r=6.5
<b>100</b>	 r=10.3	 r=9.7	 r=8.3	 r=6.9	 r=6.5
<b>140</b>	 r=10.5	 r=9.7	 r=8.1	 r=6.9	 r=6.4
<b>160</b>	 r=10.6	 r=9.7	 r=7.8	 r=6.8	 r=6.3
<b>200</b>	 r=10.7	 r=9.6	 r=7.8	 r=6.7	 r=6.3

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

### Δ. Επίδραση του pH

Το pH, όπως και η ιοντική ισχύς, παίζει σημαντικό ρόλο όταν ως σταθεροποιητής χρησιμοποιείται ασθενής πολυηλεκτρολύτης. Το φορτίο του ασθενούς πολυηλεκτρολύτη μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με το pH. Αν η σταθεροποίηση που προσφέρει ο πολυηλεκτρολύτης στα αναπτυσσόμενα σωματίδια είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως, τότε μια πιθανή αλλαγή στο φορτίο του μπορεί να επηρεάσει τη σταθερότητα των σωματιδίων. Το pH μπορεί ωστόσο να παίζει και άλλους ρόλους, αν επηρεάζει τον υπερκορεσμό των δυσδιάλυτων αλάτων τα οποία κρυσταλλώνονται. Για παράδειγμα, για τον PbS όπως θα δούμε και στη συνέχεια, το pH παίζει σημαντικό ρόλο, επειδή σε χαμηλές τιμές pH ελαττώνεται δραματικά η συγκέντρωση  $S^{2-}$  στο διάλυμα και αυξάνεται η διαλυτότητα του PbS.

#### 4.1.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία πολυμερών είναι μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους σύνθεσης των συγκεκριμένων σωματιδίων. Τα σωματίδια μπορούν να συντεθούν με ανάμειξη νανοσωματιδίων PbS με διάλυμα πολυμερούς ή με την αντίδραση μεταξύ ιόντων μολύβδου και θείου παρουσία πολυμερούς. Με το δεύτερο τρόπο έχουν συντεθεί σωματίδια θειούχου μολύβδου παρουσία πλειάδας πολυμερών (σε υδατικά διαλύματα ή σε οργανικούς διαλύτες), όπως για παράδειγμα το EMMA, MEH-PPV, PVA, PVAc και PVP. Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 4.2 και 4.3) συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία διαφόρων πολυμερών.

Πίνακας 4.2: Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία πολυμερών σε υδατικά διαλύματα

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
PVP	H <sub>2</sub> O	Ραβδοειδή, κυβικά και σφαιρικά σωματίδια με	Patel et al., 2000

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

		μέγεθος 8-12 nm	
PVP	H <sub>2</sub> O	Αστεροειδή σωματίδια με μήκος 0.3-0.6 μm	Zhang et al., 2007
PVP	H <sub>2</sub> O	Κυβικά σωματίδια με μέγεθος 110 nm	Zhao et al., 2007
PVP	H <sub>2</sub> O	Κυβικά και αστεροειδή σωματίδια με διάφορα μεγέθη	Bakshi et al., 2008
PVP	H <sub>2</sub> O	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 5-10 nm	Patel et al., 2009
PVA	H <sub>2</sub> O	Σωματίδια με μέγεθος 35-50 Å	Nenadović et al., 1990
PVA	H <sub>2</sub> O	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 4-6 nm	Patel et al., 2000
PVA	H <sub>2</sub> O	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος ίσο με 3 nm	Kutsenko et al., 2002
PVA	H <sub>2</sub> O	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 3.3 ± 0.7 nm	Lu et al., 2002
PVA	H <sub>2</sub> O	Σωματίδια μέγεθος 5 nm	Lyakhovetsky et al., 2005

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

PVA	H <sub>2</sub> O	Σωματίδια με διάμετρο ίση με 3 nm	Kuljanin et al., 2006
PVA	H <sub>2</sub> O	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος ίσο με 2-5 nm	Asunskis et al., 2007
PVAc	Μεθυλ-προπανόλη-2/ H <sub>2</sub> O ή αιθανόλη/ H <sub>2</sub> O	Σωληνοειδή σωματίδια με πλάτος 100 nm και μήκος 10 μm	Qiao et al., 2000
PVAc	H <sub>2</sub> O	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος ίσο με 3 nm	Kurian et al., 2007
PEG	H <sub>2</sub> O	Σωματίδια με σφαιρικό, σχήμα και μέγεθος 20-30 nm	Zhao et al., 2004
Ζελατίνη	H <sub>2</sub> O	Ραβδοειδή, κυβικά και σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 8-12 nm	Patel et al., 2000
PNAΑ	H <sub>2</sub> O/ αιθυλενοδιαμίνη	Σωληνοειδή σωματίδια με μήκος 80-200 nm και περίμετρο 15-25 μm	Yu et al.; 2002

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

PSS	H <sub>2</sub> O	Κυβικά σωματίδια με μέγεθος 32 ± 8 nm	Bakshi et al., 2008
-----	------------------	--	---------------------

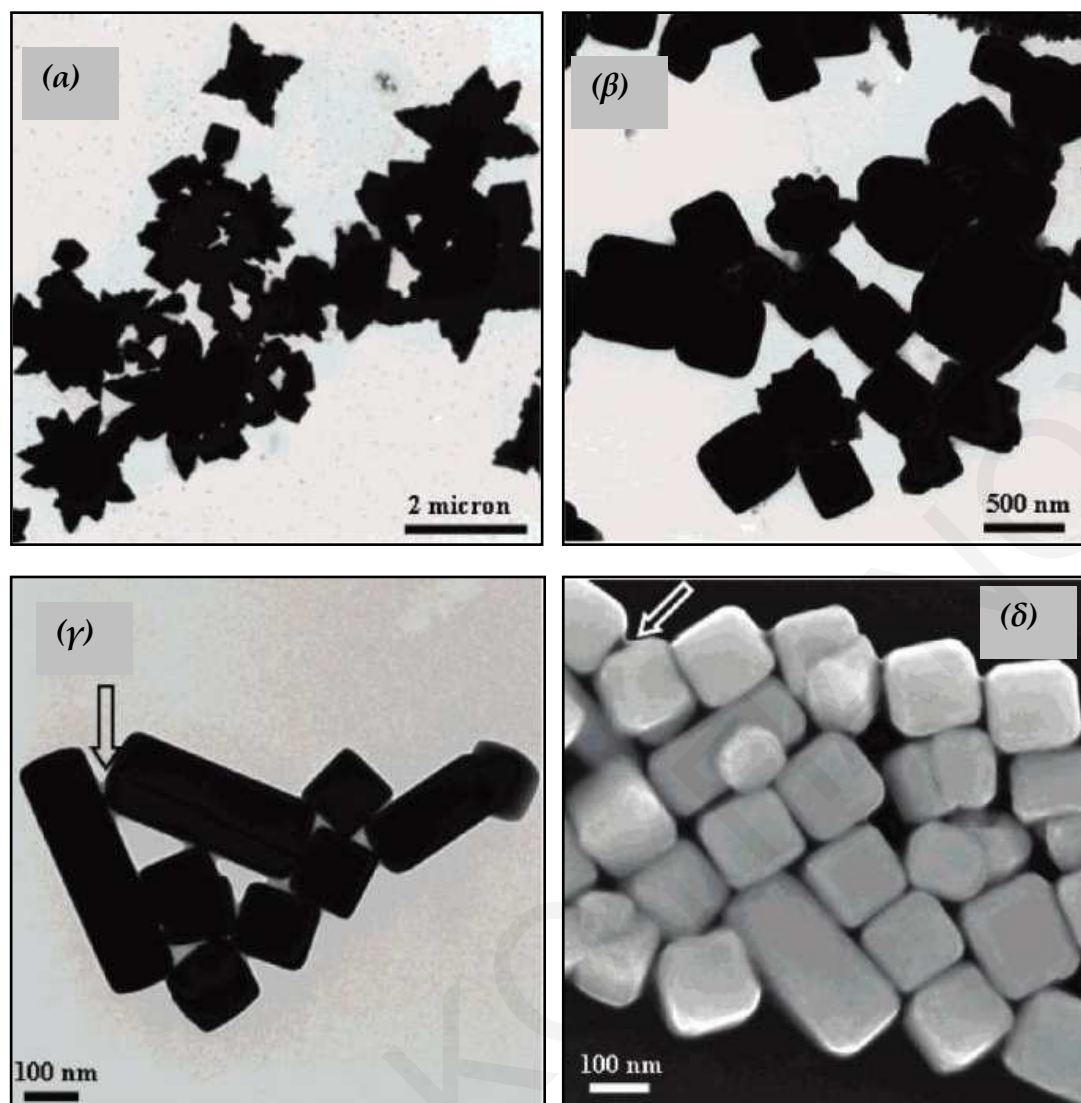
Πίνακας 4.3: Σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία πολυμερών σε οργανικούς διαλύτες

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ <i>PbS</i>	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
PEG	ακετονιτρίλιο	Σωματίδια με μέγεθος από 0.5 μέχρι 20 nm	Nozik et al., 1985
ΜΕΗ-PPV	τολουόλιο	Κυβικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 5 και 17 nm	Watt et al., 2004 (I)
ΜΕΗ-PPV	τολουόλιο DMSO	Σωματίδια με μέγεθος 4 nm	Watt et al., 2004 (II)
ΜΕΗ-PPV	τολουόλιο	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος ίσο με 4 nm	Watt et al., 2005
ΜΕΗ-PPV	τολουόλιο DMSO	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος ίσο με 5 nm	Asunskis et al., 2008
P3HT	τολουόλιο DMSO DDT	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος ίσο με 5 nm	Warner et al., 2005

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

P3HT	ολεϋλαμίνη οκταδεκάνιο	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος ίσο με 5 nm	Warner et al., 2006
PDF	DMSO	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος ίσο με 4 nm	Zhou et al., 2002
MDMO-PPV	τολουόλιο DMSO	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 3-6 nm	Wang et al., 2008
P(MMA)-co-MAA	CHCl <sub>3</sub>	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 8.7 nm	Zheng et al., 1999
PS	DMF	Σφαιρικά και ραβδοειδή σωματίδια με μέγεθος 6-8 nm	Lim et al., 2004
PS	τολουόλιο	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος ίσο με 10 nm	Asunskis et al., 2007

Όπως φαίνεται στους Πινάκες 4.2 και 4.3 το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων θειούχου μολύβδου ποικίλει, ανάλογα με το είδος του πολυμερούς που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Ορισμένες όμως φορές, ακόμα και με τη χρήση του ίδιου πολυμερούς, το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων αλλάζει με τη συγκέντρωση του πολυμερούς. Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι παρουσία του πολυμερούς PVP μπορούν να παραχθούν σωματίδια PbS με αστεροειδές ή κυβικό σχήμα, ανάλογα με τη συγκέντρωση του PVP (Σχήμα 4.9), (Bakshi et al., 2008).



**Σχήμα 4.9:** Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PVP σε συγκεντρώσεις (α) 0.5 mM, (β) 1 mM, (γ) 4 mM και (δ) εικόνα FESEM σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία PVP με συγκέντρωση 4 M. Τα βέλη στις εικόνες γ και δ δείχνουν το σταθεροποιητικό υμένιο του πολυμερούς PVP πάνω σε κάποια σωματίδια (Bakshi et al., 2008)

Αυτό αποδίδεται στον τρόπο με τον οποίο οι πολυμερικές αλυσίδες του PVP αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί ότι οι πολυμερικές αλυσίδες του PVP προσροφούνται στις έδρες [111] των σωματιδίων, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων και του οξυγόνου του καρβονυλίου που υπάρχει πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες του PVP (Bakshi et al., 2008, Zhang et al., 2007). Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, επειδή η επικάλυψη των εδρών [111] από τις πολυμερικές αλυσίδες εννοεί την ανάπτυξη των σωματιδίων στην κατεύθυνση

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

[100], με αποτέλεσμα τον τελικό σχηματισμό σωματιδίων με κυβικό σχήμα (Bakshi et al., 2008).

### 4.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

Η χρήση βιομορίων ως σταθεροποιητών για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σουλφιδίων αποτελεί καινοτομία στις μεθόδους σύνθεσης υγρής χημείας. Μετά την επιτυχημένη χρήση DNA, RNA και άλλων νουκλεοτιδίων στη σύνθεση νανοσωματιδίων θειούχου καδμίου (Coffer et al., 1992 & 1996, Ma et al., 2006 & 2007, Dooley et al., 2007), οι σταθεροποιητές αυτοί χρησιμοποιήθηκαν στη σύνθεση σωματιδίων PbS (Levina et al., 2005, Hinds et al., 2006, Kumar et al., 2006, Patel et al., 2000). Στον Πίνακα 4.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της χρήσης βιομορίων για τη σταθεροποίηση νανοσωματιδίων PbS.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα από τη χρήση βιομορίων για τη σταθεροποίηση σωματιδίων PbS

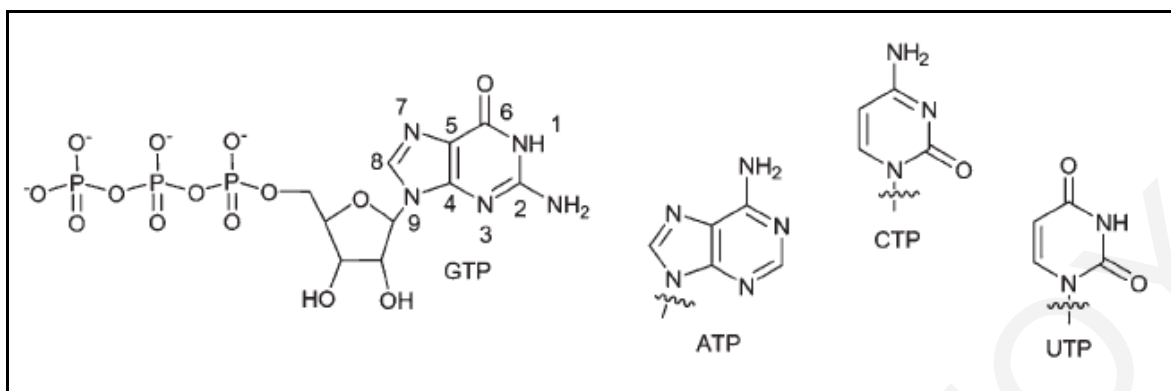
ΕΙΔΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ <i>PbS</i>	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
GTP	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος κοντά στα 4 nm	Hinds et al., 2006
RNA	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 5-23 nm	Kumar et al., 2007
DNA	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος κοντά στα 8 nm	Levina et al., 2005
DNA	Σωματίδια με ωοειδές σχήμα και μέγεθος κοντά στα 5 nm	Patel et al., 2000

Ο Hinds και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία διαφορετικών τριφωσφορικών νουκλεοτιδίων, συγκεκριμένα των CH<sub>3</sub>-GTP, GTP, ITP (Σχήμα 4.10). Με τη λήψη φασμάτων φθορισμού (Σχήμα 4.11a) παρατήρησαν ότι μόνο παρουσία DNA και GTP προκύπτουν σωματίδια PbS με έντονο φθορισμό. Για περαιτέρω μελέτη των σωματιδίων αυτών, λήφθηκαν φωτογραφίες TEM (Σχήμα 4.11β). Από τις φωτογραφίες φάνηκε ότι τα σωματίδια ήταν σφαιρικά με μέσο μέγεθος 4 nm.

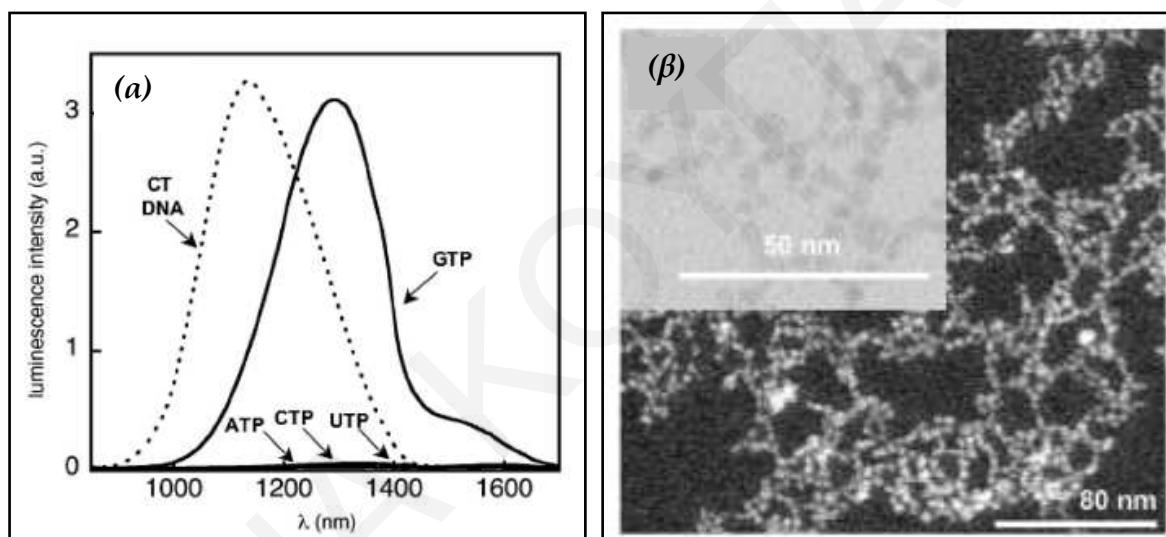


#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Αντίθετα, παρουσία των υπολοίπων νουκλεοτιδίων σχηματίζονται μεγάλα σουσσωματώματα, τα οποία δεν παρουσιάζουν φθορισμό.

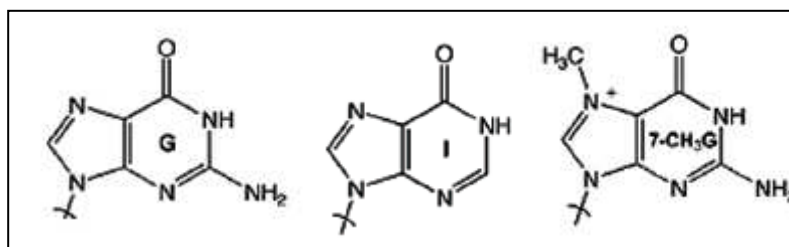


Σχήμα 4.10: Δομή νουκλεοτιδίων GTP, ATP, CTP και UTP, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν σταθεροποιητές για τη σύνθεση σωματιδίων PbS (Dooley et al., 2007)

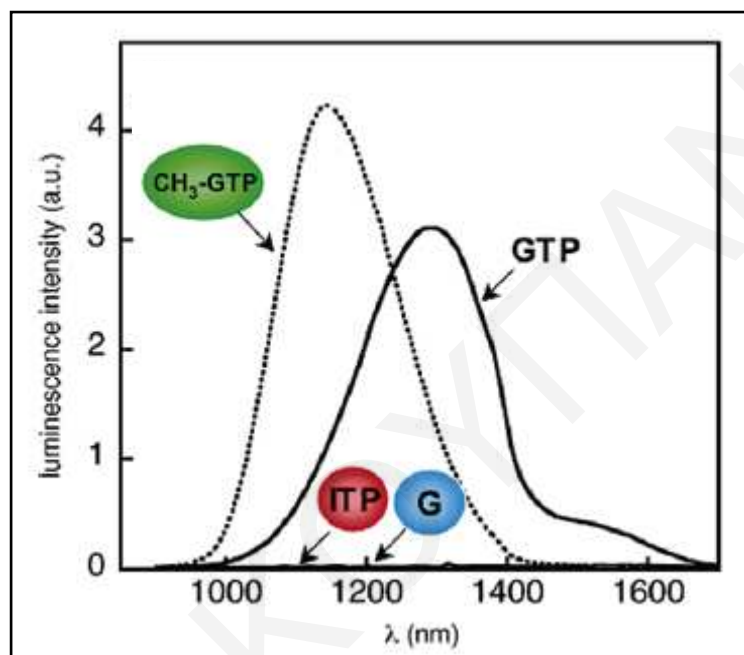


Σχήμα 4.11: (α) Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία των νουκλεοτιδίων GTP, ATP, CTP, UTP και παρουσία DNA, (β) Φωτογραφία TEM σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία του νουκλεοτιδίου GTP (Hinds et al., 2006)

Για να μελετηθεί ο λόγος για τον οποίο παρουσία DNA και GTP παράγονται μικρά σε μέγεθος σωματίδια με έντονο φθορισμό, ο Hinds και οι συνεργάτες του συνέθεσαν σωματίδια PbS παρουσία τροποποιημένων νουκλεοτιδίων GTP, των CH<sub>3</sub>-GTP, ITP και G, των οποίων οι χημικές δομές παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.12. Από τα φάσματα φθορισμού (Σχήμα 4.13) οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι μόνο παρουσία του νουκλεοτιδίου GTP και του CH<sub>3</sub>-GTP παράγονται σωματίδια PbS με έντονο φθορισμό.



Σχήμα 4.12: Τροποποιημένες δομές G, I και CH<sub>3</sub>-G του GTP που χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί ο μηχανισμός με τον οποίο σχηματίζονται τα σωματίδια PbS παρουσία των νουκλεοτιδίων (Hinds et al., 2006)

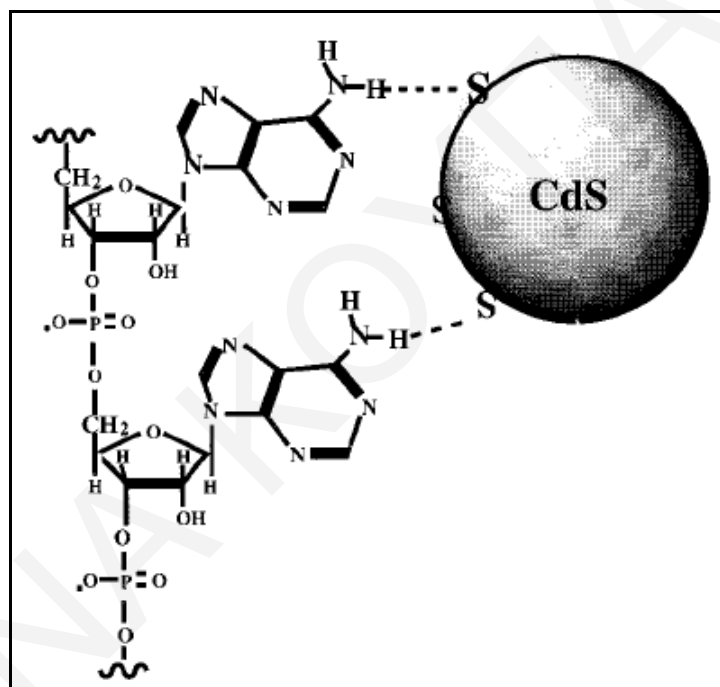


Σχήμα 4.13: Φάσματα φθορισμού σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία των νουκλεοτιδίων GTP, CH<sub>3</sub>-GTP, ITP και G (Hinds et al., 2006)

Από τα αποτελέσματα αυτά οδηγήθηκαν σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό σχηματισμού των σωματιδίων PbS παρουσία των νουκλεοτιδίων. Αρχικά, το γεγονός ότι παρουσία του νουκλεοτιδίου G παράγονται αδιάλυτα στο νερό σωματίδια PbS, τα οποία δεν παρουσιάζουν καθόλου φθορισμό, υποδηλώνει ότι η ύπαρξη των φωσφορικών ομάδων είναι απαραίτητη για τη στερεοχημική σταθεροποίηση. Με τη λήψη φασμάτων FTIR κατά την εξέλιξη του πειράματος, ο Hinds και οι συνεργάτες του οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι τα ιόντα Pb<sup>2+</sup> δεσμεύονται πρώτα από τις φωσφορικές ομάδες του νουκλεοτιδίου και στη συνέχεια με την προσθήκη ιόντων S<sup>2-</sup> σταδιακά αποδεσμεύονται, με αποτέλεσμα τελικά να σχηματίζουν τα σωματίδια PbS (Hinds et al., 2006). Με αυτόν τον τρόπο, ελέγχεται ο ρυθμός ανάπτυξης των νανοσωματιδίων. Παρόλα αυτά, η φωσφορική ομάδα δεν είναι από μόνη της αποτελεσματική στη

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

σταθεροποίηση των νανოსωματιδίων, αφού παρουσία των νουκλεοτιδίων ATP, CTP και UTP (τα οποία επίσης περιέχουν τριφωσφορική ομάδα) προέκυψαν μόνο μεγάλα σουσωματώματα. Η πρωτοταγής αμινομάδα (-NH<sub>2</sub>) φαίνεται να συνεισφέρει εξίσου στη σταθεροποίηση και στην ελεγχόμενη ανάπτυξη των σωματιδίων: κατά τη σύνθεση παρουσία του νουκλεοτιδίου ITP (το οποίο δεν διαθέτει πρωτοταγή αμινομάδα) δεν προέκυψαν νανοςωματίδια ή σωματίδια με φθορισμό. Από μελέτες που έχουν γίνει στην περίπτωση σωματιδίων CdS έχει επίσης διαφανεί ότι η συγκεκριμένη ομάδα φαίνεται να αλληλεπιδρά με τα άτομα S της επιφάνειας (Σχήμα 4.14), όταν την ίδια στιγμή τα ιόντα Cd<sup>2+</sup> αλληλεπιδρούν με τα οξυγόνα της τριφωσφορικής ομάδας (Li et al., 1999).

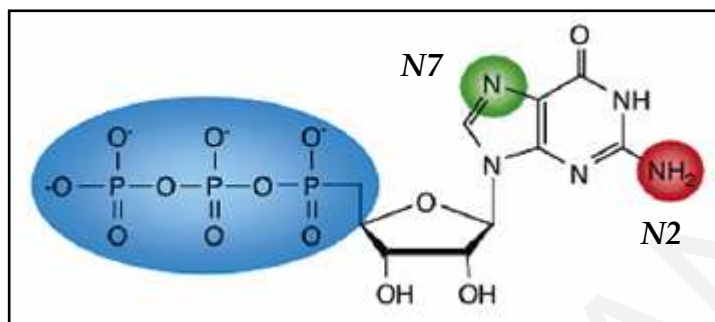


Σχήμα 4.14: Τρόπος με τον οποίο η ομάδα -NH<sub>2</sub> αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων CdS (Li et al., 1999)

Μια άλλη ομάδα του μορίου GTP, η οποία πιστεύεται ότι συνεισφέρει στην σταθεροποίηση είναι η ομάδα N7 (Σχήμα 4.15), η οποία πιστεύεται ότι δημιουργεί χηλικούς δεσμούς με τα ιόντα Pb<sup>2+</sup> όταν η πρόδρομη ένωση του Pb(II) προστεθεί στο διάλυμα του νουκλεοτιδίου (Sigel et al., 2001). Επίσης, το γεγονός ότι τα σωματίδια που συντέθηκαν παρουσία του νουκλεοτιδίου CH<sub>3</sub>-GTP παρουσιάζουν κวานή μετατόπιση στο φάσμα φθορισμού (Σχήμα 4.13) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ολικό φορτίο των συγκεκριμένων μορίων βοηθάει στο σχηματισμό μικρότερων σταθερών διεσπαρμένων

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

σωματιδίων. Συνοψίζοντας, οι χαρακτηριστικές ομάδες που φαίνεται να παίζουν ουσιαστικό ρόλο στην ανάπτυξη και σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων PbS είναι η φωσφορική ομάδα, η ομάδα N7 και η πρωτοταγής αμινομάδα -NH<sub>2</sub> (Σχήμα 4.15) και οι τρόποι με τους οποίους η κάθε ομάδα συνεισφέρει στη σταθεροποίηση των αναπτυσσόμενων σωματιδίων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.5.



**Σχήμα 4.15:** Χαρακτηριστικές ομάδες στο νουκλεοτίδιο GTP οι οποίες πιστεύεται ότι συνεισφέρουν στην ανάπτυξη και σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS (Hinds et al., 2006)

**Πίνακας 4.5:** Τρόποι με τους οποίους η κάθε ομάδα συνεισφέρει στη σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS

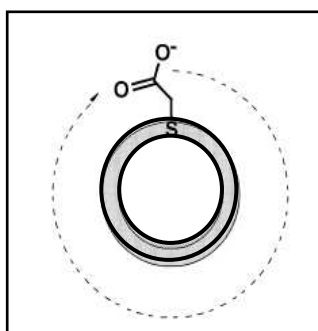
ΟΜΑΔΑ -NH <sub>2</sub>	ΟΜΑΔΑ N7	ΦΩΣΦΟΡΙΚΗ ΟΜΑΔΑ
Αλληλεπιδρά με τα ιόντα S <sup>2-</sup> που βρίσκονται στην επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων (Li et al., 1999)	Πιθανότατα σχηματισμός χηλικού δεσμού με ιόντα Pb <sup>2+</sup> (Sigel et al., 2001)	Δεν είναι αποτελεσματική από μόνη της, αλλά πρέπει να συνοδεύεται από τις ομάδες N2 και N7 (Hinds et al., 2006)
		Βοηθά στο σχηματισμό σωματιδίων ευδιάλυτων στο νερό (Hinds et al., 2006)
		Ελέγχει το ρυθμό ανάπτυξης των σωματιδίων (Hinds et al., 2006)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα σωματίδια που παρασκευάζονται παρουσία νουκλεοτιδίων και DNA είναι σταθερά όχι μόνο ως προς τη συσσωμάτωση, αλλά και ως προς την οξείδωση για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο Coffey και οι συνεργάτες του συνέθεσαν σωματίδια CdS παρουσία DNA, τα οποία ήταν σταθερά ως προς την συσσωμάτωση και την οξείδωση για χρονικό διάστημα πέραν των δεκαεπτά μηνών (Coffey et al., 1992). Ο λόγος για την εξαιρετική σταθεροποίηση ως προς την οξείδωση δεν είναι πλήρως κατανοητός, αν και πιστεύεται ότι κάποιες από τις ομάδες του DNA προστατεύουν τα σωματίδια από την οξείδωση.

### 4.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΘΕΙΟΛΩΝ

Τα κολλοειδή σωματίδια σουλφιδίων των μετάλλων μπορούν να σταθεροποιηθούν παρουσία διαφόρων θειολών, καθώς τα μόρια που περιέχουν θείο έχουν τη δυνατότητα να καλύψουν τις ατέλειες της επιφάνειας των αναπτυσσόμενων σωματιδίων σχηματίζοντας ισχυρά ροφημένες μονοστιβάδες. Για σταθεροποίηση σε υδατικά διαλύματα επιλέγονται μόρια που εκτός από θειόλες περιέχουν και άλλες χαρακτηριστικές ομάδες, όπως για παράδειγμα καρβοξύλια ή αμινομάδες. Οι καρβοξυλομάδες στο μόριο των θειολών μπορούν, εφόσον είναι αποπρωτονιωμένες, να δημιουργήσουν απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων με αποτέλεσμα αυτά να παραμένουν σταθερά διεσπαρμένα στο διάλυμα (Lesser et al., 1999). Αντίθετα, οι αμινομάδες αλληλεπιδρούν όπως και οι θειόλες με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων.



**Σχήμα 4.16:** Θειούχο σωματίδιο σταθεροποιημένο με TLA. Η θειόλη αλληλεπιδρά με την επιφάνεια, ενώ η αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα δημιουργεί αρνητικό φορτίο γύρω από το σωματίδιο

Η σύνθεση παρουσία θειολών είναι αρκετά διαδεδομένη για τα σωματίδια θειούχου καδμίου. Στη βιβλιογραφία υπάρχει μια πληθώρα τέτοιων σταθεροποιητικών μορίων

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των συγκεκριμένων σωματιδίων, όπως για παράδειγμα τα μερκαπτο-οξέα (MAA) με διαφορετικό μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Winter et al., 2005), το λιποϊκό οξύ και διάφορα παράγωγά του (Young et al., 2007), το θειολακτικό οξύ (TLA) και αιθυλομερκαπτάνη (Koton et al., 1995) κτλ. Σε αντίθεση με την περίπτωση των σωματιδίων CdS, η βιβλιογραφία σχετικά με τη σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία θειολών είναι περιορισμένη. Στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακας 4.6 και Πίνακας 4.7) συνοψίζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει όσον αφορά τη σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία θειολών σε υδατικά διαλύματα και σε οργανικούς διαλύτες, ενώ στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζονται τα κυριότερα μόρια θειολών που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν σταθεροποιητές κατά τη σύνθεση των σωματιδίων PbS.

**Πίνακας 4.6:** Σωματίδια PbS που συντέθηκαν σε υδατικά διαλύματα θειολών

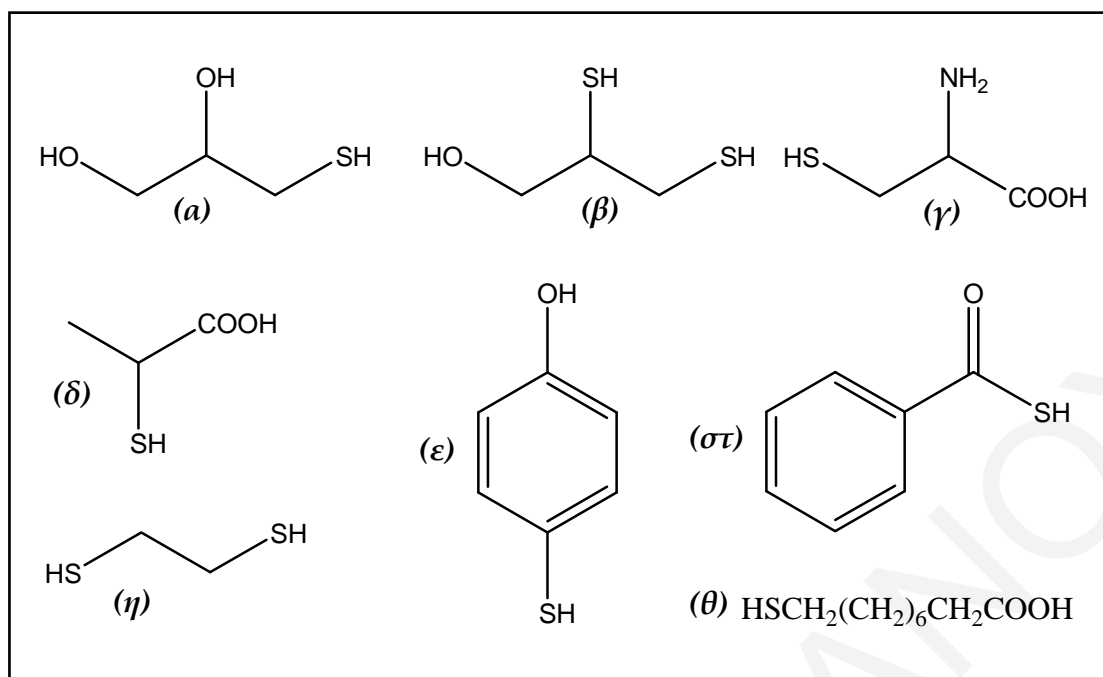
ΜΟΡΙΟ	pH	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
TGL/DTG	11	Νανοσωματίδια με μέγεθος $4 \pm 1$ nm	Bakueva et al., 2004
TGL/DTG	11	Νανοσωματίδια με μέγεθος 3-5 nm	Sukhovatkin et al., 2005
TGL/DTG	11.5	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 14.5 nm	Cornacchio et al., 2006
TGL/DTG	11.2	Νανοσωματίδια με μέγεθος $4 \pm 1$ nm	Zhao X. et al., 2005
TGL/DTG	11.2	Νανοσωματίδια με μέγεθος 3-5 nm	Zhao et al., 2007
Cys	11.7	Ορθογώνια σωματίδια με μήκος 30-850 nm και πάχος 10-650 nm	Xiang et al., 2008
EDT	Καμία αναφορά	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 5 nm	Klem et al., 2008

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

MUA	Καμία αναφορά	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 2.3-5.3 nm	Hyun et al., 2007
TLA/EM	9.5-10.2	Πολυδιάσπαρτα σωματίδια με 20% διασπορά γύρω από την κύρια διάμετρο	Kotov et al., 1995

Πίνακας 4.7: Σωματίδια PbS που συντέθηκαν παρουσία θειολών σε οργανικούς διαλύτες

ΜΟΡΙΟ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ <i>PbS</i>	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
C <sub>6</sub> SH	MeOH	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 2-4 nm	Chen et al., 2000
C <sub>12</sub> SH	Phenyl ether	Ραβδοειδή, αστεροειδή, σταυροειδή, κυβικά και σφαιρικά σωματίδια με διάφορα μεγέθη	Lee et al., 2002
C <sub>12</sub> SH	EtOH	Σφαιρικά σωματίδια με μέγεθος 5.2 ± 0.4 nm	Zhou et al., 2006
DTG	EtOH	Κυβικά και ραβδοειδή σωματίδια με μέγεθος ~50 nm	Cao et al., 2006
Thiobenzoic acid/C <sub>12</sub> SH	EtOH	Ραβδοειδή σωματίδια με μέγεθος	Zhang Z. et al., 2006
4-hydroxy thiophenol	MeOH	Σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος 2.8 nm	Torimoto et al., 1993

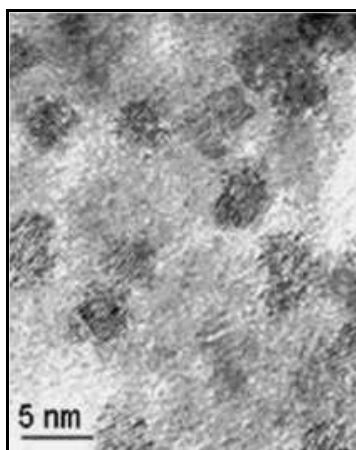


Σχήμα 4.17: Μόρια των εξήςθειολών: (α) TGL, (β) DTG, (γ) Cys, (δ) TLA, (ε) 4-hydroxy Thiophenol, (στ) Thiobenzoic acid, (η) EM, (θ) MUA

Στη συνέχεια θα συζητηθούν μερικές περιπτώσεις σταθεροποίησης σωματιδίων PbS μεθειόλες σε υδατικά διαλύματα, αφού αυτά μας ενδιαφέρουν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Ο Sargent και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά τους σταθεροποιητέςθειογλυκερόλη (TGL) και διθειογλυκερόλη (DTG) για σύνθεση των σωματιδίωνθειούχου μολύβδου. Στη συνέχεια, οι δύο αυτοί σταθεροποιητές χρησιμοποιήθηκαν από διάφορες άλλες ομάδες, καθιστώντας τους σταθεροποιητές αυτούς σαν τους πιο διαδεδομένους σταθεροποιητές στην κατηγορία τωνθειολών. Όπως έχει φανεί από τις εικόνες TEM, από τη χρήση μίγματος αυτών των σταθεροποιητών προκύπτουν σφαιρικά νανοσωματίδια PbS (Bakueva et al., 2004) (Σχήμα 4.18).





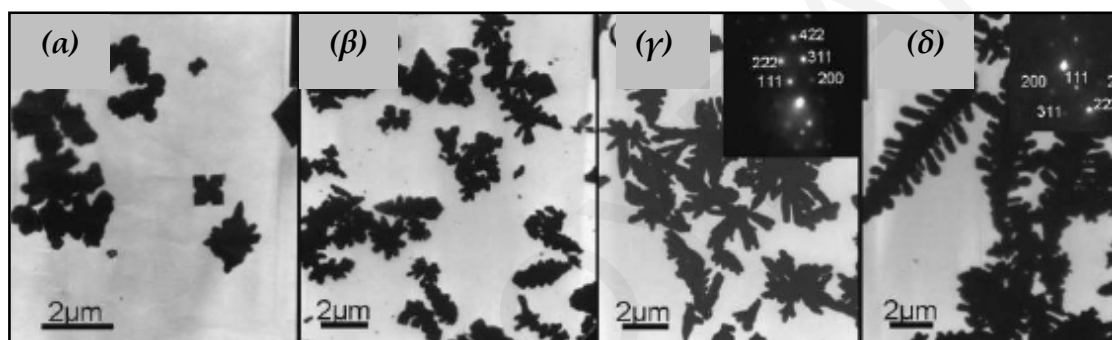
Σχήμα 4.18: Σωματίδια PbS που έχουν συντεθεί παρουσία TGL/DTG (Bakueva et al., 2004)

Ο Zhao και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση και το ρόλο της χρήσης του μίγματος TGL/DTG ως σταθεροποιητών για τη σύνθεση σωματιδίων PbS (Zhao et al., 2005). Για το σκοπό αυτό παρασκεύασαν σωματίδια PbS παρουσία μόνο του σταθεροποιητή TGL ή μόνο του DTG, καθώς και παρουσία του μίγματος TGL/DTG. Τα σωματίδια PbS που συντέθηκαν παρουσία μόνο του σταθεροποιητή TGL δεν είναι σταθερά, αφού αρχίζουν να καταβυθίζονται πέντε ώρες μετά τη σύνθεσή τους. Αυτό αποδίδεται στο σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ των ιόντων  $Pb^{2+}$  και του TGL, όπως για παράδειγμα το σχηματισμό των ιόντων  $Pb_3(RS)^{5+}$ ,  $Pb_2(RS)^{3+}$ ,  $Pb_3(RS)_4^{2-}$ ,  $Pb(RS)^+$ ,  $Pb(RS)_3^-$  και του μορίου  $Pb(RS)_2$ , όπου R είναι η ομάδα  $CH_2(OH)CH(OH)CH_2-$  (Nenadović et al., 1990). Αντίθετα, τα σωματίδια PbS τα οποία συντέθηκαν παρουσία μόνο του σταθεροποιητή DTG ήταν σταθερά ως προς τη συσσωμάτωση για χρονικό διάστημα από δύο μέχρι πέντε βδομάδες (αναλόγως της συγκέντρωσης των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$ ). Συγκριτικά, η σύνθεση παρουσία του μίγματος TGL/DTG έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων σταθερών ως προς τη συσσωμάτωση για 2-3 μήνες. Η σταθερότητα των σωματιδίων αποδίδεται στο DTG, ενώ η συνύπαρξη του TGL ελέγχει την κινητική του σχηματισμού και ανάπτυξης των σωματιδίων (Zhao et al., 2005).

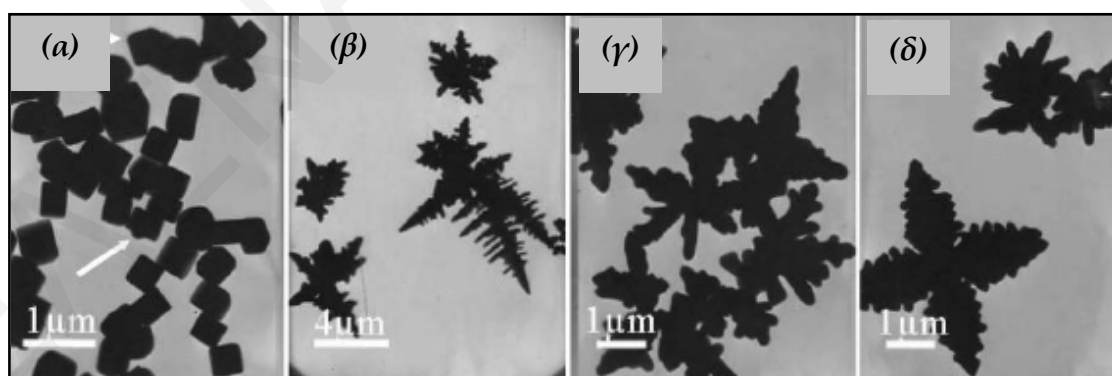
Ο Xiang και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη σύνθεση σωματιδίων PbS παρουσία κυστεΐνης και παρατήρησαν ότι τα σωματίδια αποκτούν διαφορετικό σχήμα ανάλογα με τις αναλογίες των αντιδρώντων, τη θερμοκρασία και τη διάρκεια της αντίδρασης (Σχήματα 4.19-4.21). Αυτό αποδίδεται στο μηχανισμό της αντίδρασης, αφού πιστεύεται ότι αρχικά τα ιόντα  $Pb^{2+}$  σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μόρια κυστεΐνης, που στη συνέχεια, με τη βοήθεια θέρμανσης, διασπώνται δίνοντας τα τελικά σωματίδια θειούχου

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

μόλυβδου. Ο μηχανισμός που πιστεύεται ότι λαμβάνει χώρα συνοψίζεται στο Σχήμα 4.22. Συγκεκριμένα, οι θειόλες και οι καρβοξυλομάδες στο μόριο της κυστεΐνης δεσμεύονται από τα ιόντα  $Pb^{2+}$  και σταθεροποιούν τις έδρες [111]. Όταν η αναλογία της κυστεΐνης ως προς τα ιόντα  $Pb^{2+}$  στο διάλυμα φτάσει στο 9:1, τότε σταθεροποιούνται παράλληλα και οι έδρες [100]. Παρόλα αυτά, η επιφανειακή ενέργεια στις έδρες [111] εξακολουθεί να είναι συγκριτικά μεγαλύτερη από αυτή στην [100], με αποτέλεσμα στο τέλος να προκύπτουν κυβικά σωματίδια. Αντίθετα, όταν η αναλογία της κυστεΐνης ως προς τα ιόντα  $Pb^{2+}$  μειωθεί στο 3:1, ο ρυθμός ανάπτυξης στις έδρες [100] γίνεται μεγαλύτερος από αυτόν στις έδρες [111], με αποτέλεσμα να σχηματίζονται αστεροειδή και βελονοειδή σωματίδια (Xiang et al., 2008).

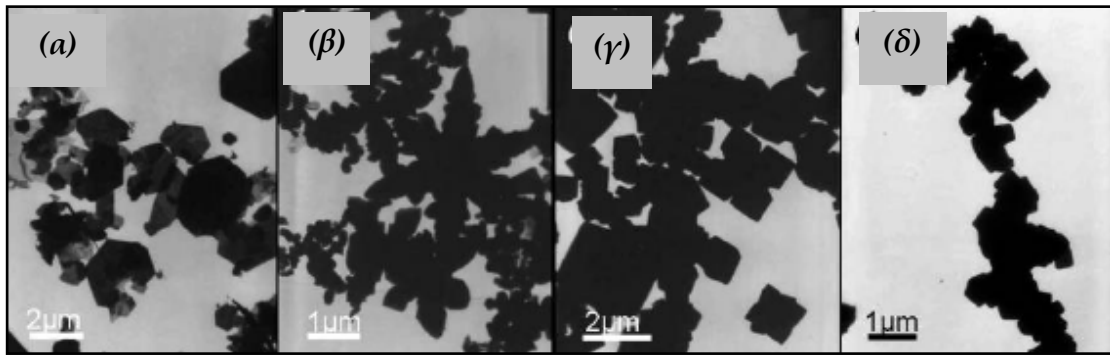


**Σχήμα 4.19:** Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που προέκυψαν με τις αναλογίες S:  $Pb^{2+}$  3:1 στις ακόλουθες θερμοκρασίες και χρόνους σύνθεσης (α) 210 °C για 10 h, (β) 210 °C για 16 h, (γ) 210 °C για 16 h και (δ) 160 °C για 16 h (Xiang et al., 2008)

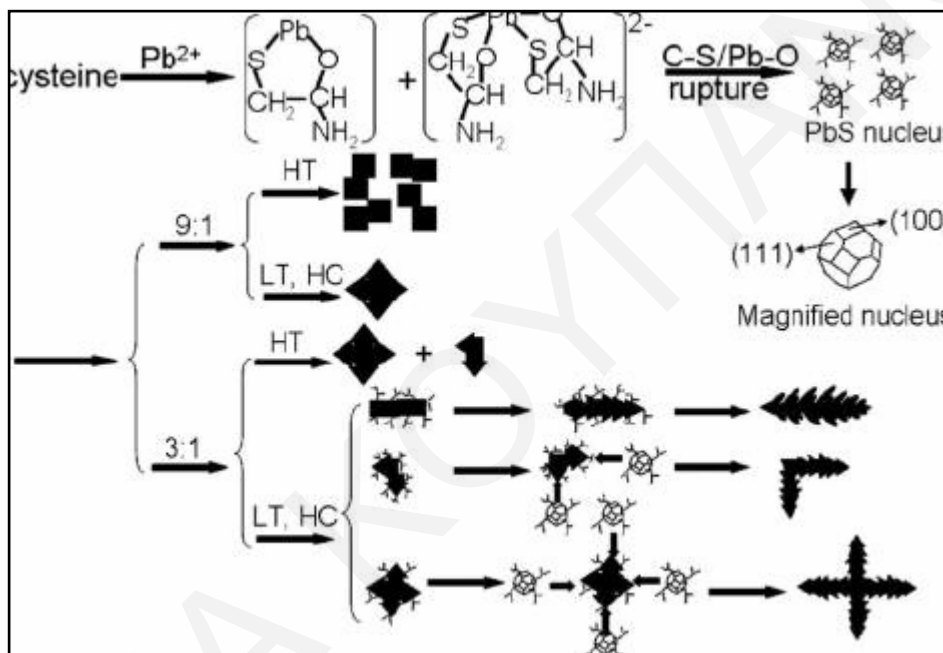


**Σχήμα 4.20:** Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που προέκυψαν με τις αναλογίες S:  $Pb^{2+}$  3:1 σε θερμοκρασία 160 °C και χρόνους σύνθεσης (α) 4 h, (β) 8 h, (γ) και (δ) 12 h (Xiang et al., 2008)

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS



Σχήμα 4.21: Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS που προέκυψαν με τις ακόλουθες αναλογίες S:Pb<sup>2+</sup> (α) 1:3, (β) 1:1, (γ) 9:1 στους 160 °C για 16 h και (δ) 9:1 στους 160 °C για 10 h (Xiang et al., 2008)

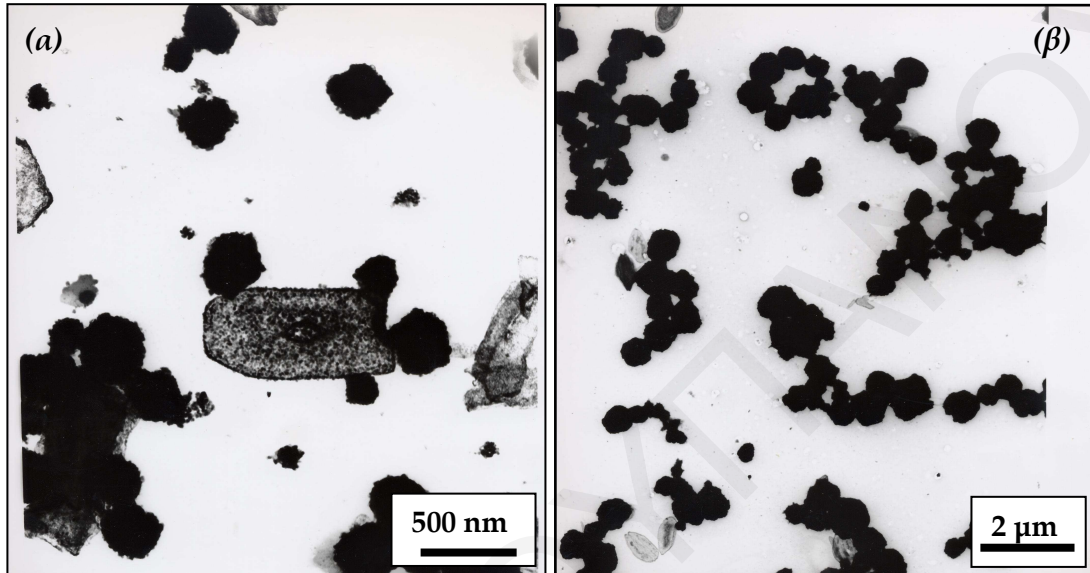


Σχήμα 4.22: Μηχανισμός της ανάπτυξης σωματιδίων PbS παρουσία κυστεΐνης (Xiang et al., 2008)

Αξίζει να σημειωθεί ότι νανοσωματίδια PbS μπορούν να συντεθούν χρησιμοποιώντας και άλλους σταθεροποιητές, όπως για παράδειγμα είναι τα τασιενεργά μόρια. Στη βιβλιογραφία υπάρχει εκτεταμένη αναφορά για σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία διαφόρων τασιενεργών όπως το CTAB (Kuang et al., 2003, Saraidarov et al., 2004, Dong et al., 2006, Wang et al., 2006, Zhou et al., 2006, Zhang et al., 2006, Hou et al., 2009), SDS (Wan et al., 2004, Liu et al., 2005), μιγμάτων CTAB και SDS (Zhao et al., 2006, Jing et al., 2008), DTAB (Bakshi et al., 2007). Επίσης, ως σταθεροποιητής για τη σύνθεση νανοσωματιδίων PbS μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα πολυμερών-τασιενεργών. Μία τέτοια εργασία έχει διεξαχθεί στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Κολλοειδών, κατά την οποία σωματίδια

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

PbS συντέθηκαν παρουσία του πολυμερούς PEO ή PVA και του τασιενεργού SDS (Leontidis et al., 2003, Ορφανού, 2004). Σε αυτή την περίπτωση έχει φανεί ότι η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες, όπως για παράδειγμα από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το είδος του πολυμερούς, τη θερμοκρασία και το χρόνο της αντίδρασης.



Σχήμα 4.23: Φωτογραφίες TEM σωματιδίων PbS σε διαλύματα (a) PVS/SDS οκτώ ώρες μετά την έναρξη της αντίδρασης και (b) PVA/SDS μία ώρα μετά την έναρξη της αντίδρασης (Ορφανού, 2004)

---



---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

### ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

---



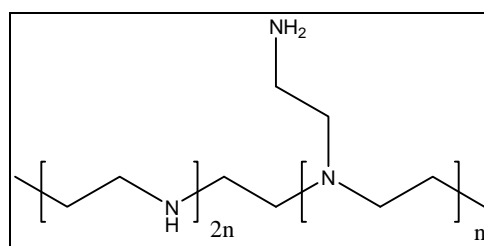
---

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών που έχουν επιλεγθεί για να χρησιμοποιηθούν ως σταθεροποιητές για τα σωματίδια θειούχου μολύβδου. Τέλος περιγράφεται η μέθοδος που ακολουθείται για τον προσδιορισμό πυκνότητας φορτίου των πολυηλεκτρολυτών αυτών.

#### 5.1 PEI (πολυαιθυλενιμίνη)

Η πολυ(αιθυλενιμίνη) είναι ένας κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης, που περιέχει πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμινομάδες σε αναλογία 1:2:1 (Σχήμα 5.1). Σε pH 5.5-6.0 περίπου 50% των αμινικών ομάδων είναι πρωτονιωμένες και επομένως το πολυμερές αυτό συμπεριφέρεται σαν ένας ασθενής κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης (Popatoshev et al., 2002).

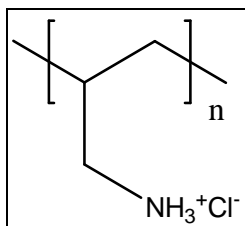
Λόγω του φορτίου της, η PEI μπορεί να απορροφείται γρήγορα σε αρνητικά φορτισμένα υποστρώματα επιτυγχάνοντας έτσι την εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου και την αλλαγή στο πρόσημο του φορτίου της επιφάνειας.



Σχήμα 5.1: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα της PEI

### 5.2 PAH (υδροχλωρική πολυαλλουλαμίνη)

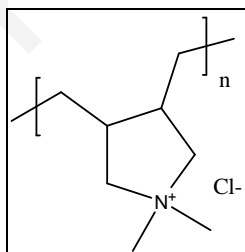
Το πολυμερές αυτό είναι ένας ασθενής πολυηλεκτρολύτης και φορτίζεται θετικά σε χαμηλές και μεσαίες τιμές του pH. Παρουσιάζει μέση τιμή  $pK$  ίση με 10, η οποία είναι παραπλήσια με την τιμή  $pK$  μιας απομονωμένης αμινομάδας (Riegler et al., 2002). Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι σε ουδέτερο pH η PAH συμπεριφέρεται ως αρκετά ισχυρός πολυηλεκτρολύτης.



Σχήμα 5.2: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PAH

### 5.3 PDDA (χλωριούχο πολυδιαλλυδιμεθυλαμμώνιο)

Ο συγκεκριμένος κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης ανήκει στην κατηγορία των ισχυρών πολυηλεκτρολυτών, καθώς στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του υπάρχει μια τεταρτοταγής αμινομάδα, γεγονός που τον καθιστά φορτισμένο θετικά σε όλο το χρήσιμο εύρος τιμών pH ( $\leq 12$ ) σε υδατικά διαλύματα.



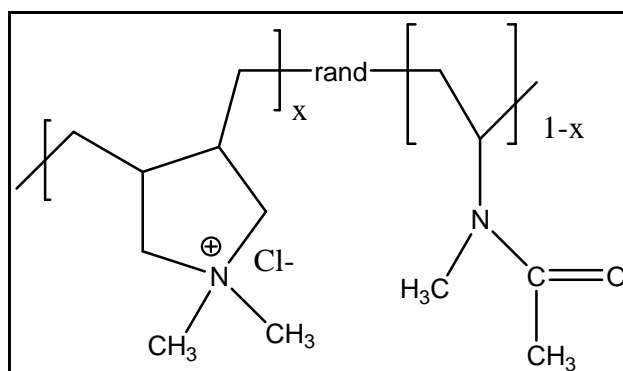
Σχήμα 5.3: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του PDDA

### 5.4 ΤΥΧΑΙΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ poly(DDAC-rand-NMVA)

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν επίσης τα τυχαία συμπολυμερή poly(DDAC-rand-NMVA) ως σταθεροποιητές για τα σωματίδια PbS. Τα συμπολυμερή, (τα οποία συντέθηκαν στο ερευνητικό εργαστήριο του Prof. André Laschewsky, στο Ινστιτούτο Fraunhofer für Angewandte Polymerforschung, στη Γερμανία) αποτελούνται από τον τυχαίο συνδυασμό των μονομερών DDAC και NMVA (*N*-methyl-*N*-vinylacetamide), με διαφορετικά ποσοστά του μονομερούς DDAC σε κάθε συμπολυμερές. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η επαναλαμβανόμενη μονάδα των

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

συμπολυμερών, όπου  $x$  είναι οι περιεκτικότητες σε πολυμερές DDAC στο κάθε συμπολυμερές (βλέπε Κεφάλαιο VIII).



Σχήμα 5.4: Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του τυχαίου συμπολυμερούς poly(DDAC-rand-NMVA) (όπου  $x$  είναι η περιεκτικότητα στο μονομερές DDAC)

### 5.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

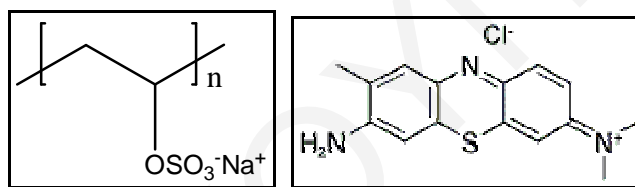
Η πυκνότητα φορτίου των πολυηλεκτρολυτών μπορεί να προσδιοριστεί με διάφορους τρόπους. Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους προσδιορισμού της πυκνότητας φορτίου των πολυηλεκτρολυτών είναι η (ποτενσιομετρική) τιτλοδότηση, δηλαδή τιτλοδότηση με οξέα ή βάσεις ανάλογα με τη φύση του πολυηλεκτρολύτη, με ταυτόχρονη καταγραφή του pH του διαλύματος του πολυηλεκτρολύτη και του όγκου της βάσης ή του οξέος που προστίθεται στο υπό μελέτη διάλυμα του πολυηλεκτρολύτη, ή άλλου χαρακτηριστικού σήματος για τον υπό μελέτη πολυηλεκτρολύτη. Το ισοδύναμο σημείο προσδιορίζεται από γραφήματα του όγκου του προστιθέμενου οξέος ή βάσεως στο διάλυμα του πολυηλεκτρολύτη (ή άλλου χαρακτηριστικού σήματος για τον πολυηλεκτρολύτη), συναρτήσεως του pH του διαλύματος. Για παράδειγμα ο Chang και οι συνεργάτες του μελέτησαν την πυκνότητα φορτίου του PAA αλλάζοντας το pH του διαλύματός του και με ταυτόχρονη καταγραφή της χημικής μετατόπισης σε φάσματα <sup>13</sup>C-NMR (Chang et al., 1985).

Μία δεύτερη μέθοδος προσδιορισμού της πυκνότητας φορτίου των πολυηλεκτρολυτών είναι η τιτλοδότηση κολλοειδών αιωρημάτων (colloidal titration-CT), κατά την οποία ο υπό μελέτη πολυηλεκτρολύτης τιτλοδοτείται με πολυηλεκτρολύτη αντίθετου φορτίου με γνωστή περιεκτικότητα φορτίου παρουσία κάποιου δείκτη (Terayama et al., 1952, Tanaka et al., 1993, Kam et al., 1999). Οι τιτλοδοτήσεις αυτές συνήθως συνοδεύονται είτε από λήψη φασμάτων UV-Vis ή φθορισμού, ανάλογα με τη φύση του δείκτη που

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ V: ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

χρησιμοποιείται. Οι δείκτες που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι ο ANS (8-anilino-1-naphthalenesulfonic ammonium salt), *o*-Tb (ortho-toluidine blue), TNS (6-(*p*-Toluidino)-2-naphthalenesulfonic acid potassium salt), AO (acridine orange), AF (acriflavine hydrochloride) και SF (safranin O) (Tanaka et al., 1993). Αρκετές φορές το ισοδύναμο σημείο μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις θολρότητας, αφού οι τιτλοδοτήσεις μεταξύ πολυηλεκτρολυτών μπορεί να οδηγήσουν σε θόλωμα λόγω των μεγάλων συσσωματωμάτων που δημιουργούνται.

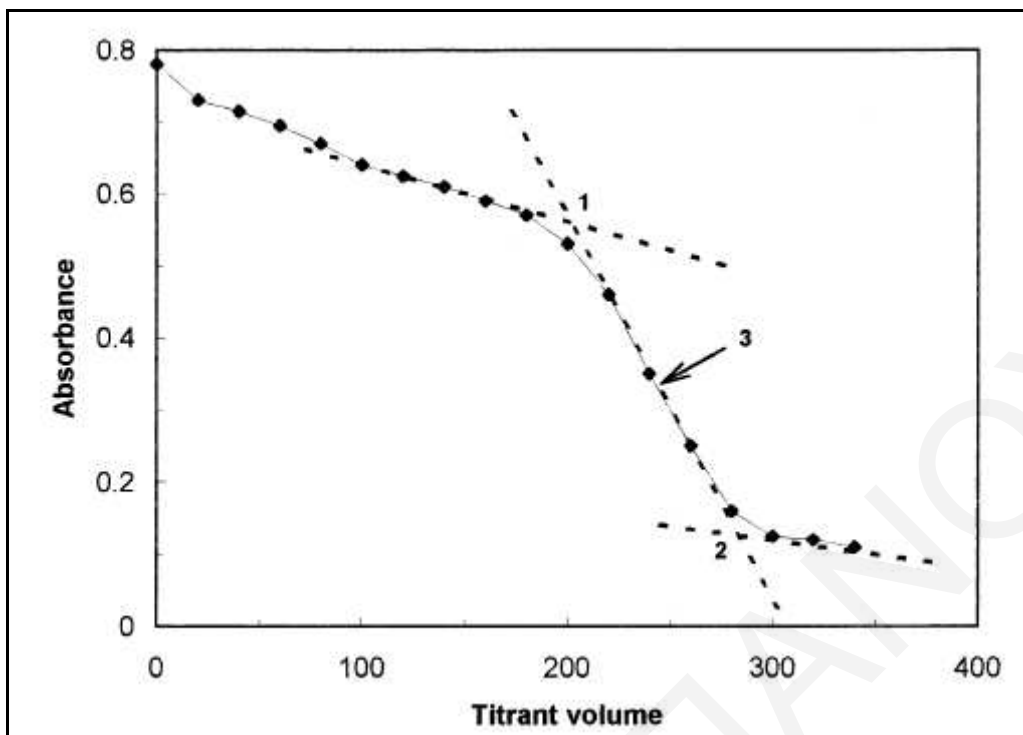
Στη συγκεκριμένη διατριβή η μέτρηση της πυκνότητας φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών στηρίχθηκε σε προηγούμενη μελέτη της ομάδας του Kam (Kam et al., 1999). Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις κολλοειδών αιωρημάτων κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών με τη χρήση του ισχυρού ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS (sodium polyvinylsulfate) και του δείκτη *o*-Tb (Σχήμα 5.5) με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων UV-Vis.



*Σχήμα 5.5:* (α) Επαναλαμβανόμενη μονάδα του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS και (β) μόριο του δείκτη *o*-Tb

Ο δείκτης είναι στην αρχή ελεύθερος στο διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη. Καθώς προστίθεται SPVS, αυτό συμπλοκοποιείται με τον κατιοντικό πολυηλεκτρολύτη μέχρι κορεσμού. Το ισοδύναμο σημείο μπορεί να εκτιμηθεί από την αλλαγή στο χρώμα του δείκτη από κυανό σε μοβ (όταν ο δείκτης με τη σειρά του αρχίζει να προσδένεται στον πολυηλεκτρολύτη SPVS), καθώς επίσης και από γραφήματα της απορρόφησης του δείκτη στα 635 nm σαν συνάρτηση του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τιτλοδότησης κολλοειδούς αιωρήματος πολυμερών με μετρήσεις απορρόφησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6.





Σχήμα 5.6: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συναρτήσει του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PPVS για τιτλοδότηση κατιοντικού συμπολυμερούς ακρυλαμιδίου και DMAEA. Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στο μέσο της ευθείας 3 (Kam et al., 1999)

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

### ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ ΩΣ

### ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΤΟΥ PbS

---

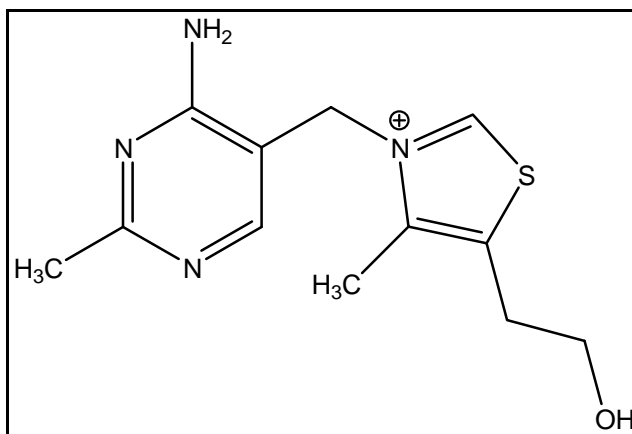
---

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα μόρια μικρού μοριακού βάρους τα οποία έχουν επιλεγθεί ως σταθεροποιητές για τη σύνθεση σωματιδίων PbS. Η επιλογή των συγκεκριμένων μορίων στηρίχθηκε στις χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν. Οι ομάδες αυτές είναι κατά κύριο λόγο ομάδες θειολών, οι οποίες αναμένεται ότι αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων, αλλά και άλλες ομάδες, οι οποίες μπορεί να συνεισφέρουν στη σταθεροποίηση ως προς τη συσσώματωση, όπως για παράδειγμα καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδες και αμινομάδες. Σε μερικές περιπτώσεις έχουν επιλεγθεί γνωστές αντιοξειδωτικές ενώσεις, με την προσδοκία να προσφέρουν και οξειδωτική σταθεροποίηση στα σωματίδια.

#### 6.1 ΘΕΙΑΜΙΝΗ

Η θειαμίνη (ή διαφορετικά βιταμίνη B1) ανήκει στο σύμπλεγμα των βιταμινών B. Είναι άχρωμη ένωση με μοριακό τύπο  $C_{12}H_{17}N_4OS$ . Το μόριό της περιλαμβάνει ένα πυριμιδινικό και ένα θειαζολικό δακτύλιο ενωμένους με μία μεθυλική γέφυρα (Σχήμα 6.1). Λόγω του φορτίου που φέρει, η θειαμίνη είναι διαλυτή σε πολικούς διαλύτες, όπως το νερό, τη μεθανόλη και τη γλυκερόλη, και είναι αδιάλυτη σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, όπως η ακετόνη, ο αιθέρας, το χλωροφόρμιο και το βενζόλιο.

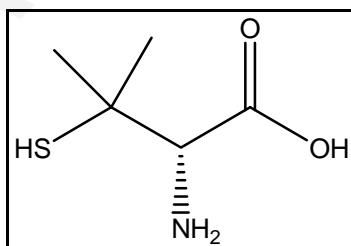
Η θειαμίνη επιλέχθηκε ως σταθεροποιητής για τη σύνθεση σωματιδίων PbS λόγω των χαρακτηριστικών της ομάδων (θείο, πρωτοταγής αμινομάδα και υδροξυλομάδα), αλλά και επειδή είναι κλασική αντιοξειδωτική ένωση.



Σχήμα 6.1: Δομή μορίου της θειαμίνης

## 6.2 ΠΕΝΙΚΥΛΑΜΙΝΗ

Η πενικυλαμίνη διαθέτει μία πρωτοταγή αμινομάδα, ένα καρβοξύλιο και μία ομάδαθειόλης (Σχήμα 6.2). Ο συνδυασμός αυτών των τριών ομάδων στο μόριο της πενικυλαμίνης την καθιστά ιδανικό σταθεροποιητή για τη σύνθεση σωματιδίων PbS, αφού αναμένεται ότι η πρωτοταγής αμινομάδα και ηθειόλη θα αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των σωματιδίων, ενώ η καρβοξυλομάδα (εφόσον είναι αποπρωτονιομένη) θα δημιουργεί ένα αρνητικό φορτίο γύρω από τα σωματίδια, με αποτέλεσμα να τα σταθεροποιεί ως προς τη συσσωμάτωση.



Σχήμα 6.2: Μόριο της πενικυλαμίνης

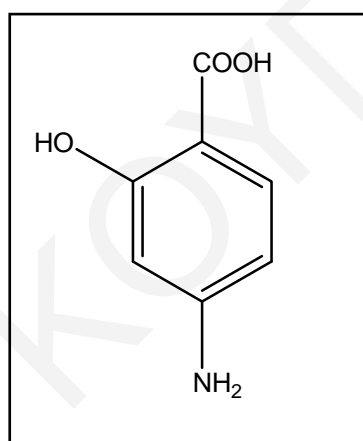
Το καρβοξύλιο της πενικυλαμίνης έχει  $pK_a$  κοντά στο 1.8, η αμινομάδα έχει  $pK_a$  γύρω στο 7.9, ενώ η ομάδα τηςθειόλης γύρω στο 10.5 (Allgayer et al., 1982). Από αυτά τα δεδομένα συμπεραίνουμε ότι η βέλτιστη περιοχή pH για χρήση του συγκεκριμένου μορίου στη σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS είναι μεταξύ 2 και 6.5 όπου η καρβοξυλομάδα είναι αποπρωτονιομένη, ενώ η αμινομάδα διατηρεί τα υδρογόνα της

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI: ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ ΩΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΕΣ ΤΟΥ PbS

και επομένως μπορεί να αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων.

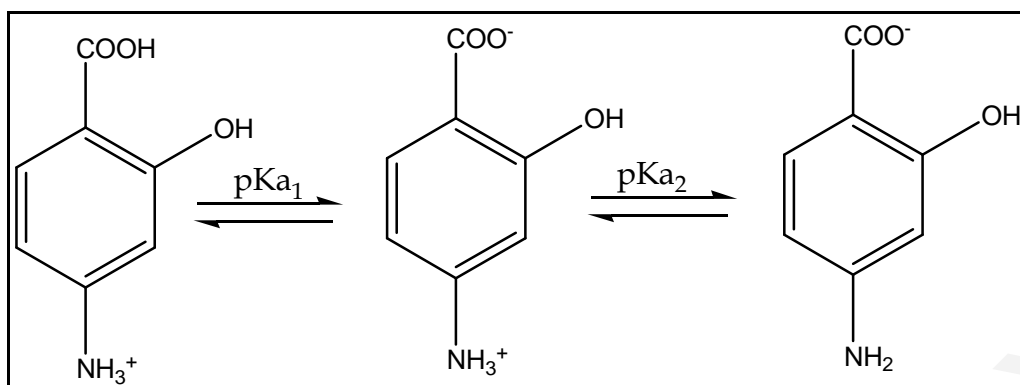
### 6.3 4-AMINO ΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟ ΟΞΥ (4-ASA)

Το 4-αμινο σαλικυλικό οξύ ή κατά IUPAC 4-αμινο-2-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ είναι ο μοναδικός σταθεροποιητής που έχει επιλεγεί για σύνθεση σωματιδίων PbS που δεν περιέχει θείο. Η επιλογή του σαν σταθεροποιητή στηρίχθηκε στο γεγονός ότι περιέχει πρωτοταγή αμινομάδα για την οποία υπάρχουν ενδείξεις ότι αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των θειούχων σωματιδίων, και μία καρβοξυλομάδα, η οποία, εφόσον είναι αποπρωτονιωμένη, θα δημιουργήσει αρνητικό φορτίο γύρω από τα σωματίδια οδηγώντας σε ηλεκτροστατική σταθεροποίηση (Σχήμα 6.3).



Σχήμα 6.3: Μόριο του 4-αμινο σαλικυλικού οξέος

Το 4-ASA έχει  $pK_{a1}$  κοντά στο 1.79 και  $pK_{a2}$  κοντά 3.58, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4 (Tam et al., 1999). Αυτό σημαίνει ότι για να έχουμε το επιθυμητό αρνητικό φορτίο πάνω στο μόριο του 4-ASA, το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι τουλάχιστο ίσο με 4.

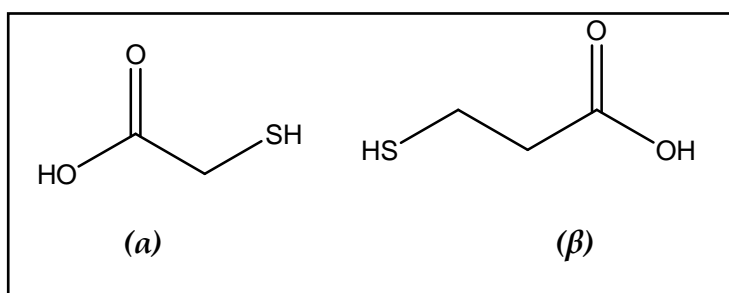


Σχήμα 6.4: Αποπρωτονίωση του 4-ASA

#### 6.4 ΜΕΡΚΑΠΤΟΟΞΙΚΟ ΟΞΥ (ΜΑΑ) & 3-ΜΕΡΚΑΠΤΟΠΡΟΠΙΟΝΙΚΟ ΟΞΥ (3-MPA)

Το μερκαπτοοξικό και το 3-μερκαπτοπροπιονικό οξύ είναι μια κατηγορία μορίων τα οποία περιέχουν μια καρβοξυλομάδα και μια θειολομάδα, με διαφορετική ανθρακική αλυσίδα ή θέση της θειόλης στο μόριο (Σχήμα 6.5). Τα μόρια αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά για τη σύνθεση σωματιδίων CdS. Όσον αφορά τη χρήση τους όμως σαν σταθεροποιητές για τη σύνθεση σωματιδίων PbS, η βιβλιογραφία είναι φτωχή. Η έλλειψη δεδομένων για τη χρήση των συγκεκριμένων μορίων σαν σταθεροποιητές για σωματίδια PbS και η καλή συμπεριφορά τους για τα σωματίδια CdS μας ώθησε να τα εξετάσουμε.

Η καρβοξυλομάδα των μορίων ΜΑΑ και 3-MPA παρουσιάζει  $pK_a$  γύρω στο 3.7-4.3, ενώ η θειολομάδα κοντά στο 10.5. Κατά συνέπεια η καλύτερη περιοχή pH για χρήση αυτών των μορίων είναι από 4.5 μέχρι 10, όπου η καρβοξυλομάδα είναι αποπρωτονιομένη, ενώ αντίθετα η θειόλη διατηρεί το υδρογόνο της και μπορεί να αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια των σωματιδίων.



Σχήμα 6.5: Χημικοί τύποι (α) ΜΑΑ και (β) 3-MPA

### 6.5 ΛΙΠΟΪΚΟ ΟΞΥ (LA)

Το λιποϊκό οξύ (1,2-dithione-3-pentanoic acid) είναι μια αντιοξειδωτική ένωση, η οποία περιέχει έναν πενταμελή δακτύλιο με δυο ετεροάτομα θείου σε γειτονικές θέσεις και ένα καρβοξύλιο το οποίο ενώνεται με το δακτύλιο με ανθρακική αλυσίδα ατόμων με τέσσερα άτομα άνθρακα (Σχήμα 6.6).



Σχήμα 6.6: Μόριο του λιποϊκού οξέος

Το λιποϊκό οξύ δεν διαλύεται απευθείας σε υδατικό διάλυμα, αλλά είναι διαλυτό σε πολικούς οργανικούς διαλύτες όπως η αιθανόλη, το DMSO και η ακετόνη. Η διαλυτότητά του σε αυτούς τους διαλύτες είναι τουλάχιστον ίση με 30 mg.ml<sup>-1</sup>. Για τη διαλυτοποίησή του σε υδατικούς διαλύτες αρχικά πρέπει να διαλυθεί σε αιθανόλη και στη συνέχεια να διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα.

Το καρβοξύλιο του λιποϊκού οξέος έχει pK<sub>a</sub> ίσο με 5.4 (Persson et al., 2001), και επομένως η καταλληλότερη περιοχή pH για σύνθεση σωματιδίων PbS με χρήση του συγκεκριμένου οξέος σαν σταθεροποιητή είναι πάνω από 5.5.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

### ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

---

---

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι αρχές όλων των τεχνικών που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής.

#### 7.1 ΤΕΧΝΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ LAYER BY LAYER

Η τεχνική εναπόθεσης στρωμάτων Layer By Layer (LBL) αναπτύχθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1990 από τον G. Decher και αποτελεί μια απλή μέθοδο παρασκευής λεπτών πολυστρωματικών διατάξεων φορτισμένων σωματιδίων ή μακρομορίων πάνω σε στερεό υπόστρωμα. Η μέθοδος στηρίζεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ αντίθετα φορτισμένων μακρομορίων ή/και σωματιδίων (αν και αρκετές φορές οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται δεν είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως) και περιγράφεται ως η διαδοχική προσρόφηση χημικών ειδών αντίθετου φορτίου πάνω στο υπόστρωμα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πολυστρωματικής διάταξης.

Στη συνέχεια γίνεται μια ιστορική αναδρομή στην ανάπτυξη και εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής για τη σύνθεση λεπτών υμενίων, περιγράφεται η πειραματική πορεία που ακολουθείται, συζητούνται οι παράμετροι που επηρεάζουν το πάχος των υμενίων και δίνονται τα πλεονεκτήματα της τεχνικής έναντι άλλων τεχνικών παρασκευής υμενίων, καθώς και παραδείγματα υμενίων νανοσωματιδίων ημιαγωγών που έχουν συντεθεί ακολουθώντας τη συγκεκριμένη μέθοδο.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ**

### **7.1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ**

Για περισσότερα από 60 χρόνια οι πολυστρωματικές διατάξεις οργανικών υμενίων παρασκευάζονταν ακολουθώντας τη μέθοδο Langmuir-Blodgett (LB) κατά την οποία δημιουργούνταν μονοστιβάδες στην επιφάνεια του νερού και στη συνέχεια μεταφέρονταν πάνω σε στερεό υπόστρωμα (Blodgett et al., 1935). Μετά το 1960 ο Khun και οι συνεργάτες του ανέδειξαν τις τεράστιες δυνατότητες της μεθόδου LB στον τομέα της παρασκευής διατάξεων οργανικών μορίων (Khun et al., 1983).

Το 1980 αναπτύχθηκαν οι τεχνικές αυτοεναπόθεσης σωματιδίων πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, ενώ τη δεκαετία του 1990 ο G. Decher και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μια νέα μέθοδο παρασκευής πολυστρωματικών διατάξεων, που έγινε γνωστή ως μέθοδος Layer by Layer Self Assembly-LBL (Decher et al., 1992, 1994, 1997). Στις μέρες μας η μέθοδος LBL έχει γίνει μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για την παρασκευή τόσο πολυστρωματικών διατάξεων, όσο και μονοστιβάδων (SAM) (Ogawa et al., 1997, Meldrum et al., 1997, Jiang et al., 2002). Αν και αρχικά η μέθοδος LBL χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υμενίων πολυηλεκτρολυτών (Decher et al., 1992, Dejeu et al., 2006), με τη συγκεκριμένη μέθοδο μπορούν να παρασκευαστούν πολυστρωματικές διατάξεις που περιέχουν μια πλειάδα μορίων, σωματιδίων ή μονάδων, όπως για παράδειγμα νανοσωματίδια ημιαγωγών (Kotov et al., 1995), μεταλλικά νανοσωματίδια (Schmitt et al., 1997, Zhang et al., 2008), οργανικά μόρια (Cooper et al., 1995), δενδριμερή (He et al., 1999), βιολογικά μόρια (Xu et al., 2006), πρωτεΐνες (Lvov et al., 1995), πολυπεπτίδια (Boulmedais et al., 2003), DNA (Lvov et al., 1993), κτλ. Γενικά, η κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό των πολυστρωματικών διατάξεων δεν είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως, αλλά και άλλοι τύποι αλληλεπιδράσεων, όπως για παράδειγμα δεσμοί υδρογόνου (Stockton et al., 1997, Xu et al., 2006), ομοιοπολικοί δεσμοί (Brynda et al., 1996), υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (Lojou et al., 2004), δεσμοί που σχηματίζονται από τη μεταφορά φορτίου (Shimazaki et al., 1997) κτλ, ανάλογα με το είδος της ένωσης που εναποτίθεται σε κάθε περίπτωση στο υπόστρωμα.

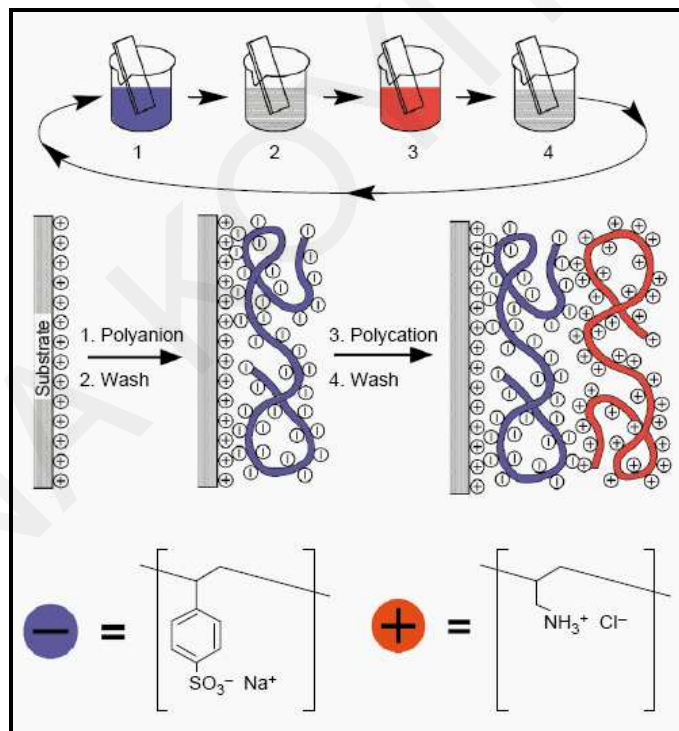
### **7.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LBL**

Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα της πορείας που ακολουθείται κατά την μέθοδο LBL για εναπόθεση πολυηλεκτρολυτών πάνω σε υπόστρωμα. Αρχικά το υπόστρωμα ξεπλένεται και τροποποιείται με κατάλληλη μέθοδο, ώστε να αποκτήσει



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

επιφανειακό φορτίο (το οποίο στην περίπτωση του Σχήματος 7.1 είναι θετικό). Στη συνέχεια εμβαπίζεται σε διάλυμα που περιέχει πολυηλεκτρολύτη αντίθετου φορτίου (όπως για παράδειγμα είναι ο ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης PSS), στο οποίο παραμένει για κάποιο χρονικό διάστημα. Κατόπιν το υπόστρωμα ανυψώνεται και ξεπλένεται, και αφήνεται σε ηρεμία μέχρι να στεγνώσει εντελώς. Ακολούθως εμβαπίζεται σε διάλυμα σωματιδίων αντίθετου φορτίου (πχ διάλυμα κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH). Αφού το υπόστρωμα παραμείνει κάποιο χρονικό διάστημα στον πολυηλεκτρολύτη, ανυψώνεται, ξεπλένεται και αφήνεται να στεγνώσει. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται με κυκλικό τρόπο με αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυστρωματικών διατάξεων με επιθυμητό αριθμό στρωμάτων. Ανάλογες διαδικασίες εφαρμόζονται όταν ο ένας ή και οι δύο πολυηλεκτρολύτες αντικατασταθούν από φορτισμένα ανόργανα νανοσωματίδια, πρωτεΐνες ή και γενικά οποιοδήποτε υλικό φέρει φορτίο.

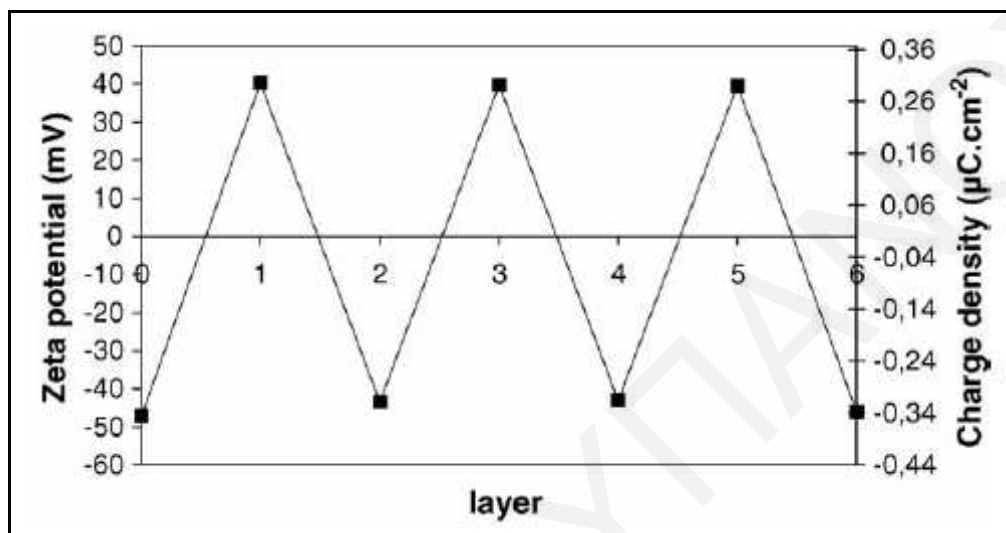


*Σχήμα 7.1:* Διαγραμματική απεικόνιση της πορείας που ακολουθείται για το σχηματισμό πολυστρωματικών διατάξεων πολυηλεκτρολυτών αντίθετου φορτίου (Decher et al., 1997)

Στην περίπτωση των πολυηλεκτρολυτών, η διαδικασία αυτή υποδεικνύει ότι σε κάθε βήμα πραγματοποιείται υπερκορεσμός φορτίου και το πρόσημο του επιφανειακού φορτίου αλλάζει με τη διαδοχική εμβάπτιση του υποστρώματος σε διάλυμα πολυηλεκτρολυτών αντίθετου φορτίου. Στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζεται γράφημα του ζ-

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

δυναμικού και της πυκνότητας φορτίου συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων για πολυστρωματική εναλλαγή των πολυηλεκτρολυτών PAH και PSS (Dejeu et al., 2006). Όπως φαίνεται και στο σχήμα, το φορτίο της επιφάνειας εναλλάσσεται από θετικό σε αρνητικό με την αντίστοιχη εμβάπτιση του υποστρώματος στο διάλυμα του κατιοντικού και αρνητικά φορτισμένου πολυηλεκτρολύτη.



*Σχήμα 7.2:* Γράφημα του ζ δυναμικού και της πυκνότητας φορτίου συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων για πολυστρωματική διάταξη των πολυηλεκτρολυτών PAH και PSS (Dejeu et al., 2006)

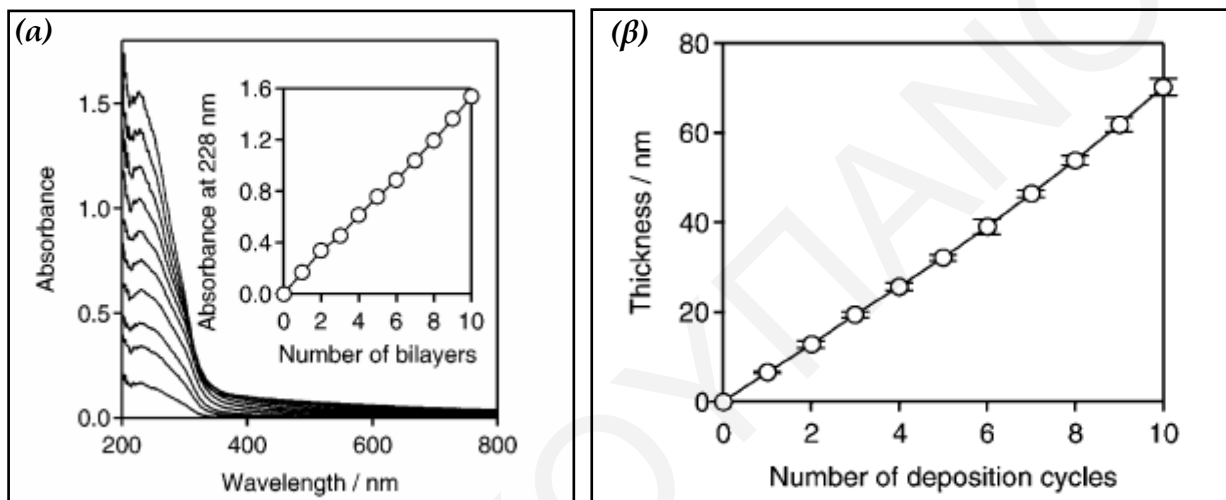
### 7.1.3 ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΟΤΗΤΑΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ LBL

Ο έλεγχος της γραμμικότητας της εναπόθεσης ως προς τη μάζα του υλικού μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα μέσω των οπτικών ιδιοτήτων των υμενίων, με λήψη φασμάτων υπεριώδους ορατού ή φθορισμού (εφόσον η ένωση απορροφά σε αυτή την περιοχή του φάσματος), με μετρήσεις SAXS, ή με ελλειψομετρικές μετρήσεις, μέσα από τις οποίες μπορεί να γίνει προσδιορισμός του πάχους των υμενίων (βλέπε υποενότητα «Φασματοσκοπική Ελλειψομετρία»).

Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.3α) παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού νανοκρυσταλλινών  $\text{TiO}_2$ , οι οποίοι έχουν εναποτεθεί πάνω σε στερεό υπόστρωμα χαλαζία χρησιμοποιώντας σαν ενδιάμεσο πολυηλεκτρολύτη το PSS, με τελικό αποτέλεσμα τη δημιουργία του συστήματος  $(\text{PSS}/\text{TiO}_2)_{10}$  (Wang et al., 2003). Όπως φαίνεται από το εσωτερικό γράφημα, η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με τον

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

αριθμό των στρωμάτων. Η καλή γραμμικότητα υποδεικνύει ότι από κάθε κύκλο εναπόθεσης προσροφήθηκε πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος σχεδόν ίση ποσότητα νανοκρυσταλλιτών και πολυηλεκτρολύτη. Το πάχος των υμενίων του ίδιου συστήματος έχει προσδιοριστεί με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας (Σχήμα 7.3β). Το πάχος των υμενίων, αυξάνεται επίσης γραμμικά με τον αριθμό των κύκλων εναπόθεσης, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την επιτυχία της συγκεκριμένης τεχνικής εναπόθεσης φορτισμένων σωματιδίων πάνω σε υπόστρωμα.



Σχήμα 7.3: (α) Φάσμα απορρόφησης υμενίων TiO<sub>2</sub>/PSS, τα οποία έχουν παρασκευαστεί ακολουθώντας τη μέθοδο LBL. Στο εσωτερικό γράφημα παρουσιάζεται η απορρόφηση στα 228 nm συναρτήσει του αριθμού των κύκλων εναπόθεσης για το ίδιο σύστημα. (β) Γράφημα του πάχους των υμενίων TiO<sub>2</sub>/PSS σαν συνάρτηση του αριθμού των κύκλων εναπόθεσης, όπως αυτό έχει υπολογιστεί από τη φασματοσκοπική ελλειψομετρία (Wang et al., 2003)

### 7.1.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΟΠΟΙΟΥΣ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ ΤΟ ΠΑΧΟΣ ΤΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ

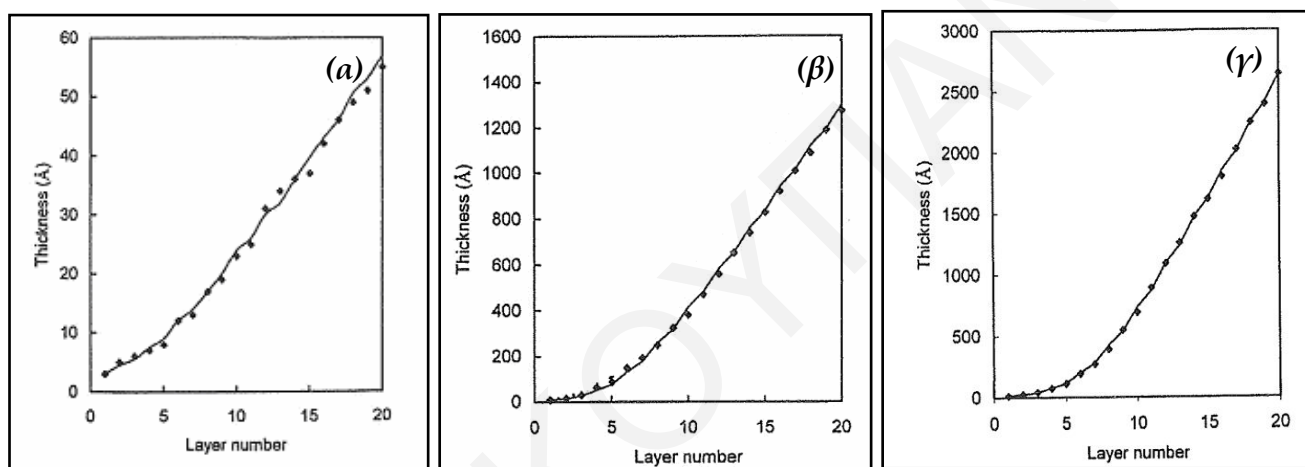
Από μελέτες που έχουν γίνει, έχει διαπιστωθεί ότι το πάχος των υμενίων LBL εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους, κυριότερες από τις οποίες είναι το μοριακό βάρος και η συγκέντρωση του διαλύματος του πολυηλεκτρολύτη (Trybała et al., 2009), το pH (Shiratori et al., 2000, Kim et al., 2006, Trybała et al., 2009), η πυκνότητα φορτίου, η θερμοκρασία (Yang et al., 2009), ο χρόνος εναπόθεσης (Kim et al., 2006) και η ιοντική ισχύς (Ostrander et al., 2001, Schönhoff et al., 2003). Δεν υπάρχει ωστόσο κάποιος γενικός κανόνας για το πώς κάποια από αυτές τις παραμέτρους επηρεάζει το πάχος των υμενίων, αφού τα πάντα εξαρτώνται από τη φύση των νανοσωματιδίων και των

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

πολυηλεκτρολυτών που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση. Παρόλα αυτά, στην περίπτωση της παρασκευής πολυστρωματικών διατάξεων πολυηλεκτρολυτών, οι ερευνητές έχουν καταλήξει στα ακόλουθα συμπεράσματα όσον αφορά τους παράγοντες που επηρεάζουν το πάχος των υμενίων:

### A. Ιοντική ισχύς

Από μελέτες που έχουν γίνει, έχει βρεθεί ότι η ιοντική ισχύς επηρεάζει το πάχος πολυστρωματικών διατάξεων πολυηλεκτρολυτών. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι το πάχος αυξάνεται κατά πολύ με την αύξηση της συγκέντρωσης άλατος στο αρχικό διάλυμα του πολυηλεκτρολύτη (Σχήμα 7.4, Schlenoff et al., 2001).

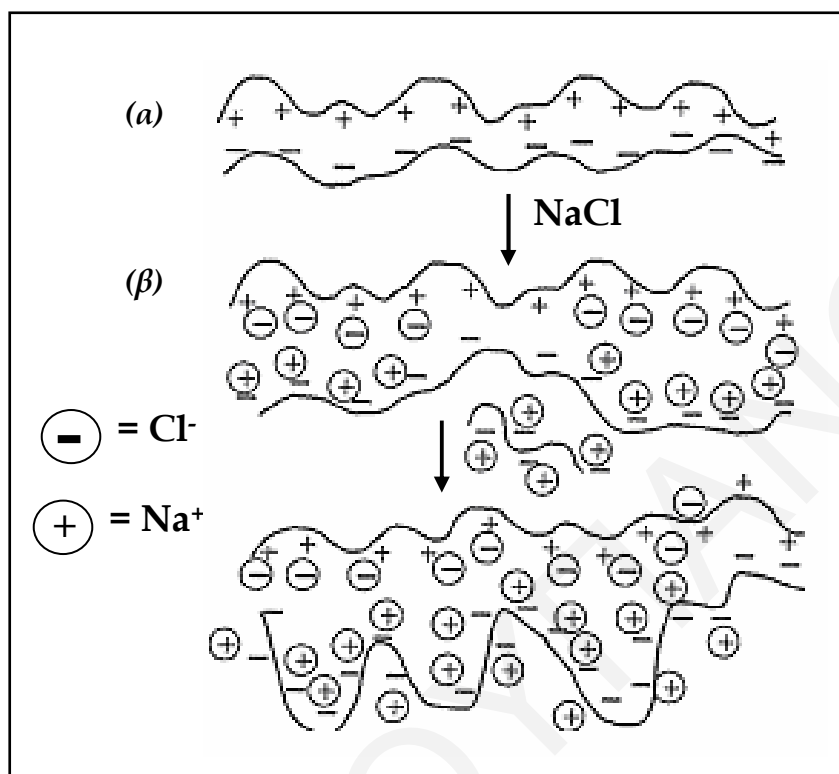


Σχήμα 7.4: Γραφήματα του πάχους πολυστρωματικών διατάξεων PSS/PDDA συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων που εναποτέθηκαν από διαλύματα πολυηλεκτρολυτών με συγκέντρωση NaCl: (α) 0 M, (β) 0.5 M και (γ) 1 M (Schlenoff et al., 2001)

Το γεγονός αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο που γίνεται η αντιστάθμιση του φορτίου μεταξύ ενός ανιοντικού και ενός κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη παρουσία και απουσία άλατος (Σχήμα 7.5). Κατά την απουσία άλατος οι πολυμερικές αλυσίδες του ενός πολυηλεκτρολύτη επικάθονται απλά πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες του πολυηλεκτρολύτη αντίθετου φορτίου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό σαν εσωτερική αντιστάθμιση φορτίου (intrinsic charge compensation). Αντίθετα, στην παρουσία άλατος (εξωτερική αντιστάθμιση φορτίου-extrinsic charge compensation), τα ενυδατωμένα αντισταθμιστικά ιόντα περιβάλλουν την πολυμερική αλυσίδα του πολυηλεκτρολύτη διογκώνοντάς την, με αποτέλεσμα να γίνεται περισσότερο εύκαμπτη. Τότε, οι πολυμερικές αλυσίδες των πολυηλεκτρολυτών

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

με αντίθετο φορτίο εφαπλώνονται ή μια πάνω στην άλλη με μικρότερη συνοχή, δημιουργώντας παχύτερα υμένα (Schlenoff et al., 1998 & 2001).



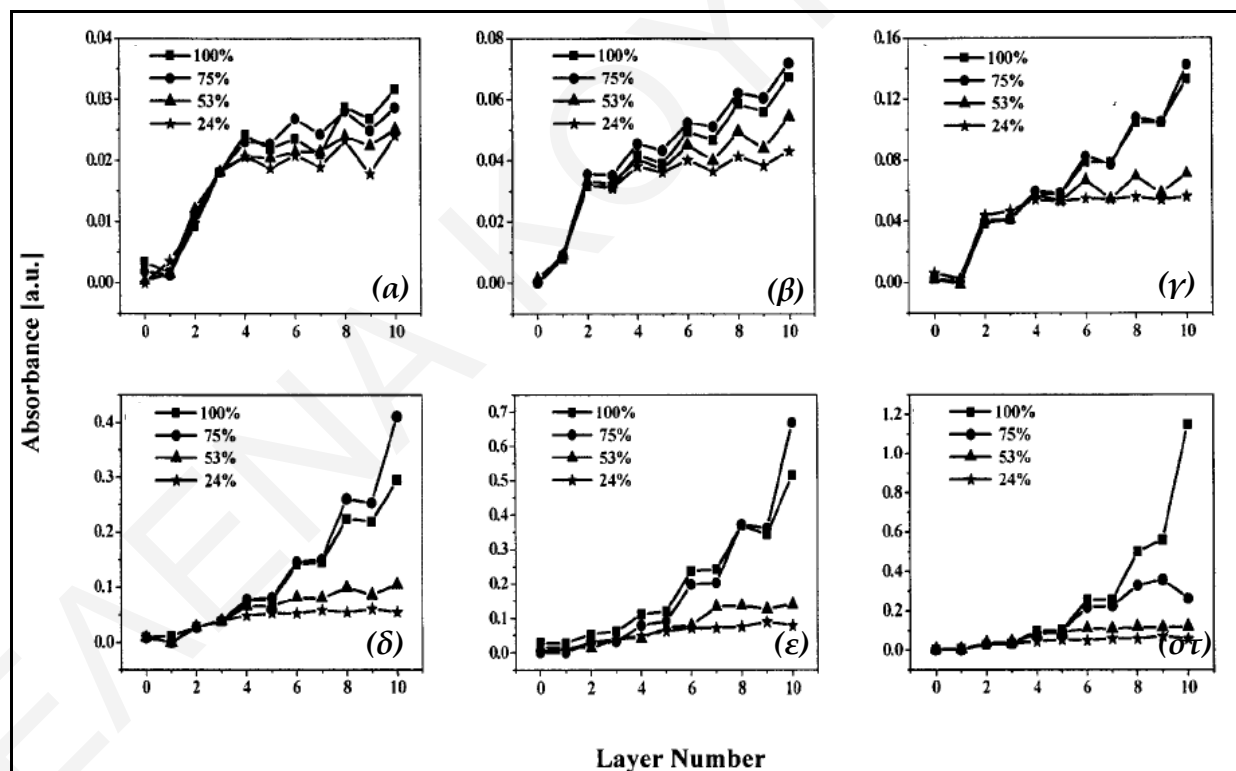
Σχήμα 7.5: (α) Εσωτερική και (β) εξωτερική αντιστάθμιση φορτίου μεταξύ ενός ζεύγους ανιοντικού και κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη (Schlenoff et al., 1998 & 2001)

### B. Ιοντική ισχύς & πυκνότητα φορτίου πολυηλεκτρολύτη

Ο Schoeler και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων PSS/DDAC-NMVA καθώς μειώνεται η φόρτιση του συμπολυμερούς DDAC-NMVA από 100 σε 24% και αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος στο αρχικό διάλυμα του συμπολυμερούς (Schoeler et al., 2002). Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται γραφήματα της απορρόφησης στα 227 nm (περιοχή όπου παρουσιάζει απορρόφηση ο πολυηλεκτρολύτης PSS, αφού το συμπολυμερές DDAC-NMVA δεν απορροφά στην υπεριώδη-ορατή περιοχή του φάσματος) σαν συνάρτηση του αριθμού των υμενίων για πολυστρωματικές διατάξεις που προέκυψαν με χρήση του συγκεκριμένου συμπολυμερούς με διαφορετική πυκνότητα φορτίου και παρουσία διαφορετικής συγκέντρωσης άλατος. Από τα γραφήματα αυτά προκύπτει το συμπέρασμα ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης άλατος στο αρχικό διάλυμα κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη, αυξάνεται η μάζα του

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

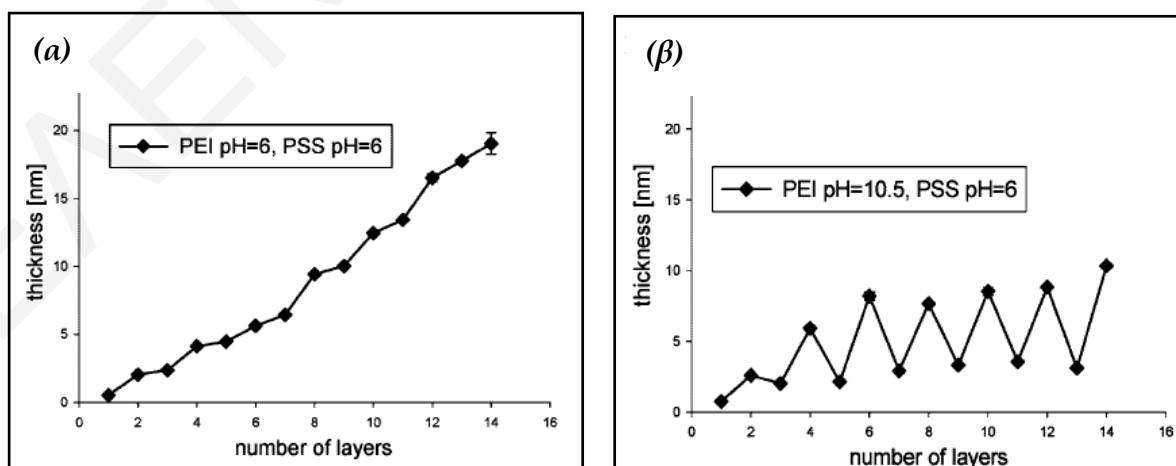
πολυηλεκτρολύτη PSS που προσκολλάται σε κάθε περίπτωση πάνω στην επιφάνεια και κατά συνέπεια το πάχος της εκάστοτε πολυστρωματικής διάταξης. Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο καθώς αυξάνεται η πυκνότητα φορτίου του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη. Αντίθετα, απουσία του άλατος ή χρήση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη με διαφορετική πυκνότητα φορτίου δεν φαίνεται να επιφέρει ουσιαστική διαφορά στη μάζα του πολυηλεκτρολύτη PSS που προσροφάται πάνω στην επιφάνεια της διάταξης. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι παρουσία άλατος, οι πολυμερικές αλυσίδες εξουδετερώνονται μερικώς από τα ιόντα, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ενδομοριακές απώσεις πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες και αυτές να γίνονται περισσότερο εύκαμπτες (Steitz et al., 2001). Γι' αυτό το λόγο, οι πολυμερικές αλυσίδες με μεγάλη πυκνότητα φορτίου, παρουσία άλατος έχουν καλύτερη επαφή με την επιφάνεια του πολυηλεκτρολύτη με αντίθετο φορτίο, δημιουργώντας έτσι παχύτερες πολυστρωματικές διατάξεις.



Σχήμα 7.6: Γραφήματα της απορρόφησης στα 227 nm συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων, για πολυστρωματικές διατάξεις PSS/DDAC-NMVA, οι οποίες προέκυψαν με χρήση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη με διαφορετική πυκνότητα φορτίου παρουσία διαφορετικής συγκέντρωσης άλατος NaCl στο διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη: (α) Απουσία άλατος, (β) 0.005 M, (γ) 0.05 M, (δ) 0.5 M, (ε) 1 M και (στ) 2 M (Schoeler et al., 2002)

Γ. pH διαλύματος πολυηλεκτρολύτη

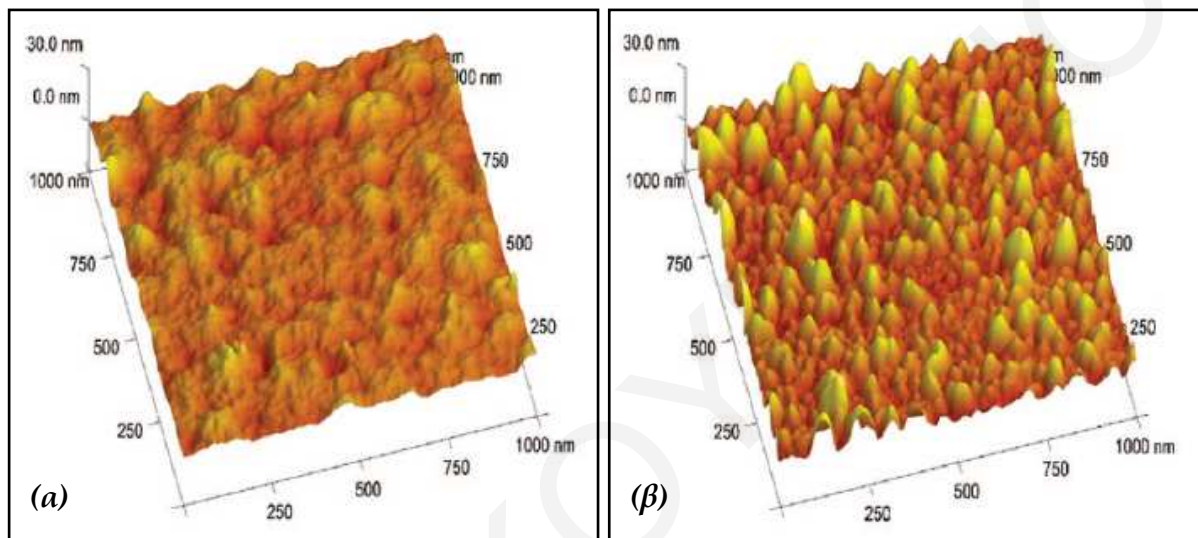
Η επίδραση του pH στο σχηματισμό πολυστρωματικών διατάξεων είναι σημαντική στην περίπτωση όπου ο ένας ή και οι δύο πολυηλεκτρολύτες (κατιοντικός ή/και αντιοντικός) είναι ασθενείς. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική φόρτιση που παρουσιάζουν οι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες σε τιμές pH μεγαλύτερες ή μικρότερες από το  $pK_a$  του πολυμερούς, με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος (και κατά συνέπεια το πάχος της τελικά σχηματιζόμενης πολυστρωματικής διάταξης) να είναι διαφορετικές με μικρές αλλαγές στο pH του διαλύματος των πολυηλεκτρολυτών (Yoo et al., 1998, Shirator et al., 2000, Elzibieciak et al., 2009). Για παράδειγμα, στο Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται το πάχος πολυστρωματικών διατάξεων PEI/PSS (όπως αυτό έχει υπολογιστεί από τη φασματοσκοπική ελλειψομετρία) συναρτήσει του αριθμού στρωμάτων, τα οποία προέκυψαν από διαλύματα PEI με pH 6 και 10.5 (Elzibieciak et al., 2009). Η PEI έχει  $pK_a$  κοντά στο 5.5 (Porotoshev et al., 2002) και επομένως σε pH 6 είναι σε σημαντικό βαθμό φορτισμένη, ενώ αντίθετα σε pH 10.5 είναι σχεδόν αφόρτιστη. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι το πάχος των διατάξεων που προκύπτουν από αρχικό διάλυμα PEI με pH 6 αυξάνεται γραμμικά με τον αριθμό των στρωμάτων. Αντίθετα, οι διατάξεις που προκύπτουν από αρχικό διάλυμα PEI με pH 10.5 παρουσιάζουν περίεργη διακύμανση του πάχους με τον αριθμό των στρωμάτων. Συγκριτικά, οι διατάξεις που προκύπτουν από διάλυμα PEI με pH 6 έχουν μεγαλύτερο πάχος από αυτές που προκύπτουν από διάλυμα PEI με pH 10.5, όπως αναμένεται από το υψηλότερο φορτίο του πολυηλεκτρολύτη σε χαμηλότερες τιμές pH.



Σχήμα 7.7: Γραφήματα του πάχους υμενίων PEI/PSS συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων, για διαφορετικό pH στο διάλυμα της PEI (Elzibieciak et al., 2009)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται φωτογραφίες AFM για πολυστρωματικές διατάξεις (PEI/PSS)<sub>7</sub> που έχουν παρασκευαστεί από διαλύματα PEI με διαφορετικό pH: (α) pH 6 και (β) pH 10.5. Από ότι φαίνεται στις φωτογραφίες, οι πολυστρωματικές διατάξεις που προκύπτουν από PEI με μεγάλη πυκνότητα φορτίου παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη επιφάνεια από αυτές που προκύπτουν από PEI με χαμηλή πυκνότητα, λόγω της καλύτερης επαφής που έχουν οι πολυμερικές αλυσίδες της PEI στην πρώτη περίπτωση με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS (Elzibieciak et al., 2009).



Σχήμα 7.8: Φωτογραφίες AFM για πολυστρωματικές διατάξεις (PEI/PSS)<sub>7</sub> που έχουν παρασκευαστεί από διάλυμα PEI με διαφορετικό pH: (α) pH 6 και (β) pH 10.5 (Elzibieciak et al., 2009)

### 7.1.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ LBL

Η παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων ημιαγωγών έχει μελετηθεί ευρέως, καθώς οι διατάξεις αυτές έχουν ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να βρίσκουν εφαρμογές σε αρκετούς τομείς, όπως για παράδειγμα σε ηλιακές κυψελίδες, σε φωτοβολταϊκές διατάξεις, σαν αισθητήρες κτλ.

Η τεχνική Layer by Layer έχει χρησιμοποιηθεί συχνά για την παρασκευή υμενίων νανοσωματιδίων ημιαγωγών, αν και προϋποθέτει τη ρύθμιση του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων πριν αυτά χρησιμοποιηθούν για την εναπόθεσή τους πάνω σε στερεό υπόστρωμα. Οι δύο αυτές παράμετροι είναι αρκετά σημαντικές για τους



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

νανοκρυσταλλίτες, αφού μέσω του φαινομένου του κβαντικού χωρικού περιορισμού επηρεάζουν τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των σωματιδίων και κατ' επέκταση τις εφαρμογές τους.

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται συνοπτικά λεπτομέρειες σχετικά με την παρασκευή υμενίων νανοκρυσταλλικών σωματιδίων με τη μέθοδο LBL.

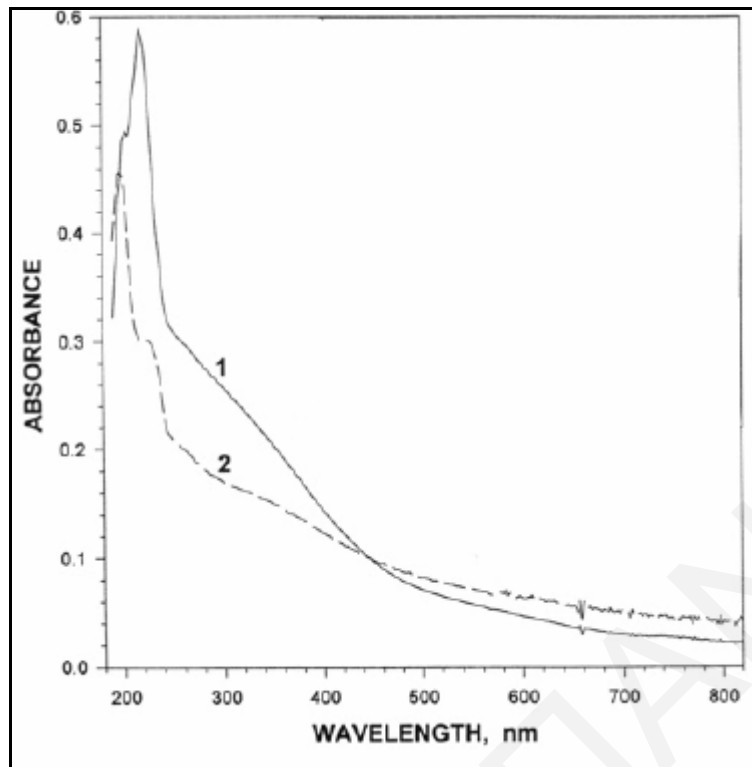
**Πίνακας 7.1:** Υμένα νανοκρυσταλλιτών που έχουν παρασκευαστεί ακολουθώντας τη μέθοδο LBL

ΕΙΔΟΣ ΝΑΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΩΝ	ΕΝΔΙΑΜΕΣΟΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡ. Ή ΜΟΡΙΟ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΥΜΕΝΙΩΝ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ
TiO <sub>2</sub>	PSS	(TiO <sub>2</sub> /PSS) <sub>10</sub>	Wang et al., 2003
TiO <sub>2</sub>	PSS	(TiO <sub>2</sub> /PSS) <sub>60</sub>	Liu et al. 1997
TiO <sub>2</sub>	PSS	(TiO <sub>2</sub> /PSS) <sub>60</sub>	Schulze et al., 2005
TiO <sub>2</sub>	PAH	(TiO <sub>2</sub> /PAH) <sub>60</sub>	Schulze et al., 2005
TiO <sub>2</sub>	TALH	(TiO <sub>2</sub> /TALH) <sub>30</sub>	Kim et al., 2006
TiO <sub>2</sub> -PAA	PDDA	(TiO <sub>2</sub> /PDDA) <sub>10</sub>	Kotov et al., 1995
SiO <sub>2</sub>	PAA	(SiO <sub>2</sub> /PAA) <sub>9</sub>	Yang et al., 2009
SiO <sub>2</sub>	PAA	(PAH/PAA) <sub>3</sub> / (SiO <sub>2</sub> /PAA) <sub>3</sub> / (PAH/PAA) <sub>3</sub>	Yang et al., 2009
CdS-EM-TLA	PDDA	(CdS/PDDA) <sub>15</sub>	Kotov et al., 1995
PbS/EM-TLA	PDDA	(PbS/PDDA) <sub>8</sub>	Kotov et al., 1995
PbS	PDDA/PSS	(PDDA-PSS/PbS) <sub>20</sub>	Dutta et al., 2000
PbS/PEI	PSS	(PbS/PSS) <sub>12</sub>	Lioudakis et al., 2008
CdS/MA	I-6-MeBF <sub>4</sub>	(CdS/ I-6-MeBF <sub>4</sub> ) <sub>10</sub>	Gao et al., 1996
CdS	HD	(CdS/HD) <sub>7</sub>	Hu et al., 1998
CdS/PAMAM	PSS/PAH	[(PSS/PAH/PSS)/( CdS/PAMAM)] <sub>6</sub>	Guo et al., 2007
CdS/MA	NDR	(CdS/NDR) <sub>12</sub>	Lu et al., 2003
CdS/PAS	PDDA	(CdS/PDDA) <sub>15</sub>	Halaoui et al., 2001
TOP/TOPO-	PAH-PSS	(CdSe/PDDA) <sub>15</sub>	Lowman et al., 2004

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

CdSe			
CdSe/ZnS	PAH/PSS	(PAH/PSS) <sub>9</sub> PAH/ (CdSe/ZnS) <sub>1</sub> / (PAH/PSS) <sub>9</sub> PAH	Zimnitsky et al., 2007
CdTe	QAICS	(CdSe/QAICS) <sub>60</sub>	Zhang et al., 2008
CdTe	APS	(CdTe/APS) <sub>10</sub>	Yang et al., 2005
CdTe	MPS	(CdTe/MPS) <sub>10</sub>	Yang et al., 2005
CdTe	PEI	(CdTe/PEI) <sub>6</sub>	Lesser et al., 1999
CdTe	PDDA	CdTe/PDDA) <sub>20</sub>	Rogach et al., 2002
ZnSe	QAICS	(ZnSe/QAICS) <sub>60</sub>	Zhang et al., , 2008
ZnSe	APS	(ZnSe/APS) <sub>10</sub>	Yang et al., 2005
ZnSe	MPS	(ZnSe/MPS) <sub>10</sub>	Yang et al., 2005
TiO <sub>2</sub> /PbS	PSS	[(TiO <sub>2</sub> /PbS)/PSS] <sub>8</sub>	Sun et al., 1997
TiO <sub>2</sub> /CdS	PDDA/PSS	[(PDDA/PSS)/ (TiO <sub>2</sub> /CdS)] <sub>8</sub>	Hao et al., 1999

Αν και η βιβλιογραφία που υπάρχει σχετικά με την παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων ημιαγωγών ακολουθώντας τη μέθοδο LBL είναι εκτεταμένη, ωστόσο λίγες μελέτες έχουν γίνει για να διαπιστωθεί αν τα σωματίδια στα κολλοειδή αιωρήματα (πριν εναποτεθούν στο υπόστρωμα) έχουν τις ίδιες ή παραπλήσιες ιδιότητες με αυτές που έχουν πάνω στις πολυστρωματικές διατάξεις. Οι κοινές μέθοδοι χαρακτηρισμού των σωματιδίων στην κολλοειδή και στερεή φάση περιορίζονται συνήθως στη λήψη φασμάτων υπεριώδους-ορατού, και φθορισμού (εφόσον τα σωματίδια εκπέμπουν στο ορατό). Στο Σχήμα 7.9 παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού σωματιδίων PbS στην κολλοειδή φάση και σε μονοστιβάδα που έχει παρασκευαστεί ακολουθώντας τη μέθοδο LBL και χρησιμοποιώντας το ίδιο διάλυμα σωματιδίων (Kotov et al., 1995). Όπως φαίνεται στο γράφημα, το φάσμα απορρόφησης των νανοσωματιδίων PbS στην κολλοειδή φάση είναι ελαφρώς διαφοροποιημένο από αυτό της μονοστιβάδας. Παρόλα αυτά η βιβλιογραφία σχετικά με μελέτες που συνδέουν το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων στην κολλοειδή φάση με αυτό στις πολυστρωματικές διατάξεις για διαφορετικό αριθμό στρωμάτων είναι σχεδόν ανύπαρκτη (Lioudakis et al., 2008).



Σχήμα 7.9: Φάσματα απορρόφησης υπεριώδους ορατού για σωματίδια PbS στην κολλοειδή φάση (----) και των σωματιδίων σε μονοστρωματική διάταξη LBL (- - -) (Kotov et al., 1995)

### 7.1.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LBL ΕΝΑΝΤΙ ΑΛΛΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Οι πολυστρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων μπορούν να παρασκευαστούν με ποικίλους τρόπους, όπως για παράδειγμα με τη μέθοδο παλμικής ηλεκτροχημικής εναπόθεσης *ECD* (Yang et al., 2005), με εναπόθεση από ατμούς χημικών, η οποία μπορεί να γίνει είτε με φυσικό (*PVD*) ή χημικό (*CVD*) τρόπο (Fang et al., 2002, Fendler et al., 1995), με εναπόθεση χημικών από λουτρό (*CBD*) (Oliva et al.; 2001), με τη μέθοδο Langmuir-Blodgett (Xu et al., 2005), με πυρόλυση κατόπιν ψεκασμού *SP* (Afifi et al., 1995, Flack et al., 1983). Η μέθοδος LBL παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων τεχνικών παρασκευής πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων ημιαγωγών, όπως:

- A.** Η εναπόθεση είναι εύκολη και γίνεται απευθείας με ρόφηση από υδατικά διαλύματα.
- B.** Υπάρχει έλεγχος του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων που εναποτίθενται αφού αυτά προπαρασκευάζονται και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται για εναπόθεση (Fendler et al., 1996).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Γ. Το πάχος του υμενίου είναι ελεγχόμενο και εξαρτάται από τον αριθμό των κύκλων εναπόθεσης (Fendler et al., 1996).

Δ. Η μέθοδος δεν θέτει περιορισμούς ως προς το είδος των νανοσωματιδίων ημιαγωγών που μπορούν να εναποτεθούν πάνω στο υπόστρωμα, ενώ το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια εναποτίθενται εναλλακτικά με κατάλληλα πολυμερή (π.χ. αγώγιμα πολυμερή) τους προσδίδει ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες.

Ε. Δεν περιορίζει ως προς το είδος και το μέγεθος του υποστρώματος που χρησιμοποιείται (υδρόφιλο και υδρόφοβο γυαλί, πυρίτιο, μίκα, μέταλλα (κυρίως χρυσό) χαλαζίας, καθώς και μεμβράνες πολυμερών είναι μερικά παραδείγματα υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη συγκεκριμένη τεχνική).

Το βασικότερο μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου έναντι των άλλων μεθόδων είναι το γεγονός ότι δεν παρέχει τη δυνατότητα πρόβλεψης της ομοιομορφίας του κάθε στρώματος που εναποτίθεται, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η περαιτέρω μελέτη τους, πχ με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM).

## 7.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΛΛΕΙΨΟΜΕΤΡΙΑ

### 7.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΕΛΛΕΙΨΟΜΕΤΡΙΑ

Η φασματοσκοπική ελλειψομετρία είναι μια οπτική τεχνική με πολλαπλές χρήσεις και χρησιμοποιείται για τον οπτικό χαρακτηρισμό πολυστρωματικών διατάξεων. Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς τομείς της επιστήμης, όπως για παράδειγμα στη φυσική των ημιαγωγών και στη μικροηλεκτρονική. Η ευρεία εφαρμογή της τεχνικής στηρίζεται στο μη καταστροφικό της χαρακτήρα, στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων και στην ακρίβεια της μεθόδου. Με τη χρήση της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας μπορεί να γίνει πλήρης οπτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης ( $n$ ), της διηλεκτρικής σταθεράς και του πραγματικού και φανταστικού της μέρους ( $\epsilon$ ,  $\epsilon_1$  και  $\epsilon_2$ ) και του συντελεστή εξασθένησης-απόσβεσης ( $k$ ) και απορρόφησης ( $a$ ) των σωματιδίων που αποτελούν τα υμένια. Μπορεί επίσης να εκτιμηθεί το πάχος της πολυστρωματικής διάταξης. Επίσης στην περίπτωση πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων ημιαγωγού μπορεί να γίνει έμμεσος υπολογισμός του οπτικού ενεργειακού χάσματος  $E_g$  των σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα.

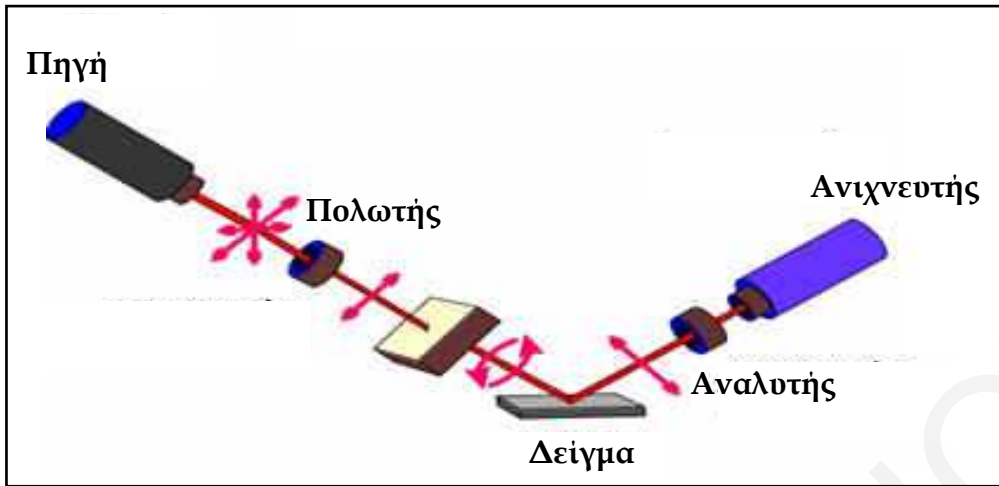
### 7.2.2 ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η βασική αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην αλλαγή φάσης του γραμμικά πολωμένου φωτός όταν αυτό ανακλάται στην επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού. Καθώς το πολωμένο φως προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, η προσπίπτουσα δέσμη αλληλεπιδρά με το υλικό και ανακλάται. Η αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της πόλωσης της δέσμης φωτός, η οποία μετατρέπεται σε ελλειπτικά πολωμένη. Η αλλαγή στην πόλωση και στο πλάτος της έλλειψης καθορίζονται από την ανάλυση της ανακλώμενης δέσμης. Κατά τις μετρήσεις ελλειψομετρίας μετρούνται οι ελλειψομετρικές παράμετροι  $\tan\psi$  και το  $\cos\Delta$ , οι οποίες συνδέονται άμεσα με την αλλαγή στην ένταση και στην πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης.

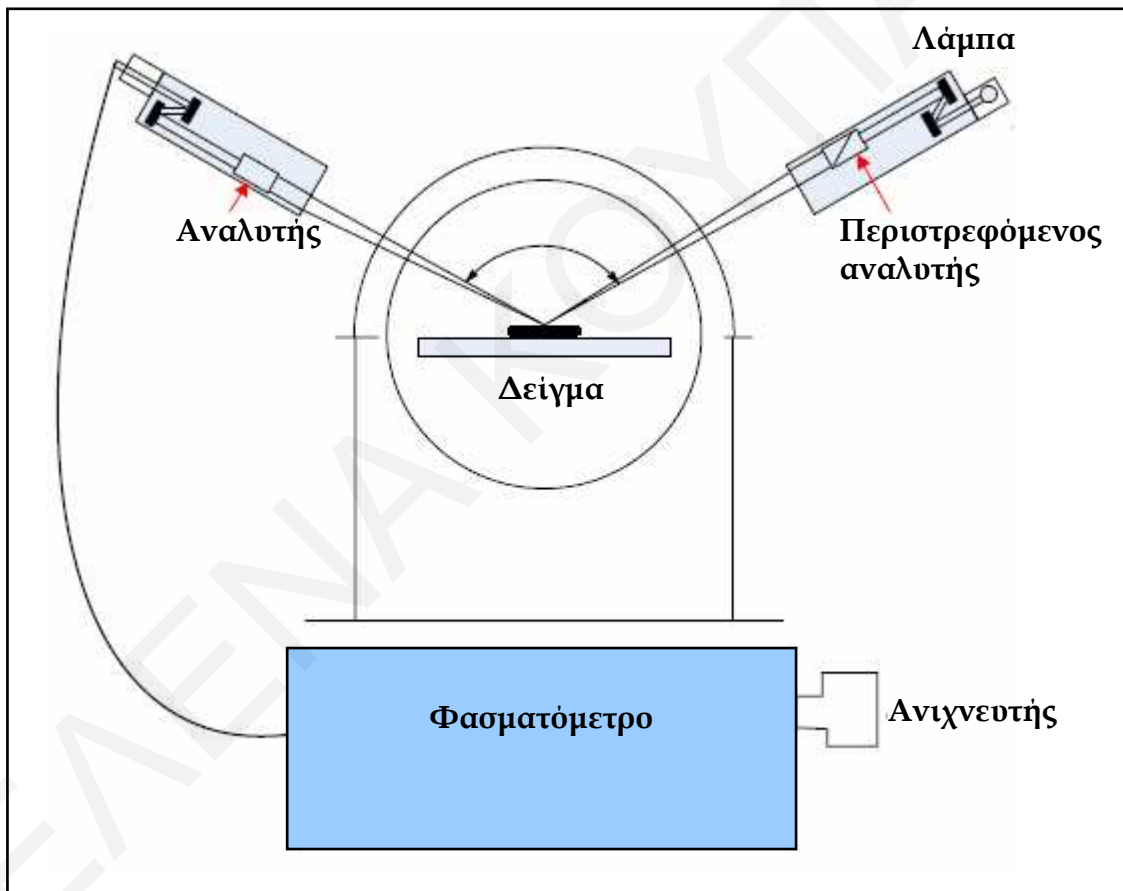
Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στην πειραματική διάταξη της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας και στον τρόπο με τον οποίο εξάγονται οι πιο πάνω παράμετροι από τα πειραματικά αποτελέσματα με παραδείγματα από πολυστρωματικές διατάξεις που έχουν ήδη μελετηθεί. Τέλος, γίνεται αναφορά στα πλεονεκτήματα της μεθόδου.

### 7.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Το ελλειψόμετρο αποτελείται από δύο βραχίονες, το βραχίονα προσπίπτουσας δέσμης και το βραχίονα ανακλώμενης δέσμης. Στο βραχίονα πρόσπτωσης είναι τοποθετημένη η πηγή λευκού φωτός και ένας πολωτής, μέσω του οποίου διέρχεται και πολώνεται η δέσμη ακτινοβολίας. Στη συνέχεια η πολωμένη ακτινοβολία προσπίπτει και ανακλάται από το υπό μελέτη δείγμα και παύει να είναι γραμμικά πολωμένη. Ο αναλυτής, ο οποίος είναι τοποθετημένος στο βραχίονα ανάκλασης, προσδιορίζει την πόλωση της εξερχόμενης δέσμης. Η δέσμη του φωτός καταλήγει στο μονοχρωμάτορα, ο οποίος επιλέγει ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος για ανίχνευση. Τέλος, μέσω ενός ανιχνευτή έντασης καταγράφεται η ένταση της δέσμης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζεται σχηματική απεικόνιση της ανάκλασης της πολωμένης δέσμης φωτός από ένα δείγμα, ενώ στο Σχήμα 7.11 παρουσιάζεται σχηματική απεικόνιση του ελλειψομέτρου SOPRA, στο οποίο λήφθηκαν οι περισσότερες ελλειψομετρικές μετρήσεις στη συγκεκριμένη διατριβή,



Σχήμα 7.10: Σχηματική απεικόνιση της πρόσπτωσης και ανάκλασης της πολωμένης δέσμης φωτός από δείγμα σε ελλειψόμετρο



Σχήμα 7.11: Σχηματική απεικόνιση του ελλειψομέτρου SOPRA

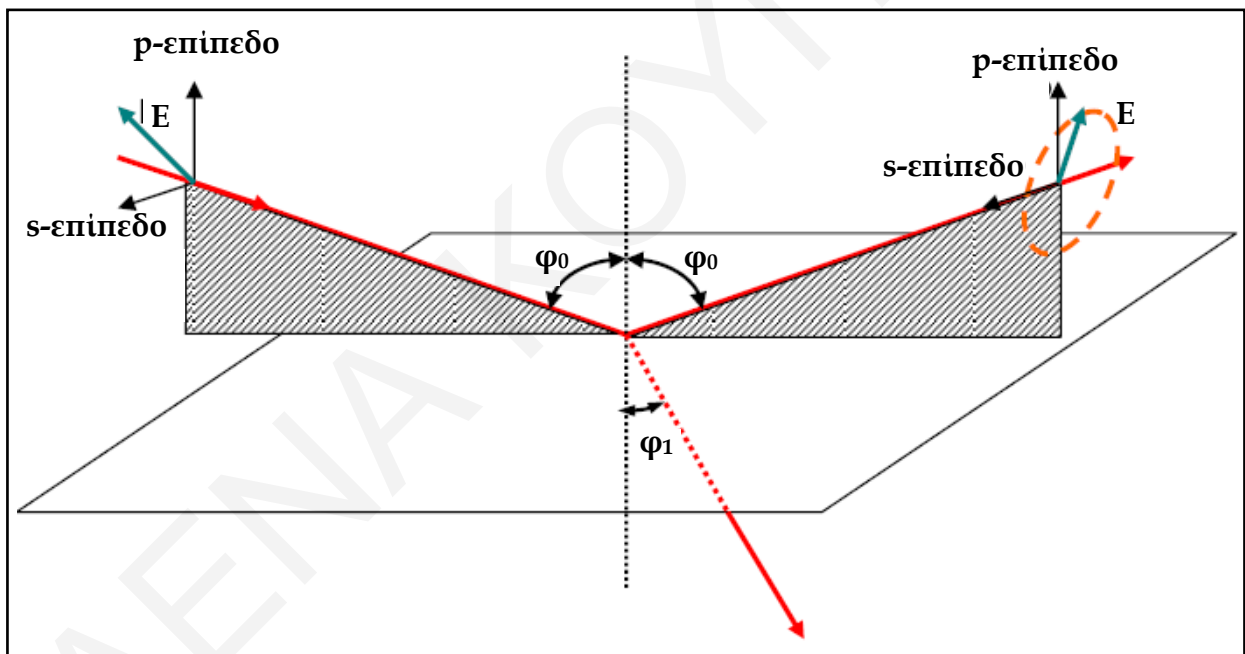
Η ελλειψομετρία αποτελεί έμμεση μέθοδο χαρακτηρισμού πολυστρωματικών διατάξεων. Από τη μέθοδο αυτή οι μετρούμενες ποσότητες είναι το  $\tan\Psi$  και  $\cos\Delta$ , οι οποίες μέσω των εξισώσεων Fresnel συνδέονται με τις οπτικές σταθερές του δείγματος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Στις περιπτώσεις όπου το δείγμα είναι ιστροπικό, ομογενές και απείρου μεγέθους, οι εξισώσεις Fresnel είναι απλές. Αντίθετα στις περιπτώσεις όπου το δείγμα αποτελείται από στρώματα διαφορετικών υλικών, τότε οι εξισώσεις γίνονται πολύπλοκες και πρέπει να χρησιμοποιηθεί εξειδικευμένο μοντέλο για τον οπτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Στη συνέχεια της υποενότητας παρουσιάζονται οι εξισώσεις Fresnel στην περίπτωση όπου δέσμη φωτός που προσπίπτει πάνω σε διαχωριστική επιφάνεια και σε πολυστρωματική διάταξη.

### 7.2.4 ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΘΛΑΣΗ ΦΩΤΟΣ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΗ ΔΙΑΧΩΡΙΣΤΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Όταν δέσμη φωτός προσπίπτει σε επίπεδη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δύο ιστροπικών μέσων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.12, μέρος της δέσμης ανακλάται και μέρος της διαθλάται από το υλικό.



Σχήμα 7.12: Ανάκλαση και διάθλαση δέσμης φωτός όταν προσπίπτει σε επίπεδη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ δυο ιστροπικών μέσων

Σε αυτή την περίπτωση βάσει του νόμου του Snell ισχύει:

$$\boxed{N_0 \sin \varphi_0 = N_1 \sin \varphi_1} \quad (7.1)$$

όπου  $N_0$  και  $N_1$  οι μιγαδικοί δείκτες διάθλασης του αέρα (μέσο 0) και του υλικού (μέσο 1) αντίστοιχα (οι οποίοι δίνονται από τη σχέση  $N_i = n_i - ik_i$ , στην οποία  $n_i$  είναι ο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

δείκτης διάθλασης και  $k$  ο συντελεστής απόσβεσης),  $\varphi_0$  και  $\varphi_1$  η γωνία πρόσπτωσης και γωνία διάθλασης αντίστοιχα.

Αν  $E_{ip}$ ,  $E_{is}$ ,  $E_{rp}$  και  $E_{rs}$  είναι τα πλάτη των συνιστωσών του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας και της ανακλώμενης δέσμης αντίστοιχα στις συνιστώσες p και s, οι συντελεστές Fresnel  $r_p$  και  $r_s$  στις δύο κατευθύνσεις δίνονται από τις Εξισώσεις 7.2 και 7.3.

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad (7.2)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1} \quad (7.3)$$

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 7.2 και 7.3 αντίστοιχα με το νόμο του Snell (Εξίσωση 7.1) προκύπτουν οι Εξισώσεις 7.4 και 7.5:

$$r_p = \frac{\tan(\varphi_0 - \varphi_1)}{\tan(\varphi_0 + \varphi_1)} \quad (7.4)$$

$$r_s = -\frac{\sin(\varphi_0 - \varphi_1)}{\sin(\varphi_0 + \varphi_1)} \quad (7.5)$$

Οι συντελεστές Fresnel είναι διαφορετικοί για τις δύο κατευθύνσεις πόλωσης s και p και οι σχέσεις μεταξύ των πλατών και της φάσης στις δύο κατευθύνσεις αλλάζουν μετά την ανάκλαση. Γι αυτό το λόγο η πόλωση της προσπίπτουσας δέσμης αλλάζει μετά την ανάκλαση της ακτινοβολίας από το δείγμα. Για παράδειγμα όταν μια γραμμικά πολωμένη ακτινοβολία προσπέσει πάνω σε ένα δείγμα, τότε η ανακλώμενη ακτινοβολία θα είναι ελλειπτικά πολωμένη επειδή τα πλάτη των δύο συνιστωσών αλλάζουν.

Ο λόγος των δύο συντελεστών Fresnel ορίζεται ως  $\rho$  και μπορεί να μετρηθεί πειραματικά (Εξίσωση 7.6).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (7.6)$$



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 7.4 και 7.5 με την 7.6 προκύπτει η Εξίσωση 7.7 η οποία συνδέει το μιγαδικό δείκτη διάθλασης του δείγματος  $N_1$  με το λόγο των συντελεστών Fresnel  $\rho$ .

$$N_1 = N_0 \tan \varphi_0 \sqrt{\left[ 1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2 \varphi_0 \right]} \quad (7.7)$$

Επίσης ο λόγος των συντελεστών Fresnel μπορεί να εκφραστεί μέσω της Εξίσωσης 7.8.

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (7.8)$$

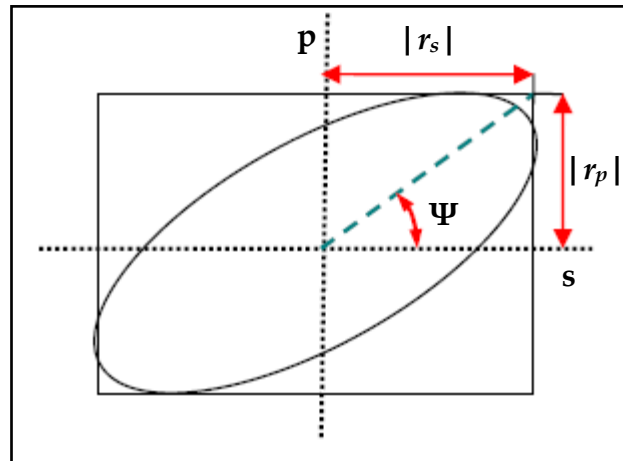
όπου  $\Psi$  είναι η ελλειψομετρική γωνία οποία προσδιορίζει τις αλλαγές στο πλάτος των συνιστωσών του ηλεκτρικού πεδίου στο παράλληλο και κάθετο επίπεδο, ενώ  $\Delta$  ονομάζεται η ελλειψομετρική γωνία η οποία προσδιορίζει την αλλαγή φάσης  $\delta_{rs}$  και  $\delta_{rp}$  των συνιστωσών s και p, αντίστοιχα και δίνεται από την Εξίσωση 7.9.

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (7.9)$$

Συνδυάζοντας τις δύο εκφράσεις με το λόγο των συντελεστών Fresnel (Εξίσωση 7.6 και 7.8) προκύπτει η Εξίσωση 7.10.

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad (7.10)$$

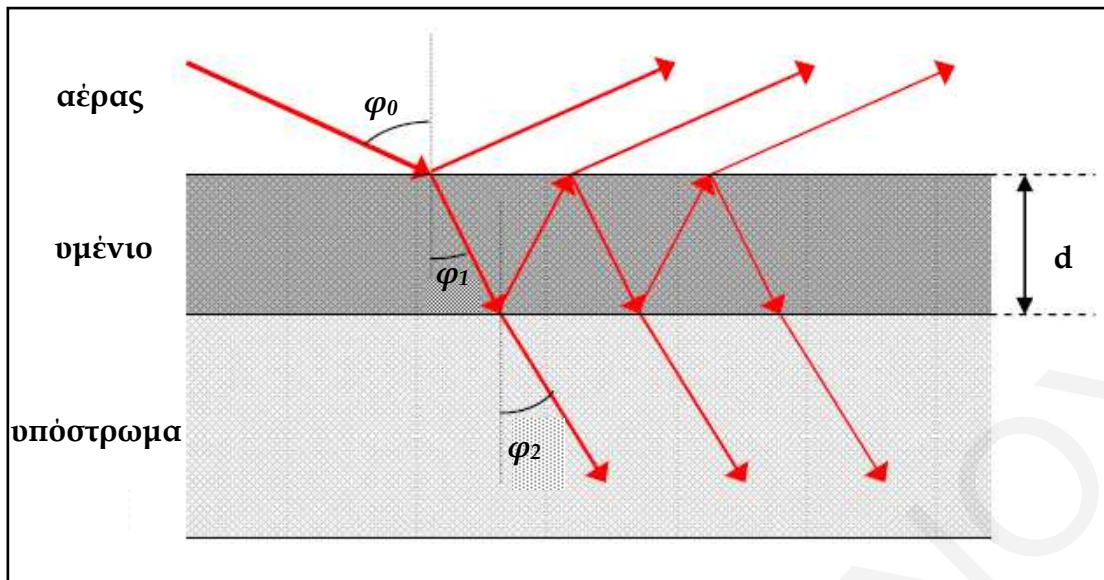
όπου  $|r_s|$  και  $|r_p|$  είναι ο λόγος του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου της ανακλώμενης προς αυτό της προσπίπτουσας δέσμης κατά τις δυο συνιστώσες s και p, αντίστοιχα. Σχηματική απεικόνιση των  $\Psi$ ,  $|r_s|$  και  $|r_p|$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.13.



Σχήμα 7.13: Σχηματική απεικόνιση της ελλειψομετρικής γωνίας  $\Psi$  και των μεγεθών  $|r_s|$  και  $|r_p|$

### 7.2.5 ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΘΛΑΣΗ ΦΩΤΟΣ ΑΠΟ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕ ΕΝΑ ΥΜΕΝΙΟ-ΜΟΝΤΕΛΟ ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ

Στην πραγματικότητα τα περισσότερα δείγματα που μελετώνται με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας είναι πιο πολύπλοκα από το παράδειγμα που δόθηκε στην προηγούμενη υποενότητα. Στη συνέχεια αναλύονται οι συντελεστές Fresnel συναρτήσει των ελλειψομετρικών γωνιών  $\Psi$  και  $\Delta$  για διάταξη ενός ομογενούς υμενίου (Σχήμα 7.14). Το υμένιο (μέσο 1) έχει πάχος  $d$  και περιβάλλεται από το υπόστρωμα (μέσο 2) και τον αέρα (μέσο 0) με σύνθετους δείκτες διάθλασης  $N_1$ ,  $N_2$  και  $N_0$ , αντίστοιχα. Ο αέρας (ο οποίος θεωρείται ότι έχει δείκτη διάθλασης ίσο με τη μονάδα και σταθερά απόσβεσης μηδέν), το υμένιο και το υπόστρωμα θεωρούνται ομογενή και ισοτροπικά. Όταν η δέσμη φώτος προσπέσει πάνω στο υμένιο, μέρος της ανακλάται και μέρος της διαθλάται. Το μέρος της ακτινοβολίας που διαθλάται, στη συνέχεια ανακλάται πάνω στη διαχωριστική επιφάνεια του υμενίου και του υποστρώματος και επίσης μέρος αυτής της ακτινοβολίας ανακλάται και διαθλάται.



Σχήμα 7.14: Σχηματική απεικόνιση της ανάκλασης και διάθλασης δέσμης φωτός από διάταξη που αποτελείται από ένα υμένιο επάνω σε υπόστρωμα άλλου υλικού

Οι συντελεστές Fresnel σε αυτή την περίπτωση δίνονται από τις Εξισώσεις 7.11-7.14.

$$r_{01p} = \frac{E_{01rp}}{E_{01p}} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad (7.11)$$

$$r_{12p} = \frac{E_{12rp}}{E_{12ip}} = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} \quad (7.12)$$

$$r_{01s} = \frac{E_{01rs}}{E_{01is}} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1} \quad (7.13)$$

$$r_{12s} = \frac{E_{12rs}}{E_{12is}} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2} \quad (7.14)$$

Οι δείκτες 01 και 12 υποδηλώνουν τη διεπιφάνεια αέρα-υμενίου και υμενίου-υποστρώματος, αντίστοιχα.

Οι γωνίες  $\varphi_0$ ,  $\varphi_1$  και  $\varphi_2$ , καθώς και οι αντίστοιχοι μιγαδικοί δείκτες διάθλασης  $N_0$ ,  $N_1$  και  $N_2$  συνδέονται μεταξύ τους με το νόμο του Snell (Εξίσωση 7.15).

$$N_0 \sin \varphi_0 = N_1 \sin \varphi_1 = N_2 \sin \varphi_2 \quad (7.15)$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Τα ολικά σύνθετα πλάτη ανάκλασης για την παράλληλη και κάθετη συνιστώσα του κύματος φωτός δίνονται από τις Εξισώσεις 7.16 και 7.17.

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta}} \quad (7.16)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta}} \quad (7.17)$$

όπου  $\beta$  είναι η αλλαγή φάσης που υφίσταται το πολλαπλά ανακλώμενο κύμα καθώς διαδίδεται μέσα στο υμένιο και δίνεται από την Εξίσωση 7.18.

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_1 \cos \varphi_1 \quad (7.18)$$

όπου  $d$  είναι το πάχος του υμενίου και  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος των συντελεστών Fresnel δίνεται από την Εξίσωση 7.19.

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (7.19)$$

Απαραίτητες συνθήκες για να ισχύουν οι πιο πάνω εξισώσεις είναι οι εξής:

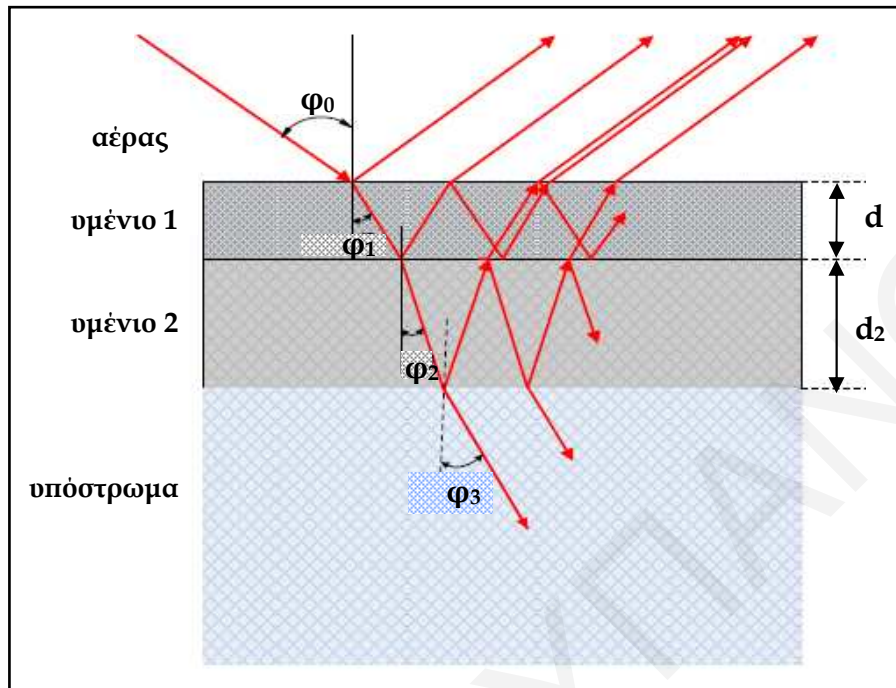
- I.** Οι διαστάσεις του υμενίου πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερες από το πάχος του, έτσι ώστε το πολλαπλά ανακλώμενο και το διαθλώμενο κύμα να αθροίζονται στο άπειρο
- II.** Οι διεπιφάνιες αέρα-υμενίου και υμενίου-υποστρώματος να είναι απόλυτα ομαλές, παράλληλες μεταξύ τους και κάθετες στο επίπεδο πρόσπτωσης.
- III.** Ο αέρας, το υμένιο και το υπόστρωμα να είναι ομογενή και ιστροπικά

### 7.2.6 ΑΝΑΚΛΑΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΘΛΑΣΗ ΦΩΤΟΣ ΑΠΟ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ-ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΡΙΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Στην περίπτωση όπου το υπό μελέτη δείγμα αποτελείται από δύο ή περισσότερα υμένια, τότε οι εξισώσεις υπολογισμού των συντελεστών Fresnel γίνονται ακόμα πιο πολύπλοκες. Στο παράδειγμα που ακολουθεί αναλύονται οι εξισώσεις υπολογισμού των

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

συντελεστών Fresnel για διάταξη που αποτελείται από δύο υμένα με πάχος  $d_1$  και  $d_2$  αντίστοιχα (Σχήμα 7.15).



Σχήμα 7.15: Σχηματική απεικόνιση της ανάκλασης και διάθλασης δέσμης φωτός από διάταξη που αποτελείται από δύο υμένα

Σε αυτή την περίπτωση οι συντελεστές Fresnel, οι οποίοι περιγράφουν την ανάκλαση του φωτός στις δύο συνιστώσες στην διεπιφάνεια αέρα-υμένιο 1, υμένιο1-υμένιο 2, και υμένιο 2-υπόστρωμα, είναι συνολικά έξι και δίνονται από τις Εξισώσεις 7.20-7.25.

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \varphi_0 - N_0 \cos \varphi_1}{N_1 \cos \varphi_0 + N_0 \cos \varphi_1} \quad (7.20)$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} \quad (7.21)$$

$$r_{23p} = \frac{N_3 \cos \varphi_2 - N_2 \cos \varphi_3}{N_3 \cos \varphi_2 + N_2 \cos \varphi_3} \quad (7.22)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \varphi_0 - N_1 \cos \varphi_1}{N_0 \cos \varphi_0 + N_1 \cos \varphi_1} \quad (7.23)$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2} \quad (7.24)$$

$$r_{23s} = \frac{N_2 \cos \varphi_2 - N_3 \cos \varphi_3}{N_2 \cos \varphi_2 + N_3 \cos \varphi_3} \quad (7.25)$$

οι δείκτες 01, 12 και 23 υποδηλώνουν τη διεπιφάνεια αέρα-υμένιο 1, υμένιο 1-υμένιο 2 και υμένιο 2-υπόστρωμα, αντίστοιχα.

Το σύνθετο πλάτος ανάκλασης δίνεται από τις Εξισώσεις 7.26 και 7.27.

$$R_p = \frac{(r_{01p} + r_{12p} e^{-2i\beta_1}) + (r_{01p} r_{12p} + e^{-2i\beta_1}) r_{23p} e^{-2i\beta_2}}{(1 + r_{01p} r_{12p} e^{-2i\beta_1}) + (r_{12p} r_{01p} e^{-2i\beta_1}) r_{23p} e^{-2i\beta_2}} \quad (7.26)$$

$$R_s = \frac{(r_{01s} + r_{12s} e^{-2i\beta_1}) + (r_{01s} r_{12s} + e^{-2i\beta_1}) r_{23s} e^{-2i\beta_2}}{(1 + r_{01s} r_{12s} e^{-2i\beta_1}) + (r_{12s} r_{01s} e^{-2i\beta_1}) r_{23s} e^{-2i\beta_2}} \quad (7.27)$$

όπου  $\beta_1$  και  $\beta_2$  οι αλλαγές φάσης που υφίσταται το πολλαπλά ανακλώμενο κύμα καθώς διαδίδεται στο πρώτο και δεύτερο υμένιο, αντίστοιχα, και οι οποίες είναι ανάλογες του πάχους των υμενίων (Εξισώσεις 7.28 και 7.29).

$$\beta_1 = 2\pi \frac{d_1}{\lambda} N_1 \cos \varphi_1 \quad (7.28)$$

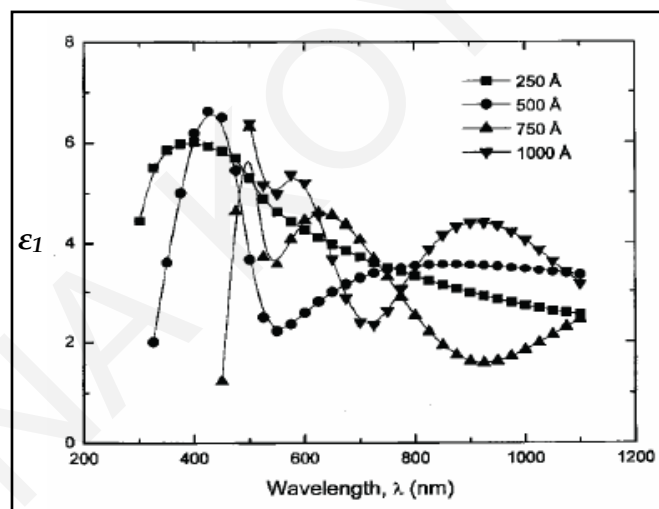
$$\beta_2 = 2\pi \frac{d_2}{\lambda} N_2 \cos \varphi_2 \quad (7.29)$$

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι για την ανάλυση των μετρήσεων που προκύπτουν από τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας για διατάξεις που αποτελούνται από μεγάλο αριθμό υμενίων με διακριτές οπτικές ιδιότητες είναι αναγκαία η μοντελοποίησή τους. Για τον οπτικό χαρακτηρισμό των υμενίων των πολυστρωματικών διατάξεων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ακολουθήθηκε το απλό μοντέλο δύο φάσεων, το οποίο περιγράφηκε προηγουμένως.

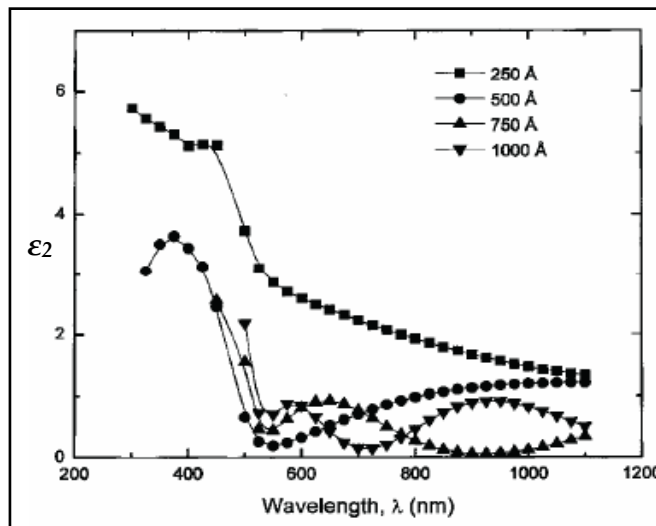
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

### 7.2.7 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΜΕΝΙΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗΣ ΕΛΛΕΙΨΟΜΕΤΡΙΑΣ

Η βιβλιογραφία είναι σχετικά φτωχή όσον αφορά τον οπτικό χαρακτηρισμό υμενίων νανοσωματιδίων PbS με χρήση φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Τα αποτελέσματα της ελλειψομετρίας στην περίπτωση τέτοιων υμενίων περιορίζονται συνήθως στον προσδιορισμό του πάχους των διατάξεων. Γι αυτό το λόγο, στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη χρήση της μεθόδου αυτής σε πολυχρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων CdS. Στο Σχήμα 7.16 και 7.17 παρουσιάζεται γράφημα του πραγματικού και το φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για πολυχρωματικές διατάξεις σωματιδίων CdS με διαφορετικό πάχος που έχουν παρασκευαστεί με πυρόλυση στοιχειακού καδμίου και θείου (Sahay et al., 2007). Όπως φαίνεται στα διαγράμματα αυτά, οι διηλεκτρικές συναρτήσεις εξαρτώνται από το πάχος της πολυχρωματικής διάταξης.



*Σχήμα 7.16:* Γραφήματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει του μήκους κύματος για πολυχρωματικές διατάξεις σωματιδίων CdS με διαφορετικό πάχος (Sahay et al., 2007)



Σχήμα 7.17: Γραφήματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει του μήκους κύματος για πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων CdS με διαφορετικό πάχος (Sahay et al., 2007)

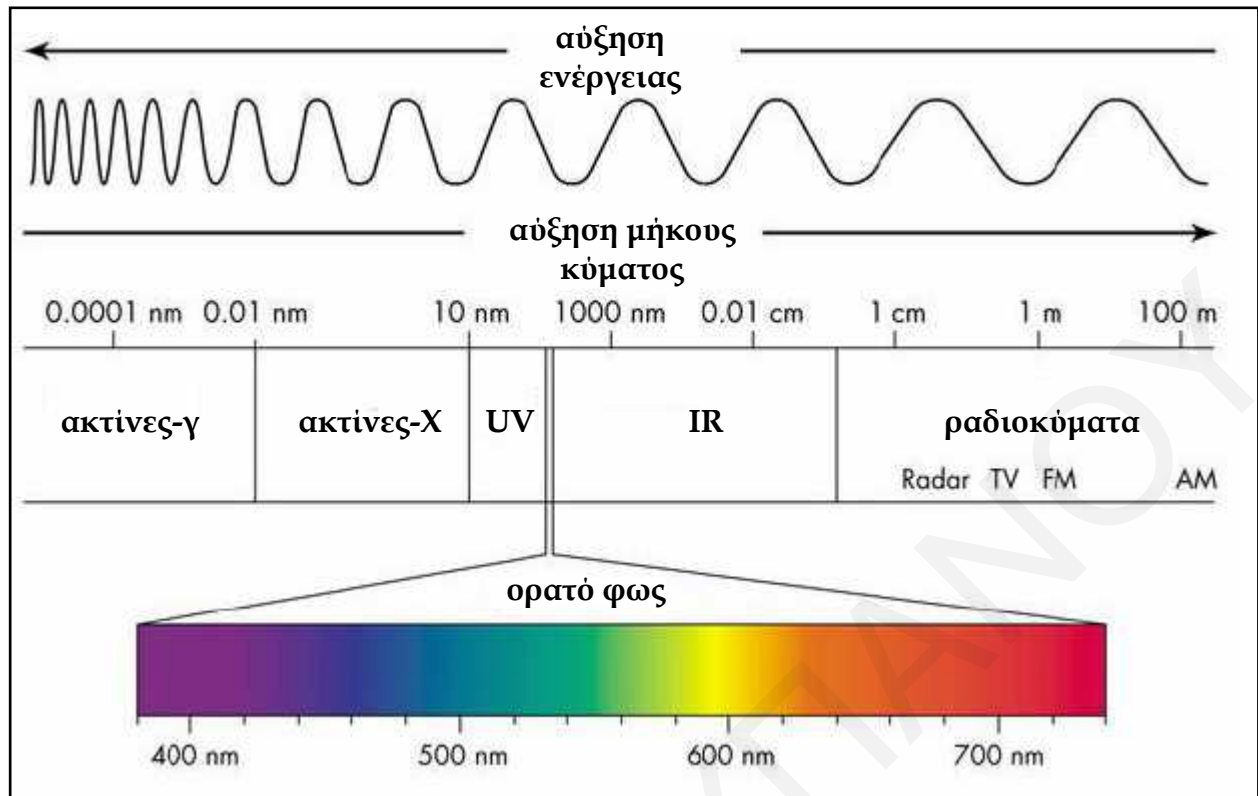
### 7.3 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΥΠΟ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ (SAXS)

Η σκέδαση ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες είναι μία από τις πιο γνωστές μεθόδους χαρακτηρισμού κolloειδών σωματιδίων, αφού από τη τεχνική αυτή μπορούν να προκύψουν πληροφορίες για το μέγεθος και το σχήμα και λεπτομέρειες για τη δομή των σωματιδίων (όπως για παράδειγμα το μέγεθος των πόρων των σωματιδίων αν αυτά είναι πορώδη). Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η τεχνική σκέδασης ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες και αναλύονται οι πληροφορίες που προκύπτουν για τα δείγματα από τη συγκεκριμένη τεχνική.

#### 7.3.1 ΑΚΤΙΝΕΣ Χ

Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος από 0.01 μέχρι 10 nm (Σχήμα 7.18). Οι ακτίνες Χ λόγω της ενέργειας που διαθέτουν (120 eV-120 keV) δεν αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των ατόμων, αλλά μόνο με τα ηλεκτρόνια.

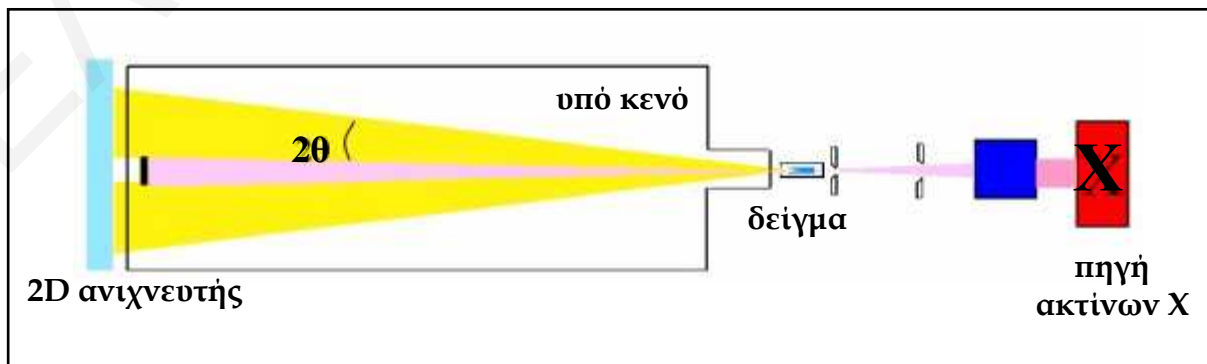




Σχήμα 7.18: Είδη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

### 7.3.2 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΥΠΟ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ

Κατά τη σκέδαση ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει στο δείγμα και η ακτινοβολία που σκεδάζεται σε μικρές γωνίες μετατρέπεται από τον ανιχνευτή σε δισδιάστατη εικόνα, η οποία προβάλλεται κάθετα στην αρχικά εκπεμπόμενη ακτινοβολία (Σχήμα 7.19). Στη δισδιάστατη εικόνα απεικονίζεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δείγματος. Τέλος, η εικόνα αυτή μετατρέπεται σε διαγράμματα της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας  $I$  συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης  $q$ .



Σχήμα 7.19: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης της τεχνικής SAXS

7.3.3 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΑΠΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Η ένταση κατά τις μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες  $I(q)$  αποτελεί συνδυασμό του παράγοντα σχήματος  $P(q)$  (form factor) και του παράγοντα δομής  $S(q)$  (structure factor) (Εξίσωση 7.30), (Feigin et al., 1987):

$$I(q) = P(q) \cdot S(q) \quad (7.30)$$

όπου  $q$  είναι το διάνυσμα σκέδασης, το οποίο δίνεται από την Εξίσωση 7.31:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (7.31)$$

όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος των ακτίνων Χ και  $\theta$  η γωνία προκύπτει από τη γωνία  $2\theta$  μεταξύ της εκπεμπόμενης δέσμης φωτός και του ανιχνευτή (Σχήμα 7.19).

Ο παράγοντας σχήματος  $P(q)$  και ο παράγοντας δομής  $S(q)$  υπολογίζονται με διαφορετικό τρόπο για συστήματα με στενή και με ευρεία κατανομή μεγεθών. Στη συνέχεια συζητούνται οι δύο αυτές συναρτήσεις σε τόσο με στενή, όσο και με ευρεία κατανομή μεγεθών.

**A. Συστήματα με στενή κατανομή μεγεθών**

Ο παράγοντας σχήματος  $P(q)$  σε συστήματα με στενή κατανομή μεγεθών, το οποίο περιέχει  $N$  σφαιρικά σωματίδια ακτίνας  $R$  δίνεται από τις παρακάτω Εξισώσεις, όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων μπορούν να αγνοηθούν.

$$P(q) = [F(q)]^2 \quad (7.32)$$

$$I(q) = N[F(q)]^2 \quad (7.33)$$

$$F(q) = 3V(\rho_1 - \rho_2) \frac{\sin(qR) - qr \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (7.34)$$

όπου  $\rho_1$  είναι η πυκνότητα ηλεκτρονίων των σωματιδίων και  $\rho_2$  αυτή του μέσου διασποράς, ενώ όπου  $V$  ο όγκος των σφαιρικών σωματιδίων ο οποίος είναι ίσος με  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ . Αν η συγκέντρωση σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη, οι αλληλεπιδράσεις

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

μεταξύ τους δεν μπορούν να αγνοηθούν και εντάσσονται στον παράγοντα δομής  $S(q)$ , ο οποίος εξαρτάται από το είδος των αλληλεπιδράσεων, πχ. Coulomb, VDW, κτλ. Τα αιωρήματα σωματιδίων PbS που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι αρκετά αραιά και έχει γίνει υπόθεση ότι  $S(q) = 1$ .

### B. Συστήματα με ευρεία κατανομή μεγεθών

Η σκέδαση σε συστήματα με ευρεία κατανομή μεγεθών και πυκνότητα σωματιδίων  $n_i = N_i/V$  (σωματίδια  $i$  με ακτίνα  $R_i$ ) δίνεται από την Εξίσωση 7.35, όπου  $\Delta e_i$  είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων σε κάθε σωματίδιο (Li, 2005):

$$I(q) = \sum_{i=1}^k n_i \Delta e_i^2 \bar{P}(q) \bar{S}(q) \quad (7.35)$$

Ο μέσος παράγοντας σχήματος  $\bar{P}(q)$  και ο μέσος παράγοντας δομής  $\bar{S}(q)$  σε αυτή την περίπτωση υπολογίζονται από τις Εξισώσεις 7.36 και 7.37, όπου  $A_i(q)$  το πλάτος της σκέδασης (scattering amplitude) των σωματιδίων  $i$  και  $\delta_{ij}$  το δέλτα του Kronecker ( $\delta_{ij} = 1$  για  $i=j$  και  $\delta_{ij} = 0$  για  $i \neq j$ ) (Li, 2005).

$$\bar{P}(q) = \frac{\sum_{i=1}^k n_i \Delta e_i^2 P_i(q)}{\sum_{i=1}^k n_i \Delta e_i^2} \quad (7.36)$$

$$\bar{S}(q) = \frac{\sum_{i,j=1}^k \sqrt{n_i n_j} A_i(q) A_j(q) [\delta_{ij} + \tilde{H}_{ij}(q)]}{\sum_{i=1}^k n_i A_i^2(q)} \quad (7.37)$$

Το  $\tilde{H}_{ij}(q)$  δίνεται από την Εξίσωση 7.38:

$$\tilde{H}_{ij}(q) = 4\pi \sqrt{n_i n_j} \int_0^\infty [g_{ij}(R) - 1] \frac{\sin(qR)}{qR} R^2 dR \quad (7.38)$$

όπου  $g_{ij}(R)$  είναι η τιμή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής μεταξύ δύο σωματιδίων  $i$  και  $j$  που βρίσκονται σε απόσταση  $R$ . Η χρήση αυτών των εξισώσεων προϋποθέτει την

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

προσέγγιση της κατανομής μεγεθών των σωματιδίων με κάποιο παραμετρικό τρόπο, ενώ πρόσθετες παράμετροι προσαρμογής προέρχονται από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής και σχετίζονται με τα δυναμικά αλληλεπίδρασης των σωματιδίων.

### 7.3.4 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΕΓΕΘΩΝ

Η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων των αιωρημάτων μπορεί να προκύψει απευθείας με προσαρμογή των δεδομένων SAXS σε κατάλληλα μοντέλα. Για συστήματα, στα οποία δεν υπάρχουν καθόλου πληροφορίες για το σχήμα και μέγεθος των σωματιδίων ή την κατανομή μεγεθών, χρησιμοποιούνται συνήθως δύο συναρτήσεις κατανομής για εξομοίωση στον υπολογιστή: η κανονική κατανομή (κατανομή Gauss) για συστήματα με συμμετρική καμπύλη κατανομής μεγεθών (Εξίσωση 7.39) και η κατανομή Schulz-Zimm για συστήματα στα οποία η καμπύλη κατανομής μεγεθών δεν είναι συμμετρική (Εξίσωση 7.40).

$$W(R_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(R_i - R_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (7.39)$$

$$W(R_i) = \frac{1}{\Gamma(m+1)} R_i^m \left(\frac{m+1}{R_N}\right)^{m+1} \exp\left(-\frac{m+1}{R_N} R_i\right) \quad (7.40)$$

όπου  $W(R_i)$  το ποσοστό των σωματιδίων με ακτίνα  $R_i$ ,  $R_0$  η μέση ακτίνα των σωματιδίων στην κατανομή Gauss,  $\sigma$  και  $m$  ( $m = 1/(R_w/R_N - 1) - 1$ ) οι παράμετροι που χαρακτηρίζουν το εύρος της κατανομής και  $\Gamma(m+1)$  η τιμή της συνάρτησης  $\Gamma(x)$  για  $x=m+1$  (Li, 2005).

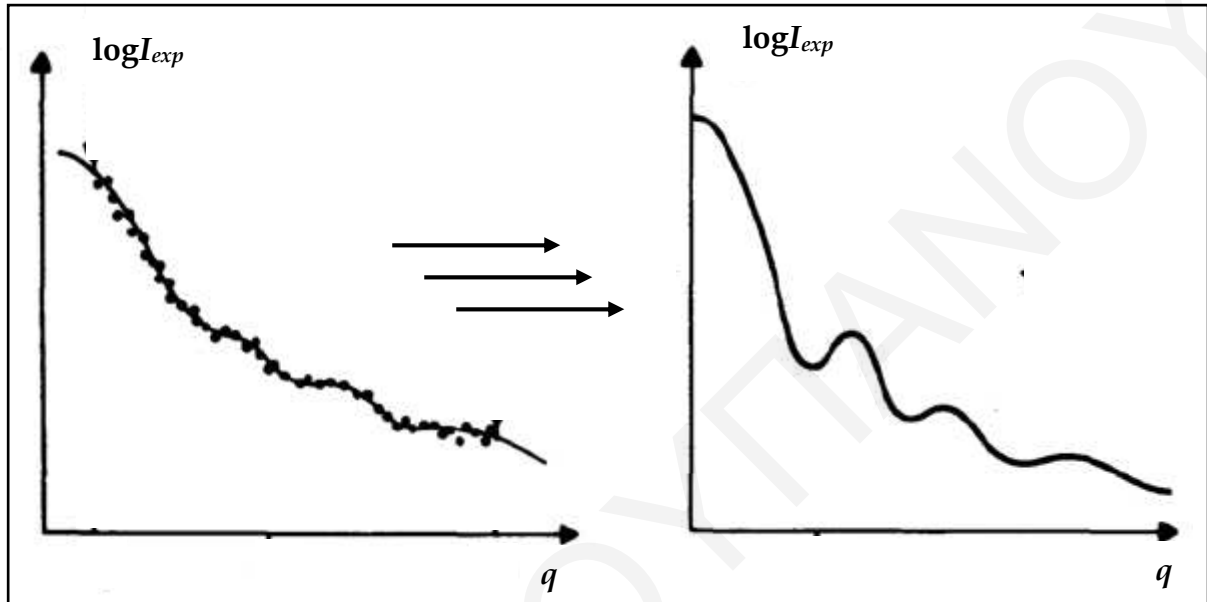
### 7.3.5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Στην συνέχεια περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο αναλύθηκαν τα πρωτογενή αποτελέσματα που λήφθηκαν από μετρήσεις SAXS από τα αιωρήματα σωματιδίων PbS που έχουν σταθεροποιηθεί με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες ή με τα βιομόρια DNA και RNA.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα κατασκευάζεται γράφημα του  $I_{\text{exp}}$  ως συνάρτηση του διανύσματος σκέδασης. Ο θόρυβος που εμφανίζεται στο γράφημα αυτό

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

απαλείφεται λαμβάνοντας υπόψη τρεις πειραματικούς παράγοντες: ( $\alpha$ ) την επίδραση του μήκους της σχισμής του οργάνου (slit length effect), ( $\beta$ ) την επίδραση του εύρους της σχισμής (slit width effect) και ( $\gamma$ ) του παράγοντα μήκους κύματος (wavelength effect). Τελικά κατασκευάζεται γράφημα του διορθωμένου  $I$  ή του  $\log I$  συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης (Glatter et al., 1982), (Σχήμα 7.20).



Σχήμα 7.20: Σχηματική απεικόνιση της μετατροπής των πειραματικών αποτελεσμάτων σε γράφημα του λογαρίθμου της έντασης συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης λαμβάνοντας υπόψη τρεις πειραματικές διορθώσεις (Glatter et al., 1982)

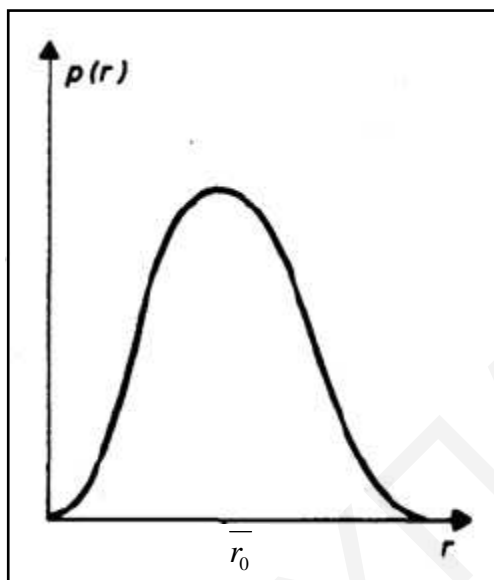
Τέλος, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 7.41 υπολογίζεται η συνάρτηση κατανομής απόστασης ζεύγους  $p(r)$  (pair-distance distribution function-PDDF), από τον έμμεσο μετασχηματισμό Fourier (Indirect Fourier Transform-IFT) της έντασης σκέδασης.

$$I(q) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (7.41)$$

Πρακτικά, σε συστήματα με στενή κατανομή μεγεθών σωματιδίων από τον παράγοντα PDDF μπορούν να ληφθούν πληροφορίες για το σχήμα και το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ σε συστήματα στα οποία η κατανομή μεγεθών των σωματιδίων είναι ευρεία ο παράγοντας αυτός δίνει πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους στα συστήματα αυτά. Στη συνέχεια η συνάρτηση αυτή ανάγεται στην συνάρτηση κατανομής απόστασης ηλεκτρονίων  $\rho(r)$  (electron density distribution-EDD), η οποία αντιστοιχεί στον αριθμό

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

των ηλεκτρονίων που παρατηρείται σε ένα σωματίδιο ανά μονάδα όγκου στην απόσταση  $r$ . Τέλος, κατασκευάζεται διαγράμμα της συνάρτησης  $\rho(r)$  συναρτήσει της απόστασης  $r$  (Σχήμα 7.21). Το μέγιστο στο γράφημα αυτό αντιστοιχεί στη μέση ακτίνα των σωματιδίων του υπό μελέτη συστήματος.



Σχήμα 7.21: Γράφημα της συνάρτησης  $\rho(r)$  συναρτήσει της απόστασης ( $r$ ) (Glatter et al., 1982)

### 7.4 ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗ

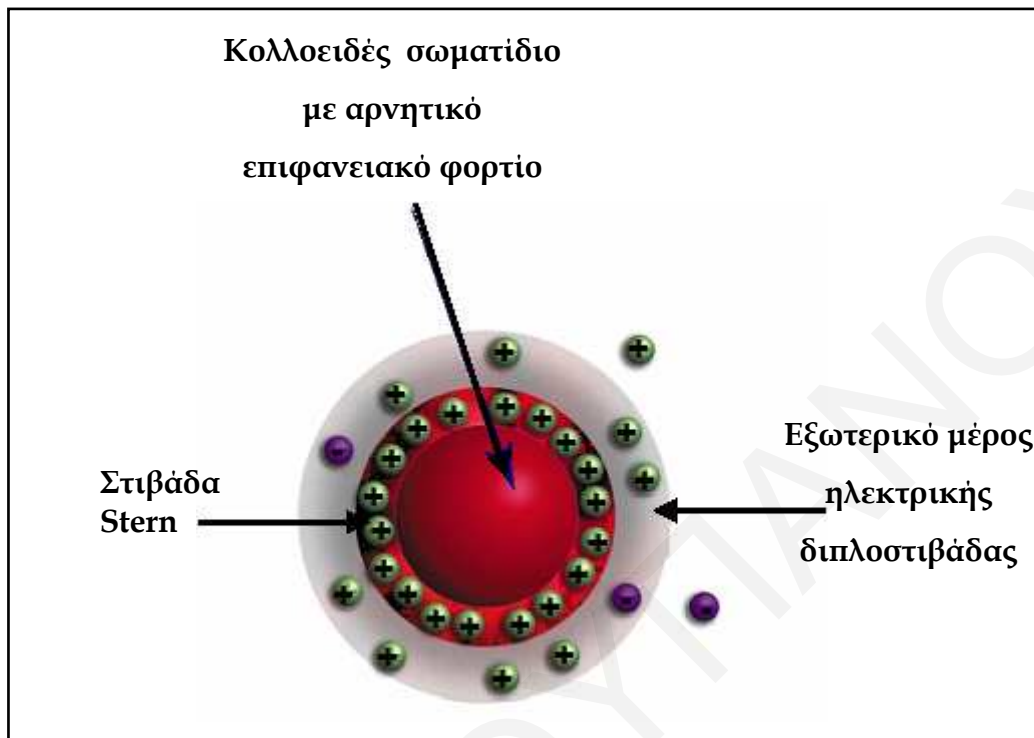
Σε αυτή την ενότητα γίνεται αναφορά στις ηλεκτρικές ιδιότητες των κολλοειδών σωματιδίων των αιρωμάτων. Αυτές είναι το επιφανειακό τους φορτίο, η ηλεκτρική διπλοστιβάδα, η διάχυτη στιβάδα και το ζ-δυναμικό. Στη συνέχεια περιγράφεται η τεχνική της ηλεκτροφόρησης και συζητούνται οι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροφορητική κινητικότητα των σωματιδίων.

#### 7.4.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ- ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΙΒΑΔΑ

Τα σωματίδια σουλφιδίων ή οξειδίων των μετάλλων αποκτούν αρνητικό δυναμικό λόγω της φύσης της επιφάνειάς τους, που περιέχει για παράδειγμα ατέλειες, προσροφημένα υδροξύλια κτλ. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των περισσότερων σουλφιδίων το σημείο μηδενικού φορτίου βρίσκεται σε πολύ χαμηλές τιμές pH (βλέπε Κεφάλαιο III). Όταν τα σωματίδια αυτά είναι διεσπαρμένα σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη, τότε γύρω από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των σωματιδίων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

συγκεντρώνονται κατιόντα του ηλεκτρολύτη, δημιουργώντας ηλεκτρική διπλοστιβάδα (Σχήμα 7.22).

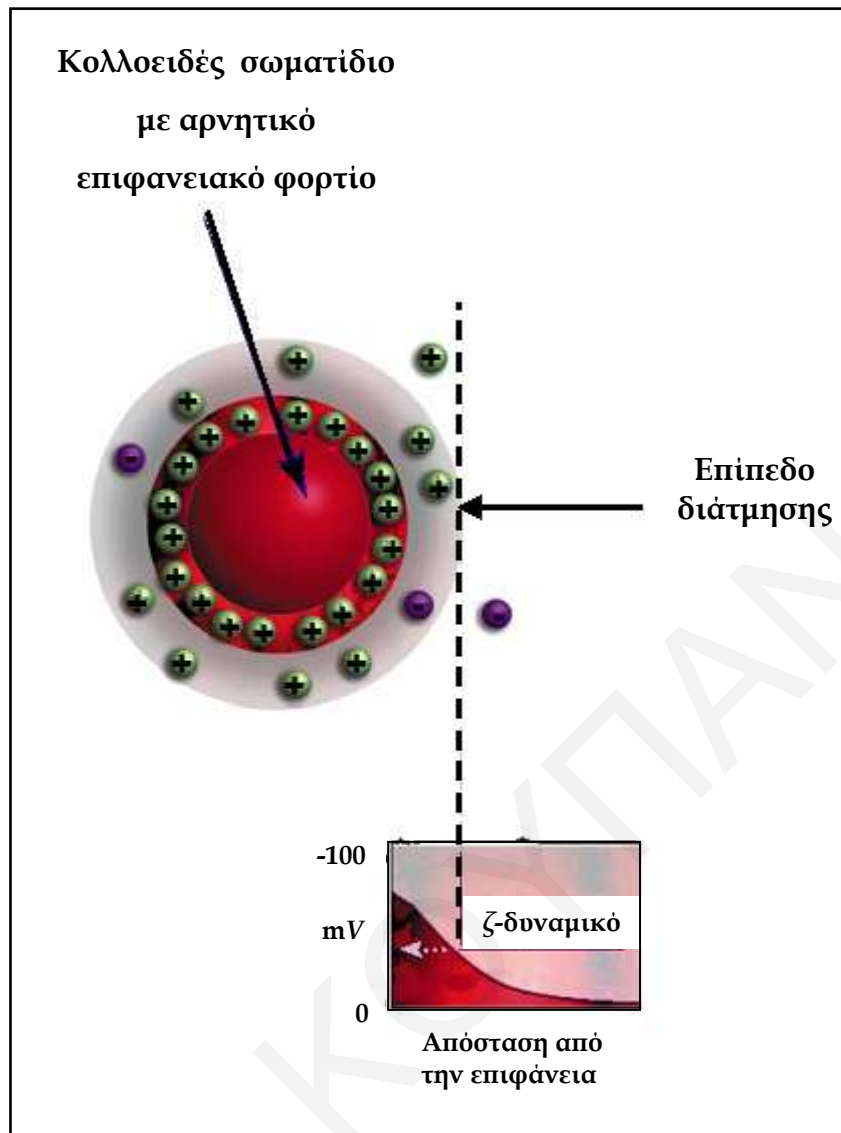


Σχήμα 7.22: Ηλεκτρική διπλοστιβάδα γύρω από την επιφάνεια αρνητικά φορτισμένου κολλοειδούς σωματιδίου

Το εσωτερικό μέρος της διπλοστιβάδας είναι γνωστό σαν *στιβάδα Stern*. Τα κατιόντα εκεί αλληλεπιδρούν ισχυρά με την αντίθετα φορτισμένη επιφάνεια. Αντίθετα, στο εξωτερικό μέρος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σταδιακά μειώνεται η συγκέντρωση των κατιόντων γύρω από την επιφάνεια του σωματιδίου (Σχήμα 7.22).

### 7.4.2 ΔΙΑΧΥΤΗ ΔΙΠΛΟΣΤΙΒΑΔΑ-ζ ΔΥΝΑΜΙΚΟ

Τα κολλοειδή σωματίδια κινούνται στο μέσο διασποράς με κίνηση zig-zag, γνωστή ως κίνηση Brown, που οφείλεται στις συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων και των μορίων του διαλύτη. Κατά την κίνηση αυτή τα κολλοειδή σωματίδια συμπαρασύρουν κατιόντα και μόρια του διαλύτη (Σχήμα 7.23).



Σχήμα 7.23: Σχηματική απεικόνιση του επιπέδου διάτμησης και ο ορισμός του ζ-δυναμικού

Η εξωτερική στιβάδα με τα κατιόντα και μόρια του διαλύτη, η οποία ακολουθεί το σωματίδιο κατά την κίνησή του ονομάζεται *διάχυτη διπλοστιβάδα* και το σημείο όπου παρατηρείται διαχωρισμός της διπλοστιβάδας αυτής από το υπόλοιπο διάλυμα του ηλεκτρολύτη είναι γνωστό ως επιφάνεια διάτμησης. Η ακριβής απόσταση του επιπέδου διάτμησης από την επιφάνεια του σωματιδίου δεν είναι στις περισσότερες περιπτώσεις γνωστή, αν και πιστεύεται ότι είναι λίγο μεγαλύτερη από αυτή της στιβάδας Stern και ότι στο επίπεδο αυτό παρατηρείται απότομη αλλαγή του ιξώδους του διαλύματος. Το ηλεκτρικό δυναμικό της επιφάνειας διάτμησης ορίζεται ως *δυναμικό ζήτα* των σωματιδίων (Σχήμα 7.23). Το μέγεθος του ζ-δυναμικού καθορίζει τη σταθερότητα των κολλοειδών σωματιδίων, αφού σωματίδια με μεγάλο αρνητικό ή θετικό ζ-δυναμικό



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

απωθούνται ισχυρά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να παραμένουν σε αιώρημα στο μέσο διασποράς.

### 7.4.3 ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗ

Κατά την ηλεκτροφόρηση μελετάται η κίνηση των κολλοειδών σωματιδίων μέσα σε ένα υγρό υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Από τις μετρήσεις ηλεκτροφόρησης μπορούν να υπολογιστούν η ηλεκτροφορητική ταχύτητα  $v_e$  (m/s) και ηλεκτροφορητική κινητικότητα  $u_e$  (m<sup>2</sup>/V.s). Η κινητικότητα είναι θετική αν τα σωματίδια κινηθούν προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο και, αντίθετα, αρνητική αν τα σωματίδια κινηθούν προς το θετικό ηλεκτρόδιο.

Όταν το γινόμενο  $\kappa R$  του αντίστροφου μήκους Debye ( $\kappa$ ) (Εξίσωση 7.42, όπου  $e$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $z_i$  και  $n_i$  το φορτίο και η συγκέντρωση των ιόντων  $i$  σε διάλυμα που περιέχει  $N$  είδη ιόντων,  $\epsilon_{rs}$  και  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του μέσου και του κενού,  $k$  η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία) και της ακτίνας του σωματιδίου ( $R$ ) είναι πολύ μεγαλύτερο της μονάδας ( $\kappa R \gg 1$ ), τότε η ηλεκτροφορητική ταχύτητα και κινητικότητα μπορούν να υπολογιστούν από τις Εξισώσεις 7.43 και 7.44 (Hiemenz et al., 1997):

$$\kappa = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N e^2 z_i^2 n_i}{\epsilon_{rs} \epsilon_0 k T} \right]^{1/2} \quad (7.42)$$

$$v_e = \frac{\epsilon_{rs} \epsilon_0 \zeta}{\eta} E \quad (7.43)$$

$$u_e = \frac{\epsilon_{rs} \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (7.44)$$

όπου  $\zeta$  το ζ-δυναμικό,  $\eta$  το ιξώδες του διαλύματος και  $E$  το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η Εξίσωση 7.44 είναι γνωστή ως Εξίσωση Helmholtz-Smoluchowski και δείχνει ότι η ηλεκτροφορητική κινητικότητα ενός μη αγώγιμου σωματιδίου με  $\kappa R \gg 1$  είναι ανεξάρτητη του μεγέθους και του σχήματός του για συγκεκριμένο ζ-δυναμικό.

Στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα είναι χαμηλή και το μέγεθος των σωματιδίων μικρό, έτσι ώστε  $\kappa R < 1$ , και σε κατάσταση ισοταχούς κίνησης (όπου η ηλεκτρική δύναμη είναι ίση με τη δύναμη τριβής), τότε ισχύει:

$$q_e E = 6\pi\eta v_e R \quad (7.45)$$

όπου  $q_e$  το φορτίο των σωματιδίων,  $v_e$  η ηλεκτροφορητική ταχύτητα και  $R$  η ακτίνα των σωματιδίων. Με αντικατάσταση της ταχύτητας  $v_e$  και του φορτίου  $q_e$  στην Εξίσωση 7.45 μέσω των Εξισώσεων 7.46 και 7.47, προκύπτει η Εξίσωση 7.48 γνωστή και ως Εξίσωση Hückel, για την ηλεκτροφορητική κινητικότητα σε αυτές τις συνθήκες ( $\kappa R < 1$ ).

$$\zeta = \frac{q_e}{4\pi\epsilon_{rs}\epsilon_0 R(1+\kappa R)} \quad (7.46)$$

$$v_e = u_e E \quad (7.47)$$

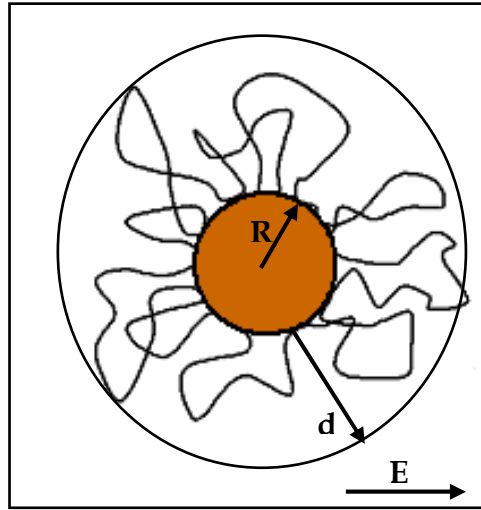
$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\zeta \epsilon_{rs} \epsilon_0}{\eta} \quad (7.48)$$

Κατά την Εξίσωση 7.48 η ηλεκτροφορητική κινητικότητα των σωματιδίων σε συνθήκες όπου  $\kappa R < 1$  εξαρτάται από το ζ-δυναμικό των σωματιδίων (και επομένως από το φορτίο και το μέγεθός τους) και από το ιξώδες του διαλύματος (Delgado et al., 2007, Παναγιώτου, 1995).

Για ενδιάμεσες ακτίνες σωματιδίων ή συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη όπου  $\kappa R \approx 1$  η κινητικότητα των σωματιδίων γίνεται πολύπλοκη συνάρτηση της ιοντικής ισχύος και του μεγέθους τους.

#### 7.4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΣΤΡΩΜΑ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα σωματιδίων με ακτίνα  $R$  που περιβάλλονται από αλυσίδες πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$  (και επομένως με ολικό μέγεθος σωματιδίου  $b = R+d$ ) και κινούνται σε υγρό μέσο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου  $E$  (Σχήμα 7.24) περιγράφεται από την Εξίσωση 7.49 (Ohshima et al., 1994).



Σχήμα 7.24: Σωματίδιο με ακτίνα  $R$  περιβαλλόμενο από αλυσίδες πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$ . Το ολικό μέγεθος του σωματιδίου ορίζεται ως  $b$  ( $b=R+d$ )

$$u_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{n} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{DON} / \lambda}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda} f\left(\frac{d}{a}\right) + \frac{\rho_{fix}}{n \lambda^2} \quad (7.49)$$

όπου  $\psi_{DON}$  το δυναμικό Donnan στο στρώμα του πολυηλεκτρολύτη (δηλαδή η διαφορά δυναμικού μεταξύ της προσροφημένης ζώνης του πολυηλεκτρολύτη και του εξωτερικού μέσου), το οποίο δίνεται από την Εξίσωση 7.50, τα  $f\left(\frac{d}{a}\right)$  και  $\kappa_m$  δίνονται από τις Εξισώσεις 7.51 και 7.52 αντίστοιχα,  $\psi_0$  το δυναμικό στο σημείο  $r=b$  και  $\rho_{fix}$  η πυκνότητα φορτίου των σταθερών φορτίων του πολυηλεκτρολύτη και  $\lambda = (\gamma/\eta)^{1/2}$ , όπου  $\gamma$  ο συντελεστής ενεργότητας.

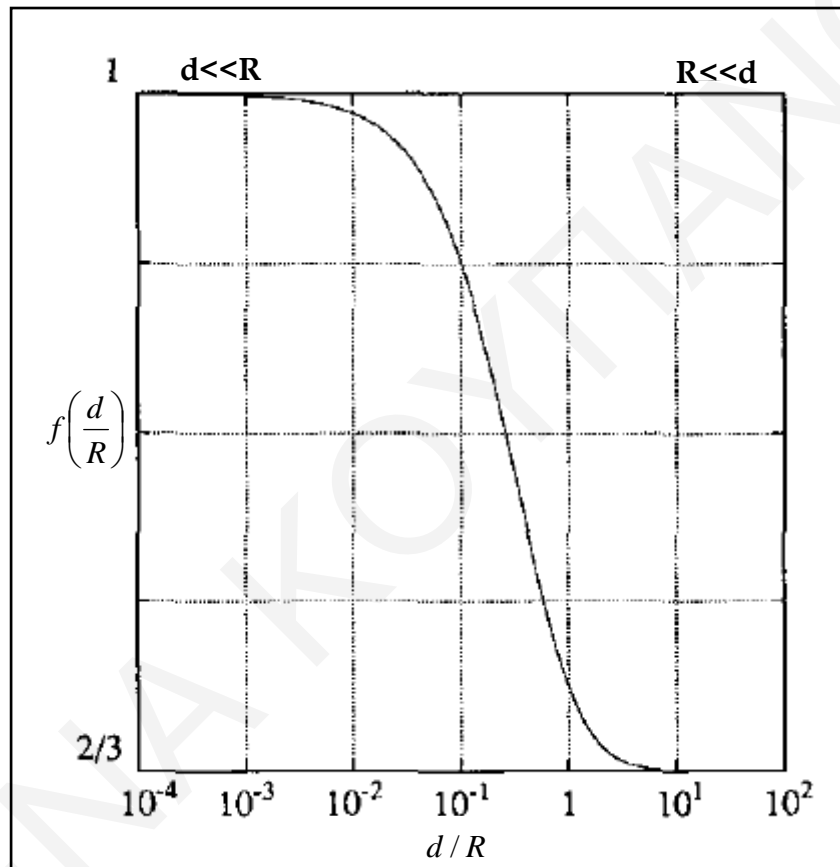
$$\psi_{DON} = \frac{kT}{ze} \ln \left[ \frac{\rho_{fix}}{2ze n^\infty} + \left\{ \left( \frac{\rho_{fix}}{2ze n^\infty} \right)^2 + 1 \right\}^{1/2} \right] \quad (7.50)$$

$$f\left(\frac{d}{R}\right) = \frac{2}{3} \left[ 1 + \frac{1}{2(1+d/R)^3} \right] \quad (7.51)$$

$$\kappa_m = \kappa \left[ 1 + \left( \frac{\rho_{fix}}{2ze n^\infty} \right)^2 \right]^{1/4} \quad (7.52)$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Στο Σχήμα 7.25 παρουσιάζεται διάγραμμα του  $f\left(\frac{d}{R}\right)$  συναρτήσει του  $\frac{d}{R}$ . Όταν το μέγεθος  $\frac{d}{R}$  είναι πολύ μικρό ( $d \ll R$  και έτσι  $f\left(\frac{d}{R}\right) \approx 1$ ), τότε το στρώμα του πολυηλεκτρολύτη θεωρείται επίπεδο. Αντίθετα, όταν  $d \gg R$  (με αποτέλεσμα  $f\left(\frac{d}{R}\right) \approx \frac{2}{3}$ ), τότε το σωματίδιο συμπεριφέρεται σαν σφαιρικός πολυηλεκτρολύτης, χωρίς πυρήνα σωματιδίου (Ohshima et al., 1994).

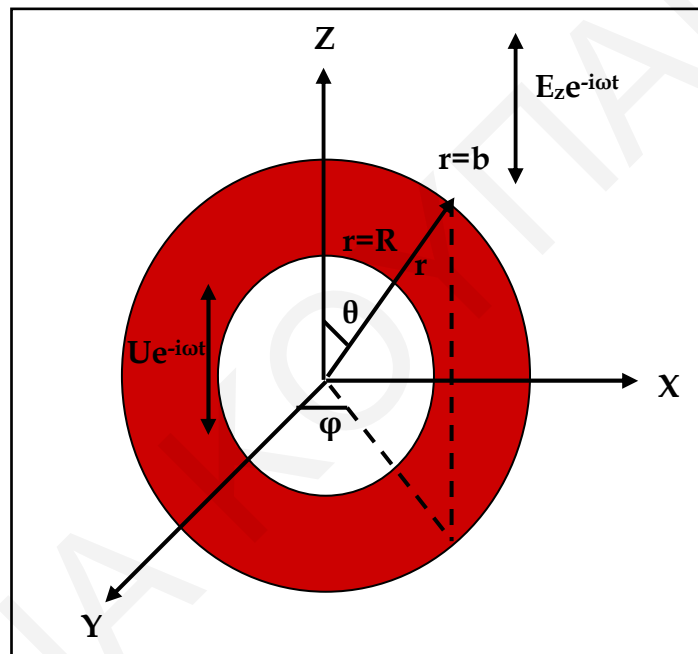


Σχήμα 7.25: Διάγραμμα του  $f\left(\frac{d}{R}\right)$  συναρτήσει του  $\frac{d}{R}$  για σωματίδιο με ακτίνα  $R$  που περιβάλλεται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$

7.4.5 ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΣΤΡΩΜΑ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα σωματιδίου που περιβάλλεται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$  (επομένως ολικό μέγεθος σωματιδίου  $b = R+d$ ) υπό την επίδραση εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, γίνεται μιγαδικός αριθμός και συνίσταται από πραγματικό ( $u_R$ ) και φανταστικό μέρος ( $u_I$ ) (Εξίσωση 7.53).

$$u = u_R + iu_I \quad (7.53)$$



Σχήμα 7.26: Σωματίδιο που περιβάλλεται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη με πάχος  $d$  (επομένως ολικό μέγεθος σωματιδίου  $b = R+d$ ) υπό την επίδραση εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου

Το μέγεθος της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας σε αυτή την περίπτωση δίνεται από την Εξίσωση 7.54 (Lou et al., 2005, Min et al., 2006):

$$u_e = \sqrt{u_R^2 + u_I^2} e^{i\Theta} \quad (7.54)$$

όπου  $\Theta$  η γωνία φάσης, η οποία δίνεται από την Εξίσωση 7.55 και αποδίδει την υστέρηση μεταξύ της ταχύτητας του σωματιδίου και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Όταν η γωνία φάσης είναι θετική, τότε η ταχύτητα και το εφαρμοζόμενο πεδίο έχουν την ίδια φορά, ενώ όταν η γωνία φάσης είναι αρνητική, τότε έχουν αντίθετη φορά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

$$\Theta = \tan^{-1}(u_I / u_R) \quad (7.55)$$

Για εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο στην κατεύθυνση  $z$  (Εξίσωση 7.56) η ηλεκτροφορητική ταχύτητα δίνεται από την Εξίσωση 7.57:

$$E = E_z e^{-i\omega t} \quad (7.56)$$

$$v = \sqrt{u_R^2 + u_I^2} E_z e^{-i(\omega t - \Theta)} \quad (7.57)$$

Τα πειράματα εναλλασσόμενου ρεύματος παρέχουν το μέτρο  $\sqrt{u_R^2 + u_I^2}$  της κινητικότητας και τη γωνία φάσης  $\Theta$ , από τα οποία προκύπτουν οι δύο συνιστώσες  $u_R$  και  $u_I$  ως συναρτήσεις της συχνότητας. Στη συνέχεια απαιτούνται εξειδικευμένα μοντέλα για τη σύνδεση των συναρτήσεων  $u_R(\omega)$  και  $u_I(\omega)$  με τη δομή και το ηλεκτρικό δυναμικό των σωματιδίων. Τα μοντέλα αυτά περιέχουν συχνά πολλές παραμέτρους (π.χ. αν τα σωματίδια περιβάλλονται από στρώμα πολυηλεκτρολύτη) και γι' αυτό είναι πολύ χρήσιμη η σύζευξη αυτής της μεθόδου με άλλες που δίνουν δομικά χαρακτηριστικά, όπως είναι για παράδειγμα οι μετρήσεις SAXS.

### 7.4.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Στη συνέχεια περιγράφεται ο τρόπος με τον οποίο αναλύθηκαν οι μετρήσεις που λήφθηκαν από μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας με χρήση εναλλασσόμενου ηλεκτρικού ρεύματος για αιωρήματα σωματιδίων PbS που έχουν σταθεροποιηθεί με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες ή με τα βιομόρια DNA και RNA (Ahualli et al., 2009).

Η δυναμική ηλεκτροφορητική κινητικότητα λαμβάνεται από την Εξίσωση 7.58 κατά την οποία ισχύει:

$$u_e = \frac{2h(b)}{b} \frac{1}{1 + \varphi(\Delta\rho / \rho_m)} \quad (7.58)$$

όπου  $\Delta\rho$  η διαφορά πυκνότητας φορτίου μεταξύ του σωματιδίου ( $\rho_c$ ) και του διαλύματος ( $\rho_m$ ). Η συνάρτηση  $h(b)$  προκύπτει από την αριθμητική λύση των υδροδυναμικών εξισώσεων του συστήματος και η συνάρτηση  $\varphi(r)$  αφορά το χημικό δυναμικό των σωματιδίων. Τόσο η  $h(b)$ , όσο και η  $\varphi(r)$  είναι μιγαδικές συναρτήσεις της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου. Η Εξίσωση 7.58 λαμβάνει υπόψη της τη δομή του

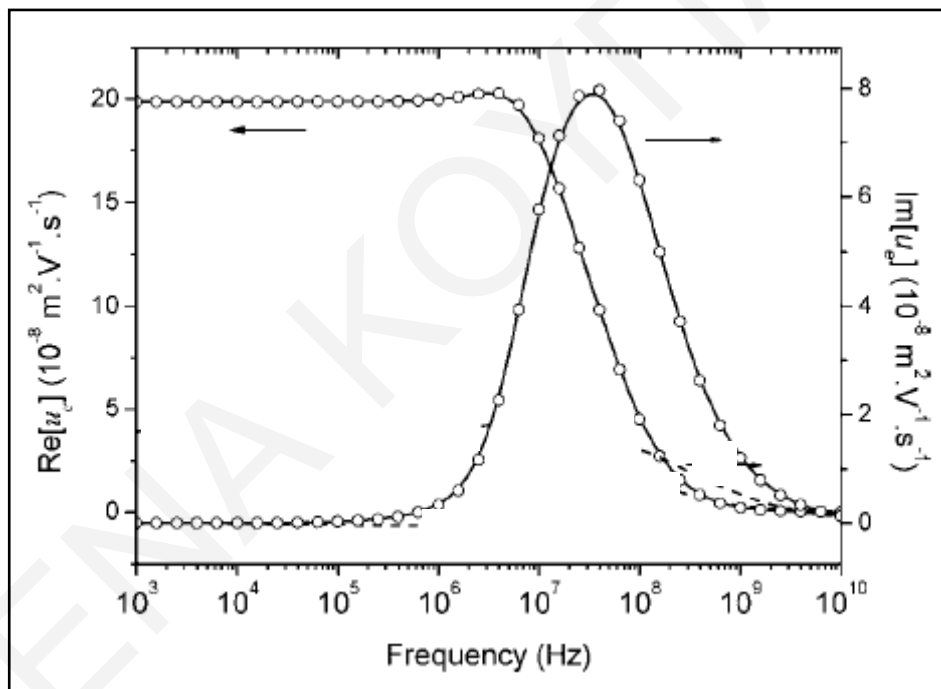
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

σωματιδίου μέσα από τις συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την πλήρη λύση των διαφορικών εξισώσεων. Για παράδειγμα, στην επιφάνεια των σωματιδίων PbS υπάρχουν συνοριακές συνθήκες:

$$\varepsilon_m \varepsilon_0 \left. \frac{d\psi^{(0)}}{dr} \right|_{r=R} = \frac{Q_c}{4\pi R^2}, \quad h(R) = 0, \quad \left. \frac{dh}{dr} \right|_{r=R} = 0, \quad \left. \frac{d\phi_j}{dr} \right|_{r=R} = 0$$

όπου  $\psi^{(0)}(r)$  το στατικό ηλεκτρικό δυναμικό και  $\phi_j(r)$  το ηλεκτροχημικό δυναμικό του ιόντος  $j$ . Για να αξιοποιηθούν αυτές οι συνοριακές συνθήκες πρέπει να είναι γνωστό το μέγεθος του φορτίου  $Q_c$  της επιφάνειας του σωματιδίου.

Στο Σχήμα 7.27 παρουσιάζεται παράδειγμα αυτής της ανάλυσης για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας συναρτήσει της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου για «μαλακά» σωματίδια (soft particles) (Ahualli et al., 2009).



**Σχήμα 7.27:** Γράφημα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας συναρτήσει της συχνότητας για «μαλακά» σωματίδια (soft particles). Για αυτή την ανάλυση το φορτίο τέθηκε ίσο με  $1 \times 10^{15}$  C, η ακτίνα των σωματιδίων και το πάχος του εξωτερικού τους περιβλήματος ίσα με 100 nm και 50 nm αντιστοίχα, η ιοντική ισχύς 1 mM (KCl) και το κλάσμα όγκου των σωματιδίων ίσο με  $\phi = 0.01$  (Ahualli et al., 2009)

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

---

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες, τα χημικά και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των διαλυμάτων των νανοσωματιδίων και των υμενίων τους, καθώς και για το χαρακτηρισμό τους.

#### 8.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων των ημιαγωγών έγινε με τη στοιχειομετρική αντίδραση:



Η σταθεροποίηση των αιωρημάτων των νανοσωματιδίων έγινε με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες, με DNA, RNA, είτε, τέλος, χρησιμοποιώντας σταθεροποιητές με μικρό μοριακό βάρος. Σε κάθε περίπτωση, η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν διαφορετική και περιγράφεται στη συνέχεια.

##### 8.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Οι πολυηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την περίπτωση ήταν η πολύ αιθυλενιμίνη (PEI), η υδροχλωρική πολυαλλυλαμίνη (PAH), το χλωριούχο πολυδιαλυδιμεθυλαμμώνιο (PDDA), καθώς και συμπολυμερή του DDAC (στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται λεπτομέρειες για τα συμπολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί). Η συνήθης πειραματική διαδικασία ήταν η εξής: Σε δοκιμαστικούς σωλήνες όγκου 15 ml τοποθετήθηκαν αρχικά 5 ml διαλύματος κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη συγκέντρωσης από 0.0025% μέχρι 0.3%. Στη συνέχεια, γινόταν προσθήκη 2.5 ml διαλύματος του πρόδρομου άλατος του μολύβδου ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ή  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) σε συγκεντρώσεις που



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

κυμαίνονταν από 0.0625 mM μέχρι και 2.5 mM. Τέλος γινόταν προσθήκη 2.5 ml διαλύματος Na<sub>2</sub>S συγκέντρωσης ίσης με εκείνη του Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ή του Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Τα μίγματα αφήνονταν σε ηρεμία για εικοσιτέσσερις περίπου ώρες και στη συνέχεια καταγράφονταν παρατηρήσεις σχετικά με το αν σχηματιζόταν ή όχι ιζήμα ή θόλωμα στο σύστημα. Στα διαυγή συστήματα που ήταν απαλλαγμένα από ιζήματα λαμβάνονταν φάσματα απορρόφησης UV-Vis. Από τα αποτελέσματα κατασκευάστηκαν χάρτες σταθεροποίησης των σωματιδίων παρουσία των συγκεκριμένων σταθεροποιητών και σε όλα τα σταθερά συστήματα υπολογίστηκε προσεγγιστικά το οπτικό ενεργειακό χάσμα και η ακτίνα των σωματιδίων με τροποποίηση των φασμάτων υπεριώδους ορατού που είχαν ληφθεί από κάθε σύστημα (βλέπε Κεφάλαιο IX και XI).

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων PbS χρησιμοποιώντας κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες ως σταθεροποιητές είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (καθαρότητα 99+%, Aldrich)
- ✓ Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (καθαρότητα 99%, PRS Panreac)
- ✓ Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (καθαρότητα 99.99+%, Aldrich)
- ✓ PEI, MW 60 000 (50% wt περιεκτικότητα σε νερό, Acros Organics)
- ✓ PAM, MW 56 000 (Aldrich)
- ✓ PDDA, μεσαίο μοριακό βάρος (20% wt περιεκτικότητα σε νερό, Aldrich)

Όλα τα χημικά χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν, χωρίς περαιτέρω διεργασίες καθαρισμού.

Εκτός από το PDDA, χρησιμοποιήθηκαν επίσης τυχαία συμπολυμέρη του μονομερούς DDAC με το μονομερές NMVA (βλέπε Κεφάλαιο VI). Τα συμπολυμέρη αυτά παρασκευάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή Dr. André Laschewsky από το Ινστιτούτο Fraunhofer für Angewandte Polymerforschung στο Golm της Γερμανίας. Η εκατοστιαία σύστασή τους σε mole DDAC παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.1.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**Πίνακας 8.1:** Τυχαία συμπολυμερή DDAC που έχουν χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητές για τα σωματίδια PbS. Με  $x$  συμβολίζεται η εκατοστιαία αναλογία του μονομερούς DDAC

A/A	ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ
1.	$x=14\%$
2.	$x=25\%$
3.	$x=33\%$
4.	$x=53\%$
5.	$x=65\%$
6.	$x=79\%$
7.	$x=89\%$

### 8.1.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ DNA ΚΑΙ RNA

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων θειούχου μολύβδου παρουσία DNA ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία (δηλαδή ανάμειξη ισομοριακών διαλυμάτων  $Pb(NO_3)_2$  και  $Na_2S$  με όγκο 2.5 ml) διαφόρων συγκεντρώσεων παρουσία 5 ml DNA (Deoxyribonucleic acid άλας νατρίου, υψηλού βαθμού πολυμερισμού από θυρεοειδή μοσχαριού, Sigma-Aldrich) με συγκέντρωση η οποία κυμαινόταν από 0.0134 ως 0.268  $mg \cdot ml^{-1}$ . Και σε αυτή την περίπτωση, σε όλα τα σταθερά συστήματα λήφθηκαν φάσματα απορρόφησης UV-Vis, για να μελετηθεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων.

Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των σωματιδίων PbS παρουσία RNA (ribonucleic acid από ζύμη *tortula*, Sigma-Aldrich). Σε αυτή την περίπτωση η συγκέντρωση του RNA κυμαινόταν από 0.005 μέχρι 0.1  $mg \cdot ml^{-1}$ .

### 8.1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΜΟΡΙΩΝ ΜΙΚΡΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Ως σταθεροποιητές, εκτός από τους κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες και τα βιομόρια DNA και RNA, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω μόρια μικρού μοριακού βάρους:

- ✓ Μερκαπτοοξικό οξύ (MAA, καθαρότητα 98%, Acros organics)
- ✓ 3-Μερκαπτοπροπionικό οξύ (3-MPA, καθαρότητα 99+%, Aldrich)
- ✓ Πενικυλαμίνη (penicylamine) (καθαρότητα 99+%, Acros organics)
- ✓ 4-αμινο σαλικυλικό οξύ (καθαρότητα 99%, Acros organics)
- ✓ Θειαμίνη (thiamine hydrochloride, καθαρότητα  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

✓ Λιποϊκό οξύ (lipoic acid, καθαρότητα 99%, Sigma)

Κατά τη χρήση αυτών των μορίων η σταθεροποίηση των σωματιδίων μελετήθηκε ως συνάρτηση του pH του διαλύματος του σταθεροποιητή και των συγκεντρώσεων των μορίων-σταθεροποιητών και των πρόδρομων ενώσεων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$ . Η πορεία που ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη: Σε δοκιμαστικούς σωλήνες όγκου 15 ml τοποθετήθηκαν αρχικά 5 ml διαλύματος του υπό μελέτη σταθεροποιητή (οι συγκεντρώσεις σε κάθε περίπτωση αναγράφονται σε πίνακες στο Κεφάλαιο XIII). Αφού ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος στα επιθυμητά επίπεδα προστέθηκαν 2.5 ml διαλύματος  $Na_2S$  και στη συνέχεια 2.5 ml διαλύματος  $Pb(NO_3)_2$  ίσης συγκέντρωσης (στην περίπτωση όπου οι συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων  $Pb(NO_3)_2$  και  $Na_2S$  ήταν διαφορετικές, καταγράφεται στους σχετικούς πίνακες στο Κεφάλαιο XIII). Εξαιρέση αποτελεί η σύνθεση νανοσωματιδίων  $PbS$  παρουσία των μορίων 3-MPA και θειαμίνης. Στην περίπτωση του μορίου 3-MPA, σε 5 ml διαλύματος  $Na_2S$  διαφόρων συγκεντρώσεων προστίθετο ποσότητα 3-MPA (έτσι ώστε η τελική του συγκέντρωση στο διάλυμα κυμαινόταν από 0.057 μέχρι 0.229 mM) ή ποσότητα θειαμίνης (με τελική συγκέντρωση στο διάλυμα 0.06-0.15 M), και αφού ρυθμιζόταν το pH του διαλύματος στα επιθυμητά επίπεδα, στη συνέχεια γινόταν προσθήκη στο μίγμα 5 ml διαλύματος  $Pb(NO_3)_2$  (οι αναλογίες των ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  ποικίλουν ανάλογα με την περίπτωση και αναγράφονται σε σχετικό πίνακα στο Κεφάλαιο XIII όπου γίνεται και η συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν). Τα μίγματα αφήνονταν σε ηρεμία για εικοσιτέσσερις περίπου ώρες και στη συνέχεια καταγράφονταν παρατηρήσεις σχετικά με το αν σχηματιζόταν ή όχι ιζήμα ή θόλωμα στο σύστημα. Στα διαυγή συστήματα που ήταν απαλλαγμένα από ιζήματα λαμβάνονταν φάσματα υπεριώδους-ορατού.

**Πίνακας 8.2:** Εύρος τιμών pH στο οποίο έγινε η σύνθεση νανοσωματιδίων  $PbS$  παρουσία του συγκεκριμένου μορίου «σταθεροποιητή»

ΥΠΟ ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗΣ	pH
3-MPA	5.3-9.1
MAA	8.4-9.0
4-ASA	9.3

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Λιποϊκό οξύ	6.5
Πενικυλαμίνη	9.2
Θειαμίνη	2.3-8.3

### 8.2 ΔΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Για τη μελέτη της δομής των σωματιδίων PbS απομονώθηκαν τα σωματίδια που προέκυψαν από ασταθή αιώρημα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.0025% wt. Οι κρύσταλλοι, αφού ξεπλύθηκαν και ξηράνθηκαν, μελετήθηκαν με περιθλαση ακτίνων X (XRD-6000, Shimadzu) με ακτινοβολία  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). Λήφθηκε περιθλασόγραμμα ακτίνων X με εύρος γωνιών  $2\theta$  από 2 μέχρι  $80^\circ$  (λήψη μέτρησης κάθε  $0.02^\circ$ ).

### 8.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Για τη μελέτη της οξειδωτικής σταθεροτητας των σωματιδίων PbS επιλέχθηκαν τα συστήματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.3. Στα συστήματα αυτά λαμβανόταν καθημερινά φάσματα απορρόφησης UV-Vis, από τα οποία καταγραφόταν η απορρόφηση των σωματιδίων στα 268 nm συναρτήσει του χρόνου. Στη συνέχεια, με την κατασκευή των κατάλληλων γραφημάτων της απορρόφησης συναρτήσει του χρόνου, εξάχθηκαν αποτελέσματα για την οξειδωτική σταθεροποίηση που προσφέρει ο κάθε σταθεροποιητής στα συγκεκριμένα σωματίδια.

**Πίνακας 8.3:** Συστήματα στα οποία μελετήθηκε η οξειδωτική σταθερότητα με την καθημερινή λήψη φασμάτων απορρόφησης UV-Vis

ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΗΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (mM)
0.1 % wt PEI	0.25
0.1% wt PAH	0.25

0.2% wt PDDA	0.25
0.268 mg.ml <sup>-1</sup> DNA	0.25
0.02 mg.ml <sup>-1</sup> RNA	0.25
0.5% MAA	0.0625
0.5% 4-ASA	0.0625

#### 8.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-PEI ΚΑΙ PbS-PAH

Για μελέτη της σταθεροποίησης που προσφέρουν οι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμινομάδες του κατιοντικού πολυηλεκτρούτη PEI στα αναπτυσσόμενα σωματίδια PbS, έγινε μελέτη της σταθερότητας, του οπτικού ενεργειακού χάσματος και του μεγέθους των σωματιδίων PbS σαν συνάρτηση του pH του διαλύματος. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε αιώρημα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα πολυηλεκτρολύτη PEI συγκέντρωσης 0.2% wt. Το αρχικό pH του διαλύματος ήταν 11.06. Με την προσθήκη πυκνού διαλύματος HCl, το pH του διαλύματος μειωνόταν σταδιακά, με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων υπεριώδους ορατού.

Επίσης για μελέτη της σταθεροποίησης των σωματιδίων PbS που παρασκευάζονται παρουσία του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH έγινε σύνθεση σωματιδίων με χρήση πρόδρομων ιόντων Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> με τελικές συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονταν από 0.5 σε 1.25 mM σε διαλύματα PAH με συγκεντρώσεις 0.005-0.2% wt σε pH κοντά στο 10.5. Η ρύθμιση του pH έγινε με διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1 M. Κάθε σύστημα παρέμεινε σε ηρεμία για εικοσιτέσσερις ώρες και στη συνέχεια καταγράφηκαν τα αποτελέσματα σχετικά με τη σταθερότητα, ενώ λήφθηκαν φάσματα απορρόφησης UV-Vis από όλα τα σταθερά διαλύματα.

#### 8.5 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ PEI, PAH ΚΑΙ PDDA

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH, PDDA έγινε τιτλοδότησή τους με τη χρήση του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS (Aldrich, 25% wt διάλυμα σε νερό) παρουσία του δείκτη o-Tb, με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων UV-Vis (Kam et al, 1999). Οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν σε

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

διαφορετικές τιμές pH των διαλυμάτων PEI και PAH, επειδή οι δυο αυτοί κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες είναι ασθενείς και η πυκνότητα φορτίου τους ρυθμίζεται από το pH. Τα διαλύματα των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών που μελετήθηκαν καταγράφονται στον Πίνακα 8.4.

*Πίνακας 8.4:* Διαλύματα των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών των οποίων η πυκνότητα φορτίου καθορίστηκε με τιτλοδότηση με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων UV-Vis

A/A	ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ
1.	0.1% wt PDDA
2.	0.1% wt PEI σε pH 5
3.	0.1% wt PEI σε pH 10
4.	0.1% wt PAH σε pH 5
5.	0.1% wt PAH σε pH 11

Για τις τιτλοδοτήσεις διαλυμάτων των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών, η πορεία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

Αρχικά προσδιορίστηκε η πυκνότητα φορτίου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS με τιτλοδότηση διαλύματος του συγκεκριμένου πολυηλεκτρολύτη με περιεκτικότητα 0.1% με 3 ml διαλύματος κατιοντικού τασιενεργού CTAB (Acros Organics, καθαρότητα 99+%) με συγκέντρωση 1 mM σε 50 ml απεσταγμένου νερού και 3 σταγόνες διαλύματος δείκτη *o*-Tb συγκέντρωσης 0.01%. Το χρώμα του δείκτη μεταβαλλόταν σταδιακά με την προσθήκη όγκου από το διάλυμα του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα του τασιενεργού από μπλε σε μοβ. Λόγω της σταδιακής μεταβολής του χρώματος λαμβάνονταν φάσματα υπεριώδους ορατού μετά από κάθε προσθήκη του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη στο διάλυμα του τασιενεργού. Το ισοδύναμο σημείο υπολογίστηκε από το σημείο όπου παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της ευθείας στο διάγραμμα της απορρόφησης στα 635 nm (όπου παρουσιάζεται μέγιστο απορρόφησης) συναρτήσεως του όγκου του πολυηλεκτρολύτη SPVS που προστίθεται κάθε φορά στο υπό μελέτη δείγμα. Στη συνέχεια και αφού είχε προσδιοριστεί η πυκνότητα φορτίου του πολυηλεκτρολύτη SPVS με το τασιενεργό CTAB, ακολούθησαν τιτλοδοτήσεις για προσδιορισμό φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών με τον ακόλουθο τρόπο:

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε 50 ml απεσταγμένο νερό προστέθηκε 1 ml διαλύματος 0.1% wt του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη και 3 σταγόνες δείκτη *o*-Tb. Μετά τη ρύθμιση του pH με σταγόνες πυκνού διαλύματος HCl ακολουθούσε τιτλοδότηση με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων UV-Vis. Το ισοδύναμο σημείο σε κάθε τιτλοδότηση προσδιοριζόταν με τον τρόπο που περιγράφηκε προηγουμένως.

Προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις πιο πάνω τιτλοδοτήσεις κολλοειδών, έχουν πραγματοποιηθεί τιτλοδοτήσεις των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS (Aldrich, MW 170 000) ή SPVS και τους φθορίζοντες ιχνηθέτες ANS (Acros Organics, καθαρότητα 97%) και TNS (Aldrich, καθαρότητα 85%) και ταυτόχρονη λήψη φασμάτων εκπομπής. Τα μήκη κύματος διέγερσης των δυο ιχνηθετών είχαν καθοριστεί στα 380 και 335 nm αντίστοιχα (Tanaka et al., 1993). Η πορεία που ακολουθήθηκε σε αυτή την περίπτωση ήταν η ακόλουθη: Σε 50 ml απεσταγμένο νερό προστέθηκαν 5 ml διαλύματος 0.1% wt του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη και 3 σταγόνες ANS ή TNS από αντίστοιχο διάλυμα συγκέντρωσης 0.1%. Μετά από κάθε προσθήκη διαλύματος ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PPVS ή SPVS και ανάδευση, λαμβανόταν το φάσμα εκπομπής του δείκτη (Jasco FP 6300 Spectrofluorometer). Το ισοδύναμο σημείο σε κάθε τιτλοδότηση προσδιοριζόταν με μετατροπή των φασμάτων εκπομπής σε διαγράμματα της έντασης στο μέγιστο συναρτήσεως του όγκου του τιτλοδοτούμενου ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη.

## 8.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

### 8.6.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

Έγιναν προσπάθειες για παρασκευή υμενίων των σωματιδίων θειούχου μολύβδου με τη μέθοδο LBL. Επιλέχθηκαν αιωρήματα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0.1% wt. Μετά από τη σχετική παραμετρική μελέτη, σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα εμβάπτισης και απόσυρσης του υποστρώματος στα αιωρήματα των σωματιδίων ήταν ίση με  $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Η διαδικασία παρασκευής των υμενίων στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν η ακόλουθη:

Αρχικά, υποστρώματα χαλαζία καθαρίζονταν με τη μέθοδο πιράνχα (χρήση πυκνού  $H_2SO_4$  (περιεκτικότητα 95-97%, Fluka) και  $H_2O_2$  (περιεκτικότητα 30%, Merck) σε

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

αναλογία 7:3 και θέρμανση (Gong et al., 2005), ώστε οι επιφάνειες να γίνουν υδρόφιλες. Στη συνέχεια ακολουθούσε τροποποίηση της επιφάνειας των υποστρωμάτων ώστε να αποκτήσει αρνητικό φορτίο με εμβάπτισή τους σε διάλυμα πυκνής αμμωνίας (περιεκτικότητα 28-30%, Sigma-Aldrich) και  $H_2O_2$  σε αναλογία 5:1:1  $H_2O:NH_3:H_2O_2$  και θέρμανση στους 80 °C για 10 λεπτά (Gong et al., 2005).

### 8.6.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Για την παρασκευή των υμενίων τα αρνητικά τροποποιημένα υπόστρωματα εμβάπτιζονταν με χρήση της συσκευής LBL (Micro Professor Interface IU4, Nima Technology) (Σχήμα 8.1) σε αιωρήματα σωματιδίων PbS (που είχαν προκύψει από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη συγκέντρωσης 0.1% w.t) για 15 λεπτά. Στη συνέχεια και μετά από ξήρανση γινόταν εμβάπτιση σε διάλυμα 0.1% ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PSS (MW 70 000, Aldrich) για επίσης 15 λεπτά. Ο κύκλος επαναλαμβανόταν αρκετές φορές, μέχρι το σχηματισμό του επιθυμητού αριθμού υμενίων νανοσωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα.



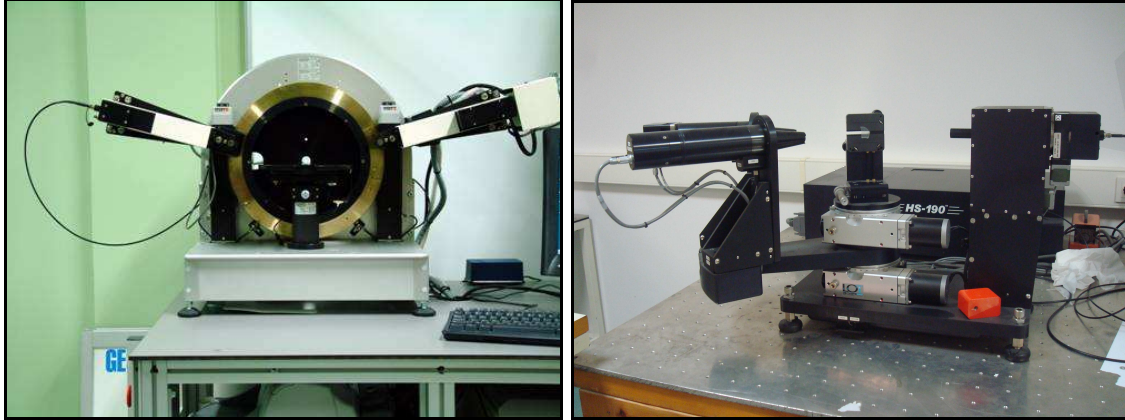
Σχήμα 8.1: Φωτογραφίες της συσκευής LBL κατά τη διάρκεια παρασκευής υμενίων των σωματιδίων PbS

Κάθε φορά, μετά την εναπόθεση σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα, λαμβάνονταν φάσματα απορρόφησης UV-vis για μελέτη της γραμμικότητας των εναποθέσεων (χρήση φασματοφωτόμετρου UV-vis, Shimadzu UV-1601). Τέλος, ακολουθούσε μελέτη των υμενίων ως προς την ομοιομορφία της επιφάνειας με χρήση του μικροσκοπίου



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ατομικής δύναμης AFM (όργανα Picoplus της Agilent και Nanoscope III A της Veeco) και ως προς τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας (Σχήμα 8.2) (όργανα Sopra και J. A. Woolam Co).



*Σχήμα 8.2:* Φωτογραφίες των οργάνων φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διατριβή. Στα αριστερά παρουσιάζεται όργανο φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας της εταιρίας Sopra, ενώ δεξιά της εταιρίας Woolam

### 8.6.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

Στην περίπτωση όπου ο σταθεροποιητής των σωματιδίων ήταν το DNA ή RNA, τα υποστρώματα χαλαζία με τροποποιημένη την επιφάνεια, ώστε να αποκτήσει αρνητικό φορτίο, αρχικά εμβαπτιζόνταν σε διάλυμα κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI περιεκτικότητας 0.1% wt για 15 λεπτά, με αποτέλεσμα το υπόστρωμα να αποκτά θετικό επιφανειακό φορτίο. Στη συνέχεια το υπόστρωμα εμβαπτιζόταν σε αιώρημα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με συγκεντρώσεις 0.25 mM στο τελικό διάλυμα σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup> ή RNA συγκέντρωσης 0.1 mg.ml<sup>-1</sup> για 15 λεπτά. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβανόταν με τη χρήση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI ως ενδιάμεσου πολυηλεκτρολύτη, μέχρι το σχηματισμό της επιθυμητής πολυστρωματικής διάταξης.

**8.6.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΙΚΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>**

Η πορεία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή υμενίων με μικτά σωματίδια PbS-TiO<sub>2</sub> ήταν η εξής: Υπόστρωμα το οποίο μετά τον καθαρισμό και την τροποποίηση της επιφάνειάς του (με τον τρόπο που έχει αναφερθεί προηγουμένως) και αφού προηγουμένως είχε εμβαπτιστεί σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt για 15 λεπτά και στη συνέχεια σε διάλυμα PSS ίδιας συγκέντρωσης για το ίδιο χρονικό διάστημα, εμβαπτίστηκε σε αιώρημα σωματιδίων PbS (που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ ιόντων Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> με συγκέντρωση 0.25 mM στο τελικό διάλυμα) τα οποία είχαν σταθεροποιηθεί με διάλυμα PEI 0.1% wt. Στη συνέχεια, αφού το σχηματιζόμενο υμένιο ξηράνθηκε, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PSS συγκέντρωσης 0.1% wt και τέλος σε κολλοειδές διάλυμα οξειδίου του τιτανίου συγκέντρωσης 0.01M. Ο κύκλος αυτός επαναλήφθηκε πέντε φορές. Μετά από κάθε επιστροφή σωματιδίων PbS και TiO<sub>2</sub> λαμβανόταν φάσμα απορρόφησης UV-vis.

Η σύνθεση του κολλοειδούς διαλύματος TiO<sub>2</sub> έγινε με τη μέθοδο της όξινης υδρόλυσης ακολουθώντας τη βιβλιογραφία (Liu et al., 1997). Σε υδατικό διάλυμα 6 M HCl προστέθηκε το TiCl<sub>4</sub> (Acros Organics, καθαρότητα 99.9%) έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα συγκέντρωσης 0.5 M. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο, όπου θερμάνθηκε για 4 ώρες στους 80°C, υπό συνεχή ανάδευση, με αποτέλεσμα το σχηματισμό σταθερούς κολλοειδούς αιωρήματος με υποκίτρινο χρώμα (TiO<sub>2</sub>). Το κολλοειδές διάλυμα χαρακτηρίστηκε με λήψη φάσματος απορρόφησης UV-Vis.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ

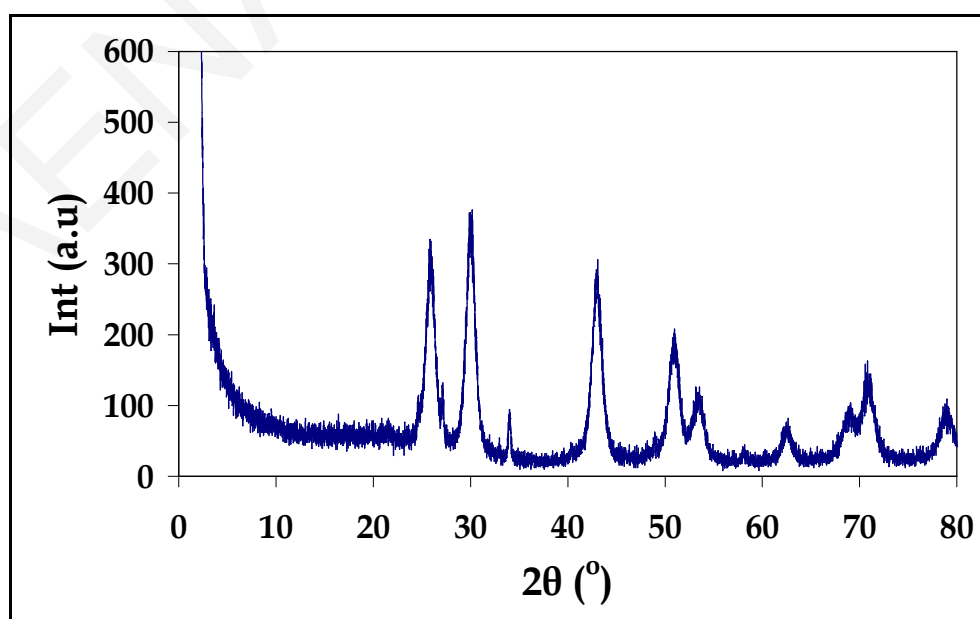
### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

---

---

#### 9.1 ΔΟΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα περιθλασης ακτίνων X για σωματίδια PbS που καταβυθίστηκαν διάλυμα αιωρήματος σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  τελικής συγκέντρωσης 2.5 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.0025% wt.



Σχήμα 9.1: Περιθλασόγραμμα ακτίνων X σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PEI

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος αντιστοιχούν στις έδρες [111], [200], [220], [311], [222], [400], [420], [331] και [422] του PbS, οι οποίες όλες αντιστοιχούν σε σωματίδια με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (fcc) και με σταθερά πλέγματος  $a$  ίση με 5.94 Å, γεγονός που βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία ((JCPDS card no. 5-529,  $a = 5.936$  Å), (Dong et al., 2006).

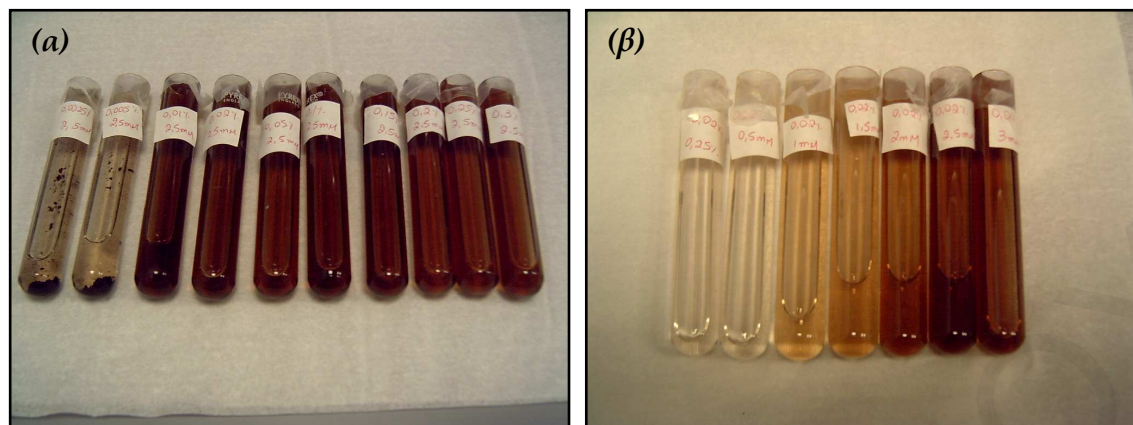
### 9.2 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Στη συνέχεια γίνεται εκτενής αναφορά στα αποτελέσματα που προέκυψαν για τη στερεοχημική και οξειδωτική σταθερότητα των σωματιδίων θειούχου μολύβδου παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA. Εξετάζεται επίσης το οπτικό ενεργειακό χάσμα και το μέγεθος των σωματιδίων παρουσία του κάθε πολυμερούς. Τέλος, εξετάζεται η σταθεροποίηση που προσφέρει κάθε σταθεροποιητής ως συνάρτηση της πυκνότητας φορτίου των πολυηλεκτρολυτών, της ιοντικής ισχύος και του pH του διαλύματος. Τα σταθερά αιωρήματα του PbS εξετάστηκαν με σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες, με ηλεκτροφόρηση και με TEM.

#### 9.2.1 ΧΑΡΤΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Αρχικά μελετήθηκε η σταθερότητα των νανოსωματιδίων PbS σε υδατικά διαλύματα με τους κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες PEI, PAH και PDDA ως προς τη συσσωμάτωση και την οξείδωση. Στις φωτογραφίες που ακολουθούν (Σχήμα 9.2) παρουσιάζονται αιωρήματα σωματιδίων PbS σταθεροποιημένα με τον πολυηλεκτρολύτη PDDA. Στις φωτογραφίες αυτές διακρίνονται τα σταθερά και ασταθή συστήματα (Σχήμα 9.2a), ενώ οι έντονες χρωματικές αλλαγές των διαλυμάτων υποδεικνύουν το ισχυρό φαινόμενο κβαντικού χωρικού περιορισμού που υπάρχει στα συγκεκριμένα συστήματα (Σχήμα 9.2β).

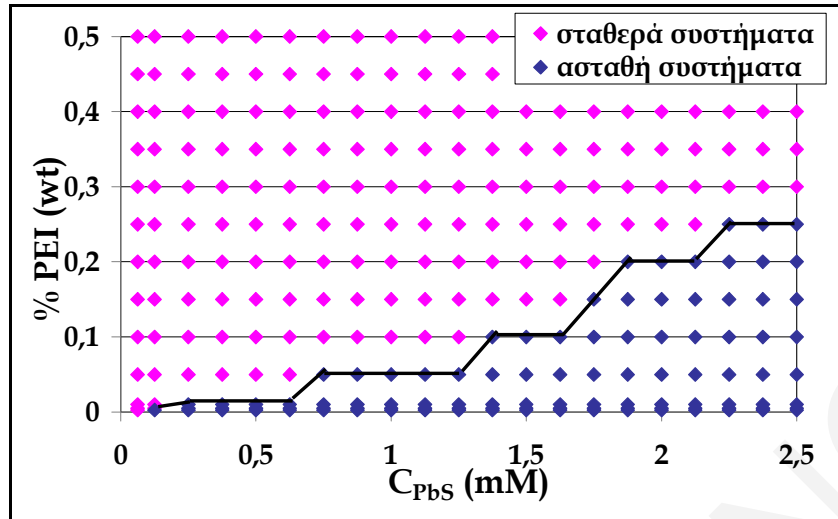
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



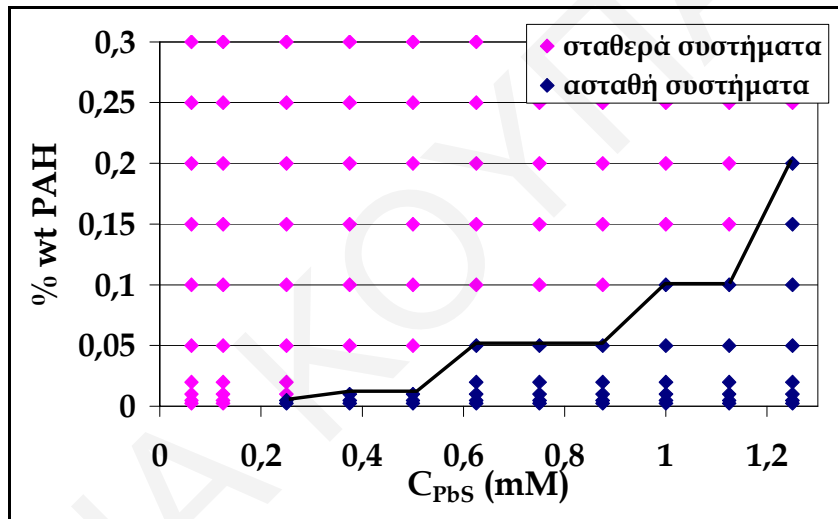
**Σχήμα 9.2:** Φωτογραφίες αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA (**(α)**) που προέκυψαν από σταθερή τελική συγκέντρωση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  στο διάλυμα ίση με 0.25 mM (η συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη αυξάνεται από αριστερά προς δεξιά) και (**(β)**) για σταθερή συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη PDDA ίση με 0.0025% (η συγκέντρωση των σωματιδίων αυξάνεται από αριστερά προς δεξιά)

Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήματα 9.3-9.5) παρουσιάζονται οι χάρτες σταθερότητας των σωματιδίων PbS που έχουν προκύψει παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PDDA, PEI και PAH. Με ροζ χρώμα απεικονίζονται τα σταθερά συστήματα, δηλαδή τα συστήματα στα οποία τα σωματίδια PbS παράμεναν σταθερά διεσπαρμένα στο διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη για χρονικό διάστημα πέραν των είκοσι τεσσάρων ωρών από τη σύνθεσή τους. Αντίθετα με μπλε χρώμα απεικονίζονται τα ασταθή συστήματα, δηλαδή τα συστήματα στα οποία η συγκέντρωση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη δεν είναι αρκετή για να σταθεροποιήσει τα σωματίδια PbS, με αποτέλεσμα αυτά να συσσωματώνονται και στο τέλος να καθιζάνουν σε χρονικό διάστημα μικρότερο από είκοσι τέσσερις ώρες από τη σύνθεσή τους. Το κριτήριο των είκοσι τεσσάρων ωρών αποδείχθηκε επαρκές, αφού η μεγάλη πλειοψηφία των αιωρημάτων που ήταν σταθερά για είκοσι τέσσερις ώρες παρέμεναν σταθερές για πολύ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.

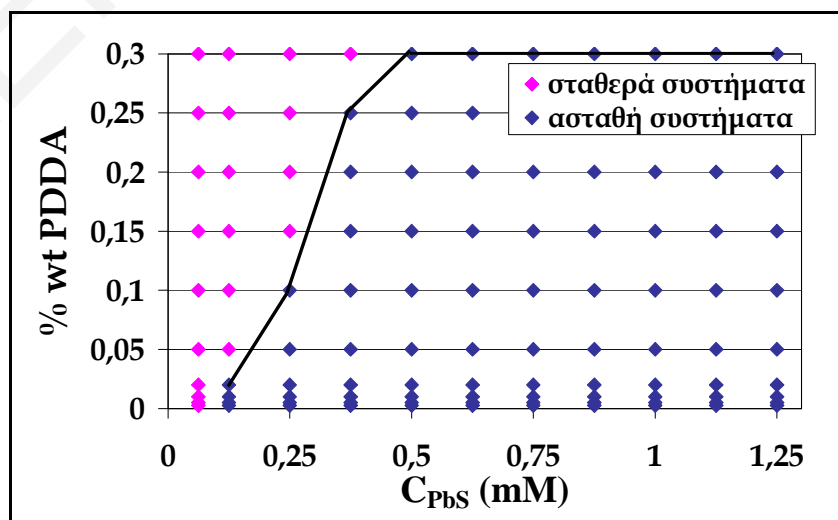
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Pbs ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 9.3: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PEI



Σχήμα 9.4: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PAH



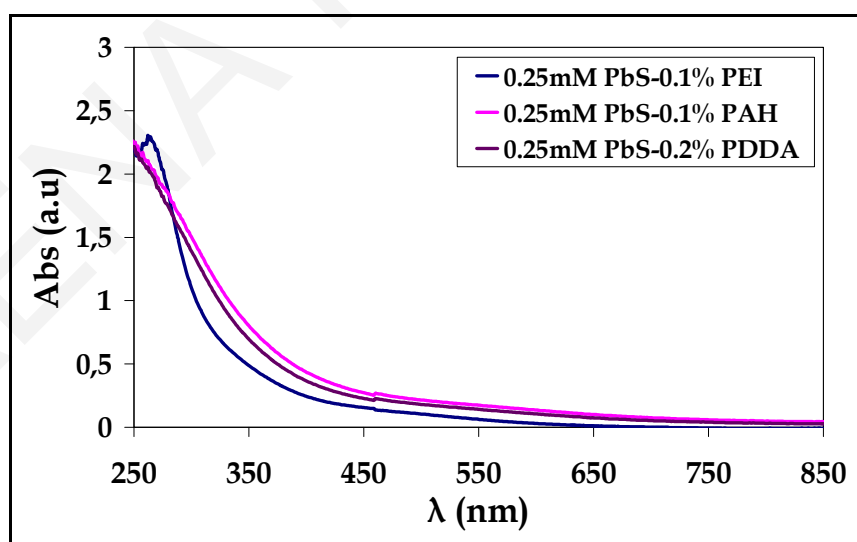
Σχήμα 9.5: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-PDDA

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Συγκρίνοντας τους τρεις χάρτες σταθερότητας προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο σταθεροποιητής PEI προσφέρει καλύτερη σταθεροποίηση στα σωματίδια PbS, σε αντίθεση με το σταθεροποιητή PDDA, παρουσία του οποίου παρατηρείται αύξηση του αριθμού των ασταθών συστημάτων. Για τη διερεύνηση των λόγων που οδηγούν σε αυτή την εικόνα των χαρτών σταθερότητας έχει γίνει μία σειρά από πειράματα, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια της διατριβής.

### 9.2.2 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Σε όλα τα σταθερά συστήματα έχουν ληφθεί φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Στο Σχήμα 9.6 παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM στο διάλυμα των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA με συγκεντρώσεις 0.1% wt για τους δύο πρώτους και 0.2% wt για τον τελευταίο (αφού σε συγκέντρωση 0.1% wt τα σωματίδια PbS που προέρχονται από την αντίδραση με αυτές τις συγκεντρώσεις πρόδρομων ιόντων είναι ασταθή).



Σχήμα 9.6: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Στο φάσμα απορρόφησης των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία της PEI παρουσιάζεται χαρακτηριστική κορυφή κοντά στα 268 nm. Η κορυφή αυτή πιστεύεται ότι αντιστοιχεί στην ηλεκτρονική μεταπτώση  $1p_e-1p_h$  που γίνεται στα συστήματα αυτά (Machol et al., 1993) (βλέπε Κεφάλαιο ΙΙΙ). Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η κορυφή αυτή παρουσιάζεται μόνο στα φάσματα απορρόφησης των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία της PEI, υποδεικνύοντας ότι αυτά τα σωματίδια είναι μικρότερα. Η απουσία κορυφών από τα φάσματα απορρόφησης σωματιδίων PbS κατά τον Wang οφείλεται είτε στο ότι τα σωματίδια είναι μεγάλα, είτε στην ευρεία κατανομή των μεγεθών τους (Wang et al., 1987). Επομένως, η κορυφή που εμφανίζεται στα φάσματα απορρόφησης στα διαλύματα PbS-PEI αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για τη στενότερη κατανομή μεγεθών των σωματιδίων στα συστήματα αυτά ή όπου τα σωματίδια είναι μικρότερα.

### 9.2.3 ΟΠΤΙΚΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Όλα τα φάσματα απορρόφησης που έχουν ληφθεί στα σταθερά συστήματα, έχουν τροποποιηθεί ακολουθώντας την ανάλυση Tauc-Lorentz, η οποία βασίζεται στην ακόλουθη σχέση (βλέπε Κεφάλαιο ΙΙ):

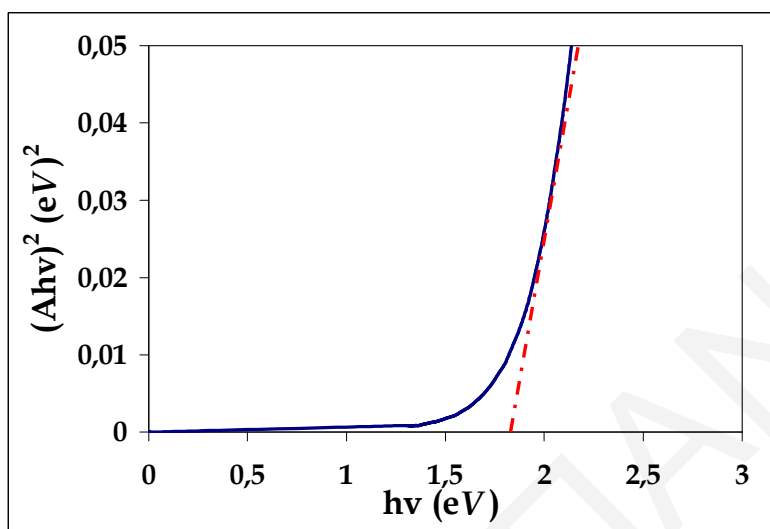
$$(Ah\nu)^2 = k \cdot (h\nu - E_g) \quad (9.1)$$

Για το σκοπό αυτό έχουν κατασκευαστεί διαγράμματα του  $(Ah\nu)^2$  συναρτήσει της ενέργειας ( $h\nu$ ), βάσει των οποίων υπολογίστηκε το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων. Βάσει της Εξίσωσης 9.1, το οπτικό ενεργειακό χάσμα αντιστοιχεί στο σημείο, όπου η «εφαπτομένη» της καμπύλης τέμνει το άξονα της ενέργειας. Ένα τυπικό παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.7. Το διάγραμμα αυτό προέκυψε από την τροποποίηση του φάσματος που παρουσιάζεται στο Σχήμα 9.6 για τα σωματίδια που έχουν συντεθεί παρουσία PEI. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση Tauc-Lorentz δίνει προσεγγιστικό υπολογισμό του οπτικού ενεργειακού χάσματος, καθώς συχνά δεν είναι εντελώς προφανές σε ποιο τμήμα της καμπύλης πρέπει να αχθεί



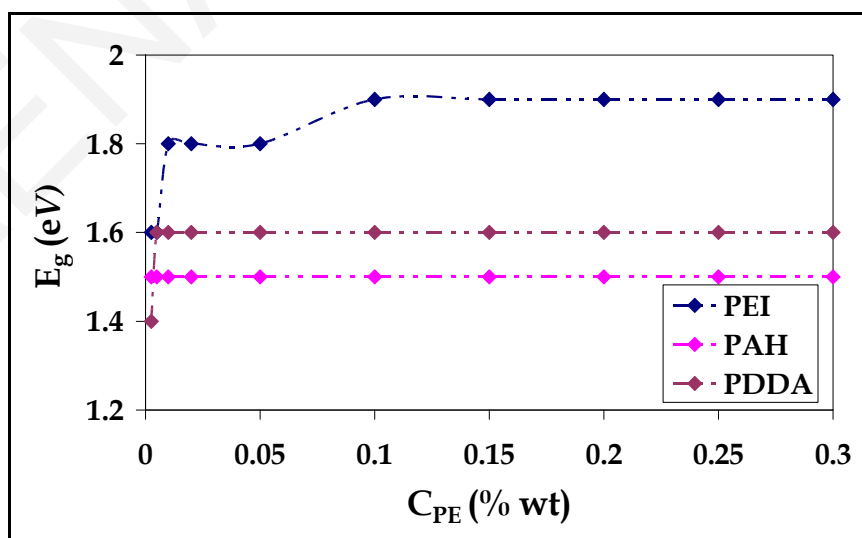
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

η «εφαπτομένη». Άλλο πρόβλημα αυτής της ανάλυσης είναι ότι απαιτεί τον προσδιορισμό του σημείου αποκοπής της απορρόφησης με πολύ μεγάλη ακρίβεια.



Σχήμα 9.7: Γράφημα  $(Ah\nu)^2$  vs  $h\nu$  από το οποίο μπορεί να υπολογιστεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων

Στο Σχήμα 9.8 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος αιρημάτων νανοσωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών συναρτήσει της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη.

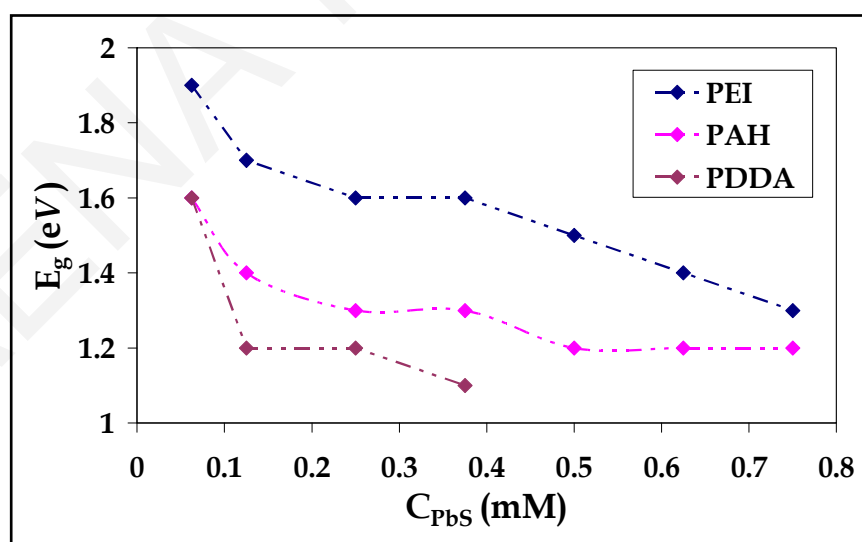


Σχήμα 9.8: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος αιρημάτων σωματιδίων PbS συναρτήσει της συγκέντρωσης του πολυηλεκτρολύτη

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Από το Σχήμα 9.8 φαίνεται ότι το οπτικό ενεργειακό χάσμα ελάχιστα μεταβάλλεται με μεταβολή της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή, όταν η συγκέντρωση των σωματιδίων είναι σταθερή. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και από αποτελέσματα που έχουν προκύψει με άλλες συγκεντρώσεις σωματιδίων PbS. Επίσης, παρουσία της PEI τα σωματίδια φαίνεται να έχουν μεγαλύτερο οπτικό ενεργειακό χάσμα και επομένως, μικρότερο μέγεθος, ενώ, αντίθετα, παρουσία του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA τα σωματίδια έχουν μικρότερο οπτικό ενεργειακό χάσμα, δηλαδή μεγαλύτερο μέγεθος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες TEM που έχουν ληφθεί από τα συστήματα αυτά, αλλά και από μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες και ηλεκτροφόρησης, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια του κεφαλαίου.

Στη συνέχεια εξετάστηκε κατά πόσο η συγκέντρωση των σωματιδίων PbS επηρεάζει το μέγεθος του οπτικού ενεργειακού χάσματος. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν γραφήματα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων συναρτήσει της συγκέντρωσής τους, για σταθερή συγκέντρωση σταθεροποιητή. Στο Σχήμα 9.9 παρουσιάζονται για παράδειγμα γραφήματα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών με συγκέντρωση 0.3% wt συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων.



Σχήμα 9.9: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων PbS, για σταθερή συγκέντρωση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη ίση με 0.3% wt

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Από το γράφημα αυτό, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων μεταβάλλεται περισσότερο αυξανόμενης της συγκέντρωσης των σωματιδίων. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε από αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν με άλλες συγκεντρώσεις σταθεροποιητών. Το γεγονός αυτό, όπως και η διαφορά που παρατηρείται στη σταθεροποίηση που προσφέρουν οι τρεις κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες στα σωματίδια PbS, θα μας απασχολήσει στη συνέχεια.

### 9.2.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΣΥΝΤΕΘΕΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Το μέγεθος των νανოსωματιδίων PbS έχει υπολογιστεί μέσω του  $E_g$  χρησιμοποιώντας αρχικά το προσεγγιστικό μοντέλο ενεργών μαζών, το οποίο περιγράφεται από την Εξίσωση 9.2:

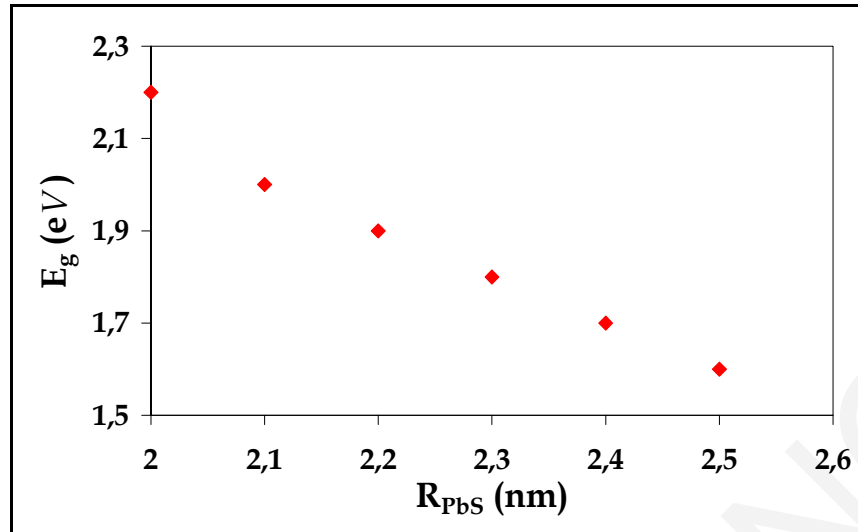
$$E_g = E_{g\infty} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \cdot \frac{1}{\mu} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0.124 \frac{e^2}{\epsilon a_B} \quad (9.2)$$

όπου  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων (που έχει υπολογιστεί από διαγράμματα Tauc-Lorentz),  $E_{g\infty}$  το μακροσκοπικό ενεργειακό χάσμα του PbS,  $R$  η ακτίνα των σωματιδίων,  $a_B$  η ακτίνα εξιτονίου Bohr,  $\epsilon$  η μακροσκοπική διηλεκτρική σταθερά του PbS και  $\mu$  η ανηγμένη μάζα η οποία υπολογίζεται μέσω της ενεργής μάζας ηλεκτρονίου ( $m_e^*$ ) και οπής ( $m_h^*$ ) για τα σωματίδια PbS (Εξίσωση 9.3).

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (9.3)$$

Για την εφαρμογή της Εξίσωσης 9.2 έχουν χρησιμοποιηθεί οι ακόλουθες τιμές των σταθερών του PbS:  $E_{g\infty} = 0.41$  eV,  $a_B = 18$  nm,  $\epsilon = 17.2$  και τέλος  $m_e^*$  και  $m_h^*$  ίσες με  $0.085 m_e$  (όπου  $m_e$  είναι η μάζα του ηλεκτρονίου) (Wang et al., 1987).

Στο Σχήμα 9.10 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της ακτίνας  $R$  των σωματιδίων PbS, όπως προκύπτει από την Εξίσωση 9.2.



Σχήμα 9.10: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος συναρτήσει της ακτίνας των σωματιδίων PbS. Ο υπολογισμός έγινε με το μοντέλο ενεργών μαζών

Από τα αποτελέσματα προκύπτει μία πρώτη ένδειξη για το μέγεθος (διάμετρο) των σωματιδίων, το οποίο, ανάλογα με τη συγκέντρωση των σωματιδίων και του πολυηλεκτρολύτη, κυμαίνεται από 4 μέχρι 5 nm. Αξίζει να σημειωθεί ότι, αν και το μοντέλο ενεργών μαζών χρησιμοποιείται συχνά για τον προσεγγιστικό υπολογισμό του μεγέθους νανოსωματιδίων ημιαγωγών, ωστόσο οδηγεί σε σοβαρή υπερεκτίμηση, αφού έχει αποδειχθεί ότι οι προβλέψεις του συγκεκριμένου μοντέλου είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τα πραγματικά μεγέθη των σωματιδίων (βλέπε Κεφάλαιο III). Για το λόγο αυτό το μέγεθος των σωματιδίων έχει υπολογιστεί επίσης με χρήση του μοντέλου ζωνών με μορφή υπερβολής (hyperbolic band model-HBM). Το HBM καταλήγει στην Εξίσωση 9.4:

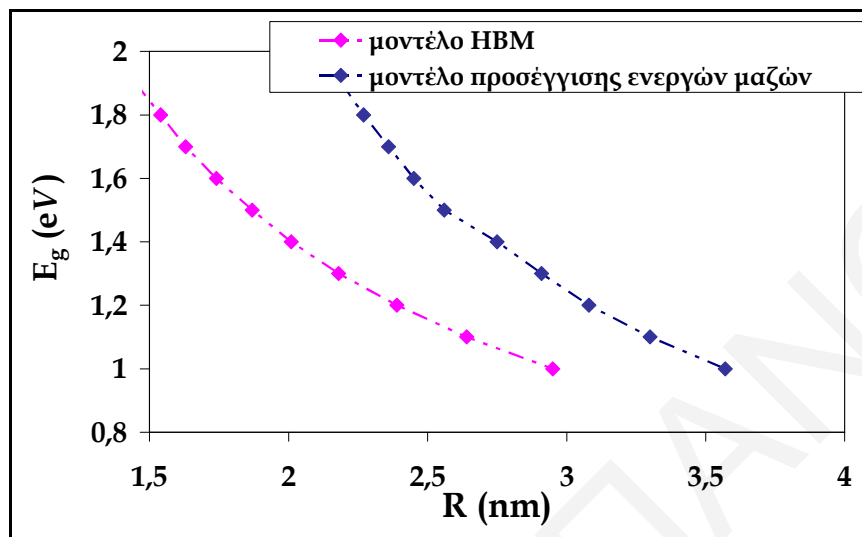
$$E_g = \left[ E_{g\infty}^2 + \frac{2\hbar^2 E_{g\infty} (\pi/R)^2}{m^*} \right]^{1/2} \quad (9.4)$$

όπου  $E_g$  το ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων,  $E_{g\infty}$  το μακροσκοπικό ενεργειακό χάσμα του PbS και  $m^* = 0.085 m_e$  (Wang et al., 1987).

Στο Σχήμα 9.11 παρουσιάζεται για σκοπούς σύγκρισης το μέγεθος των σωματιδίων, όπως έχει υπολογιστεί με χρήση των δύο μοντέλων (μοντέλο ενεργών μαζών και HBM). Οι υπολογιζόμενες από το μοντέλο HBM διαμέτροι των σωματιδίων PbS κυμαίνονται από 3 μέχρι 6 nm, ανάλογα με τη συγκέντρωση των σωματιδίων και του

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

πολυηλεκτρολύτη, τιμές οι οποίες διαφέρουν σημαντικά από αυτές που υπολογίστηκαν από το μοντέλο ενεργών μαζών.



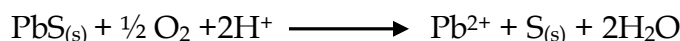
Σχήμα 9.11: Μέγεθος σωματιδίων PbS συναρτήσει του οπτικού ενεργειακού χάσματος σύμφωνα με το μοντέλο ενεργών μαζών (Effective mass approximation-μπλε κουκίδες) και το HBM (ροζ κουκίδες)

### 9.2.5 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΣΥΝΤΕΘΕΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ PEI, PAH ΚΑΙ PDDA

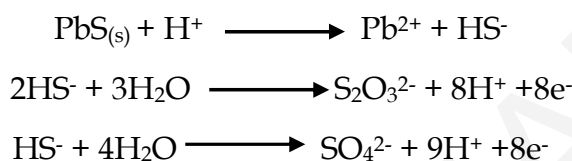
Για τη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των νανοσωματιδίων PbS σε διαλύματα PEI, PAH και PDDA έχουν μελετηθεί τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους-ορατού αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων με τελική συγκέντρωση 0.25 mM σε διάλυμα πολυηλεκτρολύτη με συγκέντρωση 0.1% wt (για τους πολυηλεκτρολύτες PEI και PAH) και 0.2% wt (για τον πολυηλεκτρολύτη PDDA) κατά τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσης των σωματιδίων. Τα φάσματα που έχουν ληφθεί παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.12-9.14. Σε όλες τις περιπτώσεις οι απορροφήσεις μειώνονται συναρτήσει του χρόνου, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα σωματίδια οξειδώνονται. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η οξείδωση του γαληνίτη έχει σαν τελικό αποτέλεσμα το σχηματισμό των ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $SO_4^{2-}$ . Μάλιστα η οξείδωση ευνοείται αφού η ελεύθερη ενέργεια Gibbs μεταβάλλεται κατά -703 kcal/mole (Hsieh et al., 1989). Κατά διαστήματα έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί οι οποίοι περιγράφουν την οξείδωση των σωματιδίων PbS. Αρκετοί επιστήμονες υποστηρίζουν

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

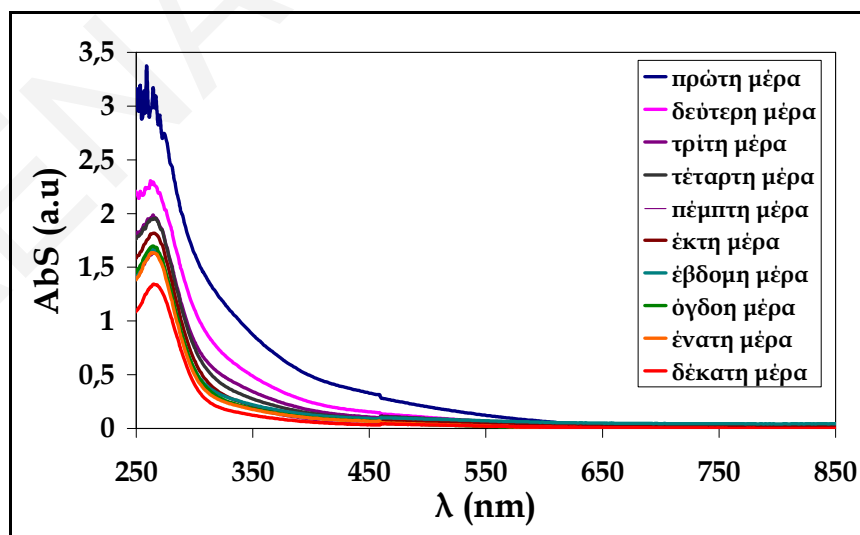
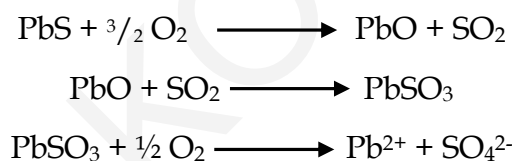
ότι η οξείδωση των σωματιδίων PbS έχει ως αρχικό στάδιο το σχηματισμό στοιχειακού θείου (Hsieh et al., 1989).



Ο Fornasiero και οι συνεργάτες του υποστηρίζουν ότι η οξείδωση των σωματιδίων PbS επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το pH του διαλύματος (Fornasiero et al., 1994). Συγκεκριμένα σε ελαφρώς αλκαλικό περιβάλλον (pH ~8) τα σωματίδια PbS διαλύονται αρχικά σε ιόντα  $\text{Pb}^{2+}$  και ιόντα υδροθείου  $\text{HS}^-$ . Στη συνέχεια τα ιόντα υδροθείου αντιδρούν με το νερό σχηματίζοντας τα ιόντα  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

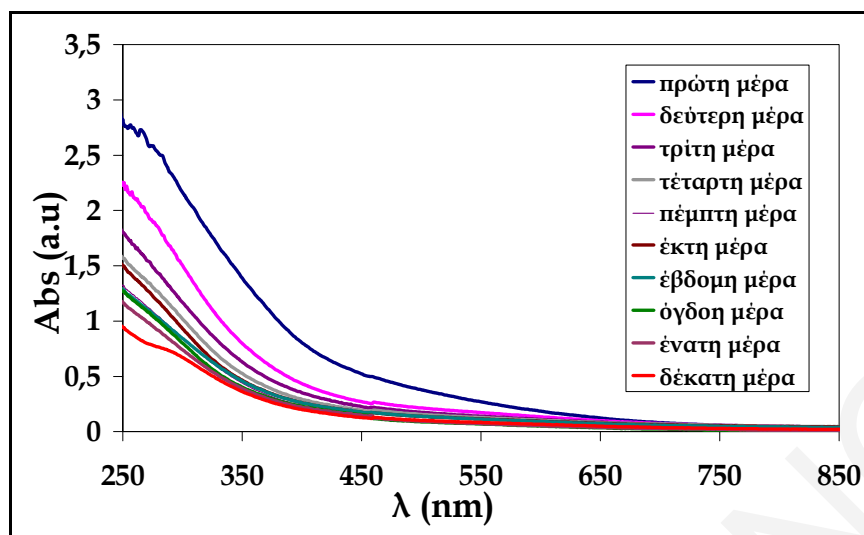


Ο Zingg και οι συνεργάτες του υποστηρίζουν ότι η οξείδωση των σωματιδίων PbS πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Zingg et al., 1978). Στο πρώτο στάδιο τα σωματίδια PbS οξειδώνονται προς PbO, στη συνέχεια προς  $\text{PbSO}_3$  και τέλος, εφόσον υπάρχει επαρκής ποσότητα  $\text{O}_2$  προκύπτουν τα ιόντα  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{SO}_4^{2-}$ .

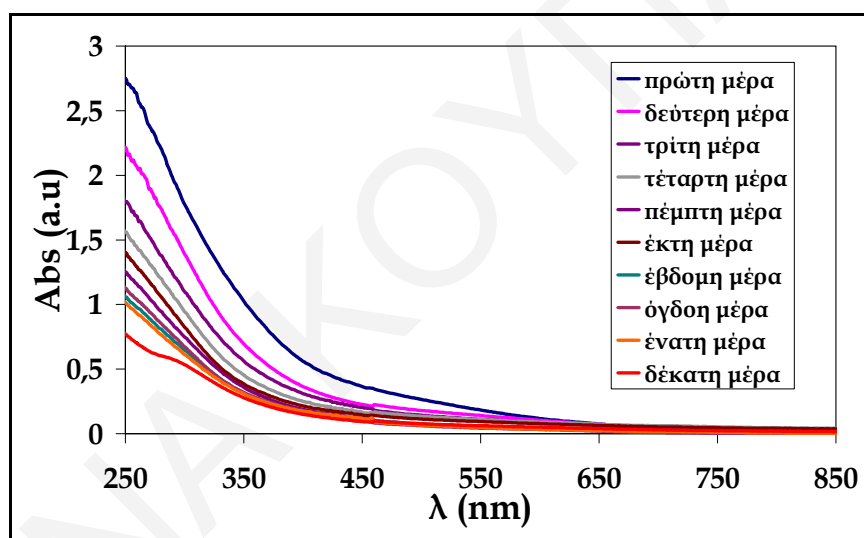


Σχήμα 9.12: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PEI 0.1% wt για τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



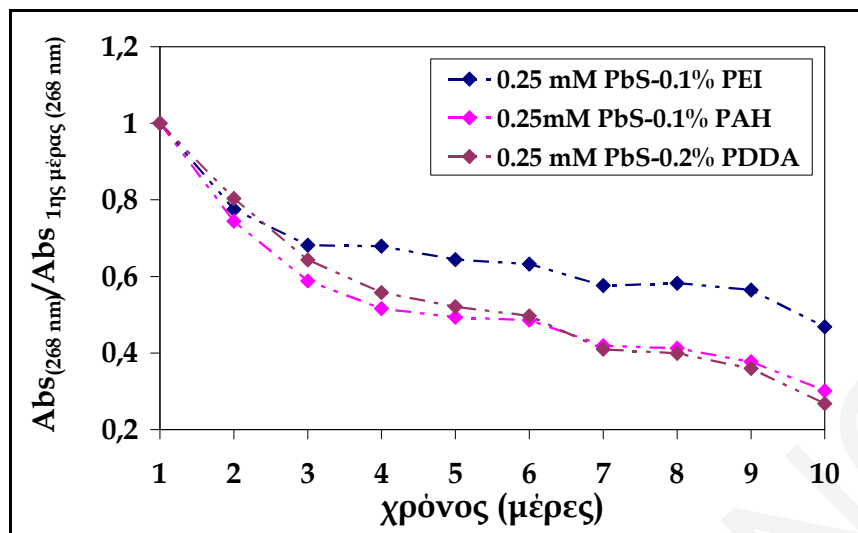
Σχήμα 9.13: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία ΡΑΗ 0.1% wt για τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους



Σχήμα 9.14: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία ΡDΔΑ 0.2% wt για τις πρώτες δέκα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους

Για σκοπούς σύγκρισης του ρυθμού οξειδωσης των σωματιδίων στα τρία συστήματα έχει κατασκευαστεί γράφημα της απορρόφησης των σωματιδίων στα 268 nm ως προς το χρόνο. Η απορρόφηση έχει κανονικοποιηθεί με διαίρεση διά την απορρόφηση που παρουσιάζουν τα σωματίδια τη μέρα της σύνθεσής τους στα 268 nm (Σχήμα 9.15).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



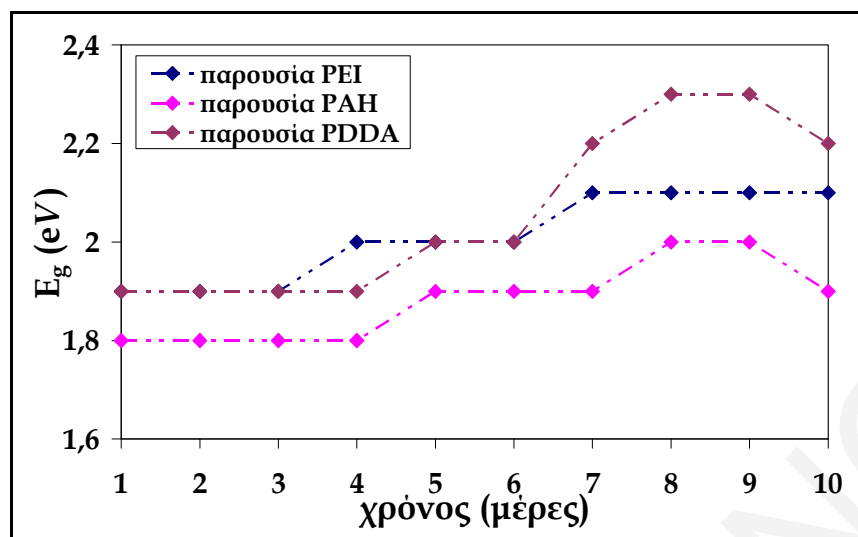
Σχήμα 9.15: Γράφημα της κανονικοποιημένης απορρόφησης στα 268 nm αιωρημάτων σωματιδίων PbS ως προς το χρόνο από τη μέρα σύνθεσής τους

Από το Σχήμα 9.15 προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια PbS οξειδώνονται με τον ίδιο ρυθμό τις δύο πρώτες μέρες ανεξάρτητα από το σταθεροποιητή, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός οξείδωσης των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία PEI είναι βραδύτερος σε σχέση με αυτόν για σωματίδια σταθεροποιημένα με PAH και PDDA. Η οξείδωση σωματιδίων σταθεροποιημένων με PAH και PDDA φαίνεται να πραγματοποιείται με παρόμοιους ρυθμούς.

Για να ελεγχθεί αν, εκτός από το φαινόμενο της οξείδωσης των σωματιδίων, πραγματοποιείται και ταυτόχρονη συσσωμάτωσή τους μέσω φαινομένων γήρανσης, υπολογίστηκε το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων στις πρώτες δέκα μέρες από τη στιγμή σύνθεσής τους. Στο Σχήμα 9.16 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων τελικής συγκέντρωσης 0.25 mM σε διάλυμα πολυηλεκτρολύτη συναρτήσεως του χρόνου. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων φαίνεται να παραμένει αρχικά σταθερό, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται σταδιακά, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα σωματίδια PbS συρρικνώνονται με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή η επιφάνειά τους οξειδώνεται σταδιακά. Επομένως τα σωματίδια PbS δεν φαίνεται να παρουσιάζουν συσσωμάτωση με την πάροδο του χρόνου, παρά μόνο οξείδωση.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 9.16: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών συναρτήσει του χρόνου από τη μέρα σύνθεσής τους

Ανακεφαλαιώνοντας, μέχρι στιγμής έχει φανεί ότι η PEI είναι καλύτερος σταθεροποιητής για τα σωματίδια PbS σε σχέση με τους πολυηλεκτρολύτες PAH και PDDA. Στα φάσματα απορρόφησης των αιωρημάτων PbS-PEI παρουσιάζεται μία χαρακτηριστική κορυφή στα 268 nm, η οποία αποδίδεται στη στενή κατανομή μεγεθών των σωματιδίων στα συστήματα αυτά. Από ανάλυση στα φάσματα UV-Vis βρέθηκε το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων που προέρχονται από αντίδραση προδρόμων ιόντων με μικρές συγκεντρώσεις (μικρότερες από 0.4 mM) το  $E_g$  είναι μεγαλύτερο για τα σωματίδια που παρασκευάζονται παρουσία PEI, γεγονός που υποδεικνύει ότι παρουσία αυτού του σταθεροποιητή και σε αυτές τις συγκεντρώσεις σχηματίζονται μικρότερα σωματίδια. Επίσης, το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων και επομένως το μέγεθός τους φαίνεται να επηρεάζεται από τη συγκέντρωσή τους, και όχι από τη συγκέντρωση του σταθεροποιητή.

Όλα αυτά δημιουργούν διάφορα ερωτήματα, των οποίων οι απαντήσεις κρύβονται στις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων PbS και των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών. Για να διερευνηθεί η φύση των αλληλεπιδράσεων πραγματοποιήθηκε σειρά πειραμάτων, στα οποία προσδιορίστηκε η πυκνότητα φορτίου των πολυηλεκτρολυτών σε διάφορες τιμές pH, εξετάστηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος και του μήκους εμμονής του πολυηλεκτρολύτη στη σταθεροποίηση των σωματιδίων και μελετήθηκε η σταθεροποίηση σωματιδίων PbS από

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

τους ασθενείς κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες (PEI και PAH) σε διαφορετικές τιμές pH. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια του κεφαλαίου.

### 9.2.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Για να ελεγχθεί αν οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίων PbS και κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως, συντέθηκαν σωματίδια PbS σε διάλυμα κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών, παρουσία υψηλής συγκέντρωσης άλατος NaCl (η τελική συγκέντρωση NaCl στο διάλυμα ήταν 1 M). Στην περίπτωση όπου οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των νανοσωματιδίων και πολυηλεκτρολυτών είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως, τότε αναμένεται παρουσία άλατος να μειωθεί το ποσοστό των πολυμερικών αλυσίδων που προσροφούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων, με αποτέλεσμα στο τέλος να παρατηρείται συσσωμάτωσή τους (Vermöhlen, et al., 2000). Τα συστήματα που επιλέχθηκαν για να επανασυντεθούν παρουσία υψηλής συγκέντρωσης άλατος είναι οριακά σταθερά (δηλαδή απουσία άλατος βρίσκονται κοντά στην οριακή γραμμή που συνδέει τα σταθερά και ασταθή συστήματα στους χάρτες σταθερότητας) και καταγράφονται στον Πίνακα 9.1, στον οποίο επίσης παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της σταθεροποίησης των σωματιδίων έναντι συσσωμάτωσης απουσία και παρουσία άλατος.

**Πίνακας 9.1:** Συστήματα που παρασκευάστηκαν παρουσία άλατος NaCl με συγκέντρωση 1 M. Παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα σταθεροποίησης των σωματιδίων έναντι συσσωμάτωσης απουσία και παρουσία άλατος

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (mM)	ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛ. (% wt)	ΑΠΟΥΣΙΑ ΑΛΑΤΟΣ	ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΛΑΤΟΣ
1	0.1% PEI	σταθερό	σταθερό
0.875	0.1 % PAH	σταθερό	σταθερό
0.0625	0.1 % PDDA	σταθερό	σταθερό

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

0.25	0.15 % PDDA	σταθερό	σταθερό
0.25	0.2 % PDDA	σταθερό	σταθερό
0.25	0.25 % PDDA	σταθερό	σταθερό
0.25	0.3 % PDDA	σταθερό	σταθερό

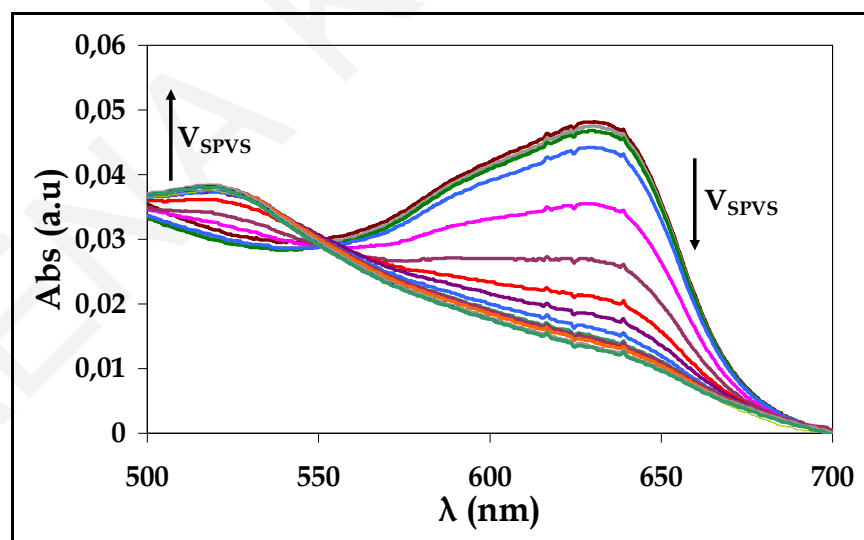
Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.1, τόσο τα σωματίδια που συντέθηκαν παρουσία των ασθενών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI και PAH, όσο και αυτά που παρασκευάστηκαν παρουσία του PDDA (ο οποίος επειδή είναι ισχυρός κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης πιστευόταν ότι αλληλεπιδρά ηλεκτροστατικά με τα σωματίδια), παραμένουν σταθερά παρουσία υψηλής περιεκτικότητας άλατος. Αυτό υποδεικνύει ότι οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ σωματιδίων PbS και των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών δεν είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως.

### 9.2.7 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

Για τη μελέτη της επίδρασης του φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PDDA και PAH στη σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS, προσδιορίσθηκε η πυκνότητα φορτίου των πολυηλεκτρολυτών με τη βοήθεια κολλοειδών τιτλοδοτήσεων χρησιμοποιώντας τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS (βλέπε Κεφάλαιο V και VIII) και τον κατιοντικό δείκτη *o*-Tb, με ταυτόχρονη καταγραφή της απορρόφησης UV-Vis (Kam et al., 1999). Στο Σχήμα 9.18 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα PDDA συγκέντρωσης 0.1% wt καθώς αυξάνεται ο προστιθέμενος όγκος του διαλύματος SPVS. Τα μόρια του κατιοντικού δείκτη *o*-Tb όταν βρίσκονται ελεύθερα στο διάλυμα παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης στα 635 nm. Με την προσθήκη του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα, τα μόρια του δείκτη αρχίζουν να αλληλεπιδρούν με τις αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες του SPVS. Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο μετά το ισοδύναμο σημείο, δηλαδή την πλήρη εξουδετέρωση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του δείκτη και του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη έχουν ως αποτέλεσμα την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από μπλε σε μοβ, τη μείωση της απορρόφησης στα 635 nm και την εμφάνιση νέου μεγίστου απορρόφησης στα 530 nm (Σχήμα 9.17). Το ισοδύναμο

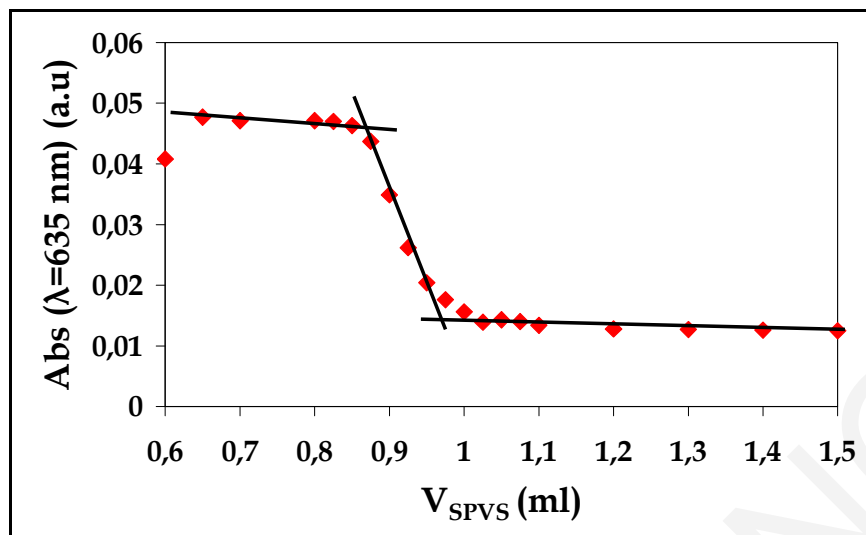
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ Pbs ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

σημείο μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια γραφημάτων της απορρόφησης στα 635 nm συναρτήσει του προστιθέμενου όγκου του SPVS στο διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη (Kam et al., 1999). Τα γραφήματα αυτά, στην περίπτωση των ισχυρών πολυηλεκτρολυτών, αποτελούνται από τρεις ευθείες και το ισοδύναμο σημείο της τιτλοδότησης προσδιορίζεται από το μέσο της δεύτερης ευθείας (βλέπε Κεφάλαιο V) (Σχήμα 9.18). Στην περίπτωση των ασθενών πολυηλεκτρολυτών και σε τιμές pH, όπου οι πολυηλεκτρολύτες δεν είναι πλήρως φορτισμένοι, τα συγκεκριμένα γραφήματα αποτελούνται μόνο από δύο ευθείες και ο ισοδύναμος όγκος προσδιορίζεται από το μέσο της πρώτης ευθείας (βλέπε Παράρτημα I). Με αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκε η πυκνότητα φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA, αφού προηγουμένως προσδιορίστηκε η πυκνότητα φορτίου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS με τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού τασιενεργού CTAB (βλέπε Παράρτημα I). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 9.2, στον οποίο επίσης σημειώνονται οι θεωρητικές πυκνότητες φορτίου των πολυηλεκτρολυτών όταν αυτοί είναι πλήρως φορτισμένοι. Οι θεωρητικές πυκνότητες φορτίου προκύπτουν από τη χημική δομή των μονομερών.



Σχήμα 9.17: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis του δείκτη *o*-Tb στο διάλυμα PDDA συγκέντρωσης 0.1% wt καθώς αυξάνεται ο προστιθέμενος όγκος διαλύματος SPVS στο διάλυμα του PDDA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 9.18: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συναρτήσει του προστιθέμενου όγκου διαλύματος SPVS σε διάλυμα PDDA συγκέντρωσης 0.1% wt

Πίνακας 9.2: Πειραματικές πυκνότητες φορτίου των πολυηλεκτρολυτών, όπως αυτές προέκυψαν από τις κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις και θεωρητικές πυκνότητες φορτίου όταν οι πολυηλεκτρολύτες είναι πλήρως φορτισμένοι

ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ( $meq.g^{-1}$ )	ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ( $meq.g^{-1}$ )
SPVS	$7.5 \pm 0.2$	7.7
PDDA	$6.8 \pm 0.2$	6.2
PEI σε pH 5	$16.0 \pm 0.5$	-
PEI σε pH 10	$0.82 \pm 0.13$	
PAH σε pH 5	$8.5 \pm 0.3$	10.7
PAH σε pH 11	$4.3 \pm 0.6$	

Για σκοπούς σύγκρισης στον Πίνακα 9.3 παρουσιάζεται το pH διαλυμάτων των πολυηλεκτρολυτών κατά τη σύνθεση σωματιδίων PbS χωρίς ρύθμιση του pH και η αναμενόμενη (βάσει της κολλοειδούς τιτλοδότησης) πυκνότητα φορτίου που φέρει ο κάθε πολυηλεκτρολύτης κατά τη σύνθεση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Πίνακας 9.3: pH διαλυμάτων των πολυηλεκτρολυτών κατά τη σύνθεση σωματιδίων PbS και η αναμενόμενη πυκνότητα φορτίου που φέρει ο κάθε πολυηλεκτρολύτης κατά τη σύνθεση

ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	pH ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΠΟΛΥΗΛΕΤΡΟΛΥΤΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΦΟΡΤΙΟΥ ( $meq.g^{-1}$ )
PEI	10	0.82
PAH	6	8.5
PDDA	5	6.8

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.3, η PEI, η οποία προσφέρει την καλύτερη σταθεροποίηση στα σωματίδια PbS έχει τη μικρότερη πυκνότητα φορτίου στις συνθήκες σύνθεσης σε σχέση με τους άλλους δύο πολυηλεκτρολύτες. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει για άλλη μία φορά ότι οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων PbS και των πολυμερικών αλυσίδων της PEI δεν είναι μόνο ηλεκτροστατικής φύσεως. Στη σταθεροποίηση φαίνεται να εμπλέκονται και άλλων ειδών αλληλεπιδράσεις, οι οποίες μελετώνται στη συνέχεια.

Εκτός από τις τιτλοδοτήσεις με χρήση του δείκτη *o*-Tb και ταυτόχρονη λήψη φασμάτων UV-Vis, πραγματοποιήθηκαν κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση των φθορίζοντων ιχνηθετών ANS και TNS με ταυτόχρονη λήψη των φασμάτων εκπομπής τους. Τα φάσματα και τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι.

### 9.2.8 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-PEI ΚΑΙ PbS-PAH

Οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες PEI και PAH είναι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες, γεγονός που σημαίνει ότι το φορτίο τους μεταβάλλεται συναρτήσει του pH. Σε όλα τα πειράματα μέχρι αυτό το σημείο η σύνθεση και σταθεροποίηση των σωματιδίων γινόταν χωρίς εξωτερική παρέμβαση στο pH των διαλυμάτων των δύο αυτών πολυηλεκτρολυτών. Οι τιμές pH των αιωρημάτων PbS-PEI και PbS-PAH ήταν κοντά στο 10 και 6 αντίστοιχα, με πολύ μικρές διακυμάνσεις (σχεδόν αμελητέες) ανάλογα με τη συγκέντρωση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  που χρησιμοποιούνταν για τη σύνθεση. Έτσι τέθηκαν διάφορα ερωτήματα, όπως για παράδειγμα αν η σταθεροποίηση των σωματιδίων παρουσία PEI θα παρέμενε η ίδια σε διαφορετικές τιμές pH ή αν ο

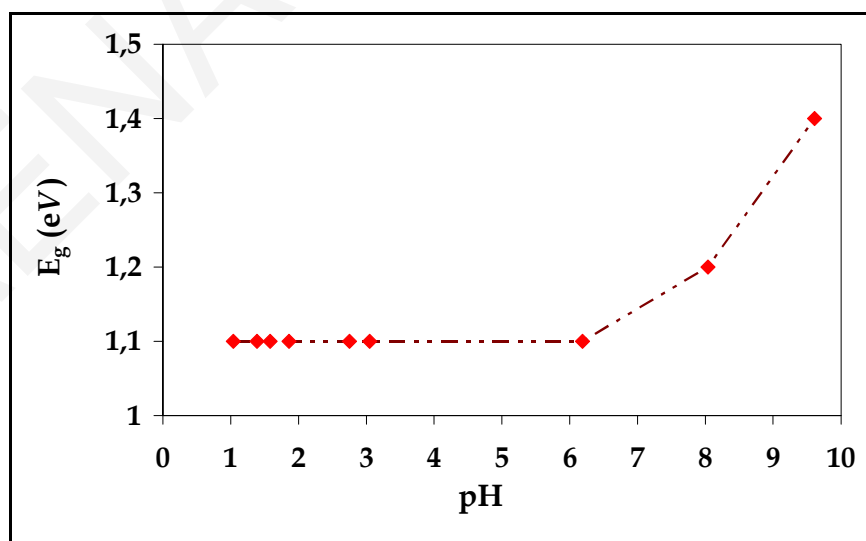
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

πολυηλεκτρολύτης PAAH θα πρόσφερε βελτιωμένη σταθεροποίηση στα νανοσωματίδια PbS σε τιμές pH όπου παρουσιάζει χαμηλότερη πυκνότητα φορτίου.

Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης του pH στην σταθεροποίηση και το μέγεθος σωματιδίων σταθεροποιημένων με τους κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες PEI και PAAH σε διαλύματα με διαφορετικές τιμές pH.

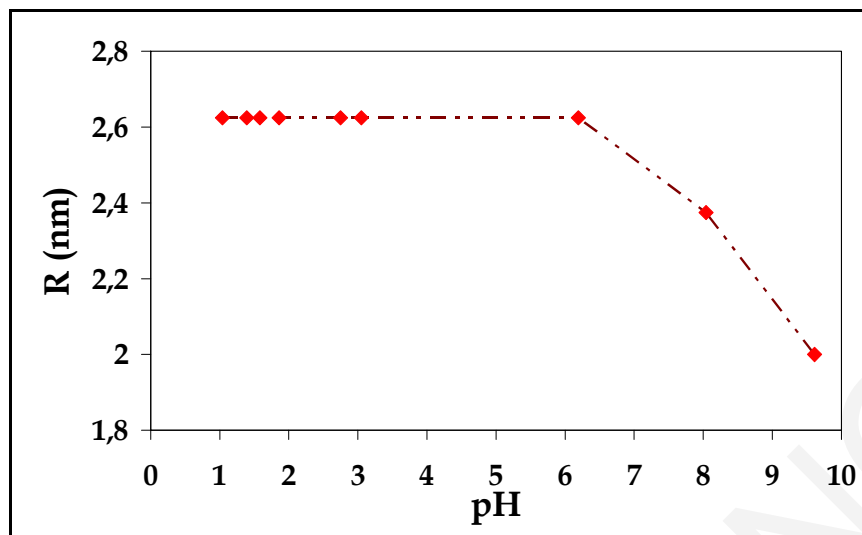
### A. Μελέτη της επίδρασης του pH σε αιωρήματα PbS-PEI

Ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI περιέχει πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμινομάδες σε αναλογία 1:2:1. Για να ελεγχθεί αν το ποσοστό φόρτισης του συγκεκριμένου σταθεροποιητή επηρεάζει τη σταθεροποίηση που προσφέρει στα σωματίδια PbS, έχουν συντεθεί σωματίδια PbS παρουσία PEI σε διαφορετικές τιμές pH (βλέπε Κεφάλαιο VIII). Στα Σχήματα 9.19 και 9.20 παρουσιάζεται το οπτικό ενεργειακό χάσμα και η ακτίνα των σωματιδίων αντίστοιχα συναρτήσει του pH του διαλύματος. Όπως φαίνεται, με τη μείωση του pH του διαλύματος της PEI το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων μειώνεται, γεγονός που υποδεικνύει ότι το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται. Το αποτέλεσμα είναι ενδιαφέρον, αφού μείωση του pH επιφέρει αύξηση της πυκνότητας φορτίου της διακλαδισμένης PEI. Επομένως, η αύξηση της πυκνότητας φορτίου της PEI δεν αυξάνει τη σταθεροποίηση που προσφέρει ο συγκεκριμένος σταθεροποιητής στα σωματίδια PbS.



Σχήμα 9.19: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα PEI 0.2% wt συναρτήσει του pH του διαλύματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 9.20: Γράφημα της ακτίνας (υπολογισμένης το μοντέλο ΗΒΜ) σωματιδίων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα PEI 0.2% wt συναρτήσει του pH του διαλύματος

Σε πολύ χαμηλές τιμές pH ( $pH < 1$ ) τα σωματίδια PbS γίνονται ασταθή. Αυτό αναμένεται, λόγω της αύξησης της διαλυτότητας του PbS σε χαμηλές τιμές pH ή, ισοδύναμα της αύξησης της ακτίνας του κρίσιμου πυρήνα για αναπτυσσόμενα σωματίδια PbS, που σε χαμηλές τιμές pH κάποια στιγμή υπερβαίνει το μέγεθος που σταθεροποιείται εύκολα από τους κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες. Σχετικοί υπολογισμοί παρουσιάζονται στη συνέχεια.

**Θεωρητικοί υπολογισμοί της κρίσιμης ακτίνας πυρηνογέννησης  $R^*$**

Η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά την ομογενή πυρηνογέννησης σωματιδίων σε διάλυμα είναι ίση με:

$$\Delta G = n\Delta\mu_{L \rightarrow S} + \gamma_{SL}A \quad (9.5)$$

όπου  $n$  τα μόλε της ένωσης που εγκλείονται στον σχηματιζόμενο κρύσταλλο,  $\Delta\mu_{L \rightarrow S}$  η διαφορά του χημικού δυναμικού για τη μετάβαση από το διάλυμα στον κρύσταλλο,  $\gamma_{SL}$  η επιφανειακή τάση κρυστάλλων-διαλύματος και  $A$  το εμβαδόν της επιφάνειας των σωματιδίων. Θεωρώντας ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά, η Εξίσωση 9.5 μετατρέπεται στην Εξίσωση 9.6:

$$\Delta G = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{d}{MB} \Delta\mu_{L \rightarrow S} + 4\pi R^2 \gamma_{SL} \quad (9.6)$$



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

όπου  $R$  η ακτίνα των σωματιδίων,  $d$  η πυκνότητά τους και  $MB$  το μοριακό βάρος της ένωσης. Η ακτίνα κρίσιμου πυρήνα  $R^*$  ικανοποιεί τη σχέση  $\frac{dG}{dR} = 0$ . Με απλές πράξεις προκύπτει ότι:

$$R^* = -\frac{2\gamma_{SL}MB}{d\Delta\mu_{L\rightarrow S}} \quad (9.7)$$

Αντικαθιστώντας τη διαφορά του χημικού δυναμικού  $\Delta\mu_{L\rightarrow S}$  που παρατηρείται στο διάλυμα κατά την συνύπαρξη σωματιδίων (PbS) και ιόντων ( $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$ ) (Εξίσωση 9.8 και 9.9) στην κρίσιμη ακτίνα πυρήνογένεσης  $R^*$ , προκύπτει η Εξίσωση 9.10:

$$\Delta\mu_{L\rightarrow S} = \mu_L - \mu_S = \mu_L^0 - \mu_S^0 - \mathfrak{R}T \ln[\alpha_{Pb^{2+}}][\alpha_{S^{2-}}] = \mathfrak{R}T \ln K_{sp} - \mathfrak{R}T \ln[\alpha_{Pb^{2+}}][\alpha_{S^{2-}}] \quad (9.8)$$

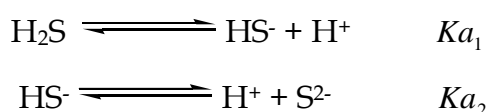
$$\Delta\mu_{L\rightarrow S} = \mathfrak{R}T \ln \left( \frac{K_{sp}}{[\alpha_{Pb^{2+}}][\alpha_{S^{2-}}]} \right) \quad (9.9)$$

$$R^* = -\frac{2\gamma_{SL}MB}{d\mathfrak{R}T \ln \left( \frac{K_{sp}}{[\alpha_{Pb^{2+}}][\alpha_{S^{2-}}]} \right)} \quad (9.10)$$

όπου  $K_{sp}$  το γινόμενο διαλυτότητας των σωματιδίων PbS και  $\alpha_i$  η ενεργότητα του ιόντος  $i$ , η οποία για αραιά διαλύματα είναι ίση με τη συγκέντρωση των ιόντων (στα συστήματα αυτά ο συντελεστής ενεργότητας αποκλίνει από τη μονάδα, παρόλα αυτά η επίδραση του στον τελικό υπολογισμό της κρίσιμης ακτίνας πυρήνογένεσης δεν είναι σημαντική και για σκοπούς απλοποίησης θεωρήθηκε ίση με τη μονάδα) και επομένως η Εξίσωση 9.10 μετατρέπεται στην Εξίσωση 9.11:

$$R^* = -\frac{2\gamma_{SL}MB}{d\mathfrak{R}T \ln \left( \frac{K_{sp}}{[Pb^{2+}][S^{2-}]} \right)} \quad (9.11)$$

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης  $[S^{2-}]$  λαμβάνεται υπόψη η διάσταση του  $H_2S$  η οποία περιγράφεται από τις πιο κάτω χημικές εξισώσεις:



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Εφαρμόζοντας το ισοζύγιο μάζας του θείου (Εξίσωση 9.12) και εμπλέκοντας τις σταθερές διάστασης  $Ka_1$  και  $Ka_2$ , προκύπτει η Εξίσωση 9.13 για τα ιόντα  $S^{2-}$ , η οποία συνδέει τη συγκέντρωση  $[S^{2-}]$  με το pH:

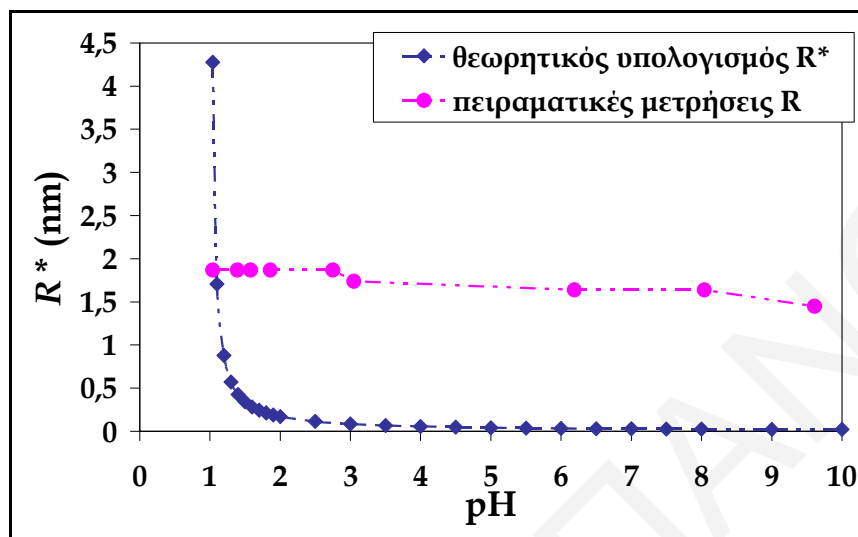
$$[S]_{tot} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (9.12)$$

$$[S^{2-}] = [S]_{tot} \frac{\frac{Ka_2}{[H^+]}}{1 + \frac{[H^+]}{Ka_1} + \frac{Ka_2}{[H^+]}} \quad (9.13)$$

Αντικαθιστώντας την Εξίσωση 9.13 στην Εξίσωση 9.11, μπορεί να υπολογιστεί η κρίσιμη ακτίνα πυρηνογέννησης των σωματιδίων PbS για καθορισμένες τιμές pH. Στο Σχήμα 9.22 παρουσιάζεται γράφημα της κρίσιμης ακτίνας πυρηνογέννησης  $R^*$  σαν συνάρτηση του pH για σωματίδια PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.2% wt, σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Για τους υπολογισμούς, η επιφανειακή τάση και η πυκνότητα του PbS τέθηκαν ίσες με  $31 \text{ dyn cm}^{-1}$  (Jańczuk et al., 1992) και  $7.6 \text{ g cm}^{-3}$ , αντίστοιχα. Στη βιβλιογραφία οι σταθερές διαλυτότητας του γαληνίτη κυμαίνονται από  $10^{-29}$  μέχρι  $10^{-27} \text{ M}^2$  (Zhang et al., 2006, Alanyalioğlu et al., 2009), και στους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε ο γεωμετρικός μέσος όρος ( $K_{sp}=10^{-28} \text{ M}^2$ ). Επίσης η πρώτη σταθερά διάστασης του  $H_2S$  τέθηκε ίση με  $10^{-7}$  (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1984), ενώ η δεύτερη σταθερά διάστασης του  $H_2S$  δεν είναι επακριβώς γνωστή αφού οι τιμές που δίνονται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται από  $10^{-13}$  μέχρι  $10^{-21} \text{ M}$  (Myers, 1984, Migdison et al., 2002). Τελευταίες μελέτες έχουν δείξει ότι η πιθανότερη τιμή για τη δεύτερη σταθερά διάστασης του  $H_2S$  είναι ίση με  $10^{-17} \text{ M}$  (Migdison et al., 2002), τιμή η οποία έχει χρησιμοποιηθεί στους παρόντες υπολογισμούς. Στο Σχήμα 9.21 παρουσιάζονται επίσης οι πειραματικές τιμές του μεγέθους της ακτίνας των σωματιδίων στο διάλυμα, που υπολογίστηκαν μέσω του οπτικού ενεργειακού χάσματος με χρήση του μοντέλου HBM για σωματίδια PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 1 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.2% wt σε διάφορες τιμές pH διαλύματος. Όπως φαίνεται στο γράφημα αυτό, η PEI σταθεροποιεί νανোসωματίδια με ακτίνα που κυμαίνεται από 2 μέχρι 2.7, nm ανάλογα με την τιμή του pH στο διάλυμα, ενώ για  $\text{pH} < 1$  η ακτίνα του κρίσιμου πυρήνα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

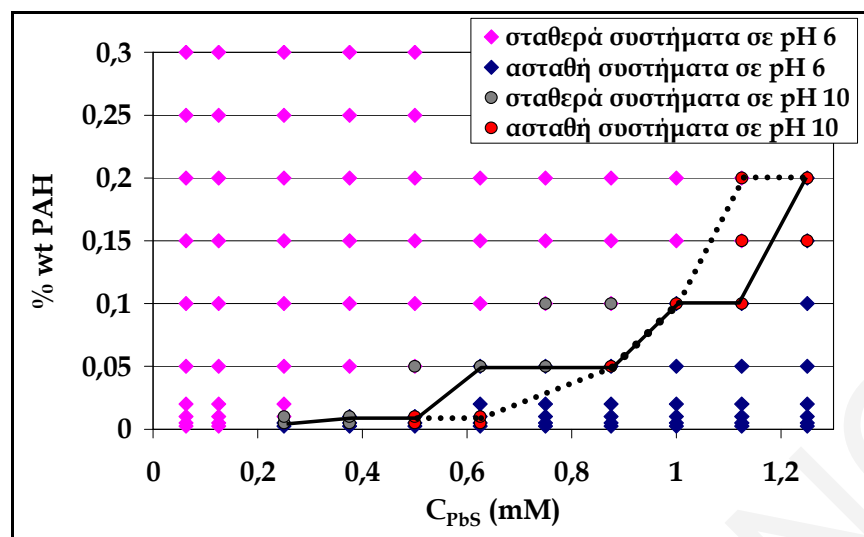
γίνεται μεγαλύτερη από αυτή την τιμή και γι' αυτό το λόγο παύουν να υπάρχουν σωματίδια στο διάλυμα.



**Σχήμα 9.21:** Γράφημα της κρίσιμης ακτίνας πυρηνογέννησης  $R^*$  συναρτήσει του pH αιωρημάτων σωματιδίων PbS. Στο γράφημα για σκοπούς σύγκρισης σημειώνονται οι πειραματικές ακτίνες (υπολογισμένες με το μοντέλο HBM) των σωματιδίων PbS ίδιας συγκέντρωσης που έχουν συντεθεί παρουσία 0.2% wt PEI σε διαφορετικά pH διαλύματος

### Β. Μελέτη της επίδρασης του pH σε αιωρήματα PbS-PAH

Στο Σχήμα 9.22 παρουσιάζεται χάρτης σταθερότητας των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία PAH σε pH διαλύματος ίσο με 10. Για σκοπούς σύγκρισης στο ίδιο γράφημα παρουσιάζεται χάρτης σταθερότητας των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία του ίδιου πολυηλεκτρολύτη σε pH διαλύματος ίσο με 6. Όπως φαίνεται στο χάρτη σταθερότητας σε pH ίσο με 10 και σε χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων αυξάνονται τα σταθερά συστήματα σε σχέση με αυτά που προκύπτουν σε pH διαλύματος ίσο με 6. Με βάση τις προηγούμενες παρατηρήσεις, ότι δηλαδή η πυκνότητα φορτίου δεν επηρεάζει τη σταθεροποίηση, το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Σε υψηλότερη τιμή pH αυξάνει το ποσοστό των μη φορτισμένων πλευρικών αμινομάδων  $-NH_2$ , οι οποίες συνιστούν καλές ομάδες «επαφής» του σταθεροποιητή με την επιφάνεια των σωματιδίων.



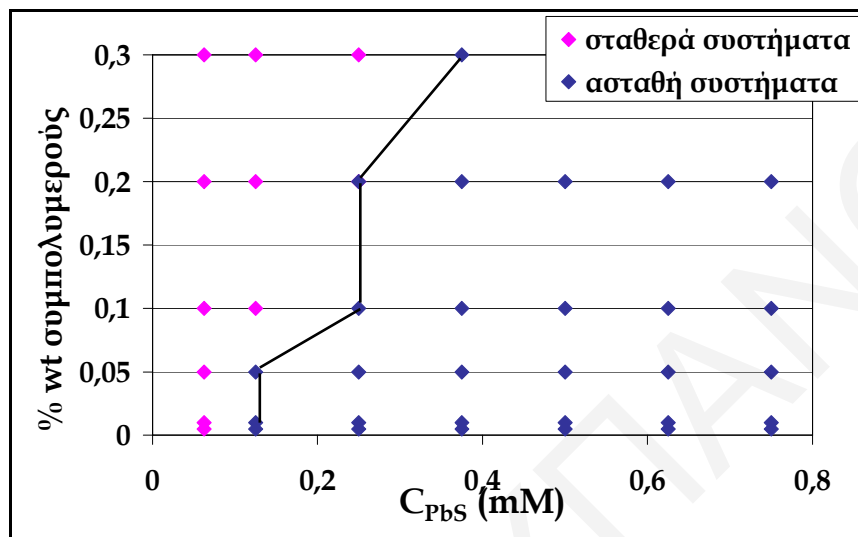
Σχήμα 9.22: Χάρτης σταθερότητας των αιωρημάτων PbS-PAH που συντέθηκαν (α) σε pH διαλύματος ίσο με 6 (τα σταθερά συστήματα διαχωρίζονται από τα ασταθή με τη συνεχή γραμμή) και (β) σε pH διαλύματος ίσο με 10 (τα σταθερά συστήματα διαχωρίζονται από τα ασταθή με τη διακεκομμένη γραμμή)

### 9.2.9 ΧΡΗΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ DDAC-NMVA ΩΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΤΩΝ ΤΟΥ PbS

Έγιναν προσπάθειες σταθεροποίησης αιωρημάτων PbS με τυχαία συμπολυμερή του DDAC με NMVA για να διερευνηθεί ο ρόλος του μήκους εμμονής και της πυκνότητας φορτίου στη σταθεροποίηση. Τα αποτελέσματα από τη σταθεροποίηση του PbS με συμπολυμερή DDAC-NMVA θα ξεκαθαρίσουν κατά πόσο η ακαταλληλότητα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA ως σταθεροποιητή των σωματιδίων PbS οφείλεται στο μεγάλο μήκος εμμονής των πολυμερικών του αλυσίδων. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν επτά τυχαία συμπολυμερή DDAC-NMVA με διαφορετική περιεκτικότητα σε DDAC (από 14 μέχρι 89% mole) (βλέπε Κεφάλαιο VIII). Τα αποτελέσματα για τη σταθεροποίηση των σωματιδίων PbS παρουσία των επτά συμπολυμερών ήταν πανομοιότυπα, δηλαδή οι χάρτες σταθερότητας των συστημάτων PbS-συμπολυμερών (Σχήμα 9.23) και PbS-PDDA (Σχήμα 9.5) είναι σχεδόν πανομοιότυποι. Άρα αποδεικνύεται ότι η μέτρια σταθεροποίηση που προσφέρει ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PDDA δεν οφείλεται στο μεγάλο μήκος εμμονής του σε υδατικά διαλύματα (όπως αρχικά πιστευόταν), είτε στον τρόπο με τον οποίο οι πολυμερικές αλυσίδες του συγκεκριμένου πολυηλεκτρολύτη περιβάλλουν τα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

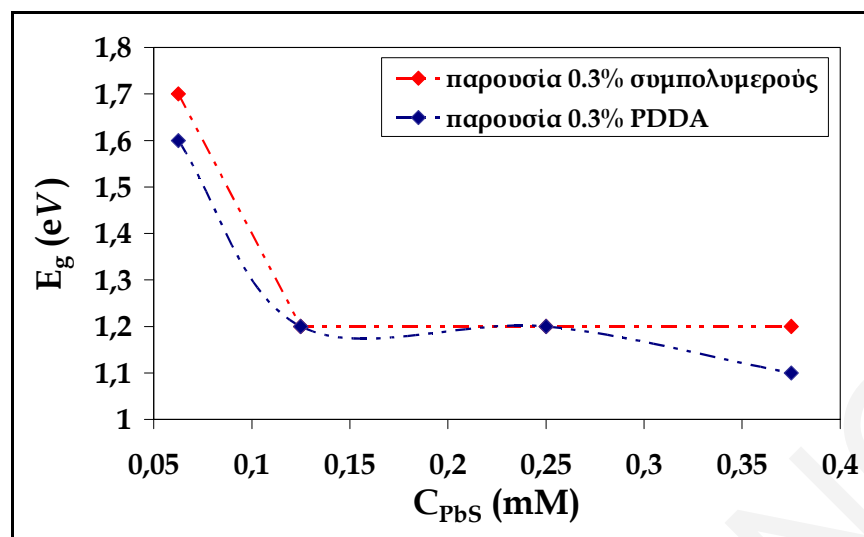
αναπτυσσόμενα σωματίδια. Η ανεπαρκής επίδραση του πολυηλεκτρολύτη PDDA και των συμπολυμερών DDAC-NMVA πιθανότατα οφείλεται στις ανεπαρκείς ελκτικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των σωματιδίων και των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 9.23: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-συμπολυμερών του PDDA

Επίσης και σε αυτή την περίπτωση το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων φαίνεται να παραμένει πρακτικά αμετάβλητο με την αύξηση της περιεκτικότητας του συμπολυμερούς για σταθερή συγκέντρωση σωματιδίων, ενώ μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης σωματιδίων για σταθερή συγκέντρωση συμπολυμερούς. Στο Σχήμα 9.24 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων PbS τα οποία έχουν συντεθεί σε διαλύματα 0.3% wt του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA είτε των συμπολυμερών του σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης PbS των διαλυμάτων. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων, ενώ το μέγεθος του  $E_g$  στις δύο περιπτώσεις είναι πρακτικά το ίδιο, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το μήκος εμμονής δεν επηρεάζει ισχυρά τον τρόπο με τον οποίο αναπτύσσονται τα σωματίδια PbS στα αιωρήματα αυτά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



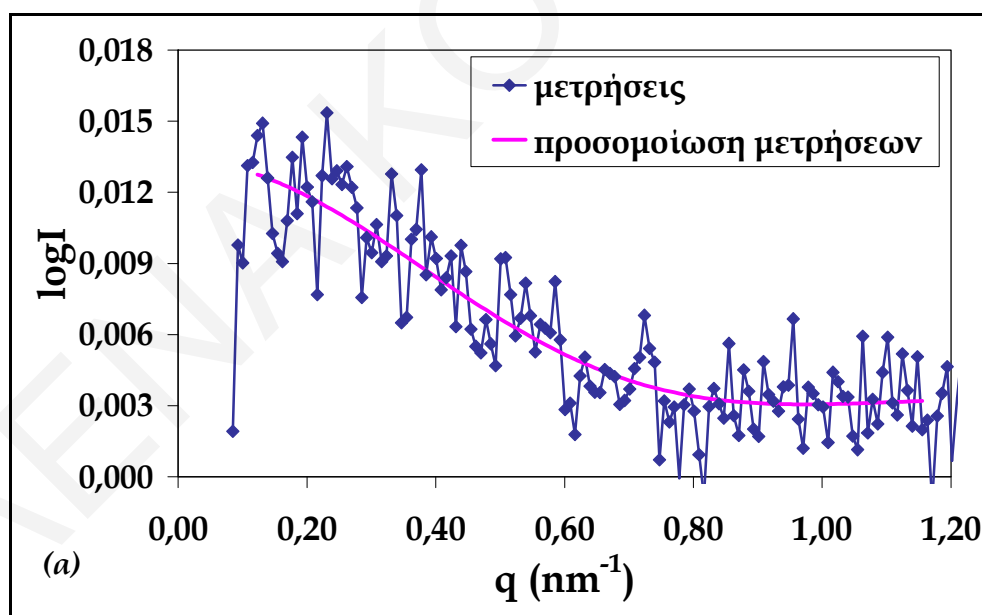
**Σχήμα 9.24:** Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων PbS συναρτήσει της συγκέντρωσής τους. Τα σωματίδια έχουν συντεθεί σε διαλύματα 0.3% wt της PDDA και των συμπολυμερών της

Ανακεφαλαιώνοντας, μέχρι στιγμής έχει φανεί ότι ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI προσφέρει την καλύτερη σταθεροποίηση στα σωματίδια PbS, ενώ το PDDA τη χειρότερη. Ο σταθεροποιητής PEI έχει ωστόσο τη μικρότερη πυκνότητα φορτίου, ενώ αντίθετα το PDDA τη μεγαλύτερη στις συνθήκες που διεξάγεται το πείραμα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι η ιοντική ισχύς δεν φαίνεται να επηρεάζει τη σταθερότητα των αιωρημάτων, υποδεικνύει ότι η σταθεροποίηση που προσφέρεται στα σωματίδια δεν είναι κατά βάση ηλεκτροστατικής φύσεως.

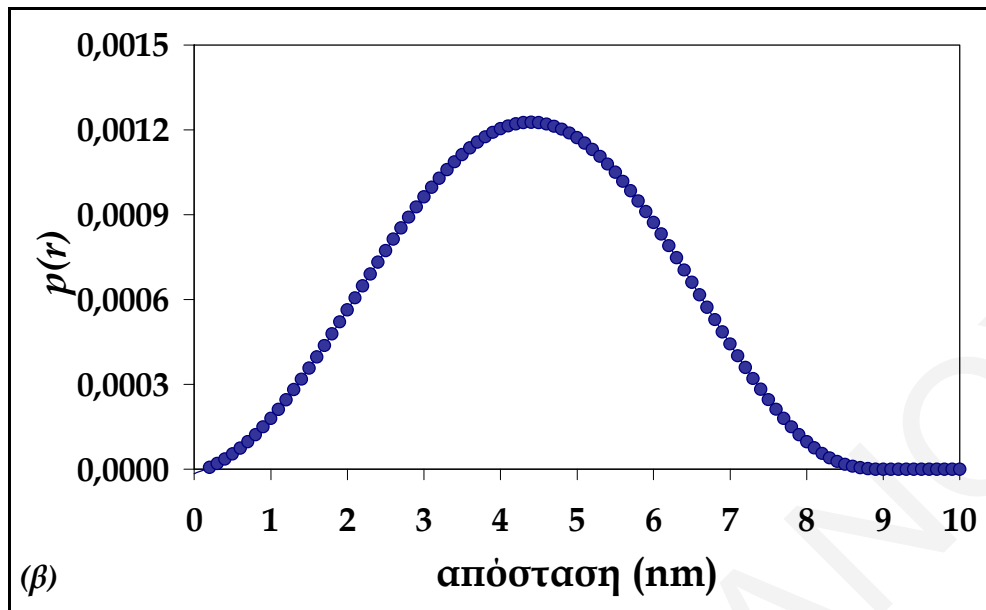
Για περαιτέρω διερεύνηση της σταθεροποίησης και των δομών των αιωρημάτων του PbS με τους σταθεροποιητές PEI, PAH και PDDA πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες και ηλεκτροφορητικής κινητικότητας, ενώ σταθερά αιωρήματα των σωματιδίων μελετήθηκαν με μικροσκόπιο HRTEM. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή τη μελέτη και τα συμπεράσματα που έχουν εξαχθεί σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίων-κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών.

### 9.2.10 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΥΠΟ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

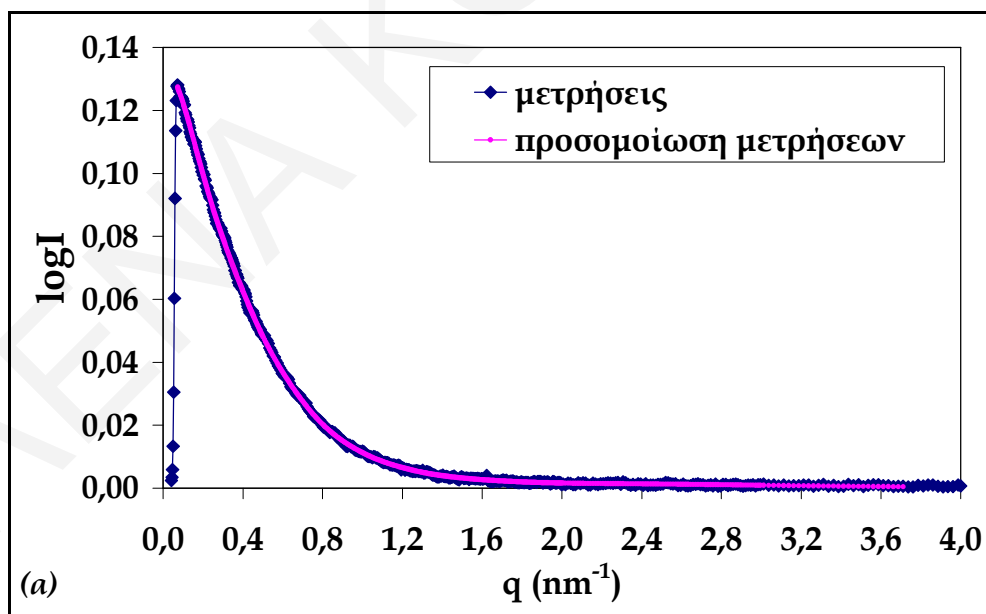
Τα αιωρήματα PbS μελετήθηκαν με σκέδαση ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες. Μέσα από την ανάλυση των μετρήσεων SAXS (βλέπε Κεφάλαιο VII) και την κατασκευή γραφημάτων της συνάρτησης κατανομής απόστασης ζευγών συναρτήσει της απόστασης εξάχθηκαν συμπεράσματα για τη μέση ακτίνα των σωματιδίων. Το μέγιστο στα γραφήματα αυτά αντιστοιχεί στη μέση ακτίνα των σωματιδίων στο υπό μελέτη σύστημα. Στα Σχήματα 9.25-9.30 παρουσιάζονται γραφήματα του λογαρίθμου την έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης, καθώς επίσης και γραφήματα του  $\rho(r)$  συναρτήσει της απόστασης μέσα στο σωματίδιο για διάφορα συστήματα. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 9.31 παρουσιάζεται συγκεντρωτικό γράφημα κατανομής μεγέθους σωματιδίων για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, ενώ στον Πίνακα 9.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

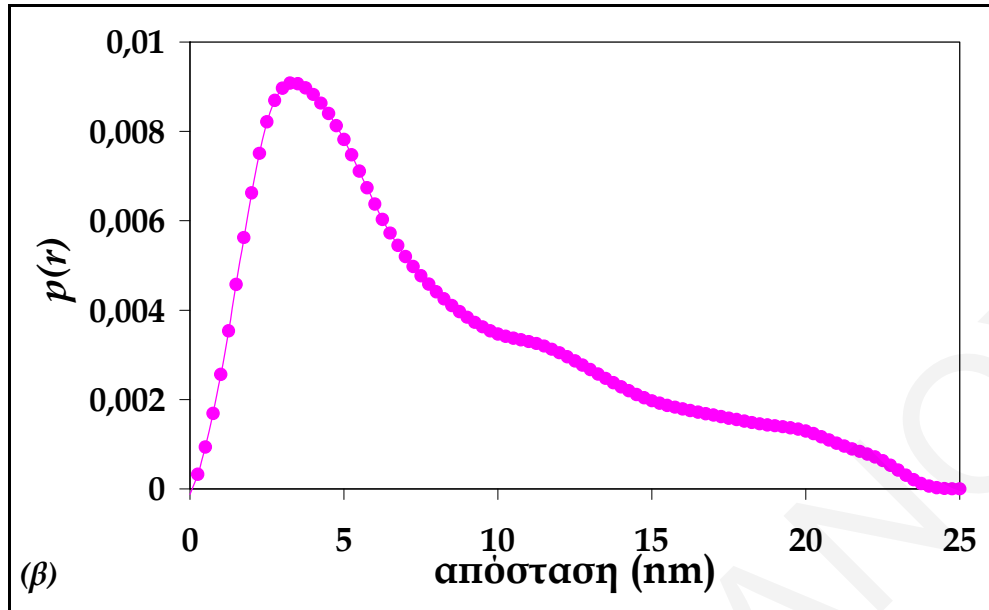


Σχήμα 9.25: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0,5 mM σε διάλυμα PEI 0,1% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό

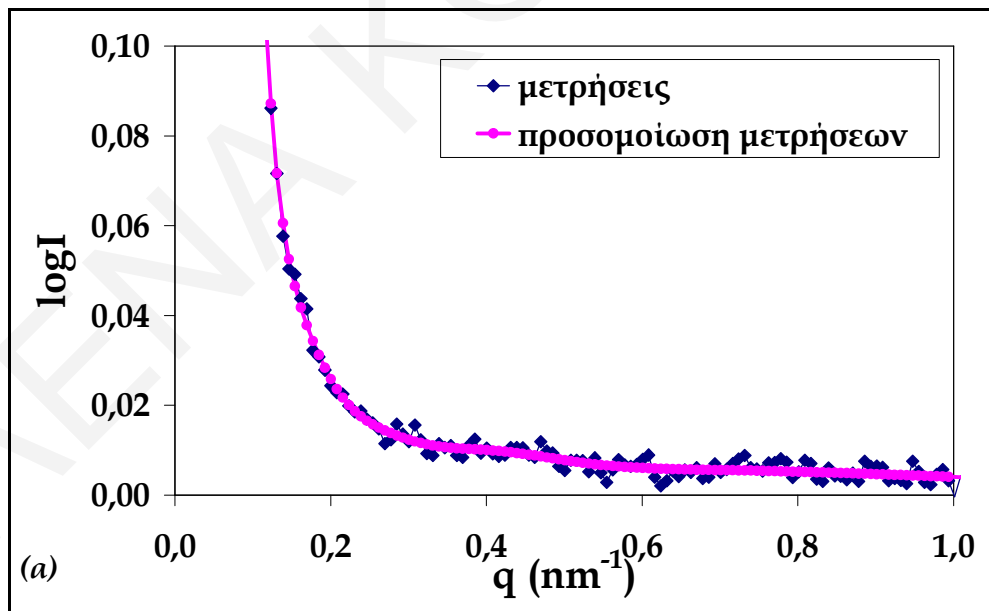




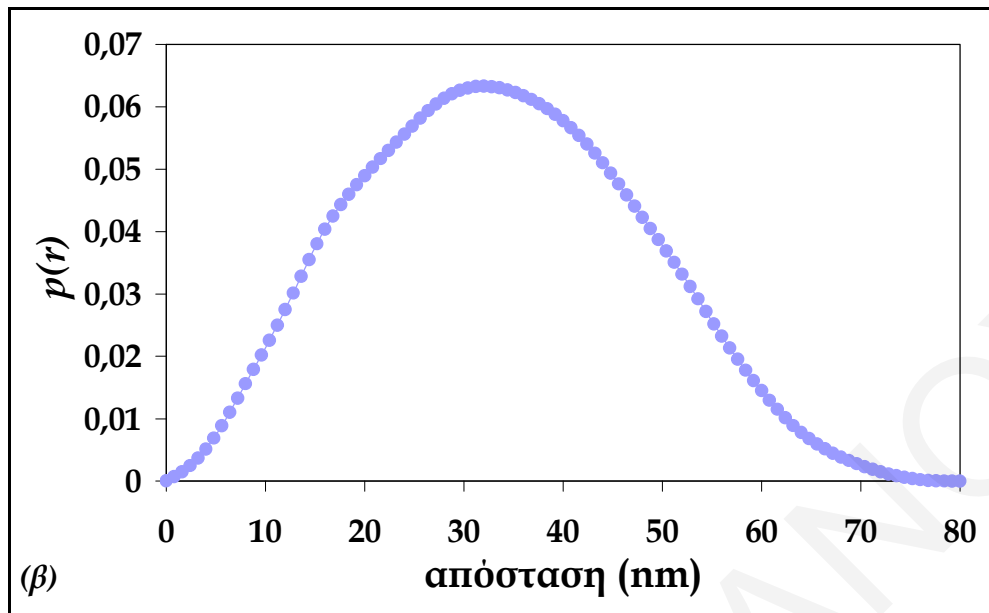
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



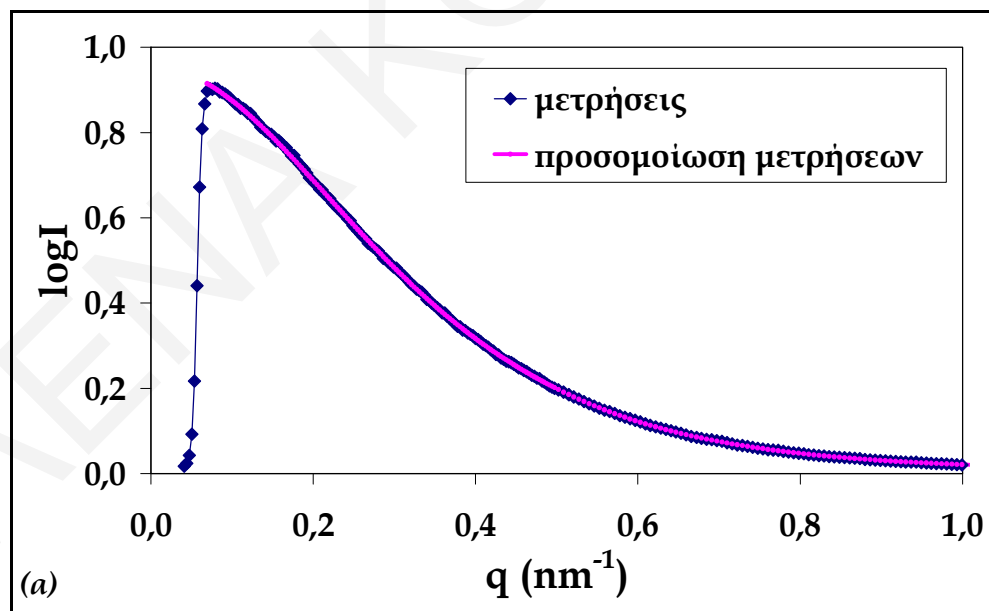
Σχήμα 9.26: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2,5 mM σε διάλυμα PEI 0,3% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό



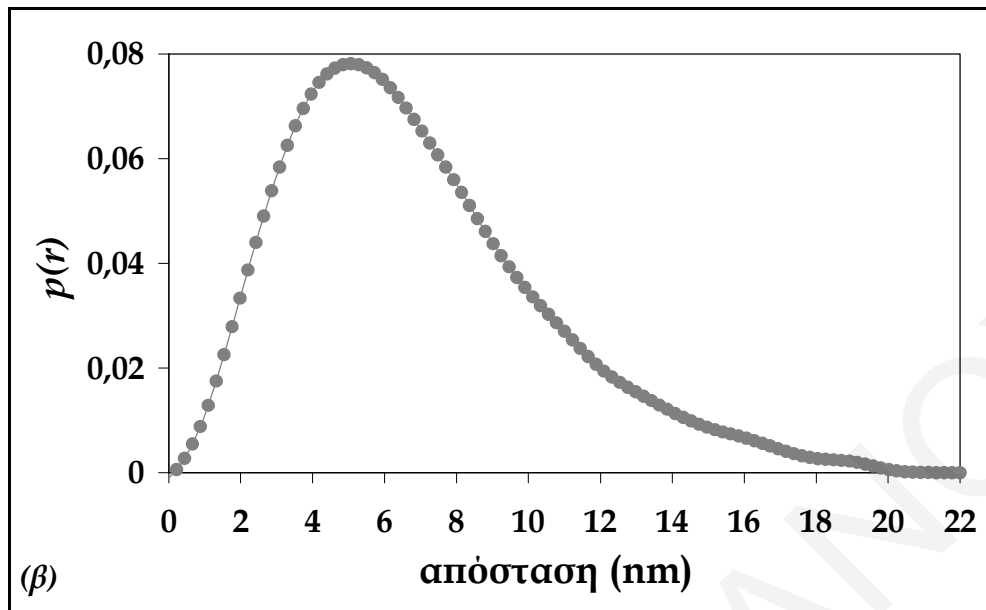
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



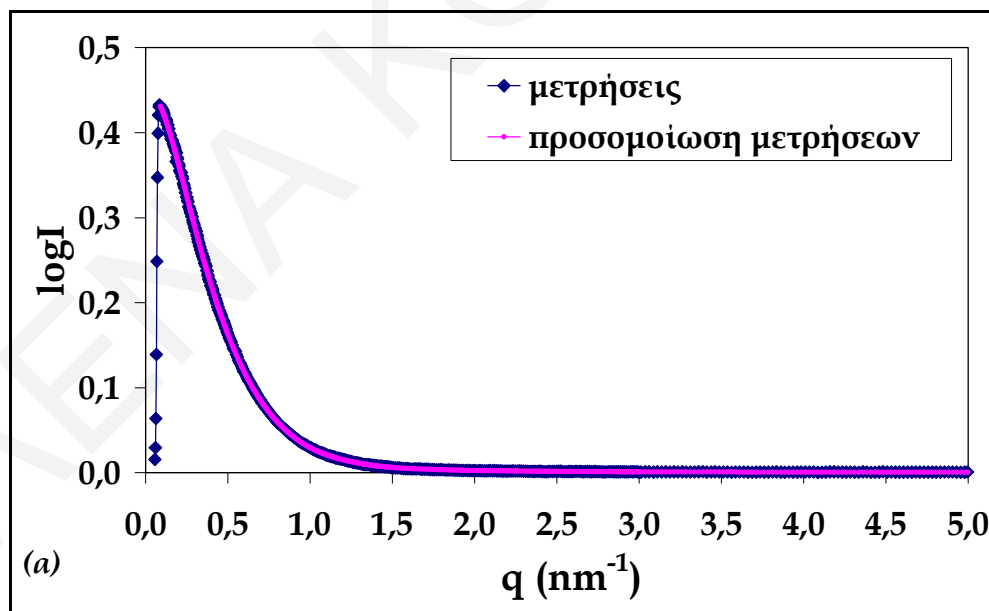
Σχήμα 9.27: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0,5 mM σε διάλυμα PAAH 0,1% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό

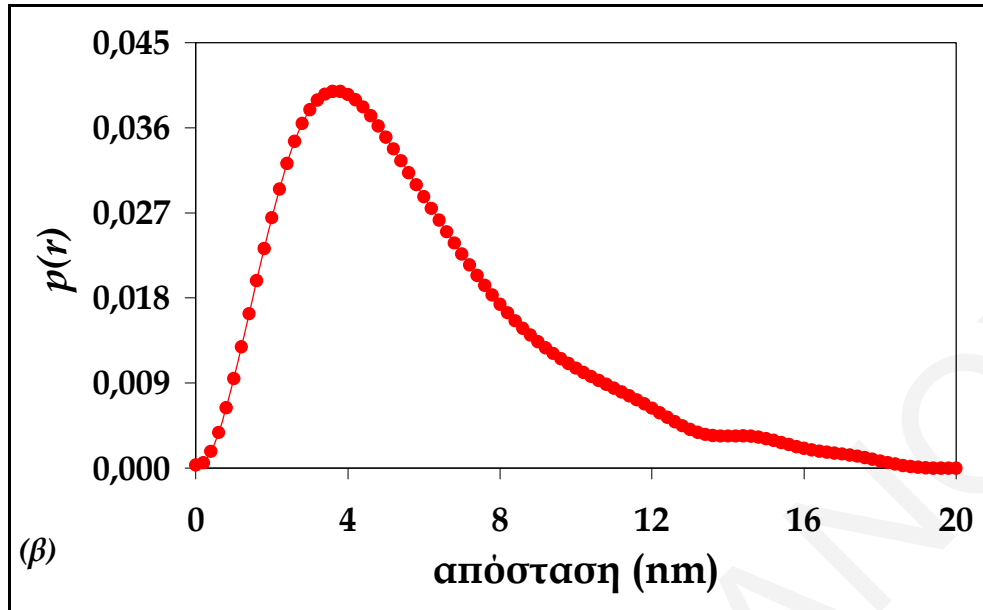


ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

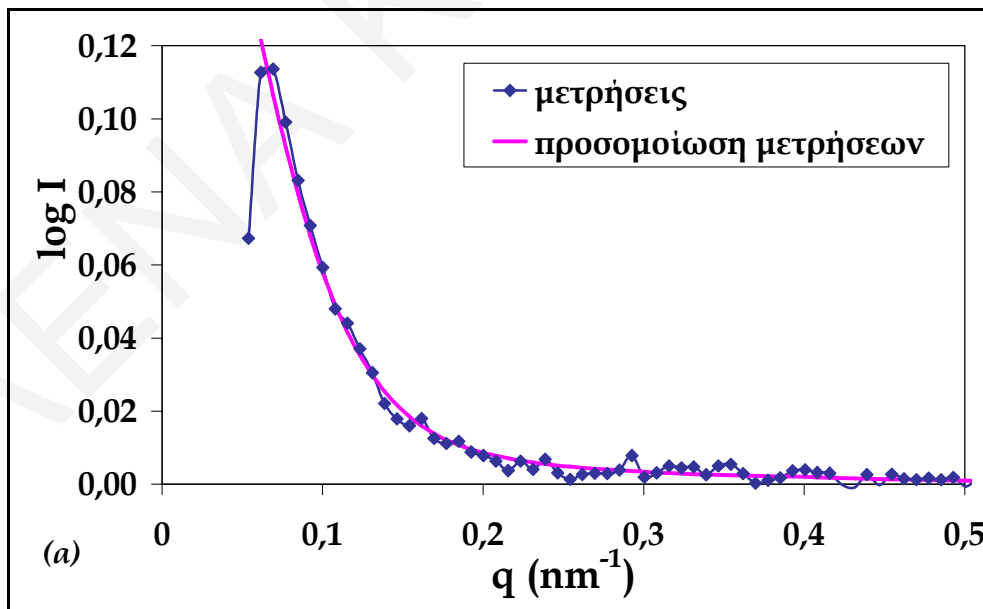


Σχήμα 9.28: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2,5 mM σε διάλυμα PAAH 0,5% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό

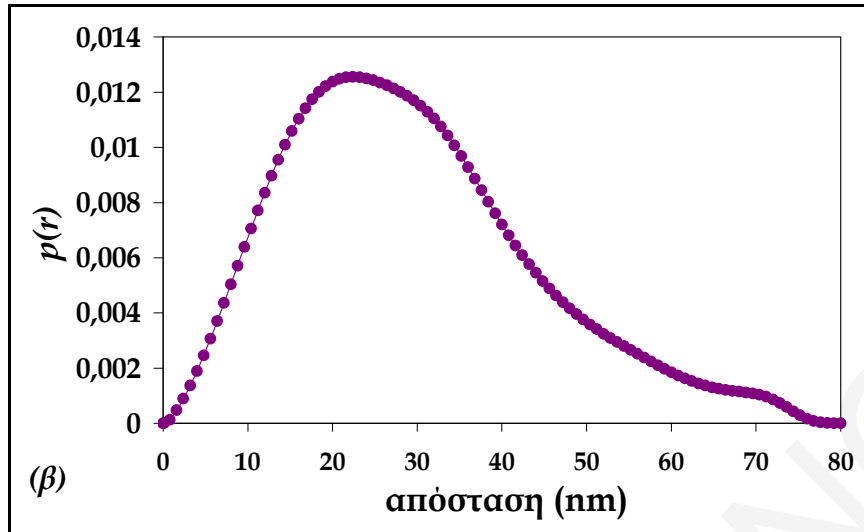




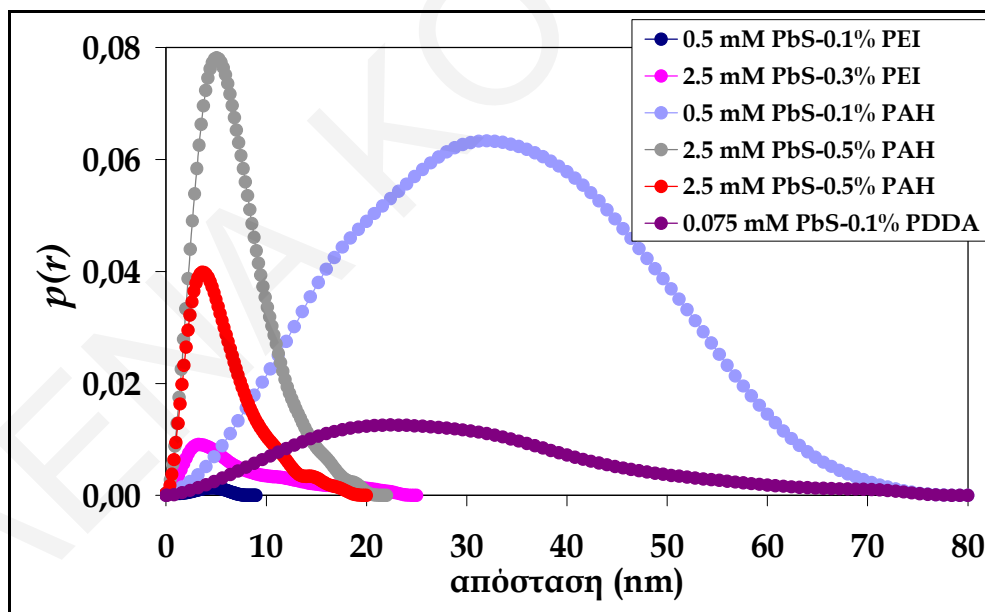
Σχήμα 9.29: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενη ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διάλυμα PAAH 0.5% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό (οι μετρήσεις SAXS σε αυτό το σύστημα έγιναν για μελέτη της επαναληψιμότητας)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 9.30: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.075 mM σε διάλυμα PDDA 0.1% wt και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό



Σχήμα 9.31: Συγκεντρωτικό γράφημα των αποστάσεων μέσα στα σωματίδια PbS αιωρημάτων τα οποία συντέθηκαν σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ**

*Πίνακας 9.4:* Πιθανότερο μέγεθος σωματιδίων PbS στα αιωρήματα που μελετήθηκαν

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΟΛΥΗΛ.	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ (mM)	ΜΕΣΗ ΑΚΤΙΝΑ (nm)
0.1% wt PEI	0.5	4.8
0.3% wt PEI	2.5	5
0.1% wt PAH	0.5	31
0.5% wt PAH	2.5	4.3
0.1% wt PDDA	0.075	22

Με μία πρώτη ματιά στον Πίνακα 9.4 προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια που παρασκευάζονται παρουσία PEI έχουν μικρότερο μέγεθος σε σχέση με αυτά που παρασκευάζονται παρουσία και PAH και PDDA. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέση ακτίνα των σωματιδίων στο σύστημα PbS-PEI κυμαίνεται μεταξύ 4 και 5 nm και είναι μεγαλύτερη από την ακτίνα των σωματιδίων που προσδιορίστηκε από το μοντέλο HBM με χρήση του οπτικού ενεργειακού χάσματος. Αυτό αποδίδεται στο σφάλμα που σημειώνεται κατά τον προσδιορισμό του οπτικού ενεργειακού χάσματος από τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis, το οποίο διαδίδεται και στον προσδιορισμό της ακτίνας των σωματιδίων με χρήση του μοντέλου HBM. Το δεύτερο δείγμα PbS-PEI μετρήθηκε πολλές μέρες μετά την παρασκευή των αιωρημάτων. Αν και η μέση ακτίνα των σωματιδίων συμφωνεί με αυτή του πρώτου δείγματος, ωστόσο η συνάρτηση PDDF δεν είναι πλέον συμμετρική και παρουσιάζει «ουρά» σε μεγαλύτερα μεγέθη, υποδεικνύοντας ότι το αιώρημα αυτό έχει αρχίσει να συσσωματώνεται.

Στην περίπτωση των αιωρημάτων PbS-PDDA, η μέση ακτίνα που μετρήθηκε με τη μέθοδο SAXS είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που προέκυψε από τη χρήση του μοντέλου HBM. Αυτό υποδεικνύει ότι τα στοιχειώδη σωματίδια δεν παραμένουν ανεξάρτητα διεσπαρμένα στο διάλυμα, αλλά δημιουργούν μεγαλύτερα συσσωματώματα διατηρώντας ωστόσο σε κάποιο βαθμό η αυτοτέλειά τους. Άλλη πιθανότητα είναι το σύστημα να περιέχει μίγμα μεγάλων και μικρών σωματιδίων. Τα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

δεύτερα, αν είναι περισσότερα ως ποσοστό μάζας μπορεί να επηρεάζουν ισχυρότερα την απορρόφηση. Αυτό επιβεβαιώνεται στη συνέχεια και από τις φωτογραφίες HRTEM για τα αιωρήματα αυτά.

Αντίθετα, στην περίπτωση αιωρημάτων PbS-PAH έχουν προκύψει δύο διαφορετικές τιμές για τη μέση ακτίνα των αιωρημάτων (4.3 και 31 nm) στα υπό μελέτη συστήματα. Το γεγονός αυτό μελετάται στη συνέχεια και μέσα από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει από την ηλεκτροφόρηση και τις φωτογραφίες HRTEM για τα συστήματα αυτά εξαγονται συμπεράσματα για τη δομή των διασπορών PbS-PAH. Επειδή ωστόσο τα δύο δείγματα είναι σε συμφωνία και επειδή με τον πολυηλεκτρολύτη PAH δεν ξαναμετρήθηκαν τόσο μεγάλα σωματίδια, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα αυτό το συγκεκριμένο δείγμα να έχει χαλάσει.

### 9.2.11 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει από τις μετρήσεις στατικής και δυναμικής ηλεκτροφορητικής κινητικότητας σε σταθερά αιωρήματα σωματιδίων PbS-PEI και PbS-PAH. Δεν μελετήθηκε η ηλεκτροφορητική κινητικότητα αιωρημάτων PbS-PDDA, επειδή η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί ψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων, που δεν μπορούν να σταθεροποιηθούν από τον πολυηλεκτρολύτη PDDA.

#### A. Στατική ηλεκτροφορητική κινητικότητα σωματιδίων PbS

Στον Πίνακα 9.5 συνοψίζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις στατικής ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διαλύματα των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI και PAH διαφορετικών συγκεντρώσεων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.5, το μέτρο της κινητικότητας των σωματιδίων είναι θετικό, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα σωματίδια αυτά περιβάλλονται από τις πολυμερικές αλυσίδες του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη αποκτώντας θετικό φορτίο. Τα αιωρήματα PbS-PAH έχουν μεγαλύτερες κινητικότητες

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

από τα αιωρήματα PbS-PEI, οπότε συμπαίρνεται ότι η πυκνότητα φορτίου είναι μεγαλύτερη στο σύστημα PbS-PAH.

*Πίνακας 9.5:* Στατική ηλεκτροφορητική κινητικότητα αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI και PAH

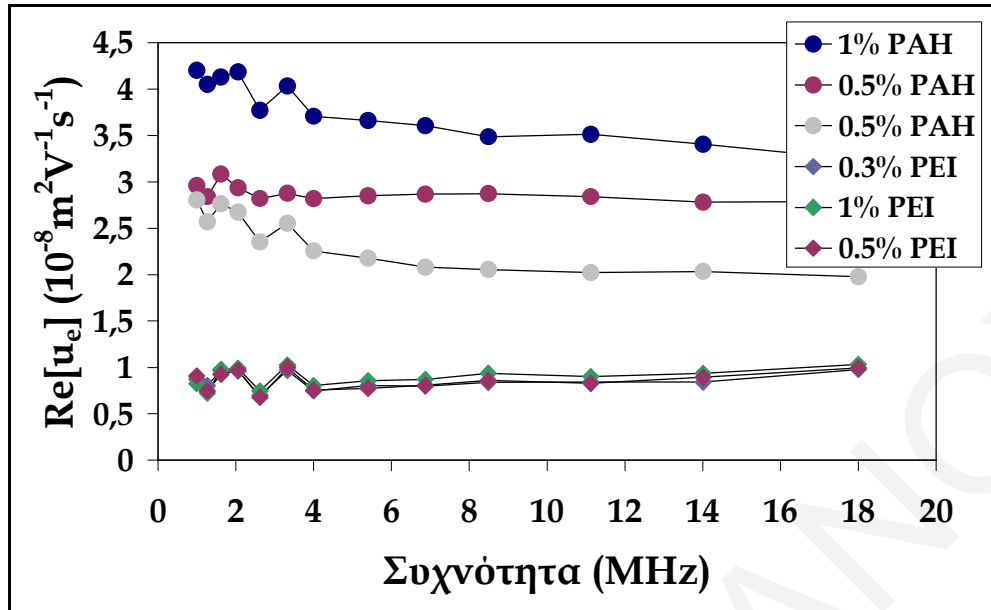
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ	ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ <i>PbS</i> ( $\mu m.cm.V^{-1}.s^{-1}$ )
0.3% wt PEI	1.78
0.5% wt PEI	1.37
1% wt PEI	1.08
0.5% wt PAH	4.4
1% wt PAH	4.86

### **B. Δυναμική ηλεκτροφορητική κινητικότητα σωματιδίων PbS**

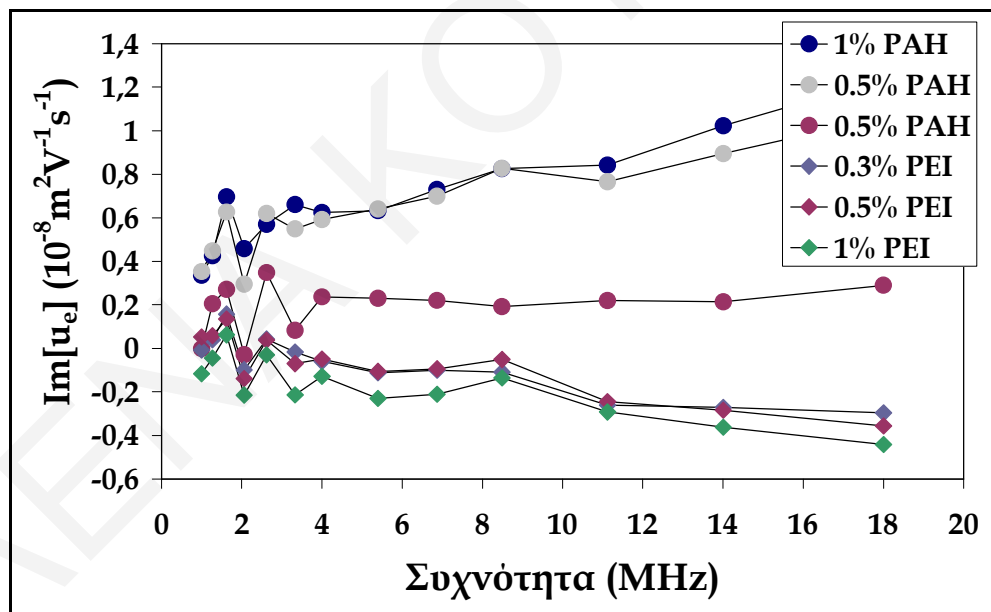
Στα γραφήματα που ακολουθούν (Σχήματα 9.32 και 9.33) παρουσιάζεται το πραγματικό ( $Re[u_e]$ ) και το φανταστικό ( $Im[u_e]$ ) μέρος της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 2.5 mM σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων των πολυηλεκτρολυτών PEI και PAH. Όπως φαίνεται στα γραφήματα, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας των διασπορών PbS-PEI είναι ανεξάρτητα της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου πολυηλεκτρολύτη και παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα, γεγονός που δεν ισχύει για τα αιωρήματα PbS-PAH. Τα αποτελέσματα έχουν αναλυθεί όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο VII. Στα Σχήματα 9.34, 9.35 και 9.36 παρουσιάζονται θεωρητικές προβλέψεις για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PEI και PbS-PAH.



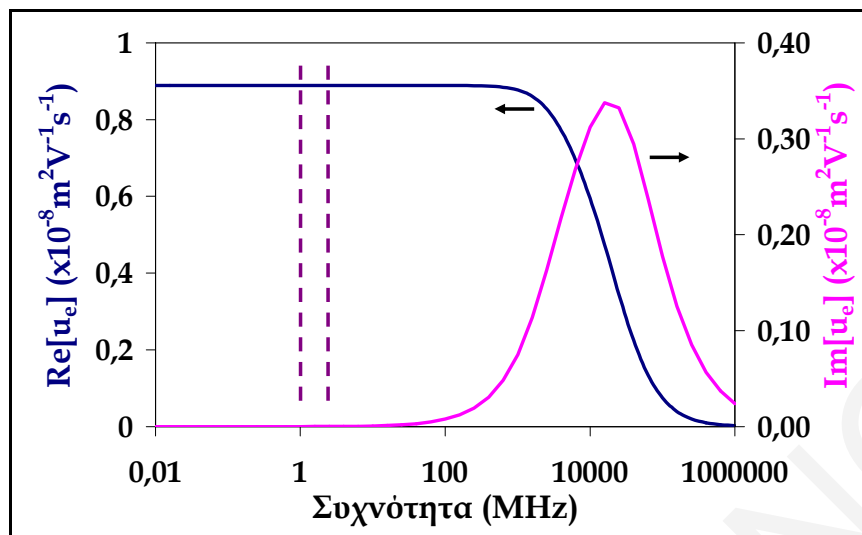
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



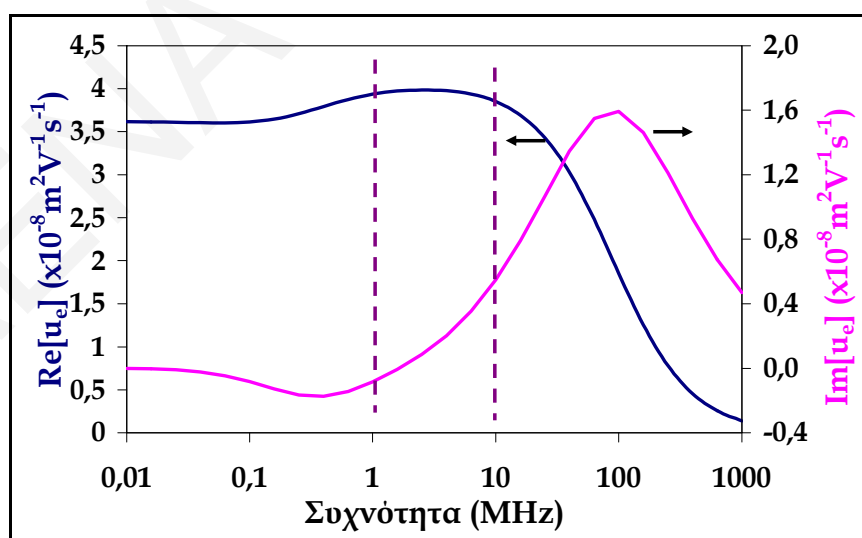
Σχήμα 9.32: Γράφημα του πραγματικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS σταθεροποιημένων με PEI και PAH



Σχήμα 9.33: Γράφημα του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI και PAH



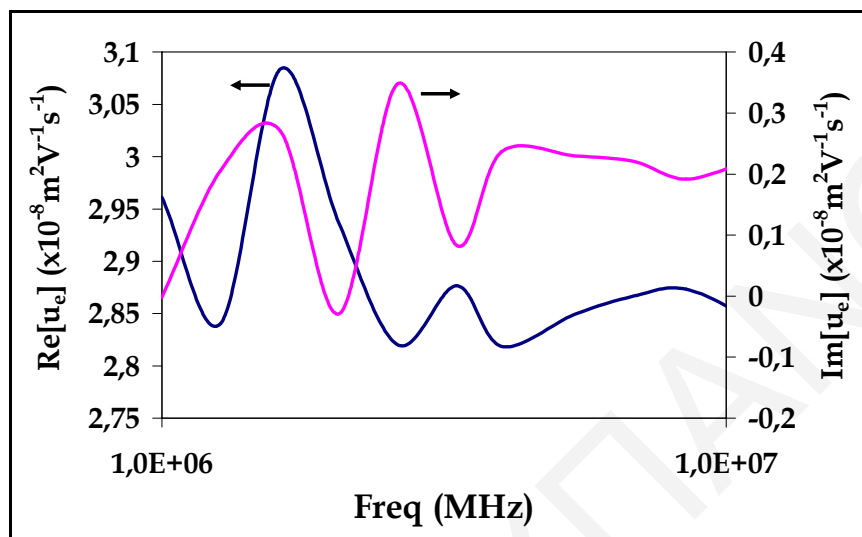
Σχήμα 9.34: Θεωρητική προσαρμογή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PEI. Για την ανάλυση των δεδομένων, η ακτίνα των σωματιδίων PbS τέθηκε ίση με 1.75 nm (βάσει του υπολογισμού με το μοντέλο HBM), η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του πολυηλεκτρολύτη είναι ίση με 0.75 nm και από την προσαρμογή προέκυψε ότι το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C (βάσει του ζ-δυναμικού που παρουσιάζουν μακροσκοπικά σωματίδια PbS χωρίς εξωτερικό περίβλημα, που είναι ίσο με -40 mV, (Bebie et al., 1999)), το φορτίο του πολυηλεκτρολύτη ίσο με  $1.2 \times 10^{-18}$  C και ο παράγοντας τριβής  $\lambda$  ίσος με  $1 \times 10^7$  nm<sup>-1</sup> (οι μοβ κάθετες γραμμές στο γράφημα αντιστοιχούν στο εύρος συχνοτήτων του οργάνου μέτρησης)



Σχήμα 9.35: Θεωρητική προσαρμογή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PAH. Για την ανάλυση των δεδομένων, η ακτίνα των σωματιδίων PbS τέθηκε ίση με 30 nm (βάσει αποτελεσμάτων που έχουν προκύψει από μετρήσεις SAXS), η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του πολυηλεκτρολύτη ίση με 5 nm,

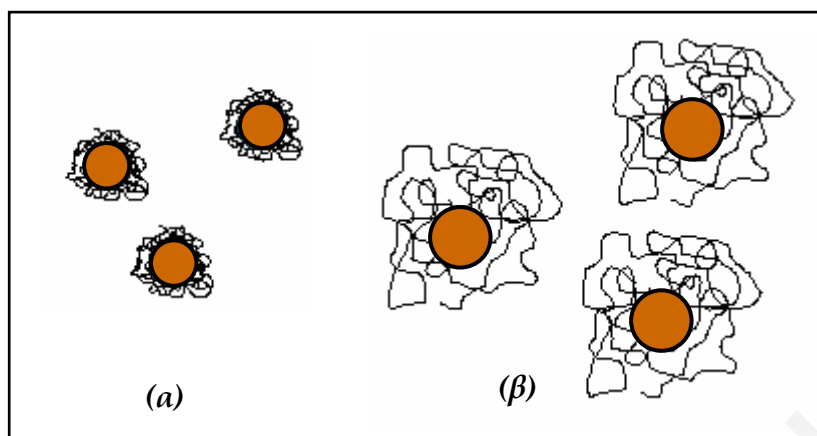
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C (όπως προηγουμένως), το φορτίο του πολυηλεκτρολύτη ίσο με  $4 \times 10^{-17}$  C και ο παράγοντας τριβής  $\lambda$  ίσος με  $5 \times 10^7$  nm<sup>-1</sup> (οι μοβ κάθετες γραμμές στο γράφημα αντιστοιχούν στο εύρος συχνοτήτων του οργάνου μέτρησης)



**Σχήμα 9.36:** Θεωρητική προσαρμογή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS-PAH. Για την ανάλυση των δεδομένων, η ακτίνα των σωματιδίων PbS τέθηκε ίση με 1.75 nm (βάσει υπολογισμού με το μοντέλο HBM), η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του πολυηλεκτρολύτη ίση με 10 nm, το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C (όπως προηγουμένως), το φορτίο του πολυηλεκτρολύτη ίσο με  $2 \times 10^{-18}$  C και ο παράγοντας τριβής  $\lambda$  ίσος με  $1 \times 10^7$  nm<sup>-1</sup>

Οι θεωρητικές προβλέψεις του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας διασπορών PbS-PAH είναι πολύ διαφορετικές για τα δυο διαφορετικά συστήματα που μελετήθηκαν. Το πάχος της σταθεροποιητικής στιβάδας πολυηλεκτρολύτη γύρω από τα σωματίδια είναι πολύ μικρότερο για την PEI από ότι για την PAH και αυτό επειδή η PEI είναι λιγότερο φορτισμένη, αλλά και επειδή έχει μεγαλύτερη συνάφεια για την επιφάνεια των νανοσωματιδίων .

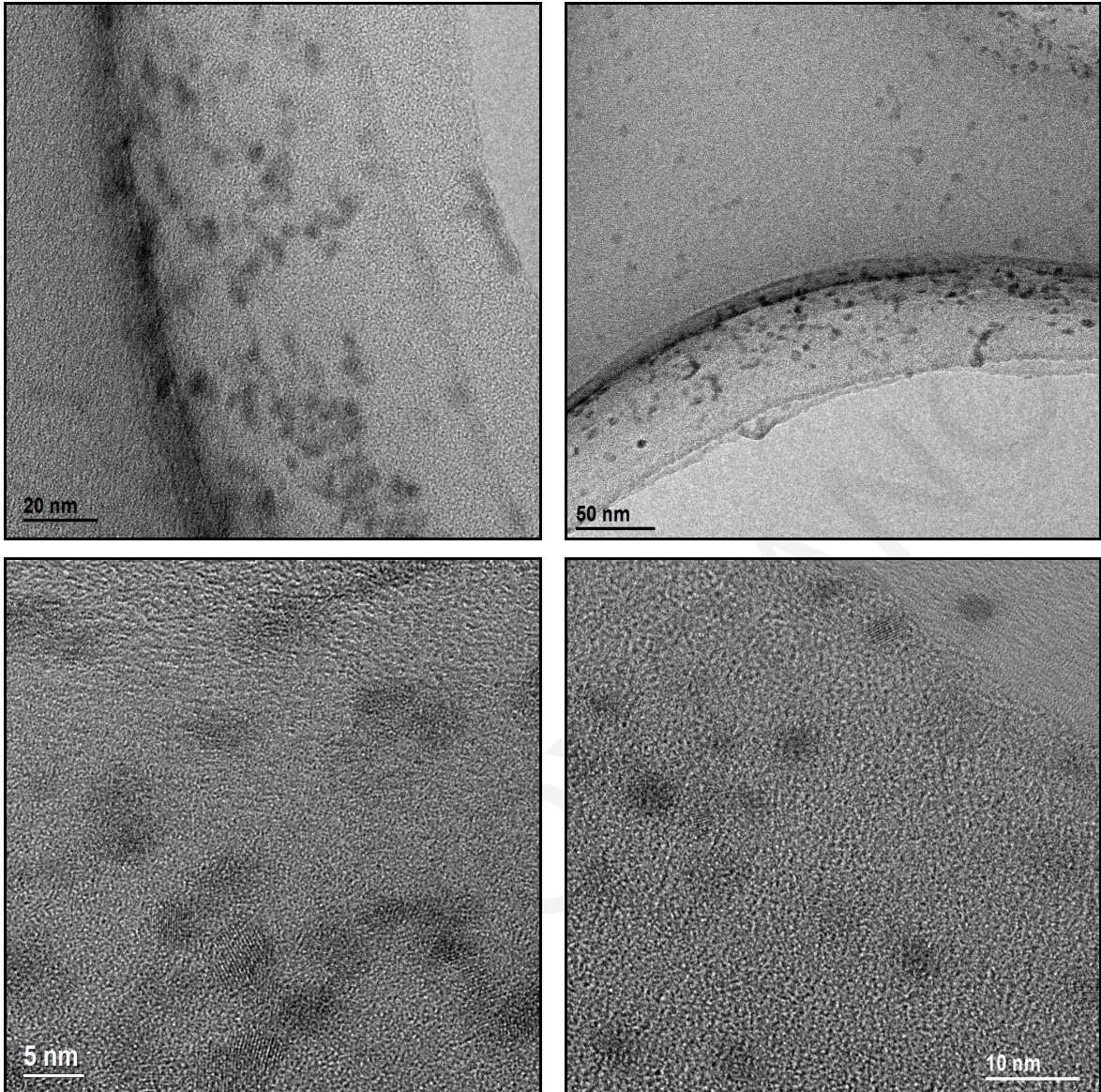


Σχήμα 9.37: Διαφορές στις δομικές μονάδες των αιωρημάτων (α) PbS-PEI και (β) PbS-PAH

### 9.2.12 ΜΕΛΕΤΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟΥ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ

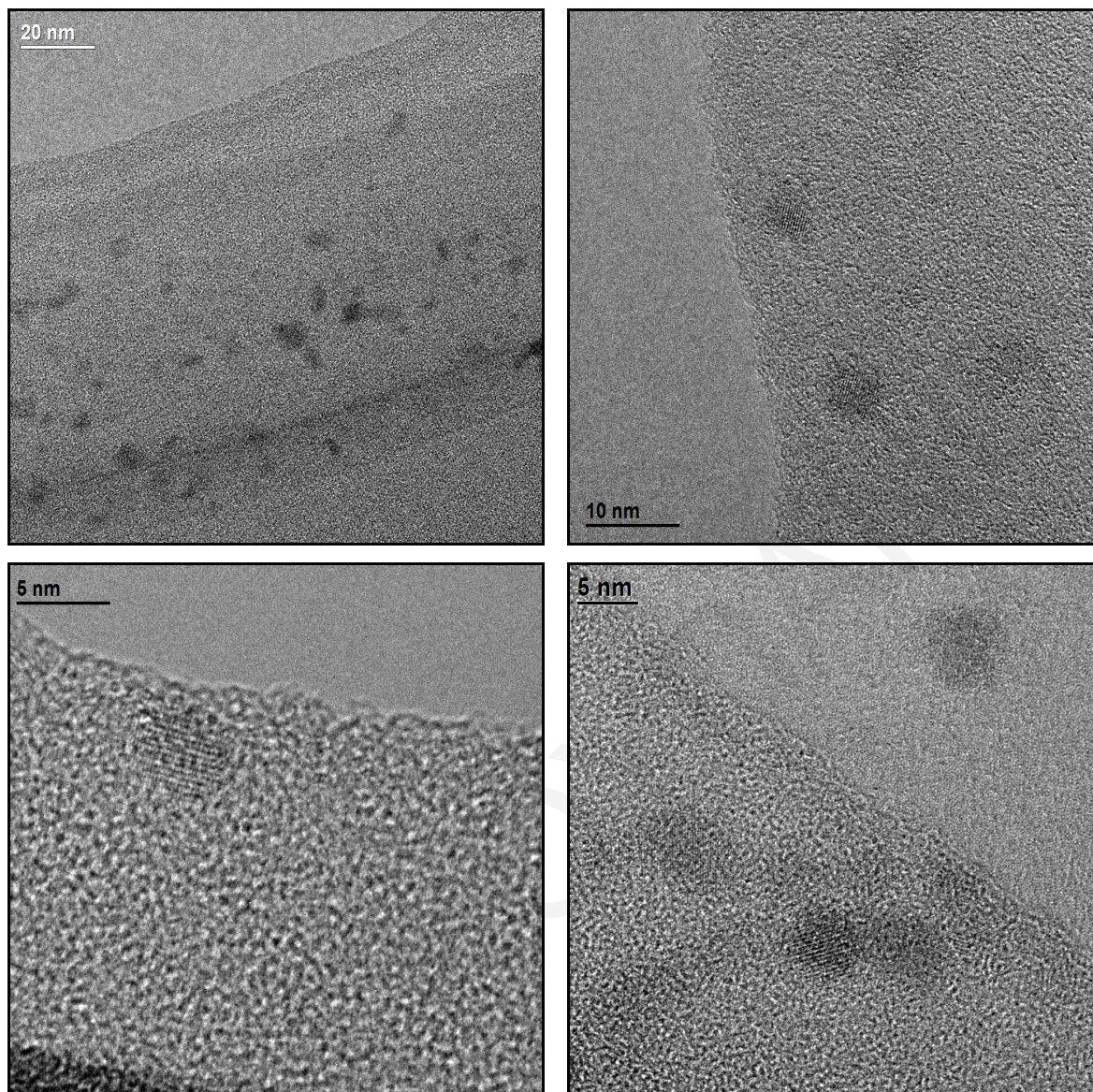
Για επιβεβαίωση των προηγούμενων αποτελεσμάτων για τη δομή των αιωρημάτων, σταθερά αιωρήματα PbS μελετήθηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM). Οι φωτογραφίες που ακολουθούν (Σχήματα 9.38 και 9.39) αφορούν αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διαλύματα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκεντρώσεις 0.1% και 0.2% wt. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί σφαιρικά σωματίδια με μέσο μέγεθος κοντά στα 5 nm. Επιβεβαιώνονται έτσι τα αποτελέσματα που έχουν μέχρι στιγμής προκύψει από τις μετρήσεις SAXS και ηλεκτροφόρησης, και μερικώς οι προβλέψεις από την ανάλυση των φασμάτων απορρόφησης, ότι δηλαδή η συγκέντρωση του πολυηλεκτρολύτη στα συστήματα αυτά δεν φαίνεται να επηρεάζει το μέγεθος που υιοθετούν τα αναπτυσσόμενα σωματίδια.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 9.38: Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.1% wt

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

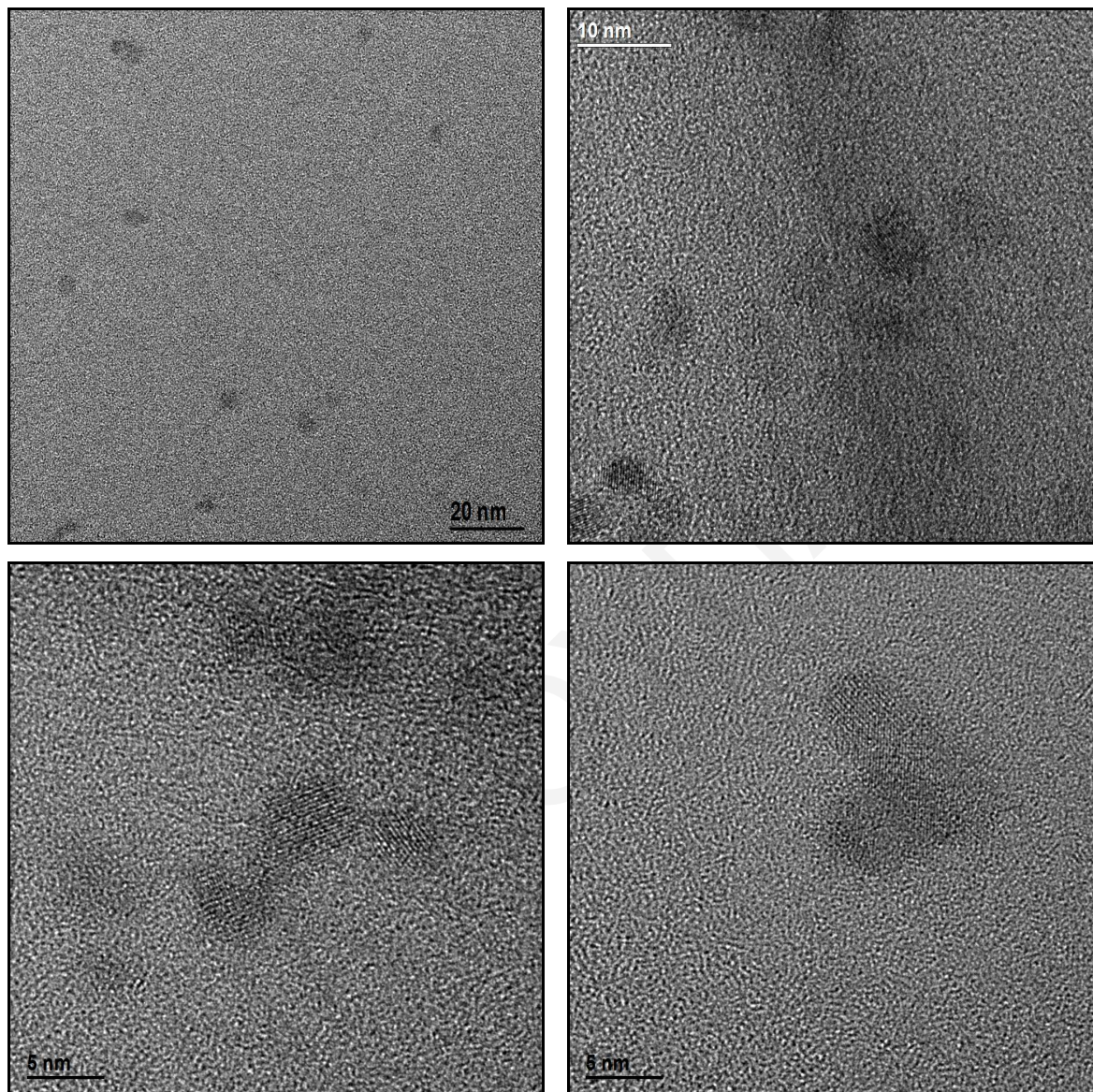


*Σχήμα 9.39:* Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.2% wt

Στο Σχήμα 9.40 παρουσιάζονται φωτογραφίες από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.125 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.1% wt. Αναμενόταν ότι τα σωματίδια αυτά θα είχαν μικρότερο μέγεθος από εκείνα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 9.38-9.39. Με βάση το μοντέλο HBM και τα πειραματικά φάσματα απορρόφησης, τα αιωρήματα αυτά αναμένεται να έχουν μέγεθος 2.75 nm, ενώ αντίστοιχα τα αιωρήματα που προέρχονται από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

ιόντων με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM μέγεθος ίσο με 3.1 nm. Οι διαφορές αυτές ωστόσο είναι πολύ μικρές για να διαπιστωθούν με το μικροσκόπιο TEM.

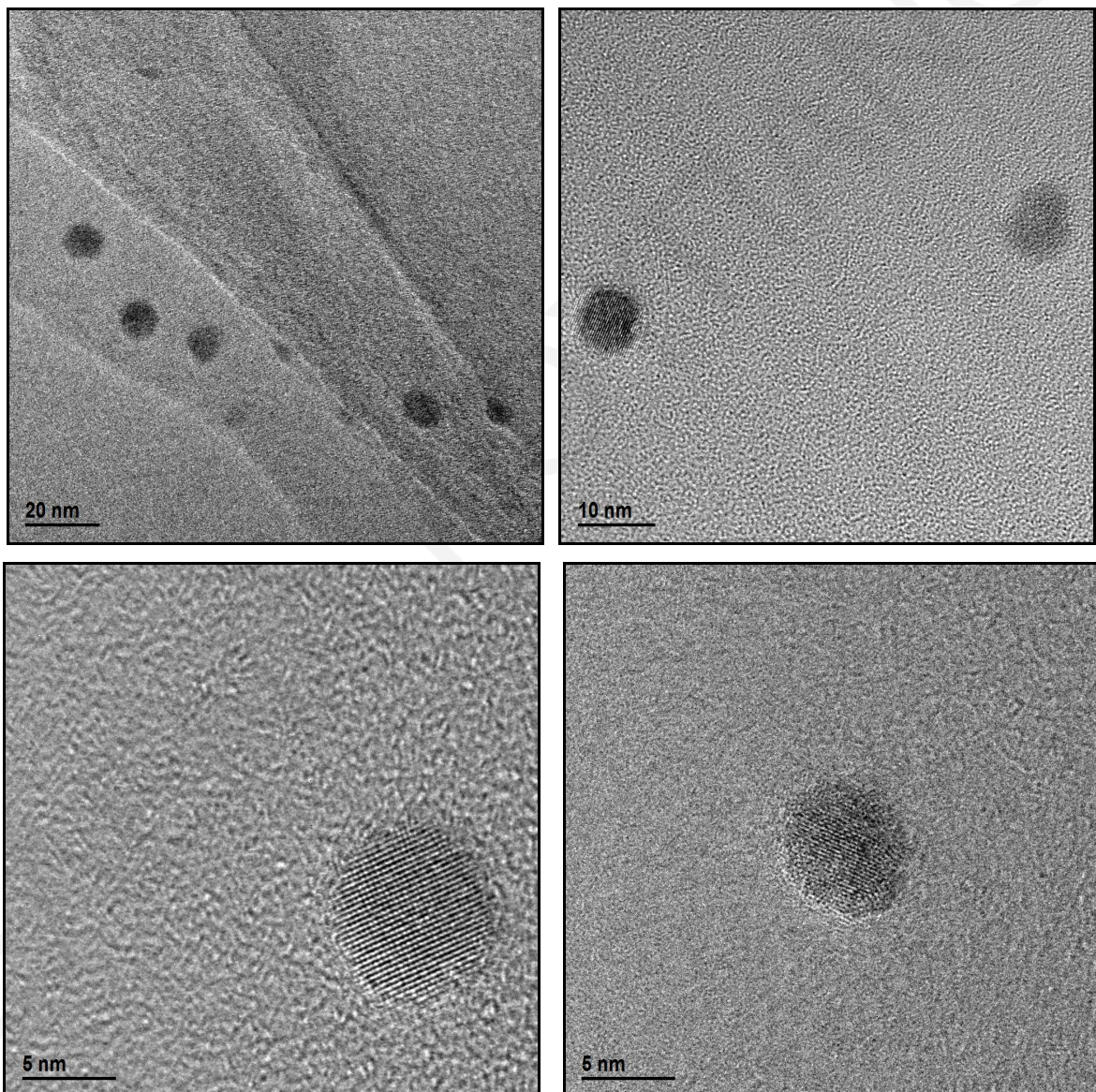


*Σχήμα 9.40:* Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.125 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με συγκέντρωση 0.1% wt

Στο Σχήμα 9.41 παρουσιάζονται φωτογραφίες από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH με συγκέντρωση 0.1% wt. Σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος των σωματιδίων των αιωρημάτων κυμαίνεται από 5 μέχρι 10 nm. Ωστόσο οι μετρήσεις SAXS σε αιωρήματα σωματιδίων που προέρχονται από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

διάλυμα PAAH συγκέντρωσης 0.1% wt, υπόδειξε την ύπαρξη συσσωματωμάτων μεγέθους 60 nm, κάτι που δεν ανταποκρίνεται στις εικόνες TEM που λήφθηκαν για τα αιωρήματα PbS-PAAH. Αυτό το αποτέλεσμα βρίσκεται υπό διερεύνηση μιας και όλα δείχνουν ότι δεν ανταποκρίνεται στο πραγματικό μέγεθος των διασπορών PbS-PAAH, αν και υπάρχει ένδειξη ότι στα συστήματα αυτά πραγματοποιείται χαλαρή συσσωμάτωση μεταξύ των σωματιδίων, με μικρότερο όμως μέγεθος των σωματιδίων των αιωρημάτων.

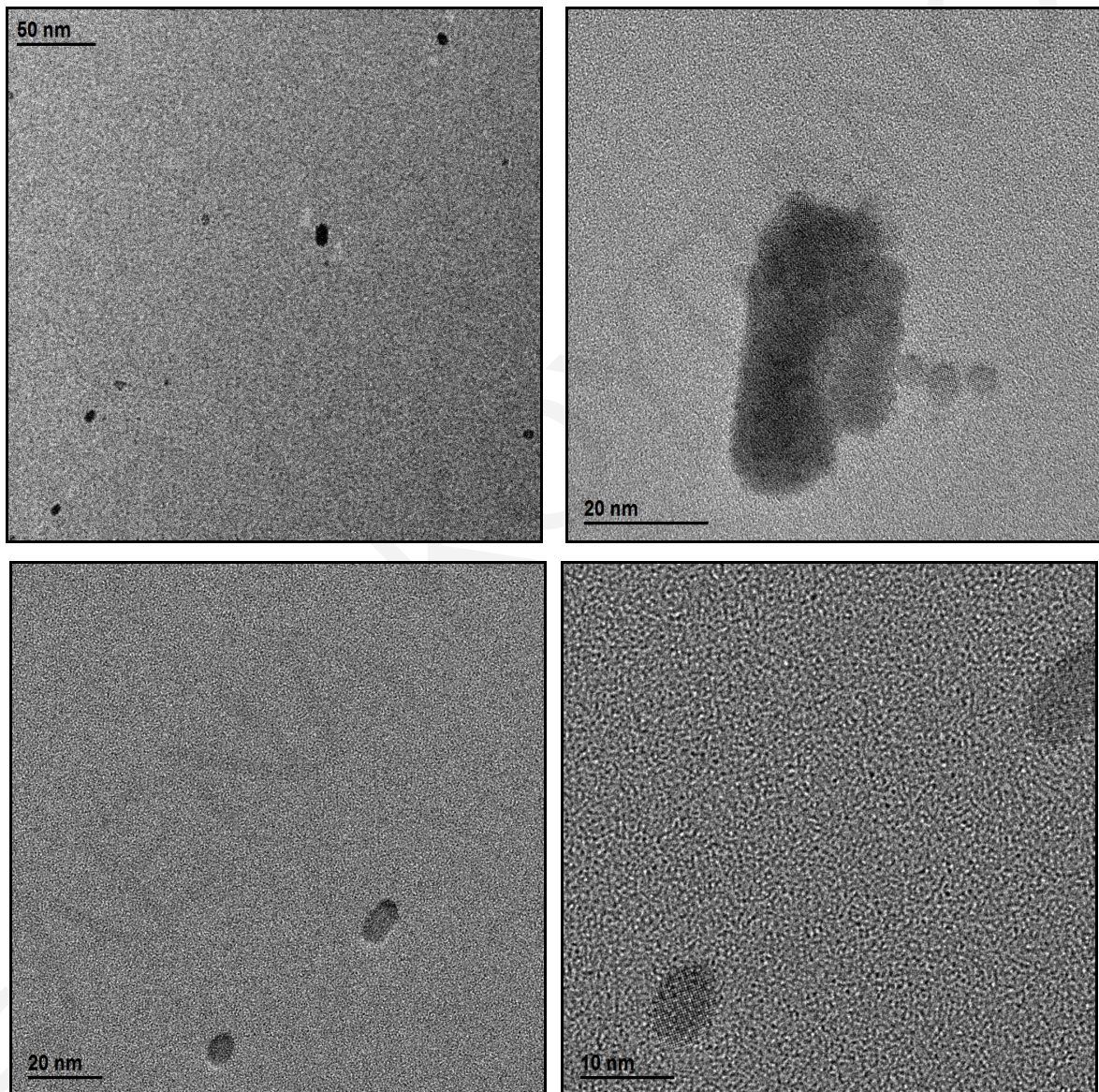


*Σχήμα 9.41:* Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM, παρουσία του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAAH με συγκέντρωση 0.1% wt



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Τέλος, στο Σχήμα 9.42 παρουσιάζονται φωτογραφίες από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.075 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA συγκέντρωσης 0.1% wt. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα το μέγεθος των οποίων φτάνει μέχρι και 35 nm, μέγεθος σε καλή συμφωνία με τα αντιστοιχο που έχει προκύψει από τις μετρήσεις SAXS.



*Σχήμα 9.42:* Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.075 mM σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με συγκέντρωση 0.1% wt

### 9.3 ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο πολυηλεκτρολύτης PEI προσφέρει την καλύτερη σταθεροποίηση στα σωματίδια PbS, σε αντίθεση με τον πολυηλεκτρολύτη PDDA ο οποίος μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένας «κακός» σταθεροποιητής για τα σωματίδια PbS. Όπως έχει προκύψει από διάφορα πειράματα, η διαφορετική σταθεροποίηση που προσφέρουν οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες δεν είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής πυκνότητας φορτίου τους, αλλά της δομής των πολυμερικών τους αλυσίδων. Η καλή σταθεροποίηση που προσφέρει η PEI στα σωματίδια PbS πιστεύεται ότι οφείλεται σε δύο παράγοντες: (α) Στη δομή της, αφού έχει διακλαδισμένη πολυμερική αλυσίδα με αποτέλεσμα να προσαρμόζεται καλύτερα πάνω στην επιφάνεια των αναπτυσσομένων σωματιδίων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία, αφού έχει διαπιστωθεί ότι η διακλαδισμένη PEI προσφέρει καλύτερη σταθεροποίηση από ό,τι η γραμμική PEI σε νανοσωματίδια CdS (Qi et al., 2001). (β) Στις πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμινομάδες που περιέχει στην πολυμερική της αλυσίδα. Πιστεύεται ότι, από τις τρεις κατηγορίες αμινομάδων που περιέχει η PEI, στη σταθεροποίηση των σωματιδίων περισσότερο συμβάλλουν οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινομάδες αναπτύσσοντας δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα θείου που βρίσκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (Li et al., 1999, Hinds et al., 2006). Γι αυτό άλλωστε το λόγο οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες PAH και PDDA δεν προσφέρουν τόσο καλή σταθεροποίηση στα σωματίδια σε σύγκριση με αυτή που προσφέρει η PEI, αφού ο ασθενής κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PAH στις συνθήκες που πραγματοποιείται η σύνθεση είναι φορτισμένος σε μεγάλο ποσοστό, ενώ το PDDA είναι ισχυρός κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης και επομένως περιέχει μόνο φορτισμένες αμινομάδες.

Τέλος έχει φανεί ότι κανένας από τους τρεις κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες δεν μπορεί να σταθεροποιήσει τα σωματίδια ως προς την οξείδωση, καθώς τα σωματίδια οξειδώνονται σε χρονικό διάστημα λίγων ημερών μετά τη σύνθεσή τους. Από τη βιβλιογραφία έχει φανεί ότι νανοσωματίδια PbS και CdS έχουν επιτυχώς συντεθεί παρουσία DNA. Μόνο παρουσία του DNA τα αιωρήματα PbS είναι σταθερά τόσο ως προς τη συσσωμάτωση όσο και ως προς την οξείδωση για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά τη σύνθεσή τους (βλέπε Κεφάλαιο IV).

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ

### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

### ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ

### ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

### ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ

### ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

---

---

Μετά τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό στο διάλυμα των νανοσωματιδίων PbS παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA, ακολούθησε η εναπόθεση των σωματιδίων σε στερεό υπόστρωμα με βοήθεια της τεχνικής LBL με τον τρόπο που έχει περιγραφεί προηγουμένως (βλέπε Κεφάλαιο VIII) και η παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων. Οι πολυστρωματικές διατάξεις που παρασκευάστηκαν αφορούν σωματίδια PbS που σταθεροποιήθηκαν με PEI και PAH. Αντίθετα, δεν παρασκευάστηκαν πολυστρωματικές διατάξεις PbS-PDDA, επειδή ο συγκεκριμένος πολυηλεκτρολύτης δεν προσφέρει ικανοποιητική σταθερότητα στα σωματίδια PbS, με αποτέλεσμα ακόμα και στα φαινομενικά σταθερά συστήματα να υπάρχουν μεγάλα συσσωματώματα στο διάλυμα τα οποία οδηγούν σε κακής ποιότητας εναπόθεση. Οι πολυστρωματικές αυτές διατάξεις μελετήθηκαν ως προς την ομοιομορφία της επιφάνειας με χρήση μικροσκοπίου AFM, ως προς τη γραμμικότητα της εναπόθεσης μάζας με λήψη φασμάτων UV-Vis και ως προς τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες με μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Στη συνέχεια του κεφαλαίου

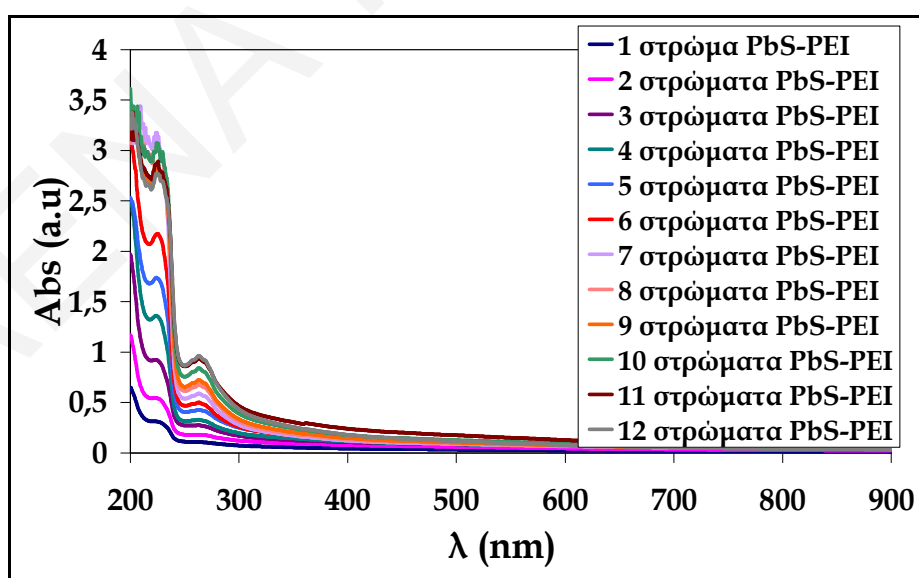
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει σχετικά με τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των πολυστρωματικών διατάξεων PbS-κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών.

### 10.1 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ PbS-PEI

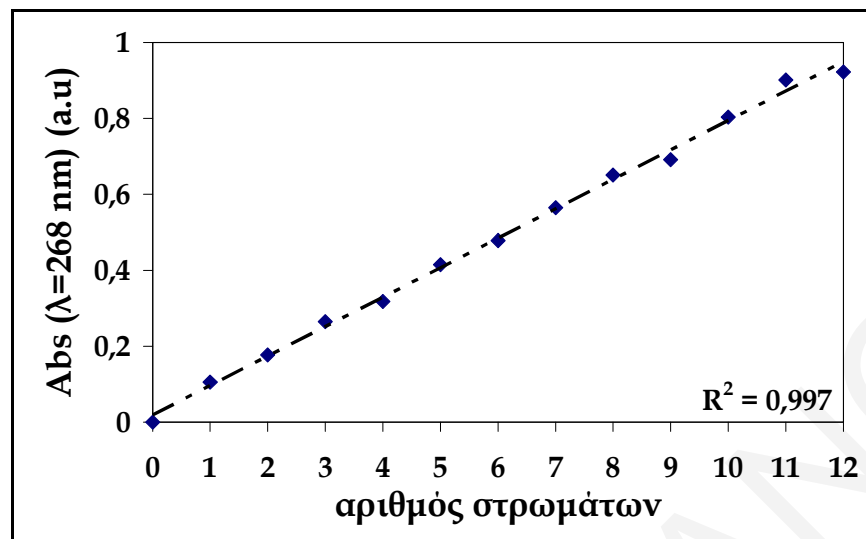
#### 10.1.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-PEI

Στο Σχήμα 10.1 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης πολυστρωματικής διάταξης δώδεκα στρωμάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt. Στα φάσματα αυτά υπάρχουν δυο χαρακτηριστικές κορυφές. Η πρώτη κορυφή (κοντά στα 224 nm) οφείλεται στον ενδιάμεσο ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS (Stankovich et al., 2006) που χρησιμοποιήθηκε για κατασκευή των πολυστρωματικών διατάξεων και η δεύτερη κορυφή (στα 268 nm) οφείλεται στα σωματίδια PbS. Αντίστοιχα στο Σχήμα 10.2 παρουσιάζεται γράφημα της απορρόφησης στα 268 nm συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων. Όπως φαίνεται από το γράφημα αυτό, η εναπόθεση της μάζας σωματιδίων PbS είναι γραμμική μέχρι και το δωδέκατο στρώμα.



*Σχήμα 10.1:* Φάσματα απορρόφησης UV-Vis πολυστρωματικών υμενίων σωματιδίων από αιώρημα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt

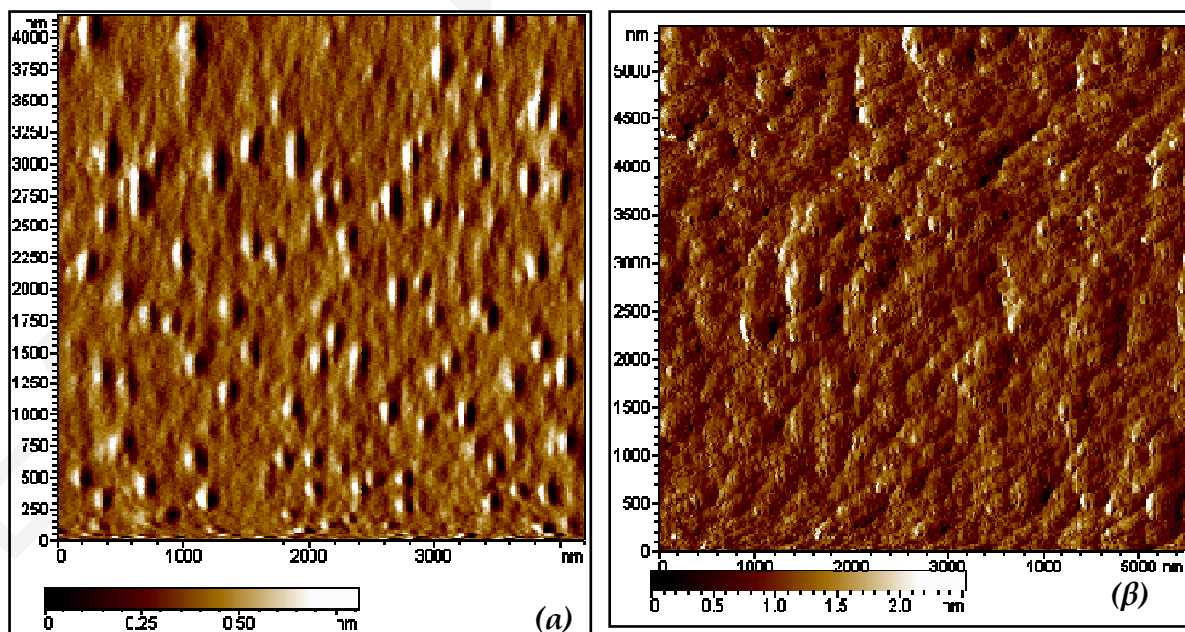
ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



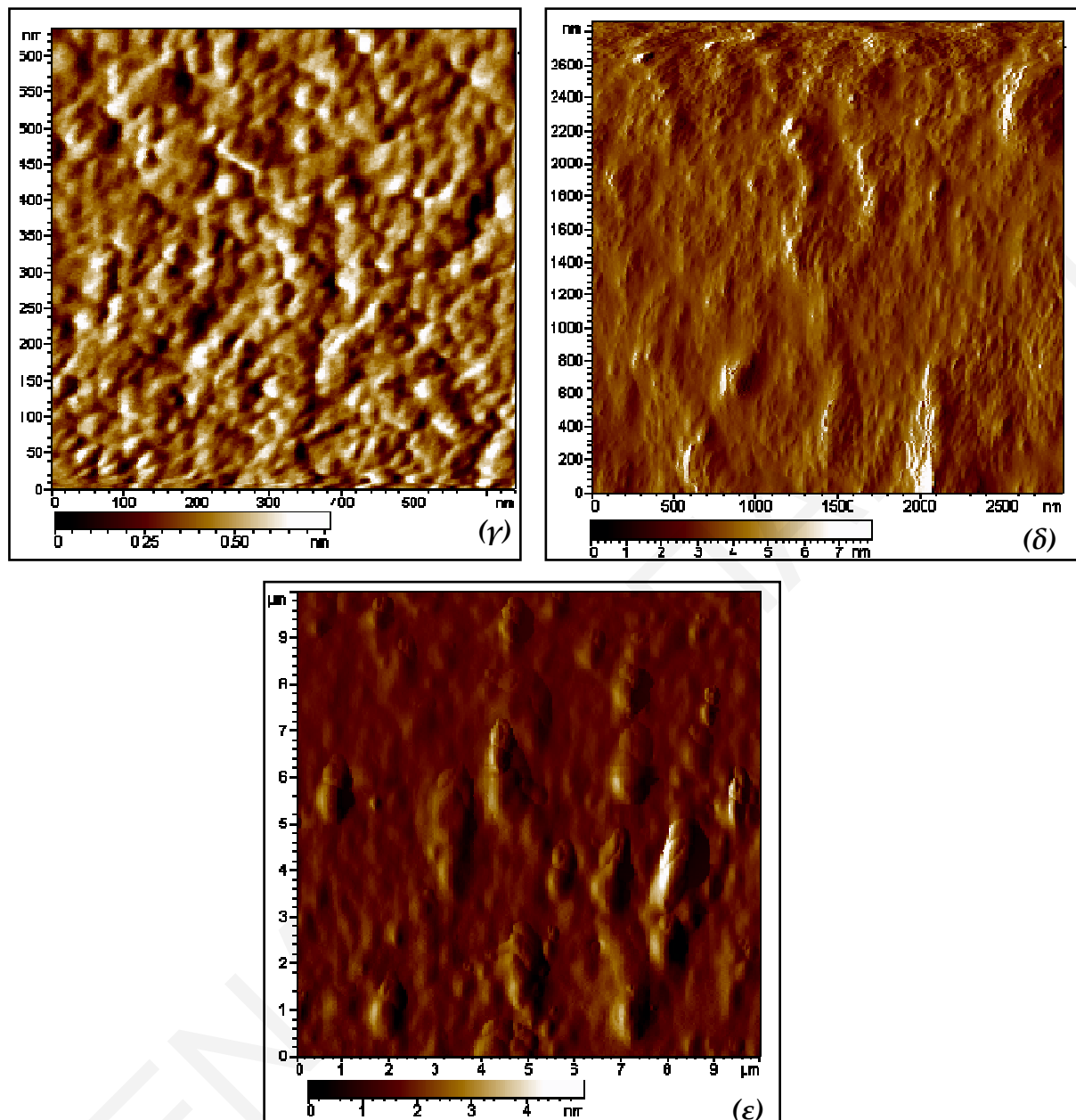
Σχήμα 10.2: Γράφημα της απορρόφησης στα 268 nm των διατάξεων PbS-PEI του Σχήματος 10.1 συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων

### 10.1.2 ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-PEI ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ AFM

Στο Σχήμα 10.3 παρουσιάζονται εικόνες AFM για διατάξεις με διαφορετικό αριθμό στρωμάτων σωματιδίων PbS-PEI.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ  
ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ  
ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 10.3: Εικόνες AFM για διατάξεις (α) ενός, (β) τριών, (γ) έξι, (δ) εννέα και (ε) δώδεκα στρωμάτων σωματιδίων PbS-PEI

Όπως φαίνεται στην εικόνα AFM, για ένα στρώμα σωματιδίων PbS παρουσιάζονται μικρά ραβδοειδή συσσωματώματα με πλάτος που κυμαίνεται από 50 μέχρι 80 nm και μήκος από 50 μέχρι 250 nm. Το μέγεθος αυτών των συσσωματωμάτων αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των στρωμάτων πάνω στο υπόστρωμα φτάνοντας μέχρι και τα 2 μm στην πολυστρωματική διάταξη με δώδεκα στρώματα. Επομένως, η ανομοιομορφία της επιφάνειας γίνεται εντονότερη με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων της

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

διάταξης. Το γεγονός αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στο ότι ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI (ο οποίος σε αυτή την περίπτωση σταθεροποιεί τα σωματίδια), αποσυνδέεται σταδιακά από τα σωματίδια για να αλληλεπιδράσει με τον ενδιάμεσο ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS, με αποτέλεσμα τα σωματίδια PbS να παραμένουν «απροστάτευτα» και στο τέλος να συσσωματώνονται.

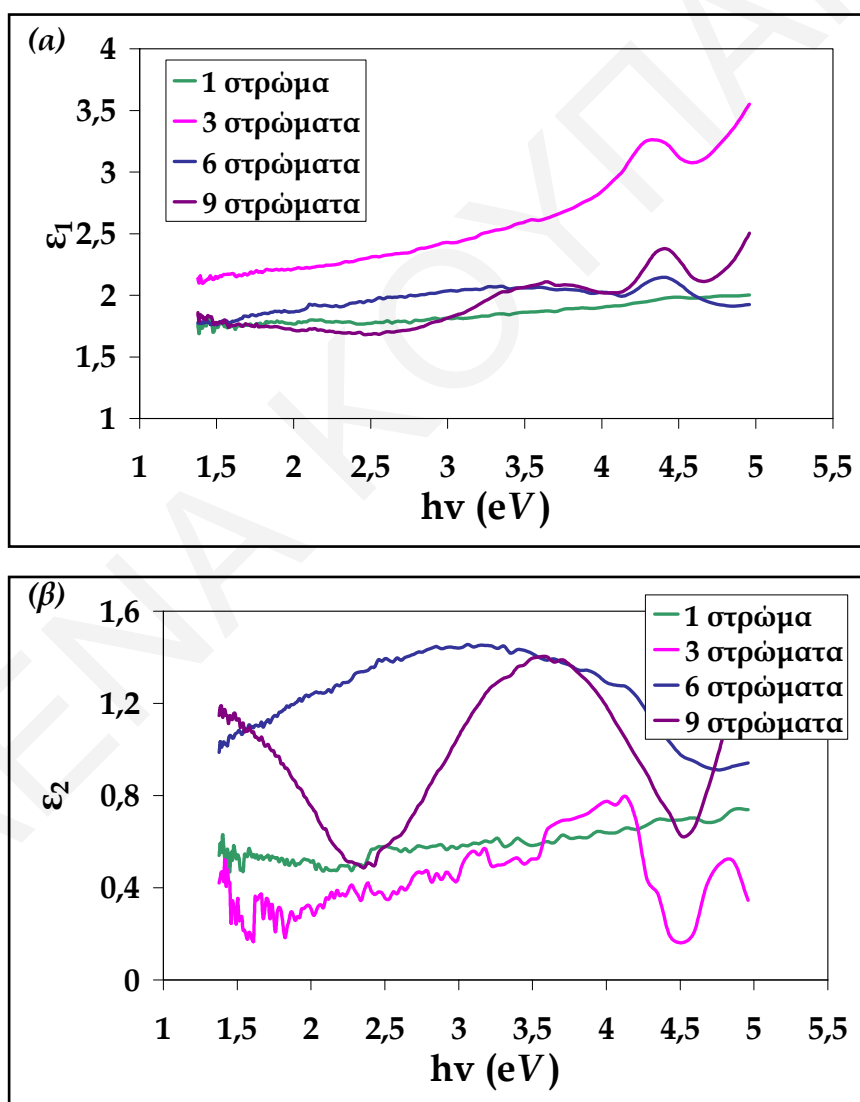
### 10.1.3 ΟΠΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-PEI

Οι πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων PbS, τα οποία είχαν συντεθεί παρουσία PEI, έχουν χαρακτηριστεί ως προς τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες με μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Η μελέτη που έχει γίνει είναι παραμετρική, αφού μελετήθηκαν πολυστρωματικές διατάξεις με διαφορετικό αριθμό στρωμάτων που αρκετές φορές είχαν προκύψει από διαφορετική συγκέντρωση σωματιδίων PbS. Η ανάλυση των δεδομένων έγινε με βάση το μοντέλο των δύο φάσεων (βλέπε Κεφάλαιο VII), κατά το οποίο οι πολυστρωματικές διατάξεις με τις άγνωστες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες θεωρούνται ως ένα ομοιογενές στρώμα και το υπόστρωμα (π.χ. γυαλί, πυρίτιο, κτλ) με τις γνωστές οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες θεωρείται το δεύτερο στρώμα (Lioudakis et al., 2008). Μέσα από αυτή τη μελέτη έχουν κατασκευαστεί διαγράμματα για το πραγματικό ( $\epsilon_1$ ) και το φανταστικό μέρος ( $\epsilon_2$ ) της διηλεκτρικής σταθεράς, για το δείκτη διάθλασης ( $n$ ) και το συντελεστή εξασθένησης-απόσβεσης ( $k$ ) συναρτήσει της ενέργειας (βλέπε Κεφάλαιο VII) και έχουν προκύψει συμπεράσματα για το πώς ο αριθμός των στρωμάτων της διάταξης ή η συγκέντρωση των σωματιδίων επηρεάζει τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των υμενίων. Επίσης, έχει ερευνηθεί και πώς το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων PbS πάνω στα υμένια μεταβάλλεται με τον αριθμό των στρωμάτων, ενώ τέλος, έχει γίνει σύγκριση του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων στις πολυστρωματικές διατάξεις με αυτό στην υγρή φάση και έχουν εξαχθεί συμπεράσματα για τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που παρατηρούνται στα συγκεκριμένα συστήματα (Lioudakis et al., 2008).

Στο Σχήμα 10.4 παρουσιάζεται το πραγματικό ( $\epsilon_1$ ) και το φανταστικό μέρος ( $\epsilon_2$ ) της διηλεκτρικής σταθεράς σαν συνάρτηση της ενέργειας για πολυστρωματικές διατάξεις με

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

1, 3, 6 και 9 στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιώρημα το οποίο προέκυψε από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 10.4, οι οπτικές ιδιότητες των πολυστρωματικών διατάξεων μεταβάλλονται με την αύξηση των στρωμάτων, γεγονός που οφείλεται στις δομικές αλλαγές που πραγματοποιούνται στις διατάξεις αυτές, αφού όπως έχει προαναφερθεί το μέγεθος των συσσωματωμάτων στις πολυστρωματικές διατάξεις αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων πάνω στο υπόστρωμα.



Σχήμα 10.4: Γραφήματα (α) του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και (β) του φανταστικού μέρους ( $\epsilon_2$ ) της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της ενέργειας για πολυστρωματικές διατάξεις με 1, 3, 6 και 9 στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιώρημα το οποίο προέκυψε από αντίδραση



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ**

μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt. (Lioudakis et al., 2008)

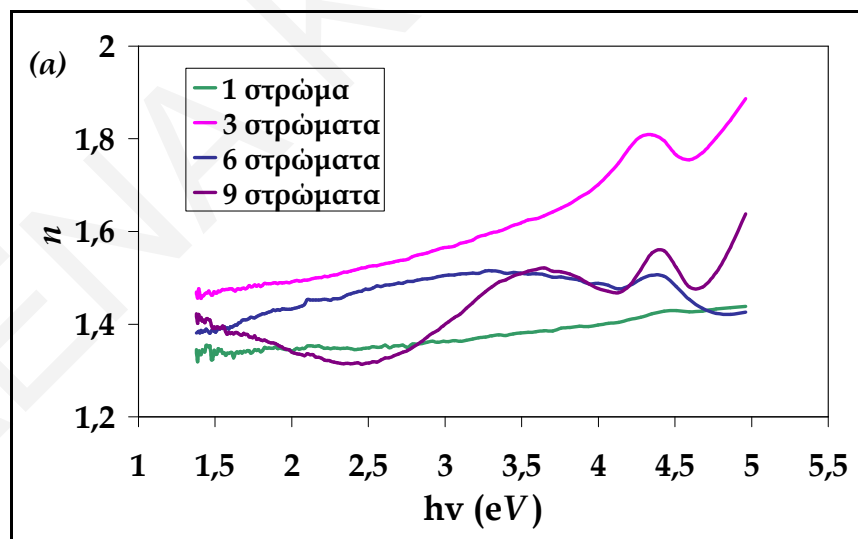
Στο Σχήμα 10.4a εμφανίζεται μια χαρακτηριστική κορυφή σε ενέργειες μεταξύ 4.3 και 4.5 eV, η οποία αντιστοιχεί στις μεταπτώσεις  $\Sigma(5 \rightarrow 7)$  και  $\Delta(5 \rightarrow 6)$  (Kohn et al., 1973).

Από το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς έχουν προκύψει βάσει των Εξισώσεων 10.1-10.3 ο συντελεστής εξασθένησης-απόσβεσης ( $k$ ), ο δείκτης διάθλασης ( $n$ ) και ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  σαν συναρτήσεις της ενέργειας, τα γραφήματα των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.5.

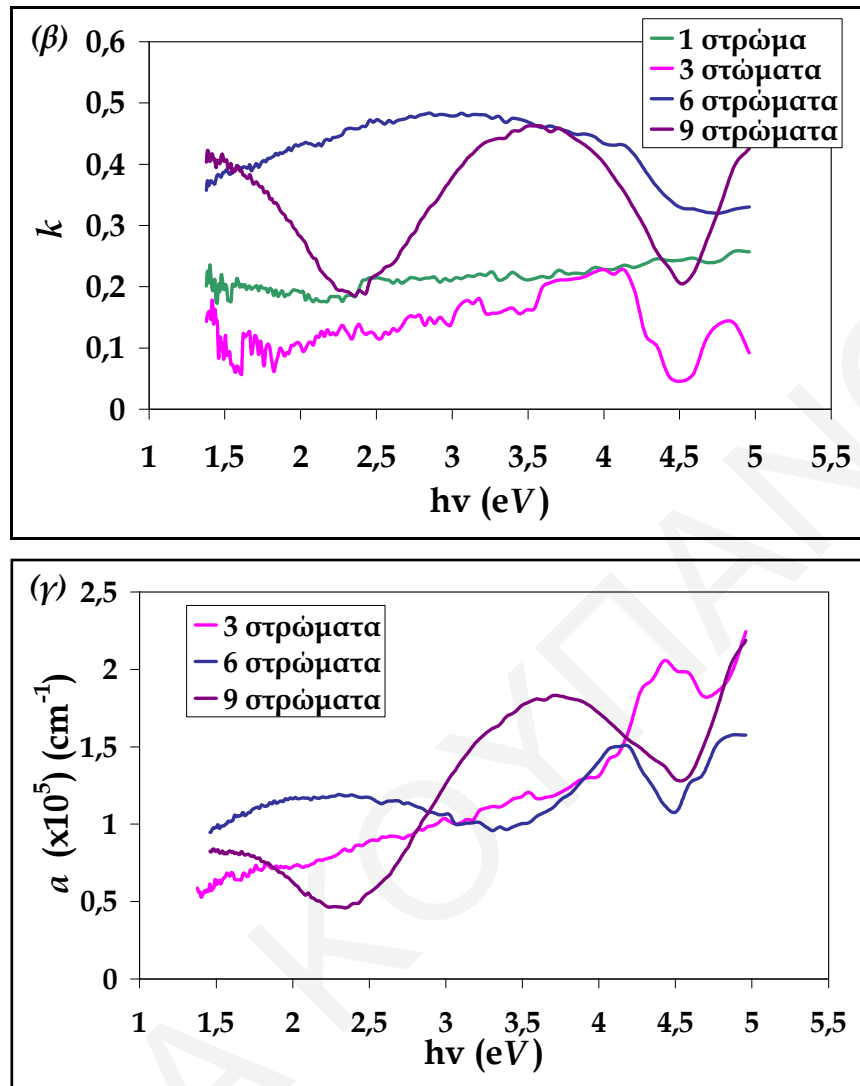
$$\epsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (10.1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (10.2)$$

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k \quad (10.3)$$



ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



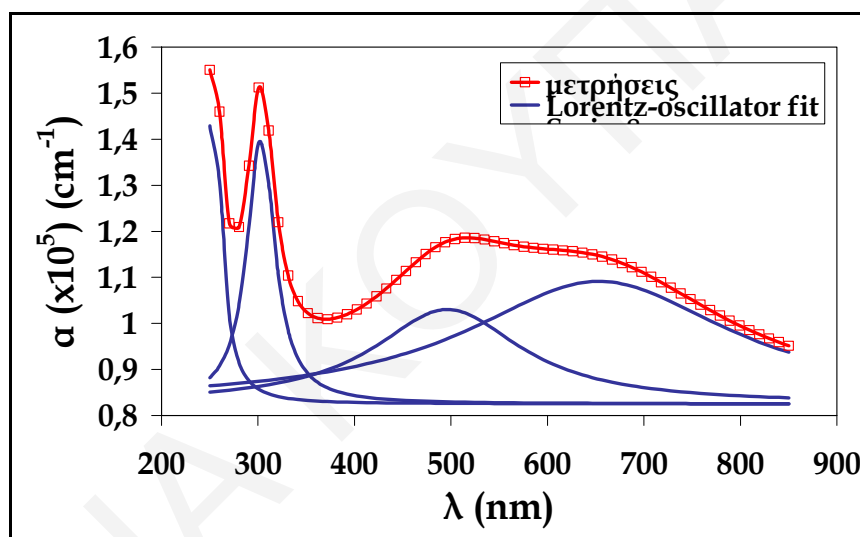
Σχήμα 10.5: Γραφήματα (α) του συντελεστή εξασθένησης-απόσβεσης ( $k$ ), (β) του δείκτη διάθλασης ( $n$ ) και (γ) του συντελεστή απορρόφησης ( $a$ ) για πολυστρωματικές διατάξεις με 1, 3, 6 και 9 στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιώρημα το οποίο προέκυψε από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PEI συγκέντρωσης 0.1% wt. (Lioudakis et al., 2008)

Στο γράφημα του συντελεστή απορρόφησης σαν συνάρτηση της ενέργειας για την πολυστρωματική διάταξη με τρία στρώματα σωματιδίων PbS παρατηρείται κορυφή κοντά στα 4.4 eV, η οποία αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις  $\Sigma(5 \rightarrow 7)$  και  $\Delta(5 \rightarrow 6)$ . Η κορυφή αυτή μετατοπίζεται σε μικρότερες ενέργειες με αύξηση του αριθμού των στρωμάτων της διάταξης, γεγονός που υποδεικνύει ότι με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων αυξάνεται το μέγεθος των συσσωματωμάτων. Συγκεκριμένα για την

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

πολυστρωματική διάταξη 6 στρωμάτων η κορυφή αυτή μετατοπίζεται στα 3.9 και 4.15 eV οι οποίες αντιστοιχούν στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις L(5→7) και Σ(5→6).

Στο Σχήμα 10.6 παρουσιάζεται γράφημα του συντελεστή απορρόφησης σαν συνάρτηση της ενέργειας για πολυστρωματική διάταξη με έξι στρώματα σωματιδίων PbS. Το φάσμα αυτό αναλύθηκε με προσέγγιση τεσσάρων συναρτήσεων Lorentz και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ίδιο γράφημα. Φαίνεται ότι το φάσμα αυτό μπορεί να προσομοιωθεί ως άθροισμα τεσσάρων ηλεκτρονικών μεταπτώσεων, στα 1.87, 2.58, 3.9, 4.15 και 4.9 eV. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στις μεταπτώσεις L(5→7), Σ(5→6), Σ(5→7), Δ(5→6). Όλες αυτές οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις υποδεικνύουν το ισχυρό κβαντικό φαινόμενο που υπάρχει στο συγκεκριμένο σύστημα (Lioudakis et al., 2008).

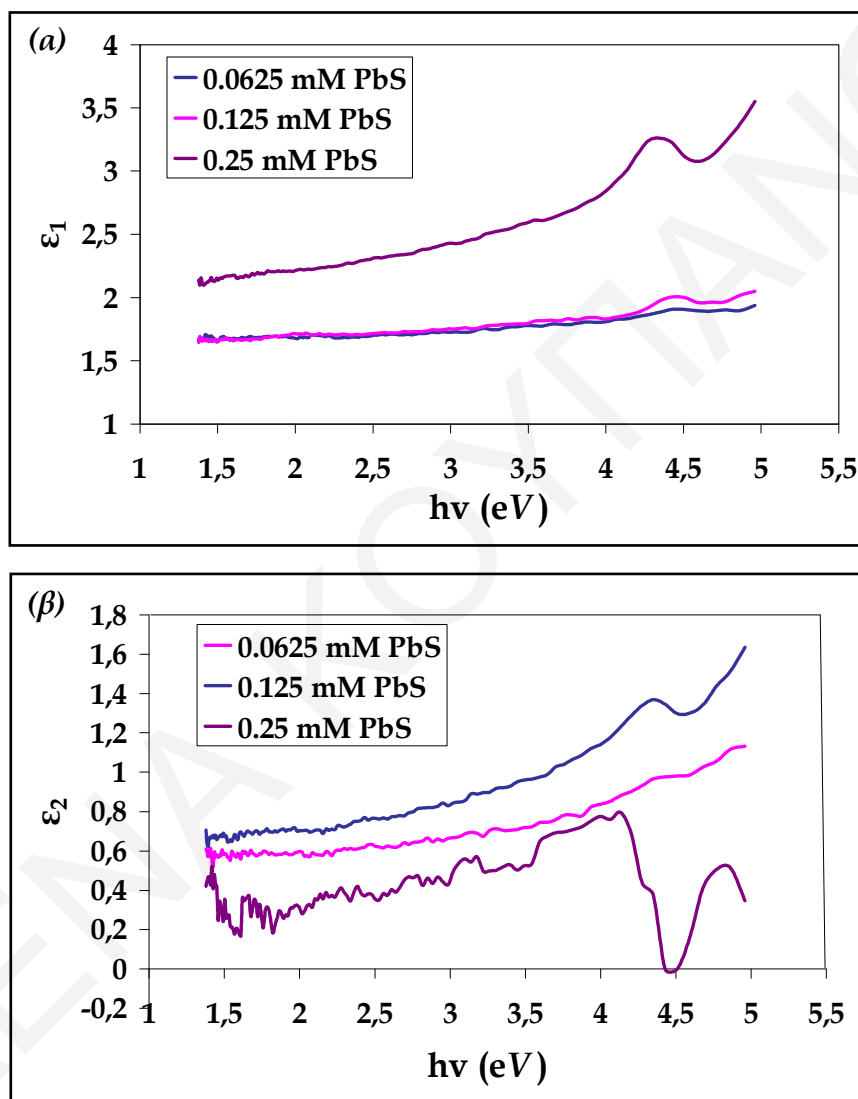


**Σχήμα 10.6:** Γράφημα του συντελεστή απορρόφησης για πολυστρωματική διάταξη με έξι στρώματα σωματιδίων PbS (καμπύλη με κόκκινο χρώμα) και προσαρμογή του φάσματος με συναρτήσεις Lorentz (καμπύλες με μπλε χρώμα) από τις οποίες προσδιορίζονται οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που πραγματοποιούνται στο συγκεκριμένο σύστημα (Lioudakis et al., 2008)

Στη συνέχεια έγινε μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων πολυστρωματικών διατάξεων με ίδιο αριθμό στρωμάτων, οι οποίες εναποτέθηκαν από διαλύματα σωματιδίων PbS με διαφορετική συγκέντρωση και 0.1% PEI. Στο Σχήμα 10.7 παρουσιάζεται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για διατάξεις τριών στρωμάτων σωματιδίων. Στο γράφημα του πραγματικού μέρους συναρτήσεως της ενέργειας (Σχήμα 10.7a) υπάρχει και στις τρεις διατάξεις κορυφή κοντά στα 4.5 eV, η οποία όπως έχει

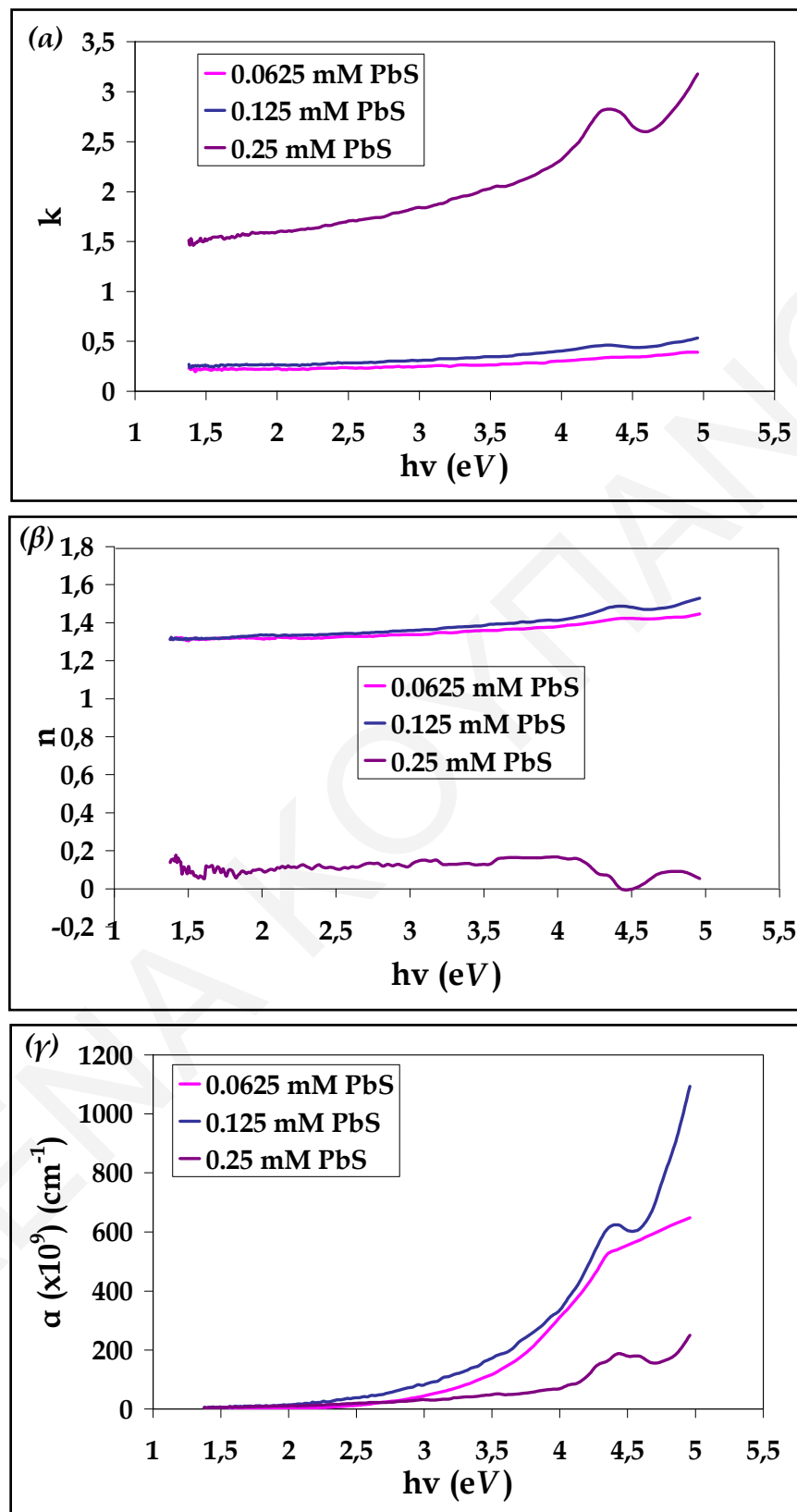
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

προαναφερθεί αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις  $\Sigma(5 \rightarrow 7)$  και  $\Delta(5 \rightarrow 6)$ . Επίσης στο Σχήμα 10.8 παρουσιάζεται ο συντελεστής εξασθένησης-απόσβεσης, ο δείκτης διάθλασης και ο συντελεστής απορρόφησης των διατάξεων αυτών συναρτήσει της ενέργειας.



Σχήμα 10.7: Γράφημα (α) του πραγματικού και (β) του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για διατάξεις τριών στρωμάτων σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις PbS και 0.1% wt PEI (Lioudakis et al., 2008)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 10.8: Γράφημα (α) του συντελεστή εξασθένησης-απόσβεσης, (β) του δείκτη διάθλασης και (γ) του συντελεστή απορρόφησης  $\alpha$  συναρτήσει της ενέργειας για τις διατάξεις τριών στρωμάτων σωματιδίων PbS του προηγούμενου Σχήματος 10.7

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ X: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

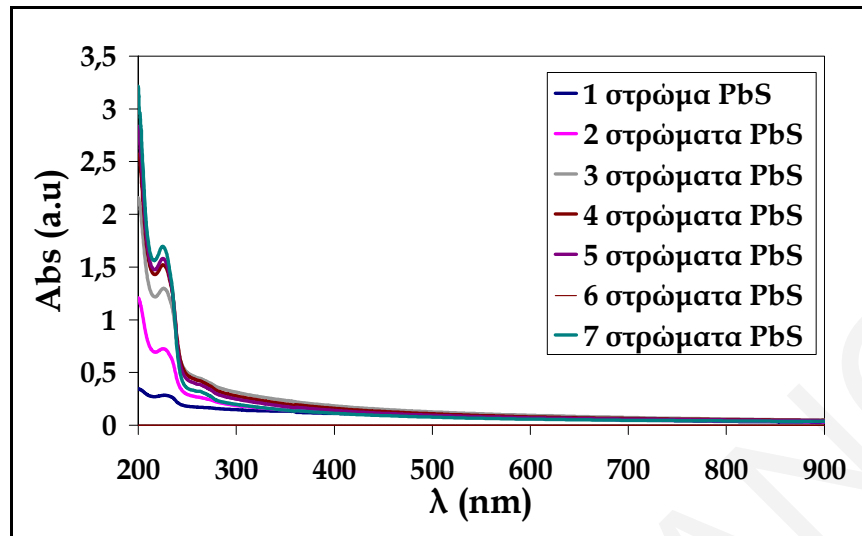
Στα γραφήματα του συντελεστή απορρόφησης  $a$  συναρτήσει της ενέργειας (Σχήμα 10.8γ) παρουσιάζεται μια κορυφή κοντά στα 4.5 eV και για τις τρεις διατάξεις, η οποία ανάλογα με τη διάταξη μετατοπίζεται ελαφρώς.

### 10.2 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ PbS-PAH

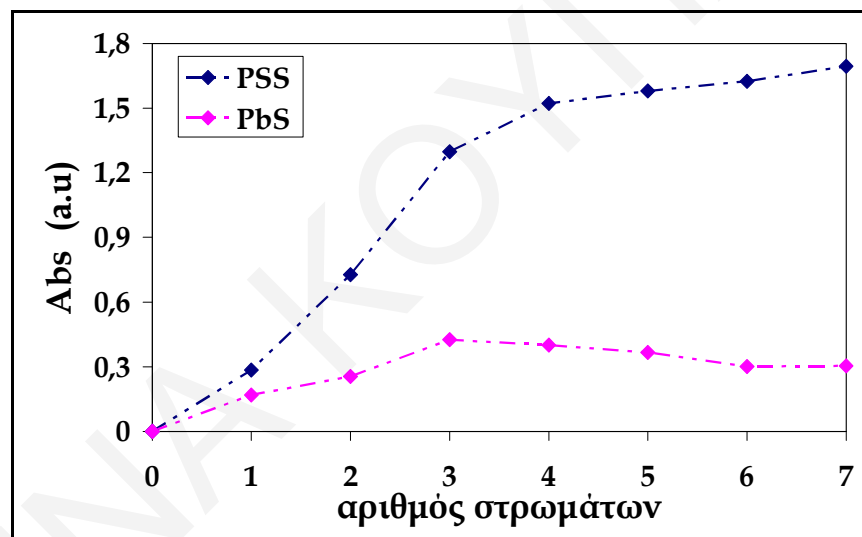
Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με τον κατιονικό πολυηλεκτρολύτη PAH με τις ίδιες συνθήκες ταχύτητας εμβάπτισης και χρόνου παραμονής του υποστρώματος στο εκάστοτε διάλυμα. Και σε αυτή την περίπτωση ο ενδιάμεσος ανιοντικός πολυηλεκτρολύτης ήταν το PSS (βλέπε Κεφάλαιο VIII). Στο Σχήμα 10.9 παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης UV-Vis για διάταξη με επτά στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιώρημα το οποίο προέκυψε από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα PAH συγκέντρωσης 0.1% wt. Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης στα υμένα των σωματιδίων PbS-PAH (Σχήμα 10.9) με εκείνα των υμενίων PbS-PEI (Σχήμα 10.1) παρατηρούμε ότι στη δεύτερη περίπτωση παρουσιάζεται μία χαρακτηριστική κορυφή στα 268 nm, η οποία παρατηρείται και στην υγρή φάση (βλέπε Κεφάλαιο IX). Η κορυφή αυτή εμφανίζεται μόνο σαν ώμος στα υμένα PbS-PAH, υποδεικνύοντας ότι τα σωματίδια PbS είναι κάπως μεγαλύτερα.

Δυστυχώς δεν επιτεύχθηκε η παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων με περισσότερα στρώματα σωματιδίων PbS-PAH. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.10 στο οποίο παρουσιάζεται η απορρόφηση των σωματιδίων PbS στα 268 nm και του ενδιάμεσου ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PSS στα 222.5 nm συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων μετά το τέταρτο επέρχεται ο κορεσμός, δηλαδή δεν μπορεί να εναποτεθεί περισσότερη μάζα σωματιδίων πάνω στην διάταξη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ



Σχήμα 10.9: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis πολυστρωματικών υμενίων PbS-PAAH

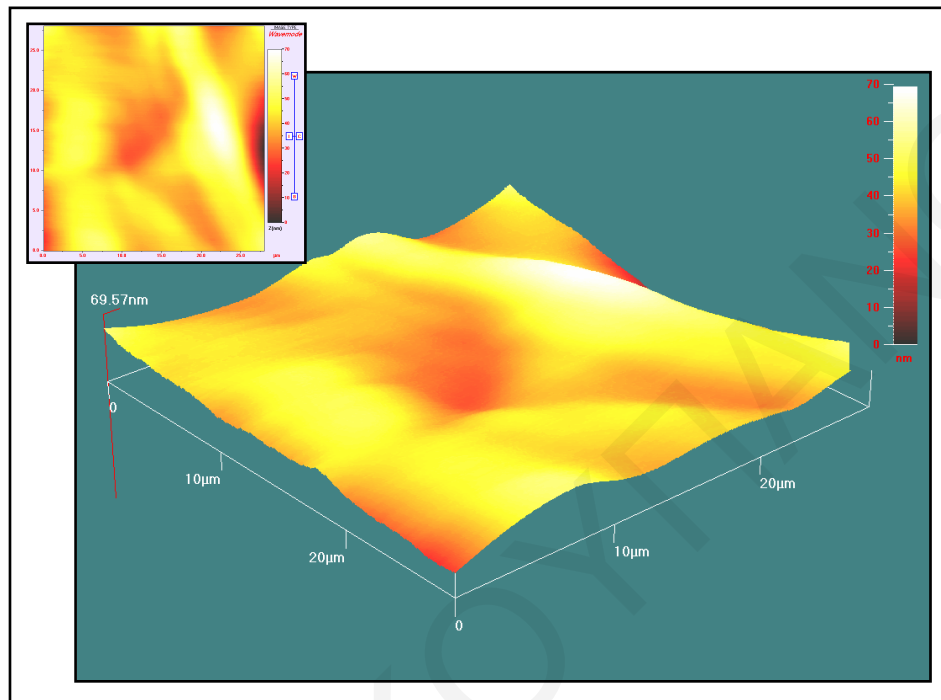


Σχήμα 10.10: Γράφημα της απορρόφησης για τα σωματίδια PbS (στα 268 nm) και του ενδιάμεσου ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PSS (στα 222.5 nm) συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων για τα προηγούμενα πολυστρωματικά υμένια PbS-PAAH

Για περισσότερη διερεύνηση του γεγονότος αυτού μελετήθηκε με τη βοήθεια μικροσκοπίου AFM διάταξη τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS-PAAH. Στο Σχήμα 10.11 παρουσιάζεται τριοδιάστατη και διοδιάστατη εικόνα από AFM, η οποία είναι χαρακτηριστική για την επιφάνεια της διάταξης. Όπως φαίνεται στην τριοδιάστατη εικόνα η επιφάνεια της διάταξης παρουσιάζει έντονες κοιλότητες και κυρτώματα γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι πολύ ανομοιομορφη. Αυτή η κακή ποιότητα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

πιθανότατα αποτελεί εμπόδιο για την περαιτέρω εναπόθεση σωματιδίων. Για τον λόγο αυτό δεν έγινε κατορθωτή η περαιτέρω μελέτη των συγκεκριμένων διατάξεων με φασματοσκοπική ελλειψομετρία.



Σχήμα 10.11: Τριδιάστατη και δισδιάστατη εικόνα AFM για διάταξη τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS -PAH

### 10.3 ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όσον αφορά τις πολυστρωματικές διατάξεις που έχουν προκύψει από εμβαιπίσεις στερεών υποστρωμάτων σε διαλύματα PbS-PEI, από μελέτη των διατάξεων με μικροσκόπιο AFM έχει φανεί ότι η ανομοιομορφία της επιφάνειας γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων της διάταξης, γεγονός που αποδίδεται στη σταδιακή αποσύνδεση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI από τα σωματίδια λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων με τον ενδιάμεσο ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS. Με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των διατάξεων αυτών. Σε γράφημα του συντελεστή απορρόφησης των υμενίων συναρτήσει του μήκους κύματος έχουν φανεί κάποιες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε γνωστές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του PbS. Όλες



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ Χ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που παρατηρούνται στις διατάξεις αυτές υποδεικνύουν το ισχυρό κβαντικό φαινόμενο που υπάρχει στα συγκεκριμένα συστήματα.

Επίσης έχει βρεθεί, ότι το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων PbS σε διατάξεις τριών στρωμάτων βρίσκεται σε καλή συμφωνία με αυτό που έχουν τα σωματίδια στην υγρή φάση, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα σωματίδια εναποτίθενται αναλλοίωτα πάνω στο υπόστρωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η καλή συμπεριφορά παρατηρείται μόνο για διατάξεις με μικρό αριθμό στρωμάτων, αφού σε διατάξεις με μεγάλο αριθμό στρωμάτων παρατηρούνται συσσωματώματα πάνω στην επιφάνεια.

Όσο αφορά τις πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων PbS που έχουν παρασκευαστεί από αιωρήματα PbS-PAH έχει φανεί ότι μετά το τέταρτο στρώμα σωματιδίων ουσιαστικά σταματά η εναπόθεση μάζας.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

---

---

### 11.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ DNA ΚΑΙ RNA

Μετά την επιτυχημένη χρήση των βιομορίων DNA, RNA και διαφόρων νουκλεοτιδίων στη σύνθεση νανοσωματιδίων CdS (Coffer et al., 1992 & 1996, Ma et al., 2006 & 2007, Dooley et al., 2007), οι σταθεροποιητές αυτοί χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στη σύνθεση σωματιδίων PbS (Levina et al., 2005, Hinds et al, 2006, Kumar et al, 2006, Patel et al., 2000). Παρόλα αυτά, η βιβλιογραφία είναι φτωχή όσον αφορά την παραμετρική μελέτη σύνθεσης των νανοσωματιδίων PbS παρουσία αυτών των σταθεροποιητών, και τις επιπτώσεις που έχει η συγκέντρωσή τους στο μέγεθος των σωματιδίων και στο οπτικό ενεργειακό χάσμα τους. Επίσης, δεν έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των σωματιδίων σε αυτές τις συνθήκες σταθεροποίησης και δεν έχει επακριβώς ταυτοποιηθεί το είδος των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του σταθεροποιητή και των αναπτυσσομένων σωματιδίων. Τέλος, δεν έχει γίνει εναπόθεση των σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία αυτών των βιομορίων σε στερεά υποστρώματα και μελέτη των οπτοηλεκτρονικών ιδιοτήτων των πολυστρωματικών διατάξεων βιομορίων-σωματιδίων PbS. Για όλα τα παραπάνω έγιναν προσπάθειες στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

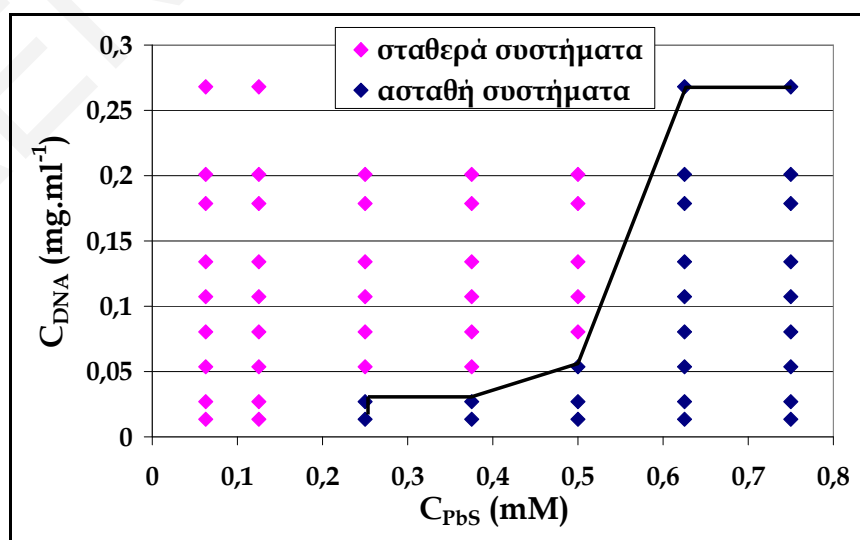
Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραμετρικής σύνθεσης νανοσωματιδίων PbS παρουσία DNA και RNA. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι χάρτες σταθερότητας των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

παρουσία DNA και RNA, γίνεται μελέτη των επιπτώσεων της συγκέντρωσης των σταθεροποιητών στο μέγεθος και το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων, μελετάται η οξειδωτική τους σταθερότητα με την πάροδο του χρόνου και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει για το χαρακτηρισμό των διασπορών με μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας και σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες.

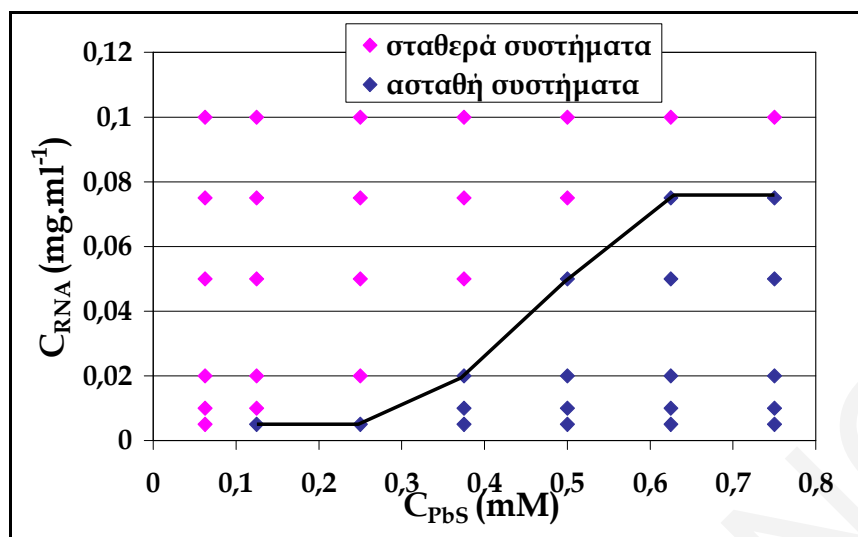
### 11.1.1 ΧΑΡΤΕΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ DNA ΚΑΙ RNA

Στα Σχήματα 11.1 και 11.2 παρουσιάζονται οι χάρτες σταθερότητας των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία DNA και RNA αντίστοιχα. Για σκοπούς σύγκρισης των δύο χαρτών σταθερότητας, στο Σχήμα 11.3 παρουσιάζεται ο χάρτης σταθερότητας των σωματιδίων PbS-DNA μαζί με τη διαχωριστική γραμμή σταθερών-ασταθών συστημάτων PbS-RNA (διακεκομμένη γραμμή). Όπως φαίνεται από το Σχήμα 11.3, η σταθεροποίηση των αιωρημάτων PbS σε σχετικά μεγάλη συγκέντρωση επιτυγχάνεται σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις RNA σε σύγκριση με αυτές του DNA. Μια πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό είναι το γεγονός ότι τα διαλύματα του DNA σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις έχουν μεγάλο ιξώδες, με αποτέλεσμα να είναι αργή η διεργασία ρόφησης των μορίων DNA πάνω στα αναπτυσσόμενα σωματίδια και να γίνονται περισσότερο ανταγωνιστικές οι διεργασίες ανάπτυξης ή συσσωμάτωσης των σωματιδίων.

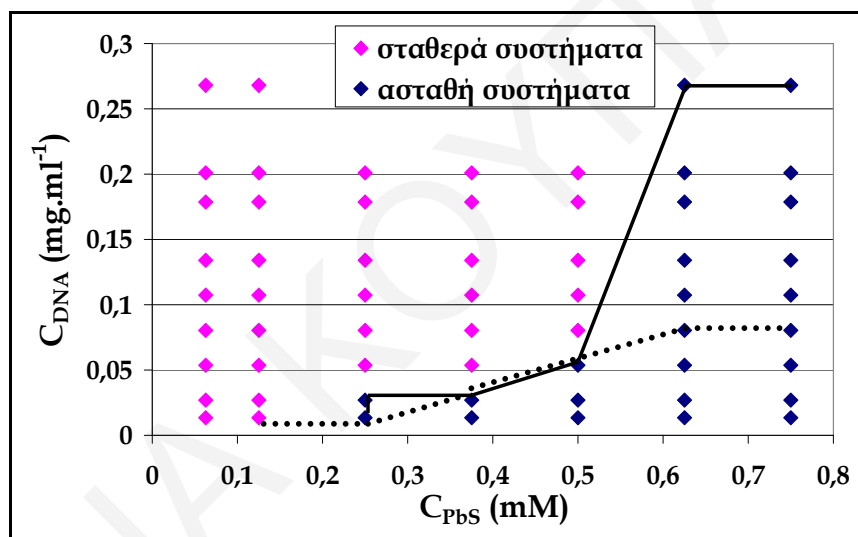


Σχήμα 11.1: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-DNA

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA



Σχήμα 11.2: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-RNA



Σχήμα 11.3: Χάρτης σταθερότητας αιωρημάτων PbS-DNA. Για σκοπούς σύγκρισης παρουσιάζεται και η διαχωριστική γραμμή των σταθερών-ασταθών αιωρημάτων PbS-RNA (διακεκομμένη γραμμή).

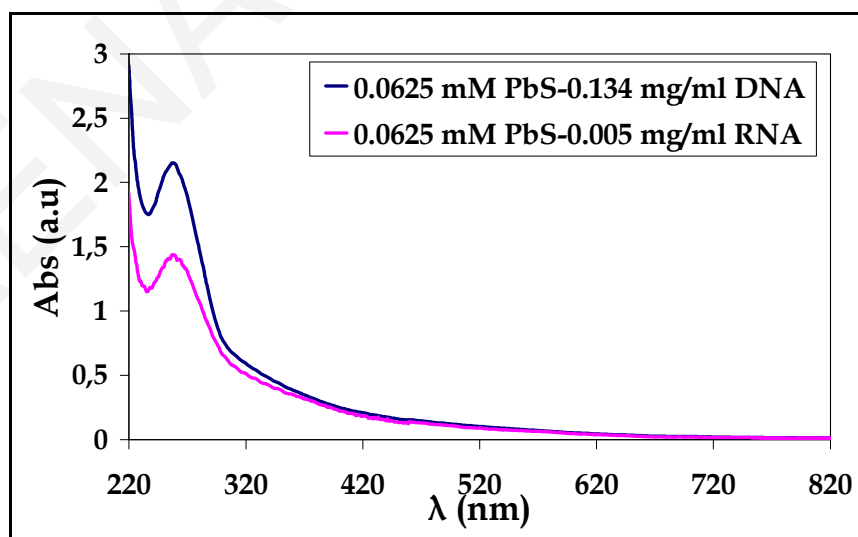
Συγκρίνοντας τους χάρτες σταθερότητας των σωματιδίων PbS των Σχημάτων 11.1 και 11.2, με αυτούς που έχουν προκύψει για τα σωματίδια PbS που σταθεροποιήθηκαν με τους κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες PEI, PAH και PDDA (βλέπε Κεφάλαιο XI) προκύπτουν τα εξής: (α) Σε συγκεντρώσεις σωματιδίων που προέρχονται από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.5 mM η σταθεροποίηση των αιωρημάτων που παρέχουν τα DNA και RNA φαίνεται να είναι λίγο καλύτερη από αυτή που προσφέρει ο κατιοντικός

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

πολυηλεκτρολύτης PAAH και ( $\beta$ ) ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI εξακολουθεί να είναι ο καλύτερος σταθεροποιητής έναντι στη συσσωμάτωση για τα σωματίδια PbS, ενώ αντίθετα ο πολυηλεκτρολύτης PDDA ο χειρότερος. Δεν υπάρχουν γενικά δραματικές διαφορές σε σχέση με τους προηγούμενους χάρτες σταθερότητας, αν και η δομή των πολυνουκλεοτιδίων είναι πολύ διαφορετική, όπως αναμένεται να είναι και οι αλληλεπιδράσεις τους με τα νανოსωματίδια.

### 11.1.2 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

Στο Σχήμα 11.4 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που έχουν προκύψει από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα DNA και RNA με συγκεντρώσεις 0.134 mg.ml<sup>-1</sup> και 0.005 mg.ml<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Στα φάσματα αυτά και στις δυο περιπτώσεις εμφανίζεται μία κορυφή κοντά στα 257 nm. Αξίζει να σημειωθεί ότι τέτοια κορυφή δεν έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία για σωματίδια PbS που έχουν συντεθεί παρουσία DNA και RNA (Patel et al., 2000, Levina et al., 2005, Hinds et al., 2006, Kumar et al., 2007). Ανάλογη κορυφή, αλλά ελαφρώς μετατοπισμένη (σε μήκος κύματος κοντά στα 268 nm), έχει παρατηρηθεί στα αιωρήματα PbS-PEI και αποδίδεται στην ηλεκτρονική μετάπτωση  $1p_e-1p_h$  του PbS (Machol et al., 1993).

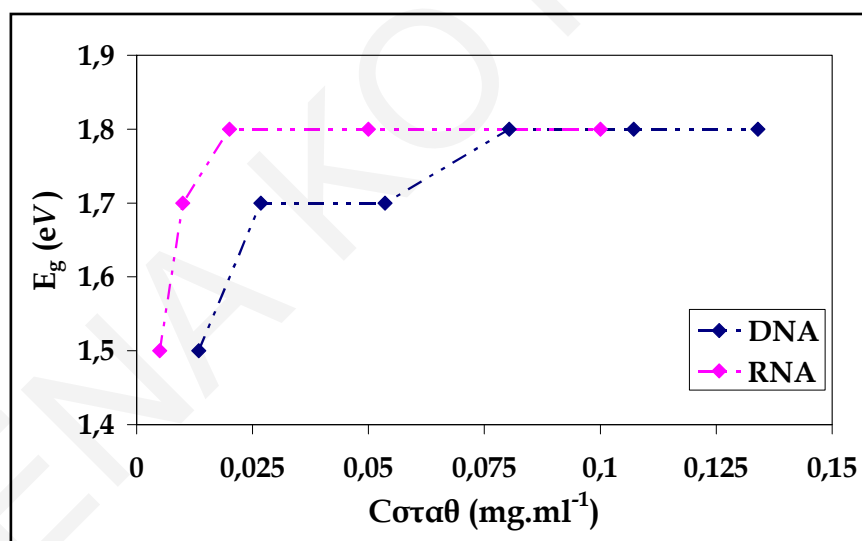


*Σχήμα 11.4:* Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS που έχουν προκύψει από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα DNA και RNA με συγκεντρώσεις 0.134 mg.ml<sup>-1</sup> και 0.005 mg.ml<sup>-1</sup> αντίστοιχα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

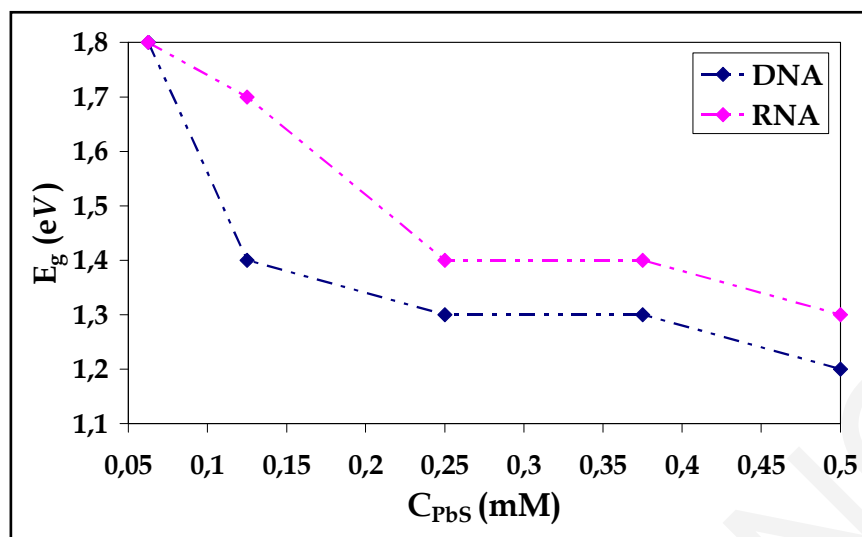
### 11.1.3 ΟΠΤΙΚΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΤΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΥ ΣΥΝΤΕΘΗΚΑΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ DNA ΚΑΙ RNA

Όλα τα φάσματα απορρόφησης που έχουν ληφθεί για σταθερά αιωρήματα σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με DNA και RNA έχουν τροποποιηθεί με την ανάλυση Tauc-Lorentz (βλέπε Κεφάλαιο II). Από διαγράμματα  $(Ah\nu)^2$  συναρτήσει του  $(h\nu)$  υπολογίστηκε το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων. Στα Σχήματα 11.5 και 11.6 παρουσιάζονται γραφήματα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων PbS συναρτήσει της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή και των σωματιδίων αντίστοιχα. Όπως αναμένεται, το οπτικό ενεργειακό χάσμα αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του σταθεροποιητή και με μείωση της συγκέντρωσης των σωματιδίων. Από το γράφημα του Σχήματος 11.5 προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια PbS που έχουν σταθεροποιηθεί με τη χρήση των δύο βιομορίων έχουν παραπλήσιο οπτικό ενεργειακό χάσμα και κατ' επέκταση κοντινό μέγεθος.



Σχήμα 11.5: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $\text{Pb}^{2+}$  και  $\text{S}^{2-}$  με τελική συγκέντρωση 0,0625 mM συναρτήσει της συγκέντρωσης του DNA και RNA

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA



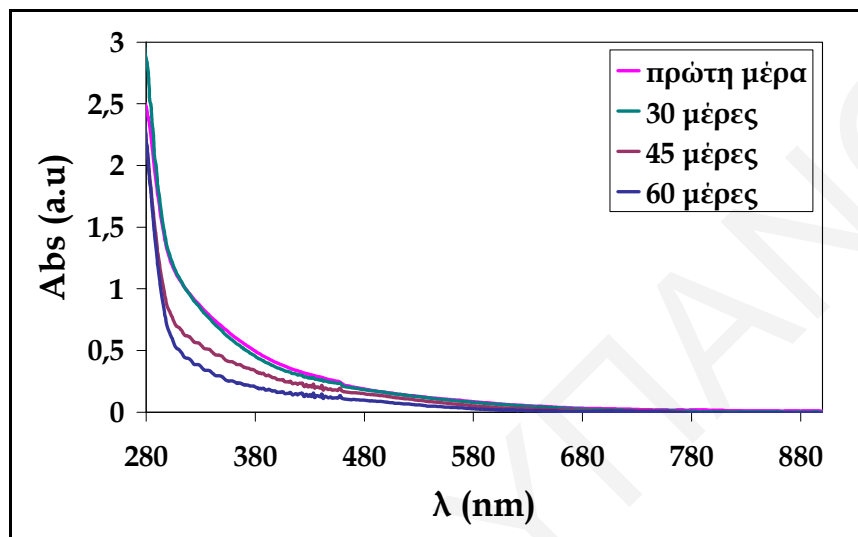
*Σχήμα 11.6:* Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που συντέθηκαν σε διαλύματα DNA και RNA με συγκεντρώσεις  $0.134 \text{ mg.ml}^{-1}$  και  $0.1 \text{ mg.ml}^{-1}$  αντίστοιχα συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων

### 11.1.4 ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ ΣΥΝΤΕΘΕΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ DNA ΚΑΙ RNA

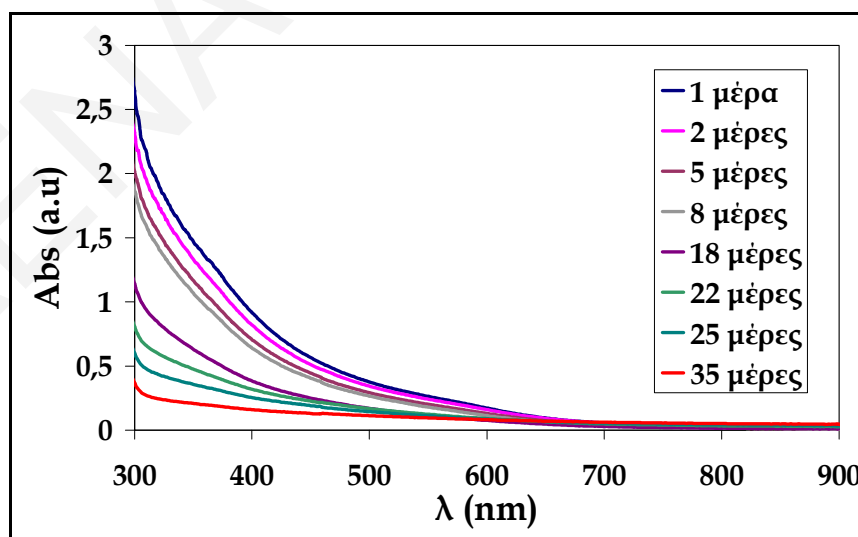
Για τη μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας των νανოსωματιδίων PbS, που έχουν σταθεροποιηθεί με DNA και RNA, έχουν ληφθεί διαχρονικά φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις  $0.25 \text{ mM}$  σε διάλυμα DNA και RNA με συγκεντρώσεις  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  και  $0.02 \text{ mg.ml}^{-1}$  αντίστοιχα, τα οποία παρουσιάζονται στα Σχήματα 11.7 και 11.8. Τα σωματίδια PbS-RNA οξειδώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα, όπως παρατηρείται και όταν ο PbS σταθεροποιείται με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες. Αντίθετα, τα σωματίδια PbS-DNA φαίνονται να είναι οξειδωτικά σταθερά για χρονικό διάστημα πέραν των τριάντα ημερών από τη μέρα σύνθεσής τους. Το γεγονός αυτό έχει παρατηρηθεί και από τον Coeffier και τους συνεργάτες του για σωματίδια CdS, αν και μέχρι στιγμής δεν έχει δοθεί ικανοποιητική εξήγηση για το συγκεκριμένο φαινόμενο (Coffier et al., 1992). Το αποτέλεσμα μας βρίσκεται σε αντίθεση με τις παρατηρήσεις της ερευνητικής ομάδας του Sargent οι οποίοι έχουν παρατηρήσει ότι τα σωματίδια PbS που έχουν συντεθεί παρουσία DNA σε πλάσμα στους  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  έχουν χρόνο ημιζωής ίσο με μια βδομάδα (Levina et al., 2005). Η παρατεταμένη οξειδωτική σταθερότητα των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία DNA ίσως να

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

οφείλεται στην παρεμβολή (intercalation) των σωματιδίων στη διπλή έλικα του DNA και στην αντιοξειδωτική δράση διαφόρων ομάδων που βρίσκονται στην έλικά του. Παρόλα αυτά παραμένει αναπάντητο το ερώτημα γιατί το RNA που περιέχει τις ίδιες ομάδες δεν μπορεί να προσφέρει οξειδωτική σταθερότητα στα σωματίδια.



*Σχήμα 11.7:* Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA με συγκέντρωση  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  για τους πρώτους δύο μήνες μετά από τη μέρα σύνθεσή τους

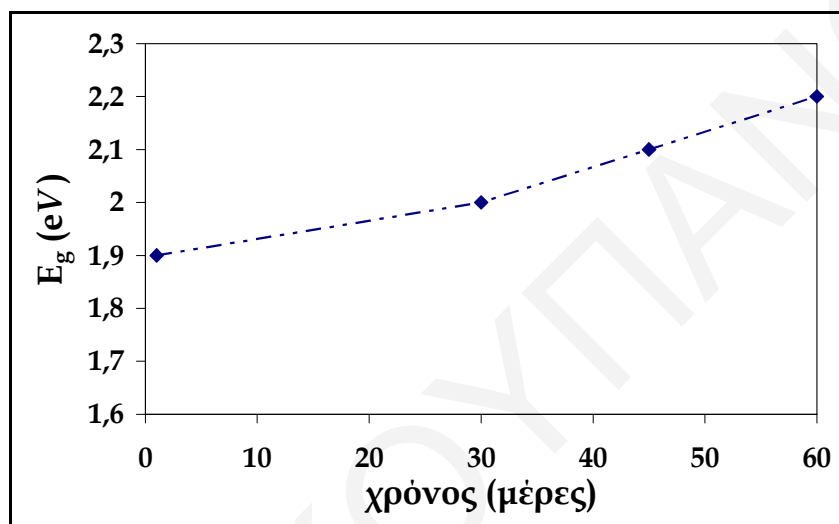


*Σχήμα 11.8:* Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα RNA με συγκέντρωση  $0.02 \text{ mg.ml}^{-1}$  για τις πρώτες 35 μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους

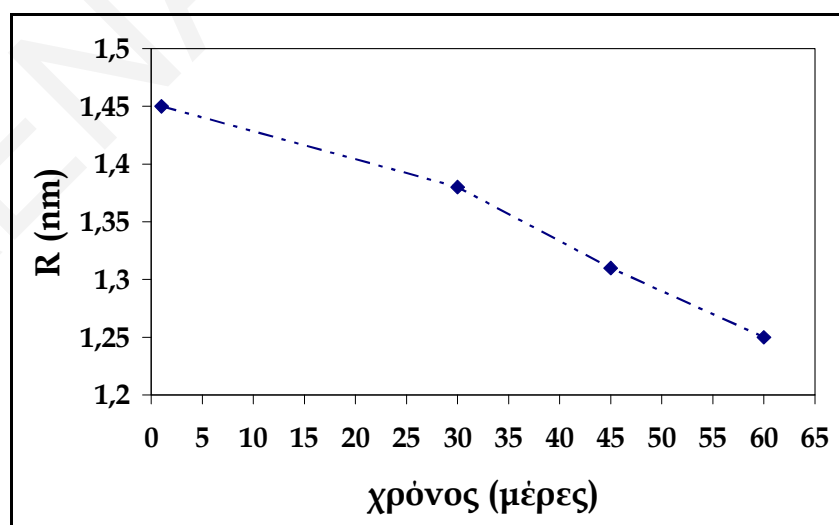


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

Για να ελεγχθεί, αν εκτός από το φαινόμενο οξείδωσης πραγματοποιείται ταυτόχρονη συσσωμάτωση των σωματιδίων PbS μέσω φαινομένων γήρανσης, έχει υπολογισθεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα τους συναρτήσει του χρόνου από τη μέρα σύνθεσής τους. Στο Σχήμα 11.9 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία DNA. Όπως αναμενόταν, το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που υποδεικνύει ότι το μέγεθός τους μειώνεται (Σχήμα 11.10).



*Σχήμα 11.9:* Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος νανοσωματιδίων PbS τα οποία προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA με συγκέντρωση  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$  για τους πρώτους δύο μήνες μετά από τη μέρα σύνθεσής τους



*Σχήμα 11.10:* Γράφημα της ακτίνας νανοσωματιδίων PbS για τους πρώτους δυο μήνες από τη μέρα σύνθεσής τους. Η ακτίνα υπολογίστηκε από το  $E_g$  του Σχήματος 11.9 με χρήση του μοντέλου HBM

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

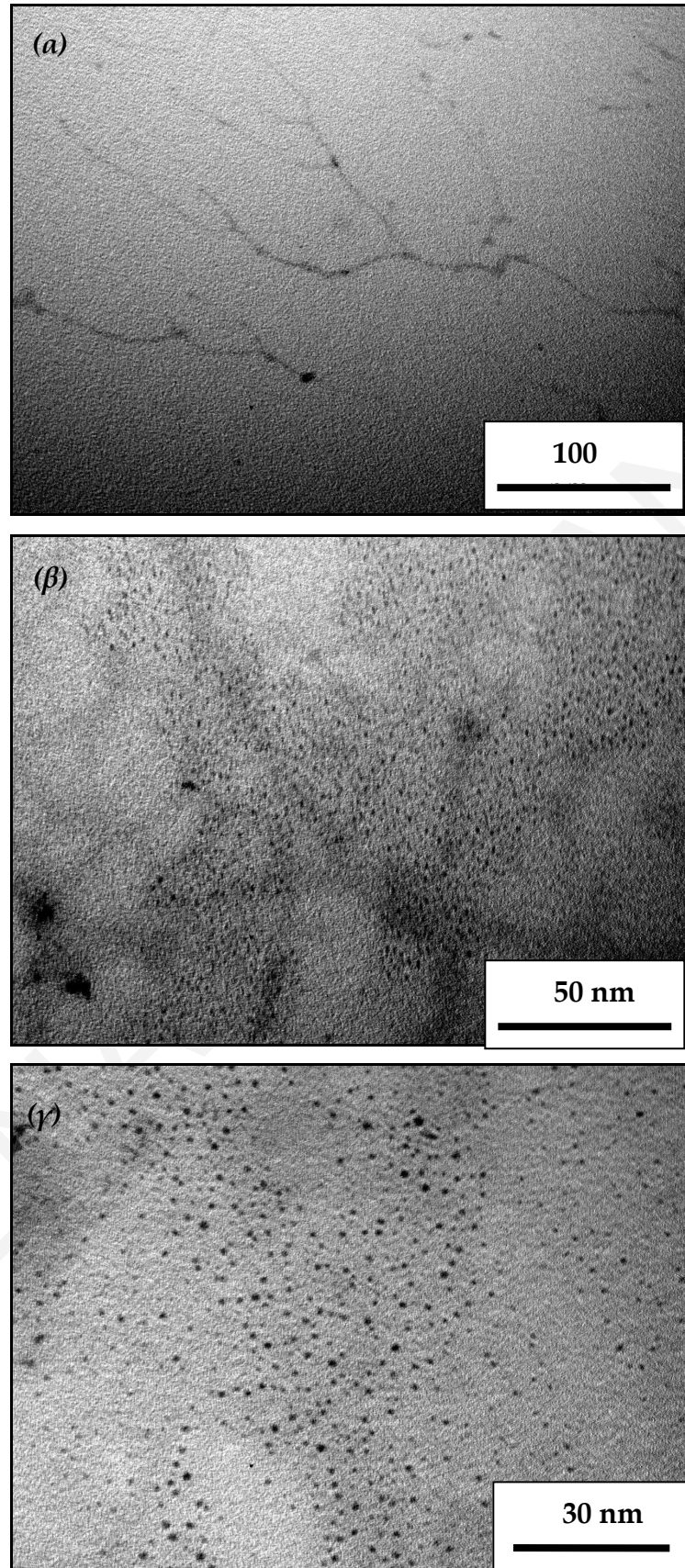
Αντίθετα, στην περίπτωση των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία RNA, το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων παραμένει σταθερό μέχρι και τριάντα πέντε μέρες μετά τη μέρα σύνθεσής τους και ίσο με 1.8 eV. Αυτό ίσως να αποτελεί μία πρώτη ένδειξη ότι η οξείδωση στα σωματίδια που έχουν συντεθεί παρουσία RNA πραγματοποιείται με διαφορετικό μηχανισμό σε σύγκριση με την οξείδωση των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών και DNA. Στη δεύτερη περίπτωση όταν τα σωματίδια οξειδώνονται, το μέγεθός τους μειώνεται, όπως φαίνεται από το οπτικό ενεργειακό τους χάσμα. Στην περίπτωση των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία RNA, το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων παραμένει σταθερό με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που πιθανό να υποδεικνύει ότι ίσως το φαινόμενο της οξείδωσης πραγματοποιείται ταυτόχρονα με το φαινόμενο της συσσωμάτωσης. Αυτό προϋποθέτει ότι η συσσωμάτωση πρέπει να γίνεται με αργούς ρυθμούς αφού, επειδή αν πραγματοποιείτο με γρήγορους ρυθμούς, το οπτικό ενεργειακό χάσμα θα μειωνόταν σημαντικά με την πάροδο του χρόνου. Μία δεύτερη εξήγηση είναι ότι τα σωματίδια, παρουσία του RNA, οξειδώνονται επιλεκτικά, δηλαδή κάποια οξειδώνονται, ενώ άλλα μένουν ανέπαφα.

Για την περαιτέρω μελέτη των πιο πάνω σεναρίων και εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά των αιωρημάτων PbS-DNA και PbS-RNA έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες και ηλεκτροφορητικής κινητικότητας, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

### 11.1.5 ΜΕΛΕΤΗ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ TEM

Για περαιτέρω μελέτη των διασπορών PbS-DNA, δείγματα μελετήθηκαν με τη βοήθεια μικροσκοπίου TEM. Στο Σχήμα 11.11 παρουσιάζονται φωτογραφίες TEM που έχουν ληφθεί για τα αιωρήματα αυτά. Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες, στα συστήματα αυτά οι αλυσίδες του DNA δημιουργούν μεγάλα δίκτυα, μέσα στα οποία φαίνεται να είναι σταθεροποιημένα σωματίδια με μεγέθη που κυμαίνονται από περίπου 2 μέχρι 10 nm. Στο Παράρτημα II παρουσιάζονται επιπλέον φωτογραφίες TEM για τα αιωρήματα PbS-DNA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

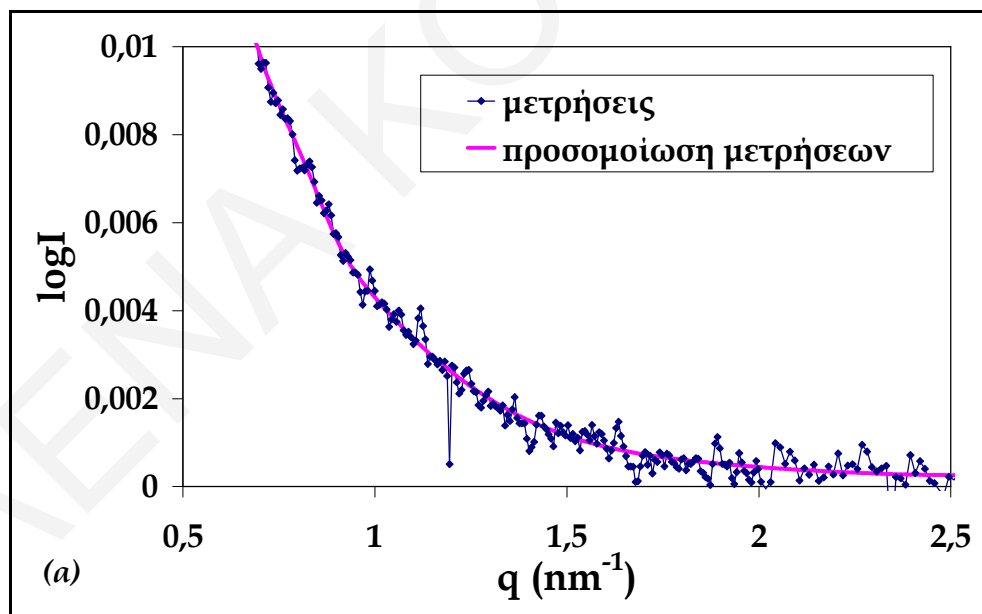


Σχήμα 11.11: Φωτογραφίες TEM από αιωρήματα PbS τα οποία προέκυψαν από τις ακόλουθες συγκεντρώσεις πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$ : (α)-(β) 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.268 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  και (γ) 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.134 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

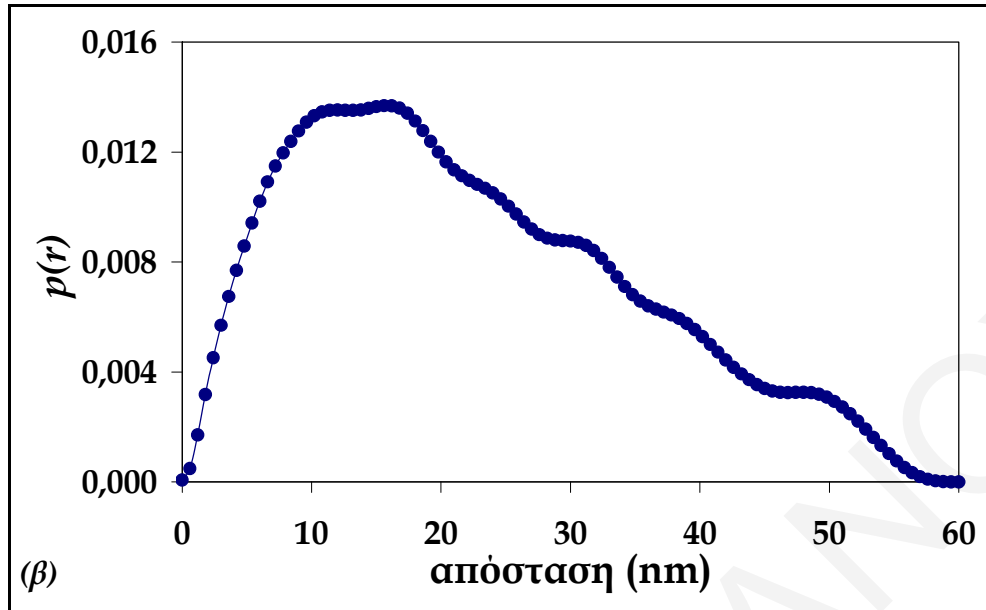
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

### 11.1.6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΥΠΟ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

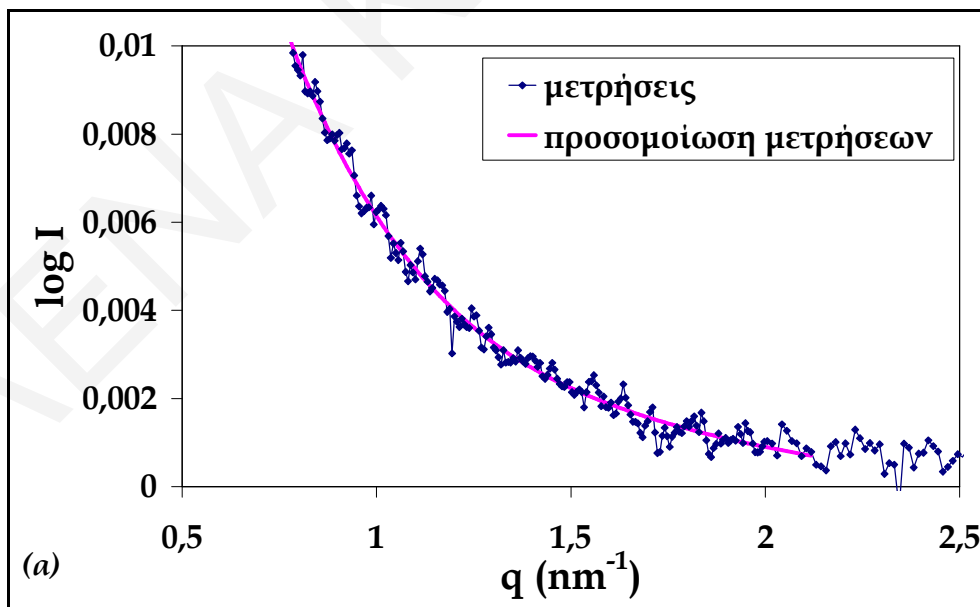
Στα Σχήματα 11.12-11.15 παρουσιάζονται γραφήματα του λογαρίθμου την έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης, καθώς επίσης και γραφήματα του  $p(r)$  συναρτήσει της απόστασης μέσα στο σωματίδιο για διάφορα συστήματα, ενώ στον Πίνακα 11.1 παρουσιάζονται τα μεγέθη σωματιδίων που προέκυψαν από την ανάλυση των μετρήσεων SAXS. Γενικά σε όλα τα αιωρήματα PbS-DNA και PbS-RNA υπάρχει μια ευρεία κατανομή μεγεθών των σωματιδίων. Επίσης, οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τη συγκεκριμένη τεχνική σχετικά με τη μέση ακτίνα των σωματιδίων διαφέρουν από αυτές που έχουν παρατηρηθεί με μελέτη των ίδιων δειγμάτων με μικροσκοπία TEM. Αυτό οφείλεται στο ότι με τη μέθοδο SAXS δεν μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των στοιχειωδών σωματιδίων PbS, παρά μόνο το ολικό μέγεθος των αιωρημάτων-δικτύων PbS-DNA (όπως αυτές φαίνονται στις φωτογραφίες TEM).

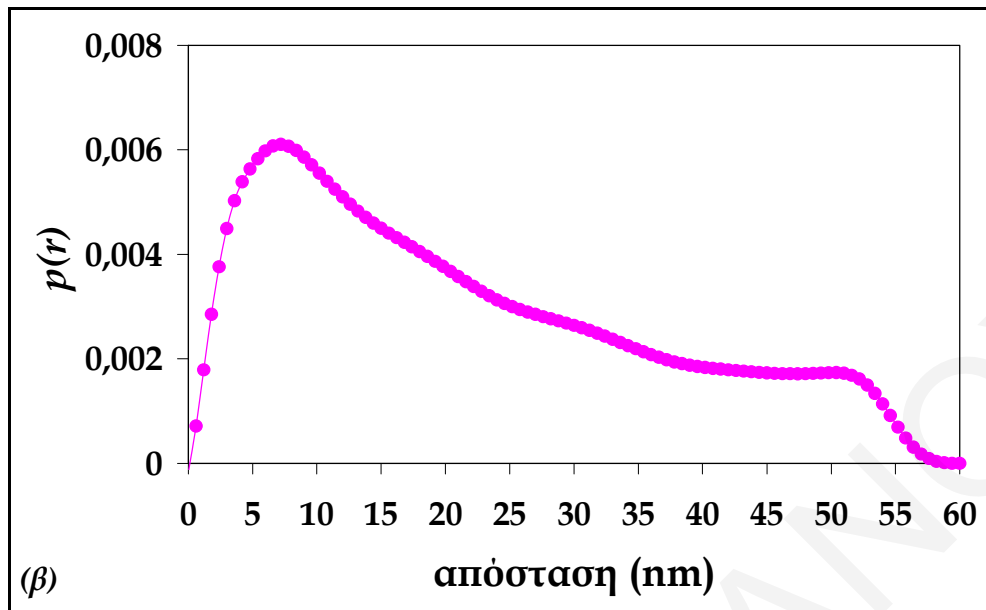


ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

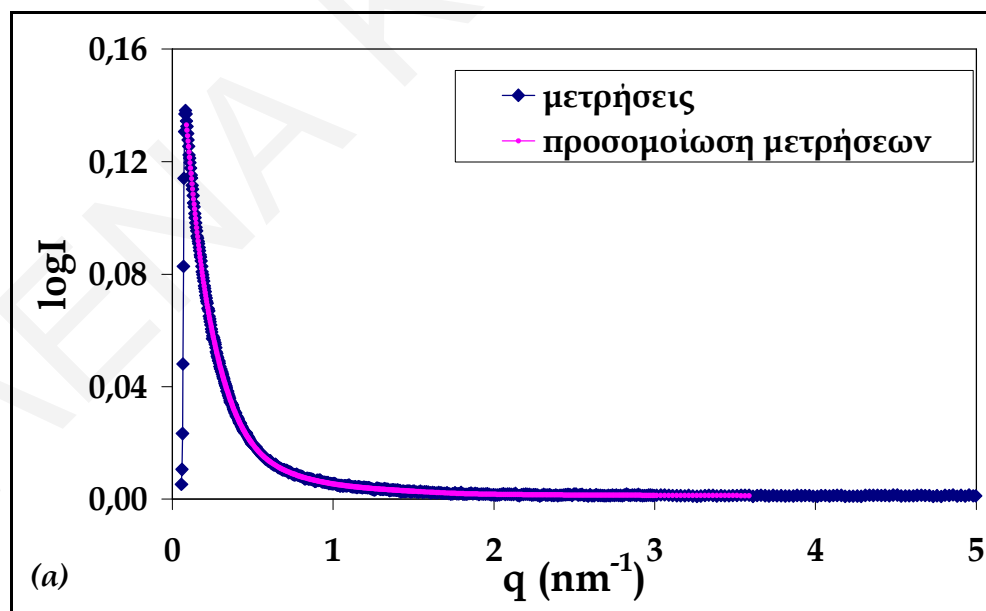


Σχήμα 11.12: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.134 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό

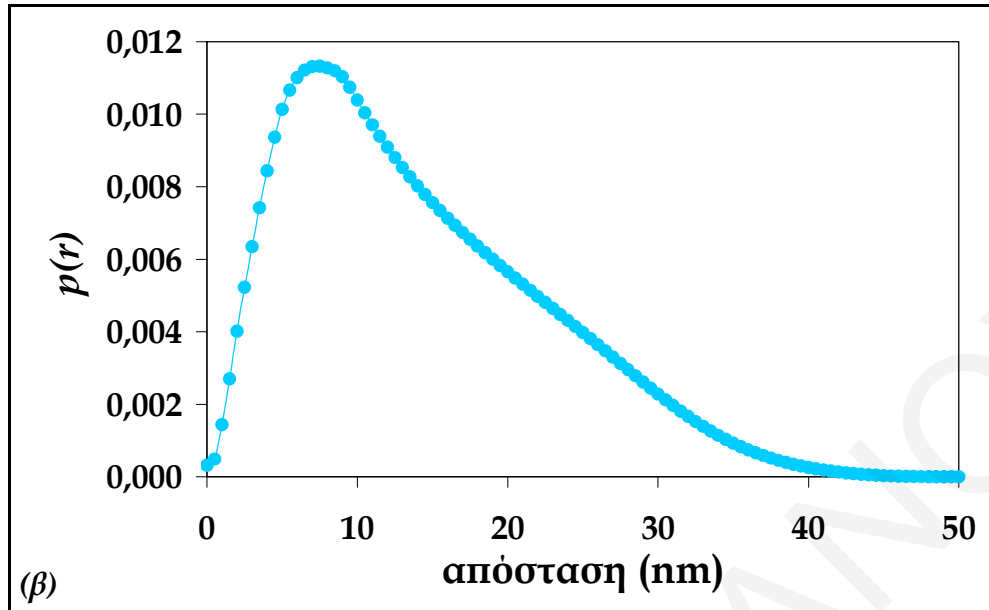




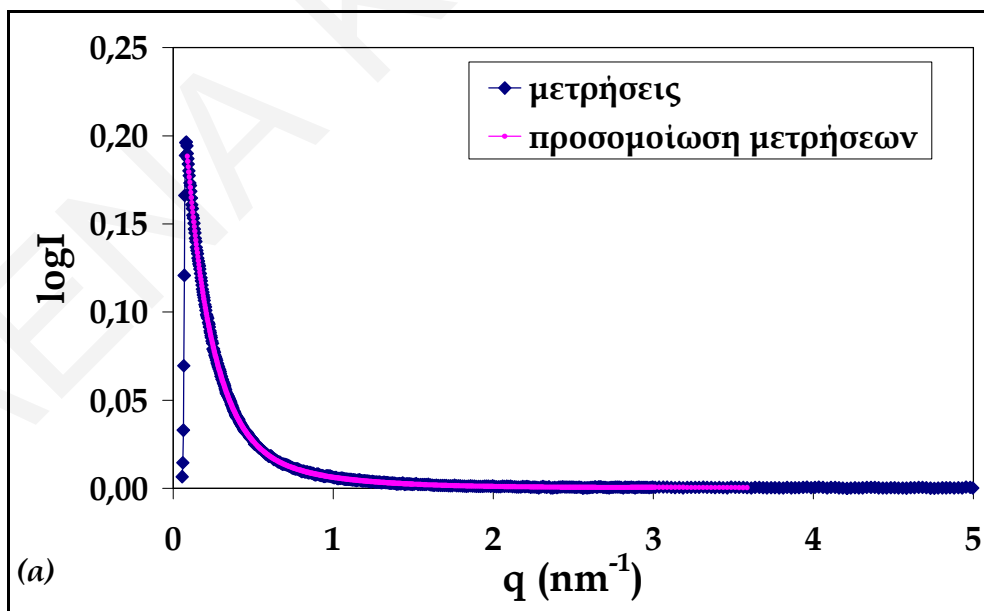
Σχήμα 11.13: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0,5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0,268 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό



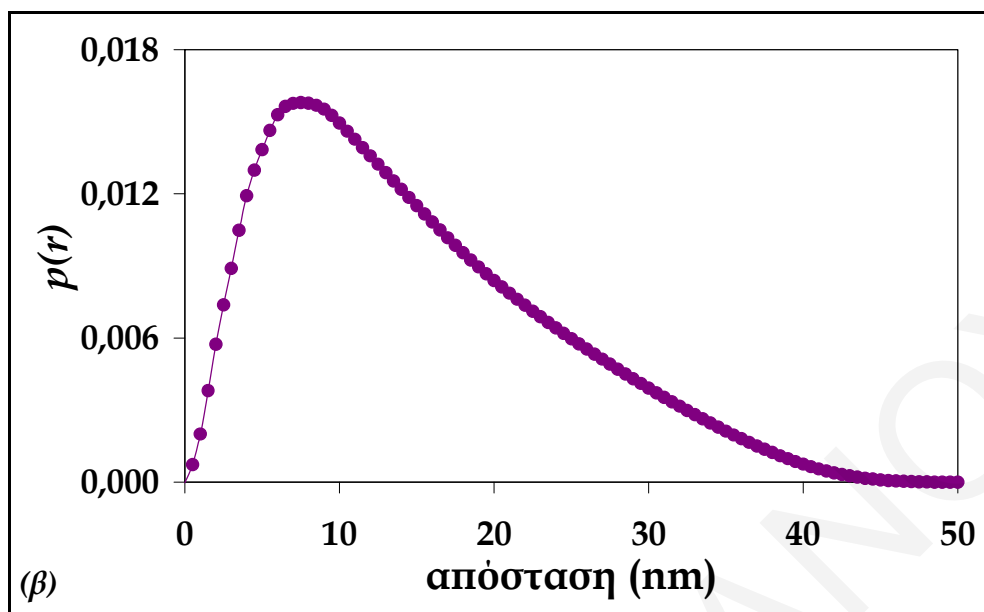
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΧΙ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA



Σχήμα 11.14: (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανόματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης  $0.1 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA



**Σχήμα 11.15:** (α) Γράφημα του λογαρίθμου της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης σε αιώρηματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.625 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης  $0.1 \text{ mg.ml}^{-1}$  και (β) γράφημα της απόστασης μέσα στα σωματίδια PbS για το σύστημα αυτό

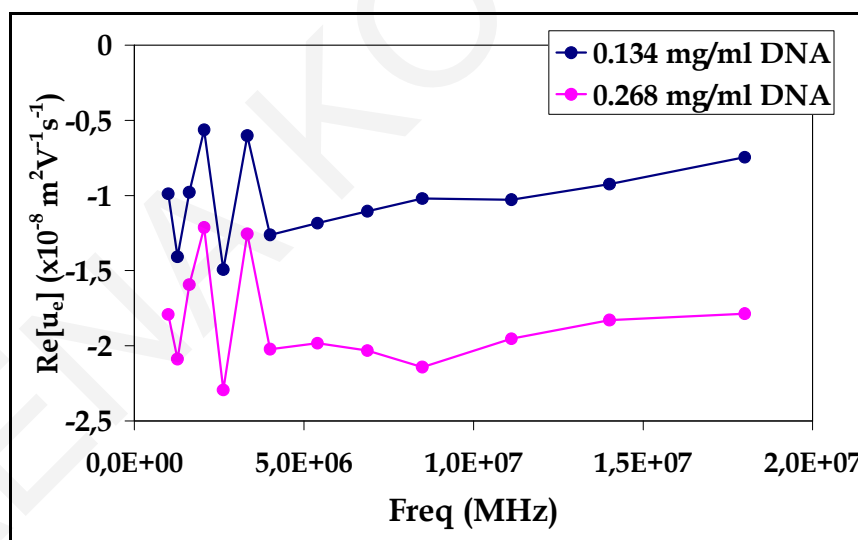
**Πίνακας 11.1:** Αποτελέσματα για τη μέση ακτίνα σωματιδίων όπως αυτή έχει προκύψει από την ανάλυση των μετρήσεων SAXS

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΣΗ ΑΚΤΙΝΑ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ SAXS (nm)
0.5 mM PbS- 0.134 mg.ml <sup>-1</sup> DNA	10-17
0.5 mM PbS- 0.268 mg.ml <sup>-1</sup> DNA	7.5
0.5 mM PbS- 0.1 mg.ml <sup>-1</sup> RNA	7.5
0.625 mM PbS- 0.1 mg.ml <sup>-1</sup> RNA	7.5



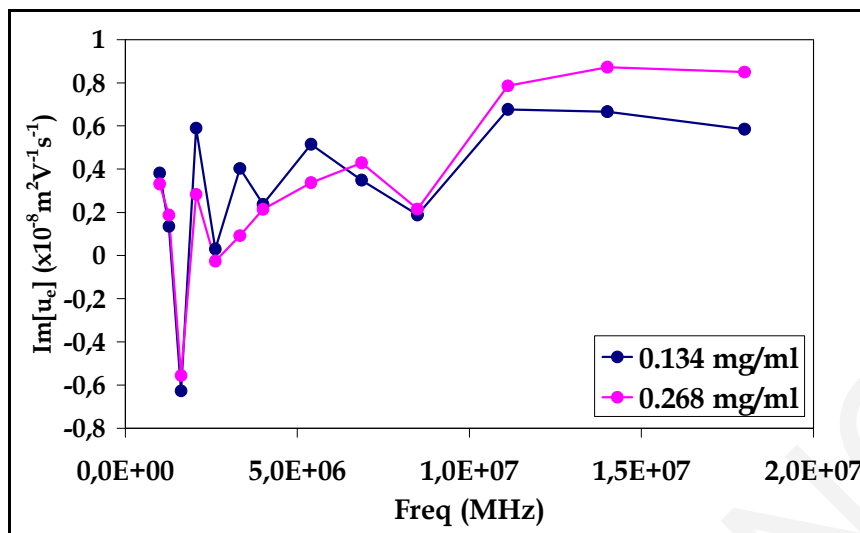
### 11.1.7 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

Στα Σχήματα 11.16 και 11.17 παρουσιάζονται γραφήματα του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρήματα σωματιδίων PbS που προέκυψαν από πρόδρομα ιόντα  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διαλύματα DNA διαφορετικών συγκεντρώσεων. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 11.16, το πραγματικό μέτρο της κινητικότητας των σωματιδίων έχει αρνητικές τιμές, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα σωματίδια αυτά περιβάλλονται από τις αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες του DNA. Συγκρίνοντας τις κινητικότητες των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων DNA προκύπτει το συμπέρασμα ότι αυτά που συντίθενται σε μεγάλες συγκεντρώσεις DNA παρουσιάζουν μεγαλύτερη (αρνητική) ηλεκτροφορητική κινητικότητα σε σχέση με αυτά που συντίθενται σε μικρές συγκεντρώσεις DNA. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη ροφημένη ποσότητα DNA σε μεγάλες συγκεντρώσεις και άρα στο μεγαλύτερο φορτίο των σωματιδίων.



Σχήμα 11.16: Γράφημα του πραγματικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από πρόδρομα ιόντα  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διαλύματα DNA διαφορετικών συγκεντρώσεων

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA

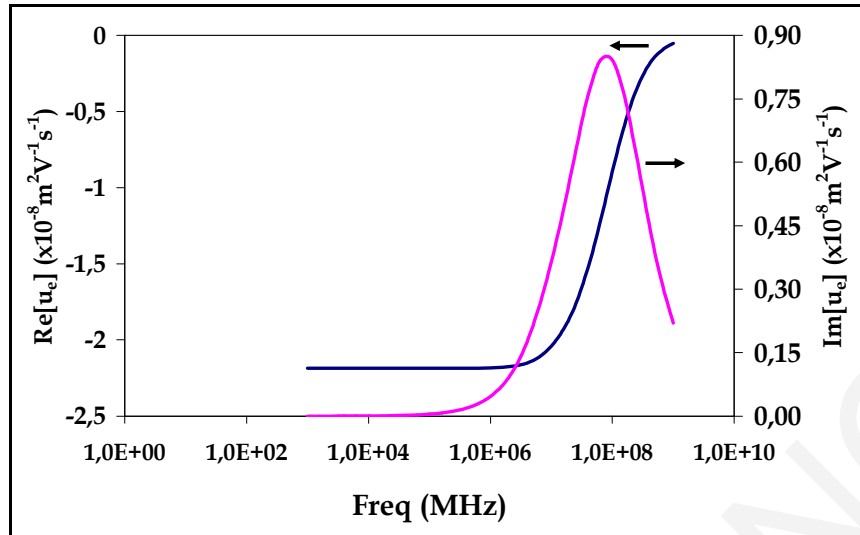


*Σχήμα 11.17:* Γράφημα του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από πρόδρομα ιόντα Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διαλύματα DNA διαφορετικών συγκεντρώσεων

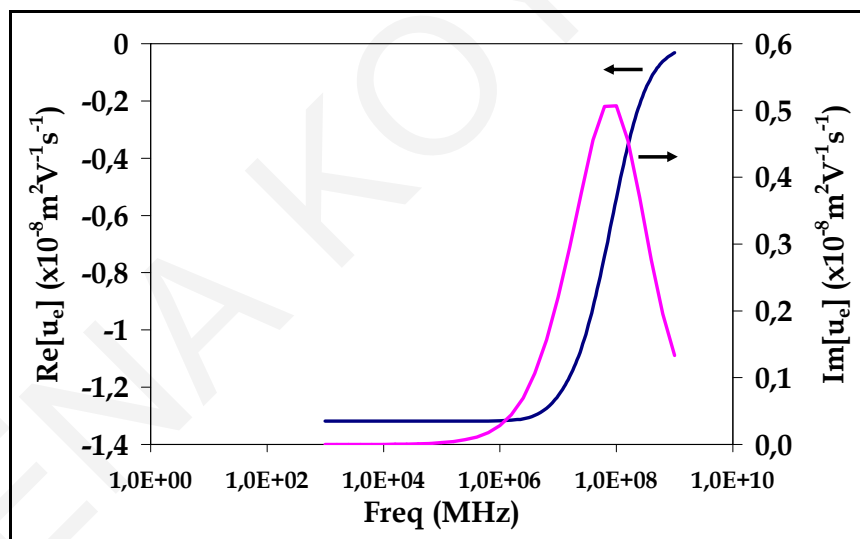
Στα Σχήματα 11.18 και 11.19 παρουσιάζονται οι θεωρητικοί υπολογισμοί για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας για νανοσωματίδια PbS που προέκυψαν από πρόδρομα ιόντα Pb<sup>2+</sup> και S<sup>2-</sup> με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διαλύματα DNA με συγκεντρώσεις 0.268 και 0.134 mg.ml<sup>-1</sup> αντίστοιχα. Από την προσαρμογή των δεδομένων προέκυψε ότι η ακτίνα των σωματιδίων PbS είναι ίση με 30 nm, η ακτίνα του εξωτερικού στρώματος του DNA ίση με 300 nm, το φορτίο των σωματιδίων ίσο με  $-9 \times 10^{-19}$  C, το φορτίο του DNA ίσο με  $-1.5 \times 10^{-17}$  C και  $-9 \times 10^{-19}$  C για τα διαλύματα DNA 0.268 και 0.134 mg.ml<sup>-1</sup> αντίστοιχα και ο παράγοντας τριβής λ ίσος με  $1 \times 10^6$  nm<sup>-1</sup>. Για τα αιωρήματα PbS-DNA πρέπει ωστόσο να πούμε ότι η ηλεκτροφόρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ροφημένο στρώμα DNA στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι πολύ μεγάλου πάχους. Η μέθοδος δεν μπορεί να δώσει περισσότερες πληροφορίες για τη δομή των αιωρημάτων.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι ανάλογες μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί για αιωρήματα σωματιδίων PbS-RNA, τα αποτελέσματα των οποίων βρίσκονται υπό ανάλυση και δεν είναι διαθέσιμα στο παρόν στάδιο, αλλά θα παρουσιαστούν κατά την παρουσίαση και εξέταση της διδακτορικής διατριβής.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XI: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA



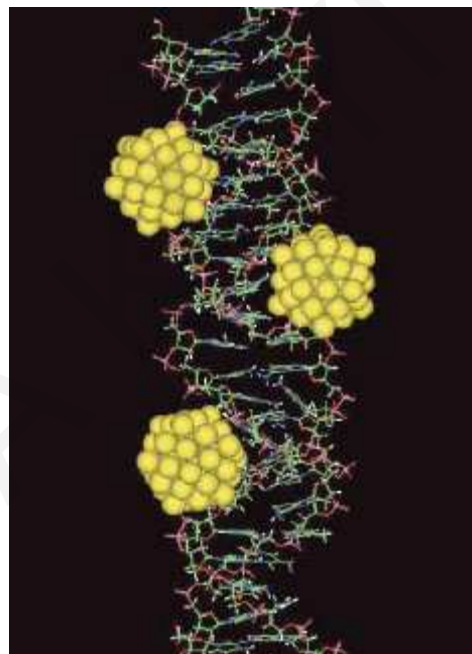
Σχήμα 11.18: Θεωρητική προσέγγιση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>



Σχήμα 11.19: Θεωρητική προσέγγιση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.134 mg.ml<sup>-1</sup>

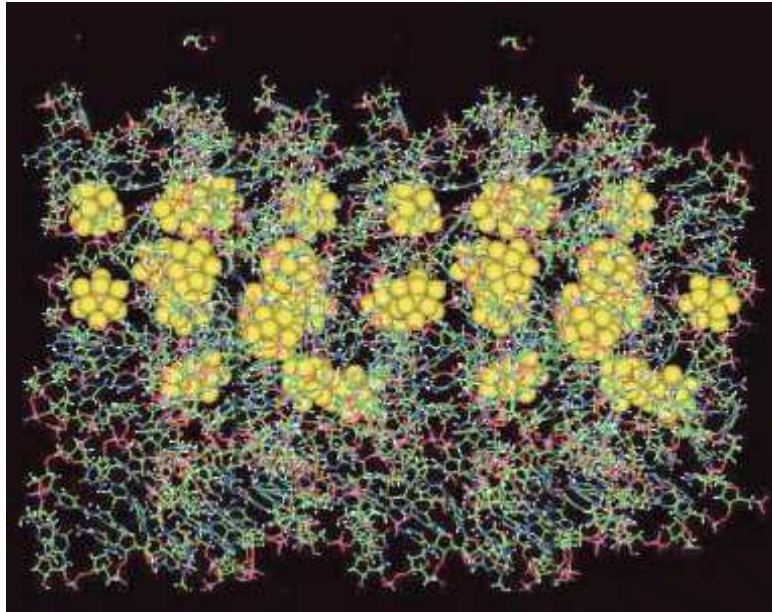
## 11.2 ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη σύνθεσης νανοσωματιδίων PbS παρουσία DNA και RNA έχει φανεί ότι το RNA μπορεί να σταθεροποιεί επιτυχώς τα σωματίδια σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με το DNA. Παρόλα αυτά τα αιωρήματα PbS-DNA παρουσιάζουν οξειδωτική σταθερότητα για μεγάλη χρονική διάρκεια, κάτι που δεν παρατηρείται για αιωρήματα PbS-RNA. Αν και δεν είναι ακόμα γνωστός ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο επιτυγχάνεται οξειδωτική σταθερότητα των σωματιδίων παρουσία DNA, πιθανολογούμε ότι οφείλεται σε παρεμβολή (intercalation) των σωματιδίων στις εξωτερικές κοιλότητες της διπλής έλικας του DNA και προστασία τους από διάφορες αντιοξειδωτικές ομάδες. Στο Σχήμα 11.20 παρουσιάζεται μια αντιπροσωπευτική εικόνα για παρεμβολή σωματιδίων Au στις εξωτερικές κοιλότητες της διπλής έλικας του DNA (Liu et al., 2003).



*Σχήμα 11.20:* Σχηματική απεικόνιση παρεμβολής σωματιδίων Au στις εξωτερικές κοιλότητες της διπλής έλικας του DNA (Liu et al., 2003)

Μέσα από τη μελέτη που έχει γίνει με μικροσκόπιο TEM έχει φανεί ότι τα σωματίδια PbS είναι σταθεροποιημένα μέσα σε μεγάλα δίκτυα που δημιουργούνται από τις αλυσίδες του DNA, με μεγέθη που κυμαίνονται περίπου από 2 μέχρι 10 nm. Στο Σχήμα 11.21 παρουσιάζεται σχηματική απεικόνιση τέτοιων δικτύων μέσα στα οποία βρίσκονται σωματίδια Au (Liu et al., 2003).



*Σχήμα 11.21:* Σχηματική απεικόνιση δικτύων που δημιουργούνται από τις αλυσίδες του DNA μέσα στα οποία βρίσκονται μικρά συσσωματώματα Au (Liu et al., 2003)

Τέλος, από τις μετρήσεις SAXS έχει φανεί ότι τα αιωρήματα PbS παρουσία DNA έχουν ευρεία κατανομή μεγεθών σωματιδίων, με τη μέση ακτίνα που κυμαίνεται από 7 μέχρι 15 nm ανάλογα με τη συγκέντρωση του DNA που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση. Οι τιμές αυτές φαίνεται να ανταποκρίνονται στα μεγέθη των δικτύων που σχηματίζονται από τις αλυσίδες DNA, μέσα στα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα τα σωματίδια PbS. Η ηλεκτροφόρηση επιβεβαιώνει την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων ή συσσωματωμάτων και το μεγάλο πάχος της ροφημένης στιβάδας σταθεροποιητή.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII

### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

### ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ

### ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

---

---

#### 12.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-DNA

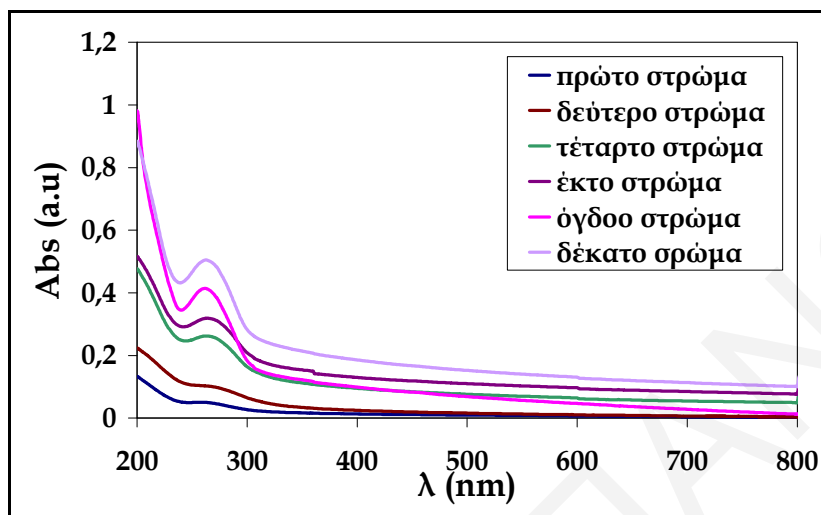
Μετά την επιτυχή σταθεροποίηση και το μερικό χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων PbS με DNA και RNA, ακολούθησε η εναπόθεση των σωματιδίων σε στερεό υπόστρωμα με την τεχνική LBL όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως (βλέπε Κεφάλαιο VIII) και η παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων. Οι διατάξεις αυτές μελετήθηκαν ως προς την ομοιομορφία της επιφάνειας με χρήση μικροσκοπίου AFM, ως προς τη γραμμικότητα της εναπόθεσης με λήψη φασμάτων UV-Vis και μερικώς ως προς τις οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες με μετρήσεις φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά.

##### 12.1.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-DNA

Στο Σχήμα 12.1 παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης πολυστρωματικών διατάξεων με ένα ως δέκα στρώματα σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>. Για την παρασκευή αυτών των πολυστρωματικών διατάξεων έχει χρησιμοποιηθεί ο κατιοντικός

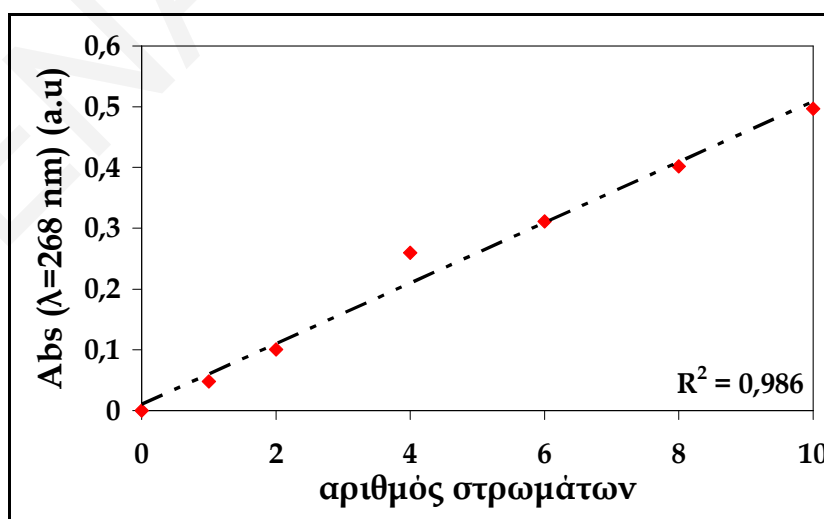
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

πολυηλεκτρολύτης PEI σαν ενδιάμεσος πολυηλεκτρολύτης. Στα φάσματα του Σχήματος 12.1 εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή στα 268 nm, η οποία οφείλεται στην ηλεκτρονική μετάπτωση  $1p_e-1p_h$  (Machol et al., 1993).



**Σχήμα 12.1:** Φάσματα απορρόφησης UV-Vis διάταξης δέκα στρωμάτων σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>

Για να ελεγχθεί η γραμμικότητα της εναπόθεσης από αυτά τα διαλύματα έχει κατασκευαστεί γράφημα της απορρόφησης στα 268 nm συναρτήσει του αριθμού των στρωμάτων (Σχήμα 12.2). Όπως φαίνεται από το γράφημα αυτό, η εναπόθεση της μάζας σωματιδίων PbS είναι γραμμική μέχρι και το δέκατο στρώμα.

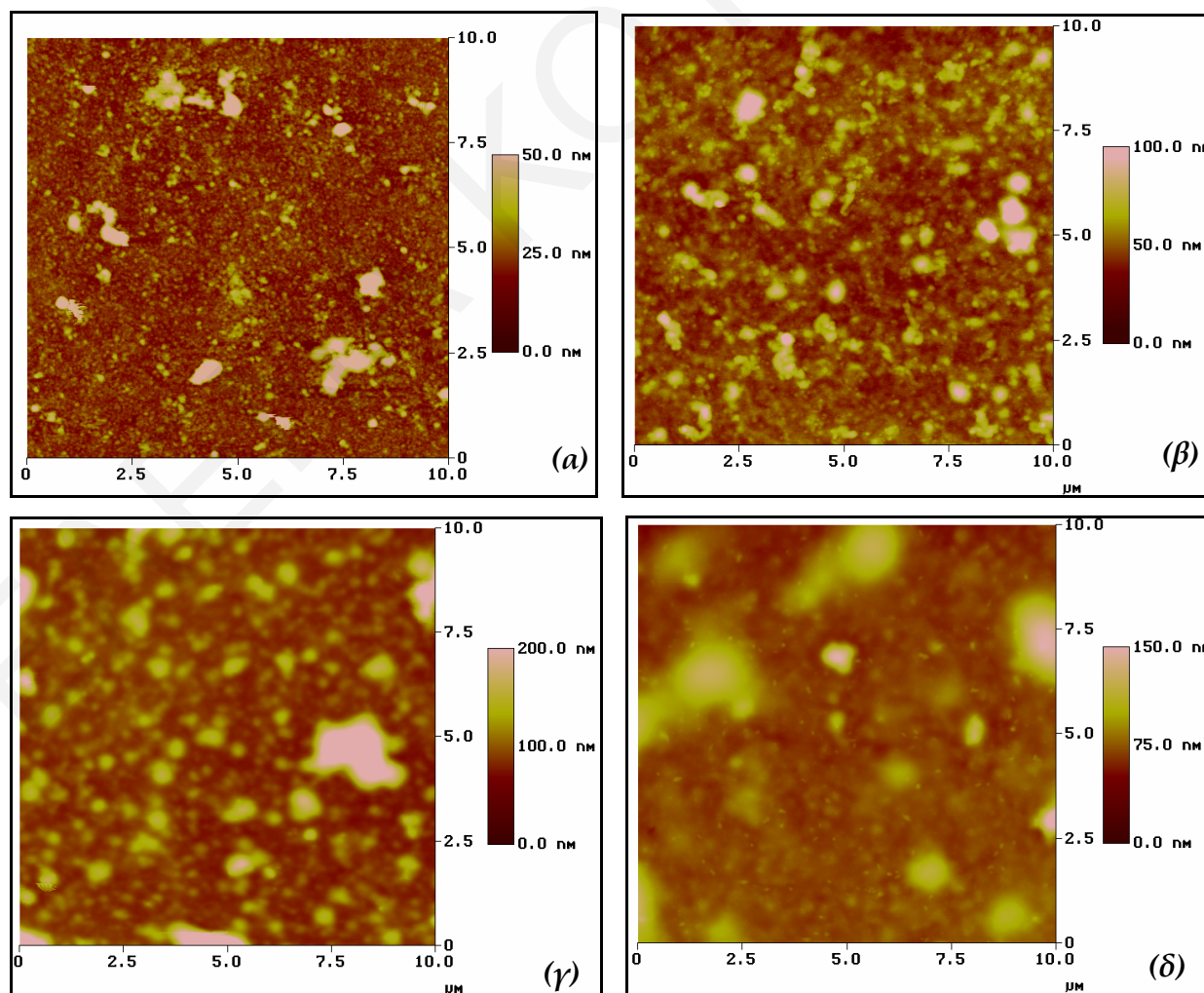


**Σχήμα 12.2:** Γράφημα της απορρόφησης στα 268 nm των διατάξεων σωματιδίων PbS που εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

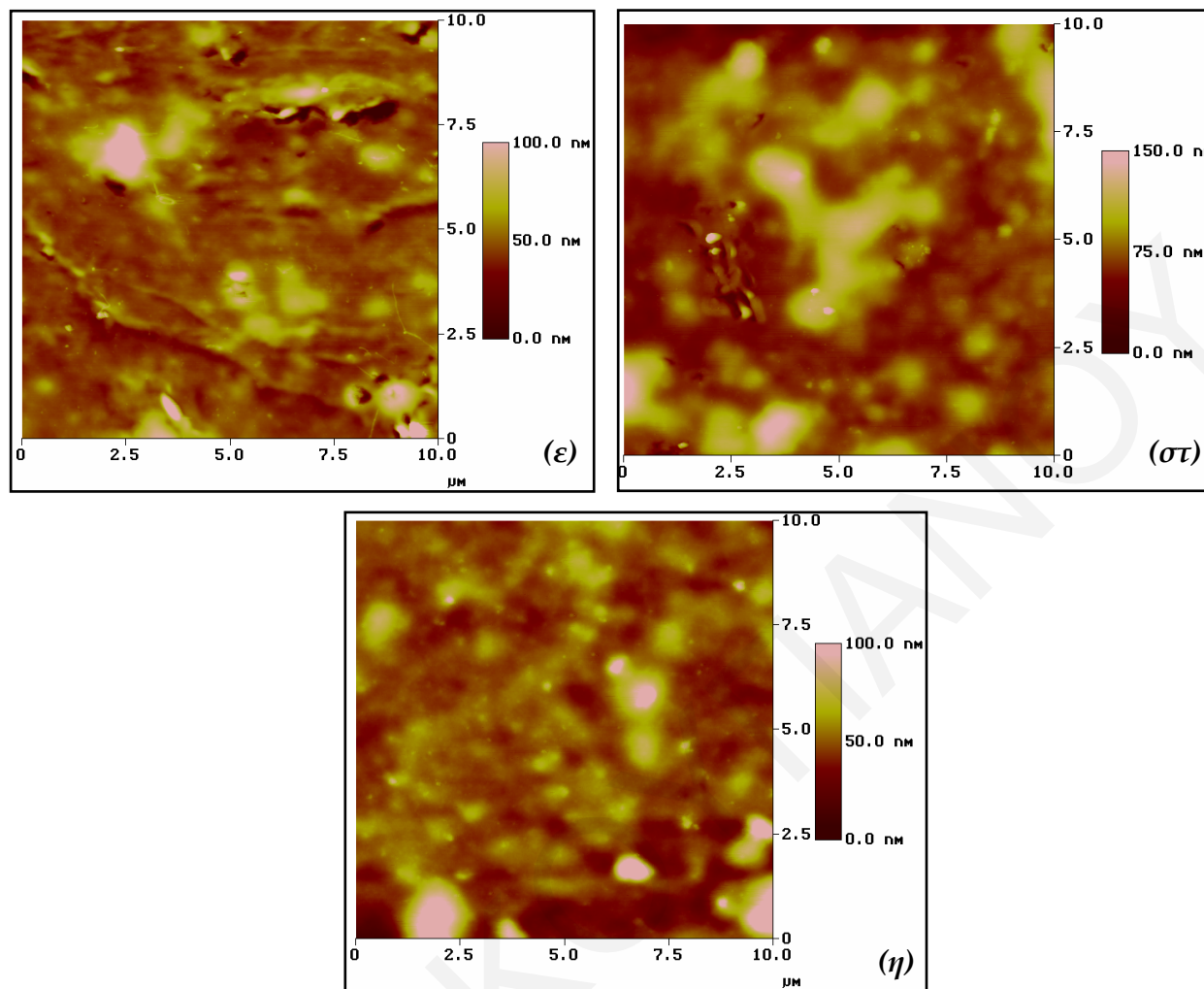
### 12.1.2 ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-DNA ΜΕ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ AFM

Για να ελεγχθεί η ομοιομορφία της επιφάνειας τα υμένια έχουν μελετηθεί με τη βοήθεια μικροσκοπίου AFM. Στο Σχήμα 12.3 παρουσιάζονται εικόνες της επιφάνειας για διατάξεις σωματιδίων PbS που έχουν εναποτεθεί από αιωρήματα σωματιδίων που προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$ . Όπως φαίνεται, η ομοιομορφία της επιφάνειας (ακόμα και σε διατάξεις με μικρό αριθμό στρωμάτων) δεν είναι ιδιαίτερα καλή, ενώ η εικόνα χειροτερεύει καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων. Η κακή ποιότητα εναπόθεσης οφείλεται στη δομή των αιωρημάτων PbS-DNA (βλέπε Κεφάλαιο XI), αλλά πιθανότατα και στο γεγονός ότι τα διαλύματα του DNA έχουν μεγάλο ιξώδες, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται ομοιόμορφη εναπόθεση σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα.





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA



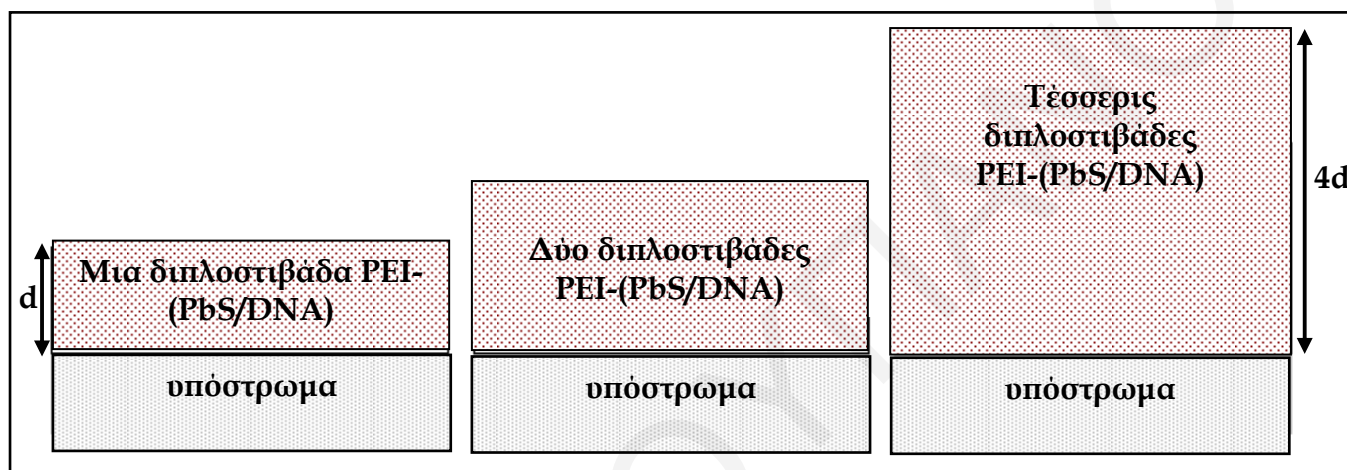
Σχήμα 12.3: Εικόνες AFM πολυστρωματικών διατάξεων (α) ενός, (β) δύο, (γ) τεσσάρων, (δ) έξι, (ε) οκτώ, (στ) δέκα και (η) δώδεκα στρωμάτων σωματιδίων PbS που έχουν εναποτεθεί από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>

### 12.1.3 ΟΠΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-DNA

Στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες για οπτικό χαρακτηρισμό των πολυστρωματικών διατάξεων PEI/(PbS-DNA) με χρήση φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Σε αυτή την περίπτωση οι μετρήσεις ελλειψομετρίας έγιναν σε τιμές ενέργειας από 1.0 έως 5.5 eV και για γωνίες πρόσπτωσης 0, 65, 75, 80 μοιρών. Μέχρι στιγμής έχουν προσεγγιστικά αναλυθεί τα δείγματα με ένα, δύο και τέσσερα στρώματα σωματιδίων PbS. Το μοντέλο που ακολουθήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 12.4. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό κάθε υμένιο PEI/(PbS-DNA) θεωρείται σαν ένα στρώμα

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

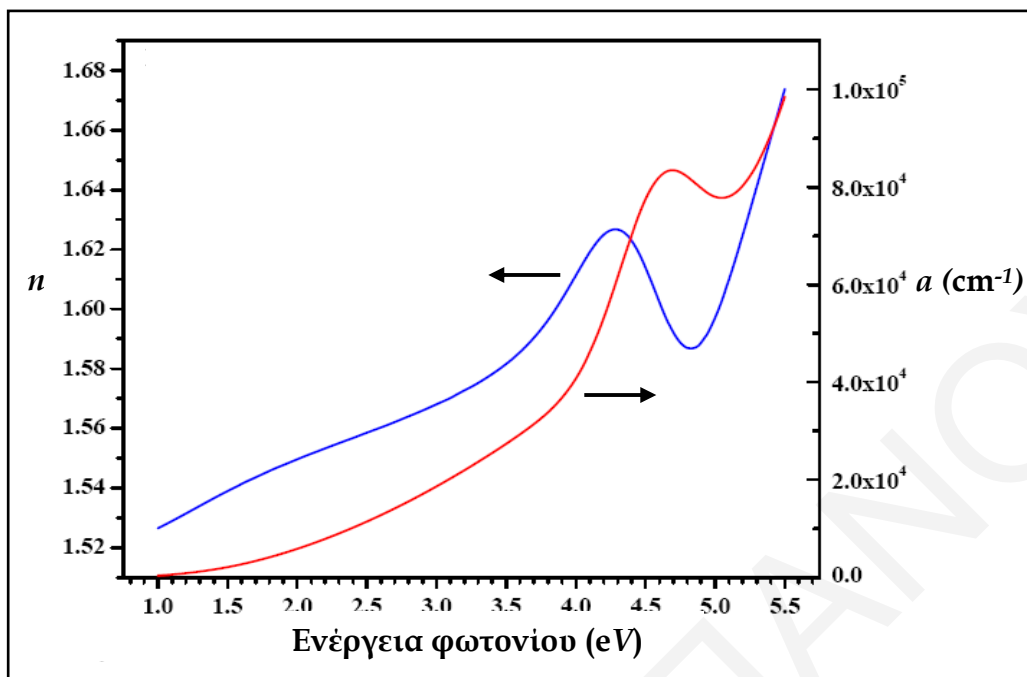
με μία ισοδύναμη ψευδο-διηλεκτρική συνάρτηση. Αυτή όμως η μοντελοποίηση είναι μια πρώτη απλουστευμένη προσέγγιση, καθώς η κάθε διπλοστιβάδα χωριστά θα πρέπει κανονικά να αναπαρασταθεί από δύο στρώματα με διαφορετικές διηλεκτρικές σταθερές. Έτσι οι αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα είναι αναμενόμενες. Το μοντέλο αυτό προσαρμόστηκε στα δεδομένα σε όλες τις γωνίες και για τα τρία δείγματα ταυτόχρονα. Το πάχος της κάθε διπλοστιβάδας PEI-(PbS/DNA) προσδιορίστηκε κοντά στα 11 nm.



*Σχήμα 12.4:* Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων PbS που έχουν εναποτεθεί από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης 0.268 mg.ml<sup>-1</sup>

Στο Σχήμα 12.5 παρουσιάζεται γράφημα του δείκτη διάθλασης και του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας για τη διπλοστιβάδα PEI-(PbS/DNA). Στο γράφημα του συντελεστή απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας παρουσιάζεται μέγιστο κοντά στα 4.7 eV. Παρόμοιο μέγιστο κοντά στα 4.4 eV παρουσιάζεται στα αντίστοιχα γραφήματα για πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων που έχουν παρασκευαστεί από διαλύματα PbS-PEI (βλέπε Κεφάλαιο X). Η κορυφή αυτή πιστεύεται ότι αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις  $\Sigma(5 \rightarrow 7)$  και  $\Delta(5 \rightarrow 6)$ .

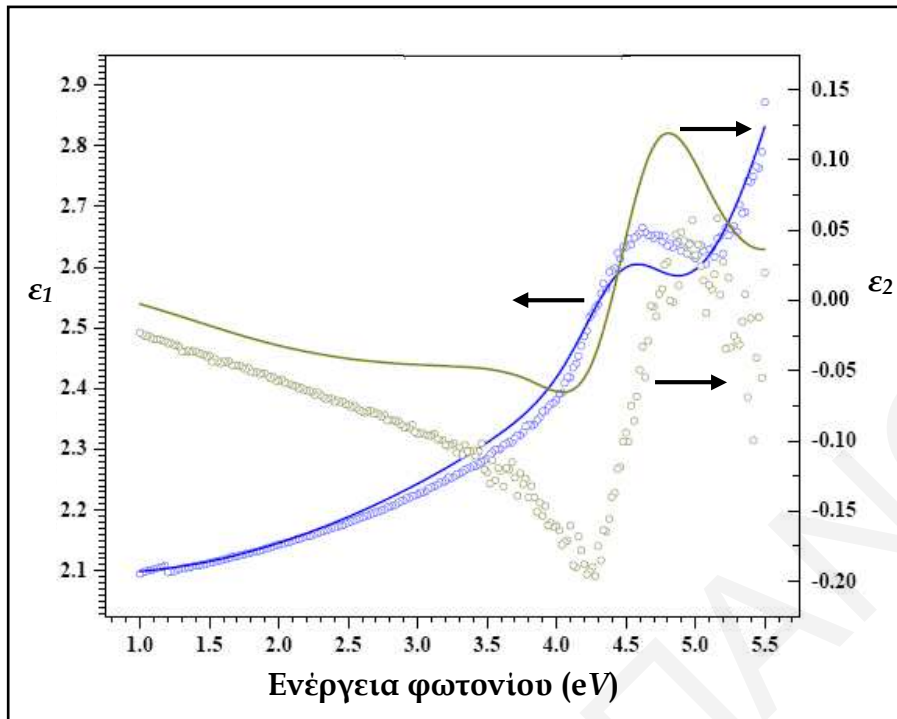
ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ  
ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA



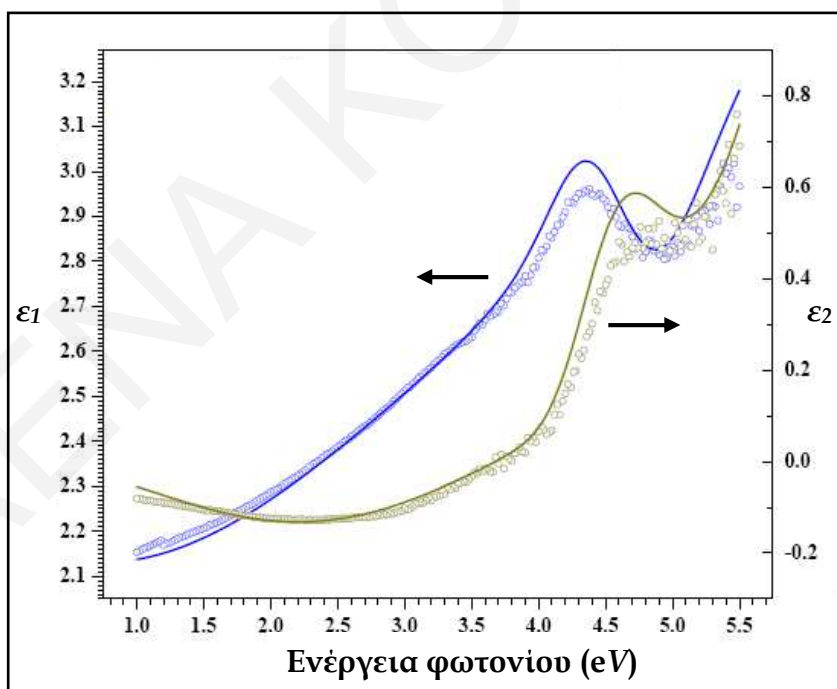
Σχήμα 12.5: Γράφημα του δείκτη διάθλασης και του συντελεστή απορρόφησης για τη διπλοστιβάδα PEI-(PbS/DNA)

Στα Σχήματα 12.6-12.8 παρουσιάζονται γραφήματα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για διατάξεις με μια, δύο και τέσσερις διπλοστιβάδες PEI-(PbS/DNA). Σε όλα τα γραφήματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς παρουσιάζεται ένα μέγιστο κοντά στα 4.5 eV, το οποίο μετατοπίζεται ελαφρά σε χαμηλότερη ενέργεια με την αύξηση των στρωμάτων. Η ίδια αυτή κορυφή εμφανίζεται στα αντίστοιχα γραφήματα των πολυστρωματικών διατάξεων σωματιδίων PbS τα οποία παρασκευάστηκαν από διαλύματα PbS-PEI και πιστεύεται ότι οφείλεται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις  $\Sigma(5 \rightarrow 7)$  και  $\Delta(5 \rightarrow 6)$  (Kohn et al., 1973).

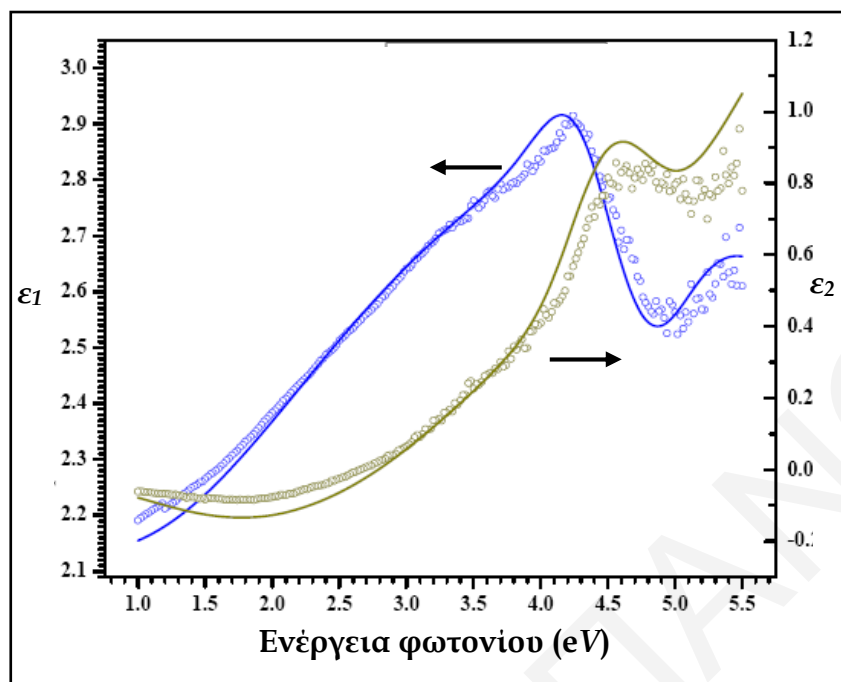
ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ  
ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA



Σχήμα 12. 6: Γράφημα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για διάταξη με μια διπλοστιβάδα PEI-(PbS/DNA)



Σχήμα 12.7: Γράφημα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για πολυστρωματική διάταξη με δυο διπλοστιβάδες PEI-(PbS/DNA)



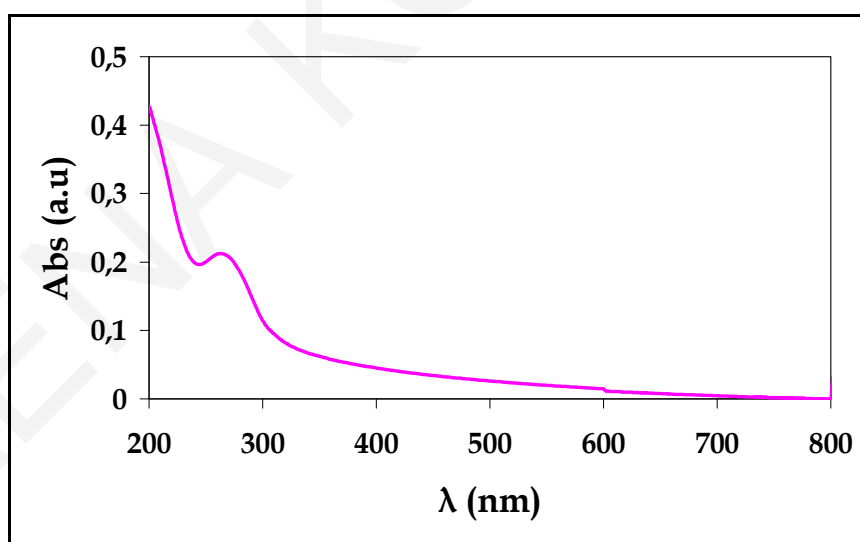
Σχήμα 12.8: Γράφημα του πραγματικού ( $\epsilon_1$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon_2$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για πολυστρωματική διάταξη με τέσσερις διπλοστιβάδες PEI-(PbS/DNA)

Δυστυχώς, λόγω της μεγάλης ανομοιομορφίας που παρουσιάζεται στις επιφάνειες των πολυστρωματικών διατάξεων PbS-DNA δεν κατέστη δυνατή η περαιτέρω μελέτη και ο οπτικός χαρακτηρισμός διατάξεων με μεγάλο αριθμό στρωμάτων σωματιδίων. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις που λήφθηκαν για τις πολυστρωματικές διατάξεις PbS-DNA δεν μπορούσαν να προσαρμοστούν επιτυχώς σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο, καθώς όπως έχει προαναφερθεί (Κεφάλαιο VII) τα μοντέλα προϋποθέτουν ότι το υπό μελέτη δείγμα είναι ιστροπικό, ομογενές και με λεία επιφάνεια. Σε συνέχεια αυτής της μελέτης θα ξαναγίνουν προσπάθειες για τον οπτικό χαρακτηρισμό των συγκεκριμένων πολυστρωματικών διατάξεων, οι οποίες θα παρασκευαστούν όμως σε υπόστρωμα πυριτίου και ζαφειρίου, με όσο το δυνατό πιο ομοιόμορφη επιφάνεια. Αναμένεται ότι με τη χρήση αυτών των υποστρωμάτων, των οποίων ο δείκτης διάθλασης είναι αρκετά διαφορετικός από αυτόν του ενδιαμέσου κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI, θα προκύψει καλύτερο σήμα, με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η προσαρμογή των μετρήσεων σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο. Θα μελετηθεί επίσης κατά πόσο τα στρώματα είναι ιστροπικά ή αν υπάρχει κάποιος βαθμός προσανατολισμού των σωματιδίων, ο οποίος επηρεάζει ισχυρά τις οπτικές ιδιότητες των υμενίων.

## 12.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ PbS-RNA

Στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες για παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων PbS-RNA. Δυστυχώς δεν έγινε παραμετρική μελέτη των συγκεκριμένων πολυστρωματικών διατάξεων, κυρίως εξ αιτίας της δυσχέρειας πρόσβασης σε όργανο φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας και στα προβλήματα που παρουσίαζε το μικροσκόπιο AFM στα τελευταία στάδια της παρούσας εργασίας. Επίσης, το γεγονός ότι τα σωματίδια PbS-RNA οξειδώνονταν σε μικρό χρονικό διάστημα, αποτέλεσε έναν ακόμα λόγο, για τον οποίο η μελέτη των συστημάτων αυτών περιορίστηκε αρκετά.

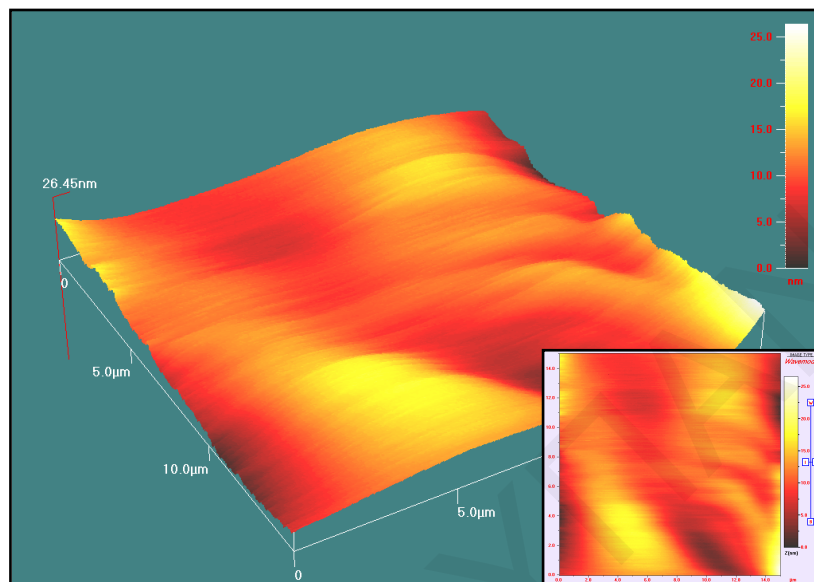
Στο Σχήμα 12.9 παρουσιάζεται φάσμα απορρόφησης UV-Vis για πολυστρωματική διάταξη τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS τα οποία εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης 0.1 mg.ml<sup>-1</sup>. Και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται μέγιστο σε μήκος κύματος κοντά στα 268 nm που οφείλεται στην ηλεκτρονική μετάπτωση  $1p_e-1p_h$  (Machol et al., 1993).



*Σχήμα 12.9:* Φάσμα απορρόφησης UV-Vis για πολυστρωματική διάταξη τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS τα οποία εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης 0.1 mg.ml<sup>-1</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XII: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS-DNA ΚΑΙ PbS-RNA

Επίσης στο Σχήμα 12.10 παρουσιάζεται φωτογραφία AFM της ίδιας πολυστρωματικής διάταξης. Η επιφάνεια αυτή παρουσιάζει έντονη ανομοιογένεια, γεγονός το οποίο θα καθιστούσε και σε αυτή την περίπτωση δύσκολη την μελέτη των διατάξεων με τη μέθοδο της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας.



**Σχήμα 12.10:** Εικόνα AFM πολυστρωματικής διάταξης τεσσάρων στρωμάτων σωματιδίων PbS τα οποία εναποτέθηκαν από αιωρήματα σωματιδίων τα οποία προέκυψαν από αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα RNA συγκέντρωσης  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

### 12.3 ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι πολυστρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων PbS που έχουν παρασκευαστεί με εναποθέσεις σε σταθερά αιωρήματα PbS-DNA, όπως έχει φανεί από τη μελέτη με χρήση του μικροσκοπίου AFM, παρουσιάζουν αρκετά ανομοιόμορφη επιφάνεια ακόμα και για μικρό αριθμό στρωμάτων. Η ανομοιομορφία της επιφάνειας χειροτερεύει καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως τη δομή του αιωρήματος, αφού από τη μελέτη με μικροσκόπιο TEM φαίνεται ότι στα συστήματα αυτά οι αλυσίδες DNA δημιουργούν μεγάλα δίκτυα μέσα στα οποία βρίσκονται τα σωματίδια PbS. Η ανομοιόμορφη επιφάνεια των υμενίων δημιουργεί πρόβλημα στην ανάλυση των μετρήσεων φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας. Παρόλα αυτά μια πρώτη ανάλυση που έγινε σε υμένια με μικρό αριθμό στρωμάτων έδειξε ότι στα συστήματα αυτά εμφανίζονται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, οι οποίες είχαν παρατηρηθεί και σε προηγούμενη μελέτη που είχε γίνει σε πολυστρωματικές διατάξεις PbS-PEI.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

### ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ

---

---

#### 13.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τα αποτελέσματα της μέχρι τώρα μελέτης έχει φανεί ότι οι πολυστρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων PbS που έχουν εναποτεθεί από διαλύματα σωματιδίων σταθεροποιημένων με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες παρουσιάζουν ανομοιόμορφη επιφάνεια, κυρίως σε διατάξεις με πολλά στρώματα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι, κατά την εναπόθεση των σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα, ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης αλληλεπιδρά ισχυρά με τον ενδιάμεσο ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη, ενδεχομένως αποκολλάται μερικώς από τις επιφάνειες των σωματιδίων, με αποτέλεσμα αυτά να συσσωματώνονται. Για επίλυση αυτού του προβλήματος έχουν γίνει προσπάθειες σύνθεσης και σταθεροποίησης των νανοσωματιδίων PbS με σταθεροποιητικά μόρια μικρού μοριακού βάρους. Τα μόρια αυτά επιλέχθηκαν βάσει των χαρακτηριστικών τους ομάδων, οι οποίες πρέπει να οδηγούν σε σημαντική αλληλεπίδραση με τις επιφάνειες των σωματιδίων PbS και να συνεισφέρουν στην ηλεκτρική τους σταθεροποίηση. Επίσης σε μερικές περιπτώσεις τα μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι γνωστά και για την αντιοξειδωτική τους δράση, ιδιότητα η οποία πιθανώς θα βοηθήσει στην οξειδωτική σταθεροποίηση των σωματιδίων.



### 13.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ 3- MPA ΚΑΙ ΜΑΑ

Αρχικά για τη σύνθεση των νανოსωματιδίων PbS χρησιμοποιήθηκαν οι σταθεροποιητές ΜΑΑ και 3-MPA, οι οποίοι επιτυχώς σταθεροποιούν νανოსωματίδια CdS (Winter et al., 2005). Οι καρβοξυλομάδες στα μόρια αυτά έχουν  $pK_a$  γύρω στο 3.7-4.3, ενώ η θειόλη κοντά στο 10.5. Επομένως η σύνθεση των νανοςωματιδίων PbS πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα με pH μεγαλύτερο από 4 και μικρότερο από 10, έτσι ώστε η καρβοξυλομάδα να είναι αποπροτονιωμένη και το αρνητικό φορτίο να βοηθά στη σταθεροποίηση των σωματιδίων έναντι της συσσωμάτωσης, ενώ η θειόλη να είναι ουδέτερη για να μπορεί να αλληλεπιδρά αποτελεσματικά με την επιφάνεια των αναπτυσσομένων σωματιδίων. Στους Πίνακες 13.1-13.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν όσο αφορά τη σταθερότητα των αιωρημάτων PbS τα οποία συντέθηκαν παρουσία των μορίων 3-MPA και ΜΑΑ.

**Πίνακας 13.1:** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση σύνθεσης με χρήση ιόντων  $Pb^{2+}$  συγκέντρωσης 1 mM και διαφορετικών συγκεντρώσεων  $S^{2-}$  παρουσία διαλύματος 3-MPA

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ $S^{2-}$ (mM)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 3-MPA (M)	pH	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
0.95	0.06	5.6	Ασταθές αιώρημα
0.95	0.12	5.3	Ασταθές αιώρημα
0.95	0.17	5.4	Ασταθές αιώρημα
1.05	0.12	5.5	Ασταθές αιώρημα
1.05	0.17	5.3	Ασταθές αιώρημα
1.05	0.23	5.3	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.12	6.3	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.17	5.4	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.23	5.4	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.12	8.5	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.17	8.2	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.23	8.0	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.12	9.1	Ασταθές αιώρημα

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ**

1.15	0.17	9.0	Ασταθές αιώρημα
1.15	0.23	9.1	Ασταθές αιώρημα

*Πίνακας 13.2:* Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από ανάμειξη ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με συγκεντρώσεις 0.25 και 0.125 mM σε διαλύματα ΜΑΑ διαφορετικών συγκεντρώσεων σε pH διαλύματος κοντά στο 9

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΑΑ (% w/v)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
0.01	Σταθερό αιώρημα
0.05	Σταθερό αιώρημα
0.1	Σταθερό αιώρημα
0.2	Σταθερό αιώρημα
0.3	Σταθερό αιώρημα
0.4	Σταθερό αιώρημα
0.5	Σταθερό αιώρημα

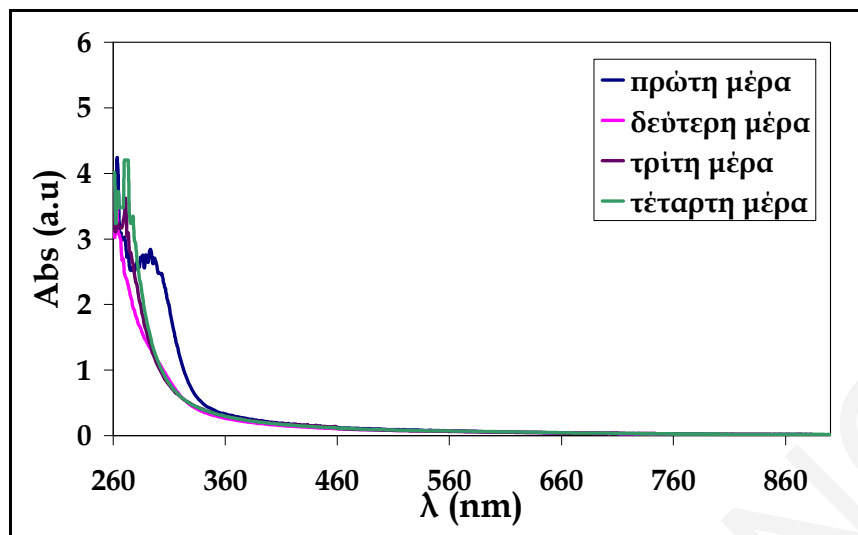
*Πίνακας 13.3:* Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  διαφορετικών συγκεντρώσεων σε διάλυμα σταθεροποιητή ΜΑΑ με συγκέντρωση 0.5% w/v σε pH διαλύματος ίσο με 8.5

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ (mM)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
0.625	Σταθερό αιώρημα
0.125	Σταθερό αιώρημα
0.25	Σταθερό αιώρημα
0.375	Σταθερό αιώρημα
0.5	Σταθερό αιώρημα
0.675	Σταθερό αιώρημα
0.75	Σταθερό αιώρημα

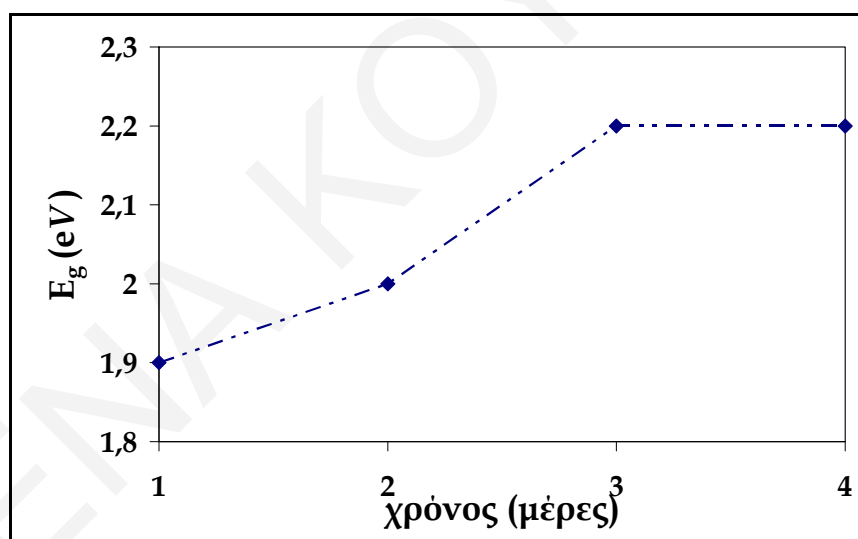
### ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ

Όπως φαίνεται στους Πίνακες 13.1-13.3, τα αιωρήματα των σωματιδίων PbS που συντέθηκαν παρουσία του 3-MPA ήταν ασταθή, ενώ αντίθετα αυτά που συντέθηκαν παρουσία ΜΑΑ στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και για pH διαλύματος κοντά στο 8.5 ήταν σταθερά. Η διαφορά στη συμπεριφορά αυτών των δύο μορίων οφείλεται στην δομή τους. Τα δύο μόρια περιέχουν τις ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες, αλλά το 3-MPA έχει μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα κατά μια μεθυλομάδα, γεγονός που φαίνεται να λειτουργεί αρνητικά στη σταθεροποίηση των σωματιδίων, καθώς μειώνεται η μέγιστη πυκνότητα φόρτισης της επιφάνειας του PbS με αυτόν το σταθεροποιητή, με τελικό αποτέλεσμα να μην υπερνικούνται οι ελκτικές δυνάμεις VDW που ασκούνται μεταξύ των σωματιδίων και αυτά να συσσωματώνονται.

Στο Σχήμα 13.1 παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα ΜΑΑ συγκέντρωσης 0.5% w/v και pH διαλύματος κοντά στο 8.5, για διαφορετικά χρονικά διαστήματα από τη μέρα σύνθεσής τους. Η απορρόφηση των σωματιδίων μειώνεται αισθητά την πρώτη μέρα μετά τη σύνθεσή τους, ενώ φαίνεται να παραμένει σταθερή στις επόμενες τέσσερις μέρες. Για περαιτέρω μελέτη του φαινομένου της οξειδωσης στο σύστημα αυτό, έχει υπολογιστεί το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου από τη μέρα σύνθεσής τους (Σχήμα 13.2). Από τα αποτελέσματα έχει φανεί ότι το  $E_g$  αυξάνεται (δηλαδή το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται) σταδιακά με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα σωματίδια οξειδώνονται χωρίς παράλληλα να συσσωματώνονται στο διάλυμα. Μετά από πάροδο πέντε ημερών από τη μέρα σύνθεσης των σωματιδίων PbS παρουσία ΜΑΑ σχηματίζεται ίζημα.



Σχήμα 13.1: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα MAA συγκέντρωσης 0.5% w/v και pH διαλύματος κοντά στο 8.5 για διαφορετικά χρονικά διαστήματα από τη μέρα σύνθεσής τους



Σχήμα 13.2: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων PbS του Σχήματος 13.1 συναρτήσει του χρόνου

### 13.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ 4-ASA

Το 4-ASA έχει τρεις χαρακτηριστικές ομάδες, πρωτοταγή αμινομάδα, καρβοξύλιο και υδροξύλιο (βλέπε Κεφάλαιο VI). Τα νανοσωματίδια PbS συντέθηκαν με το 4-ASA ως σταθεροποιητή σε pH κοντά στο 9.3, όπου το καρβοξύλιο και το υδροξύλιο είναι αποπρωτονιωμένα, ενώ η αμινομάδα είναι αφορτιστη. Στον Πίνακα 13.4 συνοψίζονται

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ

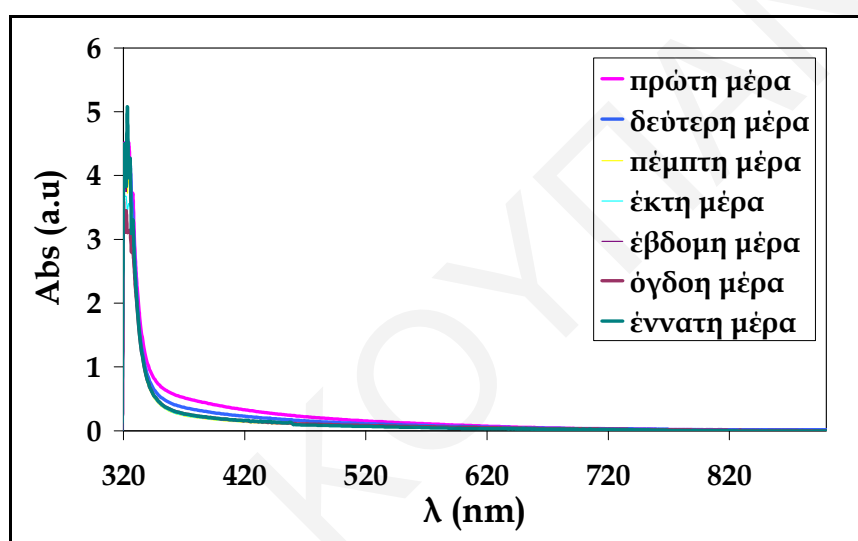
οι συνθήκες του πειράματος και αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσπάθειες σύνθεσης νανοσωματιδίων PbS παρουσία του 4-ASA.

**Πίνακας 13.4:** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  σε διάλυμα 4-ASA με pH διαλύματος κοντά στο 9.3

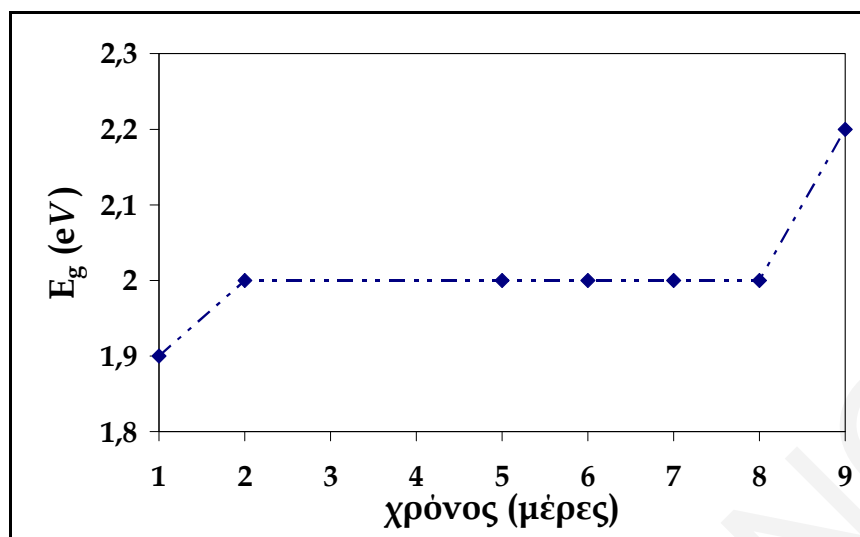
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ 4-ASA (% w/v)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ (mM)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
0.1	0.0625	Ασταθές αιώρημα
	0.125	Ασταθές αιώρημα
	0.25	Ασταθές αιώρημα
	0.375	Ασταθές αιώρημα
	0.5	Ασταθές αιώρημα
	0.625	Ασταθές αιώρημα
	0.75	Ασταθές αιώρημα
0.3	0.0625	Ασταθές αιώρημα
	0.125	Ασταθές αιώρημα
	0.25	Ασταθές αιώρημα
	0.375	Ασταθές αιώρημα
	0.5	Ασταθές αιώρημα
	0.625	Ασταθές αιώρημα
	0.75	Ασταθές αιώρημα
0.5	0.0625	Σταθερό αιώρημα
	0.125	Σταθερό αιώρημα
	0.25	Σταθερό αιώρημα
	0.375	Σταθερό αιώρημα
	0.5	Σταθερό αιώρημα
	0.625	Σταθερό αιώρημα
	0.75	Σταθερό αιώρημα

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ

Τα νανοσωματίδια PbS είναι σταθερά μόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις 4-ASA (ίσες ή μεγαλύτερες από 0.5% w/v). Σε αυτά τα αιωρήματα μελετήθηκε το φαινόμενο οξείδωσης με λήψη φασμάτων απορρόφησης UV-Vis για τις πρώτες εννιά μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους (Σχήμα 13.3). Επίσης στο Σχήμα 13.4 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων αυτών συναρτήσει του χρόνου από τη μέρα σύνθεσής τους. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, δηλαδή το μέγεθός τους μειώνεται. Αυτό υποδηλώνει ότι και σε αυτή την περίπτωση τα νανοσωματίδια οξειδώνονται χωρίς παράλληλα να συσσωματώνονται.



Σχήμα 13.3: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis αιωρημάτων σωματιδίων PbS που προέκυψαν από αντίδραση μεταξύ των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.0625 mM σε διάλυμα 4-ASA συγκέντρωσης 0.5% w/v και pH διαλύματος κοντά στο 9.3 για τις πρώτες εννέα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους



Σχήμα 13.4: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των νανοσωματιδίων PbS του Σχήματος 13.3 για τις πρώτες εννέα μέρες από τη μέρα σύνθεσής τους

### 13.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΛΙΠΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Το  $pK_a$  της καρβοξυλομάδας που περιέχεται στο μόριο του λιποϊκού οξέος είναι κοντά στο 5.4. Στα πειράματα σύνθεσης νανοσωματιδίων PbS παρουσία λιποϊκού οξέος το pH του διαλύματος ήταν ελαφρώς όξινο (κοντά στο 6.5), με αποτέλεσμα η καρβοξυλομάδα να είναι σε μεγάλο βαθμό αποπρωτονιομένη. Στον Πίνακα 13.5 παρουσιάζονται οι λεπτομέρειες σχετικά με τη σύνθεση των σωματιδίων PbS παρουσία λιποϊκού οξέος και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Πίνακας 13.5: Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  σε διαλύματα λιποϊκού οξέος με pH διαλύματος κοντά στο 6.5

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΛΙΠΟΪΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (% w/v)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ (mM)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
0.025	0.125	Ασταθές αιώρημα
	0.25	Ασταθές αιώρημα
	0.375	Ασταθές αιώρημα
	0.5	Ασταθές αιώρημα

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ**

	0.625	Ασταθές αιώρημα
	0.75	Ασταθές αιώρημα
0.05	0.125	Ασταθές αιώρημα
	0.25	Ασταθή; αιώρημα
	0.375	Ασταθές αιώρημα
	0.5	Ασταθές αιώρημα
	0.625	Ασταθές αιώρημα
	0.75	Ασταθές αιώρημα
0.1	0.125	Ασταθές αιώρημα
	0.25	Ασταθές αιώρημα
	0.375	Ασταθές αιώρημα
	0.5	Ασταθές αιώρημα
	0.625	Ασταθές αιώρημα
	0.75	Ασταθές αιώρημα
0.2	0.125	Ασταθές αιώρημα
	0.25	Ασταθές αιώρημα
	0.375	Ασταθές αιώρημα
	0.5	Ασταθές αιώρημα
	0.625	Ασταθές αιώρημα
	0.75	Ασταθές αιώρημα

Παρουσία του λιποϊκού οξέος δεν προέκυψαν σταθερά αιωρήματα σωματιδίων. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια του λιποϊκού οξέος δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν επιτυχώς με την επιφάνεια των σωματιδίων, καθώς τα θεία στο μόριο του οξέος αυτού αποτελούν ετεροάτομα σε πενταμελή δακτύλιο και δεν φέρουν πρωτόνια, των οποίων η ύπαρξη όπως όλα δείχνουν είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια των σωματιδίων PbS.



### 13.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΘΕΙΑΜΙΝΗΣ

Η θειαμίνη περιέχει διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες, όπως θείο, πρωτοταγή αμινομάδα, υδροξυλομάδα και πυριδινικά άζωτα (βλέπε Κεφάλαιο VI). Για το λόγο αυτό η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία αυτού του μορίου μελετήθηκε σε διάφορες τιμές pH. Βασικός στόχος ήταν να μην είναι φορτισμένη η πρωτοταγής αμίνη για να μπορεί να αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων. Στον Πίνακα 13.6 παρουσιάζονται λεπτομέρειες σχετικά με τη συγκέντρωση της θειαμίνης και των σωματιδίων PbS, το pH του διαλύματος, καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

**Πίνακας 13.6:** Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  σε διαλύματα θειαμίνης με χρήση διαφορετικών τιμών pH διαλύματος

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΘΕΙΑΜΙΝΗΣ (M)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ (mM)	pH	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
0.06	0.25	2.3	Ασταθές αιώρημα
	0.25	6.4	Ασταθές αιώρημα
	0.25	8.3	Ασταθές αιώρημα
	0.5	6.3	Ασταθές αιώρημα
	0.75	3.1	Ασταθές αιώρημα
0.1	0.25	2.8	Ασταθές αιώρημα
	0.25	6.6	Ασταθές αιώρημα
	0.25	8.0	Ασταθές αιώρημα
	0.5	6.7	Ασταθές αιώρημα
0.15	0.25	2.7	Ασταθές αιώρημα
	0.25	6.1	Ασταθές αιώρημα
	0.25	7.0	Ασταθές αιώρημα
	0.5	6.1	Ασταθές αιώρημα

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ

Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι η θειαμίνη δεν μπορεί να σταθεροποιήσει τα αιώρηματα PbS. Το πρόβλημα ίσως είναι στερεικής φύσης. Το θετικό κέντρο του μορίου και η πρωτοταγής αμινομάδα βρίσκονται πολύ κοντά και ίσως η μια ομάδα να παρεμποδίζει τη δράση της άλλης.

#### 13.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΠΕΝΙΚΥΛΑΜΙΝΗΣ

Η πενικυλαμίνη αναμένεται ότι είναι ένας καλός σταθεροποιητής για τα σωματίδια PbS, αφού διαθέτει μια πρωτοταγή αμινομάδα η οποία μπορεί αλληλεπιδρά με την επιφάνεια των αναπτυσσόμενων σωματιδίων, μία καρβοξυλομάδα η οποία εφόσον είναι αποπρωτονιωμένη θα δημιουργεί απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων και μια ομάδα θειόλης η οποία αναμένεται να επικαθήσει πάνω στις ατέλειες του θείου στην επιφάνεια των σωματιδίων. Η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία μορίων πενικυλαμίνης μελετήθηκε σε pH κοντά στο 9.2-9.3, όπου η καρβοξυλομάδα είναι αποπρωτονιομένη, ενώ η αμινομάδα και η θειόλη δεν είναι φορτισμένες. Στον Πίνακα 13.7 παρουσιάζονται λεπτομέρειες σχετικά με τη σύνθεση των νανοσωματιδίων (συγκεντρώσεις πενικυλαμίνης και σωματιδίων), καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

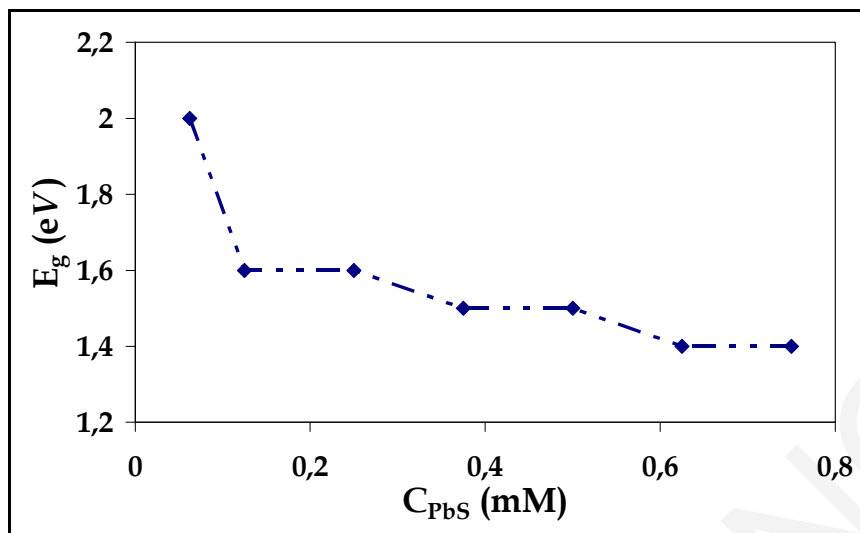
*Πίνακας 13.7:* Αποτελέσματα σταθερότητας των αιωρημάτων PbS που προέκυψαν από την αντίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  σε διαλύματα πενικυλαμίνης με pH διαλύματος κοντά στο 9.2-9.3

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΠΕΝΙΚΥΛΑΜΙΝΗΣ (% w/v)	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΟΔΡΟΜΩΝ ΙΟΝΤΩΝ $Pb^{2+}$ & $S^{2-}$ (mM)	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ
0.5	0.0625	Σταθερό αιώρημα
	0.125	Σταθερό αιώρημα
	0.25	Σταθερό αιώρημα
	0.375	Σταθερό αιώρημα
	0.5	Σταθερό αιώρημα
	0.625	Σταθερό αιώρημα

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ**

	0.75	Σταθερό αιώρημα
1	0.0625	Σταθερό αιώρημα
	0.125	Σταθερό αιώρημα
	0.25	Σταθερό αιώρημα
	0.375	Σταθερό αιώρημα
	0.5	Σταθερό αιώρημα
	0.625	Σταθερό αιώρημα
	0.75	Σταθερό αιώρημα
1.5	0.0625	Σταθερό αιώρημα
	0.125	Σταθερό αιώρημα
	0.25	Σταθερό αιώρημα
	0.375	Σταθερό αιώρημα
	0.5	Σταθερό αιώρημα
	0.625	Σταθερό αιώρημα
	0.75	Σταθερό αιώρημα

Όπως φαίνεται και στον πιο πάνω πίνακα, τα αιωρήματα σωματιδίων PbS παράμεναν σταθερά στις συγκεντρώσεις πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$ ,  $S^{2-}$  και σταθεροποιητή που έχουν χρησιμοποιηθεί. Στο Σχήμα 13.5 παρουσιάζεται γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος των σωματιδίων συναρτήσει της συγκέντρωσής τους. Και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στην περίπτωση των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών, το οπτικό ενεργειακό χάσμα των σωματιδίων είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης της πενικυλαμίνης, αλλά εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων. Παρόλα αυτά η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία της πενικυλαμίνης παρουσιάζει ένα βασικό μειονέκτημα: τα σωματίδια μετά από μερικές ώρες από τη σύνθεσή τους οξειδώνονται.



Σχήμα 13.5: Γράφημα του οπτικού ενεργειακού χάσματος σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία πενικυλαμίνης συναρτήσει της συγκέντρωσης του PbS

### 13.7 ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ανακεφαλαιώνοντας, έχει μελετηθεί η σύνθεση νανοσωματιδίων PbS παρουσία έξι μορίων μικρού μοριακού βάρους, τα οποία περιείχαν στο μόριό τους χαρακτηριστικές ομάδες που πιστεύεται ότι αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια των σωματιδίων όπως είναι η θειόλη και η πρωτοταγής αμινομάδα, αλλά και καρβοξυλομάδες που εφόσον είναι αποπρωτονιωμένες δημιουργούν αρνητικό φορτίο γύρω από τα σωματίδια. Συγκεκριμένα τα μόρια μικρού μοριακού βάρους που έχουν μελετηθεί σαν πιθανοί σταθεροποιητές των νανοσωματιδίων PbS είναι: 3-MPA, MAA, 4-ASA, λιποϊκό οξύ, θειαμίνη και πενικυλαμίνη. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων έγινε αφού είχε προηγηθεί προσεκτική ρύθμιση του pH του διαλύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το 3-MPA δεν σταθεροποιεί τα αιωρήματα PbS, ενώ το MAA φαίνεται να σταθεροποιεί τα νανοσωματίδια σε τιμές pH ίσο με 8.5. Τα σωματίδια PbS στα αιωρήματα αυτά ωστόσο οξειδώνονται λίγες μέρες μετά τη σύνθεσή τους. Επίσης παρουσία 4-ASA σταθεροποιούνται μόνο αιωρήματα με μικρή συγκέντρωση σωματιδίων σε pH κοντά στο 9.3. Τα αιωρήματα αυτά παραμένουν σταθερά χωρίς όμως να μπορεί να αποτραπεί η οξείδωσή τους, η οποία επέρχεται μερικές μέρες μετά τη σύνθεσή τους. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάζεται επίσης στα σταθερά αιωρήματα σωματιδίων που συντίθενται παρουσία της πενικυλαμίνης.

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIII: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ**

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσα από αυτή τη μελέτη, ανοίγουν ωστόσο καινούργιους δρόμους για μελλοντική έρευνα στο εργαστήριο φυσικοχημείας κolloειδών, η οποία θα επικεντρώνεται τόσο στη μελέτη σύνθεσης σταθερών διασπορών PbS παρουσία μορίων μικρού μοριακού βάρους, αλλά και στην παρασκευή και μελέτη πολυστρωματικών διατάξεων νανοσωματιδίων από τέτοια αιωρήματα με βελτιωμένη ομοιομορφία επιφάνειας.

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIV

### ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>

---

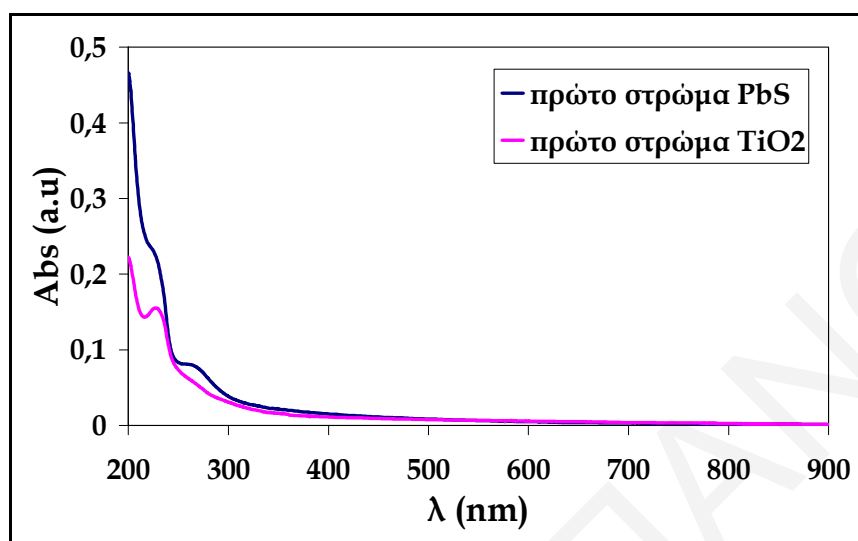
---

#### 14.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>

Για να αποκτήσουν οι πολυστρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων PbS πολλαπλές ιδιότητες και ποικίλες εφαρμογές ιδιαίτερα στον τομέα ηλεκτρονικών και ενεργειακών εφαρμογών (βλέπε Κεφάλαιο III και VII), είναι σκόπιμη η παρασκευή μικτών διατάξεων με άλλα υλικά. Για το λόγο αυτό παρασκευάστηκαν υμένια μικτών σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub>. Υπόστρωμα, στο οποίο αρχικά είχε εναποτεθεί ένα στρώμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI και του ανιοντικού PSS, εμβαπτίστηκε σε διάλυμα σωματιδίων PbS σταθεροποιημένων με PEI και στη συνέχεια σε κolloειδές αιώρημα αρνητικά φορτισμένου TiO<sub>2</sub> (για περισσότερες λεπτομέρειες βλέπε Κεφάλαιο VIII). Στο Σχήμα 14.1 παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης UV-Vis υμενίου με ένα στρώμα σωματιδίων PbS και υμενίου με ένα στρώμα PbS και ένα στρώμα TiO<sub>2</sub>. Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, μετά την εναπόθεση του πρώτου στρώματος σωματιδίων PbS εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή των σωματιδίων PbS στα 268 nm, ενώ ο ώμος κοντά στα 220 nm οφείλεται στον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS οποίος είχε αρχικά εναποτεθεί στο υπόστρωμα (Stankovich et al., 2006). Επίσης μετά την εναπόθεση των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> πάνω στη διάταξη, παρουσιάζεται έντονη κορυφή κοντά στα 228 nm. Η κορυφή αυτή εν μέρει οφείλεται στα σωματίδια TiO<sub>2</sub>, που παρουσιάζουν απορρόφηση σε μήκη κύματος

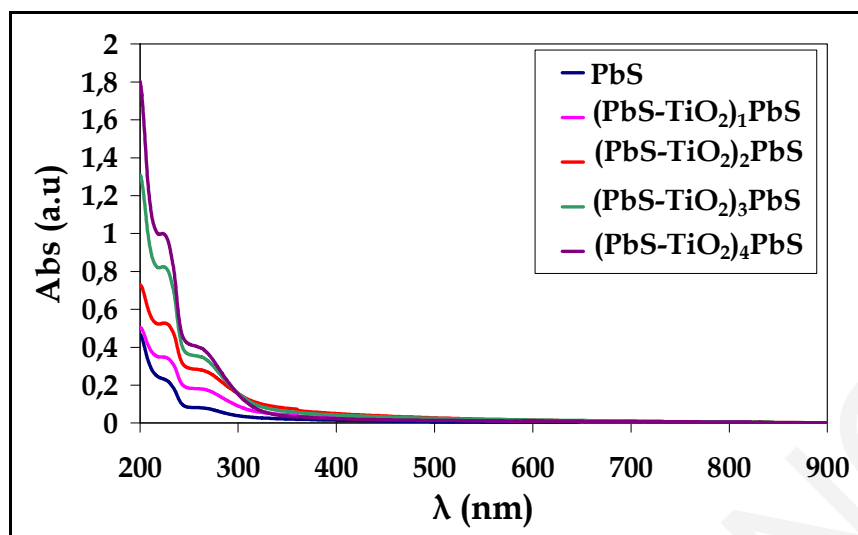
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XIV: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>

μικρότερα από 330 nm με μέγιστο απορρόφησης που εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων TiO<sub>2</sub> (Hao et al., 1999).

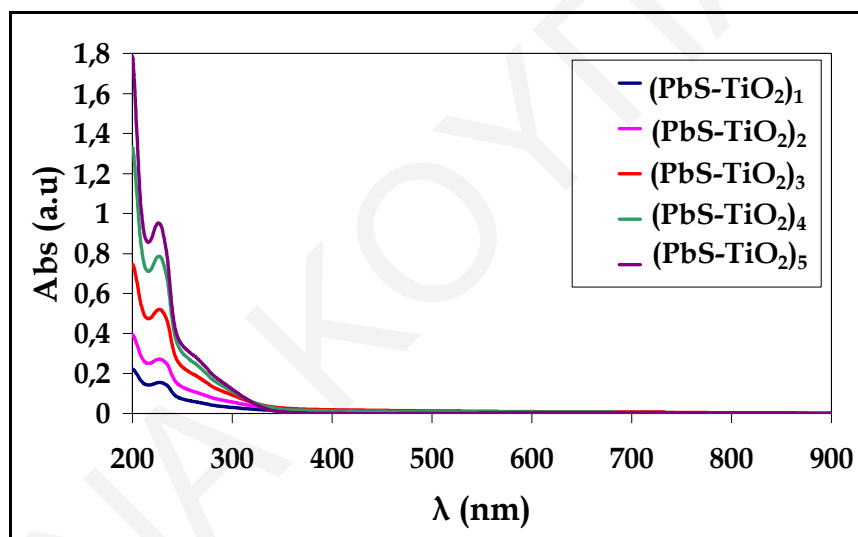


Σχήμα 14.1: Φάσματα απορρόφησης υμενίων PbS και PbS-TiO<sub>2</sub> σε υπόστρωμα στο οποίο προηγουμένως είχε εναποτεθεί από ένα στρώμα PEI και PSS

Επίσης στα Σχήματα 14.2 και 14.3 παρουσιάζονται φάσματα απορρόφησης UV-Vis τα οποία λαμβάνονταν μετά από κάθε εναπόθεση στρώματος PbS ή TiO<sub>2</sub> πάνω στο υπόστρωμα. Όπως φαίνεται στα σχήματα αυτά, μετά από κάθε εναπόθεση σωματιδίων PbS πάνω στο υπόστρωμα, ενισχύεται η ευρεία κορυφή στα 268 nm, η οποία οφείλεται στα σωματίδια αυτά, ενώ μετά την εναπόθεση σωματιδίων TiO<sub>2</sub> ενισχύεται η κορυφή στα 228 nm, η οποία οφείλεται τόσο στα σωματίδια αυτά, όσο και στον ενδιάμεσο ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή των διατάξεων αυτών.

PbS-TiO<sub>2</sub>

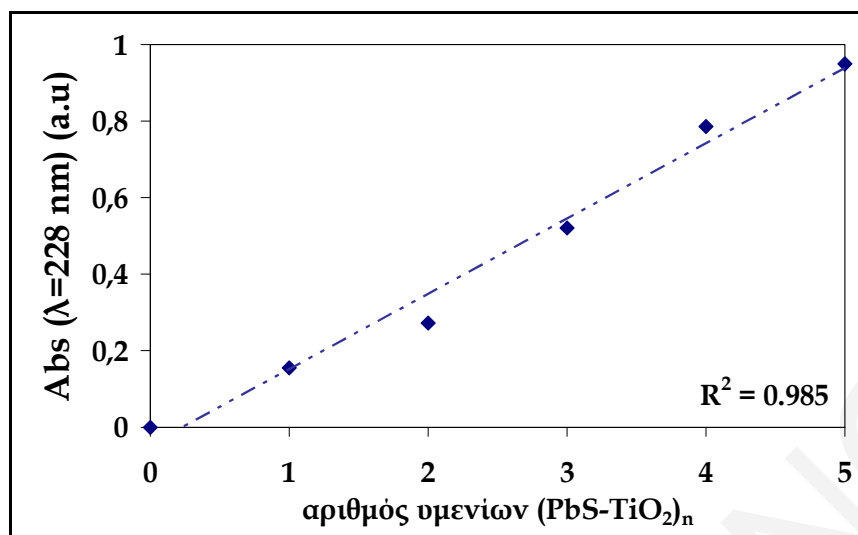
Σχήμα 14.2: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis υμενίων σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub> μετά από κάθε εναπόθεση σωματιδίων PbS πάνω στο υπόστρωμα



Σχήμα 14.3: Φάσματα απορρόφησης UV-Vis υμενίων σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub> μετά από κάθε εναπόθεση σωματιδίων TiO<sub>2</sub> πάνω στο υπόστρωμα

Για σκοπούς ελέγχου της γραμμικότητας της εναπόθεσης μάζας, στο Σχήμα 14.4 παρουσιάζεται γράφημα της απορρόφησης στα 228 nm συναρτήσει του αριθμού των υμενίων (PbS-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> πάνω στο υπόστρωμα. Όπως φαίνεται από το συντελεστή συσχέτισης, η γραμμικότητα εναπόθεσης μάζας είναι καλή μέχρι και το πέμπτο ζεύγος (PbS-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.





Σχήμα 14.4: Γράφημα της απορρόφησης στα 228 nm συναρτήσει του αριθμού των υμενίων (PbS-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> πάνω στο υπόστρωμα

Ενδιαφέροντα αναμένεται να είναι τα αποτελέσματα μετρήσεων διαχωρισμού φορτίου από τέτοιες διατάξεις, αφού αυτές περιέχουν μικτά σωματίδια με διαφορετικό οπτικό ενεργειακό χάσμα, που παρουσιάζουν διαχωρισμό φορτίου για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια από ό,τι διατάξεις με ένα είδος σωματιδίων (Goridas et al., 1990, Su et al., 1997). Τέτοιες μετρήσεις δυστυχώς δεν έγιναν στην παρούσα διατριβή λόγω της δύσκολης πρόσβασης σε κατάλληλο όργανο ανταπόκρισης φωτορεύματος (photocurrent response). Υμένια αυτού του τύπου μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο μελλοντικής έρευνας, καθώς και τέτοιου είδους διατάξεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη φωτοκαταλυτική διάσπαση διαφόρων ρύπων, αλλά και ως μετατροπείς της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική σε ηλιακές κυψελίδες (Su et al., 1997).

---

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XV

### ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

---

#### 15.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Τα νανοσωματίδια PbS έχουν σταθεροποιηθεί σε υδατικά διαλύματα των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA. Μετά από παραμετρική μελέτη που έγινε συναρτήσει της συγκέντρωσης του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη και των σωματιδίων, προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI είναι καλός σταθεροποιητής για τα αιωρήματα των συγκεκριμένων σωματιδίων. Αντίθετα, ο πολυηλεκτρολύτης PDDA είναι ο χειρότερος σταθεροποιητής, αφού ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων δεν μπορεί να αποτρέψει τη συσσωμάτωσή τους. Επίσης, από τροποποίηση των φασμάτων απορρόφησης UV-Vis και από μελέτη των σωματιδίων με μικροσκόπιο TEM, με μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας και SAXS, προέκυψε το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια που σταθεροποιούνται με PEI έχουν μέγεθος που κυμαίνεται κοντά στα 5 nm (ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους), ενώ τα σωματίδια που σταθεροποιούνται από άλλους πολυηλεκτρολύτες δημιουργούν συσσωματώματα (μεγαλύτερα στην περίπτωση του PDDA και μικρότερα στην περίπτωση του PAH). Όπως φαίνεται λοιπόν, ο πολυηλεκτρολύτης PEI όχι μόνο λειτουργεί ως καλύτερος σταθεροποιητής για τα σωματίδια αυτά, αλλά και ότι τα σωματίδια που παρασκευάζονται παρουσία PEI παραμένουν σε καλή διασπορά στα αιωρήματά τους.

Στην περίπτωση των σωματιδίων που σταθεροποιούνται με PDDA, το μέγεθος που έχει μετρηθεί με τη μέθοδο SAXS είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό που προκύπτει με τη χρήση θεωρητικών μοντέλων από τις μετρήσεις απορρόφησης UV-Vis. Αυτό υποδεικνύει ότι τα σωματίδια δημιουργούν μεγαλύτερα συσσωματώματα. Το γεγονός

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XV: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

αυτό επιβεβαιώθηκε από τις μετρήσεις ηλεκτροφορητικής κινητικότητας αυτών των αιωρημάτων, καθώς και από τις εικόνες HRTEM.

Στην περίπτωση των σωματιδίων που σταθεροποιήθηκαν με PAAH, από τρία δείγματα έχουν προκύψει δυο διαφορετικές κατανομές μεγεθών σωματιδίων. Οι μεγάλες αυτές διαφορές οφείλονται στο διαφορετικό χρονικό διάστημα στο οποίο μελετήθηκαν τα συστήματα αυτά από τη μέρα σύνθεσής τους και αποτελούν ένδειξη ότι στα αιωρήματα PbS-PAAH πραγματοποιείται συσσώματωση.

Για περαιτέρω διερεύνηση της διαφορετικής σταθεροποίησης που προσφέρουν οι τρεις κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες στα σωματίδια PbS έγιναν διάφορα πειράματα, όπως προσδιορισμός της πυκνότητας φορτίου των πολυηλεκτρολυτών με κolloειδείς τιτλοδοτήσεις, μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στη σταθεροποίηση των σωματιδίων, σύνθεση των σωματιδίων σε διαφορετικές τιμές pH του διαλύματος και σύνθεση νανοσωματιδίων παρουσία τυχαίων συμπολυμερών του PDDA. Από τα αποτελέσματα έχει φανεί ότι η PEI έχει τη μικρότερη πυκνότητα φορτίου στις συνθήκες του πειράματος, ενώ το PDDA τη μεγαλύτερη. Επομένως, οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ πολυηλεκτρολύτη και σωματιδίων PbS, αλλά και ο μηχανισμός σταθεροποίησης δεν είναι κατά βάση ηλεκτροστατικής φύσεως. Τέλος, τα σωματίδια που σταθεροποιήθηκαν με τυχαία συμπολυμερή DDAC-NMVA παρουσίαζαν το ίδιο πρόβλημα συσσώματωσης με αυτά που σταθεροποιήθηκαν με PDDA, δηλαδή η μείωση του μήκους εμμονής δεν βελτιώνει τη σταθεροποιητική ικανότητα του πολυηλεκτρολύτη PDDA.

Το συμπέρασμα είναι ότι η καλή σταθεροποίηση που προσφέρει ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI στα σωματίδια PbS είναι αποτέλεσμα δυο παραγόντων: *(α)* Της χημικής δομής του, καθώς ο πολυηλεκτρολύτης PEI έχει διακλαδισμένη πολυμερική αλυσίδα με αποτέλεσμα να προσαρμόζεται καλύτερα πάνω στην επιφάνεια των αναπτυσσομένων σωματιδίων. *(β)* Των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινομάδων που περιέχει η PEI στην πολυμερική της αλυσίδα. Πιστεύεται ότι από τις τρεις κατηγορίες αμινομάδων που περιέχει η PEI στη σταθεροποίηση των σωματιδίων περισσότερο συμβάλουν οι πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινομάδες αναπτύσσοντας δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα θείου που βρίσκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων (Li et al., 1999, Hinds et al., 2006).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XV: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη Διατριβή αυτή μελετήθηκε επίσης η οξειδωτική σταθεροποίηση των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών και έχει φανεί ότι τα σωματίδια οξειδώνονται σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά τη σύνθεσή τους. Επομένως οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες και ιδιαίτερα η PEI μπορούν να λειτουργήσουν ως καλοί σταθεροποιητές (σε καθορισμένες συγκεντρώσεις σωματιδίων και πολυηλεκτρολυτών), αλλά δεν μπορούν να αποτρέψουν την οξείδωση των σωματιδίων.

### 15.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥΣ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Όσον αφορά τις πολυστρωματικές διατάξεις που έχουν προκύψει από εμβαπτίσεις στερεών υποστρωμάτων σε διαλύματα PbS-PEI, έχει φανεί ότι η εναπόθεση μάζας είναι γραμμική μέχρι και το δωδέκατο στρώμα σωματιδίων. Επίσης από μελέτη των διατάξεων με μικροσκόπιο AFM, έχει φανεί ότι η ανομοιομορφία της επιφάνειας γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων της διάταξης. Πιθανολογούμε ότι ο κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης PEI αποσυνδέεται σταδιακά από τα σωματίδια λόγω ισχυρών αλληλεπιδράσεων με τον ενδιάμεσο ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PSS, με αποτέλεσμα τα σωματίδια PbS να παραμένουν «απροστάτευτα» και στο τέλος να συσσωματώνονται. Με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας έχει γίνει εκτεταμένος οπτικός χαρακτηρισμός των διατάξεων αυτών. Συγκεκριμένα, στο γράφημα του συντελεστή απορρόφησης των υμενίων συναρτήσει του μήκους κύματος έχουν φανεί κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις L(5→7), Σ(5→6), Σ(5→7), Δ(5→6) και Σ(4→7) του PbS. Όλες αυτές οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις που παρατηρούνται στις διατάξεις αυτές υποδεικνύουν το ισχυρό κβαντικό φαινόμενο που υπάρχει στο συγκεκριμένα συστήματα.

Όσο αφορά τις πολυστρωματικές διατάξεις σωματιδίων PbS που έχουν παρασκευαστεί από αιωρήματα PbS-PAH έχει φανεί ότι μετά το τέταρτο στρώμα σωματιδίων ουσιαστικά σταματά η εναπόθεση μάζας. Το γεγονός αυτό ήταν αποτρεπτικό για τον οπτικό χαρακτηρισμό των συγκεκριμένων διατάξεων με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας.

**15.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ DNA ΚΑΙ RNA**

Το γεγονός ότι οι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες (ιδιαίτερα η PEI) μπορούν να λειτουργήσουν ως καλοί σταθεροποιητές (σε καθορισμένες συγκεντρώσεις σωματιδίων και πολυηλεκτρολυτών), αλλά δεν μπορούν να αποτρέψουν την οξείδωση των σωματιδίων, μας υποχρέωσε να πειραματιστούμε με πρόσθετα μόρια-σταθεροποιητές, που θα μπορούσαν να παράσχουν τόσο στερική, όσο και οξειδωτική σταθεροποίηση στα νανοσωματίδια PbS. Από τη βιβλιογραφία ήταν γνωστό ότι τα πολυνουκλεοτίδια, το DNA και το RNA, μπορούν να λειτουργήσουν ως εξαιρετικοί σταθεροποιητές για τα σωματίδια PbS και CdS (Coffer et al., 1992 & 1996, Patel et al., 2000, Levina et al., 2005, Ma et al., 2006 & 2007, Hinds et al, 2006, Kumar et al, 2006, Dooley et al., 2007). Έχει επίσης αναφερθεί ότι το DNA έχει αντιοξειδωτική δράση για τα σωματίδια αυτά. Για το λόγο αυτό το DNA και το RNA χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα Διατριβή. Από τους χάρτες σταθερότητας έχει φανεί ότι η σταθεροποίηση ως προς τη συσσώματωση είναι κάπως καλύτερη όταν χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής το RNA. Επίσης, συγκρίνοντας τη σταθερότητα των σωματιδίων PbS που έχουν συντεθεί παρουσία DNA και RNA, με αυτή των αιωρημάτων που σταθεροποιήθηκαν από τους τρεις κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες προκύπτει το συμπέρασμα ότι το DNA και RNA είναι σταθεροποιητές συγκρίσιμοι με την PEI και την PAH.

Μέσα από τη μελέτη των αιωρημάτων PbS-DNA με μικροσκόπιο TEM έχει φανεί ότι οι αλυσίδες του DNA σχηματίζουν μεγάλα δίκτυα μέσα στα οποία βρίσκονται τα σωματίδια PbS με μεγέθη που κυμαίνονται από 2 μέχρι 10 nm.

Από τις μετρήσεις SAXS έχει φανεί ότι η μέση ακτίνα των σωματιδίων κυμαίνεται από 7 μέχρι 17 nm, ανάλογα με τη συγκέντρωση του DNA που χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση. Οι τιμές αυτές πιστεύεται ότι ανταποκρίνονται στα δίκτυα των αλυσίδων DNA μέσα στα οποία βρίσκονται σταθεροποιημένα τα σωματίδια PbS και όχι στα στοιχειώδη σωματίδια PbS.

Επίσης έχει μελετηθεί η οξείδωση των σωματιδίων που έχουν συντεθεί παρουσία DNA και RNA. Από τα αποτελέσματα έχει φανεί ότι τα σωματίδια που έχουν σταθεροποιηθεί με DNA παραμένουν οξειδωτικά σταθερά για χρονικό διάστημα πέραν των τριάντα ημερών από τη μέρα σύνθεσής τους. Αντίθετα, τα σταθεροποιημένα με RNA οξειδώνονται σε χρονικό διάστημα λίγων ημερών. Αν και δεν είναι ακόμα γνωστός ο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XV: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ακριβής μηχανισμός μέσα από τον οποίο επιτυγχάνεται οξειδωτική σταθερότητα των σωματιδίων παρουσία DNA, πιστεύεται ότι οφείλεται στην παρεμβολή των σωματιδίων μέσα στη διπλή έλικα του DNA και προστασία τους από διάφορες ομάδες που περιέχονται σε αυτή.

### 15.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΜΕ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΣΤΑΘΕΡΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ PbS- DNA

Οι πολυστρωματικές διατάξεις νανοσωματιδίων PbS που έχουν παρασκευαστεί με εναποθέσεις σε σταθερά αιωρήματα PbS-DNA παρουσιάζουν αρκετά ανομοιόμορφη επιφάνεια για μικρό αριθμό στρωμάτων, ενώ η ανομοιομορφία γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται ο αριθμός των στρωμάτων. Η ανομοιομορφία της επιφάνειας οφείλεται σε δυο κύριους παράγοντες: (α) Στην ίδια τη δομή του αιωρήματος, αφού από τις φωτογραφίες TEM φαίνεται οι διπλές έλικες του DNA δημιουργούν μεγάλα δίκτυα μέσα στα οποία βρίσκονται τα σωματίδια PbS. (β) Στο γεγονός ότι τα διαλύματα του DNA έχουν μεγάλο ιξώδες, γεγονός που δυσχεραίνει την ομοιόμορφη εναπόθεση μάζας σωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα.

Η έντονα ανομοιόμορφη επιφάνεια τέτοιων διατάξεων με μεγάλο αριθμό στρωμάτων δυσχεραίνει πολύ την ανάλυση των μετρήσεων φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας που έγιναν στις διατάξεις αυτές. Δεν κατέστη δυνατή η περαιτέρω μελέτη και ο οπτικός χαρακτηρισμός έγινε προσεγγιστικά σε διατάξεις με μικρό αριθμό στρωμάτων σωματιδίων.

### 15.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΕ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΒ

Με απώτερο στόχο την εναπόθεση σε στερεές επιφάνειες με τη μέθοδο LBL και για να ξεπεραστούν τα προβλήματα που εντοπίστηκαν με τους διάφορους πολυηλεκτρολύτες έγιναν προσπάθειες για σταθεροποίηση αιωρημάτων PbS με τα μικρά μόρια 3-MPA, MAA, 4-ASA, λιποϊκό οξύ, θειαμίνη και πενικυλαμίνη. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων έγινε αφού είχε προηγηθεί ρύθμιση του pH του διαλύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρουσία των μορίων MAA, πενικυλαμίνης και 4-ASA προκύπτουν σταθερά αιωρήματα νανοσωματιδίων PbS (σε καθορισμένες συγκεντρώσεις PbS και τιμές pH για κάθε σταθεροποιητή). Μετά την πάροδο κάποιου χρονικού

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ XV: ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

διαστήματος από τη μέρα σύνθεσης των νανοσωματιδίων, παρατηρείται είτε δημιουργία ιζήματος (στα συστήματα PbS-MAA) ή οξείδωση των σωματιδίων (παρουσία 4-ASA και πενικυλαμίνης). Το πρόβλημα είναι εντονότερο στα αιωρήματα που σταθεροποιούνται με πενικυλαμίνη, στις οποίες τα σωματίδια φαίνεται να οξειδώνονται μερικές μόλις ώρες μετά τη σύνθεσή τους.

Τέλος, παρουσία των μορίων 3-MPA, θειαμίνης και λιποϊκού οξέος προκύπτουν μόνο ασταθή αιωρήματα σωματιδίων PbS. Η επιτυχής (έστω και σε περιορισμένο βαθμό) σταθεροποίηση με μικρού μοριακού βάρους μόρια δείχνει ότι αξίζει να γίνει περαιτέρω διερεύνηση με αυτά και με άλλα μόρια. Καλύτερες ομάδες επαφής με την επιφάνεια του PbS φαίνεται να είναι οι ομάδες  $-NH_2$  και  $-SH$ , αν και θα πρέπει να μελετηθούν και άλλες δυνατότητες έστω και θεωρητικά. Η οξειδωτική σταθερότητα μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση μίγματος σταθεροποιητών.

### 15.6 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS-TiO<sub>2</sub>

Έχουν παρασκευαστεί υμένα μικτών σωματιδίων PbS-TiO<sub>2</sub> με εναλλακτική εναπόθεση του υποστρώματος σε διαλύματα αιωρημάτων PbS-PEI και TiO<sub>2</sub>. Η γραμμικότητα εναπόθεσης μάζας για τις διατάξεις αυτές είναι καλή μέχρι και το πέμπτο ζεύγος (PbS-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Υμένα αυτού του τύπου μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο μελλοντικής έρευνας, καθώς τέτοιου είδους διατάξεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη φωτοκατάλυση διαφόρων ρύπων, αλλά και σαν μετατροπείς της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρική σε ηλιακές κυψελίδες (Su et al., 1997).

### 15.7 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ

Φάνηκε ιδιαίτερα δύσκολη η μεταφορά σωματιδίων PbS από τα σταθερά αιωρήματα σε επιφάνειες με τη μέθοδο LBL. Είναι δύσκολο να ληφθούν υψηλής ποιότητας ομοιόμορφα υμένα. Στην προσπάθεια αυτή έχει τεράστια σημασία η γνώση της δομής του αιωρήματος, αφού, αν υπάρχουν συσσωματώματα ή μεγάλη περίσσεια ελευθέρων αλυσίδων, τα τελικά υμένα θα έχουν κακή ποιότητα. Από αυτή τη σκοπιά η παρούσα διατριβή δίνει κάποιες καθοδηγητικές γραμμές για τη δημιουργία καλών υμενίων.

**15.8 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Σαν μελλοντική εργασία προτείνεται η περαιτέρω μελέτη γύρω από τη σύνθεση αιωρημάτων PbS παρουσία μορίων μικρού μοριακού βάρους, παρασκευή πολυστρωματικών διατάξεων PbS με χρήση των σταθερών αιωρημάτων που θα προκύψουν και μελέτη της ομοιομορφίας της επιφάνειας των υμενίων με μικροσκόπιο AFM, καθώς και οπτοηλεκτρονικός χαρακτηρισμός τους με τη βοήθεια της φασματοσκοπικής ελλειψομετρίας.

Επίσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η εξόρυξη και χρήση σταθεροποιητή ο οποίος θα πρόσφερε εκτός από σταθερότητα ως προς τη συσσωμάτωση, και οξειδωτική σταθερότητα και ταυτόχρονα θα έδινε υμένα LBL με καλή, ομοιόμορφη επιφάνεια.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Afifi, H. H.; Mahmoud, S. A.; Ashour, A.; Structural study of ZnS films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 1995, 263, 248-251
2. Ahualli, S.; Jiménez, M. L.; Carrique, F.; Delgado, A. V.; AC Electrokinetics of Concentrated Suspensions of Soft Particles, *Langmuir*, 2009, 25, 1986-1997
3. Alanyalioğlu, M.; Bayrakçeken, F.; Demir, Ü.; Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition, *Electr. Acta*, 2009, 54, 6554-6559
4. Allgayer, H.; Kruis, W.; Paumgartner, G.; Studies on the in vitro binding of D-penicillamine to cholestyramine, *Experientia*, 1982, 38, 482-484
5. Asunskis, D. J.; Hanley, L.; Valence band and core level X-ray photoelectron spectroscopy of lead sulphide nanoparticle-polymer composites, *Surf. Sci.*, 2007, 601, 19, 4648-4656
6. Asunskis, D. J.; Bolotin, I. L.; Wroble, A. T.; Zachary, A. M.; Hanley, L.; Lead Sulfide Nanocrystal-Polymer Composites for Optoelectronic Applications, *Macromol. Symp.* 2008, 268, 33-37
7. Bakshi, M. S.; Thakur, P.; Sachar, S.; Kaur, G.; Banipal, T. S.; Possmayer, F.; Petersen, N. O.; Aqueous Phase Surface Selective Shape Controlled Synthesis of Lead Sulfide Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 18087-18098
8. Bakshi, M. S.; Kaur, G.; Possmayer, F.; Petersen, N. O.; Shape-Controlled Synthesis of Poly(styrene sulfonate) and Poly(vinyl pyrrolidone) Capped Lead Sulfide Nanocubes, Bars, and Threads, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 4948-4953
9. Bakueva, L.; Gorelikov, I.; Musikhin, S.; Zhao, X. S.; Sargent, E. H.; Kumacheva, E.; PbS Quantum Dots with Stable Efficient Luminescence in the Near-IR Spectral Range, *Adv. Mater.* 2004, 16, 11, 926-929
10. Beaucage, G.; Approximation Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering, *J. App. Cryst.*, 1995, 28, 717-728
11. Bebie, J.; Schoonen, M. A. A.; Fuhrmann, M.; Strongin, D. R.; Surface charge development on transition metal sulfides: An electrokinetic study, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1998, 62, 4, 633-642
12. Blodgett, K. B.; Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1007-1022

13. Boulmedais, F.; Ball, V.; Schwinte, P.; Frisch, B.; Schaaf, P.; Voegel, J. C.; Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure, *Langmuir*, 2003, 19, 440-445
14. Brus, L. E.; Electron-electron and electro-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.* 1984, 80, 9, 4403-4409
15. Brus, L. E.; Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory, *J. Chem. Phys.* 1986, 90, 2555-2560
16. Brynda, E.; Houska, M.; Multiple alternating molecular layers of albumin and heparin on solid surfaces, *J. Colloid & Inter. Sci.* 1996, 183, 18-25
17. Cademartiri, L.; Montanari, E.; Calestani, G.; Migliori, A.; Guagliardi, A.; Ozin, G. A.; Size-Dependent Extinction Coefficients of PbS Quantum Dots, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 10337-10346
18. Cao, H.; Wang, G.; Zhang, S.; Zhang, X.; Growth and photoluminescence properties of PbS nanocubes, *Nanotechnology*, 2006, 17, 3280-3287
19. Chakraborty, I.; Moulik, S.P.; Preparation and characterization of PbS in AOT micellar medium, *J. Nano. Res.* 2004, 6, 233-240
20. Chang, C.; Muccio, D. D.; Pierre, T. S.; Determination of the Tacticity and Analysis of the pH Titration of Poly(acrylic acid) by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, *Macromolecules*, 1985, 18, 2154-2157
21. Chen, S.; Truax, L. A.; Sommers, J. M.; Alkanethiolate-Protected PbS Nanoclusters: Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies, *Chem. Mater.* 2000, 12, 3864-3870
22. Chibowski, S.; Mazur, E. O.; Patkowski, J.; Influence of ionic strength on the adsorption properties of the system dispersed aluminium oxide-polyacrylic acid, *Mater. Chem. & Phys.* 2005, 93, 262-271
23. Chodanowski, P.; Stoll, S.; Polyelectrolyte adsorption on charged particles: Ionic concentration and particle size effects-A Monte Carlo approach, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 10, 4951-4960
24. Coffey, J. L.; Bigham, S. R.; Pinizzotto, R. F.; Yang, H.; Characterization of quantum-confined CdS nanocrystallites stabilized by deoxyribonucleic acid (DNA), *Nanotechnology*, 1992, 3, 69-72

25. Coffey, J. L.; Bigam, S. R.; Li, X.; Pinizzotto, R. F.; Rho, Y. G.; Pirtle, R. M.; Pirtle, I. L.; Dittation of the shape of mesoscale semiconductor nanoparticle assemblies by plasmid DNA, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69, 25, 3851-3853
26. Collins, R. W.; Huang, C. Y.; Optical properties of amorphous multilayer structures, *Phys. Rev. B*, 1986, 34, 4, 2910-2913
27. Cooper, T. M.; Cambell, A. L.; Crane, R. L.; Formation of polyelectrolyte-dye multilayers by an electrostatic self-assembly technique, *Langmuir*, 1995, 11, 2713-2718
28. Cornacchio, A. L. P.; Jones, N. D.; Thiolate-capped PbS nanocrystals in water: sensitivity to O<sub>2</sub>, pH and concentration, an alternate pathway for crystal growth and a top-down synthesis, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 1171-1177
29. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1984
30. Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J.; Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic charged surfaces, *Thin Solid Films*, 1992, 210-211, 831-835
31. Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J.; Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films, *Thin Solid Films*, 1994, 244, 772-777
32. Decher, G.; Fuzzy Nanoassembly Toward Layered Polymeric Multicomposites, *Science*, 1997, 277, 1232-1237
33. Dejeu, J.; Buisson, L.; Guth, M.C.; Roidor, C.; Membrey, F.; Charrat, D.; Foissy, A.; Early steps of the film growth mechanism in self-assembled multilayers of PAH and PSS on silica: Polymer uptake, charge balance, and AFM, *Colloids & Surf. A*, 2006, 288, 1-3, 26-35
34. Delgado, A. V.; Caballero, F. G.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J.; Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *J. Colloid & Inter. Science*, 2007, 309, 194-224
35. Dey, D.; Islam, M. N.; Hussain, S.A.; Bhattacharjee, D.; Layer by Layer (LBL) Technique for fabrication of electrostatic Self assembled ultrathin films, *Inter. J. Pure App. Phys.* 2008, 4, 1, 39-44
36. Dong, L.; Chu, Y.; Liu, Y.; Li, M.; Yang, F.; Li, L.; Surfactant-assisted fabrication PbS nanorods, nanobelts, nanovelvet-flowers and dendritic nanostructures at lower temperature in aqueous solution, *J. Colloid & Int, Sci.* 2006, 301, 503-510

37. Dooley, C. J.; Rouge, J.; Ma, N.; Invernale, M.; Kelley, S. O.; Nucleotide-stabilized cadmium sulfide nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 1687-1691
38. Dutta, A. K.; Ho, T.; Zhang, L.; Stroeve, P.; Nucleation and Growth of Lead Sulfide Nano- and Microcrystallites in Supramolecular Polymer Assemblies, *Chem. Mater.* 2000, 12, 1042-1048
39. Eastoe, J.; Cox, A. R.; Formation of PbS nanoclusters using reversed micelles of lead and sodium Aerosol-OT, *Colloids & Surf. A*, 1995, 101, 63-76
40. Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Nozic, J.; Shabaev, A.; Efros, A. L.; Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots, *Nano Lett.* 2005, 5, 865-871
41. Elzibeciak, M.; Zapotoczny, S.; Nowak, P.; Krastev, R.; Nowakowska, M.; Warszyński, P.; Influence of pH on the Structure of Multilayer Films Composed of Strong and Weak Polyelectrolytes, *Langmuir*, 2009, 25, 3255-3259
42. Feigin, L. A.; Svergun, D. I.; Structure Analysis by Small Angle X Ray and Neutron Scattering, Edited by G. W. Taylor, Plenum Press, New York & London, 1987
43. Fendler, J.; Meldrum, F. C.; The Colloidal Chemical Approach Nanostructure Materials, *Adv. Mater.* 1995, 7, 7, 607-632
44. Fendler, J. H.; Self-Assembled Nanostructured Materials, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1616-1624
45. Flack, W. W.; Soong, D. S.; Bell, A. T.; Hee, D. W.; A mathematical model for spin coating of polymer resists, *J. Appl. Phys.* 1984, 56, 4, 1199- 1206
46. Fornasiero, D.; Fengsheng, L.; Ralston, J.; Oxidation of Galena. II Electrokinetic Study, *J. Colloids & Inter. Sci.* 1994, 164, 345-354
47. Gao, M.; Zhang, X.; Yang, B.; Li, F.; Shen, J.; Assembly of modified CdS particles/cationic polymer based on electrostatic interactions, *Thin Solid Films*, 1996, 284-285, 242-245
48. Glatter, O.; Kratky, O.; Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, London, 1982,
49. Gong, H.; Garcia-Turiel, J.; Vasilev, K.; Vinogradova, O. I.; Interaction and Adhesion Properties of Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, 2005, 21, 16, 7545-7550
50. Gopidas, k. R.; Bohorquez, M.; Kamat, P. V.; Photophysical and Photochemical Aspects of Coupled Semiconductors. Charge-Transfer Processes in Colloidal CdS-TiO<sub>2</sub> and CdS-AgI Systems, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6435-6440
51. Guo, F.; Zhu, Y.; Yang, X.; Chunzhong L.; Electrostatic layer-by-layer self-assembly of PAMAM-CdS nanocomposites on MF microspheres, *Mater. Chem. & Phys.* 2007, 105, 315-319

52. Halaoui, L. I.; Layer-by-Layer Assembly of Polyacrylate-Capped CdS Nanoparticles in Poly(diallyldimethylammonium chloride) on Solid Surfaces, *Langmuir*, 2001, 17, 7130-7136
53. Hao, E.; Ren, H.; Qian, X.; Xie, T.; Shen, J.; Li, D.; Fabrication of composite film comprising TiO<sub>2</sub>/CdS and polyelectrolytes based on ionic attraction, *Mater. Sc. & Eng. C*, 1999, 10, 119-122
54. He, J. A.; Valluzzi, R.; Yang, K.; Dolukhanyan, T.; Sung, C.; Kumar, J.; Tripathy, S K.; Samuelson, L.; Balong, L.; Tomalia, D. A.; Electrostatic multilayer deposition of gold-dendrimer nanocomposite, *Chem. Mater.* 1999, 11, 3268-3274
55. Hiemenz, P. C.; Rajagopalan, R.; Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3<sup>rd</sup> edition, Markel Dekker Inc, New York, 1997
56. Hines, M.; Scholes, G. D.; Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution, *Adv. Mater.* 2003, 15, 21, 1844-1849
57. Hinds, S.; Taft, J.; Sukhovatkin, V.; Dooley, C. J.; Roy, M. D.; MacNeil, D. D.; Sargent, E. H.; Kelley, S. O.; Nucleotide-Direct Growth of Semiconductor Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 64-65
58. Hotchandani, S.; Kamat, V.; Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal cadmium sulfide-zinc oxide system, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6834-6839
59. Hou, Y.; Kondoh, H.; Ohta, T.; PbS Cubes with Pyramidal Pits: An Example of Etching Growth, *Cry. Grow. & Des.* 2009, 9, 7, 3119-3123
60. Hsieh, Y. H.; Huang, C. P.; The Dissolution of PbS(s) in Dilute Aqueous Solutions, *J. Colloid & Inter. Sci.* 1989, 131, 537-549
61. Hu, K.; Brust, M.; Bard, A. J.; Characterization and Surface Charge Measurement of Self-Assembled CdS Nanoparticle films, *Chem. Mater.* 1998, 10, 1160-1165
62. Hyun, B.; Chen, H.; Rey, D. A.; Wise, F. W.; Batt, C. A.; Near-Infrared Fluoreence Imaging with Water-Soluble Lead Salt Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 5726-5730
63. Jańczuk, B.; Wójcik, W.; Zdziennicka, A.; Components of surface free energy of galena, *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 6447-6451

64. Jiang, P.; Liu, Z. F.; Cai, S. M.; Growing Monodispersed PbS Nanoparticles on Self-Assembled Monolayers of 11-Mercaproudecanoic Acid on Au (111) Substrate, *Langmuir*, 2002, 18, 4495-4499
65. Jing, S.; Xing, S.; Wang, Y.; Hu, H.; Zhao, B.; Zhao, C.; Synthesis of 3-D well packed octahedral PbS nanocrystals arrays, *Mater. Lett.* 2008, 62, 977-979
66. Kam, S.; Gregory, J.; Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration, *Colloids & Surf. A.*, 1999, 159, 165-179
67. Kang, I.; Wise, F. W.; Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14, 7, 1632-1646
68. Kayanuma, Y.; Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Phys. Rev. B*, 1988, 38, 14, 9797-9805
69. Kim, J.; Fujita, S.; Shiratori, S.; Fabrication and Characterization of TiO<sub>2</sub> thin film prepared by a layer-by-layer self-assembly method, *Thin Solid Films*, 2006, 499, 83-89
70. Klem, E. J. D.; Shukla, H.; Hinds, S.; MacNeil, D. D.; Levina, L.; Sargent, E. H.; Impact of dithiol treatment and air annealing on the conductivity, mobility, and hole density in PbS colloidal quantum dot solids, *App. Phys. Lett.* 2008, 92, 212105-212107
71. Klimov, V. I.; Nanocrystal Quantum dots: From fundamental photophysics to multicolor lasing, *Los Alamos Science*, 2003, 18, 214-220
72. Kohn, S. E.; Yu, P. Y.; Petroff, Y.; Shen, R.; Tsang, Y.; Cohe, M. L.; Electronic Band Structure and Optical Properties of PbTe, PbSe and PbS, *Phys. Rev. B*, 1973, 8, 4, 1477-1488
73. Kotov, N. A.; Dékány, I.; Fendler, J. H.; Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 13065-13069
74. Kuhn. H.; Functionalized Monolayer Assembly Manipulation, *Thin Solid Films*, 1983, 99, 1-16
75. Kumar, A.; Jakhmola, A.; RNA-Mediated Fluorescent Q-PbS Nanoparticles, *Langmuir*, 2007, 23, 6, 2915-2918
76. Kuljanin, J.; Čomor, M. I.; Djoković, V.; Nedeljković, J. M.; Synthesis and characterization of nanocomposites of polyvinylalcohol and lead sulphide nanoparticles, *Mater. Chem. & Phys.* 2006, 95, 67-71

77. Kurian, P. A.; Vijayan, C.; Suchand Sandeep, C. S.; Philip, R.; Sathiyamoorthy, K.; Two-phonon-assisted excited state absorption in nanocomposite films of PbS stabilized in a synthetic glue matrix, *Nanotechnology*, 2007, 18, 075708-075715
78. Kutsenko, A. S.; Maloletov, S. M.; Kuchmii, S. Y.; Lyakhovetskii, V. R.; Volkov, V. I.; Third-Order Nonlinear Optical Response of a new PVA composite with PbS Nanocrystal, *Theor. & Exper. Chem.* 2002, 38, 3, 173-178
79. Lee, S. M.; Jun, Y., Cho, S.; Cheon, J.; Single-Crystalline Star-Shaped Nanocrystals and Their Evolution: Programming the Geometry of Nano-Building Blocks, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 11244-11245
80. Leontidis, E.; Kyprianidou-Leodidou, T.; Caseri, W.; Robyr, P.; Krumeich, F.; Kyriacou, K. C.; From Colloidal Aggregates to Layered Nanosized Structures in Polymer–Surfactant Systems. 1. Basic Phenomena, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4133-4144
81. Leontidis, E.; Orphanou. M.; Leontidou, T. K.; Krumeich, F.; Caseri, W.; Composite Nanotubes Formed by Self-Assembly of PbS Nanoparticles, *Nano Lett.* 2003, 3, 4, 569-572
82. Lesser, C.; Gao, M.; Kistein, S.; Highly luminescent thin films from alternating deposition of CdTe nanoparticles and polycations, *Mater. Sc. Eng. C*, 1999, 8-9, 159-162
83. Levina, L.; Sukhovatkin, V.; Musikhin, S.; Cauchi, S.; Nisman, R.; Bazett-Jones, D. P.; Sargent, E. H.; Efficient Infrared-Emitting PbS Quantum Dots Grown on DNA and Stable in Aqueous Solution and Blood Plasma, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1854-1857
84. Li, C.; Shi, G.; Xu, H.; Guang, S.; Yin, R.; Song, Y.; Nonlinear optical properties of the PbS nanorods synthesized via surfactant-assisted hydrolysis, *Mater. Lett.*, 2007, 61, 1809-1811
85. Li, L.; Structural Analysis of Cylindrical Particles by Small Angle X-ray Scattering, Msc thesis, University of Bayreuth, 2005
86. Li, X.; Coffey, J. L.; Effect of Pressure on the Photoluminescence of Polynucleotide-Stabilized Cadmium Sulfide Nanocrystals, *Chem. Mater.* 1999, 11, 2326-2330
87. Lim, W. P.; Low, H. Y.; Chin, W. S.; IR-Luminescent PbS-Polystyrene Nanocomposites Prepared from Random Ionomers in Solution, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13093-13099

88. Lioudakis, E.; Koupanou, E.; Kanari, C.; Leontidis, E.; Othonos, A.; Optical properties of polyelectrolyte quantum dot multilayer films prepared using the layer by layer self-assembly method, *J. App. Phys.* 2008, 103, 083511-6
89. Liu, B.; Li, H.; Chew, C. H.; Que, W.; Lam, Y. L.; Kam, C. H.; Gan, L. M.; Xu, G. Q.; PbS-polymer nanocomposite with third order nonlinear optical response with femtosecond regime, *Mater. Lett.*, 2001, 51, 461-469
90. Liu, J. C.; Huang, C. P.; Electrokinetic Characteristics of Some Metal Sulfide-Water Interfaces, *Langmuir*, 1992, 8, 1851-1856
91. Liu, J.; Jinschek, J. R.; Hochella Jr, M. F.; Investigation of the Aqueous Dissolution of Galena (PbS) Nanoparticles by HRTEM, *Microsc. Microanal.* 2007, 13, 516-517
92. Liu, Q.; Ni, Y.; Yin, G.; Hong, J.; Xu, Z.; High yield synthesis of PbS nanocubes using one-step solid-state reaction in the presence of an anionic surfactant, *Mater. Chem & Phys.* 2005, 89, 379-382
93. Liu, Y.; Wang, A.; Claus, R.; Molecular Self-Assembly of TiO<sub>2</sub>/Polymer Nanocomposite Films, *J. Phys. Chem. B.*; 1997, 101, 1385-1388
94. Liu, Y.; Meyer-Zaikka, W.; Franzka, S.; Schmid, G.; Tsoi, M.; Kuhn, H.; Gold-Cluster Degradation by the Transition of B-DNA into A-DNA and the Formation of Nanowires, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 2853-2857
95. Lojou, E.; Bianco, P.; Buildup of polyelectrolyte-protein multilayer assemblies on gold electrodes. Role of the hydrophobic effect, *Langmuir*, 2004, 20, 748-755
96. Lou, S. H.; Lee, E.; Hsu, J. P.; Dynamic electrophoresis of a sphere in a spherical cavity arbitrary surface potential, *J. Coll. & Inter. Sc.* 2005, 285, 865-871
97. Lowman, G. M.; Nelson, S. L.; Graves, S. M.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K.; Polyelectrolyte-Quantum Dot Multilayer Films Fabricated by Combined Layer-by-Layer Assembly and Langmuir-Schaefer Deposition, *Langmuir*, 2004, 20, 2057-2059
98. Lu, S. W.; Menning, M.; Schmindt, H.; Nonlinear optical properties of lead sulfide nanocrystals in polymeric coatings, *Nanotechnology*, 2002, 13, 669-673
99. Lu, C.; Wu, N.; Wei, F.; Zhao, X.; Jiao, X.; Xu, J.; Luo, C.; Fabrication and Characterization of Stable Ultrathin Film Micropatterns Containing CdS Nanoparticles, *Adv. Mater.* 2003, 13, 7, 548-552
100. Lu, K.; Theoretical analysis of colloidal interaction energy in nanoparticle suspensions, *Ceram. Inter.* 2008, 34, 1353-1360



101. Lu, S. W.; Schindt, H. K.; Nanostructures, Optical Properties, and Imaging Application of Lead-Sulphide Nanoparticles Coatings, *Int. J. App. Ceram. Technol.*, 2004, 1 [2], 119-128
102. Lvov, Y.; Decher, G.; Sukhorukov, G.; Assembly of thin-films by means of successive deposition of alternate layers of DNA and poly(allylamine), *Macromolecules*, 1993, 26, 5396-5399
103. Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 22, 6117-6123
104. Lyakhovetsky, V. R.; Volkov, V. I.; Borshch, A. A.; Strashnikova, M. I.; Reznichenko, V. Y.; Kutsenko, A. S.; Maloletov, S. M.; Kuchmy, S. Y.; Kajzar, F.; New Optical Nonlinear Material Based Upon PVA with PbS Quantum Dots, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, 426, 205-217
105. Ma, N.; Dooley, C. J.; Kelley, S. O.; RNA-Templated Semiconductor Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 12598-12599
106. Ma, N.; Yang, J.; Stewart, K. M.; Kelley, S. O.; DNA-Passivated CdS Nanocrystals: Luminescence, Bioimaging, and Toxicity Profiles, *Langmuir*, 2007, 23, 26, 12783-12787
107. Machol, J. L.; Wise, F. W.; Patel, R. C.; Tanner, D. B.; Vibronic quantum beats in PbS microcrystallites, *Physical Review B*, 1993, 48, 4, 2819-2822
108. Martin, J. F.; Spence, J. T.; The Oxidation of Thioglycolic Acid by Molybdenum(V) and Molybdenum (VI), *J. Phys. Chem.* 1970, 74, 3589-3596
109. Meldrum, F. C.; Flath, J.; Knoll, W.; Chemical Deposition on Self-Assembled Monolayers of 16-Mercaptohexadecanoic Acid, *Langmuir*, 1997, 13, 2033-2049
110. Migdison, A. A.; Williams-Jones, A. E.; Lakshatanov, L. Z.; Alekhin, Y. V.; Estimates of the second dissociation constant of H<sub>2</sub>S from the surface sulfidation of crystalline sulfur, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2002, 66, 1713-1725
111. Min, W. L.; Lee, E.; Hsu, J. P.; Dynamic electrophoresis of a spherical dispersion of soft particles subject to a stress-jump condition, *J. Coll. & Inter. Sc.* 2006, 299, 464-471
112. Moller, K.; Bein, T.; Herron, N.; Mahler, W.; Wang, Y.; Encapsulation of lead sulfide molecular clusters into solid matrixes. Structural analysis with x-ray absorption spectroscopy, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2914-2919

113. Napper, D. H.; *Polymers stabilization of colloidal dispersions*, Academic Press, London, 1983
114. Nars, T. B., Kamoun, N., Guasch, C.; Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulphide thin films, *Mater. Chem. & Phys.* 2006, 96, 84-89
115. Nenadović, M.; Čomor, M. I.; Vasić, V.; Mičić, O. I.; Transient Bleaching of Small PbS Colloids. Influence of Surface Properties, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6390-6396
116. Nosaka, Y.; Shigeno, H.; Ikeuchi, T.; Formation of Polynuclear Cadmium-Thiolate Complexes and CdS Clusters in Aqueous Solution Studied by Means of Stopped-Flow and NMR Spectroscopies, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 8317-8322
117. Nozik, A. J.; Williams, F.; Nenadovic, M. T.; Rajah, T.; Mičić, O. I.; Size Quantization in Small Semiconductro Particles, *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 397-399
118. Ohshima, H.; Electrophoretic Mobility of soft Particles, *J. Coll. & Inter. Sc.* 1994, 163, 474-483
119. Okuno, T.; Lipovkii, A.; Ogawa, T.; Amagai, I.; Masumoto, Y.; Strong confinement of PbSe and PbS quantum dots, *J. Luminesc.* 2000, 87-89, 491-493
120. Oliva, A. I.; Solís-Canto, O.; Castro-Rodríguez, R.; Quintana, P.; Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques, *Thin Solid Films*, 2001, 391, 28-35
121. Orozco-Terán, R. A.; Lerma, M. S.; Bon, R. R.; López, M. A. Q.; O.González, O. M.; Angel, O. Z.; Pbs-Cds bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures, *Thin Solid Films*, 1999, 343-344, 587-590
122. Ostrander, J. W.; Mamedov, A. A.; Kotov, N. A.; Two Models of Linear Layer-by-Layer Growth of Nanoparticle-Plyelectrolyte Multilayer and Different Interactions in the Layer-by-Layer Deposition, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1101-1110
123. Patel, A. A.; Wu, F.; Zhang, J. Z.; Torres-Martinez, C. L.; Mehra, R. K.; Yang, Y.; Risbud, S. H.; Synthesis, Optical Spectroscopy and Ultrafast Electron Dynamics of PbS Nanoparticles with Different Surface Capping, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 11598-11605
124. Patel, J. D.; Chaudhuri, T. K.; Synthesis of PbS/poly (vinyl-pyrrolidone) nanocomposite, *Mater. Res. Bull.* 2009, 44, 1647-1651

125. Persson, H. L.; Svensson, A. I.; Brunk, U. T.;  $\alpha$ -Lipoic acid and  $\alpha$ -lipoamide prevent oxidant-induced lysosomal rupture and apoptosis, *Redox Report*, 2001, 6, 5, 327-334
126. Peterson, J. J.; Krauss, T. D.; Fluorescence Spectroscopy of Single Lead Sulfide Quantum Dots, *Nano Lett.* 2006, 6, 3, 510-514
127. Piirma, I.; Polymeric surfactants, Surfactant science series, Vol 42, Marcel Dekker Inc. New York, 1992
128. Poptoshev, E.; Claesson, P. M.; Forces between Glass Surfaces in Aqueous Polyethylenimine Solutions, *Langmuir*, 2002, 18, 2590-2594
129. Qi, L.; Cölfen, H.; Antomietti, M.; Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers, *Nano Lett.* 2001, 1, 61-65
130. Qiao, Z.; Xie, Y.; Chen, M.; Xu, J.; Zhu, Y.; Qian, Y.; Synthesis of lead sulphide/(polyvinyl acetate) nanocomposites with controllable morphology, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 321, 504-507
131. Riegler, H.; Essler, F.; Polyelectrolytes. 2. Intrinsic or Extrinsic Charge Compensation? Quantitative Charged Analysis of PAH/PSS Multilayers, *Langmuir*, 2002, 18, 6694-6698
132. Rogach, A. L.; Kotov, N. A.; Koktysh, D. S.; Susha, A. S.; Caruso, F.; II-VI semiconductor nanocrystals in thin films and colloidal crystals, *Colloids & Surf. A*, 2002, 202, 135-144
133. Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Hickey, S.; Kershaw, S. V.; Infrared-Emitting Colloidal Nanocrystals: Synthesis, Assembly, Spectroscopy, and Applications, *Small*, 2007, 4, 536-557
134. Sahay, P. P.; Nath, R. K.; Tewari, S.; Optical properties of thermally evaporated CdS thin films, *Cryst. Res. Technol.* 2007, 42, 3, 275-280
135. Saraidarov, T.; Reinfeld, R.; Sashchiuk, A.; Lifshitz, E.; Synthesis and characterization of PbS nanocrystallites organized into different morphological assemblies, *J. Non-Cryst. Sol.* 2004, 345&346, 698-702
136. Schlenoff, J. B.; Ly, H.; Li, M.; Charge and Mass Balance in Polyelectrolyte, Multilayers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 7626-7634

137. Schlenoff, J. B.; Dubas, S. T.; Mechanism of Polyelectrolyte Multilayer Growth: Charge Overcompensation and Distribution, *Macromolecules*, 2001, 34, 592-598
138. Schmid, G.; Nanoparticles from theory to application, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004
139. Schmitt, J.; Decher, G.; Dressick, J.; Brandow, S. L.; Geer, R. E.; Shashidhar, R.; Calvert, J. M.; Metal Nanoparticles/Polymer Superlattice Films: Fabrication and Control of Layers Structure, *Adv. Mater.* 1997, 9, 1, 61-65
140. Schoeler, B.; Kumaraswamy, G.; Caruso, F.; Investigation of the Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Growth of Multilayer Thin Films Prepared by the Layer-by-Layer Technique, *Macromolecules*, 2002, 35, 889-897
141. Schönhoff, M.; Self-assembled polyelectrolyte multilayers, *Current Op. in Colloid & Inter. Sci.* 2003, 8, 86-95
142. Schulze, K.; Kirstein, S.; Layer-by-Layer deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *App. Surf. Sc.*, 2005, 246, 415-419
143. Shimazaki, Y.; Mitsuishi, M.; Ito, S.; Yamamoto, M.; Preparation of the layer-by-layer deposited ultrathin film based on the charge-transfer interaction, *Langmuir*, 1997, 13, 1385-1387
144. Shiratori, S. S.; Rubner, M. F.; pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules*, 2000, 33, 11, 4213-4219
145. Sigel, H.; Da Costa, C. P.; Martin, R. B.; Interactions of lead(II) with nucleotides and their constituents, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 219-221, 435-461
146. Spanhiel, L.; Weller, H.; Henglein, A.; Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6632-6635
147. Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S.; Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 155-158
148. Steitz, R.; Jaeger, W.; Klitzing, R.; Influence of Charge Density and Ionic Strength on the Multilayer Formation of Strong Polyelectrolytes, *Langmuir*, 2001, 17, 4471-4474

149. Stockton, W. B.; Rubner, M. F.; Molecular-level processing of conjugated polymers. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions, *Macromolecules*, 1997, 30, 2717-2725
150. Sukhovatkin, V.; Musikhin, S.; Gorelikov, I.; Gauchi, S.; Bakueva, L.; Kumacheva, E.; Sargent, E. H.; Room-temperature amplified spontaneous emission at 1300 nm in solution-processed PbS quantum-dot films, *Opt. Lett.* 2005, 30, 2, 171-173
151. Sun, Y.; Hao, E.; Zhang, X.; Yang, B.; Shen, J.; Chi, L.; Fuchs, H.; Buildup of Composite Films Containing TiO<sub>2</sub>/PbS Nanoparticles and Polyelectrolytes Based on Electrostatic Interaction, *Langmuir*, 1997, 13, 5168-5174
152. Takagahara, T.; Effects of dielectric confinement and electro-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots, *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 8, 4569-4584
153. Tam, K. Y.; Takács-Novák, K.; Multiwavelength Spectrophotometric Determination of Acid Dissociation Constants: Part II. First Derivative vs Target Factor Analysis, *Pharm. Res.* 1999, 16, 3, 374-381
154. Tanaka, H.; Sakamoto, Y.; Polyelectrolyte Titration Using Fluorescent Indicator. I. Direct Titration of Anionic and Cationic Polyelectrolytes with 10<sup>-4</sup>N Standard Solutions, *J. Polym. Sc.* 1993, 31, 2687-2691
155. Terayama, H.; Method of Colloidal Titration (A New Titration between Polymer Ions), *J. Polym. Sc.* 1952, 8, 2, 243-253
156. Torimoto, T.; Uchida, H.; Sakata, T.; Mori, H.; Yoneyama, H.; Surface Structures of PbS Microcrystals Modified with 4-Hydroxythiophenol and Their Influences on Photoinduced Charge Transfer, *J. Am. Chem. Soc.*; 1993, 115, 1874-1880
157. Trindale, T.; Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3843-385
158. Trybała, A.; Szyk-Warszyńska, L.; Warszyński, P.; The effect of anchoring PEI layer on the build-up of polyelectrolyte multilayer films at homogenous and heterogenous surfaces, *Colloids & Surf. A*, 2009, 343, 127-132
159. Vermöhlen, H.; Lewandowski, H.; Narres, H. D.; Schwuger, M. J.; Adsorption of polyelectrolytes onto oxides-the influence of ionic strength, molar mass, and Ca<sup>2+</sup> ions, *Colloids & Surf. A*. 2000, 163, 45-53

160. Wan, J.; Chen, X.; Wang, Z.; Yu, W.; Qian, Y.; Synthesis of uniform PbS nanorod bundles via a surfactant-assisted interface reaction route, *Mater. Chem. & Phys.* 2004, 88, 217-220
161. Wang, Y.; Mahler, S. W.; Kawowski, R.; PbS in Polymers. From molecules to bulk solids, *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 12, 7315-7322
162. Wang, Y.; Herron, N.; Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical properties, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 525-532
163. Wang, S.; Yang, S.; Preparation and Characterization of Oriented PbS Crystalline Nanorods in Polymer Films, *Langmuir*, 2000, 16, 389-397
164. Wang, S.; F.; Gu, F.; Lü, M. K.; Wang, D. Z.; Yang, Z. S.; Zhnag, H. P.; Zhou, Y. Y.; Zhang, A. Y.; Synthesis of cross-shaped PbS nanostructures by a surfactant-assisted reflux process, *Mater. Lett.* 2006, 60, 2759-2763
165. Wang, Z.; Sasaki, T.; Muramatsu, M.; Ebina, Y.; Tanaka, T.; Wang, L.; Watanabe, M.; Self-Assembled Multilayers of Titania Nanoparticles and Nanosheets with polyelectrolytes, *Chem. Mater.* 2003, 15, 807-812
166. Ward, A. J. I.; O'Sullivan, E. C.; Rang, J. C.; Nedeljkovic, J.; Patel, R. C.; The Synthesis of Quantum Size Lead Sulfide Particles in Surfactant-Based Complex Fluid Media, *J. Coll. & Inter. Sc.* 1993, 161, 316-320
167. Warner, J. H.; Thomsen, E.; Watt, A. R.; Heckenberg, N. R.; Rubinstzein-Dunlop, H.; Time-resolved photoluminescence spectroscopy of ligand-capped PbS nanocrystals, *Nanotechnology*, 2005, 16, 175-179
168. Warner, J. H.; Watt, A. R.; Fernee, M. J.; Heckenberg, N. R.; Rubinsztein-Dunlop, H.; Separating fluorescence species of aqueous PbS semiconductor nanocrystals using micro-emulsions, *Nanotechnology*, 2005, 16, 479-483
169. Warner, J. H.; Watt, A. A. R.; Tilley, R. D.; Controlling PbS nanocrystal aggregation in conducting polymers, *Nanotechnology*, 2005, 16, 2381-2383
170. Warner, J. H.; Watt, a. A. R.; Monodisperse PbS nanocrystals synthesized in a conducting polymer, *Mater. Lett.* 2006, 60, 2375-2378
171. Watt, A. A. R.; Meredith, P.; Atkinson, R. S.; Rubinsztein-Dunlop, H.; A PbS quantum-cube: conducting polymers composite for photovoltaic applications, *Curr. App. Phys.* 2004, 4, 320-322

172. Watt, A. A.; Thomsen, E.; Meredith, P.; Rubinsztein-Dunlop, H.; A new approach to the synthesis of conjugated polymer-nanocrystal composites for heterojunction optoelectronics, *Chem. Comm.* 2004, 2334-2335
173. Watt, A. A. R.; Blake, D.; Warner, J. H.; Thomsen, E. A.; Tavenner, E. L.; Rubinsztein-Dunlop, H.; Meredith, P.; Lead sulphide nanocrystal: conducting polymer solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005, 38, 2006-2012
174. Weller, H.; Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region between Solid State and Molecules, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 41-53
175. Winter, J. O.; Gomez, N.; Gatzert, S.; Schmidt, C. E.; Korgel, B. A.; Variation of cadmium sulfide nanoparticle size and photoluminescence intensity with altered aqueous synthesis conditions, *Colloids & Surf. A*, 2005, 254, 147-157
176. Wise, F. W.; Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement, *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 773-780
177. Xiang, J.; Cao, H.; Wu, Q.; Zhang, S.; Zhang, X.; L-Cystein-Assisted Self Assembly of Complex PbS Structures, *Crystal Growth & Design*, 2008, 8, 11, 3935-3940
178. Xu, J. P.; Weizmann, Y.; Krikhely, N.; Baron, R.; Willner, I.; Layered Hydrogen-Bonded Nucleotide Functionalized CdS Nanoparticles for Photoelectrochemical Applications, *Small*, 2006, 2, 10, 1178-1182
179. Xu, L.; Chen, X.; Wang, L.; Sui, Z.; Zhao, J.; Zhu, B.; Formation of lead sulfide nanoparticles via Langmuir-Blodgett technique, *Colloids & Surf. A*, 2005, 257-258, 457-460
180. Yang, G; Ma, H.; Yu, L.; Zhnag, P.; Preparation and charecterization of layer-by-layer-self-assembled polyelectrolyte multilayer films doped with surface capped SiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. of Colloid & Inter. Sc.* 2009, 333, 776-781
181. Yang, P.; Li, C. L.; Murase, N.; Highly Photoluminescent Multilayer QD-Glass Films Prepared by LBL Self-Assembly, *Langmuir*, 2005, 21, 8913-8917
182. Yang, S.; Wang, S.; Fung, K. K.; One-dimensional growth of rock-salt PbS nanocrystals mediated by surfactant/polymer templates, *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 1-2, 119-126

183. Yoo, D.; Shiratory, S. S.; Rubner, M. F.; Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of /sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules*, 1998, 31, 4309-4318
184. Young, A. G.; Green, D. P.; McQuillan, J.; IR Spectroscopic Studies of Adsorption of Dithiol-Containing Ligands on CdS Nanocrystal Films in Aqueous Solutions, *Langmuir*, 2007, 23, 12923-12931
185. Yu, D.; Wang, D.; Zhaoyu, M.; Lu, J.; Qian, Y.; Synthesis of closed PbS nanowires with regular geometric morphologies, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 403-405
186. Zhang, C.; Kang, Z.; Shen, E.; Wang, E.; Gao, L.; Luo, F.; Tian, C.; Wang, C.; Lan, Y.; Li, J.; Cao, X.; Synthesis and Evolution of PbS Nanocrystals through a Surfactant-Assisted Solvothermal Route, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 184-189
187. Zhang, J. Z.; Interfacial Charge Carrier Dynamics of Colloidal Semiconductor Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 7239-7253
188. Zhang, L.; Shen, Y. H.; Xie, A. J.; Li, S. K.; Wang, C.; One-step synthesis of silver nanoparticles in self-assembled multilayered films based on a Keggin structure compound, *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1196-1203
189. Zhang, Y. H.; Guo, L.; Yin, P. G.; Zhang, R.; Zhang, Q.; Yang, S. H.; A highly Regular Hexapod Structure of Lead Sulfide: Solution Synthesis and Raman Spectroscopy, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 2903-2907
190. Zhang, Z.; Lee, S. H.; Vittal, J.; Chin, W. S.; A Simple Way to Prepare PbS Nanocrystals with Morphology Tuning at Room Temperature, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 6649-6654
191. Zhao, N.; Qi, L.; Low-Temperature Synthesis of Star-Shaped PbS Nanocrystals in Aqueous Solutions of Mixed Cationic/ Anionic Surfactants, *Adv. Mater.* 2006, 18, 359-362
192. Zhao, X.; Gorelikov, I.; Musikhin, S.; Cauchi, S.; Sukhovatkin, V.; Sargent, E. H.; Kumacheva, E.; Synthesis and Optical Properties of Thiol-Stabilized PbS Nanocrystals, *Langmuir*, 2005, 21, 1086-1090
193. Zhao, X. L.; Wang, C. X.; Hao, X. P.; Yang, J. X.; Wu, Y. Z.; Tian, Y. P.; Tao, X. T.; Jiang, M. H.; Synthesis of PbS nanocubes using an ionic liquid as the solvent, *Mater. Lett.* 2007, 61, 4791-4793



194. Zhao, X. S.; Xu, S. Y.; Liang, L. Y.; Luminescent stability of water-soluble PbS nanoparticles, *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 4265-4269
195. Zhao, Y.; Liao, X. H.; Hong, J. M.; Zhu, J. J.; Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods, *Mater. Chem. & Phys.* 2004, 87, 149-153
196. Zheng, Z.; Wang, S.; Yang, S.; Synthesis and Characterization of PbS Nanocrystallites in Random Copolymers Ionomers, *Chem. Mater.* 1999, 11, 3365-3369
197. Zhenyi, F.; Yichao, C.; Yongliang, H.; Yaoyuan, Y.; Yanping, D.; Zewu, Y.; Hongchang, T.; Hongtao, X.; Heming, W.; CVD growth of bulk polycrystalline ZnS and its optical properties, *J. Cryst. Growth*, 2002, 237-239, 1707-1710
198. Zhou, G.; Lü, M.; Xiu, Z.; Wang, S.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Wang, S.; Control Synthesis of High-Quality PbS Star-Shaped Dendrites, Multipods, Truncated Nanocubes, and Nanocubes and Their Shape Evolution Process, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 6543-6548
199. Zhou, Y.; Itoh, H.; Uemura, T.; Naka, K.; Chujo, Y.; Preparation, Optical Spectroscopy, and Electrochemical Studies of Novel  $\pi$ -Conjugated polymer-Protected Stable PbS Colloidal Nanoparticles in a Nonaqueous Solution, *Langmuir*, 2002, 18, 5287-5292
200. Zimnitsky, D.; Jiang, C.; Xu, J.; Lin, Z.; Zhang, L.; Tsukruk, V. V.; *Langmuir*, 2007, 23, 10176-10183
201. Zingg, D. S.; Hercules, D. M.; Electron Spectroscopy for Chemical Analysis Studies of Lead Sulfide Oxidation, *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 18, 1992-1995

## ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Βάκκου, Ε.; Μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων λεπτών υμενίων ημιαγωγών, άμεσου και έμμεσου χάσματος, με την τεχνική της ελλειψομετρίας, διατριβή Μάστερ, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Κύπρου, 2007
2. Ορφανού, Μ.; Μελέτη των αλληλεπιδράσεων στην κρυστάλλωση σουλφιδίων μετάλλων σε διαλύματα πολυμερών/τασιενεργών, διατριβή διδακτορικού, Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου, 2004
3. Παναγιώτου, Κ.; Διεπιφανειακά Φαινόμενα & Κολλοειδή Συστήματα, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσ/νίκη, 1995

ΕΛΕΝΑ ΚΟΥΠΑΝΟΥ

---

---

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ  
ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ  
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

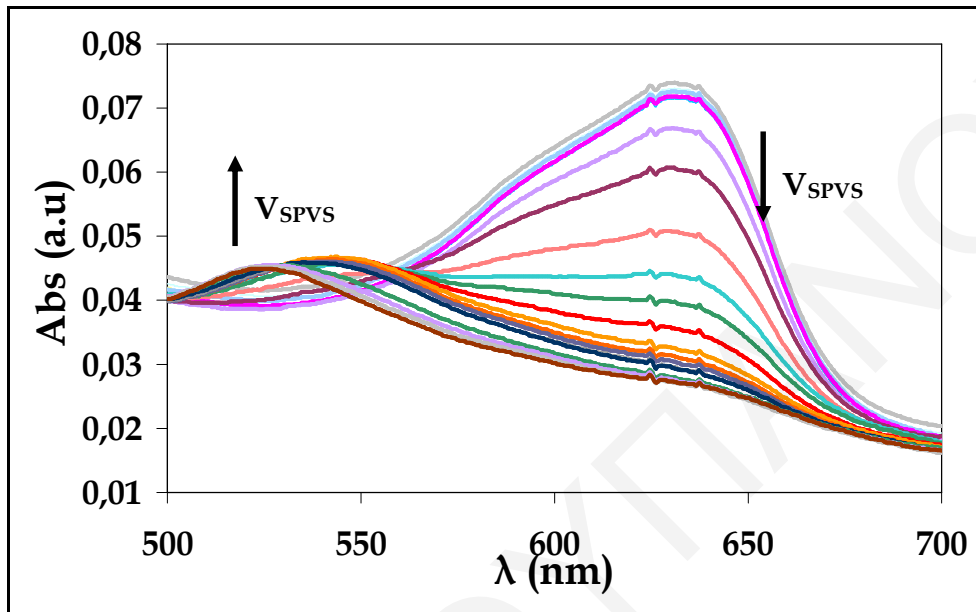
---

---

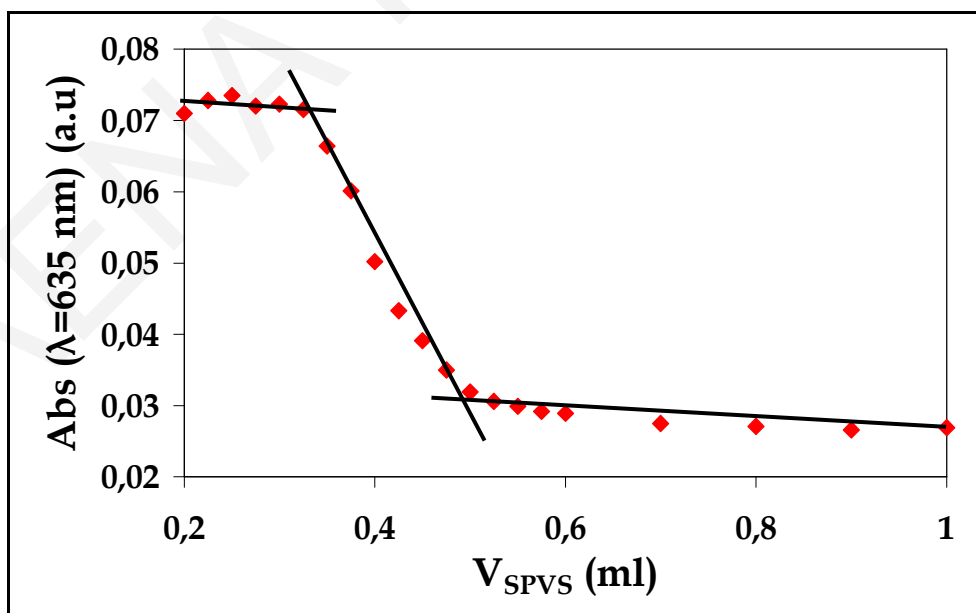
Στο πρώτο μέρος του Παραρτήματος Ι παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb κατά τις κolloειδείς τιτλοδοτήσεις των πολυηλεκτρολυτών, καθώς και τα γραφήματα της απορρόφησης του δείκτη στα 635 nm συνιστησι του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα του υπό μελέτη πολυηλεκτρολύτη, από τα οποία έχει προσδιοριστεί ο ισοδύναμος όγκος του SPVS σε κάθε τιτλοδότηση (βλέπε Κεφάλαιο ΙΧ), ενώ στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από την τιτλοδότηση των πολυηλεκτρολυτών αυτών με τη χρήση των φθορίζοντων ιχνηθετών ANS και TNS με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων εκπομπής.

Π1.1 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΔΕΙΚΤΗ *o*-Tb

- ✓ Τιτλοδότηση ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS με το κατιονικό τασιενεργό CTAB



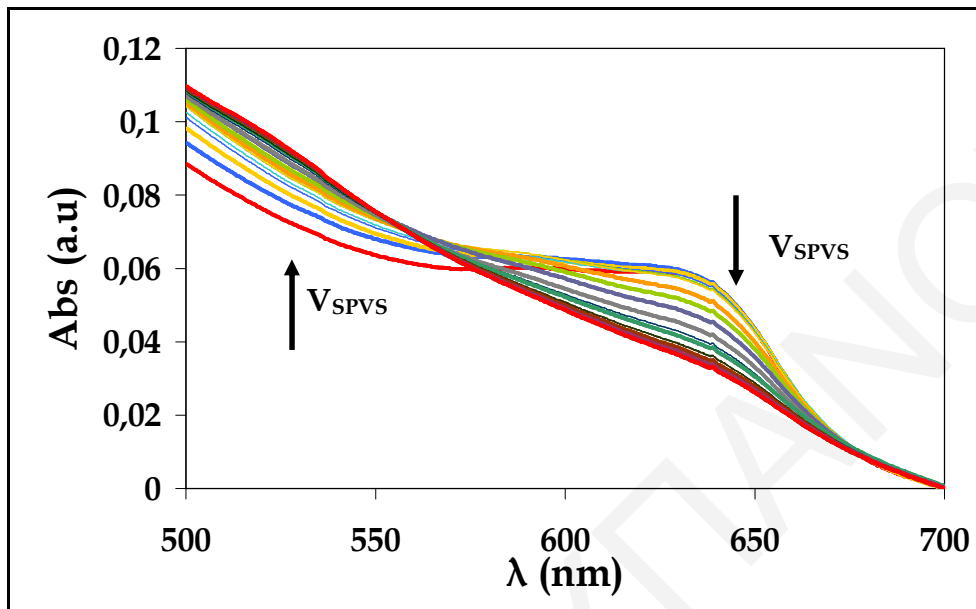
Σχήμα Π1.1: Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού τασιενεργού CTAB καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα



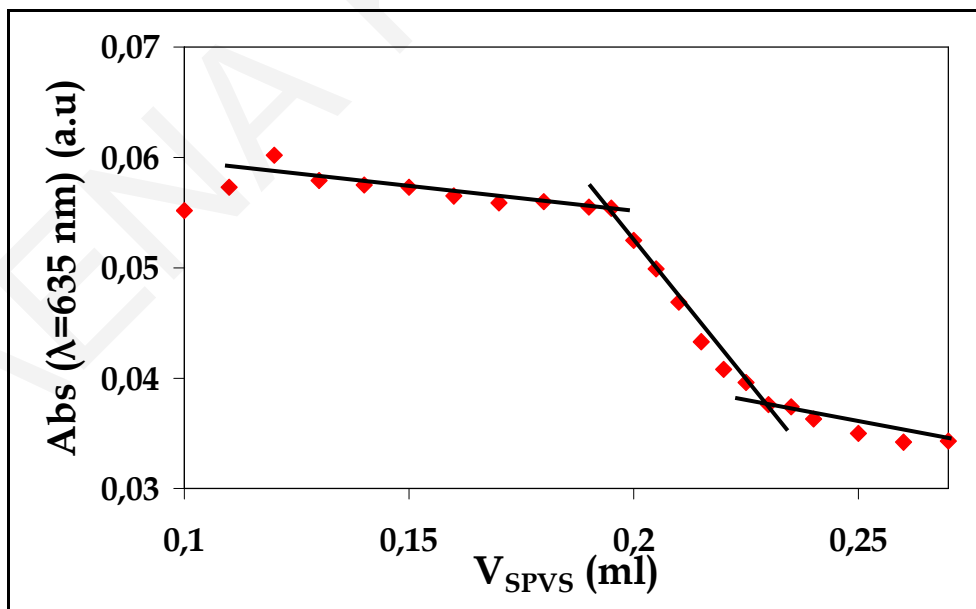
Σχήμα Π1.2: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συναρτήσει του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα CTAB

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

- ✓ Τιτλοδότηση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS σε pH 5



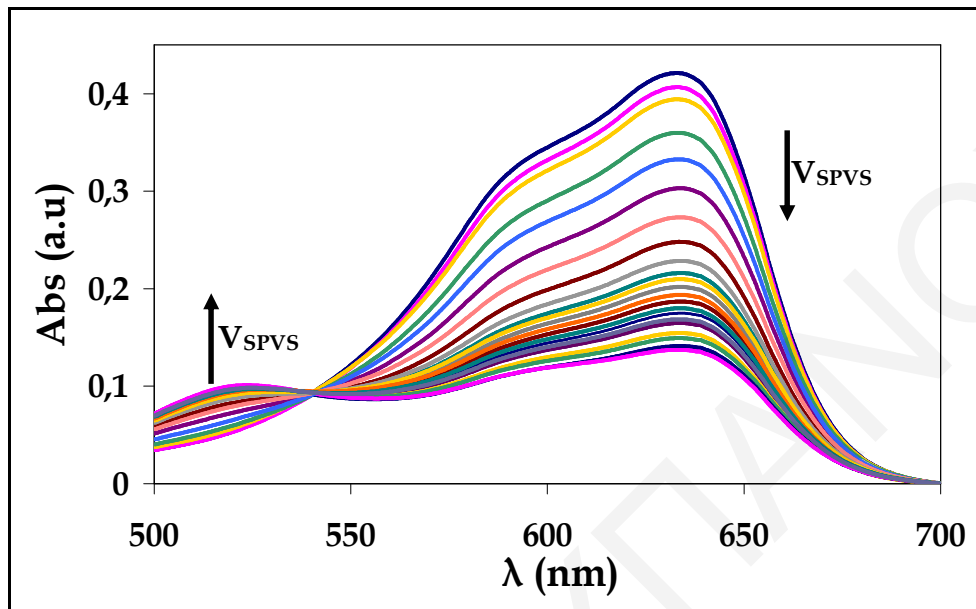
Σχήμα Π1.3: Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI σε pH 5 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα



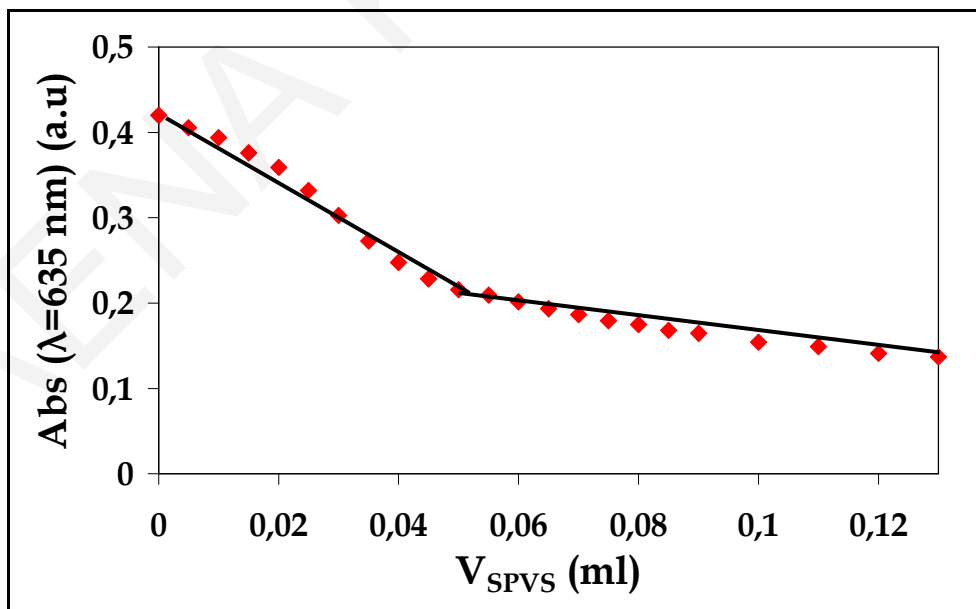
Σχήμα Π1.4: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συναρτήσει του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PEI σε pH 5

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

- ✓ Τιτλοδότηση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS σε pH 10



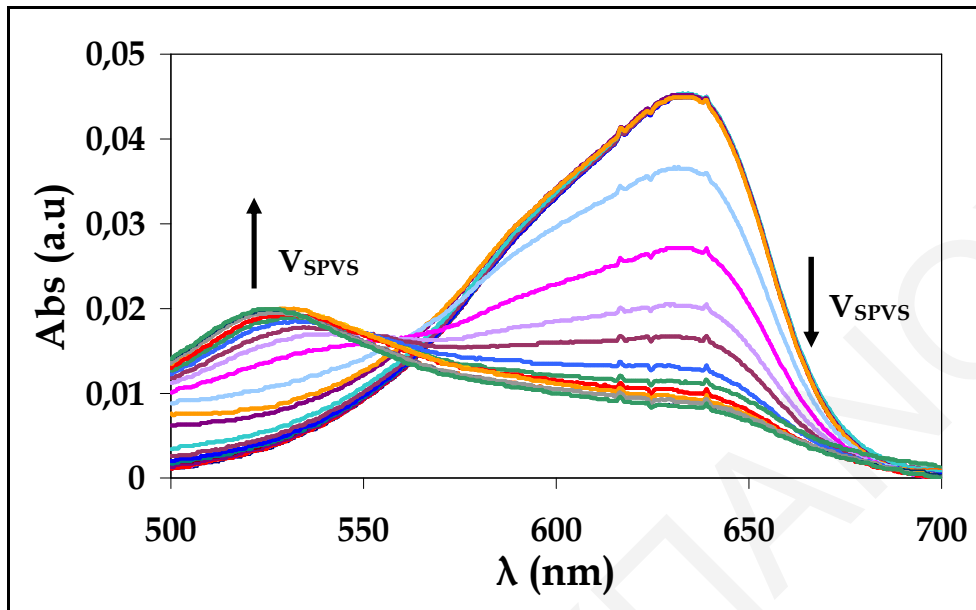
Σχήμα Π1.5: Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI σε pH 10 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα



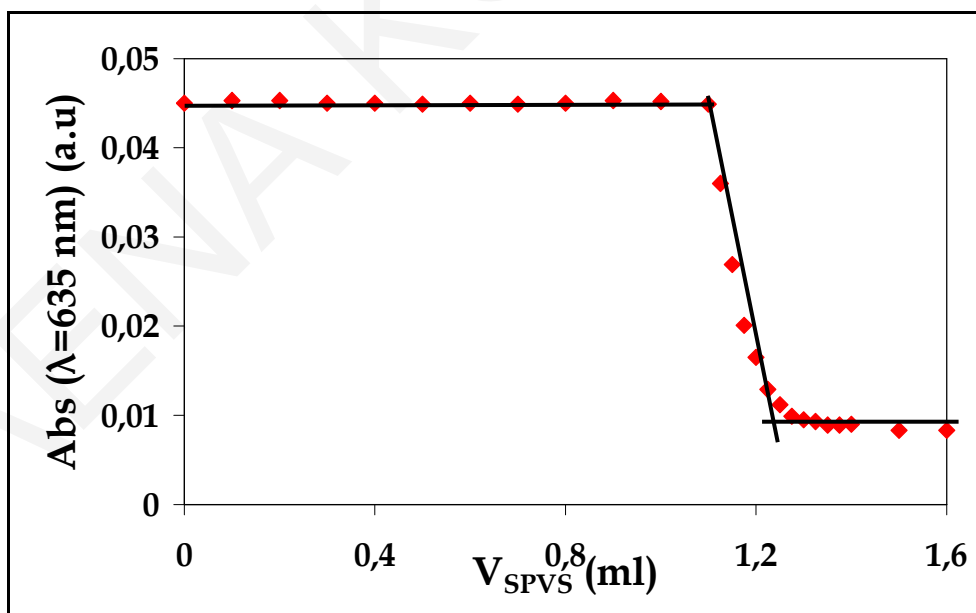
Σχήμα Π1.6: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συνορτήσεως του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PEI σε pH 10

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

- ✓ Τιτλοδότηση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS σε pH 5



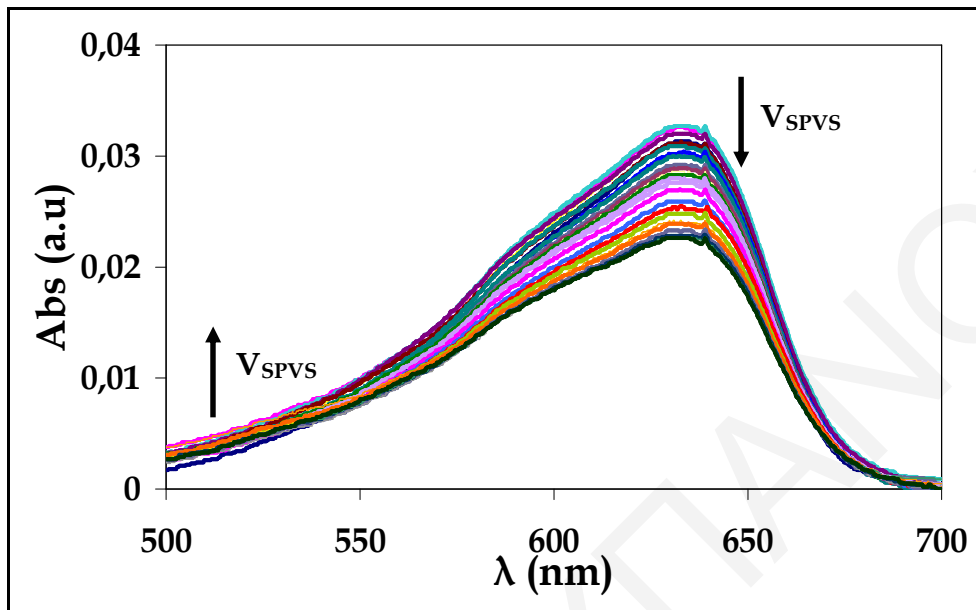
Σχήμα Π1.7: Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 5 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα



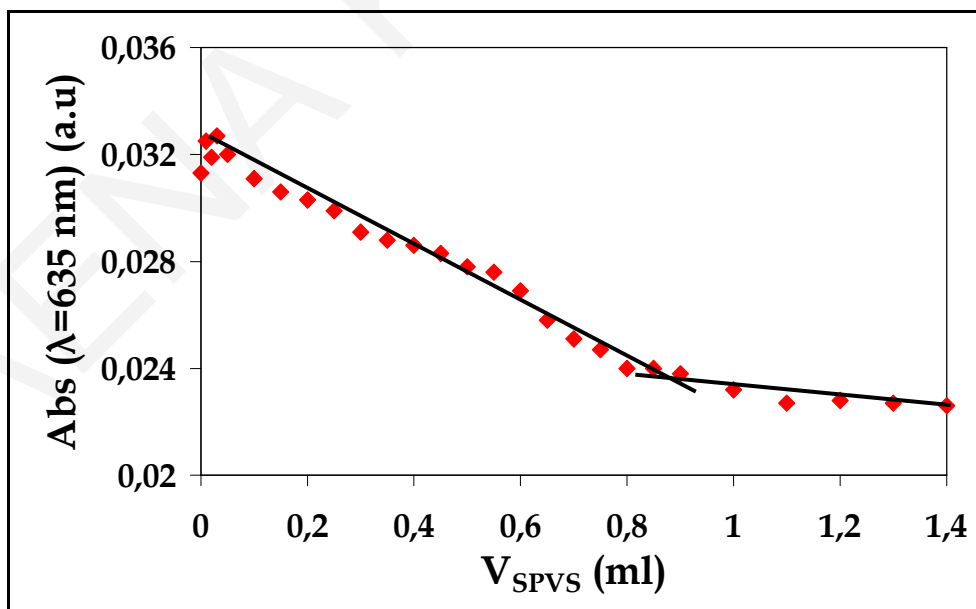
Σχήμα Π1.8: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συνιστάσει του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PAH σε pH 5

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

- ✓ Τιτλοδότηση κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS σε pH 11



Σχήμα Π1.9: Φάσματα απορρόφησης του δείκτη *o*-Tb σε διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 11 καθώς αυξανόταν ο όγκος του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα



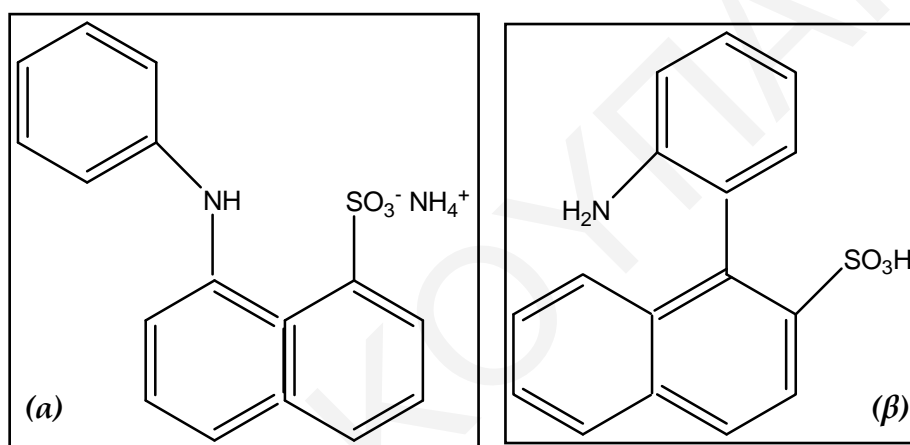
Σχήμα Π1.10: Γράφημα της απορρόφησης στα 635 nm συνορτήσεως του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη SPVS στο διάλυμα σε PAH σε pH 11



# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

## Π1.2 ΚΟΛΛΟΕΙΔΕΙΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΘΟΡΙΖΟΝΤΩΝ ΙΧΝΗΘΕΤΩΝ ANS ΚΑΙ TNS

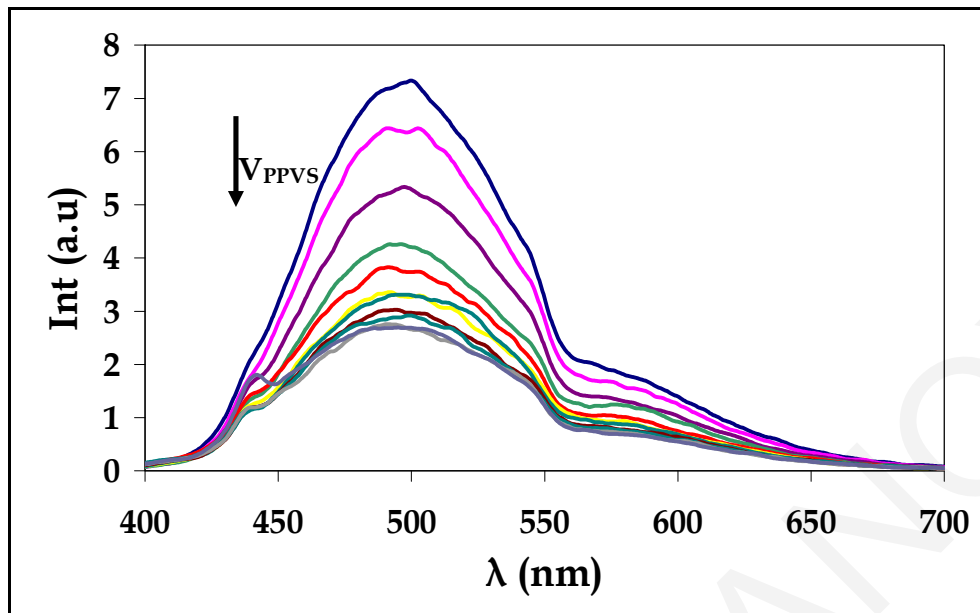
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από προσπάθειες που έχουν γίνει για προσδιορισμό της πυκνότητας φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PEI, PAH και PDDA με χρήση του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PPVS και SPVS και των φθοριζόντων ιχνηθετών ANS και TNS (Σχήμα Π1.11) (Tanaka et al., 1993). Οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιήθηκαν με ταυτόχρονη λήψη φασμάτων εκπομπής των χρωστικών ουσιών (βλέπε Κεφάλαιο VIII).



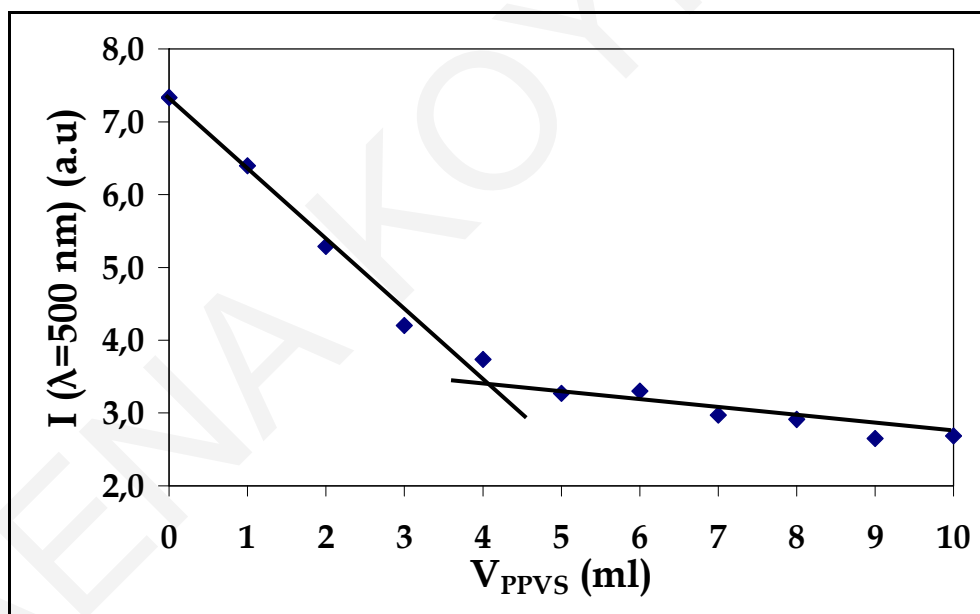
Σχήμα Π1.11: Μόρια των φθοριζόντων ιχνηθετών (α) ANS και (β) TNS

Στα γραφήματα που ακολουθούν (Σχήματα Π1.12, Π1.14, Π1.16, Π1.18 και Π1.20) παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής των χρωστικών ANS και TNS στα διαλύματα των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών PDDA, PAH και PEI κατά τη διάρκεια της τιτλοδότησης με χρήση του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PPVS ή SPVS. Όπως φαίνεται από τα φάσματα εκπομπής, οι χρωστικές ANS και TNS παρουσιάζουν μέγιστη εκπομπή στα 500 και 456 nm αντίστοιχα, η ένταση της οποίας μειώνεται με την αύξηση του όγκου του διαλύματος ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη που προστίθεται στο διάλυμα του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη. Από τα φάσματα εκπομπής έχουν κατασκευαστεί γραφήματα της έντασης στα 500 ή 456 nm (ανάλογα με την χρωστική που έχει χρησιμοποιηθεί) συναρτήσεως του όγκου του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη PPVS ή SPVS. Το ισοδύναμο σημείο έχει ληφθεί ως το σημείο στο οποίο η καμπύλη αυτή παρουσιάζει απότομη αλλαγή κλίσης (Tanaka et al., 1993).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

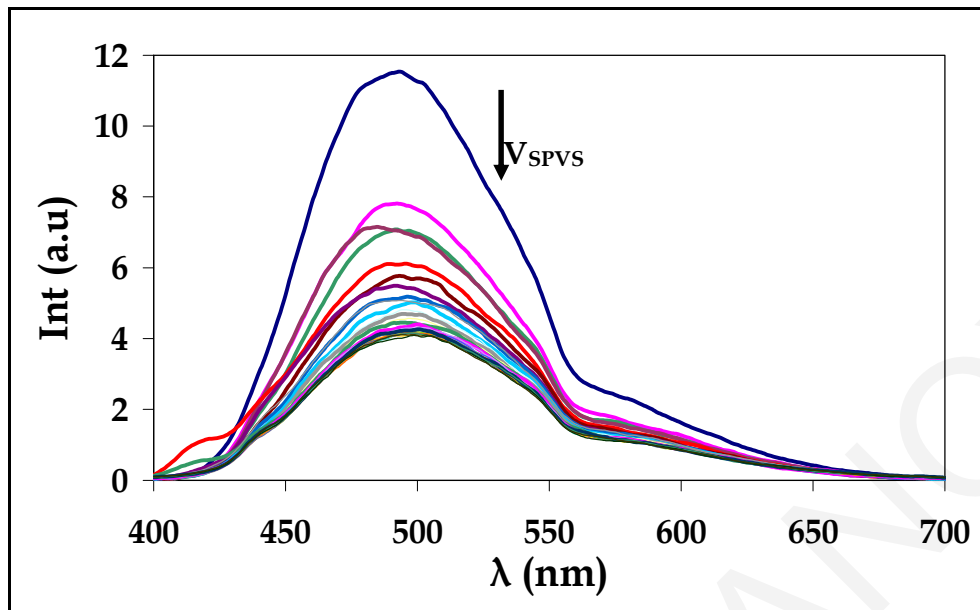


Σχήμα Π1.12: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS

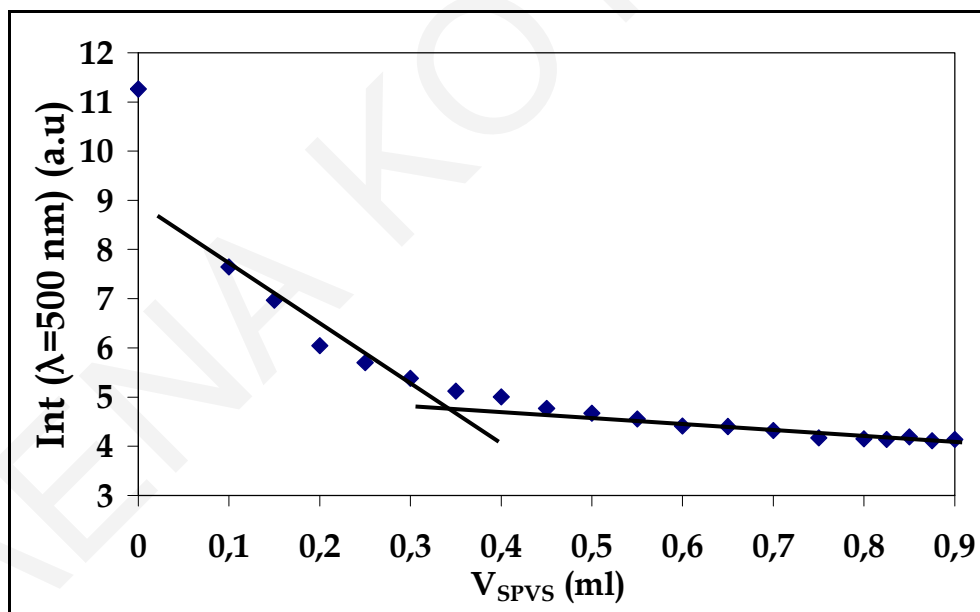


Σχήμα Π1.13: Γράφημα της έντασης στα 500 nm συνάρτησης του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PDDA

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

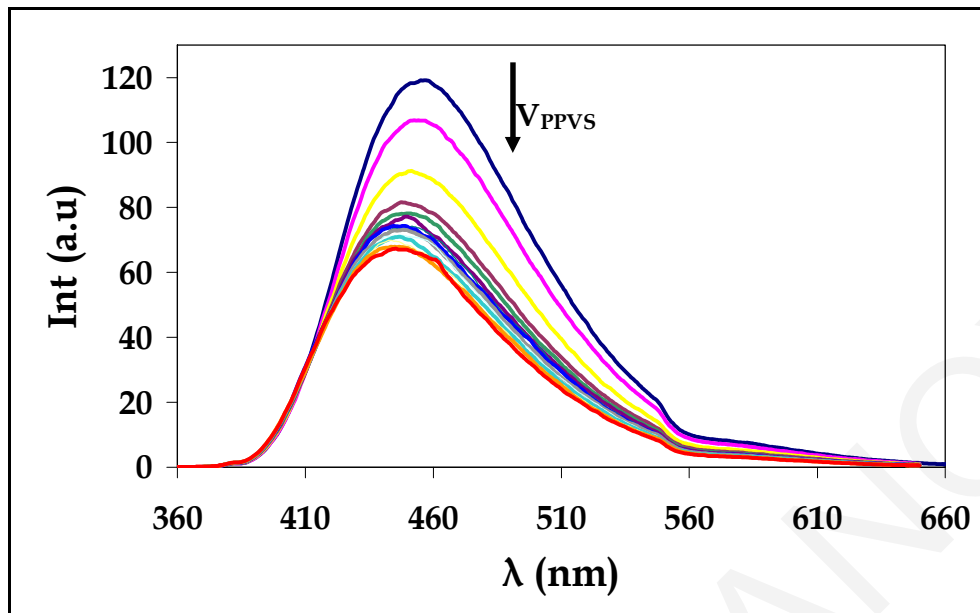


Σχήμα Π1.14: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS

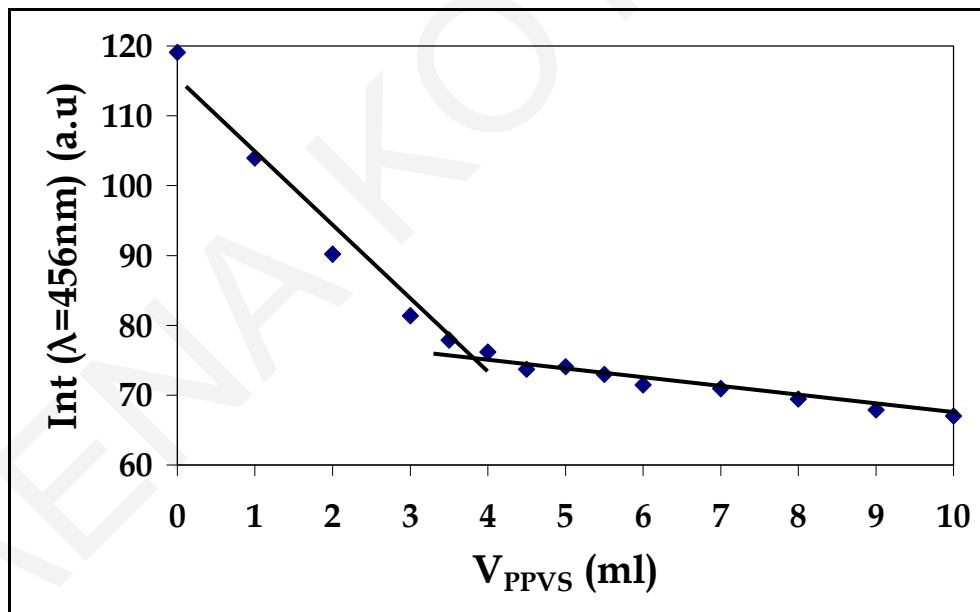


Σχήμα Π1.15: Γράφημα της έντασης στα 500 nm συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου SPVS σε διάλυμα PDDA

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

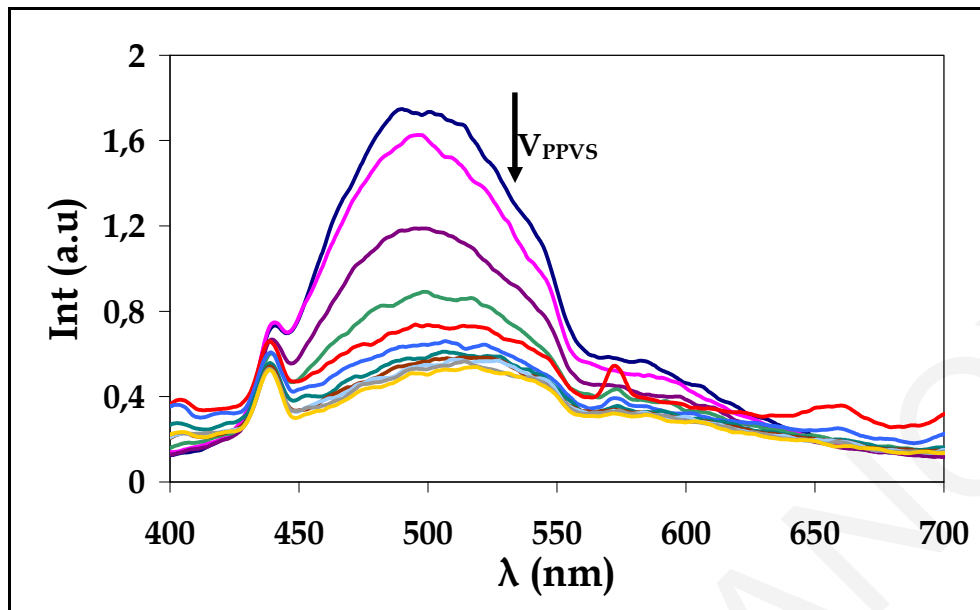


Σχήμα ΠΙ.16: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής TNS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS

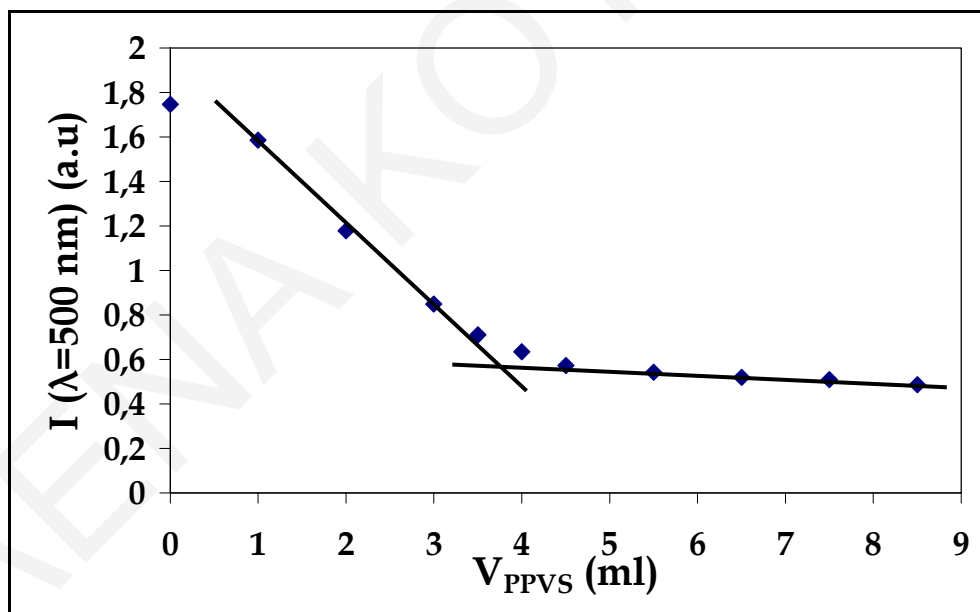


Σχήμα ΠΙ.17: Γράφημα της έντασης στα 456 nm συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PDDA

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

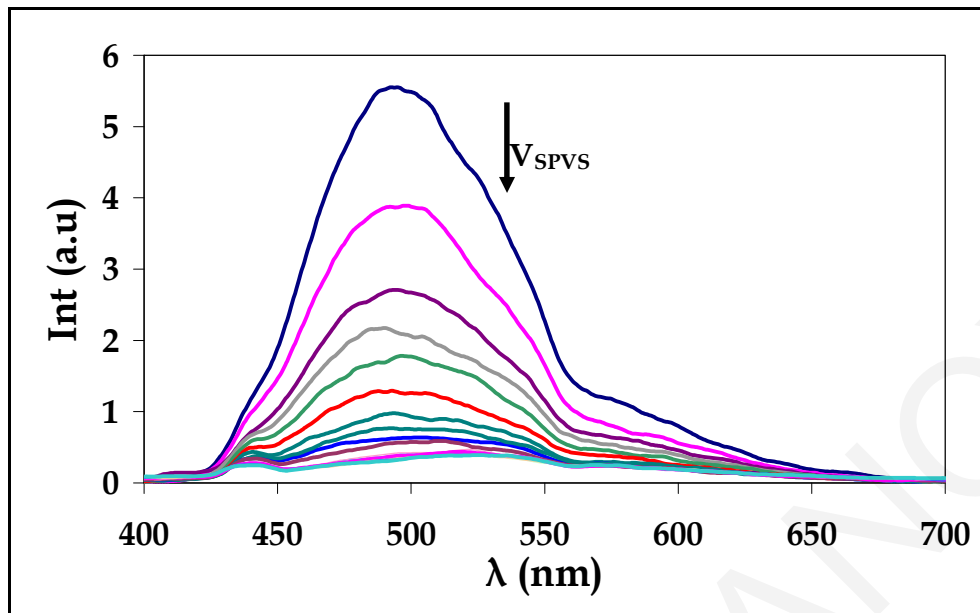


Σχήμα Π1.18: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 6 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS

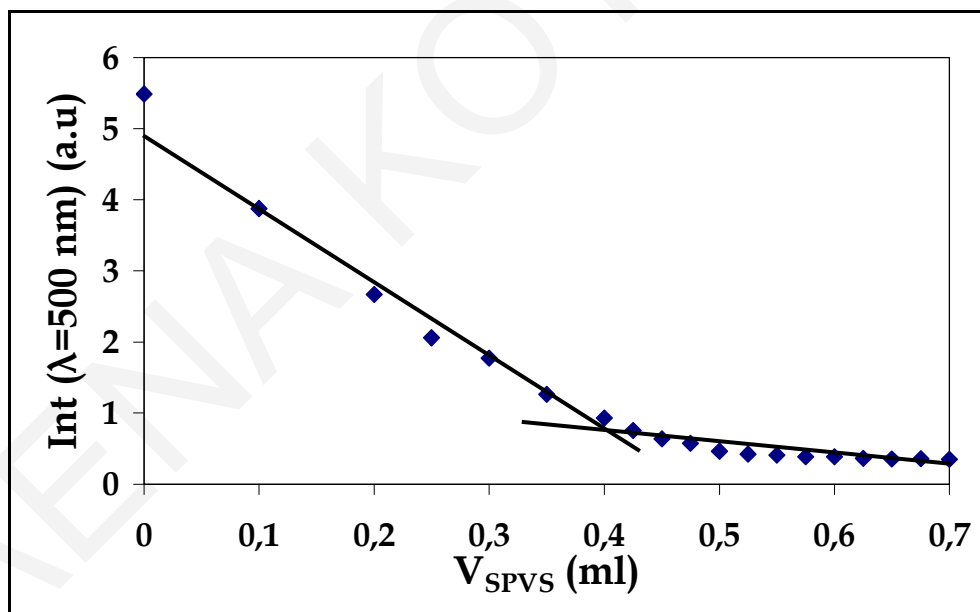


Σχήμα Π1.19: Γράφημα της έντασης στα 500 nm συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PAH

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

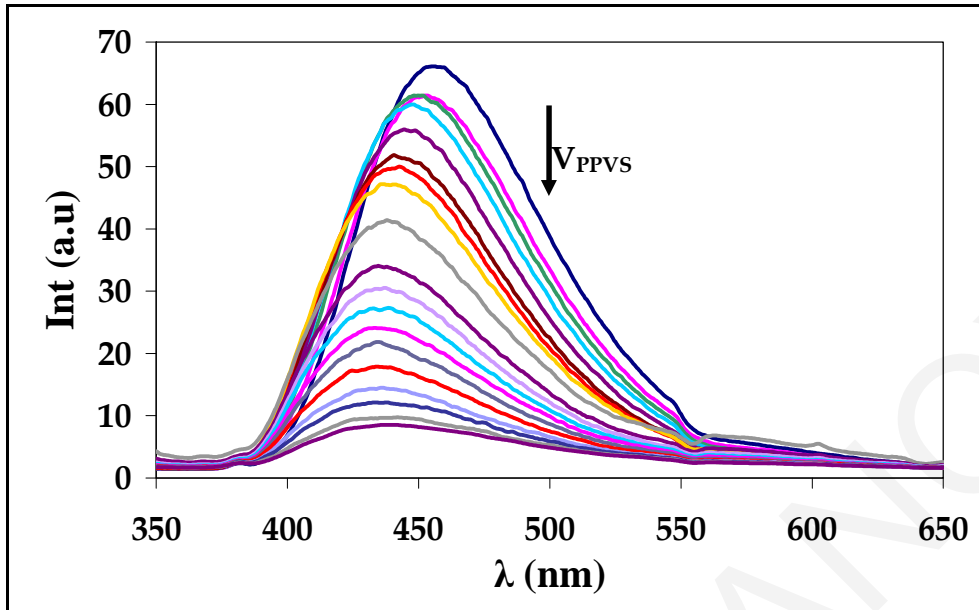


Σχήμα Π1.20: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 6 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη SPVS

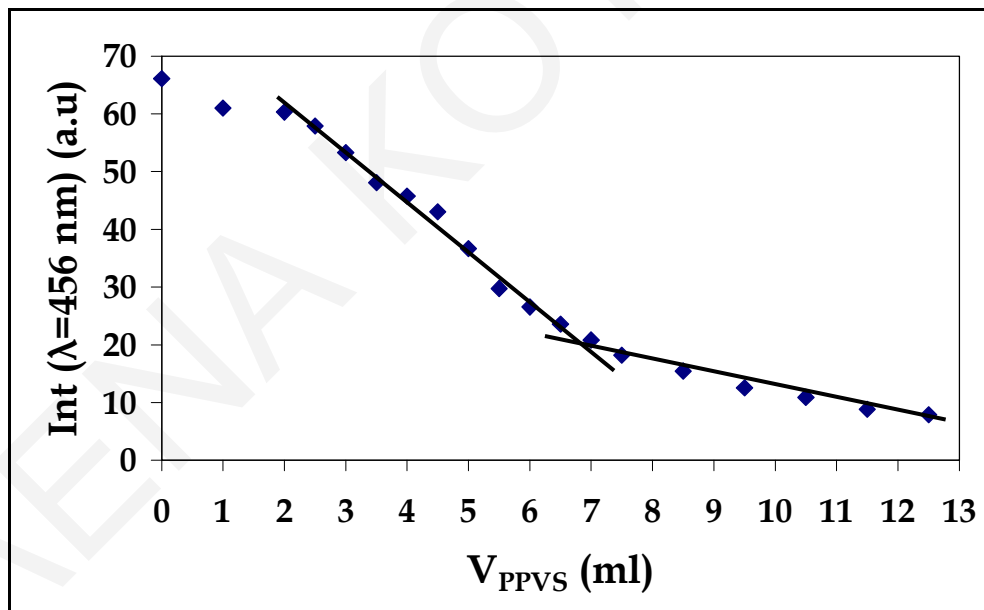


Σχήμα Π1.21: Γράφημα της έντασης στα 500 nm συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου SPVS σε διάλυμα PAH

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS

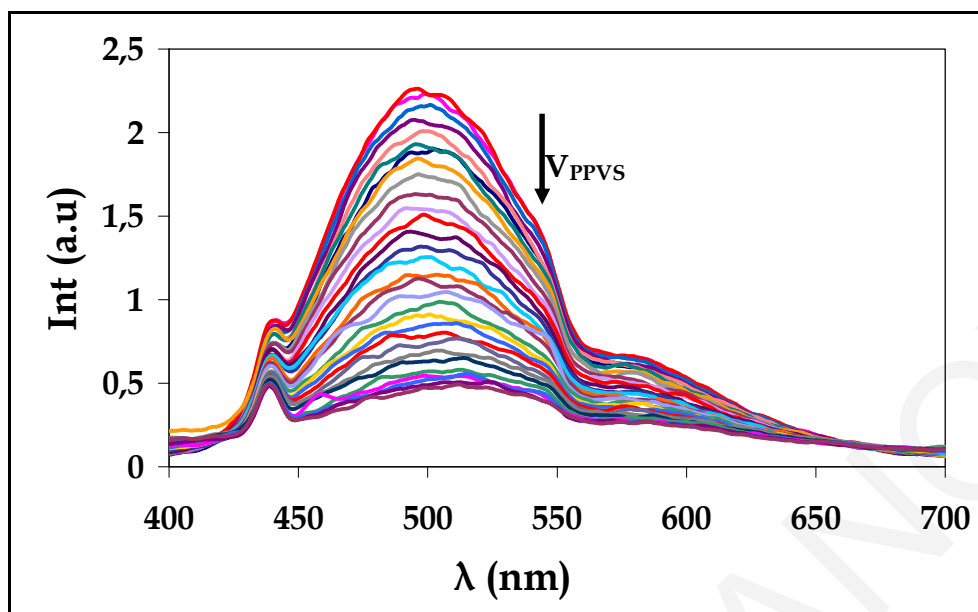


Σχήμα Π1.22: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής TNS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PAH σε pH 6 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS

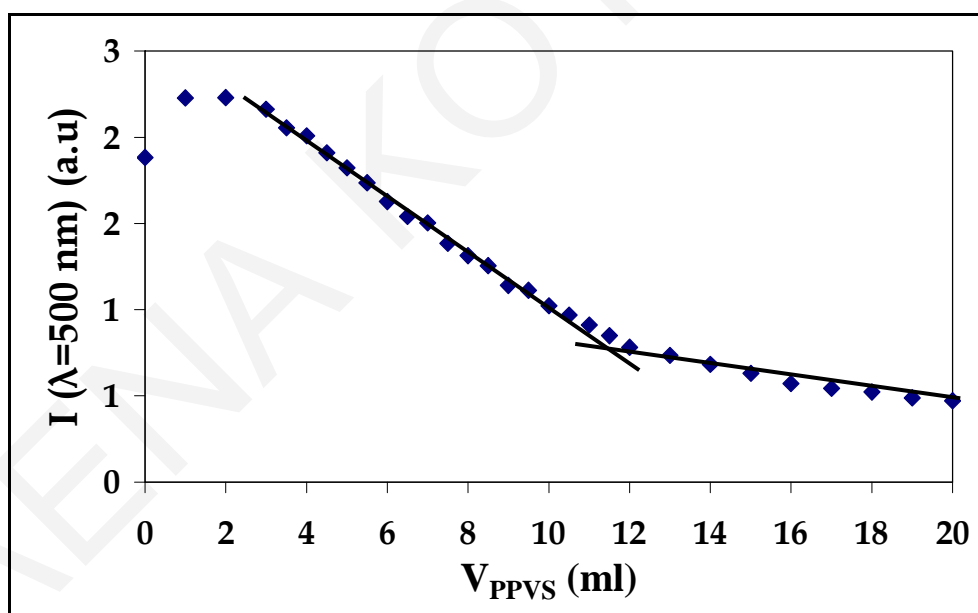


Σχήμα Π1.23: Γράφημα της έντασης στα 456 nm συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PAH σε pH 6

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS



Σχήμα Π1.27: Φάσματα εκπομπής της χρωστικής ANS κατά την τιτλοδότηση διαλύματος του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PEI σε pH 10 με τον ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη PPVS



Σχήμα Π1.28: Γράφημα της έντασης στα 500 nm συναρτήσει του τιτλοδοτούμενου όγκου PPVS σε διάλυμα PEI

Στον Πίνακα Π1.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από αυτές τις τιτλοδοτήσεις. Οι πυκνότητες φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών αποκλίνουν κατά πολύ από τις αναμενόμενες (τουλάχιστο στην περίπτωση του κατιοντικού πολυηλεκτρολύτη PDDA ο οποίος είναι πλήρως φορτισμένος σε όλο το εύρος pH), αλλά



**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ ΤΩΝ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ PbS**

και από τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση του δείκτη *o*-Tb (βλέπε Κεφάλαιο IX). Αυτό μπορεί να οφείλεται κατά κύριο λόγο στο φασματοφωτόμετρο φθορισμού το οποίο ίσως δεν μπορεί να ανιχνεύσει ποσοτικά τις αλλαγές που πραγματοποιούνται στο περιβάλλον του φθορίζοντα ιχνηθέτη κατά την τιτλοδότηση. Γι αυτό το λόγο οι τιτλοδοτήσεις με τη χρήση των ιχνηθετών ANS και TNS και ταυτόχρονη λήψη φασμάτων φθορισμού δεν έχουν αξιοποιηθεί περαιτέρω και ο προσδιορισμός της πυκνότητας φορτίου των κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών έχει γίνει αποκλειστικά με κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση του δείκτη *o*-Tb και ταυτόχρονη λήψη φασμάτων απορρόφησης UV-Vis.

**Πίνακας Π1.1:** Πυκνότητα φορτίου των τριών κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών, όπως αυτή έχει προκύψει από κολλοειδείς τιτλοδοτήσεις με χρήση των χρωστικών ενώσεων ANS και TNS

ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΗΛ.	ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΗΛ.	ΔΕΙΚΤΗΣ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΦΟΡΤΙΟΥ <i>meq.g</i> <sup>-1</sup>	ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΦΟΡΤΙΟΥ <i>meq.g</i> <sup>-1</sup>
PDDA	PPVS	ANS	4.94	6.20
	SPVS	ANS	2.69	
	PPVS	TNS	4.63	
PAH σε pH 6	PPVS	ANS	4.63	10.7
	SPVS	ANS	3.08	
	PPVS	TNS	8.64	
PEI σε pH 10	PPVS	ANS	1.42	-

---

---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

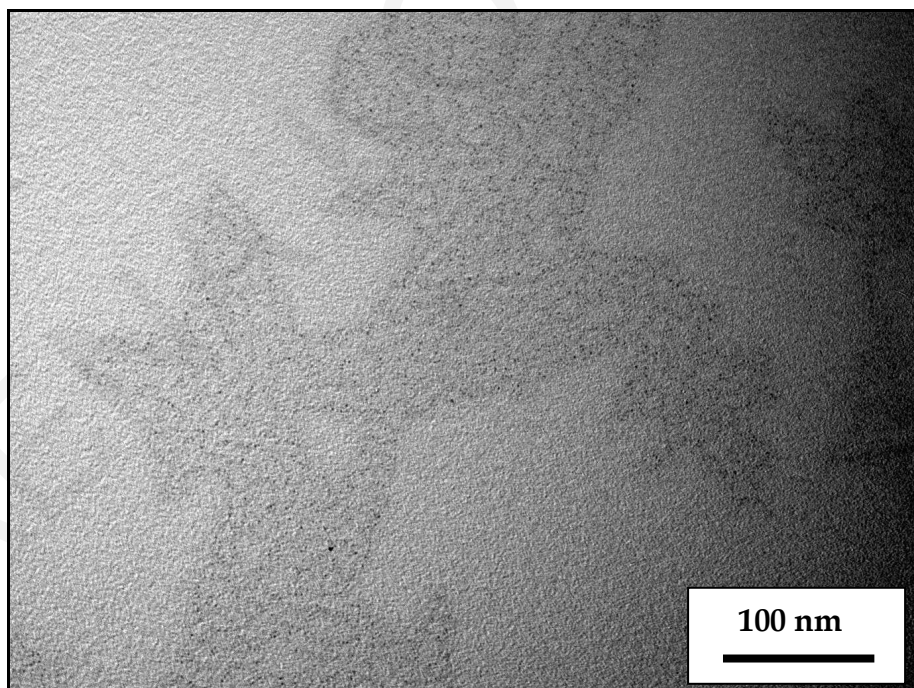
### ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA

### ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ TEM

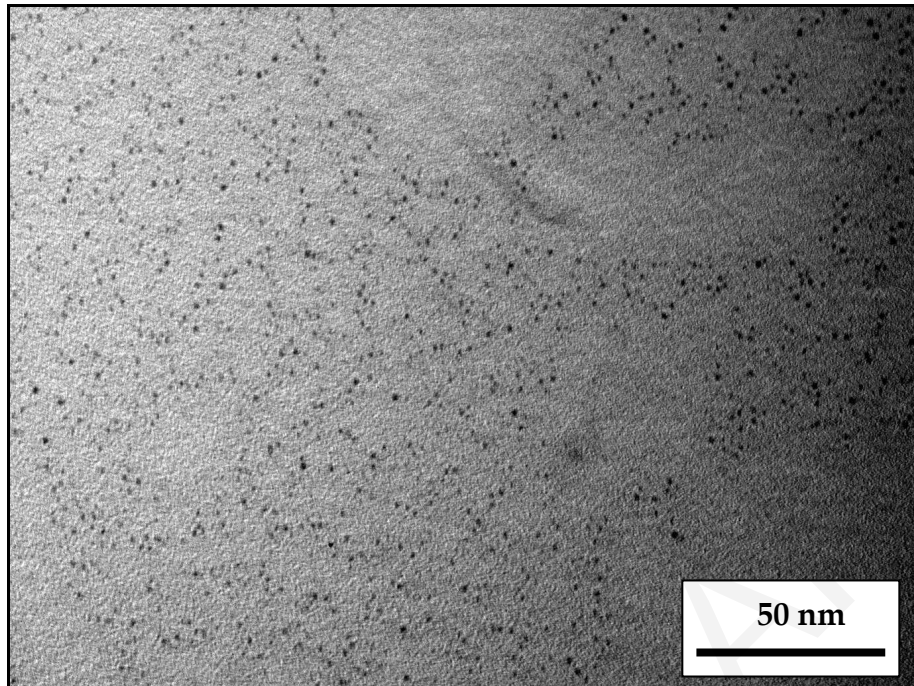
---

---

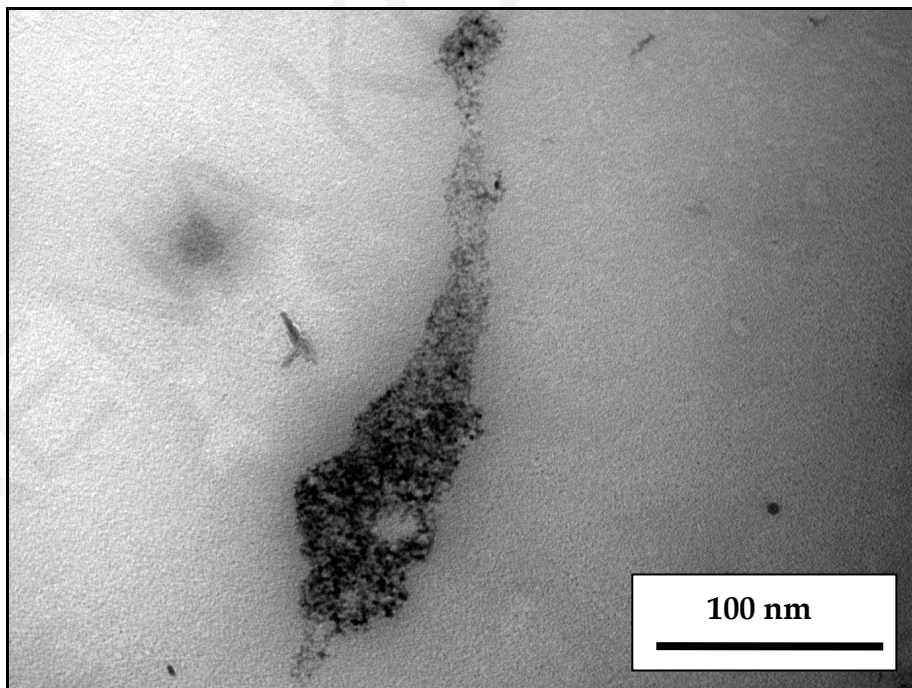
Στο Παράρτημα ΙΙ παρουσιάζονται επιπλέον φωτογραφίες που έχουν ληφθεί από μικροσκόπιο TEM για τα αιωρήματα PbS-DNA.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ TEM

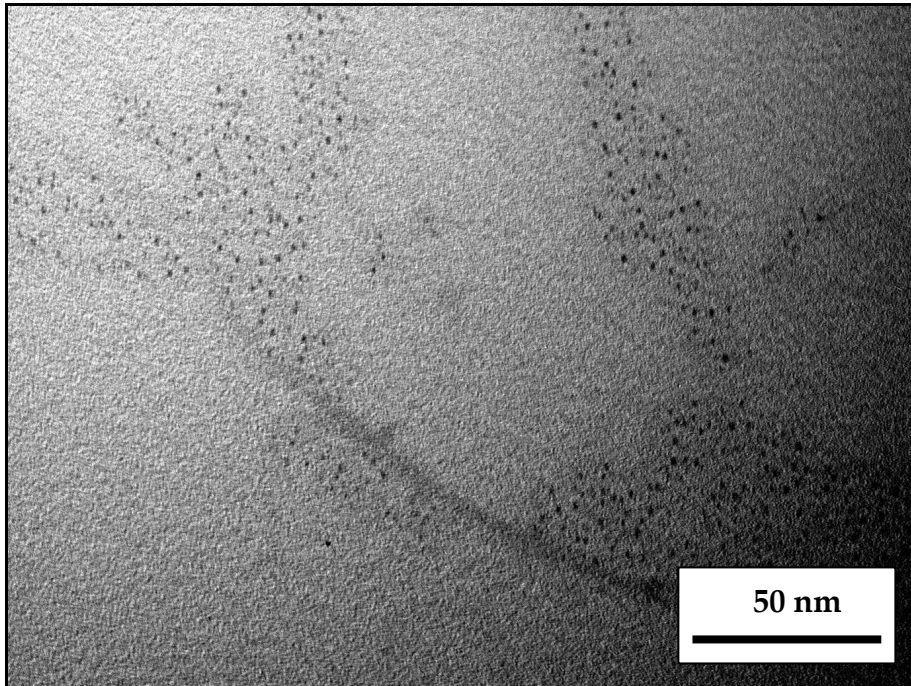


*Σχήμα Π2.1:* Φωτογραφίες TEM για αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.25 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.268 \text{ mg.ml}^{-1}$



*Σχήμα Π2.2:* Φωτογραφία TEM για αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.134 \text{ mg.ml}^{-1}$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ PbS-DNA ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ TEM



*Σχήμα Π2.3:* Φωτογραφία TEM για αιωρήματα PbS που προέκυψαν από αντίδραση των πρόδρομων ιόντων  $Pb^{2+}$  και  $S^{2-}$  με τελικές συγκεντρώσεις 0.5 mM σε διάλυμα DNA συγκέντρωσης  $0.268 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$