

تأثير نوع المذيبات و تركيز الأنابيب النانوية في الخصائص الضوئية لبلورات CdSe النانوية

الدكتور أوس السلمان*

(تاريخ الإيداع 4 / 5 / 2014. قُبل للنشر في 20 / 8 / 2014)

□ ملخص □

تم في هذا العمل تحضير بلورات سيلانيد الكاديوم النانومترية (CdSe NCs) المتألقة ضوئياً بطريقة كيميائية ضمن محاليلها الغروية وعلى شكل أنابيب نانوية CdSe nanorod crystals (NRs) كقالب نانوي بينما غطي سطح بلورة CdSe بوساطة جزيئات عضوية (organic capping agent) مثل (Olic acide (OA)). حددنا قياس حجم الجسم النانوي بطريقتين: مباشرة من صورة المجهر الإلكتروني، أما الطريقة الثانية فقمنا بهذا الحساب من مقارنة أطراف الامتصاص لعيناتنا المحضرة محلياً مع الأدبيات العلمية المتعلقة بتحضير البلورات النانوية وقياسها. الطريقتان أعطتنا قياساً متطابقاً بتقريب مقبول. قمنا بدراسة الخواص الضوئية و شدة الإصدار لهذه العينات ضمن مذيبات متنوعة القطبية الكهربائية (الكلورفورم والتولوين) وبتراكيز مختلفة. تم أيضاً قياس شدة التألق الناتج عن جزيئات CdSe NRs بالإضافة لطاقة قمة طيف الإصدار عند تراكيز مختلفة انتقائية متناقصة متسلسلة. لاحظنا تناقصاً لشدة التألق وازدياحاً لقمة طيف التألق نحو الطاقات الأعلى عند تناقص تركيز هذه البلورات. بين تحليل النتائج التجريبية أن الخواص الضوئية ترتبط مباشرة بقطبية المذيب، تأثير السطوح للمواد النانوية، تناقص عدد جزيئات CdSe النانوية عند إنقاص التركيز، وأخيراً إلى التأثير الكومي المتعلق بقياس العينة.

الكلمات المفتاحية: الأنابيب النانوية CdSe، الجزيئات النانومترية الأبعاد، الخواص الضوئية، الامتصاص، الإصدار.

تم إجراء القياسات في معهد الأطياف الفائقة السرعة في المدرسة العليا التقنية (LSU- EPFL) لوزان- سويسرا
في عام 2013

*مدرس - كلية الهندسة والميكانيكية والكهربائية - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

Influence of the Type of Solvent and the Nanorods Concentration on the Optical Properties of CdSe Nanoparticles

Dr. Awos Alsalman*

(Received 4 / 5 / 2014. Accepted 20 / 8 / 2014)

□ ABSTRACT □

Monodispersed CdSe Nanorods nanoparticles with sufficient luminescence intensity have been prepared by chemical method in solution phase. CdSe as a core covered by Olic acide as an organic capping agent. The nanodots size obtained by two methods: directly from high resolution transmission electron microscopy (TEM) and using absorption peaks comparison with literature, the two methods are in good agreement. The optical properties and the luminescence intensity as a function of CdSe NRs concentration and the type of solvent (Chloroform and Toluene) have been investigated. The intensity of photoluminescence peak decreases and the peak shifts toward the blue energy side as the concentration reduced. The results show the relation between the polarity, the effect of surface, concentration, and the quantum effect on the optical properties.

Keywords: CdSe Nanorods, Nanoparticles, Optical properties. Absorption, Photoluminescence, concentration.

*Assistant Professor, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, University of Damascus, Damascus, Syria.

مقدمة:

تبدو أهمية الجزيئات النانوية من خلال تطبيقاتها المختلفة والتي شملت مجالات متنوعة ضمن حياتنا اليومية، فهي حالياً جزء مهم من التطبيقات الهندسية والطبية والزراعية والبيولوجية [1]. إن الدخول الى هذه التطبيقات يتعلق مباشرة بدراسة وفهم الخواص الأساسية الضوئية والفيزيائية لها. وقد أثبتت الدراسات النظرية تعلق هذه الخواص بشكل مباشر مع قياس الجزيئة النانوية وشكلها الهندسي [1,2] والقدرة على إعادة تشكيلها ضمن قواعد منهجية قابلة للتكرار التصنيعي المتحكم به. تم تحضير الجزيئات النانوية بقياسات وأشكال مختلفة خلال السنوات الماضية [1,6]، فتم تحضير النقط الكمومية الكروية (Dots) و الأنابيب النانوية (Nano Rods) , متعددة الأذرع (Tetra pods).

يأتي عملنا هذا ضمن التوصيف الأساسي لخواص هذه البلورات ضمن محاليلها المختلفة وتأثير شكل هذه العينات وحجمها في الخواص الضوئية وترابطه مع إمكانية التحكم بهذه الخواص ضمن مجال واسع من الطاقات الإصدارية والامتصاصية والثبات الكيميائي الذي يجعلها مجدية للتصنيع الهندسي وكافة التطبيقات المتنوعة [3,4]. تم اختيار بلورات سيلانيد الكاديوم النانوية (CdSe NCs (Cadmium Selenide Nano crystals) بشكلها الكيميائي المميز كقلب من ال CdSe والمحاط سطحياً بسلاسل من الأوليك أسيد (OA (Olic Acide) . تعدّ هذه البلورات مواد عالية الفعالية الكمومية وثابتة ضد الأكسدة الضوئية مما جعلها مادة أساسية ضمن البحث العلمي الأساسي والتطبيق التقني التصنيعي التطويري الهندسي فنجدها كمادة فعالة في الديدوات الضوئية LED [3,4]، في الليزر [3,4,5] ، في المؤشرات الليزرية [3,4]، وأخيراً في الخلايا الشمسية [5,6].

إن دراسة الخواص الضوئية وحركية جزيئات CdSe النانوية يمثل الأساس التقني المهم ومؤشر واضح لجودة وثبات هذه المواد ضمن محاليلها، أما دراسة المحاليل التي تضمها فيمنثل فهماً لتفاعل هذه المواد مع محيطها وقدرة هذا المحيط على التحكم بالخواص الضوئية وكننتيجة للفهم العميق لها يمكن استخدامها بشكل تقني قابل لوضعها ضمن قوالب هندسية قابلة للتسويق والاستخدام اليومي ضمن حياتنا اليومية. أخيراً إن تأثير شكل العينات وتفاعلها مع المحاليل المذابة فيها وترابطهما مع تركيز هذه المواد هو موضوع غير مطروق ضمن الأدبيات العلمية سابقاً.

ركزنا في عملنا هذا على تأثير شكل جزيئة CdSe الأنبوبية الشكل (CdSe NRs) المحضرة كيميائياً في الخواص الضوئية (الامتصاص والإصدار) وذلك ضمن محاليلها الغروية. كما بيّنا أيضاً تأثير تركيز هذه الجزيئات ونوع المذيب على الخواص السابقة والذي يظهر تأثيره عبر انزياح قمة الإصدار والتناقص المضطرد لعدد الفوتونات التالقية الصادرة تجريبياً. قمنا بتحليل النتائج ومحاولة إيجاد تفسير علمي لها ومناقشة سبب هذا الانزياح الطاقوي لأطياف التألّق.

أهمية البحث و أهدافه:

تعود أهمية هذا البحث كما أشرنا إلى تنوع وتزايد تطبيقات الجزيئات النانوية وأهمية أثر شكل وقياس هذه الجزيئات من خواصها الضوئية وبالتالي ضمن تطبيقاتها الهندسية بشكل عام، يظهر أثر القياس مباشرة في تغير أطوال وطاقات الإصدار والامتصاص التي نميزها ، تغير في اللون الصادر والذي يقع ضمن أهمية التطبيقات كمنابع ضوئية ليزرية أو بسيطة نستطيع التحكم بها. أتى اختيارنا لجزيئات سيلانيد الكاديوم CdSe بشكل خاص كونها تملك فجوة

طاقة صغيرة نسبياً (1.8 eV) مما يجعلها مادة فعالة للتطبيقات الضوئية [5,6] والليزر خصوصاً، والتي دخلت حياتنا اليومية بشكل مؤثر. يعدّ شكل الجزيئة الهندسي أحد متغيرات الحالة التي يتوجب دراسة تأثيرها للوصول للفهم الكامل ووصف لمتغيرات الحالة الفيزيائية و الكيميائية وهو أيضاً أحد أهداف هذا البحث.

يقدم هذا البحث دراسة أطياف الامتصاص والإصدار اللذين يقدّمان تصويراً واضحاً للسويّات الطاقية الإلكترونية لبلورات CdSe النانوية والذي يمثل القاعدة الأهم عند استثمار هذه المواد النانوية ضمن منظوماتها الهندسية المختلفة التطبيقات والذي يعدّ شكل الجزيئة نفسه عاملاً أساسياً في ترتيب هذه السويّات والمسافات الطاقية بين سويّاتها [5,6]. إن أحد أهداف البحث أيضاً هو دراسة الوسط المحيط بجزيئات CdSe NRs والتفاعل المتبادل معها وذلك وفق شكلها المقترح واختلاف تراكيزها ضمن محاليلها بغية تحديد شروط الفعالية الضوئية المثلى لعمل هذه العينات ضمن منظوماتها الضوئية.

طرائق البحث ومواده:

تم في عملنا هذا وبشكل مماثل لتحضير جزيئات CdSe النانوية القياس والكروية الشكل الكيميائية الصنع التي قدمناها في عملنا السابق [7]، فتم تحضير عينات CdSe النانوية القياس والأنبوبية الشكل NRs ضمن المخبر بطريقة كيميائية غروية Colloidal chemical method وفقاً للطريقة المقدمة نظرياً في المصدرين [5,6]. تغلف الجزيئات النانوية بتغطية سطحها بسلاسل من جزيئات عضوية من الأوليك اسيد (OA) وذلك بغية تحسين تألقها.

تغسل هذه العينات بهدف التخلص من الشوائب وبقيايا التحضير للعينات البكر وذلك عبر تمديدها في محلول مشترك من الميثانول (Methanol CH₄O) والكلورفورم (Chloroform CHCl₃) و (الأسيتون CH₃)₂CO ثم نأخذ العينات باستخدام قوة الطرد المركزية ليعاد إذابتها من جديد ضمن 10 mL من الكلورفورم أو التولوين (Toluene) C₆H₅CH₃ بهدف الاستخدام التجريبي وضمن التراكيز المختلفة لتجربتنا وبشكل مماثل لما درسناه ضمن بحثنا السابق حول جزيئات CdSe الكروية الشكل [7]

نعرف ما يسمى النسبة البعدية Aspect Ratio (AR) التي تمثل وفق شكل CdSe NRs نسبة طول الأنبوب النانوي X الى قطره Y. يمثل هذا المقدار طريقة لتعين قياس العينة ونموها وفقاً للبعدين المحددين سابقاً [8]. تم قياس أطياف امتصاص العينات باستخدام جهاز المطيافية Spectrometer ضمن المجال [200-800] nm. أما أطياف الإصدار فتمت بإثارة العينة بواسطة ليزر نبضي عند الطول الموجي 400 nm (حيث امتصاصية جزيئات CdSe عظمى) وتسجيل أطياف الإصدار عند زاوية 90 درجة واستخدام فلتر مناسب لترشيح فوتونات الإثارة. تم قياس حجوم البلورات و أشكالها بواسطة المجهر الإلكتروني العالي الدقة (HRTEM) والمعروف تجارياً (JEOL JEM 3010) والذي يعمل عند توتر 300KV.

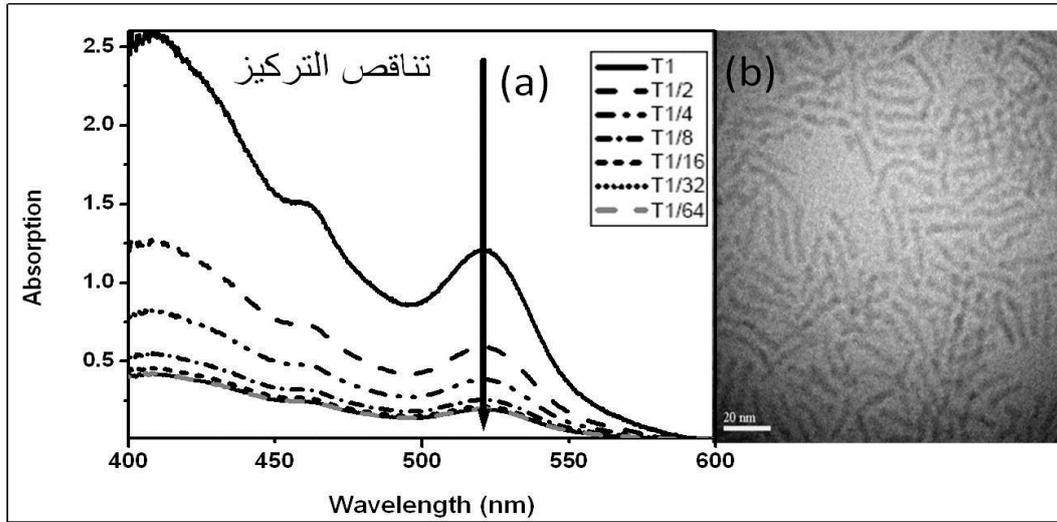
نعرف التركيز البدائي في عملنا هذا بشكل مماثل لما قدمناه في حالة CdSe QDs [7] ويعطى القيمة 1 والذي يمثل التركيز النسبي الأساسي. نعرف التركيز (1/2) وهو يمثل نصف التركيز الأساسي ضمن الحجم الكلي نفسه. نعرف التركيز (1/4) وهو يمثل نصف التركيز (1/2) وربع (1/4) التركيز الأساسي وضمن الحجم نفسه من الكلورفورم. نستمر بإنقاص التركيز حتى النسبة (1/64) وهو يمثل واحداً من أربعة وستين جزءاً من التركيز الأساسي. من أجل المذيب الآخر وهو التولوين فقد تم استخدام التراكيز نفسها وبنفس النسب المعرفة والتي عرفناها سابقاً. أما

أطياف الإصدار والامتصاص فقد تمت بالطرق نفسها التي ذكرت من أجل الكلورفورم كمحلول حاضن لبلورات CdSe.

النتائج والمناقشة:

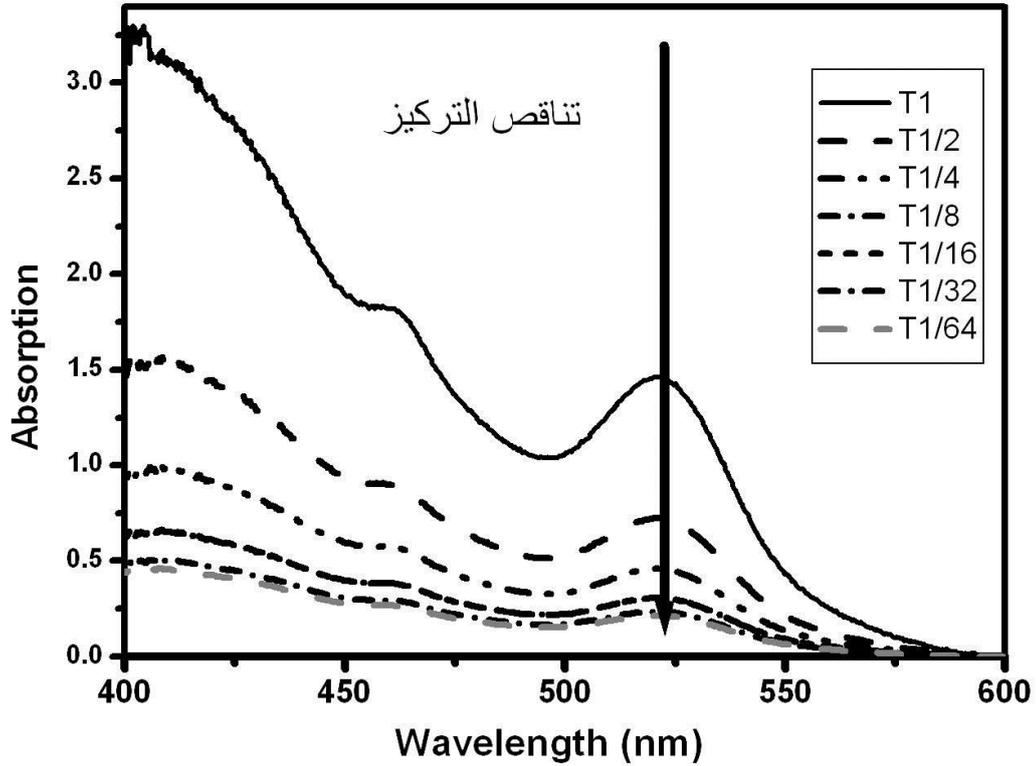
تظهر النتائج التجريبية في الشكل (1-a) الذي يقدم أطياف امتصاص جزيئات سيلانيد الكاديوم CdSe الأنبوبية الشكل (Nano Rods NRs) والتي تملك الأبعاد $(X = 15.51 \pm 0.20 \text{ nm})$ ، $(Y = 3.85 \pm 0.15 \text{ nm})$ ، $(AR = 4.03)$ وذلك ضمن محلول الكلورفورم والمحضر عند تراكيز مختلفة. يبين هذا الشكل أن قمة الامتصاص الأساسي لفجوة الطاقة محدد عند الطول الموجي الموافق 520 nm. هذه الطاقة الموافقة للطول الموجي تتعلق بحجم الجزيئة (خاصة نسبة طول الجزيئة بالنسبة لقطرها Aspect Ratio) وخواص الشكل والبنية [8]. الشكل (1.a) يظهر أيضاً أن إنقاص التراكيز يحافظ على طول موجة قمة الامتصاص بشكل مشابه لحالة النقط الكمومية CdSe QDs التي درسناها سابقاً [7]. نلاحظ أيضاً أن شدة الكثافة الضوئية الممتصة تتناقص مع تناقص تركيز عدد الأنابيب النانوية ضمن محلول الكلورفورم.

يقدم الشكل (1.b) صورة المجهر الإلكتروني لعينة CdSe NRs المدروسة والتي تبين توزيع متجانس لبلورات CdSe ضمن المحلول والتي تثبت الشكل المقترح وتناظر ال NRs المدروسة .



الشكل (1.a) أطياف الامتصاص لجزيئات CdSe الأنبوبية الشكل NRs ضمن محلول الكلورفورم عند تراكيز مختلفة. الشكل (1.b) صورة المجهر الإلكتروني للعينة السابقة Aspect Ratio = 4.03 .

يقدم الشكل (2) أطياف امتصاص جزيئات سيلانيد الكاديوم الأنبوبية الشكل NRs ضمن محلول التولوين عند تراكيز موافقة للتراكيز المستخدمة من أجل الكلورفورم. يتبين من الشكل (2) أن قمة الامتصاص الأساسي لفجوة الطاقة تتحدد أيضاً عند الطول الموجي 520 nm وتؤكد مباشرة أن الانتقال الأساسي للامتصاص لا يتعلق بنوع المحلول الحاوي للجزيئات النانوية أو بتركيز هذه الجزيئات ضمن محاليلها الغروية بينما تظهر ضمن أطياف الإصدار اختلافات تتعلق بالتركيز .

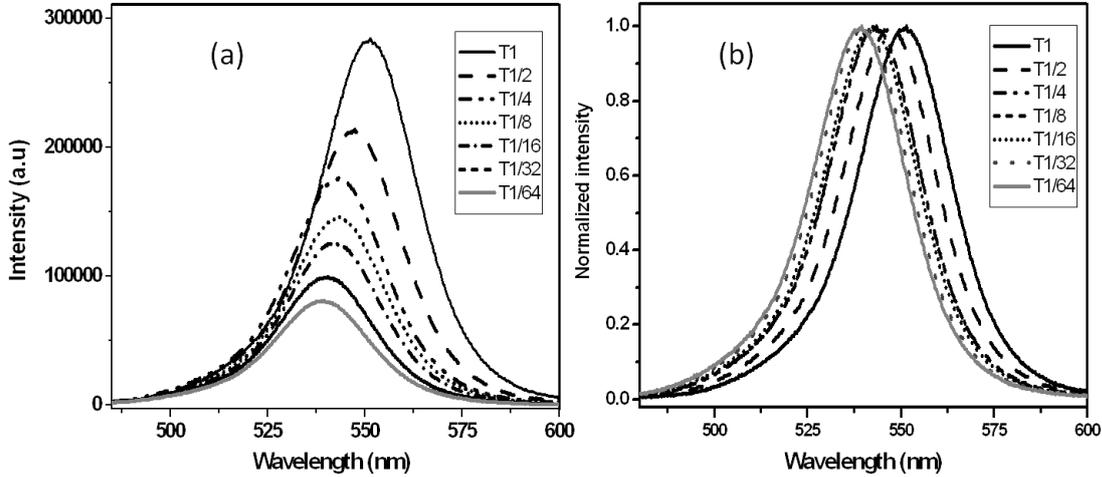


الشكل 2. أطيف الامتصاص لجزيئات CdSe الأنبوبية الشكل ضمن محلول التولوين عند تراكيز مختلفة.

قمنا بتعيين قياس طول وقطر جزيئات سيلانيد الكاديوم الأنبوبية النانوية CdSe NRs المدروسة تجريبياً بطريقتين استخدمناهما سابقاً [7]: تم في الأولى قياس قطر الأنبوبة النانوية مباشرة من صورة المجهر الإلكتروني التي عرضت في الشكل 1. تعتمد الطريقة الثانية على مقارنة قمة الامتصاص المقاسة في الشكلين 1، 2 مع المصدر [8]. كلا الطريقتين متوافقتان و بتقريب مقبول إذ تبين أن قياس قطر البلورة المدروسة هو من مرتبة 2 nm وبخطأ نسبي من مرتبة 2%. أما تركيز السائل الأساسي والذي رمزنا له 1 فقد حدد بـ 6.7×10^{-5} mM. اعتمدنا الطريقة الثانية لقياس طول الأنبوبة النانوية ولعدد كبير من العينات التي تظهرها صورة المجهر الإلكتروني وبخطأ نسبي يماثل بشكل مقبول حالة قياس قطر العينة.

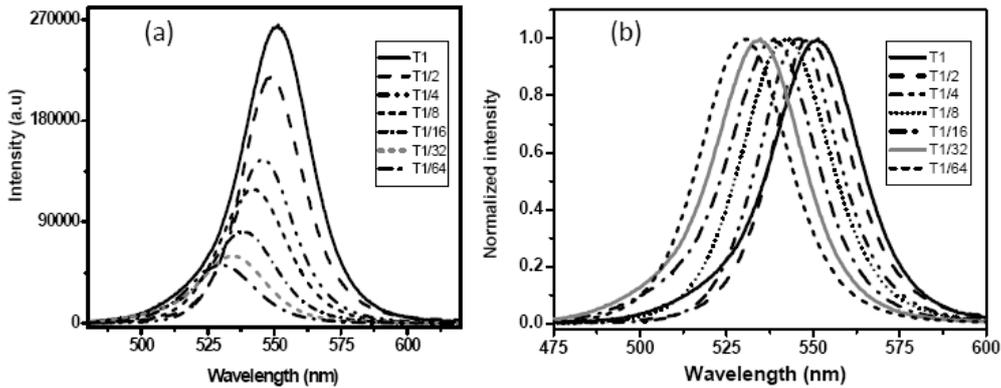
يبين الشكل (3) تسلسل لأطيف الإصدار للعينة السابقة نفسها في حالة الامتصاص مأخوذة عند تراكيز مختلفة ضمن محلول الكلوروفورم وذلك من أجل حالة طيوف الإصدار وبشدهات تألق مباشرة (شكل 3. a)، ثم بعد تنظيمها إلى شدة قمة الإصدار كما في الشكل (3. b). تظهر الدراسة أن تناقص تركيز أنابيب CdSe NRs النانوية ضمن الكلوروفورم يؤدي لانزياح طول موجة و طاقة قمة التألق نحو الطول الموجي الأقصر والطاقة الأعلى ويفرق قدره حوالي 22 nm.

تبلغ قمة إصدار المحلول ذي التركيز (1/64) عند الطول الموجي 530 nm بينما تتموضع قمة الإصدار الأساسي 1 عند الطول الموجي 551 nm. يبين الشكلان السابقان نوعاً من التوافق مع دراستنا السابقة من أجل CdSe QDs [7].



الشكل (3.a) أطيف التآلق لجزيئات CdSe NRs ضمن محلول الكلورفورم عند تراكيز مختلفة. (3.b) أطيف التآلق بعد تنظيمها إلى شدة قمة الإصدار.

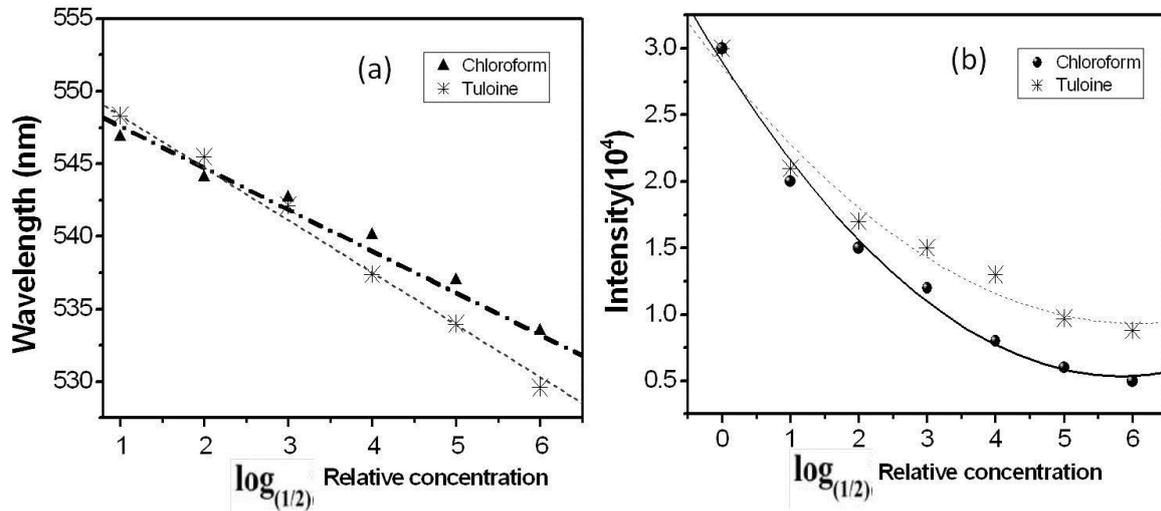
يقدم الشكل (4) نتائج إجراء القياس لعينة CdSe NRs السابقة نفسها ولكن ضمن محلول التولوين ومن أجل التراكيز التي ثبتناها سابقاً، تظهر جزيئات NRs سلوكاً مماثلاً من حيث التآلق. فتنقص شدة الإصدار وتترافق مع انزياح طاقة قمة التآلق نحو الطول الموجي الأزرق عند تناقص تركيز جزيئات CdSe NRs ضمن محلول التولوين وعند نفس القيمة الطاقية التي وجدناها سابقاً.



الشكل (4.a) أطيف التآلق لجزيئات CdSe (OA) الكروية ضمن محلول التولوين عند تراكيز مختلفة. (4.b) أطيف التآلق بعد تنظيمها إلى قيمة قمة الإصدار.

يظهر الشكل (5.a) نتائج حساب طاقة كل قمة تآلق لجزيئات CdSe NRs عند التراكيز المختلفة التي بينها سلبقاً ضمن محلولي الكلورفورم والتولوين، بينما يقدم الشكل (5.b) قيم حساب شدة الإصدار من أجل التركيز السابقة ضمن المحلولين أيضاً. نجد من الشكل 5.a أن انزياح قمة الطاقة تتزاح خطياً نحو الطاقات الأعلى عند تناقص

التركيز النسبي ولكن بميل فيزيائي مختلف عند تغير المحلول المذيب. يظهر الشكل (5.b) أن تناقص عدد فوتونات الإصدار عند تناقص التركيز متماثل على الرغم من تغير المحلول الحاوي للبلورات. مما يمكننا من وصفه بالسلوك العام.



الشكل (5.a) شدة إصدار جزيئات CdSe NRs الأنبوبية كتابع للتركيز المختلفة ضمن محلول الكلورفورم.

(5.b) موضع قمة إصدار جزيئات CdSe NRs الأنبوبية كتابع للتركيز المختلفة ضمن محلول الكلورفورم.

ناقشنا نتائج هذا العمل المقدمة ضمن الأشكال السابقة وفق حقيقة التأثير المتبادل بين بلورات CdSe NRs والمحاليل التي تضمها. إن تغير شدة إصدار هذه البلورات المميزة الشكل والمتناظرة ضمن بعديها المميزين بطول العينة X و قطرها Y وتأثير كل من محلولي الكلورفورم والتولوين في هذه البلورة وبخاصة تأثير قطبية هذا المحلول أو عدمه [7]. إن العامل الآخر المؤثر في عدد فوتونات الإصدار هو تأثير شكل الجزيئة، والمميز وفق طول العينة الذي يجعل هذا البعد ضعيف التأثير الكومومي ويجعل بلورة CdSe تماثل جسم نصف ناقل ضعيف الأثر النانوي بينما قطر العينة الصغير نسبياً يدخل البلورة ضمن نصف قطر بور ذي التأثير النانوي الكومومي الشديد ($y > 1.8$) [10](nm). تفسر نتيجة هذين السببين تناقص تألق العينة وتناقص فوتونات الإصدار.

يتمثل السبب الآخر الفاعل بتأثير سلاسل السطح المحيطة بالبلورة وهي تشكل عاملاً إضافياً يسهم في تقليل تألق البلورات النانوية والنتاج عن كبح فوتونات الإصدار بسبب امتصاصها من قبل إلكترونات هذه السلاسل المحيطة بالبلورة [1,2]. السبب الإضافي الآخر هو تأثير عيوب السطح التي يتوقع انتشارها على سطح بلورة CdSe أثناء نموها، والتي تمثل مصائد الكترونية تعمل بنفس آلية السلاسل الكربونية آخذين بالحسبان مساحة سطح بلورة CdSe NRs [6,7] الواسع بالنسبة لقطرها والذي يخفض تألق البلورات أيضاً والذي تمثله الأشكال 1، 2، 3، 4.

يمكن تفسير سلوك العينات المتعلقة بالانزياح الكبير لطاقة الإصدار (22 nm) وبشكل مترافق مع تناقص التركيز وذلك بشكل مماثل لحالة بلورات النقاط الكومومية CdSe الكروية الشكل، أي كتابع للتأثير المتبادل بين بلورات CdSe NRs نفسها [9].

أما التأثير الكومومي المختلف تبعاً للبعدين X و Y الذي يسبب توضع نهائي للبلورات ضمن المحلول يسهم في اختلاف طاقات أطياف الإصدار عند تناقص التركيز مما يزيد من الفرق بين طيفي الامتصاص والإصدار. يصبح هذا التأثير ثانوياً عند تزايد التركيز فيتناقص الانزياح الطاقوي بين طيفي الامتصاص والإصدار.

تتبع الحالة الكومومية للجسيمات النانوية وسويات الطاقة وتوزعها لنوعين من القوى على المستوى المجهرى هما القوة الكولونية بين الشحنات بنوعها (الإلكترون والبروتون) و قوى فاندرفالس بين الذرات ضمن البلورة النانوية [5,7]. إن كلاً من هاتين القوتين تلعبان دوراً مهماً على المستوى الذري والنانوي كما شاهدنا في عملنا السابق [7]، حيث إن المعادلات 2، 3، 4 مقتبسة من هذا البحث. القوى الكولونية تتناسب عكساً مع مربع البعد بين الشحنات والذي يجعل كمونها عالي القيمة مقارنة بقوى فاندرفالس التي تبدو أشد تأثيراً عند تزايد البعد النسبي بين الذرات. أخذين بالحسبان قيمة الكمون الكولوني للتجمعات الكهربائية والمعطى بالمعادلة 2. والمعادلة 3.

يعطى هذا الكمون الكولوني لهذه التجمعات الكهربائية وفق المحور الانبوية النانوية X بالعلاقة:

$$V_{mn}^C(r) = \frac{q_m q_n}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{mn}} \quad (1)$$

حيث r_{mn} تمثل المسافة بين

الشحنة ذات الموضع m والشحنة ذات الموضع n ، في حين أن q تمثل الشحنة الكهربائية المتموضعة ضمن أحد الموضعين السابقين. ϵ_0 يمثل سماحية الخلاء، أما ϵ فهو يمثل سماحية الوسط الحاوي لجزيئات CdSe NRs [7].

يعطى الكمون الناتج عن تغيرات حقل قوى فاندرفالس المؤثرة بعيداً في القوى بين الجزيئات النانوية بأشكالها المختلفة ضمن محاليلها الغروية بالعلاقة [2]:

$$V_{ij}^{vw} = \frac{A}{12} \left\{ \frac{R}{D_{ij} [1 + D_{ij}/4R]} + \frac{1}{[1 + D_{ij}/4R + D_{ij}^2/4R^2]} + 2 \ln \left(\frac{D_{ij} [1 + D_{ij}/4R]}{R [1 + D_{ij}/4R + D_{ij}^2/4R^2]} \right) \right\} \quad (2)$$

حيث المقدار $R=d/2$ يمثل نصف قطر جزيئة CdSe المدروسة. D_{ij} المسافة الأقرب بين الجزيئين i و j ضمن المحاليل المختبرة وهي في حالتنا من مرتبة 1-2 nm ، و أخيراً A يمثل ثابت هاماك (Hamaker constant) [11].

باستخدام المعادلات السابقة نستطيع كتابة الطاقة الكلية كالتالي:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^{2N} \frac{q_m q_n}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{mn}} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^{2N} V_{ij}^{vdW} + V_{rep} \quad (3)$$

وفيها نجد أن الحد الأول هو مجموع الكمونات الكولونية الممثلة للتوزع الكهربائي الكلي ضمن العينة، يمثل الحد الثاني مجموع كمونات طاقة فاندرفالس الكلية. أما الحد الأخير في العلاقة فهو يمثل كمون التناثر الكلي. ونتيجة لتابع الطاقة هذا فإن زيادة تركيز البلورات يوافق إنقاص البعد بين البلورات r_{mn} ويؤدي لازدياد قيمة الطاقة الكلية E_{tot} بحسب العلاقة الأخيرة وينتج تزايد مؤثر كولوني وفق البعدين X, Y للبلورة الأنبوبية النانوية [12].

يزيد هذا الارتباط الكبير من التفاعل المتبادل بين بلورات CdSe NRs النانوية ويؤدي لتغير حلول التوابع الطاقية للإلكترون ضمن البلورات [12] ومسبباً تناقص الانزياح الطاقوي (Stokes Shift) البعد بين قمة طيف الإمتصاص والإصدار). بالمقابل فإن تناقص التركيز يتناقص الأثر الكولوني ليزيد أثر قوى فاندرفالس كعامل مؤثر

فتظهر على شكل حلول مختلفة لتابع الطاقة E_{tot} (الحد الثاني من العلاقة 4 هو المؤثر طاقياً) والذي يقدم Stock Shift مختلفة و بانزياح أقل عن حالة التراكيز العالية [13,12]. إن اختبار أنابيب CdSe NRs ذات أبعاد فراغية مختلفة عن عينتنا التي قدمناها ($AR=4.03$) يعطي سلوكاً عاماً مشابهاً بقيم Stokes Shift مختلفة تقدمها في الجدول 1. تؤكد النتائج تفسيرنا السابق أن تزايد Stokes Shift يتبع صغر العينة والذي يعود للتأثير الكولوني الشديد بينما تزايد طول الأنابيب النانوية ينقص هذا الأثر نسبياً.

جدول 1. العينات المختلفة الأبعاد وانزياح طاقة الإصدار مع تناقص التركيز ضمن محلول الكلورفورم.

الانزياح (nm)	Aspect Ratio	القطر (nm)	الطول (nm)	العينة
22	4.03	3.85±0.15	15.51±0.20	1
19	4.33	4.21±0.35	18.22±0.14	2
14	4.65	4.31±0.32	20.05±0.10	3

يظهر الأثر الكولوني ضمن الأبعاد النانوية حيث الأثر الكومومي هو الأشد تأثيراً عبر مساهمته في توابع الطاقة المميزة لتوزع سويات الطاقة والتي ندرسها عبر أطراف الامتصاص والإصدار والمرتبطة بأبعاد الجسم النانوي و المميز كومومياً بنصف قطر بور a (Bohr radius) وهو في حالتنا يساوي تقريباً 2 nm. تظهر المعادلة (4) أهمية تأثير التفاعل المتبادل لجملة الأكسيتون (إلكترون- ثقب) عندما تكون أبعاد الجسم النانوي ضمن المنطقة الشديدة التأثير الكومومي والتي يصبح ضمن حدودها الأثر الكولوني مهمل التأثير و تظهر الآثار الكومومية ضمن منطقة بور [14].

$$E_{n_h L_h n_e L_e}^{ex} = E_{BG} + \frac{\hbar^2}{2a^2} \left[\frac{\chi_{n_e, l_e}^2}{m_e} + \frac{\chi_{n_h, l_h}^2}{m_h} \right] + E_{coulomb} \quad (4)$$

الحد الأول E_{BG} يمثل فجوة الطاقة الأساسية لبلورة CdSe النانوية والتي تتراوح بين (3-1.8 eV) بحسب نصف قطر البلورة مقارنة بنصف قطر بور a . المقدار الثاني يمثل قيم الطاقة المكمنة الحدية (أبعاد المقدار هي الالكترتون فولت (eV)) للبلورة $\chi_{n,l}$ ($m.kg^{(1/2)} / s.eV$) والناتجة عن حلول توابع بيسل (Bessel functions J_l) [15]، المقداران m_e, m_h (kg) يمثلان كتلتي الإلكترون والثقب المشكلان لجملة الأكسيتون ضمن حدود البلورة. \hbar يمثل ثابت بلانك ($eV.s$)

تبين المعادلة مساهمة الأكسيتون الأساسية ضمن توابع الطاقة في حين يصبح التأثير الكولوني تصحيحياً. بينما وعلى امتداد طول الأنبوب النانوي يصبح هذا التأثير مهماً و تظهر التأثيرات الأخرى بشكل فاعل وهو ما نعتقد أنه السبب في سلوك الجزيئات الأنبوبية ضمن أطرافها عند التراكيز و المذيبات المختلفة وخصوصاً أن توزعها ضمن محاليلها غير متحكم به.

الاستنتاجات والتوصيات:

بيئاً في هذا البحث عدة نقاط يمكن تعدادها كالتالي:

- (1) تتعلق خصائص الإصدار لجزيئات CdSe NRs NCs (OA) بتركيز الجزيئات النانوية وليس بنوع المذيب الموجودة ضمنه.
 - (2) انزياح كبير لطاقة قمة التآلق نحو الطاقات الأعلى عند إنقاص تركيز العينات.
 - (3) تغيير شدة الإصدار الناتج عن تناقص الإتحاد الإشعاعي للإلكترون- ثقب والذي يعود إلى قطبية المذيب وتأثير تناقص عدد بلورات التآلق مع تناقص التركيز.
 - (4) يعود انزياح أطيايف الإصدار إلى تأثير البعد بين الجزيئات المتعلق بالتركيز وبالتالي التأثير على الكمون الكولوني وقوى فاندرفالس و تأثيرهما على تموضع الإلكترونات النهائي الذي يسبب تفاعلا شديدا بين البلورات النانوية.
 - (5) يتناقص انزياح طيف الإصدار مع ازدياد أبعاد أنابيب CdSe NRs النانوية.
- من هذه النتائج نؤكد ضرورة استكمال الدراسة عبر مراقبة تأثير الشكل الآخر الممكن للعينات CdSe Tetra pods الرباعية الأدرع و تأثير البنية البلورية أيضاً وذلك بغية تطوير الفهم الكلي النسبي لخواص بلورات CdSe النانوية.

المراجع:

- [1] X Peng, L Manna, W Yang, J Wickham, E Sch - Nature, 2000. 404, 59-61
- [2] RD Schaller, MA Petruska, VI Klimov - Applied Physics Letters, 2005. 87, 253102 (2005)
- [3] Rebecca C. Somers, Mounji G. Bawendi and Daniel G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.*, 2007,36, 579-591
- [4] Z.H. Lin, M. Q. Wang, L. Y. Zhang, Y. H. Xue, X. Yao, H. W. Cheng, J. T. Bai, *J. Mater chem.* 22 (2012)9082-9085.
- [5] Mohammad A. Islam and Irving P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3823 (2002)
- [6] I. Robel ,V. Subramanian ,M. Kuno, P. V. Kamat , *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128 (7), pp 2385–2393
- [7] A. Als Salman, Influence of the Type of Solvent and the Nanodots Concentration on the Optical Properties of CdSe Nanoparticles. Teshreen University Journal. 2013. In press.
- [8] C. C Chen , C-Y Chao , and Z-H Lang, *Chem. Mater.*, 2000, 12 (6), pp 1516–1518
- [9] Z. Li, Ö. Kurtulus, N. Fu, Z. Wang, A. Kornowski, U. Pietsch and, Alf Mews 2009, 3650–3661.
- [10] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingrüber. 2000. *Phys. Rev. B* 61, 9944
- [11] C. F. Chi, H. W. Cho, H. Teng, C. Y. Chuang, Y. M. Chang, Y. J. Hsu, Y. L. Lee, *Appl. Phys. Lett* 98 (2011) 012101.
- [12] X. Xu, Y. Wang, L. Zhou, L. Wu, J. Guo, Q. Niu, L. Zhang, Q. Liu, *Micro Nano Lett.* 6 (2012), 589-591.
- [13] J. V. Embden, P. Mulvaney, *Langmuir* 21 (2005) 10226-10233.
- [14] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi. *Phys Rev B.* 54. (1996), 4843-4865.
- [15] Davydov, A.S., *Quantum mechanics*, ed. Akadamieverlag. 1987, Berlin.