

TREBALL DE RECERCA

NANOPARTÍCULES I PUNTS QUÀNTICS. **LA MIDA IMPORTA?**

INS Maria de Bell-lloc

26 de gener de 2015

Agraïments

Agraeixo l'ajuda de tots aquells que han fet possible la realització d'aquest treball.

M'agradaria agrair l'oportunitat d'estudiar a la Universitat Autònoma de Barcelona als organitzadors del Programa Argó i als professors que van coordinar la nostra estada: el Dr. Josep Ros, el Dr. Ramon Yáñez i el Dr. Gonzalo Guirado.

Agraeixo l'ajuda rebuda des del programa "Bojos per la Química" de l'Institut Català d'Investigació Química i la gran il·lusió amb què els professors del programa ens han transmès alguns coneixements sobre la química i els valors propis del món científic. Especialment m'agradaria fer referència a la Dra. Laia Pallejà, en Luis Alejandro Lanzetta, l'Alba Matas i en José Manuel Marín, que m'han ajudat especialment en la comprensió del concepte de punt quàntic i alguna de les seves aplicacions.

Valoro molt positivament l'ajuda i l'atenció del tutor del meu institut, pels seus consells en l'enfoc del treball i com a guia per la seva realització.

Finalment agraeixo als meus pares l'esforç d'acompanyar-me als centres de recerca i els seus ànims durant la redacció del treball.

Índex

1. Introducció.....	3
2. Marc teòric de les nanopartícules.....	5
2.1. Què són?.....	5
2.2. Què caracteritza els punts quàntics?.....	6
2.3. Suspensions col·loïdals.....	8
2.4. Propietats de les nanopartícules i la seva causa.....	9
2.5. Els ferrofluids.....	15
2.6. Casos concrets de variacions en les propietats d'un element en estat nanomètric respecte el macroscòpic.....	16
2.7. Aplicacions de les nanopartícules.....	18
2.7.1. Plaques solars.....	20
2.7.2. Aplicacions sanitàries.....	24
2.7.3. Eliminar la mala olor de la suor.....	26
3. Síntesi i caracterització de nanopartícules.....	28
3.1. Nanopartícules d'or.....	28
3.2. Nanopartícules de plata.....	36
3.3. Ferrofluid (de magnetita).....	42
3.4. Nanopartícules bimetàl·liques d'or i plata.....	48
3.5. Punts quàntics de CdSe i el seu aïllament.....	51
3.6. Dispersió de la llum d'una suspensió col·loïdal.....	57
4. Conclusions.....	58
5. Bibliografia.....	60
6. Annex.....	62
6.1. Espectre visible.....	62
6.2. Permitivitat elèctrica relativa.....	62

6.3.	Teoria de bandes i conductivitat.....	63
6.4.	Teoria de Marcus-Hush.....	64
6.5.	Gràfica de cel·les solars.....	65
6.6.	Nombres d'oxidació.....	66
6.7.	Càlcul dels nombres d'oxidació d'alguns reactius emprats.	66
6.8.	Expressió d'Effros, Brus i Kayanuma.....	68
6.9.	Espectres d'absorció de les nanopartícules sintetitzades...	69
6.10.	Glossari.....	70

1. Introducció

Aquest treball de recerca neix de la voluntat d'estudiar un camp de la química que gairebé no toquem a l'institut: la química quàntica.

Si disposem de dos objectes (de mida macroscòpica) fets del mateix material, per molt que un sigui prou petit i l'altre molt gran, les seves propietats fisicoquímiques són iguals.

Però seguiran sent les mateixes si reduïm les seves dimensions fins a mides quasi atòmiques?

La meua hipòtesi és que, tal i com passa en altres models que pretenen explicar la realitat, quan intentem estudiar un valor que frega el límit, en aquest cas la mida de l'àtom, els resultats es distorsionen i, per tant, penso que les característiques d'aquests materials són diferents dels que prediria la part química que coneixia fins abans de realitzar aquest treball. Per això utilitzem la química quàntica per parlar d'àtoms i molècules.

Per tal de comprovar si la meua hipòtesi era certa, he hagut de comparar la química pròpia dels materials macroscòpics amb la química atòmica, i investigar com canvien les característiques d'un material quan les seves dimensions s'aproximen a les dels àtoms. Així doncs, he fet una recerca sobre determinades propietats fisicoquímiques dels materials i he buscat de què depenen. D'aquesta manera he comprovat quines són les propietats que canvien quan considerem materials d'aquestes mides, anomenats nanopartícules, i per què ho fan. Amb l'objectiu d'exemplificar aquestes variacions, en aquest treball s'enuncien els canvis que experimenten alguns materials en concret quan els reduïm fins a una certa grandària.

Llavors m'he preguntat l'impacte que poden tenir aquestes partícules en la societat actual, ja que si presenten propietats diferents dels materials macroscòpics, potser aquestes ens podran ser útils per realitzar diverses funcions.

Finalment, després de realitzar aquest marc teòric general, per comprovar les propietats esmentades i realitzar alguns experiments amb els quals puguem observar com podem modificar algunes de les seves característiques, he explicat què necessitem per tal de sintetitzar i caracteritzar nanopartícules de diferents tipus.

Per realitzar aquest conjunt de pràctiques, vaig participar al Programa Argó de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), i també vaig anar a l'Institut Català d'Investigació Química (ICIQ) per acabar algunes pràctiques complementàries que em van semblar interessants en la línia de la meva recerca.

L'elaboració d'aquest treball m'ha permès conèixer alguns dels mètodes que el científics segueixen alhora d'investigar, així com familiaritzar-me amb alguns dels aparells que es fan servir per caracteritzar diferents mostres d'alguna substància. A més, he comprovat la gran rellevància que té l'anglès per la ciència, doncs el tema de les nanopartícules és de gran actualitat i la gran majoria d'informació fiable, l'he trobada escrita en anglès.

D'altra banda, per desenvolupar el treball he hagut d'utilitzar conceptes molt específics, i com que algunes de les paraules emprades en la seva redacció també ho són, he elaborat un glossari (Annex 6.10) on podem trobar definides les paraules que apareguin en cursiva i subratllades. No obstant això, hi ha alguns conceptes que penso que necessiten una explicació més detallada i els he inclòs com un subapartat de l'annex.

2. Marc teòric de les nanopartícules

2.1. Què són?

Una nanopartícula és una partícula sòlida d'una mida de l'ordre dels *nanòmetres* (entre 1 i 100 nanòmetres, composta de 100 a 10.000 àtoms) que pot ser no cristal·lina, un agregat de cristalls o un sol cristall (nanocristall). Una classe de nanopartícules, els punts quàntics, formen part d'aquest darrer grup.

Les nanopartícules tenen algunes propietats molt interessants, però cal destacar que si volem que les conservin, hem de mantenir aquestes partícules separades. Les *forces de Van der Waals* inciten a les nanopartícules a aglomerar-se, i si aquestes s'aproximen entre elles es poden unir, ja que la tendència a formar partícules majors és molt elevada. Si això passés, perdrien algunes de les seves propietats. Per tal de mantenir-les separades podem utilitzar les següents tècniques:

Estabilització electrostàtica: consisteix en l'*adsorció d'ions* a la superfície de les nanopartícules. Aquests ions creen una capa elèctrica al voltant de les nanopartícules, de manera que quan aquestes s'aproximen entre elles, les seves capes respectives (que tenen les càrregues del mateix signe) es repel·leixen i no deixen unir les nanopartícules. (Barrera elèctrica).

Estabilització estèrica: cobrim la superfície de les nanopartícules amb compostos molt voluminosos de manera que no deixen acostar-se les nanopartícules entre elles. (Barrera física).

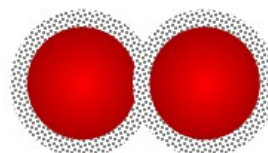
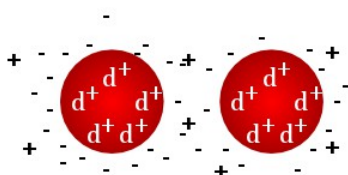


Figura 1. Estabilització electrostàtica. Figura 2. Estabilització estèrica.

Els punts quàntics són un tipus de nanopartícules molt peculiars. Per poder considerar que una nanopartícula és un punt quàntic, ha de complir una sèrie de requisits.

2.2. Què caracteritza els punts quàntics?

Els punts quàntics (quantum dots), descoberts l'any 1981 per Alexey Ekimov, són nanocristalls semiconductors. Són nanopartícules molt petites, normalment amb un diàmetre més petit de 10nm en les 3 dimensions de l'espai. Estan compostos de 100 a 1000 àtoms.

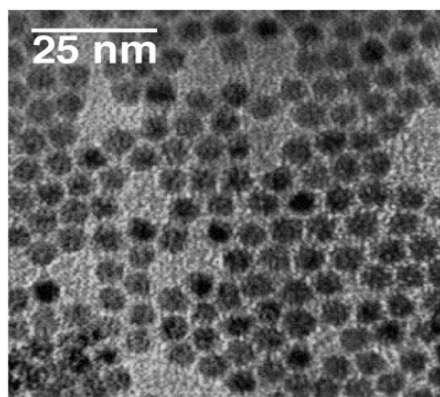


Figura 1. Conjunt de punts quàntics.

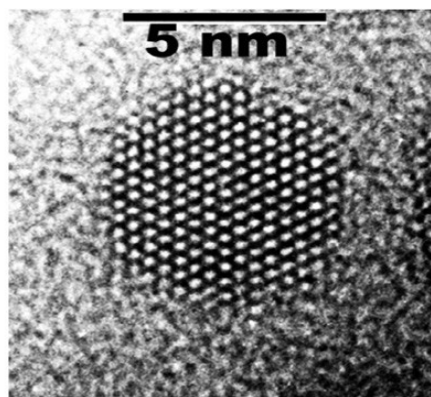


Figura 2. Punt quàntic on podem veure el àtoms empaquetats de forma compacta.

Els punts quàntics es caracteritzen perquè tenen un diàmetre més petit que el radi de Bohr del seu excitó.

El radi de Bohr de l'excitó (a_b^*) és la distància entre el forat i l'electró que promocionem. El podem calcular mitjançant la següent equació:

$$a_b^* = \epsilon_r \left(\frac{m}{\mu} \right) a_b$$

on a_b és el radi de Bohr (5.2918×10^{-11} m), m la massa de l'electró promocionat, ϵ_r la constant dielèctrica o permitivitat elèctrica relativa (explicada a l'annex) i μ la massa reduïda, que es calcula mitjançant la massa de l'electró (m_e) i la massa del forat (m_f) de la següent

manera:
$$\mu = \frac{m_e m_f}{m_e + m_f}$$

Doncs a causa d'aquesta diferència de mida, l'energia capaç de generar els excitons dels punts quàntics ha de tenir uns valors determinats. La causa d'això és que els electrons dels punts quàntics es troben en nivells

d'energia diferenciats i per això necessiten una quantitat d'energia determinada per passar d'un nivell energètic a un altre. Més endavant s'explica més detalladament la teoria de bandes i la teoria de l'orbital molecular.

Aquest efecte s'anomena confinament quàntic en les tres dimensions de l'espai, ja que el moviment dels electrons queda molt limitat en les tres direccions espacials.

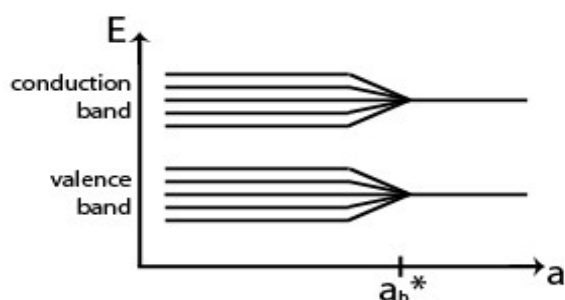


Figura 3. A l'eix vertical observem, creixent en energia de baix cap a dalt, els diferents nivells energètics per on els electrons es poden moure. L'eix horitzontal representa el radi del punt quàntic (a), decreixent d'esquerra a dreta, on hi trobem marcada la mida del radi de Bohr de l'excitó (a_b^).*

Quan el radi del punt quàntic és clarament més gran que el radi de Bohr de l'excitó, podem observar bandes formades per diferents nivells energètics.

Quan els dos radis tenen un valor semblant els nivells energètics de les bandes comencen a agrupar-se i diem que el punt quàntic es troba en un "règim de confinament feble".

Tanmateix, si el radi del punt quàntic és més petit que el radi de Bohr de l'excitó, els diferents nivells energètics de les bandes s'agrupen en uns nivells energètics discrets i diem que el punt quàntic es troba en un "règim de confinament fort".

Si en fixem en la llei de Coulomb arribem a la mateixa conclusió:

Charles Coulomb va enunciar que la intensitat de la força d'interacció

entre dues partícules carregades és directament proporcional als valors absoluts de les càrregues i inversament proporcional al quadrat de la distància que les separa.

$$\vec{F} = k \frac{Q Q'}{r^2} \vec{u}_r = \frac{1}{4 \Pi \epsilon} \frac{Q Q'}{r^2} \vec{u}_r$$

On Q i Q' són els valors de les càrregues, r la distància entre elles, \vec{F} el vector de la força de la interacció, \vec{u}_r el vector unitari que indica la direcció de la força de la interacció i k un coeficient el valor del qual depèn de ϵ , la permitivitat del medi.

Si les càrregues són de diferent signe (com en el cas dels electrons i els nuclis atòmics), el vector de la força d'interacció serà negatiu i per tant la força serà de repulsió.

Com podem comprovar a l'equació, quan la distància entre les dues càrregues disminueix, la força de la interacció augmenta. Per això quan reduïm el diàmetre dels punts quàntics, els nivells energètics dels orbitals se separen els uns dels altres i la banda prohibida s'eixampla. Quan augmentem la mida dels punts quàntics passa a l'inrevés. En l'apartat "2.3. Quines propietats tenen i quina és la seva causa", s'expliquen les conseqüències d'aquest allargament.

2.3. Les suspensions col·loïdals

Les mostres de nanopartícules no es troben en solució, sinó que formen una suspensió col·loïdal.

Parlem de suspensions col·loïdals quan petites partícules de sòlid, d'una mida entre el objectes macroscòpics i la escala atòmica, es troben en suspensió en un dissolvent. Aquestes partícules es mantenen en suspensió gràcies a la seva poca grandària: si s'agreguen entre elles i formen partícules notablement més grans, aquestes no es podran mantenir en suspensió i precipitaran a causa de la gravetat. Anomenem fase dispersa a les partícules en suspensió i fase contínua el dissolvent que les conté.

El primer que va realitzar un estudi sobre les suspensions col·loïdals va ser Michael Faraday a l'any 1856. Ell mateix va demostrar algunes de les sorprenents propietats d'aquests estats d'agregació de la matèria, com ara la dispersió de la llum o la seva coagulació quan afegim alguna sal. Aquesta última propietat és conseqüència de la dissociació en ions de les sals i de com aquests reaccionen amb la capa electrostàtica que protegeix els col·loïdes. Va ser Graham, al 1861, qui va anomenar col·loïdes a les partícules que es troben en suspensió i va enunciar que la seva grandària és d'entre 1 i 1000 nanòmetres.

2.4. Propietats de les nanopartícules i la seva causa

Les propietats fisicoquímiques dels materials a la mida macroscòpica no depenen de les seves dimensions. En canvi, si ens fixem en les partícules de dimensions petites això no és així, ja que per sota d'una certa grandària s'estableix una relació directa entre les propietats del material i la seva mida. Aquest llindar per sota del qual s'observa la dependència esmentada, depèn tant del material com de la propietat que estudiem, però sovint es troba al rang dels nanòmetres.

Si variem la mida de partícules que es troben a l'escala nanomètrica, observem com això afecta diferents propietats com: els punts de fusió, propietats òptiques, colors, reactivitat de superfície, propietats magnètiques, conductivitat, calor específica, elasticitat i propietats mecàniques.

Causes del color en nanopartícules metàl·liques: Plasmó de superfície

Si fem incidir una ona electromagnètica a la superfície d'una nano-esfera metàl·lica, els *electrons deslocalitzats* que es troben a la superfície de la nano-esfera, comencen a oscil·lar generant un dipol.

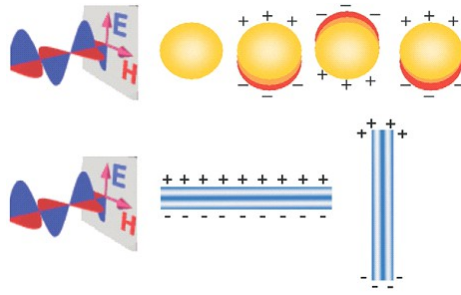


Figura 1. Interacció de radiació electromagnètica amb nano-esferes i nano-barres.

Aquest dipol *induit* oscil·la en fase (ahora, de la mateixa manera, velocitat...) amb el camp elèctric de la radiació incident. Hem de tenir en compte que una ona electromagnètica (radiació incident en aquest cas), està composta per un camp elèctric i un camp magnètic que oscil·len *perpendicularment*. En una nano-barra, que són nanopartícules amb una forma allargada, observem tant oscil·lacions longitudinals com transversals, tal i com podem veure a la figura 1.

Parlem de dipol perquè els electrons oscil·len d'una banda de la nano-esfera a l'altra canviant-ne constantment el pol positiu i negatiu, ja que el pol negatiu és on es troben la majoria electrons (càrregues negatives) en un moment determinat i el pol positiu on, en aquell moment, hi trobem una quantitat més baixa d'electrons.

La *freqüència* d'oscil·lació del plasmó de superfície depèn de la permitivitat elèctrica relativa, del dissolvent i de la forma de la nanopartícula.

Els diversos colors que es poden observar en la preparació de les diferents dissolucions de nanopartícules metàl·liques en forma col·loïdal es deu a aquest fenomen d'excitació del plasmó de superfície, conegut com a ressonància de plasmó. La llum incident genera unes oscil·lacions als electrons de la *banda de conducció* de la superfície de les nanopartícules, com a conseqüència la radiació electromagnètica és absorbida. Segons la mida de la nanopartícula, aquesta absorbeix les ones d'una certa energia i per tant longitud d'ona específica. La longitud d'ona de la llum que absorbeix, determina si serà d'un color o d'un altre.

Per això el diàmetre de les nanopartícules pot ser estimat per espectroscòpia d'absorció UV-Visible.

Les seves propietats òptiques depenen del diàmetre (mida) de les nanopartícules, de la seva forma i del seu estat d'agregació.

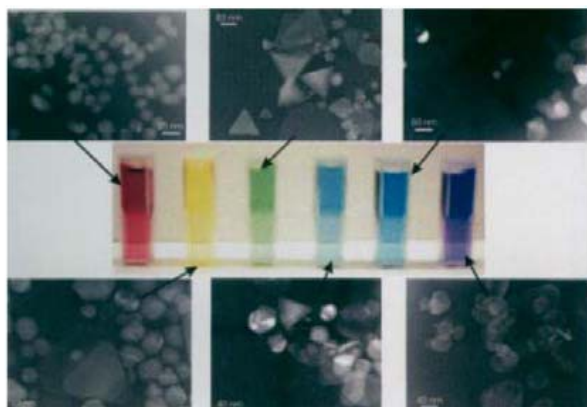


Figura 2. Dispersions col·loïdals de nanopartícules metàl·liques de diferent diàmetre i forma.

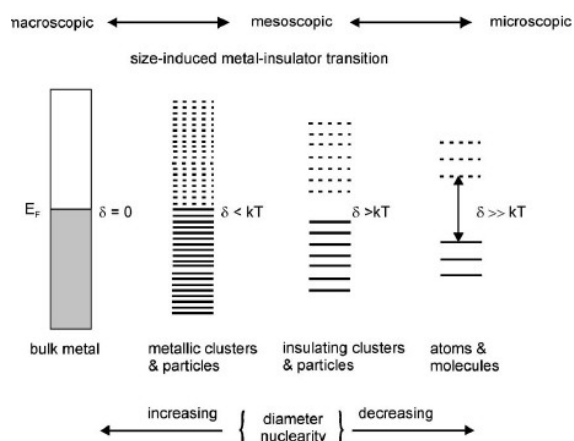


Figura 3. La banda prohibida canvia segons la mida de les partícules.

A nivell atòmic, els electrons es troben al voltant dels nuclis ocupant diferents orbitals que, tal i com veiem a la Figura 3, tenen, cadascun, una energia determinada. El fet que siguin nivells energètics discrets, fa que els electrons necessitin rebre o cedir una quantitat d'energia específica per canviar d'orbital.

Quan enllacem diferents àtoms o molècules, aquests interactuen entre ells i s'afegeixen diferents nivells energètics on poden trobar-se els electrons. Així, si considerem un material de mida macroscòpica, hi trobem tants nivells energètics propers que costa diferenciar-los i els agrupem en bandes energètiques. Si parlem d'unes mides macroscòpiques, tant si l'objecte estudiat és més gran o més petit, els diferents nivells energètics es trobaran dins aquestes bandes i l'espai buit que hi ha entre elles no canviarà. A l'annex aclareixo algun concepte de la teoria de bandes i conductivitat en l'apartat 6.3.

Com veiem en la Figura 3, als metalls de mida macroscòpica se solapa la banda de valència i la banda de conducció, per tant els electrons poden moure's lliurement d'una banda a l'altra (són conductors de l'electricitat).

Les nanopartícules, tot i estar formades per diversos àtoms, conserven aquesta quantització de l'energia que fa que hagin d'absorbir una energia determinada per tal d'excitar els electrons a un altre nivell d'energia. O bé que hagin d'emetre una energia determinada per fer tornar els electrons al seu estat fonamental, provocant la fotoluminiscència. Utilitzant l'equació

$E = h\nu$ observem que, com que h és una constant (constant de Planck), l'energia (E) de l'ona és directament proporcional a la freqüència (ν). Anteriorment hem afirmat que les nanopartícules han d'absorbir una quantitat energia determinada per tal de promocionar els electrons. Així doncs si prenen l'energia de la llum solar, absorbiran només una freqüència determinada, que si tenim en compte que $\nu = \frac{v}{\lambda}$ també podem afirmar que només absorbiran una longitud d'ona determinada, ja que v (velocitat de propagació) és manté constant en un medi determinat i per tant ν i λ (longitud d'ona) són inversament proporcionals.

Així doncs cada nanopartícula ha d'absorbir una longitud d'ona determinada (corresponent a un color determinat) i, per tant, reflecteix la llum (la veiem) d'un color determinat.

Si canviem la mida de les nanopartícules també canvia el seu color, ja que si n'augmentem la mida, augmenta el nombre de nivells d'energia i es redueix la distància entre ells. Llavors les nanopartícules absorbeixen ones d'una energia més baixa (freqüència més baixa i longitud d'ona més gran) i per tant reflecteixen (veiem) colors corresponents a ones d'una freqüència més alta (longitud d'ona més petita).

Si, contràriament, disminuïm la mida de les nanopartícules, disminueixen el nombre de nivells d'energia discrets i augmenta la distància entre ells. Llavors les nanopartícules han d'absorbir ones d'energia més alta (freqüència més alta i longitud d'ona més petita) i per tant reflecteixen

colors corresponents a ones d'una freqüència més baixa (longitud d'ona més gran).

Anomenem HOMO a l'orbital molecular ocupat de més energia (Highest Occupied Molecular Orbital) i LUMO a l'orbital molecular sense ocupar de menys energia (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La diferència d'energia entre els dos orbitals l'anomenem "HOMO-LUMO gap" o "band gap" (banda prohibida).

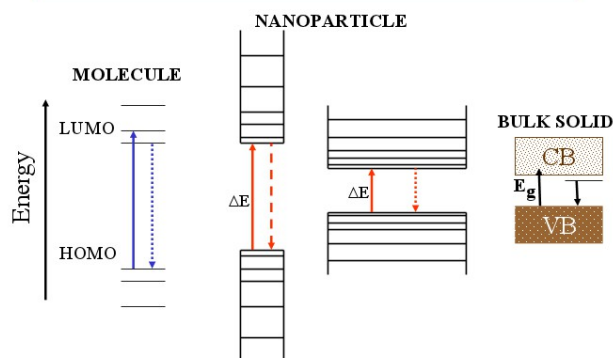


Figura 4. A la dreta, sòlids a l'escala macroscòpica on els orbitals moleculars se solapen i formen una banda de conducció i una banda de valència. A mig camí trobem les nanopartícules, que com més en reduïm la mida, menys orbitals tenim i per tant més separats estan entre ells i més ampla és la banda prohibida. Finalment a l'esquerra, els orbitals moleculars mostren nivells energètics discrets.

Causes de l'alta reactivitat de les nanopartícules: la relació superfície/volum

Si comparem la relació de superfície/volum de les nanopartícules respecte la dels materials macroscòpics, ens adonem que la primera és significativament més gran.

Podem observar-ho matemàticament:

Si considerem una esfera de radi "r", la seva superfície serà $4\pi r^2$ i el seu volum $\frac{4}{3}\pi r^3$. Per tant, la relació de superfície/volum serà

$$\frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1}{\frac{1}{3}r} = \frac{3}{r}$$

Com que el numerador és constant i tenim la r al

denominador, com més petit sigui el radi de l'esfera, més gran serà aquesta relació.

Podem demostrar-ho dient que si $f_{(r)} = \frac{3}{r}$ llavors $f'_{(r)} = \frac{-3}{r^2}$

Com que $r^2 \geq 0$ llavors $f'_{(r)} < 0$ i això vol dir que $f_{(r)}$ és sempre decreixent. Per tant $f_{(r+n)} < f_{(r)}$

Una relació gran vol dir que la proporció d'àtoms de superfície, que són els que interactuen amb altres partícules, respecte els que no ho són és gran.

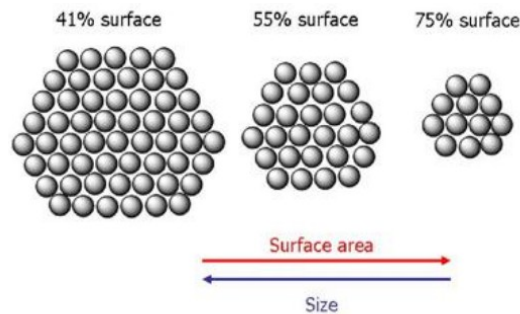


Figura 5. Percentatge d'àtoms que són de superfície en nanopartícules de diferent mida.

També podem comprovar gràficament que com menys àtoms tingui la nanopartícula, més gran és el percentatge d'aquests que són àtoms de superfície.

L'augment d'aquest percentatge, fa que les forces de Van der Waals que inciten a les nanopartícules a aglomerar-se, també augmentin.

Causes de la disminució del punt de fusió: la relació superfície/volum

El punt de fusió d'un material, és la temperatura a què ha d'estar aquest per tal de passar d'un estat sòlid a un estat de líquid. Quan les molècules del material emmagatzemen aquesta quantitat d'energia, aquestes guanyen mobilitat i les interaccions entre elles es debiliten. Per tant un dels factors que influeixen la temperatura de fusió d'un material és el

nombre de coordinació dels seus àtoms, ja que com més gran sigui, més difícil serà debilitar la interacció d'una molècula amb la resta.

Si pensem en un material de mida macroscòpica, els àtoms que es troben a la superfície formen una part negligible del total dels àtoms del material. En canvi, com hem explicat anteriorment, els àtoms de superfície formen una part molt més important respecte el total d'àtoms si parlem de nanopartícules.

Els àtoms de superfície tenen un nombre de coordinació més petit que la resta ja que no estan envoltats completament d'àtoms d'aquest material. Això fa que quan estudiem les nanopartícules, que tenen un quantitat important d'àtoms de superfície, disminueixi el valor mitjà del nombre de coordinació dels seus àtoms, i com a conseqüència disminueixi el seu punt de fusió.

2.5. Els ferrofluids

Els ferrofluids són suspensions col·loïdals de nanopartícules magnètiques, és a dir, materials que responen a l'acció d'un camp magnètic extern, el que permet controlar la seva ubicació mitjançant imants. Aquests materials van ser descoberts per la NASA a la dècada del 1960.

Per tal de mantenir les nanopartícules en suspensió, aquestes han de ser petites i s'han de mantenir separades. Per aconseguir aquesta separació podem utilitzar l'estabilització electrostàtica. Els ferrofluids presenten propietats sorprenents, com ara la generació de formes punxegudes quan se'ls aproxima un imant.

Aquests materials són materials superparamagnètics. Això vol dir que els moments magnètics d'espín tendeixen a alinear-se paral·lelament a un camp magnètic, perquè tot i que aquest és un procés desfavorable des del punt de vista de l'entropia, la seva entalpia és favorable. No obstant això, quan retirem el camp magnètic, aquest alineament ja no és favorable ni des del punt de vista de l'entropia ni des del punt de vista de

l'entalpia, i llavors es descol·loca i perd l'ordre dels moments magnètics d'espín. Fins aquí la descripció dels materials superparamagnètics coincideix amb la dels paramagnètics. Els primers, però, tenen una susceptibilitat magnètica molt més elevada degut a la seva estructura microscòpica. Si escalfem un material superparamagnètic per sobre d'una determinada temperatura (temperatura de Curie), aquest esdevindrà paramagnètic.

2.6. Casos concrets de variacions en les propietats d'un element en estat nanomètric respecte el macroscòpic.

Or

El color d'una suspensió col·loïdal de partícules d'or depèn de la grandària i de la forma d'aquestes. Mentre una mostra d'or d'una mida macroscòpica presenta un color daurat característic, una suspensió col·loïdal d'aquest mateix material pot mostrar una gran varietat de colors, normalment vermell i blau. Segons el color que presenti, podem fer-nos una idea aproximada de la grandària dels col·loides.



Figura 5. Or macroscòpic.



Figura 6. Nanopartícules d'or de 117nm de diàmetre.



Figura 7. Nanopartícules d'or de 9nm de diàmetre.

L'or macroscòpic es fon a 1337K, és gairebé *inert* (només reacciona amb el clor i l'*aigua regia*) i condueix l'electricitat i la calor. En canvi, quan es troba en forma de nanopartícules, es fon a uns 650K, actua com un bon catalitzador i és semiconductor.

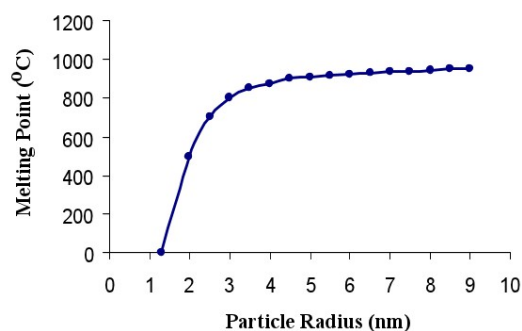


Figura 8. Relació entre la mida de les nanopartícules d'or (radi en nm) i el seu punt de fusió (°C).

Plata

El color d'una suspensió col·loïdal de partícules de plata també depèn de la grandària i de la forma d'aquestes. Una mostra macroscòpica de plata presenta un color platejat característic, en canvi, utilitzant la plata, podem sintetitzar suspensions col·loïdals de colors diversos, com el groc i el taronja. El color d'aquestes, dependrà de la grandària dels col·loïdes.



Figura 9. Plata macroscòpica.



Figura 10. Nanopartícules de plata de 35nm de diàmetre.



Figura 11. Nanopartícules de plata de 13-14nm de diàmetre.

La plata de dimensions macroscòpiques, és una conductora elèctrica i tèrmica excel·lent. A més és poc reactiva. Quan es troba en forma de nanopartícules, és una excepcional conductora elèctrica i tèrmica i la seva reactivitat augmenta.

Selenur de cadmi

El selenur de cadmi és un sòlid granat semiconductor. Sovint s'utilitza per sintetitzar punts quàntics, forma amb la qual també és semiconductor però pot presentar una gran varietat de colors



Figura 12. Selenur de cadmi macroscòpic

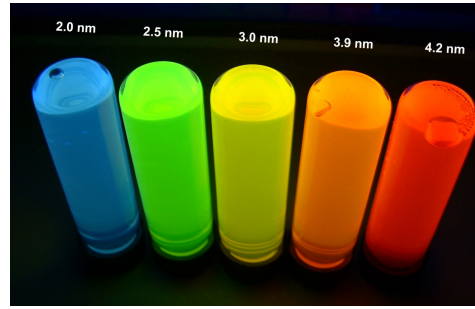


Figura 13. Punts quàntics de diferents mides. Les mides en nanòmetres d'esquerra a dreta són: 2.0, 2.5, 3.0, 2.9, 4.2.

Magnetita

La magnetita, a nivell macroscòpic, és un material *ferrimagnètic*. Quan es troba en forma de nanopartícules (ferrofluid), en canvi, esdevé un material superparamagnètic.



Figura 14. Pedra de magnetita

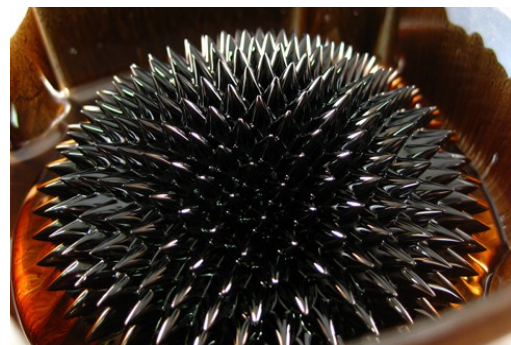


Figura 15. Ferrofluid de magnetita.

2.7. Aplicacions de les nanopartícules

Els nanocristalls s'han utilitzat amb diverses finalitats al llarg de la història, ara encara els utilitzem i sembla que d'aquí uns anys els utilitzarem encara més. El de les nanopartícules és un camp de gran actualitat científica i la recerca sobre possibles aplicacions que podrien tenir segueix augmentant gràcies a les seves sorprenents propietats. L'any 1847 Faraday va anunciar que el color vermell de l'or col·loïdal era degut a les petites dimensions de les partícules. Ell mateix va ser el primer a descriure, en termes científics, les propietats òptiques dels metalls a

l'escala nanomètrica i va afirmar que canviaven respecte les propietats a l'escala macroscòpica. Faraday, però, no va ser ni de bon tros el qui va iniciar la síntesi de nanocristalls. Els romans ja afegien sals d'or a les barreges de sorra i cendra per tal d'obtenir un vidre transparent i vermellós després del procés de cocció. Obtenien aquest color gràcies a la presència de nanopartícules d'or. A l'Edat Mitjana, col·loides d'or i de plata van servir per donar color (vermell i groc) als vidres de les catedrals i juntament amb nanopartícules de coure també es van fer servir per dotar de brillantor objectes artesans fets amb vidre. A més, tenint en compte que modificant la grandària dels nanocristalls aquests poden variar el seu color quan es dispersen en dissolució, les seves aplicacions en el camp de l'òptica han estat diverses.

Actualment la nanociència i la nanotecnologia investiguen el disseny i les propietats dels materials nanomètrics. A partir de la comprensió d'aquestes propietats, i aprenent a fer ús d'elles, els científics i els enginyers estan desenvolupant nous tipus de dispositius que ja tenen un alt impacte en àrees com ara la diagnosi de malalties, el processat i emmagatzematge d'informació, cosmètica, pigmentació, filtració (per exemple d'aigües contaminades), enginyeria de teixits, etc.

Una de les aplicacions més recents és l'ús de nanopartícules hidrofòbiques, aplicant-les sobre una gran varietat de superfícies amb l'objectiu que aquestes es netegin soles.

El govern dels Estats Units, va utilitzar un ferrofluid per inserir una banda magnètica als bitllets d'un dollar com a mesura contra el falsejament d'aquests bitllets.

He decidit explicar en detall algunes de les seves aplicacions actuals o possiblement futures, fent especial incidència en la seva utilització per elaborar plaques solars, ja que l'ICIQ és un centre pioner en la recerca i estudi d'aquests dispositius.

2.7.1. Plaques solars

Una de les aplicacions importants dels punts quàntics és la fabricació de plaques fotovoltaïques. Mitjançant un sistema de donant-acceptor aconseguim transformar l'energia que ens proporciona la radiació solar en electricitat.

Les plaques es componen per una capa d'heterojunció, on hi trobem els punts quàntics, que es troba entre dos elèctrodes (un càtode i un ànode). A més dels punts quàntics, que poden ser de CdSe i actuen com a acceptors d'electrons ni que també poden generar excitons, a l'heterojunció hi trobem un agent donant d'electrons, que pot ser un polímer com per exemple el P3HT (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)). Entre el càtode, usualment d'alumini (Al), i l'heterojunció hi trobem una capa que actua com a dopant de l'alumini, fent-lo millor acceptor d'electrons i que a més també ajuda a dificultar el pas forats. La capa sovint és de fluorur de liti (LiF). Recordem que que el fluor té una *afinitat electrònica* molt alta. Entre l'ànode, usualment d'òxid d'indi i estany (ITO), i l'heterojunció, en canvi, una capa de PEDOT:PSS o bé de MoO₃ bloqueja el pas d'electrons.

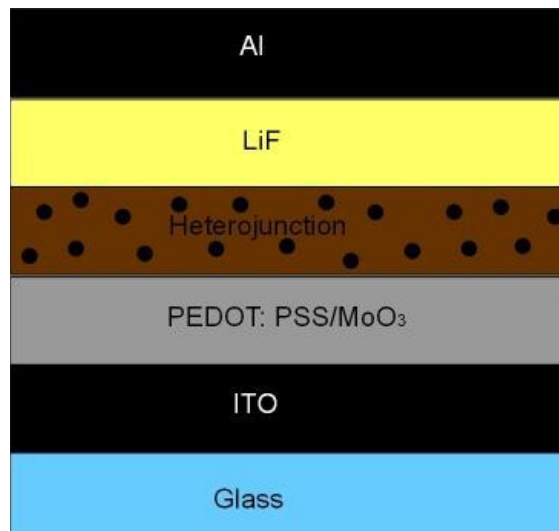


Figura 1. Capes que formen la placa fotovoltaica (sobre una làmina de vidre).

Hem de posar la placa fotovoltaica en un lloc on hi toqui la llum solar, i llavors quan al polímer semiconductor hi arriba un fotó d'una energia

adequada (més alta que la seva banda prohibida), es genera un excitó com a resultat de l'excitació d'un electró a un nivell energètic superior. Llavors l'electró excitat es transfereix a l'agent acceptor, és a dir, als punts quàntics de CdSe i més tard al càtode. El forat, en canvi, es mou cap a l'ànode (podem entendre el moviment d'un forat com moviment d'electrons en sentit invers).

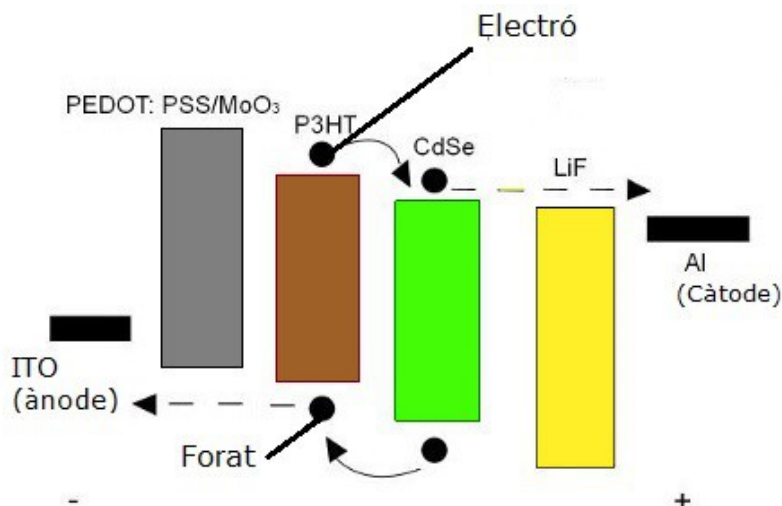


Figura 2. Diagrama que representa la banda prohibida dels materials que formen la cel·la fotovoltaica amb unes proporcions orientatives.

Si el polímer P3HT es trobés aïllat, quan arribés el fotó excitaria un electró a un nivell energètic superior però seguidament l'electró, que tendeix a trobar-se a l'estat de mínima energia possible, tornaria al seu estat fonamental ocupant el forat. Així dissiparia l'energia que havia absorbit en forma de calor. En el cas que ens ocupa, en canvi, el P3HT forma part d'una heterojunció amb CdSe i alguns electrons, enlloc de tornar a l'estat fonamental, es transfereixen a un orbital excitat del CdSe (LUMO) ja que a part de trobar-se en un orbital d'energia baixa, en alguns materials com els punts quàntics, els electrons també tendeixen a transferir-se a un nivell energètic pròxim al de procedència enlloc de realitzar un gran salt energètic, tal i com demostra la Teoria de Marcus-Hush. Aquesta teoria, detallada a l'annex (6.4), descriu el procés de transferència electrònica entre dues espècies químiques.

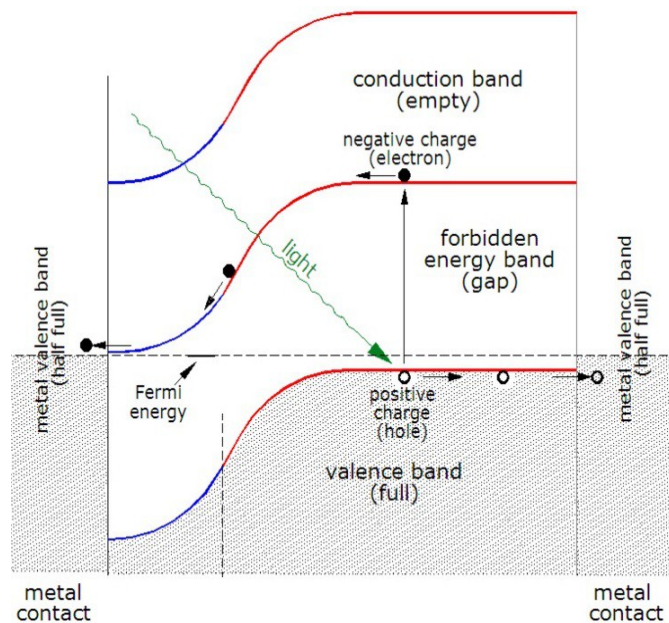


Figura 3. Moviment dels electrons dins de la cel·la solar.

Cal remarcar la importància de elaborar una heterojunció amb una interfase homogènia per tal d'augmentar la zona de contacte dels punts quàntics amb el P3HT. Si no fos prou homogènia, els excitons es recombinarien sovint. És a dir que els electrons tornarien a relaxar-se fins el seu estat fonamental i així ocupant el forat.

Anteriorment hem precisat que entre els elèctrodes i la heterojunció hi col·loquem unes capes per tal que els electrons i els forats segueixin sempre la direcció que ens interessa. La capa de PEDOT:PSS o MoO₃ que bloqueja els electrons està col·locada al costat de l'ànode, i com que el seu LUMO es troba en un nivell energètic superior que el nivell fins on s'exciten els electrons en el P3HT, aquests necessitarien absorbir energia per travessar aquesta barrera energètica. Això no seria un procés favorable, per tant segueixen el camí que ens interessa (transferint-se al LUMO dels punts quàntics). La capa de LiF, en canvi, la trobem al costat del càtode d'alumini i fa de dopant. La molècula de LiF té un *moment dipolar* molt alt a causa de la gran electronegativitat del fluor (i la baixa electronegativitat que té el liti). Això fa que redueixi la *funció de treball* de l'alumini i així el faci millor acceptor d'electrons reduint l'alçada de la barrera energètica que han de superar els electrons per transferir-se fins

al càtode. Per tant, redueixen el LUMO de l'alumini i així augmenta la seva *afinitat electrònica* perquè és capaç d'acceptar electrons dins d'un rang d'energies més ampli. Dir que facilita el pas dels electrons és el mateix que dir que dificulta el pas de forats cap a l'alumini, i per tant també ajuda a que la direcció d'ambdós sigui la que desitgem.

Finalment, quan els electrons arriben al càtode observem que es troben en un nivell energètic superior respecte el nivell dels forats que arriben a l'ànode i, com que el càtode i l'ànode els tenim connectats, els electrons es transfereixen cap a l'ànode per ocupar el forat i l'energia que desprenen en baixar de nivell l'emmagatzemem com a energia elèctrica.

Tanmateix, tal i com hem enunciat, els punts quàntics de CdSe també són capaços de generar excitons gràcies a les seves propietats òptiques extraordinàries. Així poden excitar directament un electró del seu HOMO fins al LUMO. Llavors el forat que es genera al HOMO del punt quàntic, passa al HOMO del P3HT, i a continuació tant el forat com l'electró de l'excitó generat, segueixen el camí descrit anteriorment.

A més de les propietats ja esmentades, el fet que puguem triar segons ens convingui l'energia de la banda prohibida i dels nivells energètics dels punts quàntics tot controlant la seva mida, fa que aquest tipus de partícules siguin d'allò més adients per fabricar aquest tipus de dispositius, ja que podem ajustar les seves propietats perquè siguin òptimes per formar part de l'heterojunció.

L'última propietat dels punts quàntics que els fa interessants per utilitzar-los en la construcció de cel·les solars és la generació de múltiples excitons. Podem observar aquest fenomen quan un fotó d'una energia molt alta promou un electró del HOMO a un estat excitat més alt que el LUMO. Llavors aquest electró desprèn energia i baixa de nivell energètic fins al LUMO. El més interessant d'aquest fenomen és que l'energia després per l'electró s'utilitza, a continuació, per excitar un altre electró que es transfereix, o bé al LUMO, o bé a un nivell energètic més alt i

després baixa fins el LUMO. Així, amb només un fotó, podem generar dos excitons o més.

2.7.2. Aplicacions sanitàries

La utilització mèdica de les nanopartícules és un camp en expansió ja que aquestes partícules presenten avantatges importants degut a algunes de les seves propietats:

- Poden servir per *encapsular* una molècula per protegir-la fins arribar al seu destí, un òrgan o teixit cap on pots guiar-les. De fet fins i tot poden arribar a compartiments intracel·lulars. Un cop allà podem controlar l'alliberament de la molècula activa i així concentrar el fàrmac on el necessitem.
- Poden travessar diferents barreres com la pell, la *barrera hematoencefàlica* o les mucoses *gastrointestinals* o respiratòries.
- La ressonància del plasmó induïda per ones electromagnètiques pot ajudar-nos a escalfar i si ho desitgem eliminar un teixit en concret.
- Les propietats magnètiques d'algunes nanopartícules poden ajudar-nos a guiar-les pel cos mitjançant camps magnètics externs. Si els apliquem un camp magnètic d'elevada freqüència, aquestes nanopartícules magnètiques es posen a vibrar i s'escalfen, així també poden escalfar i si ho desitgem eliminar un teixit en concret.

Nanopartícules d'or contra el càncer

Actualment, el càncer és una de les principals causes de mortalitat en els països desenvolupats. Els tractaments que s'utilitzen per combatre'l, com per exemple la quimioteràpia, no són gens agradables pels pacients i poden causar efectes secundaris importants.

El desenvolupament de la nanotecnologia pot significar un gran avenç en la lluita contra el càncer perquè les nanopartícules ens permeten

manipular objectes a l'escala nanomètrica i per exemple, fent referència a una propietat descrita anteriorment, poden dirigir i alliberar els medicaments a la zona que volem tractar (on hi ha el tumor) i així aconseguir que el tractament no afecti directament a la resta del cos. Aquest procés és el que s'anomena vectorització i la molècula que transporta el fàrmac és el vector.

Una altra manera d'utilitzar les nanopartícules en el tractament d'aquesta malaltia, la va desenvolupar Naomi Halas als anys 90, sintetitzant nanopartícules amb un nucli de sílice recobert amb una capa fina d'or, 20 vegades més petites que un glòbul vermell. Variant la mida del nucli i el gruix de la capa d'or, podem fer que aquestes nanopartícules responguin a una certa longitud d'ona de la llum.

L'or, en concret, té algunes característiques avantatjoses per utilitzar-lo per el fi que estem estudiant. Per començar, és el metall més electronegatiu, per tant, presenta una gran resistència a l'oxidació. A més, l'or és força inert i biocompatible.

Així aquestes nano-càpsules poden ser injectades a la sang, de manera que aquesta les transporti fins al tumor, en el qual les càpsules s'incrustaran. Llavors hem d'irradiar la zona on hi ha el tumor amb un làser que emeti llum infraroja de la longitud d'ona que les nanopartícules que hem sintetitzat absorbeixen. Així quan aquestes ones arribin a les nano-càpsules induiran la ressonància del plasmó de superfície i escalfaran i eliminaran les cèl·lules tumorals sense danyar el teixit sa del voltant. A més, a diferència de la quimioteràpia, les nanopartícules d'or no deixen rastres tòxics ni tenen cap efecte sobre el sistema immunològic.

Es fa servir llum infraroja perquè passa a través de la pell a diferència de les ones que pertanyen a l'espectre visible (sense tenir en compte el vermell que sí que passa). A més la llum infraroja no deteriora ni les cèl·lules de la pell ni cap part del cos, mentre que si féssim servir ultraviolat cremaria la pell i podria causar càncers.

Investigadors nord-americans van provar en ratolins l'eficàcia d'aquesta tècnica en un laboratori de Texas. Els resultats són molt prometedors: van irradiar el tumor amb el làser durant 4 minuts a una profunditat de 2,5mm de profunditat. Les cèl·lules tumorals van augmentar la seva temperatura 9°C en els ratolins del grup control i 37°C en els que havien administrat el tractament. Així, en els segons es van destruir els teixits tumorals en 10 dies i van viure 90 dies sense cap evidència de recurrència del tumor. Els ratolins del grup control van morir al cap de 20 dies a causa d'un creixement descontrolat del tumor.

No obstant això, aquesta tècnica continua presentant algunes limitacions, per exemple si necessitem tractar un tumor profund, ja que el làser només és capaç de penetrar, en teixits tous, alguns centímetres. A més a més, necessitem 5000 nano-càpsules per escalfar prou cada cèl·lula perquè es produeixi la *necrosi*.

L'Institut Nacional del Càncer (National Cancer Institute, NCI), ha posat en marxa un pla per tal de desenvolupar la nanotecnologia dins la recerca biomèdica dotat amb 144,3 milions de dòlars.

2.7.3. Eliminar la mala olor de la suor

De fet, la suor és inodora. Els causants de l'olor corporal són alguns bacteris que, quan creixen al nostre cos descomponen la suor en àcids que produeixen productes químics que nosaltres olorem. Per tant, si eliminem aquests bacteris, també haurem eliminat aquesta mala olor que associem a la suor.

Per tal d'eliminar els bacteris, podem fer servir el que ha sigut històricament un agent antibacterià: la plata. Com que no disposem d'una gran quantitat de plata, trobem la solució en les nanopartícules, que a més, a causa de la seva gran superfície respecte el volum, són molt reactives. És per això que algunes marques de roba esportiva ja han incorporat nanopartícules de plata als filaments dels seus productes. Quan les nanopartícules entren en contacte amb un líquid com la suor, s'hi

alliberen espontàniament algunes nanopartícules ionitzades.

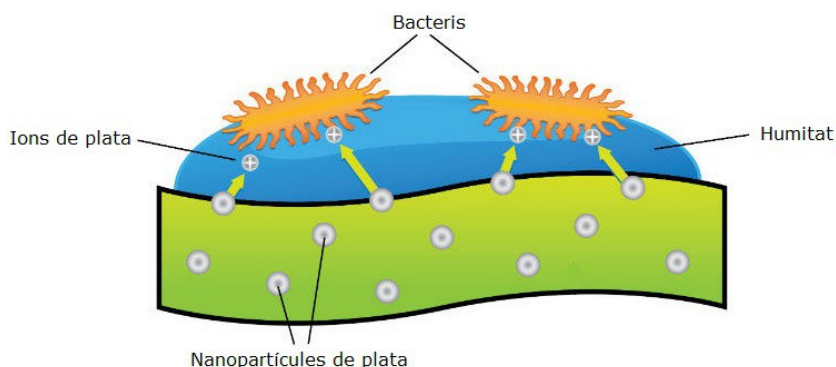


Figura 1. Ions de plata s'alliberen a la suor i així arriben fins als bacteris.

Aquests ions reaccionen amb els grups sulfurs dels enzims que els bacteris fan servir per metabolitzar els nutrients i obtenir energia. Així desnaturalitzen aquests enzims sense els quals els bacteris no poden sobreviure. A més a més, també impedeixen la replicació de l'ADN trencant la seva estructura. Finalment, els ions de plata s'uneixen a la paret bacteriana, creant així imperfeccions estructurals i induint el seu trencament.

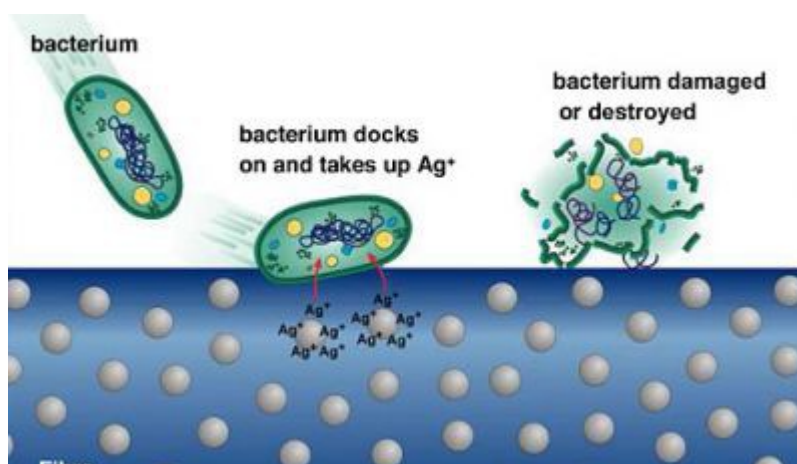


Figura 2. Els ions de plata destrueixen els bacteris

Les nanopartícules de plata són un molt bon recurs per solucionar el problema d'aquestes "males olors". No obstant això, encara s'estan estudiant alguns possibles inconvenients ja que, si rentem la roba o la llencem en algun lloc que no sigui l'indicat, es podrien alliberar ions de plata a l'aigua, i això contaminaria l'aigua potable i la dels rius.

3. Síntesi i caracterització de nanopartícules

Per tal de comprovar les propietats esmentades anteriorment havia de sintetitzar algunes nanopartícules i realitzar algun experiment amb elles per tal d'observar els resultats que se'n derivaven. Per això vaig posar-me en contacte amb els organitzadors del Programa Argó de la Universitat Autònoma de Barcelona que van acceptar la meua sol·licitud de participar en el programa de síntesi de nanopartícules inorgàniques. Així vaig poder sintetitzar i caracteritzar nanopartícules d'or i plata, a les quals hi vaig afegir alguns compostos i vaig poder observar com canviaven algunes qualitats com la mida, el color i l'espectre d'absorció. També vaig sintetitzar un ferrofluid i vaig comprovar les seves propietats magnètiques. Finalment vaig poder sintetitzar nanopartícules bimetal·liques d'or i plata i observar els canvis que patien després de cada nou recobriment.

Després de realitzar aquesta estada vaig pensar que seria interessant sintetitzar alguns punts quàntics i així podria fer servir un dissolvent diferent de l'aigua i el CTAB que havia fet servir a la UAB i realitzar un procediment més sofisticat. Els coordinadors del Programa "Bojos per la Química" de l'ICIQ em van oferir la seva ajuda, i vaig poder anar a aquest centre d'investigació per tal de sintetitzar punts quàntics de CdSe de diferents mides. A més vaig poder registrar espectres d'absorció i espectres d'emissió dels punts quàntics i vaig poder observar-los irradiats amb llum ultraviolada.

3.1. Nanopartícules d'or

Objectiu

Preparar nanopartícules d'or i observar el seu comportament i propietats com per exemple la dependència del color en funció de la mida de les partícules o la coagulació dels col·loides quan afegim alguna substància que es dissociï en ions. Provarem la seva aplicació com a sensors químics observant com canvien segons la substància amb la qual les barregem.

Coneixements previs

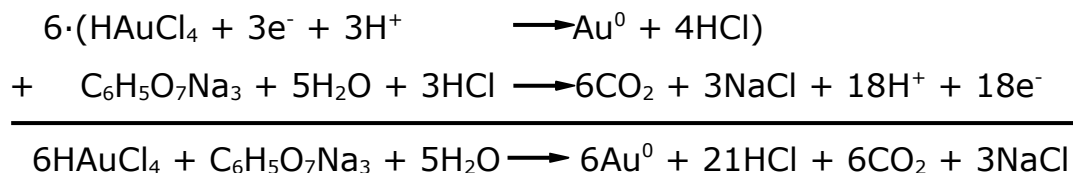
A l'àcid tetracloroàuric trihidratat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), l'or es troba en un estat d'oxidació de +3. Com que volem fer nanopartícules d'or metàl·lic (àtom lliure sense enllaçar, per tant estat d'oxidació 0), l'hem de reduir. L'agent reductor serà el citrat de sodi dihidratat.

En solució aquosa, el citrat de sodi es dissocia en Na^{3+} i $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Ens interessa reduir l'or de la següent manera: $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}^0$

I com que tenim el citrat en solució aquosa, s'oxidarà tal i com veiem a continuació: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 15\text{H}^+ + 18\text{e}^-$

Per tant, la reacció red-ox és la següent:



Material

- Vas de precipitats
- Matràs aforat
- Agitador magnètic

Reactius

- Àcid tetracloroàuric trihidratat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Citrat de sodi dihidratat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Sal comuna (NaCl)
- Sucre (Sacarosa)
- Vinagre (Àcid acètic $\text{CH}_3\text{-COOH}$)
- PVP (polivinil pirrolidona)

Procediment experimental

1. Preparació de nanopartícules d'or d'uns 10nm de diàmetre

Preparem les següents dissolucions:

- HAuCl_4 1mM (Dissolució 1). Hem de dissoldre 0.1g de HAuCl_4 en 500mL d'aigua destil·lada.

- Citrat de sodi 38.8mM (Dissolució 2). Hem de dissoldre 1g de citrat de sodi en 100mL d'aigua destil·lada.

Primerament, afegim 20mL de la dissolució 1 en un vas de precipitats de 50mL. Agitem la dissolució amb un agitador magnètic i l'escalfem fins que comenci a bullir. A continuació hi afegim 2mL de la dissolució 2 i la deixem bullir durant uns 10 minuts, fins que la dissolució mostri un color vermell. És important afegir aigua destil·lada sovint per tal que el volum de la dissolució es mantingui als 22mL. Finalment deixem reposar la solució fins que arribi a estar a temperatura ambient (Dissolució 3).



Figura 1. Nanopartícules d'or formant-se.



Figura 2. Dissolució de color vermell d'or col·loïdal (Dissolució 3)

2. Utilització de les nanopartícules com a sensors químics

Per provar la manera com les nanopartícules que hem sintetitzat es comporten quan interactuen amb altres substàncies, haurem de preparar:

- 10mL d'una dissolució de clorur de sodi (NaCl) 1M. Per preparar-la haurem de dissoldre 0,59g de NaCl en 10mL d'aigua destil·lada (Dissolució 4).
- 10mL d'una dissolució de sucre (sacarosa) 1M. Haurem de dissoldre 2g de sucre en 10mL d'aigua destil·lada (Dissolució 5).
- Vinagre (Dissolució 6)
- 100mL d'una dissolució de PVP al 0.3 %. Per això haurem de dissoldre 0.3 g de PVP en 100mL d'aigua destil·lada. (Dissolució 7).

Posteriorment, col·locarem en vials de 10mL:

3mL de la dissolució 3 + 3mL d'aigua destil·lada (**Mostra 1**).

3mL de la dissolució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 4 gotes dissolució 5 (**Mostra 2**).

3mL de la dissolució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 4 gotes dissolució 6 (**Mostra 3**).

3mL de la dissolució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 4 gotes dissolució 4 (**Mostra 4**).

3mL de la dissolució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 5 gotes dissolució 7 + 3 gotes dissolució 4 (**Mostra 5**).

3. Fotografies de les solucions anteriors obtingudes amb el TEM

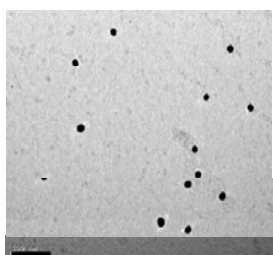


Figura 3. Mostra 1.

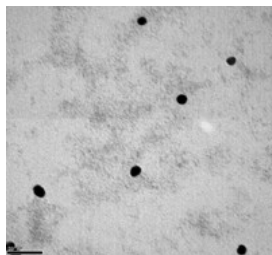


Figura 4. Mostra 2.

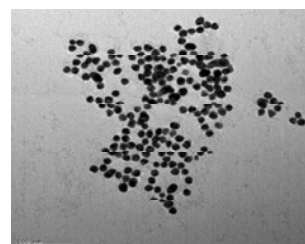


Figura 5. Mostra 3.

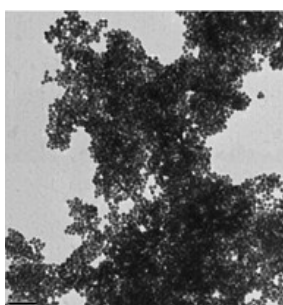


Figura 6. Mostra 4.

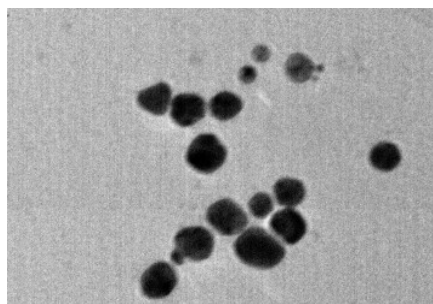


Figura 7. Mostra 4 ampliada.

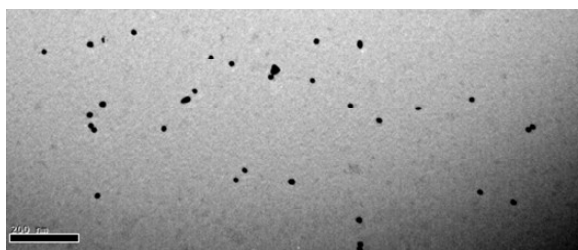


Figura 8. Mostra 5.

4. Determinació del màxim d'absorció de les nanopartícules d'or

Registrem l'espectre d'absorció de les mostres preparades anteriorment en l'interval de longitud d'ona 300-800nm amb l'espectrofotòmetre i anotem les següents dades:

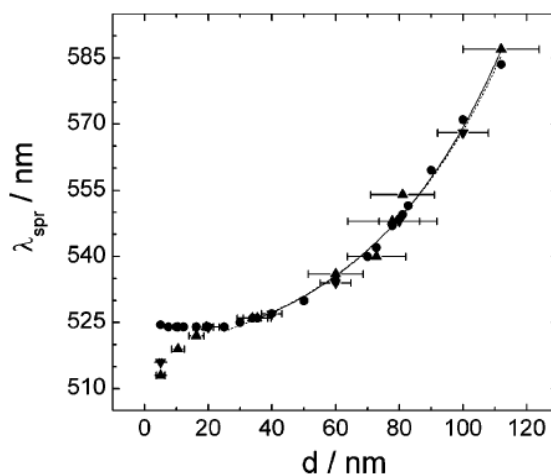
Mostra	λ_{spr} (nm)	A_{spr} (a.u.)	A_{450} (a.u.)	A_{spr}/A_{450}
1	520	0,422	0,281	1,502
2	522	0,411	0,271	1,517
3	522	0,377	0,251	1,502
4	600	0,395	0,275	1,436
5	522	0,396	0,257	1,541

Taula 1. Longitud d'ona de màxima absorció (λ_{spr}), absorbància al pic d'absorció (A_{spr}) i a la longitud d'ona de 450nm (A_{450}) i la relació entre les dues absorbàncies.

5. Determinació del Diàmetre i Concentració de les Nanopartícules

Amb dels espectres anteriors hem pogut determinar algunes propietats del plasmó, i a partir d'aquestes també podem determinar el *coeficient d'extinció molar* (ϵ_{spr}). Aquests paràmetres tenen una relació directa amb el diàmetre de les nanopartícules i la seva concentració. Així, primer en calcularem el diàmetre (mitjançant dos mètodes diferents) i finalment trobarem la seva concentració.

Mètode 1. Determinarem el diàmetre de les diferents nanopartícules fixant-nos en la informació que la gràfica 1 ens proporciona. Aquesta gràfica mostra una relació entre el λ_{spr} i el diàmetre de les nanopartícules d'or que estem estudiant. Aquest és el mètode adient per determinar el diàmetre de les nanopartícules si aquest està comprès entre 35nm i 100nm. Si les nanopartícules tenen un diàmetre inferior a 35nm la seva determinació mitjançant aquest mètode serà poc exacte i seria convenient utilitzar el mètode 2 per determinar el seu diàmetre.



Gràfica 1. Relació entre el λ_{spr} i el diàmetre de les nanopartícules

Mètode 2. Podem determinar el diàmetre de nanopartícules entre 5 i 80nm mitjançant la següent equació:

$$d = \exp\left(B_1 \frac{A_{spr}}{A_{450}} - B_2\right)$$

B_1 i B_2 són constants ($B_1=3.25$; $B_2=2.75$) i A_{spr}/ A_{450} és la relació entre les absorbàncies del plasmó o pic (A_{spr}) i l'absorbància a la longitud d'ona de 450nm que hem determinat anteriorment.

$\exp(x)$ fa referència a la funció exponencial natural, que també la podem escriure com e^x . Per tant ens referim a la funció exponencial que té com a base el nombre d'Euler, que té un valor aproximat de 2,7183.

A partir del coeficient d'extinció molar de les nanopartícules i la seva absorbància a una longitud d'ona de 450nm, determinarem la concentració ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) de les nanopartícules d'or a les diferents dissolucions. Per calcular-la utilitzarem la llei de Lambert-Beer:

$$c = A_{450} / \epsilon_{spr}$$

Determinarem, utilitzant la Taula 2, el coeficient d'extinció molar en funció del diàmetre de les nanopartícules obtingut mitjançant el mètode 2.

Diàmetre(nm)	$\epsilon_{450}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Diàmetre(nm)	$\epsilon_{450}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
5	$7,20 \cdot 10^6$	14	$1,76 \cdot 10^8$
6	$1,26 \cdot 10^7$	15	$2,18 \cdot 10^8$
7	$2,03 \cdot 10^7$	16	$2,67 \cdot 10^8$
8	$3,07 \cdot 10^7$	17	$3,24 \cdot 10^8$
9	$4,43 \cdot 10^7$	18	$3,87 \cdot 10^8$
10	$6,15 \cdot 10^7$	19	$4,60 \cdot 10^8$
11	$8,27 \cdot 10^7$	20	$5,41 \cdot 10^8$
12	$1,09 \cdot 10^8$	25	$1,10 \cdot 10^9$
13	$1,39 \cdot 10^8$	30	$1,96 \cdot 10^9$

Taula 2. Relació entre el coeficient d'extinció molar i el diàmetre de les nanopartícules.

Resultats

Mostra	d(nm)-Mètode 1	d(nm)-Mètode 2	c (mol·dm ⁻³)
1	11,5	8,43	$7,025 \cdot 10^{-9}$
2	16	8,85	$6,12 \cdot 10^{-9}$
3	16	8,43	$5,98 \cdot 10^{-9}$
4	117	-	-
5	16	9,57	$4,18 \cdot 10^{-9}$

Taula 3. Diàmetre de les nanopartícules segons el mètode utilitzat i la seva concentració.



Figura 9. Mostres de les nanopartícules d'or.

Conclusions

Primer hem sintetitzat nanopartícules d'una mida bastant petita (8,42nm-11,5nm de diàmetre) i hem evitat que s'ajuntessin unes amb altres mitjançant l'estabilització electrostàtica. Els ions de citrat que no han estat oxidats, recobreixen les nanopartícules de manera que aquestes queden envoltades per una barrera de càrregues negatives que fa que no puguin créixer agregant-se unes amb altres. Si volem sintetitzar nanopartícules més grans, n'hi ha prou en reduir la quantitat de citrat que afegim a la solució (afegint-ne prou quantitat perquè pugui reduir tot l'àcid tetracloroàuric). Si no subministrem tant citrat, no hi haurà prou ions per crear la capa electrostàtica al voltant de les nanopartícules, i aquestes continuaran agregant-se entre elles fins que la seva superfície pugui ser recoberta pels ions citrat. Cal recordar que com més petites siguin les partícules (que totes juntes sumen un volum determinat), més gran serà la seva superfície total.

Hem observat que quan afegíem substàncies que en dissolució aquosa es dissocien en ions, com per exemple el NaCl o l'àcid acètic, els ions positius s'han unit als citrats i han fet malbé la capa electrostàtica. Llavors les nanopartícules s'han agregat unes amb altres i així han augmentat de mida. Per això han canviat de color.

El canvi és més pronunciat quan afegim la sal comuna, ja que el NaCl es dissocia totalment en ions mentre que l'àcid acètic, que és un àcid feble, només ho fa parcialment. Tot i això, hauríem d'haver notat més el canvi en afegir l'àcid acètic. Potser el vinagre que hem fet servir és massa diluït i per tant la quantitat que hem afegit d'àcid acètic ha estat massa petita.

Quan afegim el sucre, que no forma ions, les nanopartícules no canvien en absolut. Només disminueix una mica la seva concentració, ja que el que estem fent és diluir-les.

Tanmateix, hi ha una altra mostra que, sorprenentment, tampoc canvia de color. Es tracta de la mostra 5, a la qual primer li afegim PVP i seguidament unes gotes de la solució de NaCl. Observem un creixement

molt lleu del diàmetre de les nanopartícules degut a la reacció dels ions de NaCl amb algunes capes electrostàtiques que protegien nanopartícules a les quals el PVP encara no havia arribat a envoltar. No obstant això, el diàmetre gairebé no varia, i això és gràcies a la estabilització estèrica que ofereix el PVP a les nanopartícules. Així doncs, aquests polímers envolten les nanopartícules prevenint-ne l'agregació. A més a més, els ions que hi hagi al medi no poden trencar la barrera que formen ja que no es tracta d'una capa electrostàtica.

Per tant, si volem conservar les nostres mostres de suspensions col·loïdals, hi podem afegir PVP perquè no es degradin.

És interessant apuntar que durant la síntesi de les nanopartícules esfèriques d'or, es forma una extensa xarxa de nano-barres d'aquest material, un producte intermedi transitori. Aquest producte és el causant del color blau-lila que adopta la solució durant la síntesi abans que aquesta adopti un color vermell que indica que s'han format els col·loïdes esfèrics.

Referències

Síntesi de les nanopartícules: <<http://education.mrsec.wisc.edu/277.htm>>

<<https://www.youtube.com/watch?x-ytts=1421914688&v=urmi99jQSZY&x-yt-cl=84503534>>

Determinació del diàmetre i concentració: W. Haiss, N.T. Thank, J. Aveyard, D.G. Ferning, *Anal. Chem.* 2007, 79, 4215-4221

<http://en.wikipedia.org/wiki/Colloidal_gold>

3.2. Nanopartícules de plata

Objectiu

Observar la formació de nanopartícules de plata obtenint una dispersió de color groc (característic de petites nanopartícules de plata).

Una capa d'anions de borohidruir absorbits a la superfície de les

nanopartícules crearan una capa electromagnètica i les mantindran separades unes de les altres.

Coneixements previs

Al nitrat de plata (AgNO_3), la plata es troba en un estat d'oxidació de +1. Com que volem fer nanopartícules de plata metàl·lica (àtom lliure sense enllaçar, per tant estat d'oxidació 0), l'hem de reduir. L'agent reductor serà el borohidrur de sodi (NaBH_4).

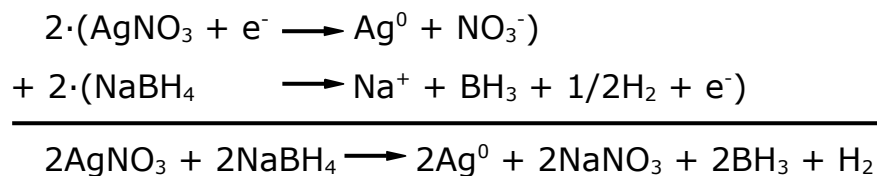
En solució aquosa el NaBH_4 es dissocia en Na^+ i BH_4^- . El BH_4^- allibera H^- en contacte amb l'aigua i queda borà (BH_3). ($2\text{H}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}^-$)

Ens interessa reduir la plata de la següent manera: $\text{AgNO}_3 + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}^0 + \text{NO}_3^-$

I com que tenim el borohidrur de sodi en solució aquosa, s'oxidarà tal i com veiem a continuació: $\text{NaBH}_4 \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{BH}_3 + 1/2\text{H}_2 + \text{e}^-$

Hem de tenir en compte que $\text{NO}_3^- + \text{Na}^+ \longrightarrow \text{NaNO}_3$

Per tant, la reacció red-ox és la següent:



Material

- Matràs Erlenmeyer (100mL)
- Recipient amb gel
- Agitador magnètic amb manta calefactora
- Barra d'agitació
- Comptagotes

Reactius

- AgNO_3 (nitrat de plata)
- NaBH_4 (borohidrur de sodi)
- NaCl (clorur de sodi)
- Sucre

- Vinagre
- Polivinilpirrolidona (PVP)

Procediment

1. Preparació de nanopartícules de plata d'uns 10nm de diàmetre

Per començar preparem les solucions següents:

- Solució 1: 0.001M AgNO_3 . Dissolem 0.085g de AgNO_3 en 500mL d'aigua destil·lada.
- Solució 2: 0.002M NaBH_4 . Dissolem 0.0378g de NaBH_4 en 500mL d'aigua destil·lada. Hem de preparar aquesta solució just abans de fer-la servir.
- Solució 4: 1 M NaCl . Dissolem 0.5g de NaCl en 10mL d'aigua destil·lada.
- Solució 5: 1 M Sucre. Dissolem 2g de sucre en 10mL d'aigua destil·lada.
- Solució 6: Vinagre.
- Solució 7: solució al 0.3% de PVP. Dissolem 0.3g de PVP en 100mL d'aigua destil·lada.

Afegim 30mL del borohidrur de sodi (NaBH_4) 0.002M a un matràs Erlenmeyer (100mL). Afegim una barra d'agitació i posem el matràs dins d'un recipient amb gel, i deixem aquest sobre un agitador magnètic. Refredant el NaBH_4 aconseguirem reduir la seva descomposició durant l'experiment. Deixem el líquid removent-se i refredant-se durant uns 20 minuts.

A continuació afegim, gota a gota, 2mL del nitrat de plata (AgNO_3) 0.001M a la solució de NaBH_4 sense aturar l'agitació.



Figura 1. Afegint el nitrat de plata a la solució de borohidruir de sodi.

Un cop l'haguem afegit tot, aturem l'agitador magnètic. Finalment, posem l'Erlenmeyer sobre una manta calefactora fins que assoleixi la temperatura ambient (Solució 3).

2. Fem servir les nanopartícules de plata com sensors químics

Afegim en diferents vials:

- 1) 3mL de solució 3 + 3mL d'aigua destil·lada.
- 2) 3mL de solució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 6 gotes de la solució 4
- 3) 3mL de solució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 4 gotes de la solució 7 + 4 gotes de la solució 4.
- 4) 3mL de solució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 6 gotes de la solució 5.
- 5) 3mL de solució 3 + 3mL d'aigua destil·lada + 6 gotes de la solució 6.

3. Fotografies de les solucions anteriors obtingudes amb el TEM

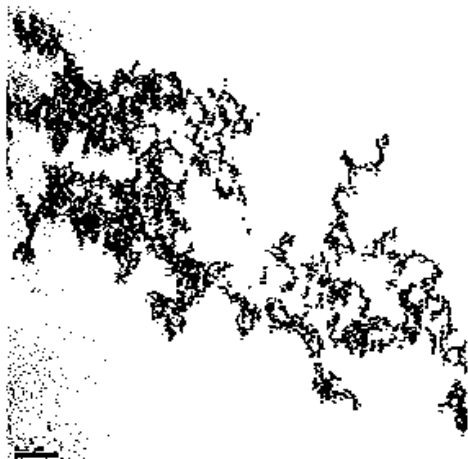


Figura 2. Mostra 1

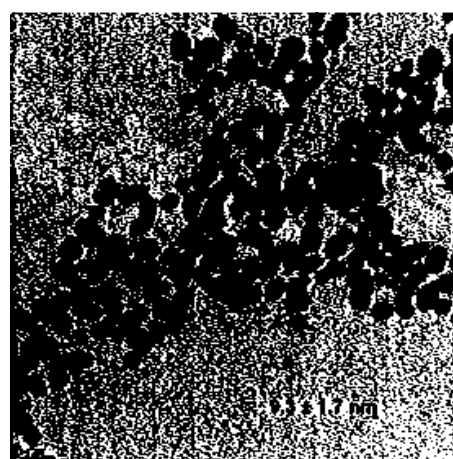


Figura 3. Mostra 1 (Ampliació)

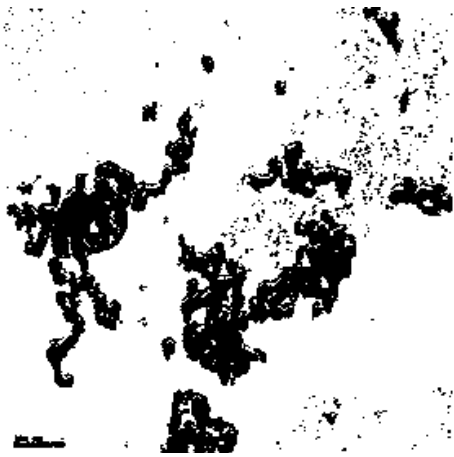


Figura 4. Mostra 2

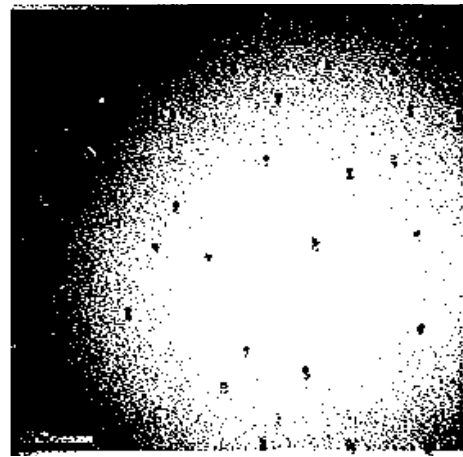


Figura 5. Mostra 3

4. Determinació del màxim d'absorció de les nanopartícules de plata

Hem de registrar l'espectre d'absorció de les 5 mostres preparades entre les longituds d'ona de 300 i 600nm. Anotem la longitud d'ona corresponent al pic del màxim d'absorció (λ_{spr}) i la seva absorbància. Calculem el diàmetre mitjançant la taula 1.

λ_{spr} (nm)	Diàmetre (nm)
395-405	10-14
420	35-50
438	60-80

Taula 1. Relació entre la longitud d'ona del pic d'absorció i el diàmetre de les nanopartícules de plata.

Resultats

Mostra	λ_{spr} (nm)	A_{spr} (a.u.)	diàmetre(nm)
1	404	0,084	13-14
2	412	0,271	30
3	404	0,284	13-14
4	404	0,054	13-14
5	404	0,201	13-14

Taula 2. Longitud d'ona de màxima absorció (λ_{spr}) i la seva absorbància (A_{spr}) i diàmetre de les mostres analitzades.

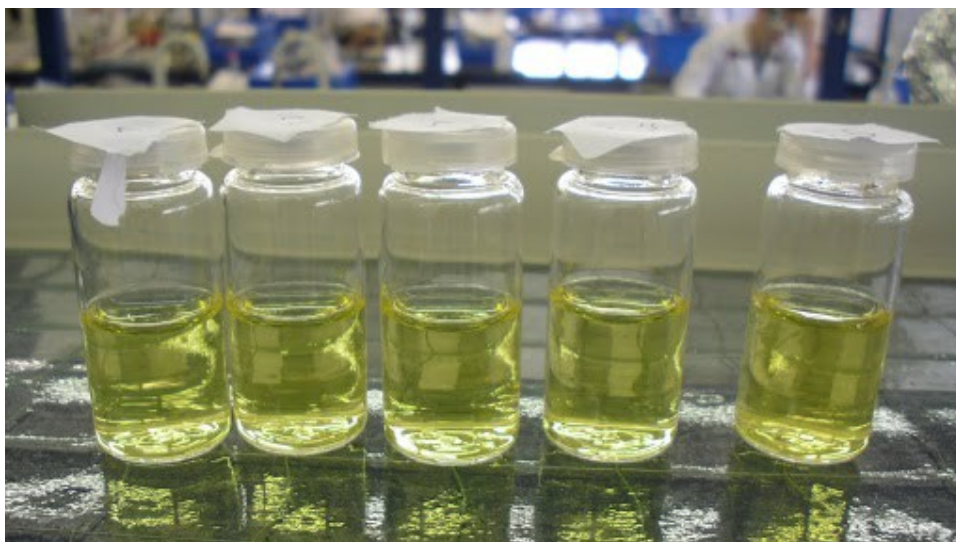


Figura 6. Mostres elaborades de nanopartícules de plata

Conclusions

El borohidrur, tal i com feia el citrat a la síntesi anterior, redueix el metall (plata) i envolta les nanopartícules generant una capa electrostàtica.

Quan afegim el clorur de sodi (NaCl) aquest es dissocia en ions i trenca la capa protectora d'anions de borohidrur que envolta les nanopartícules i aquestes s'agreguen unes amb altres. Les nanopartícules augmenten de mida i per això la suspensió es torna d'un color groc més fosc i finalment adopta una tonalitat grisa. Si afegim polivinilpirrolidona (PVP), previndrem l'agregació perquè les cadenes llargues de carboni impediran els ions Na^+ arribar fins els anions de borohidrur i per tant trencar la capa que protegeix les nanopartícules.

Altra vegada, els resultats de la mostra a la que hem afegit àcid acètic, no han estat els esperats. Possiblement hem utilitzat un vinagre massa diluït.

Referències

Aquesta síntesi ha estat adaptada del procediment proposat per S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz i L. Mulfinger, *Journal of Chemical Education*, 84, 322-325, (2007).

<<http://education.mrsec.wisc.edu/278.htm>>

<<https://www.youtube.com/watch?v=L-GwpAJ9MJ0&x-yt-ts=1421914688&x-yt-cl=84503534>>

3.3. Ferrofluid (de magnetita)

Objectiu

Preparar un ferrofluid aquós seguint el mètode Massart i observar el seu comportament quan se'l sotmet a camps magnètics.

Coneixements previs

Produirem nanopartícules de magnetita (Fe_3O_4) barrejant sals de Fe(II) i de Fe(III) en medi bàsic.

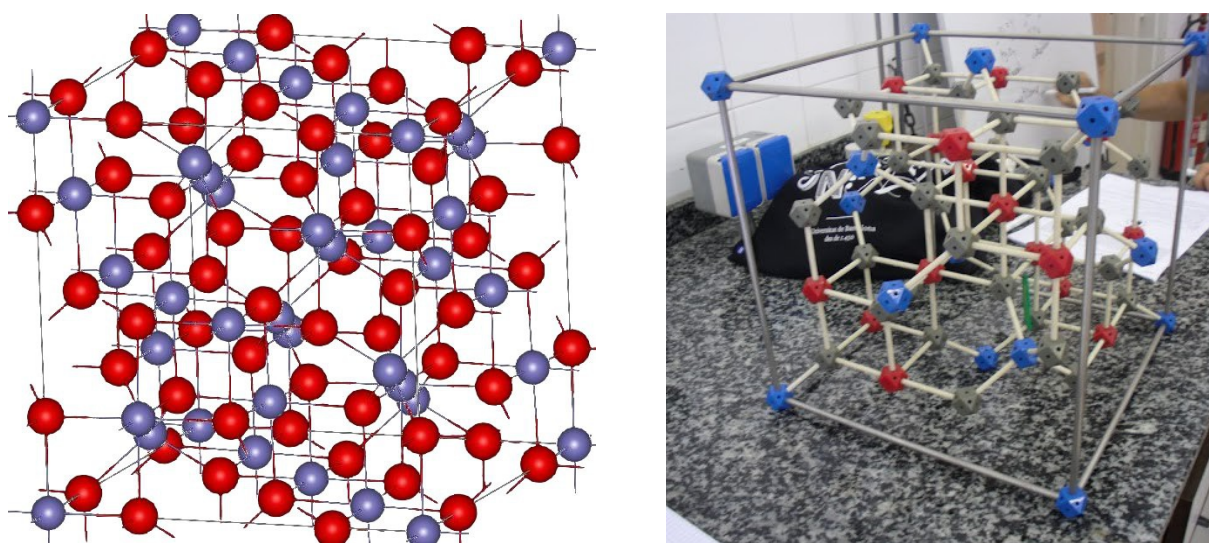
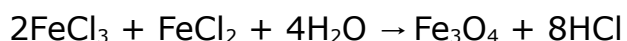


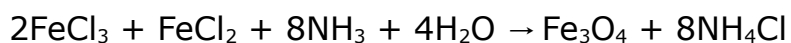
Figura 1. Estructura cristal·lina de la magnetita (en forma d'espinel·la inversa, és a dir, combinant octaedres i tetraedres de ferro). Els àtoms vermells són d'oxigen i els blaus de ferro.

Per tant per cada àtom de ferro en estat d'oxidació +2 que hi ha, hi ha dos àtoms de ferro en estat d'oxidació +3.

Com que en el medi del FeCl_3 i el FeCl_2 hi trobem aigua, reaccionaran de la següent manera:



Així quan afegim l'amoniac per neutralitzar la solució, es desenvolupa la reacció de síntesi següent i la magnetita precipita (veurem un precipitat de color negre):



Material

- Vas de precipitats de 100mL
- Matrassos aforats de 100mL, 250mL i 500mL
- Imant
- Agitador magnètic
- Bureta de 50mL

Reactius

- HCl 2M
- FeCl₂ 2M (en HCl 2M)
- FeCl₃ 1M (en HCl 2M)
- NH₃ (amoníac) 1M
- N(CH₃)₄⁺ OH⁻ (Dissolució d'hidròxid de tetrametilamoni 25% en volum en aigua).

Procediment

1. Preparació de les solucions que utilitzarem

Primerament hem de preparar les solucions següents:

- HCl 2M. Hem de dissoldre 21mL d'HCl concentrat en 250mL d'aigua.
- NH₃ (amoníac) 1M. Diluïm 33.3mL de NH₃ concentrat fins a 500mL.

A continuació prepararem les solucions de sals de ferro tal i com s'indica:

- FeCl₂ 2M (en HCl 2M). Hem de dissoldre 19.9 g de FeCl₂·4(H₂O) en 50mL d'HCl 2M. S'ha de preparar al moment perquè el Fe²⁺ és inestable i s'oxida a Fe³⁺ en presència d'oxigen. La solució de FeCl₂ ha de ser de color verd. Si es torna de color marró vol dir que el Fe²⁺ s'ha oxidat a Fe³⁺. En àcid es dissol millor, ja que no es soluble en medi alcalí ni en alcohol, per això el dissolem en HCl.
- FeCl₃ 1M (en HCl 2M). Dissolem 27.1 g de FeCl₃·6(H₂O) en 100mL d'HCl 2M.

La forma anhidra del FeCl₃·6(H₂O), és a dir FeCl₃ (sense estar hidratat), és deliqüescent (absorbeix humitat de l'aire i s'hi dissol). A més quan ho fa

forma una boirina de clorur d'hidrogen hidratat. Però quan el FeCl_3 es dissol en aigua, pateix una hidròlisi i s'escalfa ja que la reacció exotèrmica. Per això hem de vigilar i dissoldre'l lentament, afegint el dissolvent poc a poc i controlant la temperatura perquè sinó es podria escalfar massa i com que absorbeix humitat de l'aire pot ser que augmenti significativament el seu volum i n'obtinguem una quantitat no desitjada.

El FeCl_3 és un àcid fort i si la solució que el conté és més bàsica, s'hidrolitza per fer la solució més àcida. Per això el dissolem en un altre àcid fort, l'àcid clorhídric.

Les dissolucions de sals de ferro han d'estar completament lliures de partícules sòlides. Per això si és necessari les haurem de filtrar.

2. Síntesi del ferrofluid

Per sintetitzar un ferrofluid, el primer que hem de fer és afegir 4mL de FeCl_3 1M i 1mL de FeCl_2 2M en un vas de precipitats de 100mL. Llavors agitem la dissolució amb un agitador magnètic.

A continuació, afegim 50mL de la dissolució aquosa d'amoniac 1M gota a gota (utilitzant una bureta) a la dissolució anterior, mantenint l'agitació d'aquesta.

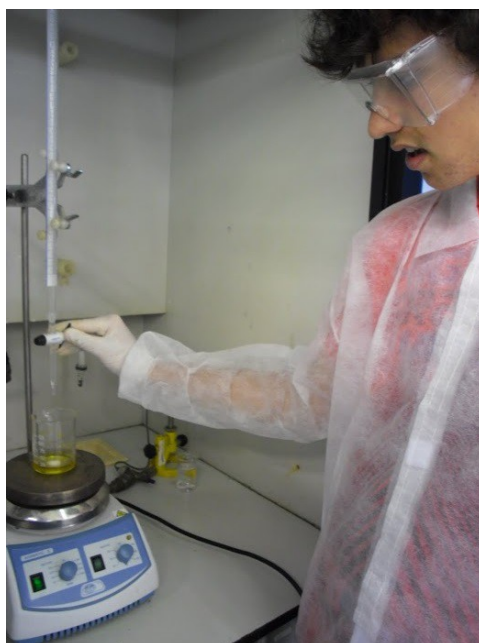


Figura 2. Afegint l'amoniac amb l'ajuda d'una bureta.

L'amoníac és una base (una solució aquosa 1M d'amoníac té un pH de 11.6). Gràcies a l'amoníac aconseguim el medi bàsic que necessitem perquè la reacció de formació del ferrofluid tingui lloc.

Observarem la formació d'un precipitat marró que més tard es tornarà negre (magnetita) i llavors desconnectem l'agitador.



Figura 3. Precipitat marró.

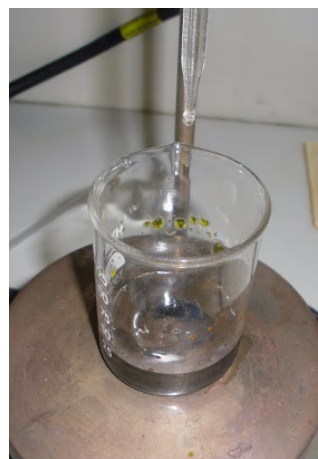


Figura 4. La solució es torna de color negre.

Hem de deixar que la magnetita es dipositi. Per accelerar la deposició col·locarem un imant per sota del vas i, a continuació, decantem la dissolució amb precaució per extreure el líquid que sobra (mantenint l'imant sota del vas). Després hem d'afegir una mica d'aigua i transferim la nova suspensió a un got de plàstic.



Figura 5. Atraient el ferrofluid cap al fons del got mitjançant un imant.

Tornem a utilitzar l'imant per a atreure el sòlid cap al fons del got fent-lo rotar per tal de facilitar que el sòlid deixi escapar els electròlits sobrants i els puguem separar. Tornem decantar i afegim aigua, i així repetim el procés les vegades que siguin necessàries per tal d'eliminar el clorur d'amoni (NH_4Cl) i l'excés d'amoniàc.

Posteriorment, afegiu 2mL de la dissolució d'hidròxid de tetrametilamoni. Agitem amb una vareta de vidre per tal d'homogeneïtzar la barreja. A continuació atraïem el sòlid cap al fons del got de plàstic amb l'ajuda de l'imant i decantem el líquid sobrant. L'hidròxid de tetrametilamoni fa que les nanopartícules de magnetita es trobin en un medi bàsic ($\text{pH} > 7$)

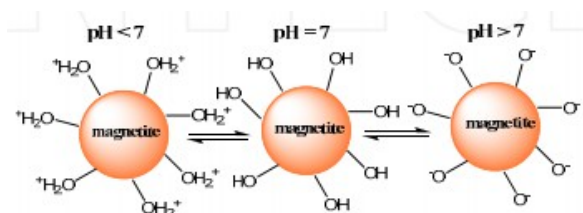


Figura 6. Comportament de les nanopartícules de magnetita segons el pH del medi on es troben.



Figura 7. Ferrofluid de magnetita.

Resultats

Finalment observem que quan s'acosta l'imant al ferrofluid aquest adopta diferents formes punxegudes ja que segueix les línies de camp magnètic.

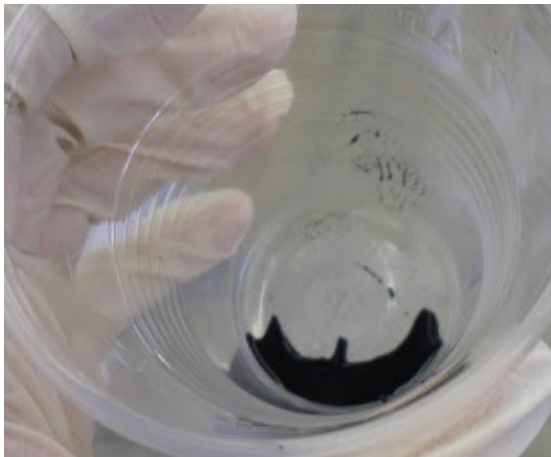


Figura 8. Ferrofluid sense acostar-hi cap imant.



Figura 9. Ferrofluid al qual hem acostat un imant.

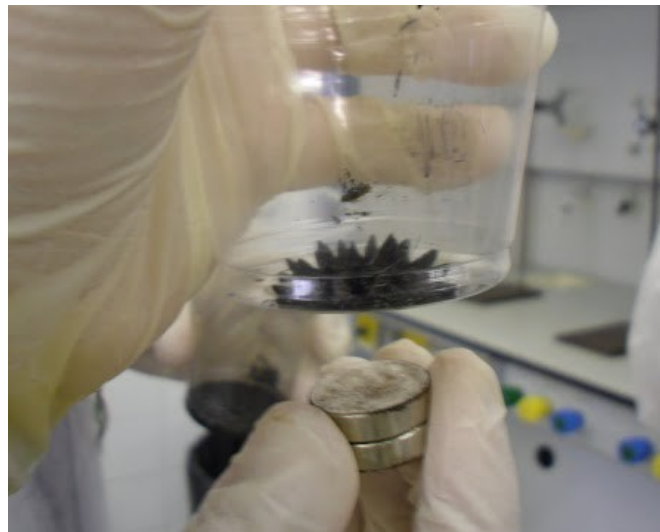


Figura 10. El ferrofluid adopta formes punxegudes seguint les línies de camp magnètic quan l'acostem a un imant.

Conclusions

El ferrofluid que hem sintetitzat està compost per nanopartícules de magnetita (un material magnètic) separades mitjançant l'hidròxid de tetrametilamoni. Aquest electròlit, es dissocia en ions formant una doble capa electrostàtica al voltant de les nanopartícula que els impedeix acostar-se entre elles. Aquesta barrera està composta d'una capa interior d'anions hidròxid i una capa exterior de cations tetrametilamoni.

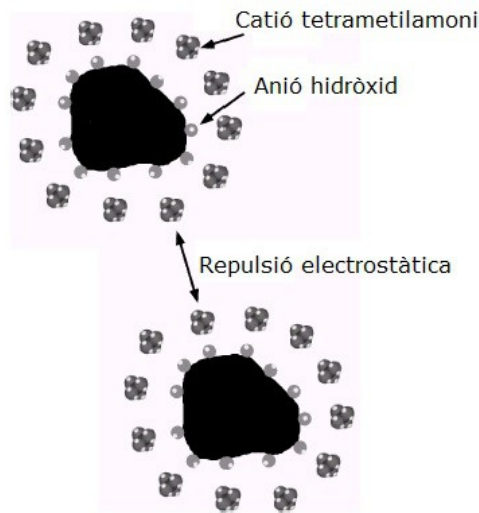


Figura 11. Repulsió electrostàtica entre partícules col·loïdals de magnetita envoltades d'hidròxid de tetrametilamoni.

Com que és un material superparamagnètic, quan acostem un camp magnètic al ferrofluid, aquest s'ordena seguint les línies de camp magnètic.

Referències

<<http://mrsec.wisc.edu/Edetc/ferrofluid/index.html>>

<<http://en.wikipedia.org/wiki/Ferrofluid>>

Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid de Patricia Berger, Nicholas B. Adelman, Katie J. Beckman, Dean J. Campbell, Arthur B. Ellis, and George C. Lisensky, J. Chem. Educ., 76, 943-948 (1999).

<<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/30356.pdf>>

3.4. Nanopartícules bimetàl·liques d'or i plata

Objectiu

Preparar nanopartícules bimetàl·liques d'or i plata i observar com canvien segons quantes vegades les recobrim i amb quin material ho fem.

Coneixements previs

Les nanopartícules bimetàl·liques o "core-shells" són un tipus de nanopartícules caracteritzades perquè tenen un nucli d'un element i una capa (o més) que el recobreix d'un altre element.

Procediment

Per començar preparem una solució 50mM de CTAB. Per dissoldre el CTAB en aigua hem d'agitar-lo fins que quedi força transparent. Hi afegim 5mL de la solució d'or col·loïdal que hem preparat anteriorment (**Mostra 1**). A continuació hi posem 1mL d'àcid ascòrbic 0,1M i 5mL de la solució que hem preparat de AgNO_3 .

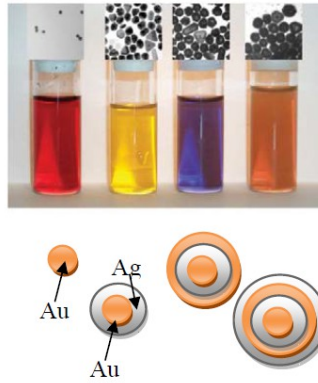
Finalment afegim 6 gotes d'una solució de NaOH 1M i la solució canvia ràpidament d'un color vermell a groc. Així hem sintetitzat una suspensió de nanopartícules amb el nucli d'or i recobriment de plata (Au@Ag core-shells) (**Mostra 2**).

Si volem afegir un recobriment d'or només hem introduir a la suspensió 1mL de la solució d'àcid ascòrbic i 5mL de la solució d' HAuCl_4 que hem preparat anteriorment. Observem un nou canvi de color a blau fosc que ens indica la formació de les nanopartícules anteriors recobertes d'or (Au@Ag@Au core-shells) (**Mostra 3**). Un cop tenim aquesta nova suspensió podem tornar a recobrir les nanopartícules amb una altra capa de plata afegint 5mL més de la solució de AgNO_3 i, seguidament, 6 gotes de la solució de NaOH. Així, la solució canvia finalment de color adoptant un color taronja-marronós que ens indica que la plata ha recobert les nanopartícules anteriors formant Au@Ag@Au@Ag core-shells (**Mostra 4**).

Resultats

Mostra	λ_{spr} (nm)	A_{spr} (a.u.)
1	520	3,422
2	409	1,012
3	533	0,903
4	488	1,200

Taula 1. Pics de màxima absorció i absorbància de les nanopartícules.



*Figura 1. Nanopartícules amb el nucli d'or i recobriments de plata i or.
Sota cada mostra hi veiem la seva representació orientativa,
i a sobre una imatge de la mostra capturada pel TEM.*

Conclusions

Observant els resultats obtinguts, penso que el que determina les propietats d'aquest tipus de nanopartícules és, sobretot, la capa de què estan recobertes més exterior.

El primer argument que ens fa pensar d'aquesta manera és que observem que les mostres obtingudes presenten els colors típics de les nanopartícules formades per l'element de l'última capa que recobreix les nanopartícules bimetàl·liques. La mostra 2, tot i tenir nanopartícules amb el nucli d'or, és de color groc com les nanopartícules de plata, l'element de què esta feta la capa més exterior de les nanopartícules bimetàl·liques de què parlem. De la mateixa manera, la mostra 4 és d'un color taronja-marró, el color típic de les nanopartícules de plata d'una mida més gran.

En canvi, la mostra 3, que conté nanopartícules les quals l'última capa que les recobreix és d'or, és de color blau-violeta com les nanopartícules d'or d'una mida elevada.

El segon argument, que permet treure les mateixes conclusions que abans, és que el color de les nanopartícules depèn de la ressonància del plasmó de superfície, que fa referència a l'excitació dels electrons que es troben a la superfície de la nanopartícula. En el cas de les nanopartícules bimetàl·liques, la superfície conté àtoms de l'element que forma el recobriment més exterior.

Referències

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, Benito. *Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2005.

3.5. Punts quàntics de CdSe i el seu aïllament

Quan afegim una solució de seleni a temperatura ambient a una solució de cadmi calenta, es produeix un ràpid creixement de nanocristalls de CdSe. L'absorció visible i la fotoluminescència de les nanopartícules de CdSe depenen de la mida de la partícula. Si agafem diferents mostres al llarg del temps observarem que la mida d'aquestes partícules creix cada cop més i com a conseqüència, la solució canvia de color.

Es recomana realitzar la síntesi dins d'una campana de gasos tapant els matrassos i injectant-hi argó, que és un gas inert i evita el contacte de la solució amb oxigen que podria reaccionar, per exemple, amb el trioctilfosfina per formar l'òxid de trioctilfosfina. A més, així evitarem inhalar vapors de solucions que poden ser perillosos. L'òxid de cadmi i el selenur de cadmi, per exemple, són carcinògens.

Material

- Balança analítica (0.0001 gram) dins de la campana de gasos
- Matràs de fons rodó de 10mL amb tap
- Placa calefactora amb agitador magnètic
- Xeringa d'1mL amb agulla
- Barra d'agitació
- Matràs de fons rodó de 25mL
- Pipeta graduada d'1mL
- Pipeta aforada de 10mL
- Termòmetre que arribi als 250°C
- Pipetes Pasteur
- Provetes
- Microtubs de centrífuga

- Centrifugadora
- Vials
- Espectrofotòmetre d'absorció
- Espectrofotòmetre d'emissió
- Font de llum UV (Ultraviolada)

Reactius

- CdO (òxid de cadmi)
- Àcid oleic
- Octadecè
- Seleni
- Trioctilfosfina o TOP ($P(C_8H_{17})_3$)
- Etanol al 100%
- Cloroform

Procediment

Per començar afegim 30mg de seleni i 5mL d'octadecè a un matràs de fons rodó de 10mL i el posem sobre una placa calefactora amb agitador magnètic.

A continuació, hi afegim 0,4mL de trioctilfosfina. Llavors hi posem la barra d'agitació i agitem i escalfem la solució fins que el seleni es dissolgui completament. Un cop dissolt refredem la solució a temperatura ambient.

Llavors afegim 13mg de CdO a un matràs de 25ml i posar-lo sobre una manta calefactora. Amb una pipeta afegim 0,6ml d'àcid oleic i 10ml d'octadecè (que és el dissolvent) al mateix matràs. Agitem el matràs per barrejar els líquids i hi inserim un termòmetre que pugui mesurar dins els 240°C. Un cop instal·lat, escalfem la solució de cadmi. Deixem que assoleixi una temperatura de 240°C i a continuació la deixem refredar fins a 140°C. Llavors fem servir una pipeta per transferir 1mL de la solució de seleni a la solució de cadmi i posem en marxa un cronòmetre. A partir d'aquest moment, haurem d'anar retirant mostres d'1mL mitjançant una pipeta Pasteur de vidre mentre les partícules de CdSe van creixent. Anotem el temps que hem trigat a treure cada mostra. Al començament

hem de retirar les mostres amb més freqüència però cada vegada les partícules triguen més a canviar de color i per tant no cal que prenem mostres tan seguides (les retirarem quan apreciem algun canvi de color).

Hem d'aïllar els punts quàntics de l'octadecè i tornar-los a suspendre en un dissolvent orgànic.

Un cop aïllats mesurem l'espectre d'absorció i l'espectre d'emissió de les solucions per trobar la longitud d'ona que correspon al pic de màxima absorció i al de màxima emissió.

Observació: quan les mostres es refreden més ràpidament, mostren pics més estrets a l'espectre d'emissió per tant no hi ha tanta dispersió en l'emissió que és el que ens interessa perquè vol dir que són més homogenis. Per refredar-los ràpid enlloc de recollir-los amb tubs d'assaig, els injectarem dins de flascons que continguin nitrogen líquid.

Com que, a una temperatura elevada, els punts quàntics van creixent si els recollim amb tubs d'assaig a temperatura ambient, la mostra no es refreda homogèniament i alguns punts quàntics creixen més que els altres. Si la refredem tota de cop ens assegurem que hagin crescut tots més o menys el mateix.

Per aïllar els punts quàntics hem de transferir, a uns microtubs de centrífuga, les suspensions obtingudes en octadecè, afegir-hi etanol al 100% i tapar-ho. Hem d'agitar-ho fins aconseguir l'emulsió de la solució (homogeneïtzar la mostra).

Ara els podem posar a la centrifugadora (a costats oposats per equilibrar el pes) i fer-los girar a 3000rpm durant 5 minuts. Si ho fem així, l'etanol i els punts quàntics se separaran en dues fases (els punts quàntics quedaran al fons del microtub) i podrem extreure l'etanol amb una pipeta Pasteur.

Hem de repetir el procés d'afegir etanol, agitar fins l'emulsió, centrifugar i extreure'l fins que, en sacsejar, els punts quàntics no quedin en suspensió. Llavors decantarem l'etanol directament i podrem considerar que hem

aconseguit retirar l'octadecè i la resta de productes que han quedat sense reaccionar i no formen part dels punts quàntics.

Podem tornar a suspendre els punts quàntics en un dissolvent orgànic com el cloroform (o algun altre com el toluè o l'hexà segons el que ens interressi).

Finalment podem mesurar els espectres d'emissió i d'absorció de les diferents mostres i observar-les irradiades per llum ultraviolada.

Càlculs

Per tal de calcular el diàmetre dels punts quàntics farem servir la següent fórmula, on D és el diàmetre (nm) i (λ) la longitud d'ona (nm) corresponent al pic de màxima absorció.

$$D = 1.6122 \times 10^{-9} \lambda^4 - 2.6575 \times 10^{-6} \lambda^3 + 1.6242 \times 10^{-3} \lambda^2 - 0.4277 \lambda + 41.57$$

Aquesta és una fórmula experimental que ens permet estimar la mida dels punts quàntics i l'obtenim estudiant el comportament de l'expressió teòrica d'Effros, Brus i Kayanuma que mostra la relació entre la mida i diversos paràmetres específics dels punts quàntics.

Resultats

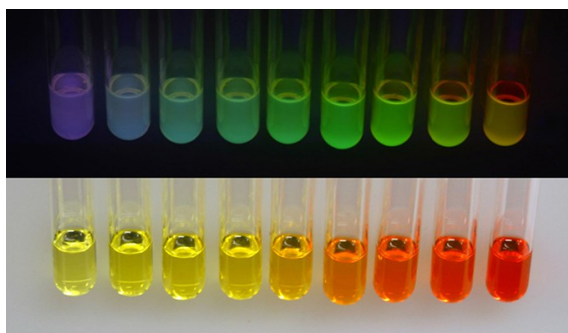


Figura 1. Punts quàntics de CdSe ordenats d'esquerra a dreta de més petits a més grans. A dalt irradiats per llum UV, a sota per la llum ambiental.

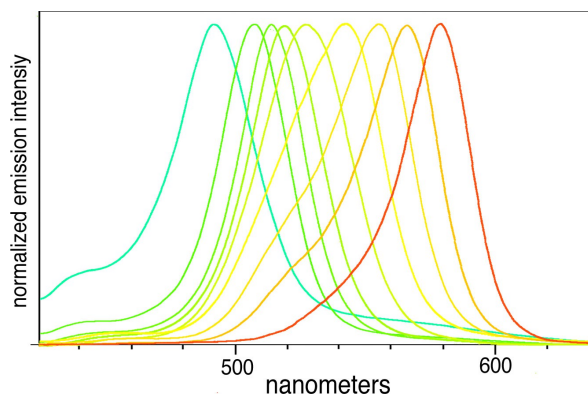


Figura 2. Espectre d'emissió dels punts quàntics de CdSe ordenats d'esquerra a dreta de més petits a més grans. Els colors de la gràfica es corresponen amb els dels punts quàntics.

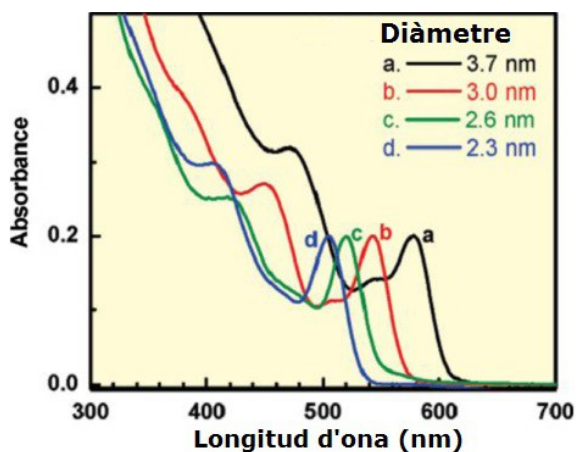


Figura 3. Espectre d'absorció dels punts quàntics de CdSe.

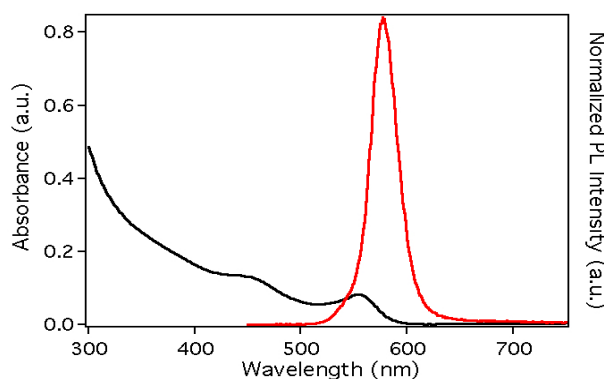


Figura 4. Relació entre l'absorció i l'emissió d'un dels punts quàntics de CdSe analitzats.

λ_{emi} (nm)	A_{emi} (a.u.)	λ_{spr} (nm)	A_{spr} (a.u.)	diàmetre (nm)
577	6.035	554	0.082	3,12

Taula 1. Ona de màxima absorció i emissió i diàmetre

Conclusions

Fem servir l'octadecè com a dissolvent (és bastant apolar).

L'àcid oleic fa de *tensioactiu*. Té un cap polar i una cua apolar, per això situen els caps cap al Cd^{2+} envoltant-lo i les cues cap a fora, millorant la seva solubilitat en l'octadecè i alhora impedit que s'agreguin entre ells mitjançant una estabilització estèrica.

El TOP fa de lligand del seleni, envoltant el Se^{2-} i estabilitzant-lo estèricament.

Quan escalfem la solució de CdO fins a 240°C és perquè així es pot trencar l'enllaç del cadmi amb l'oxigen i es formen ions Cd^{2+} .

Deixem refredar la solució fins a 140°C abans d'afegir el seleni per reduir la velocitat de creixement dels punts quàntics. Hem de posar un excés de seleni perquè reaccioni tot el cadmi.

Un cop afegim la solució de seleni a la de cadmi, els anions de seleni s'enllacen amb els cations de cadmi i així diem que els punts quàntics van creixent.

El TOP crea una barrera protectora al seu voltant, com l'àcid oleic.

Així, mitjançant una estabilització estèrica, no deixen que els punts quàntics s'ajuntin uns amb altres i a més, augmenta la solubilitat dels punts quàntics en octadecè ja que, com la cua de l'àcid oleic, podem considerar l'octadecè apolar.

La solució passa de groc a taronja, que es va enfosquant, i finalment adopta un color vermell.

1min – groc (UV: verd-blavós)

1min 40s – taronja (UV: verd)

2min- taronja fosc (UV: verd-taronja)

4min- vermell (UV: taronja una mica verdós)

Per aïllar els punts quàntics afegim etanol, perquè mentre que ells no són solubles en aquest líquid, les impureses que contenen i els reactius que no han reaccionat sí que ho són i per tant els podem extreure si extraïem l'etanol després de la centrifugació.

Finalment, observant els espectres que hem obtingut podem concloure que hem aconseguit sintetitzar uns bons punts quàntics, ja que tenen un diàmetre bastant petit (3,12nm) i l'espectre d'emissió presenta un pic força estret, cosa que indica la homogeneïtat de la mostra elaborada.

Referències

<<http://education.mrsec.wisc.edu/300.htm>>

<<http://education.mrsec.wisc.edu/301.htm>>

<<http://www.youtube.com/watch?v=WEZ7y0a2xdY>>

<http://www.youtube.com/watch?v=B_w6moRxIaU>

3.6. Dispersió de la llum d'una suspensió col·loïdal

La presència d'una suspensió col·loïdal pot ser fàcilment detectada perquè, si ho és, presenta una dispersió de la llum (Efecte Tyndall) per part de les partícules en suspensió. Si orientem el feix de *llum polaritzada* d'un punter làser a una solució que no contingui col·loïdes, com per exemple l'aigua destil·lada, el feix de llum sembla desaparèixer.

Si, en canvi, l'orientem cap a una suspensió col·loïdal, podem veure com el feix de llum travessa la mostra.



Figura 1. Dispersió d'un feix de llum làser per part de nanopartícules d'or.



Figura 2. Dispersió d'un feix de llum làser per part de nanopartícules de plata.

4. Conclusions

La recerca i l'experimentació descrites al llarg del treball, ens han permès observar que el color de les nanopartícules és totalment diferent al que presenta l'element amb el qual estan fetes quan aquest té unes dimensions macroscòpiques. Hem comprovat que això és conseqüència de la distinció dels nivells energètics que trobem quan considerem un material de mida tant reduïda, i el conseqüent allargament de la banda prohibida. A més, quan modifiquem la grandària de les nanopartícules, el seu color canvia. Aquests canvis segons la mida, són causats per l'afegiment i la retirada de nivells energètics i la conseqüent variació en l'amplada de la banda prohibida.

Així doncs, ens hem adonat que les partícules que estudiem, disposen d'una estructura electrònica a mig camí entre l'estructura que presenten els materials macroscòpics (teoria de bandes) i la que presenten les molècules (teoria de l'orbital molecular).

Hem demostrat que la relació superfície/volum de les nanopartícules és molt més elevada que la que observem als materials de mida macroscòpica, i que aquesta preeminència dels àtoms de superfície fa augmentar la seva reactivitat i disminuir el seu punt de fusió.

A més, les forces de Van der Waals, que augmenten amb la superfície, inciten a les nanopartícules a aglomerar-se per formar agregats més voluminosos. Per això hem de d'estabilitzar-les utilitzant capes protectores que impedeixin que les nanopartícules s'uneixin entre elles. Quan aquesta capa és de tipus electrostàtic, hem comprovat que si afegim un electròlit al medi, aquest malmet la capa i les partícules formen agregats més grans que poden arribar a precipitar.

Anteriorment, hem enunciat que les nanopartícules ens ofereixen la possibilitat de variar l'amplada de la banda prohibida segons ens interressi, només canviant la seva grandària. Aquesta propietat, accentuada en els punts quàntics com a conseqüència del confinament quàntic que

presenten, ens és molt útil per realitzar diverses funcions, ja que així podem triar l'energia del seu LUMO i la longitud d'ona que millor absorbeixen.

Podem sintetitzar nanopartícules d'alguns metalls que trobem escassament, com l'or i la plata, i així utilitzar les seves propietats sense necessitar una gran quantitat de material. També podem elaborar nanopartícules superparamagnètiques, o recobrir una nanopartícula amb una capa d'un altre material que pot ser més compatible amb el medi que l'envolta.

Totes aquestes propietats fan que les aplicacions de les nanopartícules al llarg de la història, actualment i en el futur siguin múltiples i diverses.

Les nanopartícules ens ofereixen un gran ventall de possibilitats, només ens fa falta imaginació per trobar noves funcions d'aquestes. Per exemple, com que podem recobrir la roba i altres objectes amb nanopartícules, potser podríem, utilitzant miralls o metamaterials, fer-los tornar invisibles. Aquest treball de recerca és doncs, d'escala nanomètrica si tenim en compte tot el que queda per investigar i descobrir en el camp de les nanopartícules.

Finalment podem respondre a la nostra pregunta inicial, afirmant la hipòtesi que havíem formulat. Hem comprovat que les propietats dels materials a l'escala nanomètrica varien respecte a les que tenen quan són de mida macroscòpica, i per tant podem afirmar que sí, en aquest cas, la mida importa.

5. Bibliografia

CUONG, Khong Cat. *Sol-gel synthesis and particle size characterization of CdSe Quantum dots*. Journal of Science, Mathematics-Physics, 2009.

KAMAT, Prashant V. *Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters* (Journal of Physical Chemistry). American Chemical Society, 2008.

KAREN, Panel; MCARDLE, Patrick; TAKATS, Josef. *Toward a comprehensive definition of oxidation state* (Pure and Applied Chemistry). The Scientific Journal of IUPAC, 2014.

KLIMOV, Victor I. *Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals* (Annual Review of Physical Chemistry). New Mexico: Annual Reviews, 2007.

LANZETTA, Luis Alejandro. *Polymer-Quantum Dot Bulk-Heterojunction Solar Cells*. Tarragona, 2012.

PONG, Boon-Kin. *New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III) Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties* (Journal of Physical Chemistry). American Chemical Society, 2007.

PUIIG, Bea i altres. *Tecnologia II*. Barcelona: Enciclopèdia Catalana, 2009.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot>[consulta: 30.07.2014]

<[http://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(II\)_chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/Iron(II)_chloride)>[consulta: 02.08.2014]

<[http://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)_chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_chloride)>[consulta: 02.08.2014]

<http://en.wikipedia.org/wiki/Valence_band>[consulta: 02.08.2014]

<http://en.wikipedia.org/wiki/Conduction_band>[consulta: 02.08.2014]

<<http://education.mrsec.wisc.edu/150.htm>>[consulta: 09.08.2014]

<http://education.mrsec.wisc.edu/SlideShow/slides/contents/quantum_do

t.html>[consulta: 21.12.2014]

<<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>>[consulta: 23.12.2014]

<http://www.enciclopedia.cat/enciclop%C3%A8dies/gran-enciclop%C3%A8dia-catalana#.VLQQgyuG_T9>[consulta: 23.12.2014]

<http://en.wikipedia.org/wiki/Reduced_mass>[consulta: 01.01.2015]

<https://eprints.ugd.edu.mk/992/1/__ugd.edu.mk_private_UserFiles_rubin.gulaboski_Desktop_Nanoparticles-in%20Electrochemistry%20LECTURE%20DAAD%202012.pdf>[consulta: 01.01.2015]

< <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2012.10.029>>[consulta: 01.01.2015]

<https://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Work_function.html>[consulta: 03.01.2015]

<http://en.wikipedia.org/wiki/Hybrid_solar_cell>[consulta: 03.01.2015]

<<http://www.riekemetals.com/polymers>>[consulta: 03.01.2015]

<http://en.wikipedia.org/wiki/Marcus_theory>[consulta: 03.01.2015]

<<http://www.iesramonberenguer.org/jbass/Downl/formulacio.PDF>>
[consulta: 08.01.2015]

<<http://nanotechnologie-cancer.e-monsite.com/>>[consulta: 08.01.2015]

<<http://webs2002.uab.es/ipividori/argo/ails1de1.pdf>>[consulta:
08.01.2015]

<<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/283230/>>[consulta:
13.01.2015]

<<http://www.nanospectra.com/autolasevideo.html>>[consulta:
16.01.2015]

<<http://illum.in.usc.edu/244/silver-nanoparticles-a-valuable-weapon-in-microbial-warfare/>>[consulta: 16.01.2015]

<<http://www.chimie magique.fr/?p=16>>[consulta: 16.01.2015]

6. Annex

6.1. Espectre visible

Al llarg del treball es fa referència a la relació entre la longitud d'ona i la freqüència de les ones electromagnètiques amb el color que les veiem. La següent figura mostra aquesta relació i podem fer-la servir per esbrinar a quin color correspon cada longitud d'ona.

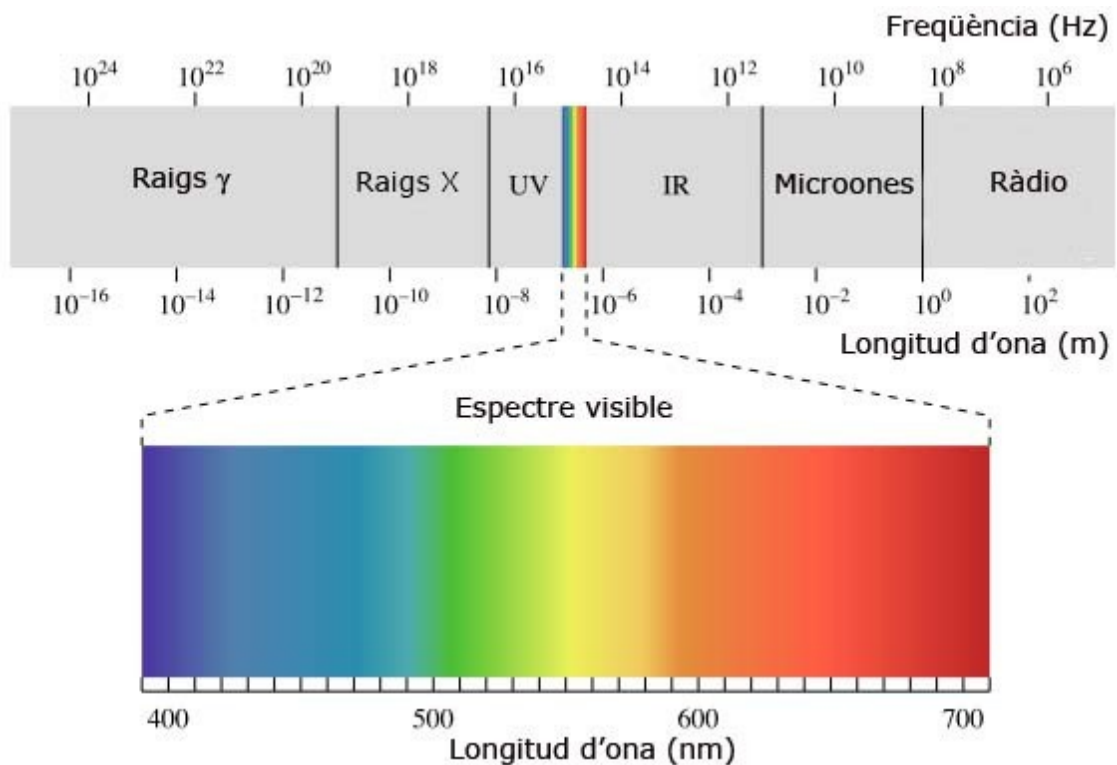


Figura 1. Espectre electromagnètic.

6.2. Permittivitat elèctrica relativa

La permitivitat elèctrica relativa d'un material ($\epsilon_r(\omega)$) és la facilitat amb què una ona electromagnètica es pot propagar en aquell material ($\epsilon(\omega)$) respecte la facilitat amb què es pot propagar en el buit (ϵ_0).

$$\epsilon_r(\omega) = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0}$$

6.3. Teoria de bandes i conductivitat

La banda de valència és el rang d'energies més altes que tindrien els electrons al zero absolut de temperatura (en estat fonamental).

La banda de conducció és el rang d'energies que corresponen a la mínima energia que necessita tenir un electró per tal d'alliberar-se del seu enllaç amb l'àtom i així poder moure's lliurement per tota la xarxa atòmica del material.

Anomenem banda prohibida (band gap) a la diferència energètica entre aquestes dues bandes.

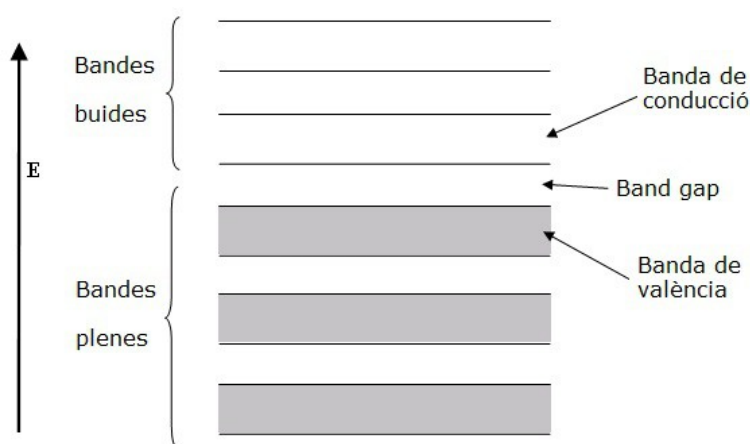


Figura 1. Bandes energètiques.

Els materials en què la banda de valència se solapa amb la banda de conducció s'anomenen conductors perquè els electrons poden moure's lliurement d'una banda a l'altra.

Si hi ha una gran diferència energètica entre la banda de valència i la de conducció, anomenem el material aïllant perquè necessitaria rebre molta energia per excitar un electró fins la banda de conducció.

Quan les dues bandes d'un material no se solapen però la diferència energètica entre elles és petita anomenem el material semiconductor perquè si li donem una certa energia (energia d'ionització), podrà excitar els electrons fins la banda de conducció i, per tant, conduir l'electricitat.

6.4. Teoria de Marcus-Hush

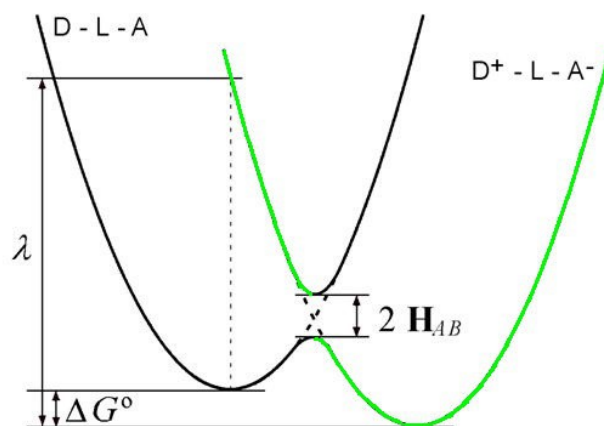


Figura 2. Diagrama que representa una reacció de transferència electrònica. L'eix y representa l'energia i l'eix x l'avenç de la reacció. La corba de color negre representa l'energia del donador d'electrons i la de color verd és la de l'acceptor.

La Teoria de Marcus-Hush enuncia que cada espècie acceptora d'electrons té un paràmetre energètic anomenat energia de reorganització. Aquesta energia representada per λ en el diagrama, és el canvi d'energia que experimenta l'espècie acceptora entre el moment en què el donador es troba en l'estat de mínima energia i el moment en què l'acceptor es troba en aquest mateix estat.

El canvi energètic global de la reacció o energia lliure de Gibbs (ΔG°), es correspon a la diferència energètica entre els mínims d'energia als quals arriben respectivament el donador i l'acceptor. Si aquest canvi energètic és significativament més petit que l'energia de reorganització, la transferència electrònica serà una reacció lenta. Si l'energia lliure i l'energia de reorganització són iguals, la velocitat de la reacció serà la màxima possible. Finalment, si l'energia lliure és significativament més gran que l'energia de reorganització, la reacció també serà lenta. Per tant, com més semblants siguin l'energia lliure i l'energia de reorganització, més ràpida serà la reacció i, això vol dir que els electrons es transferiran més vegades de la manera com la reacció indica.

És per això que en sistemes amb energies de reorganització petites, les reaccions de transferència electrònica amb una energia lliure més petita, són més ràpides que no pas les reaccions que tenen una elevada energia lliure.

Quan explicàvem el funcionament de les cel·les solars on hi havia punts quàntics de CdSe, parlàvem de transferència d'electrons entre diferents nivells energètics. En una transferència concreta, l'energia lliure de la reacció seria la diferència d'energia entre els dos nivells energètics (el nivell en el qual es troba l'electró abans de la transferència i el nivell fins on es transfereix l'electró). Per això, en el sistema de donant-acceptor format per el P3HT i els punts quàntics de CdSe, que té una energia de reorganització petita, els salts petits dels electrons entre nivells d'una energia semblant, seran més ràpids que els grans salts energètics, ja que en aquests casos l'energia lliure serà significativament més gran que l'energia de reorganització.

6.5. Gràfica de cel·les solars

En aquesta gràfica podem observar les energies del HOMO i el LUMO dels diferents materials utilitzats per construir una cel·la solar amb ful·lerens (PCBM). És interessant perquè tot i que no apareguin els punts quàntics i la capa de LiF, la resta de materials que utilitzen són els mateixos que hem utilitzat per construir les nostres cel·les solars.

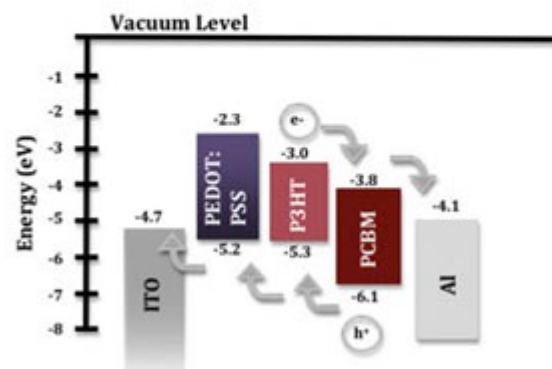


Figura 3. Diagrama amb les energies del HOMO i el LUMO dels materials utilitzats per la construcció d'una cel·la solar.

6.6. Nombres d'oxidació

L'estat d'oxidació es defineix com la càrrega elèctrica que tindria un àtom si tot el compost del qual forma part estigués constituït per ions.

Hi ha un seguit d'enunciats que cal saber:

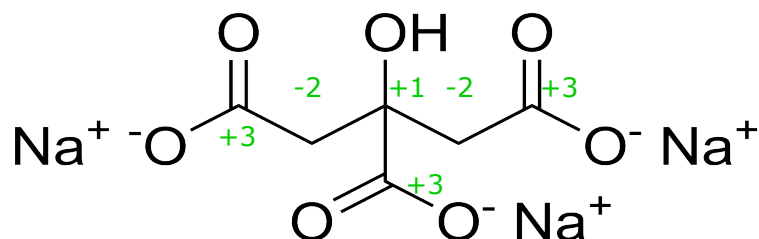
- 1- L'estat d'oxidació d'un àtom lliure (sense enllaçar) és zero.
- 2- L'estat d'oxidació d'un ió monoatòmic és igual a la càrrega de l'ió.
- 3- L'hidrogen té un estat d'oxidació de +1 i l'oxigen de -2 en la majoria de compostos. Algunes excepcions són determinats hidrurs metàl·lics on l'hidrogen té un estat d'oxidació de -1 com per exemple el LiH. En els peròxids l'oxigen també té un estat d'oxidació de -1 com per exemple en el H₂O₂.
- 4- La suma dels estats d'oxidació de tots els àtoms d'una molècula neutra ha de ser zero. Si, en canvi, sumem els estats d'oxidació de tots els àtoms d'un ió, el resultat ha de ser igual a la càrrega de l'ió.

En formulació inorgànica, l'estat d'oxidació representa la capacitat d'aquest element per combinar-se amb l'hidrogen. Equival al nombre d'electrons captats, cedits o compartits per l'àtom quan forma un compost.

6.7. Càlcul dels nombres d'oxidació d'alguns reactius emprats

Nanopartícules d'or

A l'àcid tetracloroàuric trihidratat (HAuCl₄·3H₂O), l'or es troba en un estat d'oxidació de +3 ja que l'hidrogen té un estat d'oxidació de +1 i el clor de -1. Per tant si anomenem x l'estat d'oxidació de l'or en HAuCl₄, $x+1-4=0$ perquè l' HAuCl₄ és un compost neutre i resolent l'equació, $x=3$. Com que volem fer nanopartícules d'or metàl·lic (àtom lliure sense enllaçar, per tant estat d'oxidació 0), l'hem de reduir. L'agent reductor serà el citrat de sodi dihidratat (en verd els estat d'oxidació dels carbonis. En aquest tipus de compostos orgànics, l'oxigen sempre té un estat d'oxidació -2, el sodi +1 i l'hidrogen +1.)



Total de Na: $3(+1)=+3$ Total de O: $7(-2)=-14$ Total de H= $5(+1)=+5$

Total de C: $+3-2+1+3-2+3 =+6$

La suma de tots els àtoms del compost és zero perquè és un compost neutre.

Una manera fàcil de calcular els nombres d'oxidació del carboni en compostos orgànics és la següent: començant de zero sumem u a l'estat d'oxidació per cada enllaç del carboni amb oxigen (ja que l'oxigen és més electronegatiu que el carboni i per tant els electrons de l'enllaç es desplacen lleugerament cap a l'àtom d'oxigen) i restem u (sumem un u negatiu) per cada enllaç que tingui amb hidrogen (ja que l'hidrogen és menys electronegatiu que el carboni i per tant els electrons de l'enllaç es desplacen lleugerament cap a l'àtom de carboni).

Nanopartícules de plata

Al nitrat de plata (AgNO_3), la plata es troba en un estat d'oxidació de +1 ja que el nitrat ve de l'àcid nítric (HNO_3) que quan es troba en solució aquosa es dissocia en H^+ i NO_3^- . Com que l'anió NO_3^- té una càrrega de -1, la suma dels estats d'oxidació dels àtoms que el formen és -1. Quan hi afegim la plata, obtenim un compost neutre, per tant la suma dels estats d'oxidació dels seus àtoms és 0. Si anomenem x l'estat d'oxidació de la plata en AgNO_3 , $-1+x=0$, si ho resollem $x=1$.

Ferrofluid

El ferro pot estar en estat d'oxidació de +2 o de +3. D'altra banda com que la magnetita no és un peròxid, l'oxigen està en estat d'oxidació -2. Com que és un compost neutre la suma dels seus estats d'oxidació ha de

ser igual a zero. Per tant, si anomenem "x" el nombre d'àtoms de ferro en estat d'oxidació +2 i anomenem "y" el nombre d'àtoms de ferro en estat d'oxidació +3, obtenim el següent sistema:

$$\begin{cases} x + y = 3 \\ 2x + 3y - 2 \cdot 4 = 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} x = 3 - y \\ 2x + 3y = 8 \end{cases}$$

Si substituïm la "x" a la segona equació:

$$6 - 2y + 3y = 8 \longrightarrow y = 2$$

Substituent la "y" a la primera equació:

$$x = 3 - 2 = 1$$

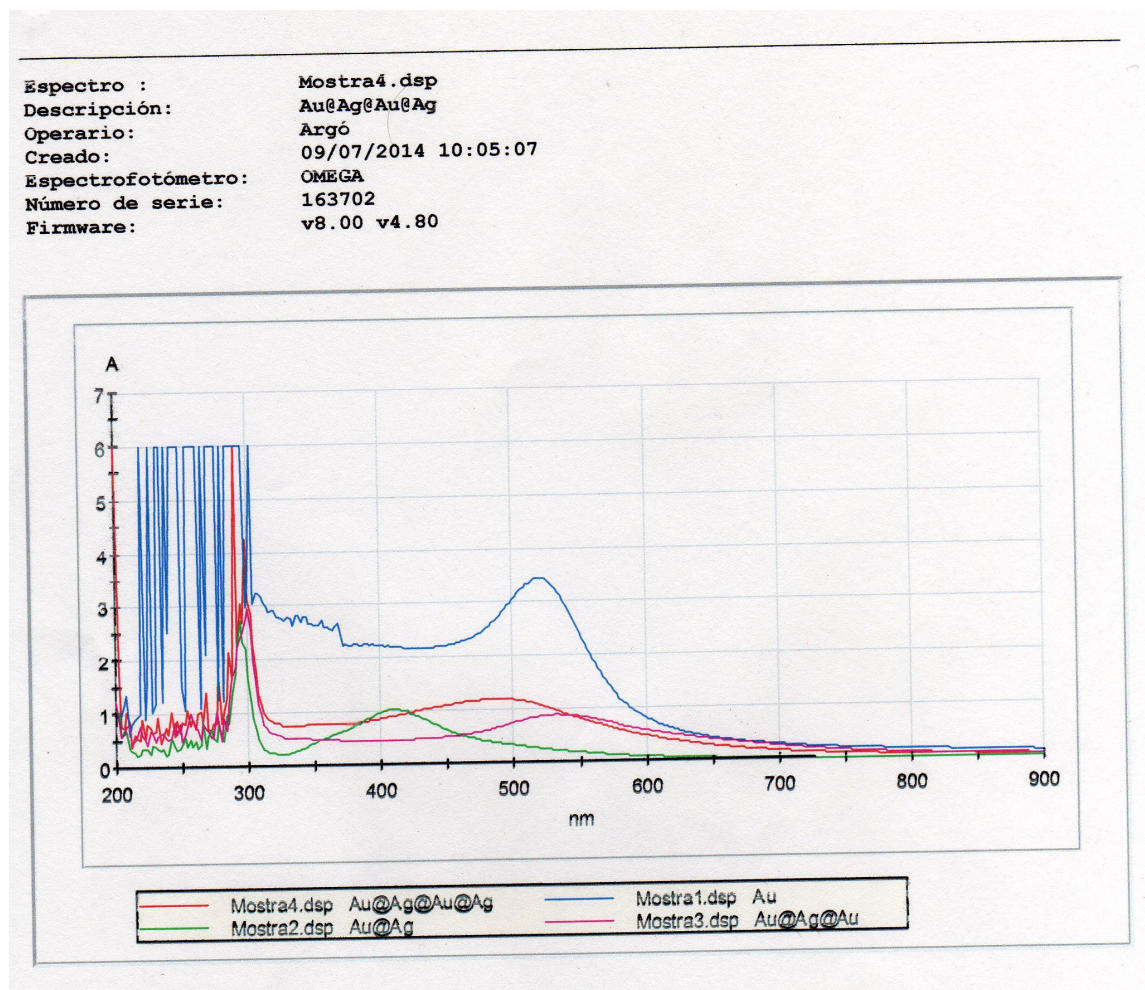
6.8. Expressió d'Effros, Brus i Kayanuma

$$E_g(a) = E_g + \Pi^2 R_y^* \left(\frac{a_B}{a} \right)^2 - 1,786 R_y^* \left(\frac{a_B}{a} \right) - 0,248 R_y^*$$

On $E_g(a)$ és la banda prohibida efectiva dels punts quàntics de radi a , E_g la banda prohibida, a_B el radi de Bohr de l'excitó i R_y^* l'energia de Bohr de l'excitó.

Com que amb l'espectre d'absorció podem determinar el $E_g(a)$ dels punts quàntics, mitjançant l'equació podem calcular la seva mida.

6.9. Espectres d'absorció de les nanopartícules sintetitzades



Gràfica 1. Espectre d'absorció de les nanopartícules bimetàl·liques.

6.10. Glossari

a.u.: unitats d'absorbància.

Adsorció: adhesió d'àtoms o molècules d'un material damunt la superfície d'un altre.

Afinitat electrònica: tendència que manifesta un àtom a guanyar electrons.

Aigua regia: barreja d'àcid nítric i àcid clorhídric.

Banda de conducció, banda de valència o banda prohibida: veure a l'annex "7.3. Teoria de bandes i conductivitat".

Barrera hematoencefàlica: protegeix l'encèfal de substàncies químiques de la sang.

Coeficient d'extinció molar: intensitat amb què una espècie química absorbeix la llum per cada unitat de concentració molar.

Directament proporcionals: quan una variable varia, l'altra varia en la mateixa proporció (si una es fa el doble de gran, l'altre també).

Electró deslocalitzat: electrons que no estan associats ni lligats a un àtom o enllaç concret.

Electròlit: substància que es dissocia en ions quan es dissol.

Encapsular: confinar una molècula hoste dins de la cavitat d'una altra molècula que impedeix que la molècula hoste reaccioni amb l'exterior.

Entalpia: magnitud termodinàmica que, si considerem una reacció a pressió constant, fa referència a l'energia despesa o absorbida en forma de calor pel sistema considerat.

Entropia: magnitud termodinàmica que fa referència al grau de desordre d'un sistema.

Espectre visible: conjunt d'ones electromagnètiques que l'ull humà és capaç de percebre (degut a la seva freqüència).

Excitó: quan donem energia a un electró i el promocionem a un nivell energètic superior diem que al seu lloc hi queda un "forat". L'excitó és la parella formada per l'electró promocionat i aquest forat.

Ferrimagnètic: material amb una magnetització permanent. Tenen moments magnètics oposats però de diferent intensitat.

Forces de Van der Waals: forces intermoleculars, és a dir, forces d'atracció o repulsió entre molècules.

Fotó: quantitat determinada d'energia en forma de radiació electromagnètica emès o absorbit per la matèria. Pertany a la família dels bosons.

Fotoluminescència: Emissió de llum per part d'una substància. Aquesta emissió no és resultat de l'escalfament sinó de l'absorció de fotons, cosa que fa excitar algun electró, i la posterior emissió d'aquests fotons per tal de fer tornar l'electró al seu estat fonamental.

Freqüència: nombre de vegades que ocorre un esdeveniment (en el cas de les ones, una oscil·lació) per unitat de temps (un segon en el Sistema Internacional).

Funció de treball (work-function): és la mínima energia que necessitem per arrencar un electró d'un sòlid de manera que estigui lluny de la seva superfície si ens ho mirem des d'un punt de vista atòmic, però que si ho valorem a l'escala macroscòpica, l'electró encara es troba a prop del sòlid.

Gastrointestinal: de l'aparell digestiu.

Heterojunció: mescla de dos materials semiconductors de característiques diferents.

Induir: provocar.

Inert: estar en un estat de poca o gens activitat. Quan parlem d'una substància químicament inerta, fem referència a una substància que no reacciona químicament o reacciona molt poc.

Inversament proporcionals: quan una variable varia, l'altre ho fa a la inversa (si una es fa el doble de gran, l'altre es redueix a la meitat).

Ions: molècules o àtoms carregats elèctricament.

Llum infraroja: ona electromagnètica de freqüència més baixa que la llum vermella, invisible per l'ull nu.

Llum polaritzada: llum les vibracions de la qual tenen lloc en un únic pla. (La llum és una tipus d'ona electromagnètica).

Moment dipolar: si parlem d'una molècula ens referim a un repartiment desigual de les càrregues dins la molècula (si és permanent vol dir que hi

ha un element molt electronegatiu que és el que atreu amb més intensitat els electrons de l'enllaç iònic).

Moment magnètic d'espín: moment magnètic induït per l'espín de les seves partícules elementals. Si parlem d'un àtom, és l'orientació que pren el seu moment magnètic com a conseqüència de l'espín dels electrons que en formen part.

Nanòmetre: un nanòmetre són 10^{-9} m, és a dir 0,000000001 metres. Ens és difícil imaginar-nos una mida tant petita, de fet un nanòmetre és una deumil·lèsima part del diàmetre d'un cabell humà.

Necrosi: mort cel·lular que no ha estat programada per l'organisme.

Nombre de coordinació: el nombre de coordinació d'un àtom és el nombre d'àtoms que l'envolten i per tant interaccionen amb ell.

Perpendiculars: que es tallen formant un angle recte.

Plasmó de superfície: oscil·lacions dels electrons deslocalitzats.

Quantització: assignar, a una magnitud física, valors discrets.

Radi de Bohr: és una constant física. Es correspon a la distància aproximada entre l'electró i el protó d'un àtom d'hidrogen en el seu estat fonamental. El seu valor és aproximadament 5.2918×10^{-11} m.

Tensioactiu: substància que influeix en la interfase (superfície de contacte) entre dues substàncies.

Tumor: conjunt de cèl·lules que presenten un creixement anormal.