



## Layered Double Hydroxide-CdSe Quantum Dot Composites through Colloidal Processing: Effect of Host Matrix-Nanoparticle Interaction on Optical Behavior

*B. R. Venugopal, N. Ravishankar, Christopher R. Perrey, C. Shivakumara, and Michael Rajamathi*

نقاط كمية من هيدروكسيد CdSe ثنائي الطبقة المتكون من خلال العملية الغروانية: تأثير تفاعل جسيمات النانو للمصفوفة المضيفة على السلوك البصري.

إن جسيمات CdSe النانوية 4-nm من الهيدروكسيد ثنائي الطبقة (LDH) أحادي الانتشار تم تحضيرها عن طريق إعادة اصطفاف الطبقات المنتشرة بشكل غرواني والتي تغلف LDH في وجود جسيمات CdSe النانوية في 1-butanol. حيث تظهر المركبات إزاحة نحو الأزرق عند امتصاص CdSe، والتي تزداد بتناقص المحتوى من جسيمات النانو. وقد لوحظ الانزياح للأزرق من خلال تفاعل النقاط الكمية مع طبقات LDH والتي تؤدي إلى تغيير في سطح جسيمات النانو.



## مقدمة Introduction

إن النقاط الكمية (جسيمات نانو لأشباه موصلات) تشغل الجزء الرئيسي من بحث جسيمات النانو الحالي من خلال خصائصها البصرية الفريدة (3-1). عادة فإن حدة الامتصاص لأشباه الموصلات تنزاح نحو الأزرق من خلال تناقص حجم الجسيم (6-4) بسبب تأثير الحجم الكمي. إن ضبط اتساع النطاق للنقاط الكمية هو إحدى أهداف تحضير المواد الجديدة. ويجب أن يضبط اتساع النطاق إما عن طريق تغيير حجم الجسيم (8-4) أو بتغيير سطح الجسيم (9) مثل عيوب السطح فهي تلعب دورا مهما في تغيير اتساع النطاق لأشباه الموصلات النانوية. ووجد أيضا أن التفاعل مع الوسط المحيط يمكنه كذلك أن يؤثر على السلوك البصري لجسيمات النانو لأشباه الموصلات (10).

لقد قامت عدة محاولات لتحضير مركبات نانوية من نقاط كمية ومضيفات غير عضوية. على سبيل، جسيمات CdS النانوية والتي نمت في مسامات من MCM-41 عن طريق إقحام أيونات  $Cd^{+2}$  متبوعة بتفاعل مع  $H_2S$  (11). وقد نمت كذلك النقاط الكمية داخل الطبقات مع الطبقات المضيفة مثل معدن smectites (12-14)، الهيدروتالسيت (15) و  $K_2Ti_4O_9$  (16). إن الحافز وراء تحضير هذه المركبات هو إيجاد تطبيقات لها في عملية التحفيز الضوئي. في معظم الأعمال المطبوعة، في البداية يتم إقحام السابق داخل الطبقات و ثم تتحول إلى جسيمات نانوية عن طريق المعالجة المناسبة. في الطريقة النموذجية لتحضير مركب smectites النانوي فإن طين smectites في البداية يتبادل الأيون مع أيون المعدن المتصل والمادة الصلبة الناتجة تتفاعل مع  $H_2S$  لتكون معدن من جسيمات sulfide النانوية في منطقة الطبقة الداخلية. في نهج معدل نسبيا، فقد أوضح Han و آخرون (14) طريقة مفردة سابقة لبناء مركبات نانوية من CdS/montmorillonite عن طريق إقحام  $Cd[NH_2CSNH_2]2Cl_2$  في المضيف الطيني يتبعه تحليل هيدروحراري. وقد تمت دراسة الخصائص البصرية للمركبات في معظم هذه الحالات، و نسب السلوك البصري الذي تمت ملاحظته إلى تأثير حجم الجسيم على الرغم من عدم وجود ملاحظة مباشرة لحجم الجسيم. ولم تتم دراسة تأثير تفاعل جسيم النانو المضيف في أي عمل موثق على هذه المركبات.

في جميع الطرق الموجودة بما أن النقاط الكمية يتم إنماءها داخل الطبقات ، فربما لا يكون وجود مركبات من جسيمات نانوية بأحجام موحدة ممكنا. إننا لا نستطيع أن نتحكم في إنماء جسيمات النانو حيث أنها تتأثر بعدة عوامل مختلفة مثل عمليات الإقحام، التفاعل بين المصفوفة السابقة



والمضيفة، وتأثير المعالجة السابقة على الشبكة المضيفة. بالإضافة إلى ذلك فإنه في تركيبات مختلفة للمركب الواحد، فإن متوسط حجم الجسيم لا يبقى ثابتا ليساعد على فهم تفاعل المصفوفة الضيفة. إن حجم الجسيمات يتناقص مع تناقص تحميل جسيمات النانو الضيفة في المركب. وبسبب ذلك هنالك حاجة لنهج جديد في تحضير المركبات النانوية والتي تتألف من جسيمات نانوية ومواد صلبة طبقية حيث أن حجم الجسيمات النانوية منتظما في المركب المعطى و يتطابق في جميع التركيبات للمركب الواحد. ويمكن تحضير مثل هذه المركبات خلال العملية الغروانية.

ويمكن للجوامد الطبقية أن تغلف في المذيب بسهولة لتحصل على انتشارات غروانية في الطبقات الأحادية، والطبقات الأحادية المنتشرة يمكن أن تتجمع لتكوّن المادة الصلبة الأصلية. غالبا فإن جميع المجموعات من المواد الصلبة الطبقية يمكن أن تغلف في محاليل مائية وعضوية عن طريق تغيير مناسب في المنطقة الداخلية، وقد تمت جيدا دراسة تغليف طين smectites (17،18)، أكيد الجرافيت (19،20)، معدن الفوسفات (21،22) والهيدروكسيدات ثنائية الطبقة (LDH) (23-26). أننا بصدد دراسة تغليف المواد الصلبة الطبقية في وسط عضوي في أوقات حديثة (26-28)، عن طريق إقحام أيون مناسب محب للمادة العضوية في الطبقة الداخلية في المواد الصلبة الطبقية، إننا نحث تغليف و انتشار الغروي أحادي الطبقة في المحاليل العضوية. ويمكن تجميع الطبقات الأحادية المذابة من خلال إما التبخير، أو تغيير قطبية الوسط. ويمكن لجسيمات النانو المغطاة أن تنتشر في المذيبات العضوية وتترسب بطرق مشابهة. وباستخدام هذا السلوك يمكننا بسهولة بناء مركبات من مواد صلبة طبقية وجسيمات نانوي. وقد أوضحنا في هذا العمل تركيب والسلوك البصري لمركبات نانوية لأشبه الموصلات من LDH عن طريق إعادة اصطفاف الطبقات الأحادية المنتشرة غرويا من LDH في حالة إعادة التشكيل، انتشاء أحادي، تغطية ذوبان جسيمات CdSe النانوية.

## الجزء العملي Experimental Section

**صنع المركب.** أمكن تحضير LDH للمركب  $Mg_2Al(OH)_6NO_3 \cdot 2H_2O$  (LDH-nitrate) باستخدام إجراء قام به Olanrewaju وآخرون (29). فقد تمت إضافة خليط من المحاليل من  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  و  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  بنسب مولية 1:2 قطرة بقطرة إلى 1M من محلول  $NH_4OH$  مع إثارة قوية. بعد الانتهاء من عملية الإضافة فإن الطين الأبيض الناتج يصبح قديما



عند فجأة عند 65 س<sup>0</sup>. الناتج الصلب الذي يتم الحصول عليه يتم غسله ليتخلص من الأيونات باستخدام ماء منزوع الكربون، ثم بالأسيتون ويجفف عند 65 س<sup>0</sup> في هواء الفرن لتثبيت الوزن.

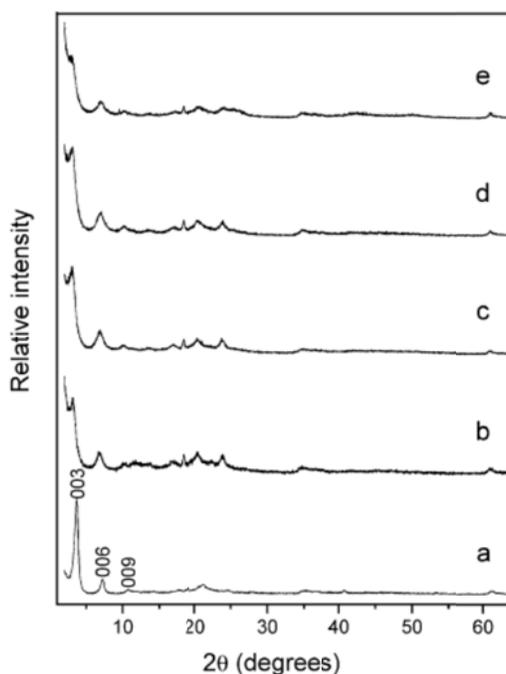
وللحصول على دوديسيل السلفيت (DS)، على السطح فإن LDH المقحمة تشير إلى أن LDH-DS هنا، 3.32 mmol (جم) من نيتريت LDH تمت إثارته مع 18.92 mmol (5.5جم) من دودوسيل صوديوم السلفيت (SDS) مذابا في 35mL من الماء منزوع الكربون لمدة 8 أيام في إناء محكم الإغلاق. و تم غسل الناتج الذي حصل عليه بكميات وفيرة من الماء منزوع الكربون متبوعا بعد ذلك بالأسيتون و تجفيفه بعد ذلك عند 65 س<sup>0</sup> في هواء الفرن لتثبيت الوزن.

وقد تم تحضير Dodecanethiol المغطية 4-nm من انتشار أحادي لجسيمات CdSe النانوية كما وصفت بواسطة Gautam وآخرين (30). وتم أخذ كميات من 1.36 جم من ستريت الكاديوم، 0.158 جم من مسحوق السينيلاينيوم، 0.2 جم من تيتراالين و 0.1 جم من dodecanethiol في 50mL من التولين في مضخة من Teflon gasketed stainless steel (~ 70% مملوءة). هذه المضخة وضعت عند 250 س<sup>0</sup> وتم تبريدها بعد ذلك لتصل لدرجة حرارة الغرفة. المحلول الأحمر الشفاف الذي تم الحصول عليه تمت معالجته بإضافة 2-بروبانول لترسيب جسيمات CdSe النانوية. هذه الإجراء تمت إعادته أربع مرات للحصول على جسيمات نانوية متشابهة في الحجم.

وتم توزيع جسيمات CdSe النانوية في 1-بيوتانول بواسطة الموجات فوق صوتية عند 70 س<sup>0</sup> لمدة ساعتين. وبطريقة مماثلة فإن LDH-DS قد تم تغليفها و توزيعها في 1-بيوتانول تحت ظروف مشابهة. كلا المادتين الغروانيتين تم مزجها بنسب مختلفة ومعالجتهما بالموجات فوق صوتية لمدة أربع ساعات إضافية. والمركبات التي نتجت عند تبخير المحلول عند ~ 100 س<sup>0</sup> قد تم غسلها بشكل متكرر بالأسيتون وتجفيفها في هواء الفرن عند 65 س<sup>0</sup> لتثبيت الوزن. وقد كانت نسب الكتل  $m_{CdSe}/m_{LDH}$  في المركبات 1:100، 3.5:100، 5:100، 10:100 و 25:100.

ولدراسة تأثير المعالجة باستخدام كل من درجة الحرارة العالية و الموجات فوق صوتية خلال تحضير المركب على جسيمات CdSe النانوية، فقد تم اخذ عينة من جسيمات النانو التي عولجت بالموجات فوق صوتية في 1-بيوتانول لمدة ثلاث ساعات، و المادة الغروانية الناتجة تم تبخيرها عند 100 س<sup>0</sup> والناتج من معالجة جسيم CdSe النانوي بالحرارة تمت مقارنته مع CdSe الذي تم تحضيره.

**خصائص.** إن نماذج حيود المسحوق بواسطة أشعة اكس (pXRD) للمواد قد تم تسجيلها بواسطة جهاز قياس الحيود Philips X'Pert Pro diffractometer المزود بجرافيت أحادي اللون بشكل ثانوي. وقد استخدم إشعاع  $\text{Cu K}\alpha$  عند  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . وجمعت البيانات بمعدل  $2^\circ$  في الدقيقة عند  $2\theta$  منفي المدى  $2-65^\circ$ . وتم الحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء من مطياف Nicolet Model Impact 400D FTIR عند تحليل  $4\text{cm}^{-1}$ . وتم صنع عينة من الكريات عن طريق ضغط خليط من العينة و KBr بالنسب المطلوبة. ومشاهدات مجهر انتقال الالكترون (TEM) تم تنفيذها باستخدام جهاز JEOL 200CX مضبوطا عند  $16\text{eV}$ . أما دراسات المجهر الالكتروني عالي التحليل (HREM) تم تنفيذها باستخدام الميكروسكوب الالكتروني TECNAI F30 المضبوط عند  $300\text{KV}$ . وتم تسجيل نتائج UV بالنسبة لطيف الامتصاص لعينات المسحوق في حالة الانعكاس باستخدام مطياف Perkin-Elmer Lambda . 35



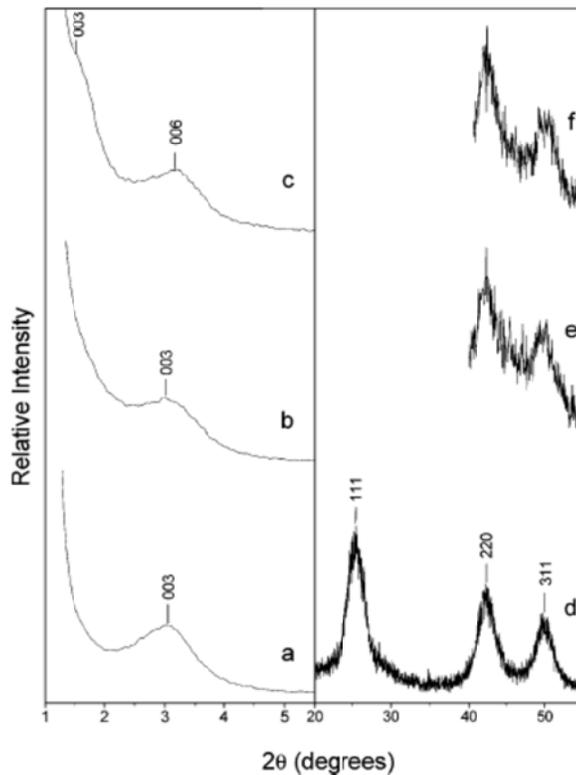
شكل (1) (a) يوضح نماذج حيود المسحوق لأشعة اكس للمركب LDH-DS (b) مركبات LDH-CdSe من التركيبة  $m_{\text{CdSe}}/m_{\text{LDH}} = 1:100$  (c) 3.5:100 (d) 5:100 و (e) 10:100



## النتائج والمناقشة Results and Discussion

في الشكل (1)، قمنا بمقارنة نماذج pXRD للمركبات مع تلك في المصفوفة LDH-Ds. وكانت القمة الأولى عند المسافة  $d$  تساوي  $23.9A^0$  من LDH-Ds (شكل 1a) تشير إلى أن سلسلة الألكيل من Ds تقع تقريبا موازية لمحور  $c$  مع سلاسل الألكيل للطبقات المجاورة المخترقة لبعضها البعض. والمسافة الأساسية للمركب LDH تعتمد على محتوى جسيم النانو في المركب. وتزداد من  $23.9$  لتصل إلى  $27.6A^0$  للمركب 1:100 (شكل 1b) وتصل للقيمة  $30.1A^0$  للمركب 10:100 (شكل 1e). والحقيقة أن الزيادة في المسافة بين الطبقات الداخلية التي تعتمد على المحتوى لجسيم النانو تشير إلى أن تمدد الطبقة الداخلية الذي تمت ملاحظته لم يحدث إقحام جزئيات المذيب. في جميع المركبات فإن الانعكاسات 001 تتسع تماما. على سبيل المثال، في عرض كامل لنصف الحد الأقصى (fwhm) من الانعكاس 006 من LDH-DS الأصلية هو  $0.58^0$ ، بينما يزداد ليصل  $0.85^0$  في المركب 1:100 ويزداد بإطراد عند تحميل جسيم النانو ليصل إلى قيمة  $1.10^0$  للمركب 10:100. وهذا يشير إلى أن جسيمات النانو تم إقحامها جزئيا في المواد الصلبة الطبقيّة. و فقط يتوقع إقحاما جزئيا، حيث أن محتوى جسيمات النانو في المركبات غير كاف لإقحام شامل. الإقحام الجزئي يمكن أن يؤدي إلى تركيب يشبه التركيب الطبقي (31) مع أن التباعد الأساسي يجري على المتوسط المرجح لمسافات من مناطق الإقحام و مناطق عدم الإقحام. إن إمكانية وجود خليط فيزيائي من LDH-DS المتبلورة وجسيمات CdSe النانوية ربما يتم استبعاده من الملاحظة وذلك لن البعد الأساسي وتوسع القمة من الانعكاس 001 للمركبات يزداد بزيادة تحميل جسيمات النانو في المركب. إذا كانت المركبات عبارة عن مخاليط فيزيائية فقط، فإن البعد الأساسي يجب أن يبقى  $23.9A^0$  في المركبات ولا يجب أن تتسع الانعكاسات 001 نهائيا أو أن تتسع لنفس التزايد في كل المركبات.

ولتأكيد أن جسيمات النانو قد أدرجت بالفعل في منطقة الطبقة الداخلية من المضيف، قمنا بتحضير مركب بجسيمات نانوية فائضة. في الشكل (2) قمنا بمقارنة زاوية XRD المنخفضة للمركبات المركبات ذات التحميلات المنخفضة من جسيمات النانو (أجزاء a و b من شكل 2) تظهر انعكاساتها الأولى عند حوالي  $3^0$  وهي تشبه LDH-Ds الأصلية (شكل 1a)، والمركب  $m_{CdSe}/m_{LDH} = 25:100$  (شكل 2c) يعطي انعكاساته الأولى عند  $2\theta = 1.6^0$  الموافقة مع البعد الأساسي من  $\sim 56A^0$  من خلال إقحام كلي للجسيمات النانوية في منطقة الطبقة الداخلية من خلال إقحام كلي للجسيمات النانوية في منطقة الطبقة الداخلية.



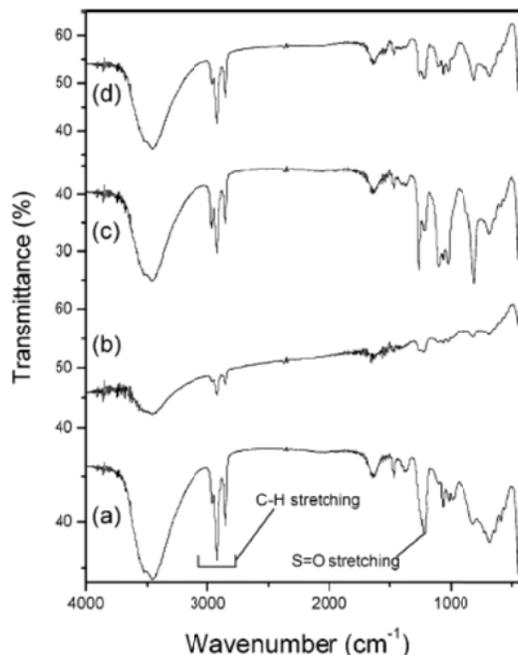
شكل (2) الشكل على اليسار يوضح زاوية منخفضة من نماذج الحيود لأشعة اكس للمركبات LDH-CdSe عند التركيبة  $m_{CdSe}/m_{LDH} = 5:100$ ، (a) و  $10:100$  (b) و  $25:100$  (c). الشكل على اليمين مقارنة بين نموذج حيود أشعة اكس لجسيمات CdSe النانوية الحرة (d) مع مناطق لها صلة بنماذج الحيود للمركبات عند التركيبة  $m_{CdSe}/m_{LDH} = 10:100$  (e) و  $25:100$  (f).

إن نموذج pXRD من dodecanethiol المغطية لجسيمات CdSe النانوية (شكل 2d) مشابهة لتلك التي وضعت بواسطة Gautam وآخرين (30)، ويشير تركيب مكعب من بلند الزنك للجسيمات كما رآها هؤلاء الكتّاب من خلال الدراسات المشابهة إلى منطقة صغيرة من نماذج XRD للمركبات موجودة في الأجزاء e و f من الشكل 2 والتي توضح قمتين عند الانعكاسات (220) و (311) من جسيمات CdSe النانوية. وتوضح طبيعة هذه الانعكاسات في المركب تبقى مماثلة تقريبا لتلك في جسيمات النانو الحرة أن جسيمات النانو لها نفس التركيب، الحجم والشكل في المركبات.

إن طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات يمكن مقارنتها مع تلك من مضيف LDH-Ds وجسيمات CdSe النانوية في شكل (3). في المضيف LDH-Ds، Ds وحدها هي أيونات الطبقة الداخلية حيث تعزز في غياب قمة امتصاص النيتريت حول  $1381\text{ cm}^{-1}$  أو قيمة

امتصاص الكربون حول  $1364\text{ cm}^{-1}$  في طيف IR (شكل 3a). وفي الشكل 3a يوجد امتصاص حاد و واسع حول  $1180\text{ cm}^{-1}$  يتوافق مع اهتزاز متمد من SdO من مجموعات السلفيت من Ds. امتصاصات قوية عند  $2857$ ،  $2930$  و  $2960\text{ cm}^{-1}$  يمكن ان ننسبه إلى اهتزازات C-H المتمددة من سلاسل الالكيل من DS، والتي تشير طبيعتها إلى أن سلاسل الالكيل ترفع وتتحول انتقاليا (32،33).

إن وجود عامل dodecanethiol المغطي في جسيم CdSe النانوي يمكن تعزيره في وجود اهتزازات C-H المتمددة حول  $2860$ ،  $2930$  و  $2960\text{ cm}^{-1}$  (شكل 3b). هنا مرة أخرى ترفع سلاسل الألكيل وتنتقل متحولة (30). إن طيف الأشعة تحت الحمراء من المركب 1:100 (شكل 3c) يوضح خصائص لكل من المضيف LDH-DS وجسيمات CdSe النانوية. علاوة على ذلك، فإن الامتصاصات في التمدد C-H يتم تعديلها بشكل بسيط من حيث الشدة مشيرا إلى أن تغيرات متحولة تصدر من تفاعل سلاسل الالكيل لجزيئات عامل التغطية مع سلاسل الالكيل من الأيونات السطحية للطبقات الداخلية. إن طيف الأشعة تحت الحمراء IR من المركب 25:100 (شكل 3d) يوضح خصائص مشابهة للمركب 1:100 مع اختلاف في الشدة التي تنتج من انخفاض تحميل المصفوفة المضيفة.

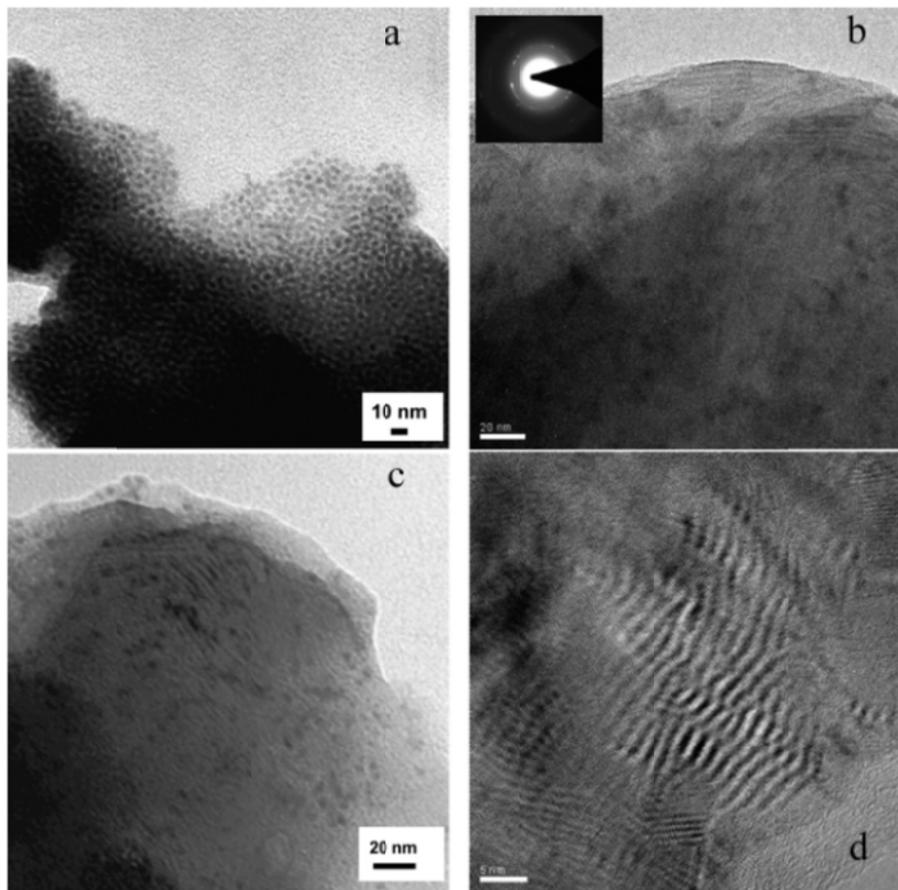


شكل (3) (a) طيف IR من LDH-DS، (b) من جسيمات CdSe النانوية، (c) من مركبات LDH-CdSe عند التركيبة  $m_{\text{CdSe}}/m_{\text{LDH}} = 1:100$  و (d) عند 25:100.

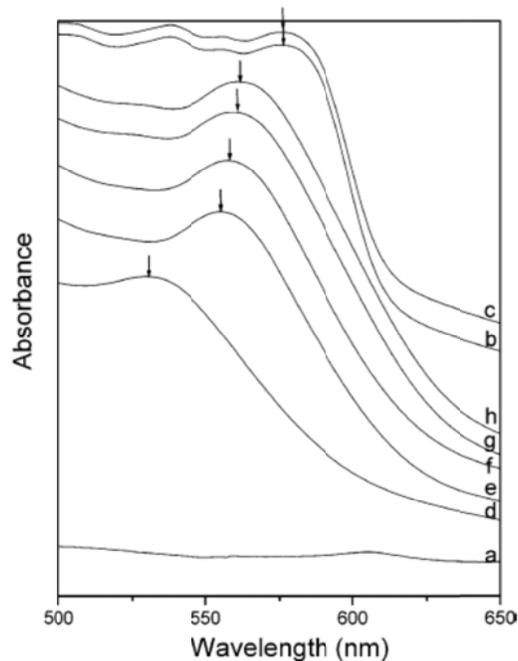


إن صورة TEM لجسيمات CdSe الموضحة في الشكل 4a تشير إلى أن العينة تم صنعها من جسيمات كروية منتظمة 4-nm. إن صور TEM المنخفضة التكبير لكلا المركبين ( 5:100 و10:100) الموضحة في الجزأين b و c من الشكل 4. المناطق المعتمدة تشير إلى وجود الجسيمات . أما التدرج في اللون الداكن ناتج من خلال سمك الكتلة الأكثر في هذه المناطق حيث متوسط العدد الذري للجسيم النانوي أعلى من ذلك للمصفوفة. وتشير الصورة كذلك إلى أن الجسيمات تتوزع بانتظام في المركب. الشكل المدرج في الشكل 4b يوضح نموذج حيود المنطقة المجددة موضحة حلقات (220) و(311) من مرحلة CdSe المكعبة الشكل. الشكل 4d عبارة عن صورة ذات تكبير أعلى للمركب 5:100 ويعطي مجموعة أكبر من الهوامش على طول مع مجموعة أخرى من هوامش ضمنية من جسيمات النانو والتي تتوزع خلال المركب الكامل. في الجزء الأكبر، الهوامش الأكبر توضح مسافات مختلفة من 1.4-1.6 nm والتي يمكن أن ننسبها إلى طبقات LDH-DS حيث لها مسافات بين المستويات عند 2.39 nm في الحالة الغير مقحمة والتي يجب أن تكون بشكل أكبر في حالة الاقحام. وبالتالي، افترضنا أن تكون هذه الهوامش هي هوامش Moire الناتجة من تفاعل البلورات المقحمة والغير مقحمة من LDH أو تفاعل LDH المتبلورة مع الغير متبلورة. الهوامش الضمنية الأدق والتي تكون تقريبا 0.35 nm هي من خلال جسيمات النانو. المدى المتوسط للمجموعة الجزئية للهوامش الضمنية الأدق لها الترتيب 4nm، والتي تتفق مع حجم الجسيم من جسيمات CdSe النانوية الحرة. هذا يؤكد أن حجم الجسيم لجسيمات النانو يبقى غير مؤثرا في المركب.

في الشكل (5) نلاحظ أن الأشعة فوق بنفسجية UV بالنسبة لطيف الامتصاص من المضيف LDH-DS، جسيمات CdSe النانوية، جسيمات المضيف الصلب من CdSe (شكل 5a) ليس لها امتصاص في المنطقة المدروسة. جسيمات CdSe النانوية (شكل 5b) توضح وجود امتصاص عال عند 576 nm مع اتساع نطاق الطاقة (Eg) قد تم حسابه ليكون 2.071eV. ووجد أن ميل حدة النطاق عال نوعا ما، مما يشير إلى توزيع أحادي. المركبات (الأجزاء h-d في الشكل 5) تعرض إزاحة نحو الأزرق عند الحد الأقصى للاستيعاب واتساع النطاق لجسيمات CdSe. إن مدى الإزاحة يزداد بتناقص محتوى جسيمات النانو في المركب كما هو



شكل (4) (a) صورة منخفضة التحليل توضح جسيمات CdSe النانوية عند الترتيب 4nm، (b) صورة مجال أوضح من 5:100، و(c) المركبات توضح توزيع منتظم من الجسيمات في المصفوفة. الشكل المدرج في (b) يوضح نموذج حيود من المركب ويعرض حلقات 220 و311 من المرحلة المكعبة CdSe. (d) صورة عالية التحليل للمركب توضح هوامش Moire.



شكل (5) UV بالنسبة لطيف الامتصاص لـLDH-DS (a)، جسيمات نانو حرة من CdSe (b)، جسيمات CdSe نانوية معالجة بالحرارة (c) على طول مع المركبات من التركيبة  $m_{CdSe}/m_{LDH} = 1:100$  (d)،  $3.5:100$  (f)،  $10:100$  (g) و  $25:100$  (h). الأسهم تشير إلى الحد الأقصى للاستيعاب .

وضح في جدول (1). حيث أن الحد الأقصى للاستيعاب لجسيمات CdSe النانوية الحرة هو 576nm، ويتناقص ليصل إلى 562 في المركب 25:100 حيث يتناقص تحميل CdSe، فإن الحد الأقصى للاستيعاب يتناقص بإطراد ليصل للقيمة 531nm في المركب 1:100 إن اتساع النطاق للجسيمات في المركبات كذلك يعطي نفس الاتجاه. عندما يكون  $2.071\text{eV}$  لجسيمات CdSe النانوية الحرة، يتزايد ليصل  $2.0177\text{eV}$  في المركب 1:100.



جدول (1) الحد الأقصى للامتصاص  $E_g$  من جسيمات CdSe النانوية مقارنة مع تلك المركبات.

sample	absorption maxima (nm)	$E_g$ (eV)
free CdSe nanoparticles	576	2.071
heat-treated CdSe nanoparticles	576	2.071
25:100 composite	562	2.072
10:100 composite	561	2.074
5:100 composite	558	2.090
3.5:100 composite	555	2.102
1:100 composite	531	2.177

ويمكن تفسير السلوك البصري للمركب كالاتي. الحد الأقصى للاستيعاب و  $E_g$  لجسيمات النانو يمكن أن يتغير بتغير حجم الجسيم، بتغير سطح الجسيمات، أو بعدم تجميع بسيط. وهناك جدل بأن الحجم و الشكل للجسيمات يمكن أن يتأثر بالعمليات مثل الأكسدة من خلال المعالجة بالموجات فوق صوتية والتسخين خلال تحضير المركبات. علاوة على ذلك، فإن جسيمات النانو الحرة والتي تعرضت لظروف مماثلة لتلك التي وظفت خلال تحضير المركب 3h من الموجات فوق صوتية والتبخير عند 100 س<sup>0</sup> (معالجة جسيمات CdSe النانوية بالحرارة شكل 5). ويبدأ سلوك بصري يطابق ذلك لجسيمات CdSe (شكل 5b) يشير إلى أن جسيمات CdSe لا تتغير من حيث الحجم، الشكل والتوزيع خلال تجارب تحضير المركب. بالإضافة إلى ذلك، في صور TEM للمركبات (شكل 4)، فمن الواضح أن حجم الجسيم في جسيمات CdSe النانوية في المركبات هو نفسه كما في الجسيمات الحرة. إن عملية تجميع جسيمات النانو لأشبه الموصلات ينتج من عدم التمرکز في حالات الطاقة، وهذا يفقد عندما تخفف العينة في المصفوفة. بالتالي: dilution/deaggregation في حد ذاته يمكن أن يحدث تغييرات في السلوك البصري. علاوة على ذلك فمن التقارير الفعالة على مركبات جسيمات النانو المتبلمرة، نرى أن تأثير deaggregation على الحد الأقصى للاستيعاب غير واضح كما لوحظ هنا. وأوضح Artemyev وآخرون أن الحد الأقصى للاستيعاب يزاح ناحية الأزرق بنحو 4nm- عند تخفيف العينة بشكل كبير في المصفوفة المتبلمرة، حيث أننا نلاحظ إزاحة أكبر نحو الأزرق، تصل إلى 45nm. بالتالي نستنتج أنه يمكن تواجد مركب صغير جدا من الإزاحة نحو الأزرق للحد الأقصى للاستيعاب من تأثير التخفيف، التوزيع الأساسي للإزاحة التي لوحظت يأتي من تفاعل طبقة جسيم النانو المضيف. في جميع المركبات، فإن بداية امتصاص تنتشر بشكل أكبر عند الميول الأقل مقارنة بجسيمات النانو الحرة. هذه الخاصية شائعة في أنظمة التخفيف والتي يمكن ملاحظتها في المركبات المخففة المشابهة لجسيمات CdSe في مصفوفة البوليمر (34).



إننا نعزو الإزاحة نحو الأزرق التي لاحظناها للحد الأقصى للاستيعاب في مركبات LDH النانوية إلى تعديل السطح للجسيمات متأثرة بكثافة الحالات الغير منتظمة للنقاط الكمية الناتجة من العيوب السطحية. بدءا بجسيمات CdSe فإن زيادة في  $E_g$  من  $2.071 \text{ eV}$  مقارنة ب ( $E_g$ ) لـ CdSe الفعلية  $= 1.84 \text{ eV}$ . كما تم توقعه للجسيمات الصغيرة. إن جزيئات thiol المغطاة لا تبدو أنها تقلل عيوب السطح بشكل كبير حيث أن  $E_g$  التي لوحظت منخفضة نوعا ما مقارنة مع ما تم تقريره لجسيمات 4-nm CdSe بالآخرين (35). علاوة على ذلك فإن طبقات المصفوفة تظهر لتتفاعل بقوة مع جسيمات النانو مما يؤدي إلى تغليف عيوب السطح، والتي تقلل كثافة الحالات الغير منتظمة. وهذا يؤدي إلى إزاحة نحو الأزرق من  $E_g$  حيث الحد الأقصى للاستيعاب في المركبات. هذا التفاعل بين المضيف LDH-DS وجسيمات النانو يتزايد بالتناقص في تحميل في جسيم النانو في المركب. هذا يسمح لنا أن ننسق اتساع النطاق والحد الأقصى للاستيعاب لجسيمات CdSe النانوية. إن حقيقة أن السلوك البصري لجسيمات النانو يتأثر في مركبات المواد الصلبة الطباقية النانوية حتى عندما يبقى حجم الجسيم ثابتا يشير إلى أن التأثيرات التي لوحظت مبكرا في مركبات مشابهة (10-12) يمكن أن تكون من خلال اتحاد تأثير حجم الجسيم مع تفاعلات المصفوفة المضيفة.

## الاستنتاج Conclusions

بدءا من إنتاج جسيمات نانوية أحادية الانتشار والمواد الصلبة الطباقية المغلفة يمكننا أن نحصل خلال العملية الغروانية على مركبات جسيمات LDH النانوية حيث أن حجم الجسيمات يبقى نوعيا، ويمكن أن يتم اعتماده لتحضير أي مركب من المواد الصلبة الطباقية النانوية. وتعطي هذه المركبات سلوكا بصريا مختلفا حتى من خلال أن حجم جسيمات النانو يبقى ثابتا. بالتالي فإن التغييرات التي لوحظت في السلوك البصري تم نسبتها إلى تفاعل جسيمات النانو المضيفة الطباقية، والتي تقلل كثافة الحالات الغير منتظمة خلال سطح التحميل. يمكننا أن ننسق الحد الأقصى للاستيعاب على المدى 45nm بتغيير تركيب المركبات.

تمت الترجمة بالمركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

7-2-2011