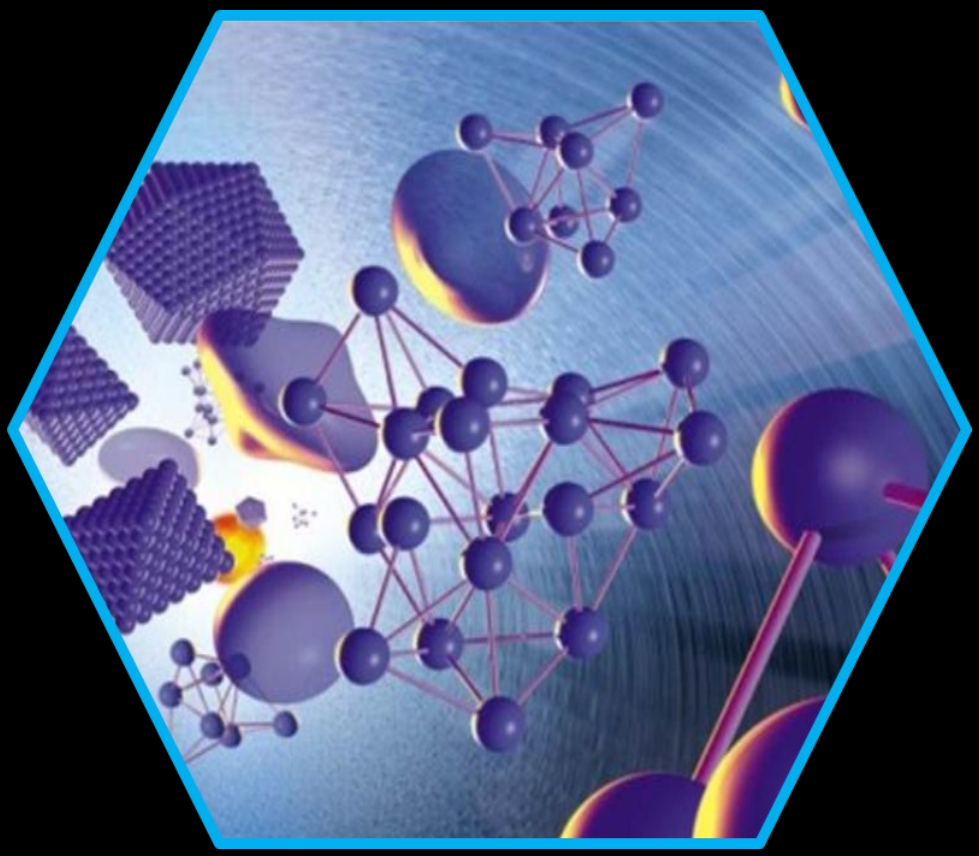
ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

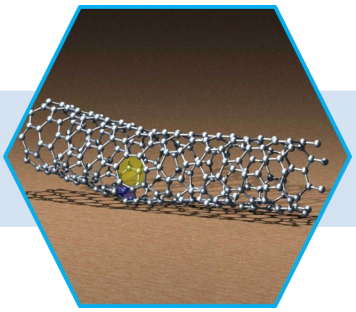


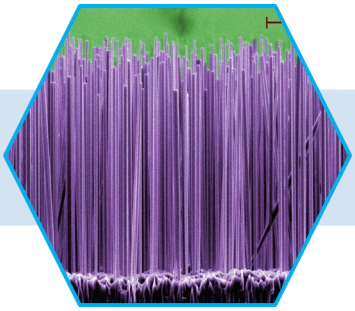
سیستم جامع آموزشی فناوری نانو نسخه ۲

edu.nano.ir

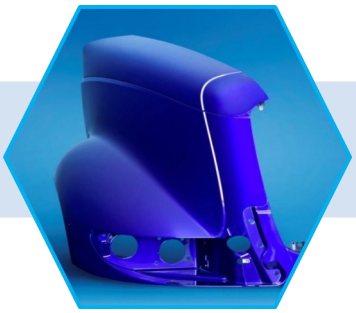
مفاهیم پایه | نانوساختارها | روشهای سنتز نانوساختارها | روشهای شناسایی نانوساختارها | کاربردهای فناوری نانو | تجاری سازی

مفاهیم پایه صفحه ۳


نانوساختارها صفحه ۵۵


روشهای سنتز نانوساختارها صفحه ۲۶۵

روشهای شناسایی نانوساختارها صفحه ۴۴۳


کاربردهای فناوری نانو صفحه ۷۸۳

تجاری سازی صفحه ۱۴۱۳

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۱

فصل اول

مفاهیم پایه

۱ کریستالوگرافی

۱ قسمت اول: مقدمه ای بر کریستالوگرافی ۵

۲ قسمت دوم: خواص الکتریکی مواد و تئوری نواری ۱۵

۲ فیزیک کوانتوم

۱ قسمت اول: نگاهی به تاریخچه فیزیک کلاسیک ۲۱

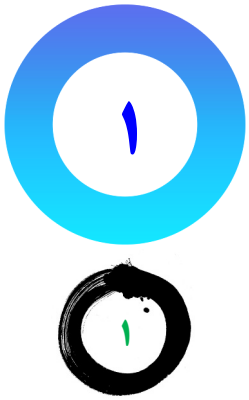
۲ قسمت دوم: ظهور مکانیک کوانتومی ۲۷

۳ قسمت سوم: ظهور فیزیک کوانتوم ۲ ۳۳

۴ قسمت چهارم : مفاهیم کاربردی فیزیک کوانتوم ۳۷

۵ قسمت پنجم: ابزار ریاضی مکانیک کوانتومی ۴۳

۶ قسمت ششم: ابزار ریاضی و اصول موضوعه مکانیک کوانتومی ۴۹



قسمت اول: مقدمه ای بر کریستالوگرافی

۱- کریستالوگرافی

بسیاری از پیشرفت‌های صنعتی، به خصوص در حوزه تجهیزات الکترونیکی، ناشی از گسترش دانش جدید فیزیک حالت جامد هستند. اولین گام در معرفی فیزیک حالت جامد، مبانی کریستالوگرافی است.

بلورشناسی یا کریستالوگرافی علمی است که به قوانین حاکم بر حالت بلورین مواد جامد، آرایش اتمی/مولکولی بلورها، شبکه های کریستالی، جهات و صفحات کریستالی و نحوه تشکیل و رشد بلورها می‌پردازد. نظم اتم‌ها و یون‌ها نقش اساسی در تعیین ریزساختار و خواص مواد ایفا می‌کند. در این قسمت ابتدا به معرفی اجمالی فیزیک حالت جامد پرداخته و سپس به بررسی مبانی کریستالوگرافی خواهیم پرداخت.

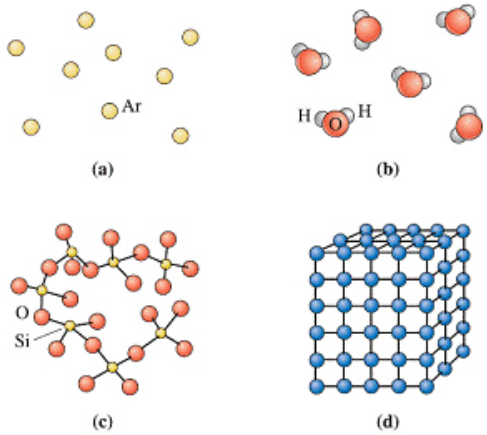
۲- مقدمه ای بر فیزیک حالت جامد

کامپیوترها، تلویزیونهای جدید، و تلفن های همراه نمونه‌هایی از تجهیزاتی هستند که هر روزه با آن‌ها سروکار داریم و جهت بررسی رفتارهای آن‌ها نیاز به مطالعه فیزیک حالت جامد است. محققان فیزیک حالت جامد ساختار درونی جامد را مطالعه می‌کنند. آنها در تلاشند که با درک رفتار اتم‌ها و مولکول‌ها، خواصی که جامدات از خود نشان می‌دهند را تحلیل کنند. این مطالعات به دستاوردهای ناشناخته و جدیدی در خواص مواد منجر شده است. ساخت ترانزیستورها بر پایه نظریات خواص الکتریکی جامدات نیمه رسانا، که توانست جای لامپهای خلاء حجیم در رادیوها، کامپیوترها و خیلی از ابزارهای دیگر را بگیرد؛ و ساخت لیزر بر اساس بررسی رفتار یاقوت در جذب و نشر امواج نوری، دو مورد از پیشرفت‌های اساسی در زمینه فیزیک حالت جامد است که در طول تاریخ همواره مورد توجه قرار می‌گیرد و روند پیشرفت صنایع را متحول کرده است. هم اکنون ابزارهای حالت جامد اغلب با پیش‌بینی‌های نظری ساخته می شوند تا خواص دلخواه را داشته باشند.

اولین بار در سال ۱۹۱۲ بود که ماکس فون لاو نشان داد که کریستال‌ها، اشعه ایکس را به شکل منظمی متفرق می کنند. تفرق اشعه ایکس مشخص می کرد که یک کریستال، شکل منظمی از اتمها یا مولکولها را در الگویی مرتب نشان می‌دهد. همکنون از روش تفرق اشعه ایکس جهت بررسی خواص کریستال‌ها از جمله، میزان کریستالی بودن مواد، ساختار کریستالی، اندازه کریستالها و پارامترهای شبکه ای استفاده می‌شود.

۳- نظم در بعد کوتاه و در برد بلند

در حالت کلی ماده در سه حالت مختلف جامد، مایع و گاز قرار دارد. در این حالت‌ها، ماده سه حالت کلی نظم را می‌تواند به خود بگیرد. آرایش بی‌نظم، آرایش منظم در برد کوتاه (Short-Range Order) یاSRO و آرایش منظم در برد بلند (Long-Range Order) یا LRO شکل ۱ ساختارهای اتمی و یونی مواد با درجه نظم مختلف را نشان می‌دهد. همانظور که مشاهده می‌باشد شکل a ساختار



شکل ۱- درجات مختلف نظم در مواد مختلف[۱]

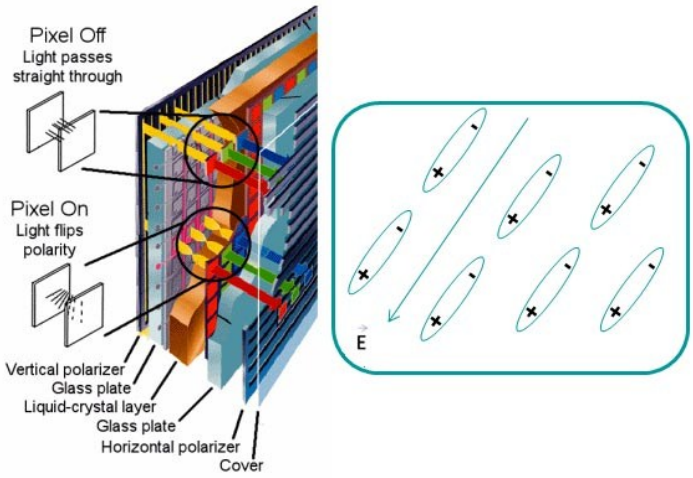
بی‌نظم، شکل b و c ساختارهای منظم در برد کوتاه و شکل dساختار در برد بلند را نشان می‌دهند .

موادی شامل گازهای تک اتمی مانند آرگون، حتی در بعد کوتاه هم نظمی ندارند و مواد نامنظم نامیده می‌شوند. این در حالی است که مواد منظم در بعد کوتاه، مانند آب، شیشه‌های سیلسکاتی و بسیاری از پلیمرها، تنها در برد چند اتمی و مولکولی دارای نظم هستند. در نهایت مواد منظم در برد بلند مانند بسیاری از فلزات و آلیاژها، نیمه‌هادی‌ها، سرامیک‌ها و بعضی از پلیمرها دارای نظمی در بردی فراتر از برد اتمی و مولکولی(تقریبا بزرگتر از ۱۰ نانومتر) هستند .قابل ذکر است که برخی از مواد می‌توانند در شرایط مختلف درجات مختلف نظم را به خود بگیرند از این دسته از مواد می‌توان به کریستال مایع (Liquid Crystals)اشاره کرد که در صفحات ال سی دی استفاده می شوند. با اعمال میدان خارجی مولکولهای قطبی به گردش در آمده و به سطح معینی از نظم می رسند. شکل۲ اساس کار صفحات LCD را نشان می‌دهد. بر این اساس مواد منظم با برد کوتاه را مواد آمورف(Amorphous) و مواد منظم با برد بلند را مواد کریستالی(Crystalline) می‌گویند. همانطور که اشاره شد جامدهای غیرکریستالی یا آمورف از اتمها، یونها، یا مولکولهایی که به شکل تصادفی در کنار هم قرار گرفته اند تشکیل شده‌اند که هیچ طرح منظم یا ساختار شبکه ای معینی را ایجاد نمی کنند.

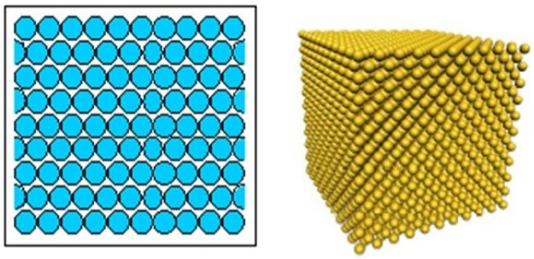
٤- مواد کریستالی

جامد کریستالی شکل جامدی از ماده است که در آن اتمها یا مولکولها در یک طرح تکرار شونده معین در سه بعد مرتب شده‌اند. در واقع در کریستالها اتمها با الگویی که در سه بعد تکرار می‌شود، کنار هم قرار می‌گیرند. به این آرایش منظم سلول واحد (Unit Cell) گفته می‌شود. علاوه بر مشخص بودن شکل هندسی، خاصیت ناهمسانگردی (تفاوت خواص در جهات مختلف کریستالی) و تقارن از خصوصیات دیگر کریستالها است. مواد کریستالی به دو دسته مواد تک بلور Single Crystal و چندبلور Polycrystallineتقسیم می‌شود. تک کریستال ساختار اتمی دارد که به طور منظم در کل حجم تکرار می شود. تک کریستال‌ها در بهترین حالت ممکن هستند و درجه نظم بالایی دارند و تکرار هندسی منظم آنها در تمامی حجم ماده دیده می شود. شکل۳ چگونگی قرارگیری اتم‌ها در یک تک‌بلور را نشان می‌دهد.

جامد چندکریستالی ماده‌ای است که از کنار هم قرار گرفتن تعداد زیادی تک‌کریستال متفاوت به نام کریستالیت یا دانه (Grain)ایجاد شده است. نظم اتمی از یک حوزه به حوزه دیگر در دانه‌ها تغییر میکند. این نواحی(دانه‌ها) از طریق مرزهایی از هم جدا شده‌اند که مرزدانهGrain Boundary نامیده می‌شود .تغییر نظم باعث ضعیف شدن پیوندها در مرزدانه‌ها می‌شود. نواحی منظم یا نواحی تک‌کریستال از نظر ابعاد و شکل مرتب شدن درکنار هم، با یکدیگر متفاوتند. قطر متوسط دانه‌بندیها معمولاً ۱۰ nm تا ۱۰۰ میکرومتر است

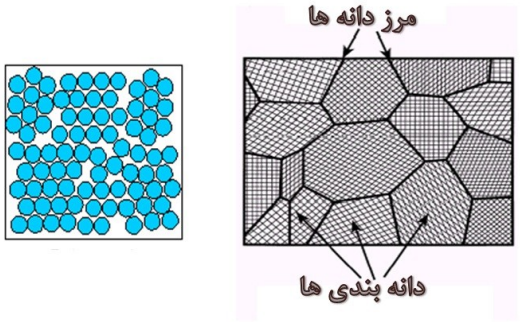


شکل۲- اساس ال سی دی ها ایجاد نظم در کریستالهای مایع با اعمال میدان الکتریکی



شکل ۳- چگونگی قرارگیری اتم‌ها در یک تک‌بلور[۱]

و جامدهای چند کریستالی با دانه‌بندی‌هایی که متوسط قطر آن از ۱۰۰ نانومتر کمتر است نانوکریستال نامیده می شوند. شکل ٤ نحوه قرارگیری اتم‌ها در یک چندبلور و محل مرزدانه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ٤- نحوه قرارگیری اتم‌ها در یک چندبلور[۱]

قابل ذکر است که نمی‌توان ساختاری ساخت و ادعا کرد این ساختار یک کریستال کامل است. عیوب کریستالی، عیوب حرارتی و ناخالصی‌ها از جمله عیوبی هستند که نظم کریستالی را کاهش می‌دهند. یک کریستال کامل کاملاً مات است و این در حالی است که با تغییر میزان حالت کریستالی، شفافیت کریستال تغییر می کند. همچنین تقارن نیز از پارامترهای مهم یک کریستال است که تاثیر فراوانی در خواص ماده دارد.

۵- شبکه کریستالی (Crystal Lattice) یا شبکه فضایی(Space Lattice)

در کریستالوگرافی تنها خواص هندسی کریستال مورد توجه قرار می‌گیرند، بنابراین محل هر اتم یا مولکول با یک نقطه هندسی در محل تعادلی آن اتم یا مولکول نشان داده می‌شود. شبکه کریستالی دسته نامحدودی از نقاط در فضا است که در مکان‌های مشخص به شکل تناوبی تکرار می شوند. با قرار دادن یک اتم، گروههایی از اتمها یا مولکولها در نقاط شبکه کریستالی، یک ساختار کریستالی به دست می آید. به هر اتم، گروه اتمی یا مولکولی که در نقاط دیگر تکرار می شود پایه (Basis)اطلاق می گردد. شبکه (Lattice)نیز دسته‌ای از نقاط در فضا است که هر نقطه محیط متشابهی دارد. ساده ترین واحد کریستال همانطور که بیان شد، سلول واحد نامیده می شود. فضا از تکرار سلولهای واحد پر می شود و شبکه را پدید می‌آورد.

شبکه‌های کریستالی به دو دسته معروف شبکه‌های براوه و شبکه‌های غیر براوه تقسیم می‌شوند. در شبکه‌های براوه همه اتمها از یک نوع و همه نقاط شبکه معادل هم هستند. اما در شبکه‌های غیر براوه چند نوع اتم قرار دارد و برخی مکان‌های شبکه با هم متمایزند. در واقع شبکه‌های غیر براوه تلفیق دو یا چند شبکه براوه هستند.

یک شبکه فضایی مجموعه ای از نقاط با فواصل برابر است که هر نقطه از شبکه را می توان با یک بردار مشخص کرد. در این رابطه n_2 ، n_1 و n_3 عددهای صحیح و a، b و c بردارهای یکه در سه جهت می‌باشد. شکل ۵ بردار نقطه P را در یک سلول واحد نشان می‌دهد.

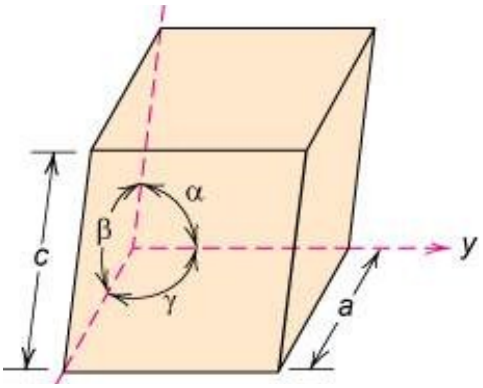
$$R_n = n_1a + n_2b + n_3C$$

با بررسی مواد در حالت دو بعدی ۵ نوع شبکه براوه قابل تعریف است. شکل ٦ سلول‌های واحد این پنج شبکه کریستالی دو بعدی را نشان می‌دهد.

جهت بررسی دقیق‌تر باید کریستال را به صورت سه بعدی آنالیز کرد. شکل ۷ سلول‌های واحد هفت نوع شبکه کریستالی در حالت سه‌بعدی را نشان می‌دهد .مشخصات هر شبکه همراه با نام آن‌ها در شکل آورده شده است. این شبکه‌ها شامل شبکه‌های مکعبی، شش گوشه، مکعب مستطیلی، رومبوهرال، ارترومبیک، مونوکلینیک و تریکلینیک می‌باشند. برخی از این شبکه‌ها نیز خود به چند دسته تقسیم می‌شوند و در مجموع ١٤ شبکه براوه سه بعدی در این هفت سیستم کریستالی وجود دارد.

شکل ۸ این چهارده شبکه براوه را نشان می‌دهد. به دلیل سادگی و اهمیت بالاتر شبکه مکعبی و شش گوشه

http://edu.nano.ir



شکل ۵– بردار نقطه P را در یک سلول واحد[۲]

(هگزاگونال) در ادامه بیشتر به بحث در مورد این شبکه ها می‌پردازیم.

پیش از بررسی شبکه‌های براوه نیاز به تعریف چند پارامتر در کریستالوگرافی است.

الف) پارامتر شبکه(Lattice Parameter)

اطلاعاتی از سلول واحد که به واسطه آن‌ها بتوان اندازه، ابعاد و شکل سلول واحد را مشخص نمود. در شبکه های مکعبی طول یال سلول واحد و زاویه بین یال‌ها (که ۹۰ درجه است) پارامتر شبکه‌ای نامیده می‌شود. همچنین به یال یا اضلاع هر سلول واحد ثابت شبکه هم اطلاق می شود. اندازه ثابت شبکه نیز بر اساس انگستروم یا نانومتر بیان می‌شود و زاویه بین یال‌ها بر حسب زاویه بیان می‌شود. در سلول واحد هگزاگونال به دلیل تفاوت در فاصله بین اتم‌ها در سطح مقطع و ارتفاع آن، ثابت شبکه با دو پارامتر a و c بیان می‌شود. شکل ۷ تصویر سلول های واحد شبکه کریستالی را همراه با ثوابت شبکه آن‌ها نشان می‌دهد.

ب) فاکتور فشردگی اتمها(Packing Factor)

میزان پرشدن فضای شبکه توسط اتم‌ها، یا حجم اتمهای داخل سلول واحد تقسیم بر حجم کل سلول واحد، را فاکتور فشردگی اتمها می‌نامند.

$$\text{Packing factor} = \frac{(\text{number of atoms/cell})(\text{volume of each atom})}{\text{volume of unit cell}}$$

ج) عدد همسایگی(Coordination Number)

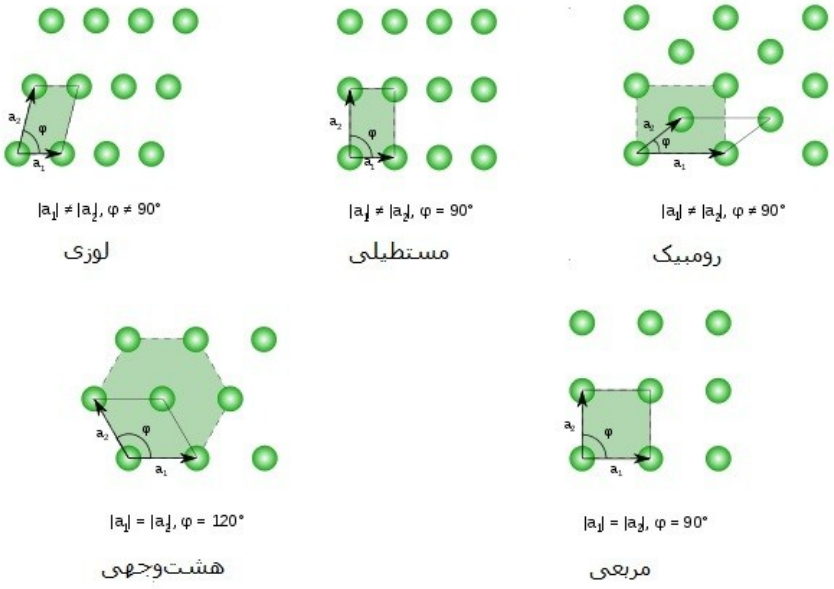
نزدیکترین نقاط شبکه براوه به یک نقطه خاص عدد کوردینانسی را مشخص می کنند. چون شبکه براوه تناوبی تکرار می شود، همه نقاط تعداد یکسانی نقاط همسایه یا عدد کوردینانسی دارند که این خاصیتی از شبکه است.

د) تسلسل چیدن(Stacking Sequence)

شبکه کریستالی از روی هم قرار گرفتن تعدادی زیادی صفحات اتمی تشکیل شده است که نحوه قرار گرفتن این لایه‌ها روی هم را تسلسل چیدن می‌گویند .

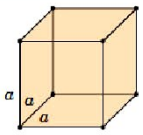
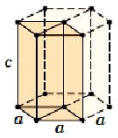
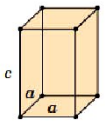
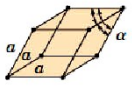
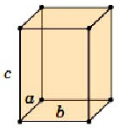
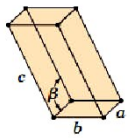
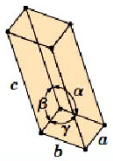
۶- شبکه‌های کریستالی مکعبی

جهت بررسی ساختارهای کریستالی ابتدا به بررسی شبکه‌های کریستالی مکعبی می‌پردازیم. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شد، سه دسته اساسی ساختارهای مکعبی شامل ساختار مکعبی ساده، ساختار مکعبی مرکز پر و



شکل ۶– سلول‌های واحد پنج شبکه کریستالی دو بعدی [۳]

http://edu.nano.ir

Crystal System	*Axial Relationships*	*Interaxial Angles*	*Unit Cell Geometry*
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Rhombohedral (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	

شکل ۷– ارتباط بین پارامترهای شبکه و شکل هندسی هفت سیستم کریستالی [۲]

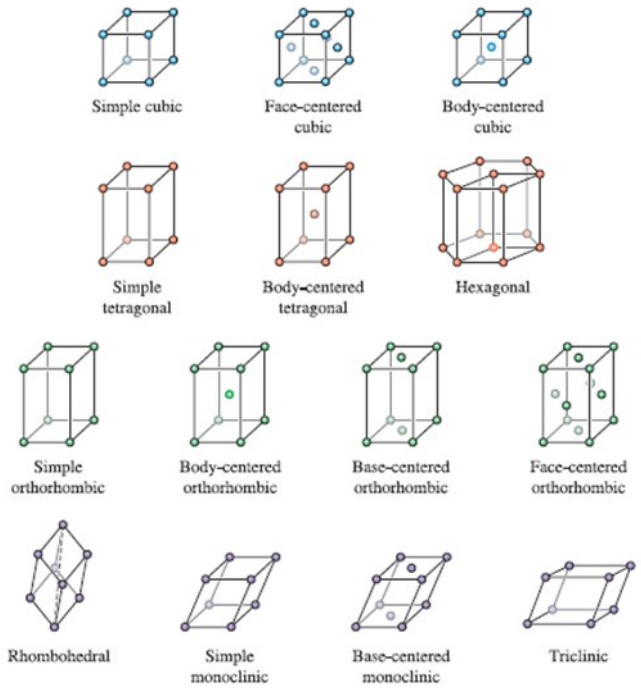
ساختار مکعبی با وجوه پر می‌باشند که به بررسی هر یک می‌پردازیم. شکل ۹ این سه ساختار را در کنار هم نشان می‌دهد.

الف) ساختار مکعبی ساده Simple Cubic یا SC

در این ساختار اتم‌ها تنها در گوشه‌ها قرار دارند بنابراین عدد همسایگی این ساختار شش است. به دلیل اینکه که هر اتم در گوشه متعلق به هشت واحد شبکه است، یک اتم در ساختار مکعبی در هر واحد شبکه قرار می‌گیرد. این موضوع در شکل ۱۰ به خوبی به نمایش در آمده است. فاکتور فشردگی اتمها در این ساختار ۰.۵۲است. محاسبات مربوط به فاکتور فشردگی اتمها نیز در شکل ۱۱ آمده است .در این ساختار تماس هر اتم با همسایه هایش از مسیر ضلع مکعب واحد شبکه است، و بر این اساس محاسبات صورت می‌پذیرد.

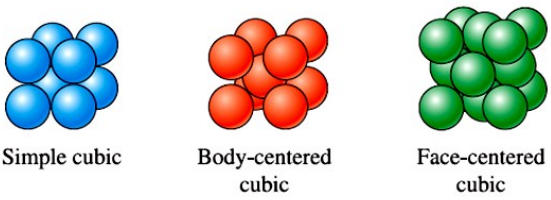
ب– ساختار مکعبی مرکزپر Body Centered Cubic یا BCC

در این ساختار اتم‌ها در گوشه‌ها و مرکز مکعب قرار دارند بنابراین عدد همسایگی این ساختار هشت است. به همین دلیل نیز در هر واحد شبکه دو اتم؛ یک اتم در مرکز مکعب



شکل ۸– چهارده شبکه براوه[۱]

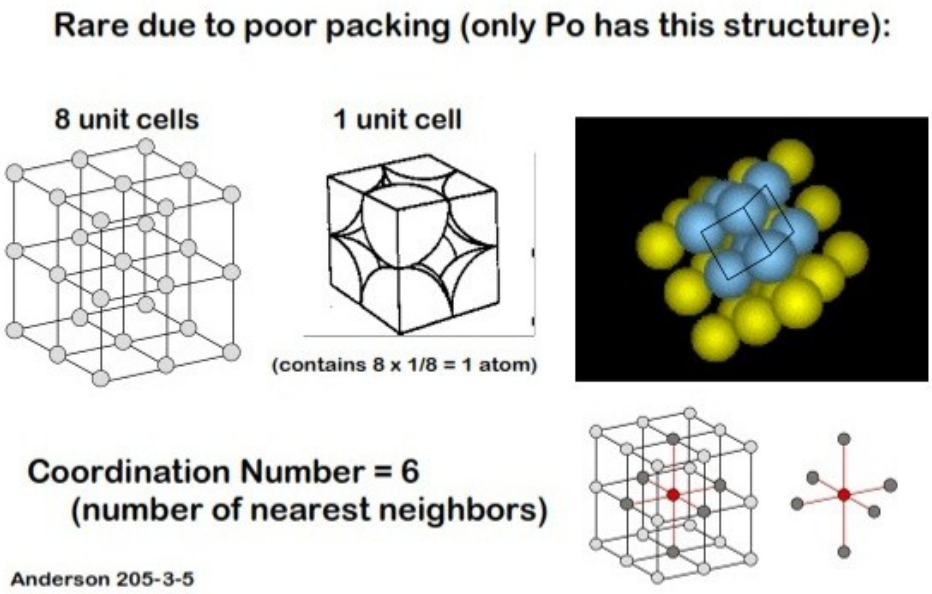
و یک اتم در گوشه‌ها؛ موجود است. این موضوع در شکل ۱۲ به خوبی به نمایش در آمده است. فاکتور فشردگی اتمها در این ساختار ۰.٦٨ است .محاسبات مربوط به فاکتور فشردگی اتمها نیز در شکل ۱۳ آمده است .تماس هر اتم با همسایه‌هایش از مسیر قطر مکعب واحد شبکه است، و بر این اساس محاسبات صورت می‌پذیرد. بسیاری از فلزات شامل فلزات قلیایی، مانند سدیم، و بسیاری از عناصر واسطه، مانند آهن در دمای محیط، ساختار BCC را انتخاب می کنند.



شکل ۹– تصویر سه ساختار مکعبی [۱]

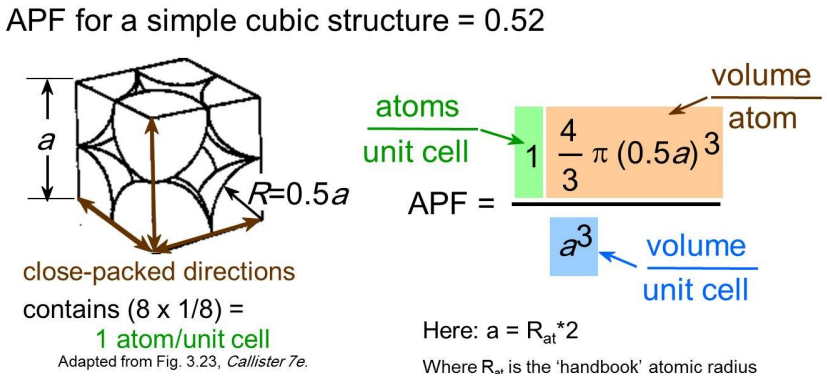
ج– ساختار مکعبی با وجوه پر Face Centered Cubic یا FCC

در این ساختار اتم‌ها در گوشه‌ها و مرکز وجوه قرار دارند بنابراین عدد همسایگی این ساختار دوازده است. به همین

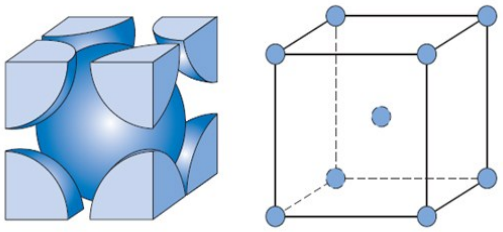


شکل ۱۰– ساختار شبکه‌ای مکعبی ساده [۲]

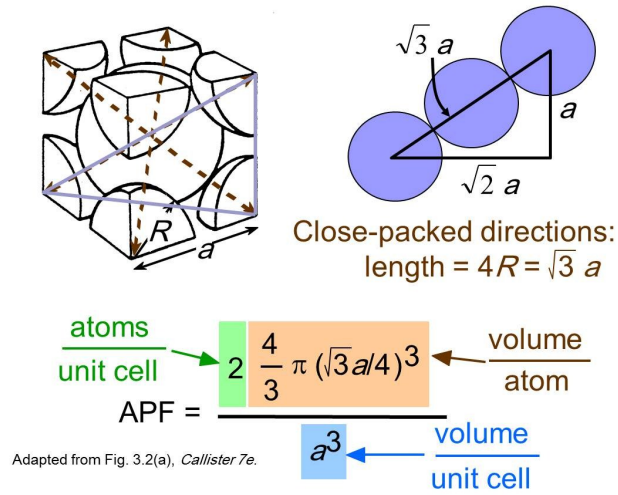
http://edu.nano.ir



شکل ۱۱– محاسبات مربوط به فاکتور فشردگی اتمها در ساختار مکعبی ساده [۲]

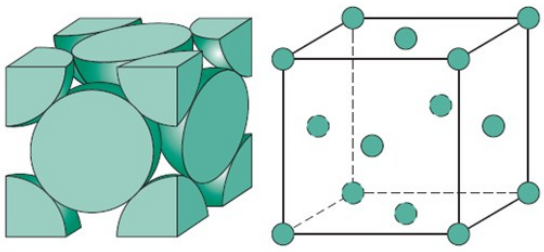


شکل ۱۲– ساختار شبکه‌ای مکعبی مرکزپر [۲]



شکل ۱۳– محاسبات مربوط به فاکتور فشردگی اتمها در ساختار مکعبی مرکزپر [۲]

دلیل نیز در هر واحد شبکه چهار اتم؛ سه اتم در مرکز وجوه و یک اتم در گوشه‌ها؛ موجود است. این موضوع در شکل ۱٤ به خوبی به نمایش در آمده است. فاکتور فشردگی اتمها در این ساختار۰.۷٤ است. محاسبات مربوط به فاکتور فشردگی اتمها نیز در شکل ۱۵ آمده است. تماس هر اتم با همسایه هایش از مسیر قطر وجوه واحد شبکه است، و بر این اساس محاسبات صورت می‌پذیرد. بسیاری از فلزات معمول مثل مس، نیکل و سرب ساختار FCC دارند.

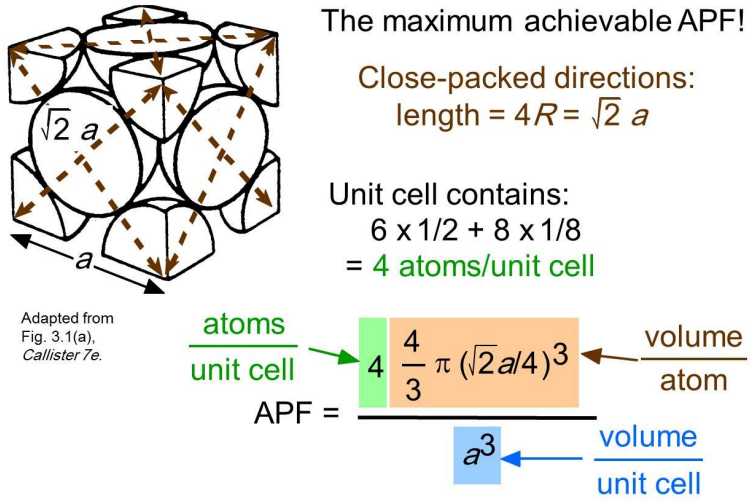


شکل ۱٤– ساختار شبکه‌ای مکعبی با وجوه پر [۲]

۷– شبکه کریستالی هگزاگونال فشرده Hexagonal Closed Packed یا HCP

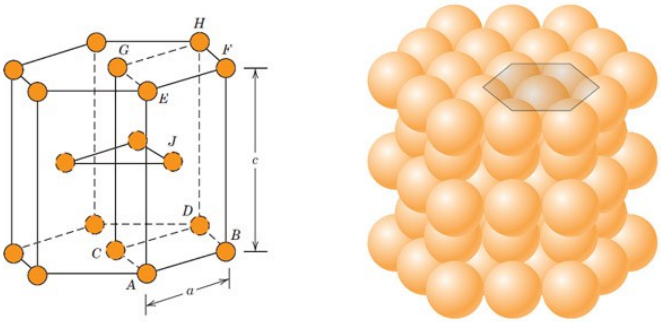
مهمترین ساختار کریستالی، ساختار کریستالی هگزاگونال

http://edu.nano.ir



شکل ۱۵– محاسبات مربوط به فاکتور فشردگی اتمها در ساختار مکعبی با وجوه پر [۲]

فشرده می‌باشد. این ساختار در شکل ۱۶ نشان داده شده است. عدد همسایگی این ساختار دوازده است و در هر واحد شبکه شش اتم؛ سه اتم در مرکز شش‌وجهی و سه اتم در دو صفحه قاعده؛ موجود است. فاکتور فشردگی اتمها در این ساختار ۰.۷۴ است. تعدادی از فلزات معمول مانند منیزیم و تیتانیم در ساختار HCP شکل می گیرند.



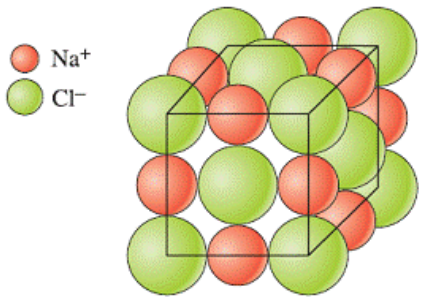
شکل ۱۶– ساختار شبکه‌ای هگزاگونال فشرده [۲]

۸- شبکه‌های کریستالی دیگر

شبکه‌های کریستالی بحث شده تا به اکنون ساده ترین شبکه‌های کریستالی سه‌بعدی قابل بحث می باشند. اما ساختارهای کریستالی پیچیده‌تری نیز وجود دارند که گاها از ترکیب ساختارهای ساده ایجاد می‌شوند. در این قسمت به معرفی تعدادی از ساختارهای کریستالی ترکیبات و مواد کووالانسی می‌پردازیم.

الف) ساختار کلرید سدیم

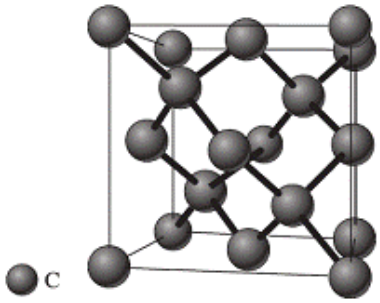
کلرید سدیم، فلوراید لیتیم و تعدادی دیگر از ترکیبات یونی دیگر در شبکه کریستال مکعبی به نام ساختار کلرید سدیم متبلور می شوند. در اینجا سلول واحد اندکی متفاوت است. ساختار کلرید سدیم شامل تعداد برابری یون سدیم و کلر است که در نقاط یکی در میان یک شبکه کریستالی قرار گرفته اند بنابراین هر یون با شش نوع یون دیگر همسایه است. این ساختار کریستالی در شکل ۱۷ نشان داده شده است. اگر اتم‌های سدیم و یا کلر را در نظر نگیریم، متوجه می‌شویم که ساختار اتم‌های باقیمانده FCC می باشد. بنابراین ساختار کلرید سدیم ترکیبی از دو ساختار FCC است.



شکل ۱۷– ساختار کلرید سدیم [۱]

ب)ساختارالماس

شبکه الماس شامل دو شبکه با وجوه مرکز پر است که به داخل همدیگر نفوذ کرده‌اند ۸ .اتم در ساختار الماس وجود دارد و هر اتم کربن در این ساختار با چهار اتم دیگر پیوند برقرار کرده است. سیلیسیم و ژرمانیم نیز با همین ساختار بلوری می‌شوند. شکل ۱۸ ساختار الماس را نشان می‌دهد.



شکل ۱۸– ساختار الماس [۱]

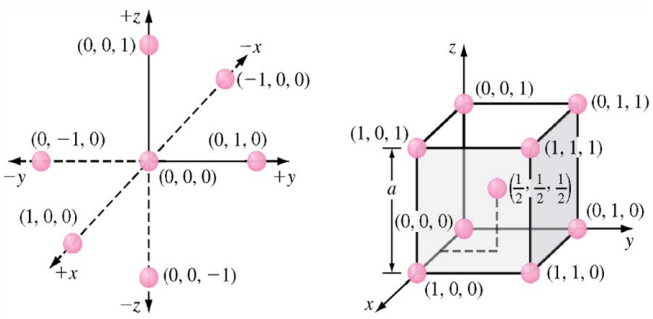
۹- جهات و صفحات کریستالی

در هر سلول واحد می‌توان نقاط شبکه‌ای تعریف کرد که مکان قرارگیری اتم‌ها و یون‌ها می‌باشند. شکل ۱۹ این مکان‌ها را در یک سلول واحد مکعبی نشان می‌دهد.

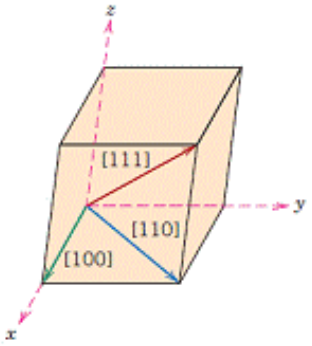
جهت تعیین جهات شبکه‌ای بدین صورت عمل می‌کنیم. در اینجا یک نقطه شبکه را به عنوان مبداء در نظر گرفته و اسم آن را مبدا (Origin) می گذاریم. انتخاب مبداء کاملاً دلخواه است زیرا نقاط شبکه تفاوتی با هم ندارند. سپس نقطه‌ای از شبکه را انتخاب کرده و آن را T می نامیم. نقطه O را به آن با یک خط وصل می کنیم. با کم کردن مولفه‌های این دو نقطه، بردار شبکه را می توان به شکل زیر نوشت:

$$R = n_1x + n_2y + n_3Z$$

برای نگارش جهت شبکه‌ای، سه مولفه فضایی n1,n2,n3 را به گونه‌ای مرتب می‌کنیم تا به صورت کوچکترین اعداد صحیح تبدیل شوند. سپس آن‌ها را در داخل براکت [...]قرار می دهیم. این سه عدد به صورت [u1 u2 u3] نوشته می شوند. شکل‌های ۲۰ و ۲۱ نمونه‌هایی از این جهات را نشان می‌دهد. این نحوه نگارش به اندیس میلر معروف است .



شکل ۱۹– مکان‌ها شبکه‌ای در یک سلول واحد مکعبی [۱]



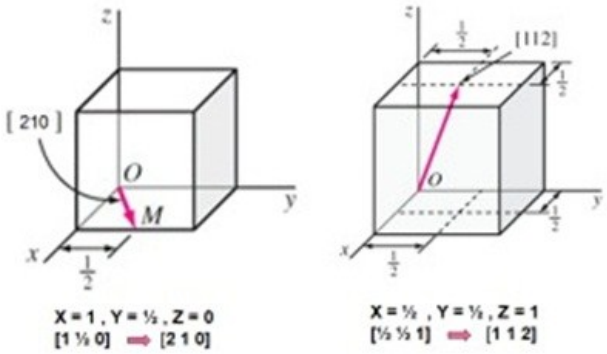
شکل ۲۰– نمونه‌هایی از جهات شبکه‌ای [۲]

وقتی که جهت را برای اعداد داخل براکت می نویسیم به مبداء توجه کرده و علامت های منفی را در اینجا با یک خط روی هر عدد نشان می دهیم $[\bar{u}_1\ \bar{u}_2\ \bar{u}_3]$.

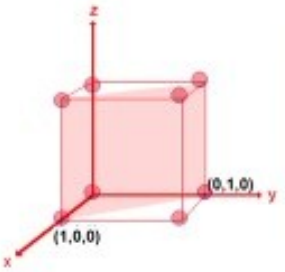
حال به بررسی صفحات کریستالی می‌پردازیم. پیش از انجام این بحث باید اشاره شود که بعضی صفحات در کریستال از اهمیت خاصی برخوردارند. به عنوان مثال شکل‌دهی فلزات در امتداد صفحات خاصی در کریستال رخ می‌دهد و یا اینکه رسانایی الکتریکی در امتداد صفحات مختلف ممکن است متفاوت باشد. بنابراین شناسایی صفحات مختلف از اهمیت خاصی برخوردار است. در یک شبکه کریستالی مجموعه صفحات، موازی و با فاصله برابر در کریستال قرار دارند. همچنین تراکم نقاط شبکه روی هر صفحه از دسته صفحات با هم برابر است و همه نقاط شبکه در صفحه و موقعیت مشابهی تکرار می شوند. در اینجا نیز به مانند جهات کریستالی اندیسهای میلر نمایش برداری نمادین برای آرایش یک صفحه از اتمها در یک شبکه کریستال است و کسر معکوس محل تلاقی‌های صفحه با محورهای کریستالوگرافی در نظر گرفته می‌شود. برای تعیین اندیسهای میلر یک صفحه مراحل زیر را انجام دهید :

مرحله ۱ – محل تقاطع صفحه را با سه محور کریستالوگرافی تعیین کنید. مرحله ۲ – کسر معکوس هر نقطه را ترسیم کنید. مرحله۳ -کسر معکوس را در کوچکترین ضریب ضرب کنید به گونه‌ای که کوچکترین اعداد صحیح پدید آید. حال به مثال‌های زیر در شکل‌های ۲۲ تا ۲۸ توجه کنید.

http://edu.nano.ir

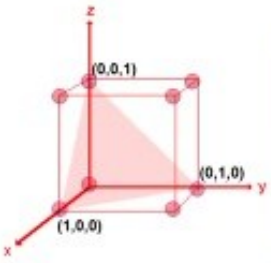


شکل ۲۱– نمونه‌هایی از جهات شبکه‌ای [۲]



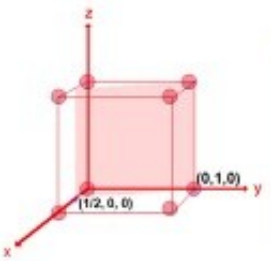
محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1	1	∞
معکوس	1/1	1/1	1/∞
کوچکترین نسبت	1	1	0
اندیس میلر(110)			

شکل ۲۲– صفحات کریستالی



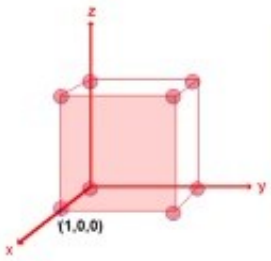
محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1	1	1
معکوس	1/1	1/1	1/1
کوچکترین نسبت	1	1	1
اندیس میلر(111)			

شکل ۲۳– صفحات کریستالی



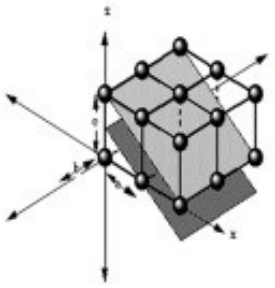
محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1/2	1	∞
معکوس	1/(½)	1/1	1/∞
کوچکترین نسبت	2	1	0
اندیس میلر(211)			

شکل ۲۴– صفحات کریستالی



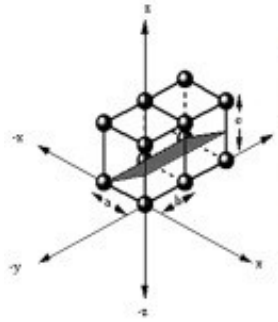
محور	X	Y	Z
نقاط تلاقی صفحه	1	∞	∞
معکوس	1/1	1/∞	1/∞
کوچکترین نسبت	1	0	0
اندیس میلر(100)			

شکل ۲۵– صفحات کریستالی



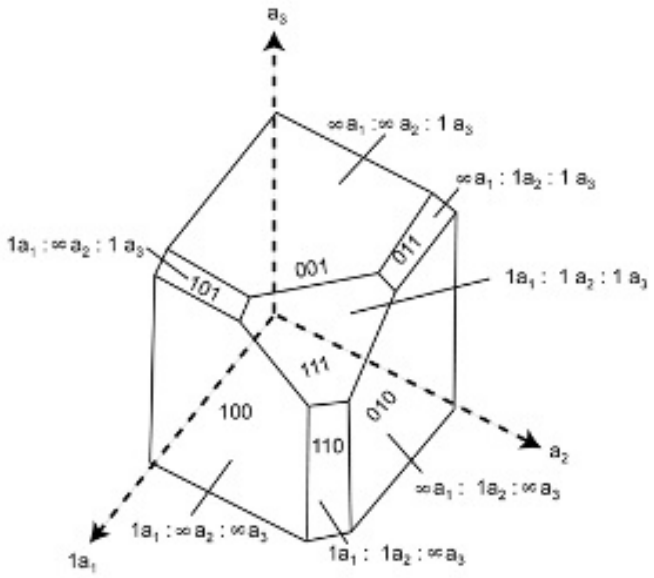
محور	a	b	c
نقاط تلاقی صفحه	1	∞	½
معکوس	1/1	1/∞	1/(½)
کوچکترین نسبت	1	0	2
اندیس میلر(102)			

شکل ۲۶– صفحات کریستالی



محور	a	b	c
نقاط تلاقی صفحه	-1	∞	½
معکوس	1/-1	1/∞	1/(½)
کوچکترین نسبت	-1	0	2
اندیس میلر($\bar{1}02$)			

شکل ۲۷– صفحات کریستالی



شکل ۲۸– صفحات کریستالی

فهرست

منابع

1- The Science and Engineering of Materials, Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright, Sixth Edition, Cengage Learning, Inc.
2- Materials Science and Engineering, An Introduction, William D. Callister, David G. Rethwisch, Eight Edition, John Wiley & Sons, Inc.
3- Introduction to Nanotechnology, Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens, John Wiley & Sons, Inc.

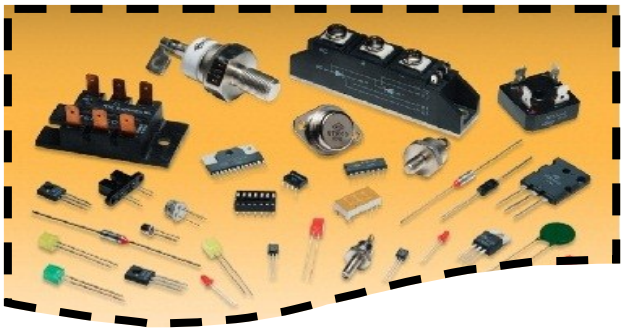
۱
۲

قسمت دوم: خواص الکتریکی مواد و تئوری نواری

مقدمه

در مقاله کریستالوگرافی به عنوان یکی از مباحث اساسی در فیزیک حالت جامد پرداخته شد. در این بخش به بحث خواص الکتریکی مواد و بحث‌های فیزیکی پیرامون، پرداخته خواهد شد. بر این اساس در ابتدا موضوعات کلی در ارتباط با رسانایی الکتریکی در مواد جامد مطرح خواهد شد و سپس تئوری نواری به عنوان یکی از مباحث فیزیکی مهم در این ارتباط ارائه می‌شود. در نهایت نیز نیمه‌هادی‌ها، به عنوان یکی از مواد پرکاربرد در الکترونیک و کاربردهای آن ها بررسی خواهند شد.

میزان رسانایی الکترونیکی در مواد جامد بسیار متنوع است. بر اساس میزان مقاومت مواد در عبور جریان الکتریکی، مواد مختلف را می‌توان به دسته‌های مختلف رسانا، نیمه رسانا و عایق دسته‌بندی کرد. این در حالی است که ابررساناها ساز و کار متفاوتی را برای هدایت الکترون ها استفاده می کنند. رسانایی الکتریکی یک جامد را می توان به تعداد الکترونهای آزادی که تحت تاثیر یک میدان الکتریکی خارجی آزادانه در



۱- رسانایی الکتریکی در مواد جامد

ماده حرکت می کنند؛ و همچنین موبیلیته (Mobility) که معیاری از توانایی و سرعت حرکت الکترون‌های آزاد است، نسبت داد. به طور تقریبی فلزات به عنوان رسانا دارای رسانایی در حد $10^{7}(\Omega m)^{-1}$ ؛ عایق‌ها دارای رسانایی در حد 10^{-20}تا $10^{-10}(\Omega m)^{-1}$ و نیمه‌رساناها دارای رسانایی در حد ۱۰-۶ تا $10^{4}(\Omega m)^{-1}$ می‌باشد.

اتمهای مواد مختلف دارای الکترونهایی هستند که در فاصله‌های مختلف به دور هسته در حال گردش می‌باشند. الکترونی که به هسته نزدیکتر است انرژی کمتری دارد .اما نیروی جاذبه وارد شده از هسته به آن زیاد است و به آسانی نمی توان آن را از هسته اتم جدا کرد. به همین دلیل الکترونهای آخرین مدار دارای بیشترین انرژی و کمترین وابستگی هستند. به آخرین لایه هر اتم لایه ظرفیت یا والانس و الکترونهای این لایه نیز الکترونهای ظرفیت یا والانس گفته می‌شود. نیروی جاذبه ای که از هسته به الکترون های ظرفیت وارد می شود بسیار ضعیف است و با انرژی کمی که از خارج به این الکترونها وارد شود، الکترونها از قید هسته آزاد می شوند. به الکترونی که از قید هسته آزاد شود و بتواند در ماده انتقال یابد الکترون‌های آزاد می گویند. خواص الکتریکی اجسام به این الکترون ها وابسته است. الکترونهای آزاد در کریستال به طور نامنظم حرکت می کنند و تا زمانی که نیرویی از خارج اعمال نشود حرکت الکترونها در کریستال به طور نامنظم ادامه خواهد یافت. هنگامی که ولتاژی به دو سر کریستال اعمال شود، الکترون های آزاد به طرف قطب مثبت باتری حرکت می کنند و جریانی را در مدار به وجود می آورند که ناشی از حرکت الکترونهاست و به آن جریان الکترون ها گفته می‌شود.

رساناها اجسامی هستند که الکترونهای آنها به راحتی از قید هسته آزاد می شوند. این اجسام دارای الکترون آزاد زیاد هستند و بنابراین جریان الکتریسیته را به راحتی عبور می دهند. در مورد مواد عایق به دلیل پیوندهای موجود، الکترون ها به سختی از اتم جدا می‌شوند. پس این اجسام در وضعیت

* محمد هادی مقیم (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

معمولی، الکترونهای آزاد بسیار کمی دارند و از این رو عایق ها جریان الکتریسیته را به سختی از خود عبور می دهند . عناصری نظیر کربن، سیلیکون، ژرمانیم در حالتهای خاصی نیمه رسانا هستند. دو عنصر سیلیکون و ژرمانیم در برق و الکترونیک کاربرد فراوان دارند. در این بین نیمه‌رساناها قرار دارند که تعداد حامل‌های الکتریسیته آن‌ها بستگی به دما و میزان عناصر ناخالصی دارد.

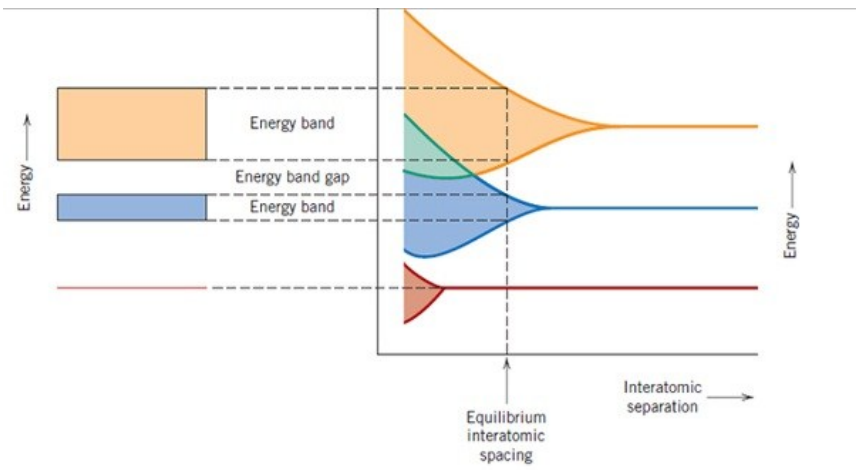
۲- نظریه نواری جامدات

چنانچه اشاره شد الکترونهای اطراف هسته در فاصله های متفاوتی قرار دارند .بنابراین الکترون‌ها سطوح انرژی تعریف شده‌ای دارند. هر سطح انرژی حداکثر دو الکترون را می‌تواند در خود جای دهد که این دو الکترون همان الکترونهایی است که با دو اسپین مخالف در یک اربیتال قرار میگیرد. حال هنگامی که تعداد زیادی اتم کنار یکدیگر قرار گیرند، روی هم اثر میگذارد در یک ماده اختلاف در انرژی بین هر یک از این ترازهای کوچکتر آنقدر کم است که میتوان هر یک از این دسته‌های انرژی را به جای آنکه تعداد بیشماری تراز مجزا در نظر گرفته شوند، نوارهای پیوسته‌ای از انرژی دانست. هر نوار مجاز از نوار دیگر بوسیله یک نوار ممنوعه (منطقه ممنوعه برای الکترونها) جدا شده است. الکترونها را می‌توان در نوارهای مجاز پیدا کرد اما آنها نمی‌توانند در نوارهای ممنوعه حضور پیدا کنند.

سطوح انرژی می‌توانند کاملا پر، کاملا خالی و یا شامل تعدادی الکترون باشند. نوارهای خالی و نوارهای پر در رسانایی نقشی ندارند.

اگر تعداد الکترونهای موجود، باند انرژی را کامل پر کنند و فاصله انرژی بین نوار پر و مسیر بعدی انرژی(نوارخالی) بزرگ باشد، ماده نوعی عایق است. این به خاطر آن است که الکترونها وقتی صاحب مقدار کمی انرژی اضافی در یک ولتاژ محدود می شوند، راهی ندارند که از آن انرژی استفاده کنند. تمام سطوح انرژی در مواد عایق یا کاملاً پر شده اند یا کاملاً دور از دسترس هستند. تنها یک ولتاژ بالا است که باعث جهش الکترون ها از نوار پر آخر تا نوار خالی بالاتر می گردد. وقتی چنین انتقالی در عایق رخ دهد خود عایق از شدت این انرژی تخریب می‌شود .

اگر فاصله انرژی بین نوار پر شده و نوار خالی آنقدر کم باشد که انرژی گرمایی بتواند چند الکترون را وادار به پریدن به مدارهای خالی بالاتر کند، خواص الکتریکی فرق می کند. این مواد نیمه هادی های ذاتی نامیده می شود. به محض آنکه الکترون به لایه خالی می رسد، می تواند در رسانایی الکترونی سهیم باشد. چون در این حالت در اطراف آنها سطوح انرژی خالی دیگری وجود دارد. جامد در این وضعیت از حالت عایق به حالت نیمه‌رسانا تبدیل می شود. لایه پری که از آن صحبت شد ،لایه والانس و لایه خالی، لایه هدایت نامیده می شود. فاصله بین این دو گپ انرژی (Eg)نامیده می شود. این در حالی است که در مورد مواد رسانا یا لایه‌های انرژی دارای تعدادی الکترون است (نه کاملا پر و نه کاملا خالی) و یا اینکه جهت انتقال الکترون به انرژی ناچیزی نیاز دارد. این مسیر انتقال الکترون می تواند



شکل ۱ ساختار نواری مواد متشکل از تعداد زیادی اتم را نشان می‌دهد.

http://edu.nano.ir

تفاوت بین رساناها، نیمه رساناها و مواد عایق را تعیین کند. شکل ۲ ساختار نواری مواد مختلف را نشان می‌دهد. قابل ذکر است که قسمت‌های a و b مربوط به مواد رسانا؛ قسمت cمربوط به مواد عایق و قسمت d مربوط به مواد نیمه‌رسانا می‌باشد و تفاوت بین مواد رسانا و نیمه‌رسانا در انرژی گپ انرژی است. بدین صورت که انرژی گپ انرژی در مورد مواد نیمه رسانا کمتر از ۲ الکترون ولت و در مورد مواد عایق بزرگتر از ۲ الکترون ولت می‌باشد.

همانطور که در مورد نیمه‌رساناها گفته شد جهت شرکت الکترون در رسانایی و انتقال بار الکتریکی، الکترون باید از نوار ظرفیت به نوار هدایت انتقال یابد. وقتی الکترون چنین انتقالی را انجام می دهد یک حالت الکترون خالی را در محل قبلی خود ایجاد می کند که این جای خالی الکترون یا حالت الکترون از دست رفته یک حفره نامیده می‌شود. حفره مانند یک حامل بار عمل کرده و در انتقال جریان الکتریسیته کمک می‌کند. اندازه بار آن به اندازه بار الکترون و با علامت معکوس است. البته باید اشاره شود که حفره یک ذره آزاد نیست و یک حفره یک حالت الکترونی خالی از الکترون است. بعد از انتقال الکترون، لایه ظرفیت دیگر کامل پر نیست و تا حدی جریان الکتریکی را عبور دهد.

رسانایی در این حالت با الکترونها و حفره ها صورت می گیرد و گاهی به این حالت رسانایی دوسویه اطلاق می‌شود . پرسشی که اینجا مطرح می‌شود آن است که چه عاملی باعث انتقال الکترون از نوار والانس به نوار هدایت می شود. معمولا عواملی مانند انرژی حرارتی، میدان الکتریکی، تابش الکترومغناطیسی باعث این انتقال می‌گردد .

۳-نیمه‌رساناها

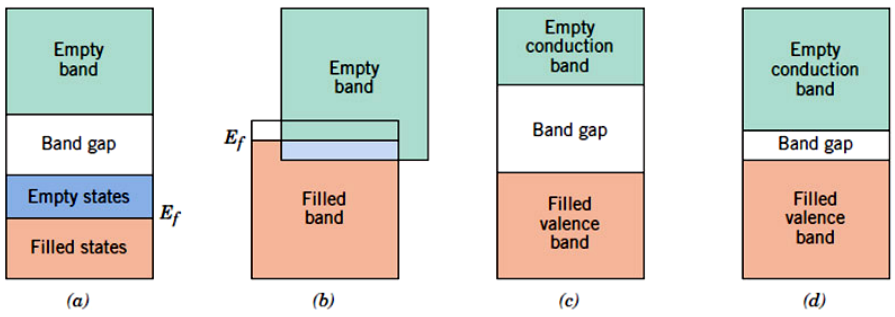
همانطور که در قسمت‌های گذشته اشاره شد، رسانایی مواد نیمه‌رسانا بین مواد رسانا و مواد عایق می‌باشد. ویژگی های مهمی که این دسته از مواد دارند، باعث مطرح شدن آن‌ها به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد در الکترونیک شده است . رسانایی این دسته از مواد بسیار حساس به حضور عناصر ناخالصی می‌باشد و بر این اساس نیمه‌رساناها به دو دسته نیمه‌رساناهای ذاتی و نیمه‌رساناهای غیرذاتی تقسیم بندی می‌شوند. همانطور که از نام این دو گروه مشخص است در مورد نیمه‌رساناهای ذاتی رسانایی تنها بر اساس ذات خود ماده و انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند رسانایی انجام می‌شود. این در حالی است که در مورد نیمه‌رساناهای غیر ذاتی حضور عناصر ناخالصی با تغییراتی که در ساختار نواری ماده بوجود می‌آورد، باعث رسانایی در ماده می‌شود. در عمل معمولا از نیمه‌رساناهای غیرذاتی استفاده می‌شود.

نیمه‌رساناهای ذاتی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

الف– نیمه‌رساناهای عنصری مانند سیلیکون و ژرمانیوم

ب– نیمه‌رساناهای ترکیبی مانند آرسنید گالیوم و سولفید کادمیوم

چون تعداد الکترونهای آزاد و حفره های ایجاد شده در کریستال نیمه رسانا ژرمانیم یا سیلیکون در اثر انرژی گرمایی به اندازه کافی نیست و از این نیمه رسانا نمی توان برای ساختن قطعاتی نظیر دیود یا ترانزیستور استفاده کرد، برای افزایش هدایت نیمه هادی به آن ناخالصی اضافه می کنند. بر اساس نوع ناخالصی اضافه شده به نیمه‌رساناهای غیر ذاتی به دو دسته تقسیم می‌شود:



شکل ۲– ساختار نواری مواد مختلف [۱]

http://edu.nano.ir

نیمه رسانای نوع N

هر گاه یک عنصر پنج ظرفیتی مانند ارسنیک (As) یا آنتیموان (Sb)یا فسفر (P)را که در لایه ظرفیت خود پنج الکترون دارند به کریستال سیلیکون یا ژرمانیم اضافه کنیم، اتم ناخالصی با چهار اتم سیلیکون مجاور خود تشکیل پیوند اشتراکی می دهد و چون در لایه ظرفیت این عناصر جای ۸ الکترون وجود دارد، یک الکترون از اتم ناخالصی به راحتی از قید هسته آزاد می گردد و به صورت الکترون آزاد در می آید. پس با افزودن هر اتم ناخالصی یک الکترون آزاد در کریستال ایجاد می‌گردد. با تنظیم مقدار اتم ناخالصی می‌توان تعداد الکترون های آزادی که از افزودن اتم ناخالصی در کریستال به وجود می آیند را کنترل کرد. اتم‌های ناخالصی در این دسته به این دلیل که به کریستال یک الکترون آزاد می دهند اتم اهدا کننده (Donor) نام دارند .در چنین حالتی تعداد الکترون های آزاد که هدایت الکتریکی را ترتیب می دهند به مراتب بیشتر از تعداد حفره ها است. در این حالت چون تعداد حاملهای بار منفی بیشتر است نیمه رسانا نوع N گفته می شود. در شکل ۳ ساختار اتمی نیمه‌رسانای نوعN و نحوه حرکت حامل‌های بار نشان داده شده است.

نیمه رسانای نوع P

هر گاه یک عنصر سه ظرفیتی مانند آلومینیوم (Al) یا بور (B)یا ایندیوم (In)را که در مدار ظرفیت خود سه الکترون دارند به کریستال سیلیکون یا ژرمانیوم خالص اضافه کنیم، الکترونهای مدار آخر عنصر ناخالصی با الکترونهای اتم مجاور خود تشکیل پیوند اشتراکی می دهند. به این ترتیب، در مدار آخر اتم ناخالصی هفت الکترون در حال گردش هستند که در نتیجه یک جای خالی یا حفره ایجاد می شود. بنابراین افزودن هر اتم ناخالصی سه ظرفیتی در کریستال یک حفره ایجاد می کند. اتم سه ظرفیتی که قادر است یک الکترون آزاد را جذب کند اتم پذیرنده (Acceptor) گفته می‌شود .الکترون‌هایی با داشتن انرژی جنبشی کافی از پیوندهای دیگر شکسته شده و محل این حفره ها را پر می‌نماید. در این صورت، حفره جدیدی در کریستال ایجاد می شود و باعث انتقال حفره‌ها می‌شود .حال اگر این ماده در یک میدان الکتریکی واقع شده باشد، انتقال حفره ها در یک جهت صورت گرفته و در نتیجه جریان الکتریکی را ایجاد می‌کند. از آنجا که در این دسته مواد، حفره‌ها به عنوان حامل‌های بار غالب شناخته می‌شوند و حفره ها نقش یک بار مثبت را دارند، به این نوع کریستال نوع P گویند. در شکل ٤ ساختار اتمی نیمه‌رسانای نوع P و نحوه حرکت حامل‌های بار نشان داده شده است.

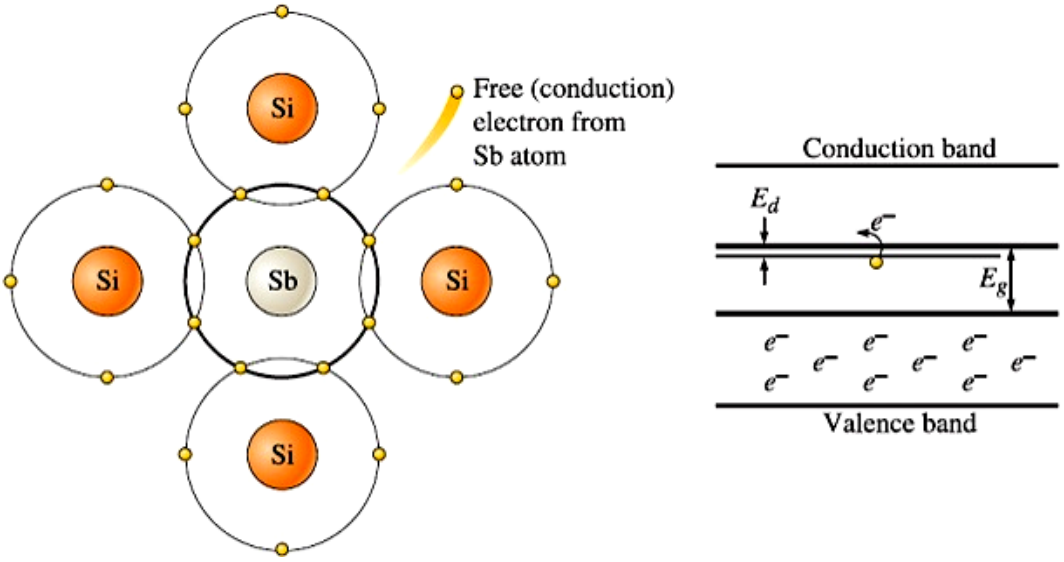
٤- اتصال P-N کریستالی

هر گاه یک کریستال نیمه هادی به گونه‌ای ساخته شود که از یک طرف نیمه‌رسانای نوع N و از طرف دیگر نیمه رسانای نوع P ایجاد شود، اتصال P-N نامیده می‌شود. این دسته از مواد در دیودها و یکسوکننده‌ها کاربرد فراوانی پیدا کرده است. شکل ۵ این اتصال را نشان می‌دهد. مطابق انتظار حامل‌های بار در قسمت P حفره ها و در قسمت N الکترون‌های آزاد هستند.

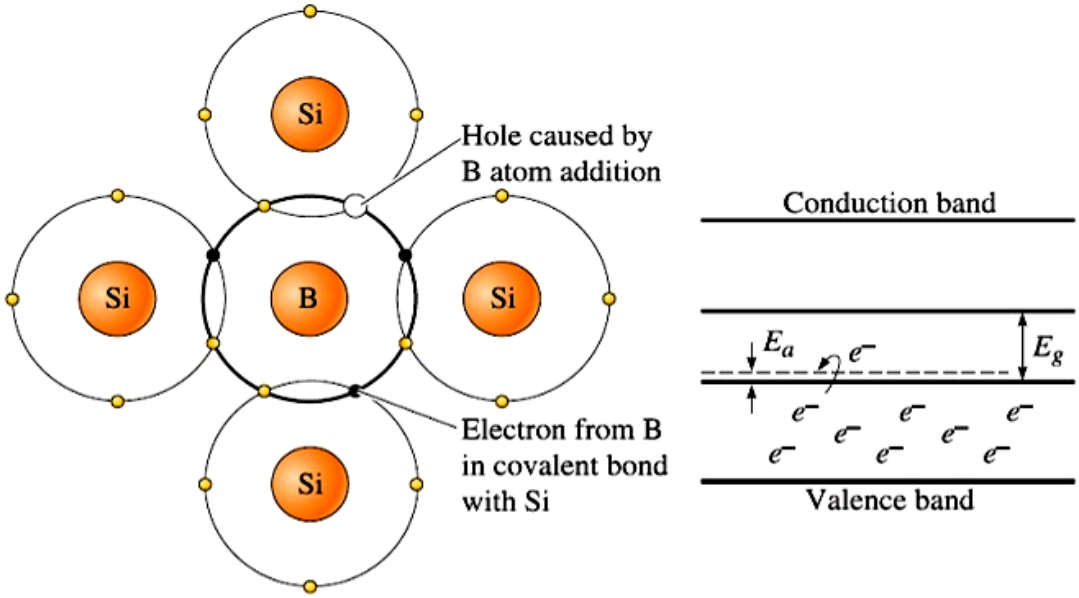
هر گاه به اتصال P-N ولتاژی اعمال کنیم آن را بایاس نموده ایم. بایاس کردن اتصال P-N به دو صورت مستقیم و معکوس انجام می گیرد:

الف- بایاس مستقیم

اگر قطب مثبت باتری را به نیمه رسانای نوع P و دیگری را به نیمه رسانای نوع N وصل کنیم(مطابق شکل ۵ قسمت(b ، این حالت اتصال ولتاژ، بایاس مستقیم یا بایاس موافق نامیده می‌شود. هنگامی که میدان الکتریکی ناشی از باتری خارجی میدان الکتریکی پتانسیل سد را خنثی کند، الکترون های کریستال N به سمت محل پیوند رانده می شوند. این الکترونها وارد کریستال P شده و در اثر ترکیب با حفره ها به الکترون ظرفیت تبدیل می شوند. الکترون‌های ظرفیت از حفره ای به حفره دیگر می‌روند تا به انتهای کریستال و سرانجام به قطب مثبت باتری برسند. چنین به نظر می آید حفره ها در کریستال P در خلاف جهت حرکت الکترونها حرکت می نمایند و جریانی را به وجود می آورند. در شکل حرکت الکترونها و حفره ها نشان داده شده است .



شکل ۳– ساختار اتمی نیمه‌رسانای نوع Nو نحوه حرکت حامل‌های بار [۲]



شکل ٤– ساختار اتمی نیمه‌رسانای Pو نحوه حرکت حامل‌های بار [۲]

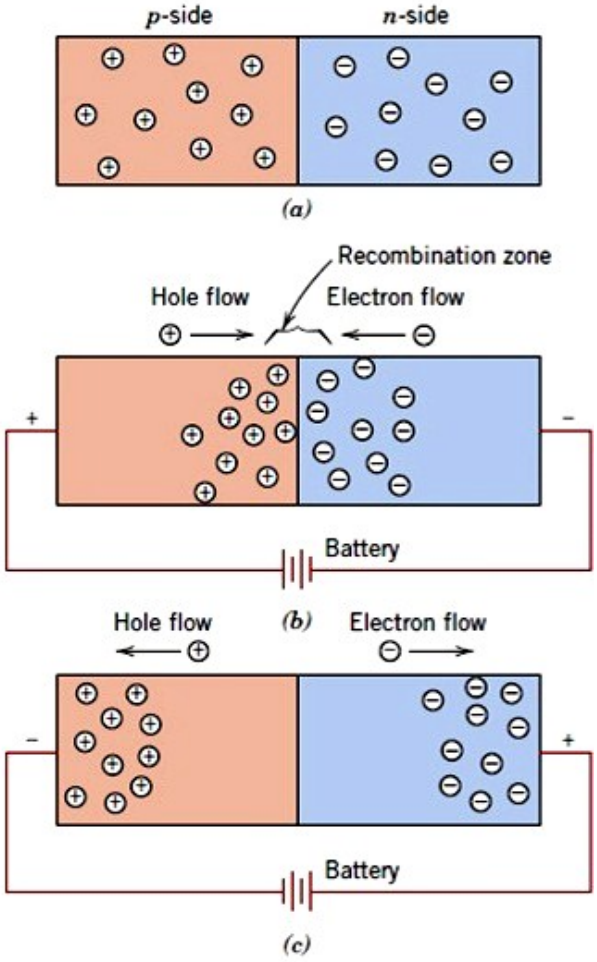
ب– بایاس معکوس

اگر قطب مثبت باتری را به کریستال N و قطب منفی باتری را به کریستال P وصل کنیم مطابق شکل ۵ قسمتc این حالت اتصال ولتاژ، بایاس معکوس یا بایاس مخالف نامیده می‌شود. در این حالت قطب منفی باتری حفره‌ها را به سمت خود می‌کشد، همچنین قطب مثبت باتری الکترونهای آزاد را به سمت خود جذب می کند و به این ترتیب، حفره‌ها و الکترونهای آزاد از ناحیه اتصال دور می‌شوند و عرض لایه تخلیه زیاد می‌شود. در شکل این حالت نشان داده شده است با بزرگ شدن ناحیه تخلیه، جریان حاملها کاهش می‌یابد.

به دلیل انرژی حرارتی، تعداد کم حاملهای ایجاد شده، در دو کریستال P و N از محل اتصال عبور می کنند و جریان ضعیفی را ایجاد می نمایند که به آن جریان اشباع معکوس یا نشتی گفته می‌شود. این جریان در درجه حرارت معین ثابت است و بستگی به ولتاژ معکوس ندارد، بلکه فقط به درجه حرارت بستگی دارد. پس به طور خلاصه در بایاس معکوس

http://edu.nano.ir

از دیود فقط جریان ضعیفی به نام جریان اشباع معکوس عبور می‌کند.



شکل ۵– اتصال P-Nو نحوه عملکرد آن در حضور میدان الکتریکی در بایاس مستقیم و معکوس[۱]

فهرست

منابع

1-Materials Science and Engineering, An Introduction, William D. Callister, David G. Rethwisch, Eight Edition, John Wiley& Sons, Inc.
2- The Science and Engineering of Materials, D. R.Askeland, P. P.Fulay, W. J.Wright, 6thEdition, Cengage Learning, Inc.
۳– اسگوگ، وست، هالر، ترجمه عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی, مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی, ۱۳۸۰.

http://edu.nano.ir

۲
۱

قسمت اول: نگاهی به تاریخچه فیزیک کلاسیک

مقدمه

قوانین فیزیک که تا اواخر قرن ۱۹، توسط دانشمندان ارائه شده بود بخوبی می توانست پدیده های طبیعی را تا آن زمان توصیف کند ولی با پیشرفته شدن تکنیکهای آزمایشگاهی نسبت به قبل ، آزمایشهایی برای بررسی ساختارهای اتمی و ریزاتمی انجام شد که دیگر فیزیک کلاسیک قادر به توجیه آن نبود و اعتبار آن در این مقیاس زیر سؤال رفت. در این مقاله قبل از وارد شدن به دنیای کوانتوم، به معرفی کیفی فیزیک کلاسیک و برخی مشکلات آن می پردازیم.

نزدیک به اواخر قرن ۱۹ میلادی، فیزیکدانان تصور می کردند که درکشان از نحوه عمکرد جهان، به تکامل رسیده است. در آن زمان فیزیک شامل مکانیک کلاسیک، نظریه الکترومغناطیس و ترمودینامیک بود. اسحاق نیوتن با ارایه قوانین خود، بسیاری از پدیده های شناخته شده مادی را توصیف کرد. بعد از او جیمز کلرک ماکسول قوانین جدیدی را ارایه داد که رفتار نور و پدیده های الکترومغناطیسی به کمک آن قابل توجیه بود و ظاهرا به کمک این قوانین عملکرد جهان ماده و نور به طور کامل مشخص می شد. با این همه هنوز یک نسل از این باور نگذشته بود که دنیای فیزیک با کشف پدیده های جدیدی که خارج از قوانین نیوتن و ماکسول عمل می کردند، زیر و رو شد. انقلاب کوانتومی ناشی از این اکتشافات، یک رویداد تحول آفرین در کل تاریخ علم بود و نگاه کلاسیک فیزیک را که بر اساس نظریات نیوتن و ماکسول بنا شده بود، تغییر داد .

۱- قوانین نیوتن

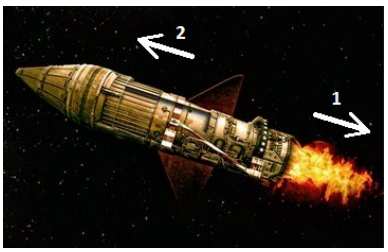
در سال ۱۶۸۷، اسحاق نیوتن قوانین حرکت را به صورت زیر ارایه کرد :

قانون اول: همه اجسام همیشه یا در جای خود ثابت می مانند یا با یک سرعت ثابت در مسیر مستقیمشان حرکت می کنند، مگر آنکه تحت تأثیر یک نوع نیروی خارجی قرار گیرند. درستی این قانون در واقعیت و اتفاقات روزمره روشن نیست، زیرا حداقل همیشه نیروی خارجی به نام اصطکاک وجود دارد که منجر به کاهش سرعت اجسام متحرک می شود .

قانون دوم: اگر به جسمی به جرم m نیروهای خارجی وارد شود، جسم تحت اثر آن نیروها شتاب a می گیرد :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a}$$

قانون سوم: برای هر عملی (نیرویی)، عکس العملی مساوی و در خلاف جهت آن وجود دارد. به عنوان مثال هنگامی که با تفنگی شلیک می کنیم نیروی عمل کننده از لوله تفنگ به گلوله منتقل و باعث پرتاب شدن آن می شود و نیروی عکس العمل باعث می شود که ته قنداق تفنگ به شانه مان نیرو وارد کند؛ و یا وقتی موشک فضاپیمایی موتور عقبی خود را در فضا روشن می کند (شکل ۱) خروج گاز از منفذ عقب در جهت ۱، نیروی عکس العملی به سمت ۲ ایجاد می کند، که سبب شتاب گرفتن موشک به جلو می شود



شکل ۱– موشک فضاپیمایی که وقتی گاز موشک در جهت ۱ خارج می شود، عکس العمل آن موشک را به سمت مخالف می راند.

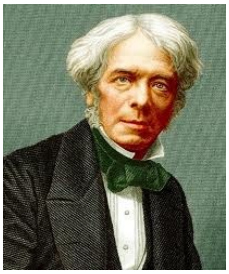
نیوتن پایه های فیزیک را با سه قانون حرکت و قانون جاذبه اش بنیان گذاشت و به کمک آن، به توصیف پدیده های دنیای روزمره پرداخت. این قانون است که توضیح می دهد

چگونه اتمها به یکدیگر برخورد کرده و روی هم اثر می گذارند مانند آنچه که هنگام برخورد توپهای بیلیارد اتفاق می افتد و یا اینکه چه شرایطی برای فرستادن ماهواره به مدار لازم است.

شکل۲– اسحاق نیوتن

۲-۱- معادلات ماکسول

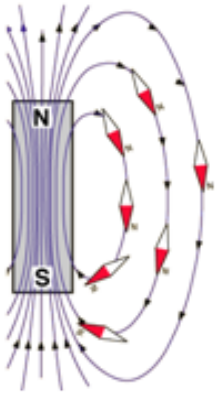
تا اوخر قرن ۱۹ به نظر می رسید که قوانین نیوتن، جهان مادی را کاملاً توصیف می کنند. حتی رفتار اتمها و الکترونها که در همان اواخر کشف شده بودند، با ترکیب قوانین نیوتن و نیروی الکترومغناطیسی (الکتریکی و مغناطیسی) ارایه شده توسط مایکل فارادی، قابل توصیف بود .



شکل۳– مایکل فارادی

در نیمه اول قرن ۱۹، فارادی مفاهیم کلیدی همچون خطوط نیرو و میدانهای الکتریکی و مغناطیسی را توسعه داد. او موتور الکتریکی و دینام را اختراع کرد و کشف کرد که میدان مغناطیسی در حال تغییر، همیشه یک میدان الکتریکی ایجاد می کند و میدان الکتریکی متغیر همیشه میدان مغناطیسی تولید می نماید.

او متوجه شد که با هل دادن آهنربا در یک سیملوله که دو سر آن به یک آمپرسنج متصل شده، عقربه آمپرسنج تکان می خورد و در واقع جریان الکتریکی تولید می شود. همچنین وقتی که جریان الکتریکی از حلقه سیمی عبور می کند، اطراف سیم، میدان مغناطیسی ایجاد می شود و این خطوط تا وقتی که جریان الکتریکی برقرار است، وجود دارد. برای دیدن میدان، یک آهنربای میله ای را زیر صفحه کاغذی که روی آن برادچه های آهن ریخته شده، قرار داده می شود.

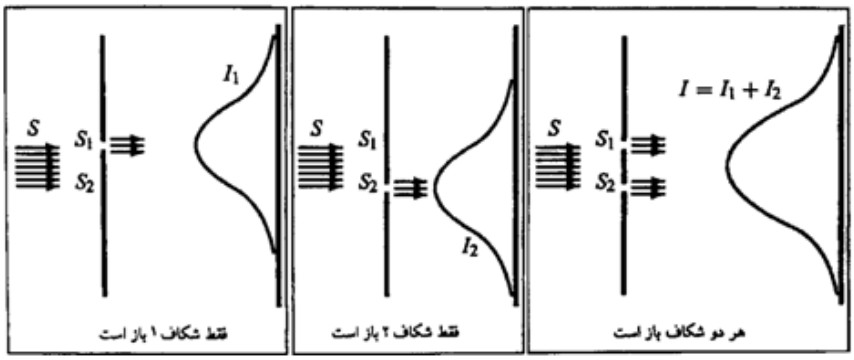


شکل٤ –خطوط نیرو که در داخل آهنربا جهت آن از قطب S به قطب Nو در بیرون از آهنربا بالعکس است، که در واقع جهت آن، جهت میدان را نشان می دهد.

مطابق شکل ٤، براده ها به شکل منحنی هایی دور آهنربا قرار می گیرند و شکل میدان آهنربا را درست می کنند. هر یک از خطوط منحنی که قطب S آهنربا را به قطب N آن پیوند می دهند یک خط نیرو می باشد که جهت آن، جهت میدان را نشان می دهد.

شکل۵– جیمز کلارک ماکسول

در سال ۱۸٦٤، ماکسول(۱۸۷۹–۱۸۳۱) هر چه را که در مورد میدانهای الکتریکی و مغناطیسی کشف شده بود، فقط در یک مجموعه چهار معادله ای که به عنوان معادلات ماکسول شناخته می شدند، خلاصه نمود که بزرگترین موفقیت فیزیک کلاسیک در کنار کارهای نیوتن است. این معادلات توضیح می دهند که وقتی الکترونی در اتم، ارتعاش کند، میدان الکتریکی ناشی از آن نوسان می کند و میدان الکتریکی متغیر، میدانی مغناطیسی تولید می کند. به هر آشفتگی در محیط، که در فضا منتشر می‌شود و حامل انرژی است موج می گویند. بنابراین موج الکتریکی یک موج مغناطیسی تولید می کند و آن را همراه با خود دارد. موج مغناطیسی متغییر نیز می تواند یک موج الکتریکی تولید کند. آنچه که واقعاً اتفاق



شکل ٦– آزمایش دو شکافی با ذرات S :چشمه گلوله، I_1و I_2 شدت های ثبت شده روی پرده،به ترتیب، هنگامی که فقط S_1 باز است، و هنگامی که فقط S_2 باز است. وقتی هر دو شکاف باز هستند، شدت کل برابر است با. $I=I_1+I_2$:

می افتد این است که یک الکترون در حال سکون، میدان الکتریکی و اگر در حال جنب و جوش باشد علاوه بر میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی نیز تولید می کند. بنابراین امواج الکترومغناطیسی هنگامی ساخته می شوند که ذرات بارداری مانند الکترونها حرکت کنند. این مشابه روشی است که با یک حرکت نوسانی در سر طناب، موج را در تمام طول یک طناب به حرکت درآورده می شود .ماکسول به همان خوبی که معادلات ریاضی نور را توسعه داد، در خلق تصاویر رنگی با سه رنگ که امروز در گیرنده های تلویزیونی خانگی به کار می رود، هم به موفقیت دست یافت.

دیدگاه کلاسیکی ذرات و امواج

در فیزیک کلاسیک، ذرات و امواج کاملا مجزا هستند؛ و رفتارهای کاملا متفاوتی دارند؛ ذره فقط با یک پارامتر (بردار مکان $r(t)$) و موج با دو پارامتر دامنه و فاز به طور کامل توصیف می شود. برای مثال، امواج تخت سه بعدی را می توان با تابع موج های $\Psi(r,t)$ توصیف کرد:

$$\psi(\vec{r},t) = Ae^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} = Ae^{i\varphi}$$

که در آن، Aدامنه موج و φ فاز آن است، k بردار موج و ω فرکانس زاویه ای است.

دو حالت ذره و موج را از دید کلاسیک بررسی می شود:

الف)S چشمه جریان گلوله هاست.

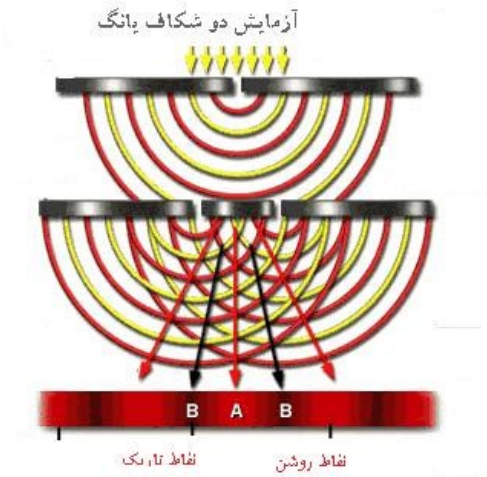
مطابق شکل ٦، سه آزمایش مختلف را در نظر بگیرید که در آن ها، Sجریانی از گلوله ها را شلیک می کند؛ فرض می شود که هیچ کدام از گلوله ها قبل از رسیدن به پرده از بین نمی روند و درنتیجه همگی به پرده می رسند و اثرات یکسانی ایجاد می کنند. در آزمایش اول، فقط شکاف S1 باز است و I1(y) تعداد گلوله هایی است که در واحد زمان به نقطه ای روی پرده که در ارتفاع y قرار دارد، می رسند که درواقع به آن شدت گلوله ها، روی پرده می گویند. در آزمایش دوم، I2 (y)شدت گلوله هاست وقتی که فقط S2 باز باشد. در آزمایش سوم، اگر S1 و S2 هردو باز باشند، شدت کل روی پرده، باید برابر با جمع I1 و I2 باشد.

ب) Sیک چشمه امواج است.

شکل ۷–توماس یانگ

دویست سال پیش، توماس یانگ (۱۷۷۳ – ۱۸۲۹) با انجام آزمایشی که در آن از دو شکاف استفاده شده بود، نشان داد که رفتار نور، موجی است. مطابق شکل ۸، او ابتدا نوری تک رنگ را به سمت شکاف ساده و باریکی که روی یک صفحه کدر ایجاد شده بود تاباند. نوری که از این شکاف عبور کرد از دو شکاف موازی در صفحه دوم عبور کرده و روی پرده افتاد و طرحی از نوارهای تاریک و روشن را بوجود آورد . این واقعیت که تداخل دو نوع نور با هم ممکن است نوار تاریک تولید کند، برای دانشمندان قرن نوزدهم مایه تعجب بود. بعد از آن ماکسول، معادلات خود را به کار گرفت تا

سرعت حرکت امواج الکترومغناطیسی را اندازه گیری کند. این معادلات، سرعتی واحد برای همه امواج الکترومغناطیسی به دست می دهند که دقیقاً با سرعت نور برابر بود. بنابراین تمام امواج الکترومغناطیس با سرعت نور حرکت می کنند و نتیجه حتمی این است که نور، یک موج الکترومغناطیسی است که در فضا حرکت می کند.



شکل۸ -آزمایش دوشکافی یانگ که پرتو نور تک رنگ پس از عبور از شکاف اول وصفحه دو شکاف موازی، طرحی از نوارهای تاریک و روشن را روی پرده تشکیل می دهد

همان طور که شکل ۹، نشان می دهد، Sیک چشمه امواج است (مثلا، امواج نور یا آب) و هنگامی که فقط $S_1(S_2)$ باز است، شدت روی پرده $I_1(I_2)$ است .لازم به ذکر است که یک موج با یک تابع مختلط نمایش داده می شود و شدت آن متناسب است با مربع دامنه (مثلا، ارتفاع آب یا میدان الکتریکی):

$$I_1 = |\psi_1|^2 \text{ و } I_2 = |\psi_2|^2.$$

وقتی دو شکاف باز باشند، شدت کل جمع شده روی پرده، یک الگوی تداخلی از امواج را نشان می دهد؛ و بنابراین نمی تواند برابر با جمع I1 و I2 باشد. دامنه ها باید جمع شوند نه شدت ها: دامنه کل برابر است با جمع ψ1 و ψ2 ، بدین ترتیب، شدت کل با رابطه زیر داده می شود:

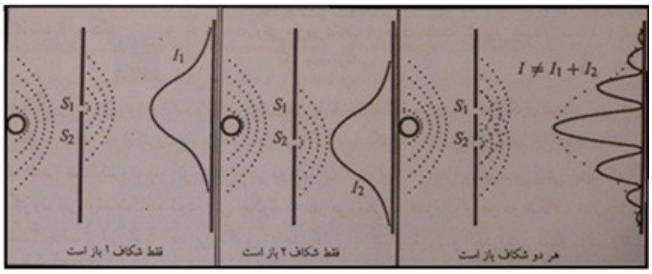
$$I = |\psi_1 + \psi_2|^2 = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + \psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1 = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos\delta$$

که در آن δ اختلاف فاز بین ψ1 و ψ2 است و $2\sqrt{I1I2}\cos\delta$ جمله ای نوسانی است که در ایجاد الگوی تداخل نقش دارد (شکل ۹). بنابراین توزیع شدت، نمی تواند به تنهایی با I1 و I2 مشخص شود، زیرا به فاز بستگی دارد و این فاز را هنگامی که تنها یک روزنه باز باشد، نمی توان اندازه گیری کرد δ)را می توان با جداسازی روزنه ها یا با دانستن I1، I2و I محاسبه کرد.

مطابق شکل ۱۰، اگر دو چشمه موج کاملا یکسان (I1=I2) ولی با فاز مخالف (δ=180°) باشند، شدت موج تداخلی روی پرده صفرشده و نوار تاریک تشکیل می شود. اگر دو چشمه موج همفاز باشند(δ=0°) ، شدت موج تداخلی همدیگر را تقویت می کنند و نوار روشن تشکیل می شود .

از نظر فیزیک کلاسیک، تنها امواج هستند که الگوی پراش نشان می دهند نه ذرات .ولی در آزمایش دوشکافی که با چشمه های الکترونی انجام شد که بعدا به آن پرداخته خواهد شد، نتایج با آنچه فیزیک کلاسیک پیش بینی می کرد تفاوت داشت!

شکست فیزیک کلاسیک در توضیح چندین پدیده میکروسکوپی، مانند تابش جسم سیاه، اثر فوتوالکتریک، پایداری اتمی (اگر الکترونها در مدارهای پیوسته کلاسیکی باشند با از دست دادن انرژی خود باید شعاع دوران آن حول هسته کوچک و کوچک تر شود و نهایتا روی هسته



شکل ۹– آزمایش دو شکافی S :یک چشمه موج است، I_1و I_2 شدت های ثبت شده روی پرده هستند، وقتی که تنها S_1 ، وهنگامی که تنها S_2 باز است. وقتی که هردو شکاف باز هستند، شدت کل برابر با جمع I_1 و I_2 نیست و یک جمله نوسانی هم باید اضافه شود..

http://edu.nano.ir

سقوط کنند!) و طیف نگاری اتمی، راه را برای جستجوی ایده های جدید خارج از قلمرو فیزیک کلاسیک هموار ساخت.

نتیجه گیری

موفقیت شایان فیزیک کلاسیک (مکانیک کلاسیک، نظریه کلاسیکی الکترومغناطیس و ترمودینامیک) این اطمینان را برای همگان ایجاد کرده بود که بهترین توصیف برای رفتارهای طبیعت بدست آمده است و به کمک قوانین نیوتن و معادلات ماکسول، پدیده های شناخته شده تا آن زمان، قابل توجیه بود. ولی با ظهور و پیشرفت تکنیکهای آزمایشگاهی به منظور بررسی ساختارهای اتمی و زیر اتمی، معلوم شد که فیزیک کلاسیک در توضیح و تشریح پدیده های جدید مانند تابش جسم سیاه، اثر فوتوالکتریک، پایداری اتمی و طیف نگاری اتمی به شدت ناتوان است که اعتبار فیزیک کلاسیک را در مقیاس میکروسکوپی زیر سوال می برد. بنابراین باید از مفاهیم جدید برای توجیه پدیده های مشاهده شده استفاده نمود که راه را برای ظهور مکانیک کوانتوم باز کرد.

فهرست

۲

۲

قسمت دوم: ظهور مکانیک کوانتومی

مقدمه

ماکس پلانک اولین شخصی بود که در سال ۱۹۰۰ میلادی، با معرفی مفهوم گسسته بودن انرژی در توصیف پیوسته بودن جسم تابان (جسم سیاه)، اولین قدم را در بوجود آمدن علم جدیدی به اسم مکانیک کوانتومی برداشت. بعد از او انیشتین، با الهام از ایده کوانتومی بودن انرژی، اثر فوتوالکتریک را که فیزیک کلاسیک قادر به توصیف آن نبود، توضیح داد. بدین ترتیب غیر از پلانک و انیشتین دانشمندان دیگری نیز در پیشبرد مکانیک کوانتومی نقش اساسی داشتند، که در مقالات بعدی به آنها می پردازیم.

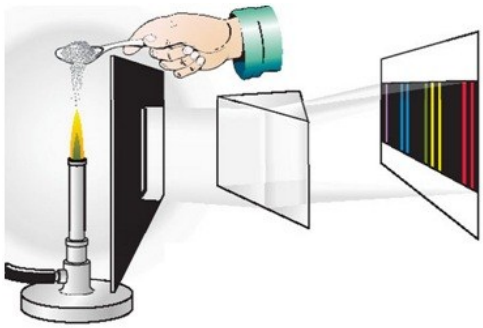
اولین گام درفیزیک کوانتوم در سال ۱۹۰۰ توسط ماکس پلانک، با معرفی مفهوم کوانتومی بودن (گسسته بودن) انرژی برداشته شد. او برای توضیح پدیده تابش جسم سیاه، فرض کرد که انرژی بین تابش و محیط اطراف، بصورت گسسته یا کوانتیده تبادل می شود و از محاسبات این ایده جدیدش، بطور موفقیت آمیزی به نتایج تجربی رسید .

شکل ۱– ماکس پلانک.

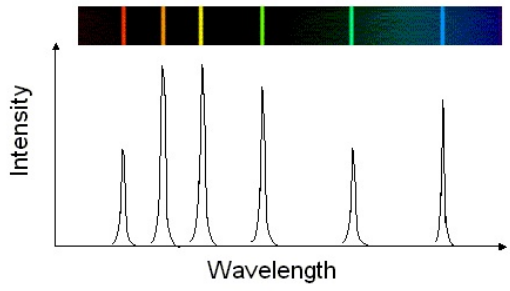
۲– تابش جسم سیاه

وقتی نور به جسمی تابانده شود، سه حالت اتفاق می افتد: ۱) تمام نور بازتاب می شود، ۲) قسمتی از نور جذب وقسمتی بازتاب می شود و ۳) تمام نور جذب می شود .

در حالتی که جسم نور را جذب می کند انرژی اتمها و یا مولکولهای آن زیاد شده و درنتیجه خود نیز تابش می-کند. اگر گازی گرم شود، اتمهای آن از خود نور ساتع می کنند و تابش اتفاق می افتد. مطابق شکل۲، ماده شیمیایی، روی شعله شمع ریخته و ذرات آن پس از گرم شدن ذوب و تبخیر می شود؛ و نهایتا گاز گرم از خود نور ساتع می کند و طیف گسسته نور پس از عبور از منشور روی پرده (شکل۳) تشکیل می دهد. فیزیک کلاسیک به خوبی این پدیده را توضیح می دهد .



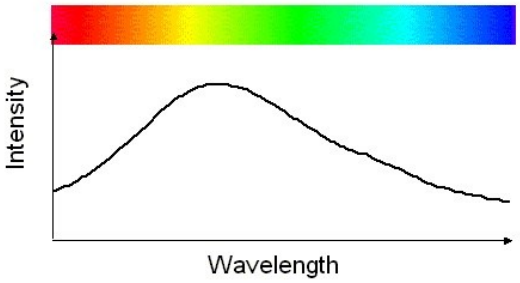
شکل ۲–ماده شیمیایی، روی شعله شمع ریخته می شود و ذرات آن پس از گرم شدن از خود نور ساتع می کنند.



شکل ۳–طیف گسسته نور پس از عبور از منشور روی پرده.

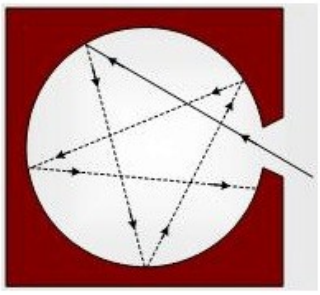
یک جسم سیاه ایده ال، ماده ای است که تمام تابش برخوردی را جذب می کند یعنی هیچ تابش الکترومغناطیسی از جسم سیاه بازتابیده نمی شود و یا از آن عبور نمی کند؛ وقتی که سرد است کاملا سیاه به نظر می رسد و وقتی گرم می شود، الکترون های سطحی آن برانگیخته می شوند و انرژی الکترومغناطیسی تابش می کند و مطابق شکل ٤، نور در تمام ناحیه طیف، گسیل می شود. جسمی که در تعادل گرمایی با محیط خود باشد، به همان اندازه ای که انرژی

جذب می کند، تابش می کند. از این رو، یک جسم سیاه، یک جاذب کامل و یک ساطع کامل است.



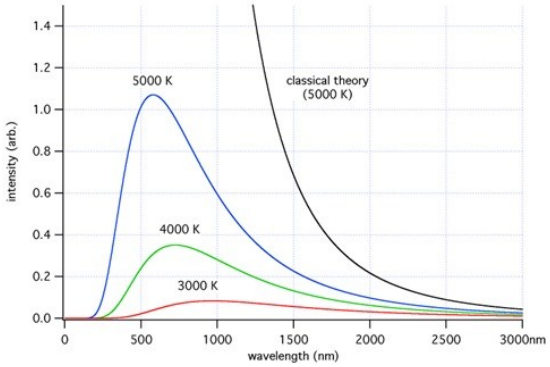
شکل ٤–طیف پیوسته انرژی ساتع شده از جسم جامد تابان.

یک جسم جامد، در فرآیند گرم شدن، برافروخته می شود و سپس تابش می کند. وقتی دما افزایش می یابد، جسم ابتدا سرخ، سپس زرد و سرانجام سفید می شود. تابش گرمایی ساطع شده از اجسام جامد تابان، برخلاف گاز داغ، توزیع پیوسته ای از فرکانس هاست که از مادون قرمز تا ماورای بنفش گسترده است و فیزیک کلاسیک قادر به توصیف این طیف پیوسته نیست.



شکل ٥– کاواک حفره دار.

برای ساخت جسم سیاه می توان از یک جسم توخالی که دیواره های آن، تابش الکترومغناطیسی را به طور کامل بازتاب می کند (مثلا دیواره های فلزی) و یک سوراخ بسیار کوچک در روی سطح آن تعبیه شده است (کاواک حفره دار)، استفاده کرد. تابشی که از طریق سوراخ وارد می شود، درون کاواک به دام می افتد و بعد از چند بازتابِ پیاپی روی دیواره های کاواک به طور کامل جذب می شود، بنابراین حفره شبیه یک جسم سیاه، تابش را جذب می کند. وقتی این کاواک تا دمای T گرم شود، تابشی که حفره را ترک می کند، عملا تابش جسم سیاه است، زیرا حفره شبیه یک تابشگر کامل رفتار می کند و با افزایش دما، روشنایی آن بیشتر می شود. بنابراین، تابش جسم سیاه به تابش خارج شده از یک کاواک حفره دارِ گرم، گفته می شود. پیوستگی در طیف انرژی تابش ساطع شده از یک جسم جامد، یکی از مهم ترین مسایل حل نشده در طول نیمه دوم قرن نوزدهم بود و تمام تلاش ها برای توضیح این پدیده با نظریه های موجود فیزیک کلاسیک به شکست منجر شد.



شکل ٦– شدت تابش جسم تابان برحسب طول موج

در شکل ٦، شدت تابش جسم تابان برحسب طول موج رسم شده است. با بالارفتن دما، شدت تابش بیشتر می شود و پیک آن به سمت طول موجهای کمتر جابه جا می شود . این موضوع دلیل اصلی تغییر رنگ اجسامی است که در حال گرم شدن می باشند که معمولا از سرخ تا سفید است.

تلاشهای زیادی برای توضیح پیوستگی طیف انرژی انجام شد. در سال ۱۸۷۹، استفان به طور تجربی دریافت که شدت گسیل شده (توان بر واحد سطح) توسط جسم تابان در دمای T با رابطه (۱) زیر داده می شود :

$$E = a\sigma T^4 \quad (۱)$$

که در آن $\sigma = 5.67\times10^{-8}Wm^{-2}K^{-4}$ ثابت استفان و a ضریبی بین صفر و یک است که برای جسم سیاه برابر با یک می باشد که به دلیل محاسبات نظری بولتزمن روی این رابطه، به معادله استفان–بولتزمن معروف شد.

در سال ۱۸۹٤،ویلهلم وین برای توجیه پیوستگی طیف نوری، با استفاده از ترمودینامیک، قانون استفان–بولتزمن را به صورت زیر بازنویسی کرد :

$$u(\upsilon,T) = A\upsilon^3 e^{-\beta\upsilon/T} \quad (۲)$$

که در آن A و β مقادیر ثابتی هستند که از داده های تجربی حاصل می شوند. این رابطه تنها در طول موج های پایین با داده های تجربی سازگاری داشت و در طول موج های بزرگ مناسب نبود . در سال ۱۹۰۰، رایلی برای حل این مشکل، فرض کرد که تابش در دمای T ، به صورت امواج

ایستاده است که معادل با نوسانگرهای هماهنگ درنظر گرفته می شود. او بعد از انجام محاسبات خود به رابطه زیر رسید:

$$u(\upsilon,T)=\frac{8\pi\upsilon^3}{c^3}kT \qquad (۳)$$

این رابطه تنها برای طول موج های پایین برقرار بود و در طول موج های بالا با داده های تجربی در تناقض بود. پلانک در سال ۱۹۰۰ با ترکیب رابطه هایی که وین و رایلی به دست آورده بودند با ایده خودش، توانست این مشکل را حل کند. او فرض کرد تبادل انرژی بین تابش و ماده باید گسسته باشد و انرژی تابش گسیل شده از دیواره‌های کاواک (با فرکانسυ) ، باید ضریب صحیحی از $h\upsilon$ باشد و رابطه زیر را ارائه داد:

$$u(\upsilon,T)=\frac{8\pi\upsilon^3}{c^3}\frac{h\upsilon}{e^{h\upsilon/kT}-1} \qquad (٤)$$

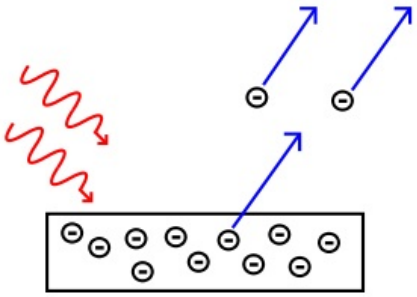
که به خوبی با داده های تجربی در توافق بود.

۳- اثر فوتوالکتریک

اثر فوتوالکتریک که اولین بار توسط هنری هرتز در سال۱۸۸۷ مشاهده آزمایشگاهی شده بود و توجیه فیزیک کلاسیکی نداشت، در سال ۱۹۰۵، توسط انیشتین توصیف شد .او با الهام از ایده پلانک در مورد کوانتش امواج الکترومغناطیس، به این نکته پی برد که نور نیز می تواند کوانتیده باشد. او فرض کرد که نور از ذره های گسسته انرژی به نام فوتون ها تشکیل شده است که انرژی هر کدام $h\upsilon$است (υفرکانس نور). انیشتین با معرفی مفهوم فوتون، توانست برای مساله فوتوالکتریک که تا آن زمان بی جواب مانده بود، راه حلی ارایه دهد.

شکل ۷–هاینریش هرتز.

مطابق شکل ۸، هنگامی که بر فلزات نور تابیده شود، الکترون ها به خارج از فلز پرتاب می شوند، که به آن اثر فوتوالکتریک و به الکترونهای پرتاب شده فوتوالکترون می گویند.



شکل ۸– وقتی نور به صفحه فلزی تابیده می شود، الکترون ها به خارج از صفحه پرتاب می شوند.

تا قبل از سال ۱۹۰۵، قوانین تجربی زیر کشف شده بودند:

الف–اگر فرکانس تابش برخوردی کمتر از فرکانس آستانه فلز باشد، صرف نظر از شدت تابش، هیچ الکترونی گسیل نمی شود (فیلیپ لنارد، ۱۹۰۲). به محض این که فرکانس تابش از فرکانس آستانه υ_0بیشتر شود بدون توجه به ضعف یا قدرت شدت تابش برخوردی، الکترون ها از فلز خارج می شوند.

ب– در هر فرکانس بالایυ_0 ، تعداد الکترون های خارج شده با شدت نور افزایش می یابد، اما به فرکانس نور فرودی بستگی ندارد.

ج –انرژی جنبشی الکترون های خارج شده به فرکانس بستگی دارد و به طور خطی با فرکانس نورِ برخوردی، افزایش می یابد ولی از شدت پرتو مستقل است.

با توجه به این که این اثر به فرکانس آستانه بستگی دارد، نمی توان این اثر را با فیزیک کلاسیک، توضیح داد. بر اساس فیزک کلاسیک، تبادل هر مقدار پیوسته انرژی با ماده مجاز است. بنابراین از آن جایی که شدت یک موج الکترومغناطیسی با مربع دامنه آن متناسب است، بایستی هر فرکانسی با شدت کافی بتواند انرژی لازم را برای آزاد کردن الکترون فلز، مهیا کند. به عبارتی دیگر، وقتی از یک نور ضعیف استفاده می کنیم، بر اساس فیزیک کلاسیک، یک الکترون آن قدر انرژی با نرخی پیوسته جذب می کند تا

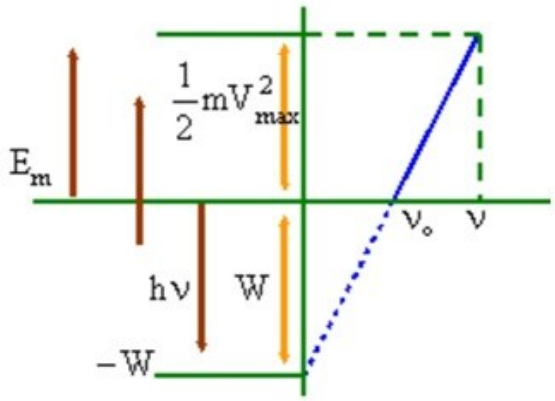
http://edu.nano.ir

مقدار مورد نیاز را بدست آورد، سپس سطح فلز را ترک می کند. یعنی هنگام استفاده از یک تابش ضعیف، اثر فوتوالکتریک برای مدتی طولانی رخ نخواهد داد تا زمانی که الکترون، انرژی لازم را به تدریج ذخیره کند و باید زمان زیادی صرف شود. اما این نتیجه، با مشاهدات آزمایشگاهی کاملا مغایرت دارد . آزمایش هایی با چشمه های نور بسیار ضعیف انجام شده اند که در آنها، الکترون برای ذخیره کردن انرژی بر اساس فیزیک کلاسیک به زمان زیادی نیاز داشته، در حالی که تعدادی از الکترون ها بلافاصله بعد از تابش، فلز را ترک کرده اند .

آزمایش های بیشتر نشان دادند که افزایش شدت به تنهایی نمی تواند الکترون ها را از فلز جدا کند. اما با افزایش فرکانس تابش برخوردی به مقداری بالاتر از آستانه، حتی در شدت بسیار کم، گسیل الکترون ها فورا آغاز شده است.

این واقعیت های تجربی نشان دادند که مفهوم جذب پیوسته انرژی توسط الکترون، آن گونه که توسط فیزیک کلاسیک پیش بینی شده بود، کاملا نادرست است .با توجه به کوانتش تابش الکترومغناطیسی توسط پلانک، در سال ۱۹۰۵ انیشتین موفق شد به طور نظری توضیح دهد که گسیل فوتوالکتریک به فرکانس تابش فرودی بستگی دارد. او فرض کرد نور از ذراتی با انرژی hυ ، تشکیل شده است که فوتون نامیده می شوند. هنگامی که یک پرتو نور با فرکانس υ به فلز تابیده می شود، هر فوتون تمام انرژی hυ خود را به یک الکترون نزدیکِ سطح منتقل می کند؛ در این فرآیند فوتون کاملا توسط الکترون، جذب می شود. بنابراین الکترون بدون توجه به شدت تابش، انرژی را تنها بر حسب کوانتاهای انرژی hυ جذب می کند .اگر مقدار hυ از تابع کار فلز) W انرژی لازم برای کنده شدن الکترون از فلز (بزرگتر باشد، الکترون از فلز کنده می شود. از این رو هیچ الکترونی نمی تواند از سطح فلز جدا شود مگر این که hυ> W :

$$h\upsilon = W + K \quad (۵)$$



شکل ۹- نمودار انرژی بر حسب فرکانس که برای جدا شدن الکترون از فلز باید فرکانس موج فرودی از υ0بیشتر باشد.

که در آن، K انرژی جنبشی الکترونی است که از سطح فلز جدا می شود. معادله (٦)، که توسط اینشتین استخراج شد، توضیح مناسبی برای این مشاهده تجربی ارایه داد که انرژی جنبشی الکترون جدا شده از سطح فز با فرکانس υ به طور خطی افزایش می یابد؛ همانطور که در شکل (۹) نشان داده شده است:

$$K = h\upsilon - W = h(\upsilon - \upsilon_0) \quad (٦)$$

که در آن،υ0=W/h فرکانس آستانه یا فرکانس قطع نامیده می شود. از این گذشته، این رابطه نشان می دهد که چرا هیچ الکترونی نمی تواند از فلز جدا شود مگر این که υ>υ0 باشد. چون انرژی جنبشی نمی تواند منفی شود، اگر υ<υ0 باشد، بدون توجه به شدت تابش، اثر فوتوالکتریک نمی تواند رخ دهد. انرژی اضافی h(υ-υ0) که توسط تابش فرودی فراهم می شود، به انرژی جنبشی الکترون های خارج شده تبدیل می شود.

انرژی جنبشی الکترون های گسیل شده را می توان به طور تجربی به صورت زیر مشخص کرد. چیدمان آزمایش که توسط لنارد ابداع شد، شامل یک فلز فوتوالکتریک)کاتد) است که در کنار یک آند، درون یک تیوب شیشه های تخلیه شده، قرار داده می شود. وقتی که نور به سطح کاتد برخورد می کند، الکترون های کنده شده، توسط آند جذب می شوند، و بدین ترتیب، یک جریان فوتوالکتریک تولید می شود .دیده شده است که مقدار جریان فوتوالکتریک

http://edu.nano.ir

تولید شده، با شدت تابش برخوردی متناسب است، اما سرعت الکترون ها با شدت تابش بستگی ندارد، بلکه به فرکانس بستگی دارد. برای اندازه گیری انرژی جنبشی الکترون ها، لازم است که از یک منبع جریان متغیر استفاده کنیم و پایانه ها را معکوس کنیم. وقتی که پتانسیل در طول تیوب برعکس شود، از رسیدن الکترون های آزاد شده به آند جلوگیری می شود، فقط الکترون هایی که انرژی جنبشی بزرگ تر از دارند $e|V|$ به صفحه منفی خواهند رسید و در جریان شرکت خواهند کرد.

ولتاژ منبع تغذیه V را آن قدر تغییر می دهیم تا به V_s ، که پتانسیل توقف نامیده می شود، برسد؛ پتانسیلی که در آن، همه الکترون ها حتی پرانرژی ترین آن ها، پیش از رسیدن به جمع کننده، به سمت عقب برگشت داده می شوند و بدین ترتیب، جریان فوتوالکتریک کاملا متوقف می شود. پتانسیل توقف با رابطه $e|V_s|=1/2\ mv^2=K$ به انرژی جنبشی مرتبط می شود V_s اندازه ولتاژ قطع است و در واقع، همان $|V_s|$ است). بنابراین از رابطه (٦) داریم :

$$eV_s = hv - W \Rightarrow V_s = \frac{h}{e}v - \frac{W}{e} = \frac{hc}{e\lambda} - \frac{W}{e} \quad (٧)$$

نمودار V_s بر حسب فرکانس، خط راستی با شیب h/e است و این نشان می دهد که پتانسیل توقف به طور خطی به فرکانس تابش فرودی بستگی دارد. به طور کلی می توان بیان کرد که تابش جسم سیاه و اثر فوتوالکتریک، خاصیت ذره ای بودن تابش الکترومغناطیس را تایید می کند.

فهرست

منابع

١.نورالدین زتیلی، مکانیک کوانتومی- اصول و کاربردها ترجمه محمد صبائیان، لاله موسوی، چاپ اول، شیراز، آوند اندیشه، جلد اول (١٣٨٧).
٢.استفان گاسیوروویچ، فیزیک کوانتومی، ترجمه محمدرضا مطلوب، جمیل آریا، ویرایش دوم، جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم (١٣٧٩).

۲

قسمت سوم: ظهور فیزیک کوانتوم ۲

مقدمه

در دو مقاله‌ی قبل، ناتوانی‌های فیزیک کلاسیک در توجیه برخی پدیده‌ها بیان شد. در این مقاله دو پدیده دیگر که فیزیک کلاسیک قادر به توضیح آن‌ها نیست، یعنی اثر کامپتون و تولید جفت، معرفی می شود. اثر کامپتون و فرآیند تولید جفت، مواردی هستند که بر رفتار ذره ای تابش (فوتون) تأکید دارند و علت وقوع آن‌ها، به وسیله‌ی فیزیک کلاسیک، قابل توجیه نمی‌باشد. در آخر رفتار موجی ذرات توصیف می شود. در ادامه نیز نظریه‌ی دوبروی معرفی می‌شود. این نظریه بیان می‌کند که همان گونه که تابش، رفتار ذره‌ای از خود نشان می‌دهد، اجسام مادی نیز رفتار موجی دارند نظریه‌ی دوبروی الهام بخش شرودینگر در ارائه ی نظریه‌ی مکانیک کوانتومی بود و در ادامه آزمایش دویسون گرمر که اثبات تجربی نظریه‌ی دوبروی می‌باشد، توضیح داده می شود.

۱- اثر کامپتون (Compton effect)

آزمایشی که کامپتون در سال ۱۹۲۳ انجام داد، قطعی ترین تأیید برای خاصیت ذره‌ای تابش بود. وی کشف کرد که اگر تابشی با طول موج مفروض، از ورقه‌ای فلزی عبور کند؛ طوری پراکنده می‌شود که با نظریه‌ی فیزیک کلاسیک در مورد تابش، مغایرت دارد. طبق نظریه‌ی فیزیک کلاسیک، الکترون‌هایی که بر اثر تابش فرودی به نوسان واداشته شده‌اند نور تابش می‌کنند و از اینجا پیشگویی می‌شود که شدت تابشی که تحت زاویه‌ی θ مشاهده می شود با $1+\cos^2\theta$ متناسب بوده و به طول موج تابش فرودی بستگی ندارد. به عبارت دیگر، در فیزیک کلاسیک انتظار نمی‌رود که طول موج تابش پراکنده شده با طول مووج تابش فرودی، تفاوتی داشته باشد. اما کامپتون دریافت که هنگام پراکنده شدن اشعه‌ی ایکس توسط الکترون‌های آزاد درون یک فلز، طول موج تابش پراکنده شده، از طول موج برخوردی بزرگ‌تر است!!

همان‌گونه که گفته شد، بر اساس مفاهیم فیزیک کلاسیک، طول موج تابش برخوردی و تابش پراکنده شده، باید یکسان باشد. این پدیده بر اساس فیزیک کلاسیک به صورت زیر توجیه می شود:

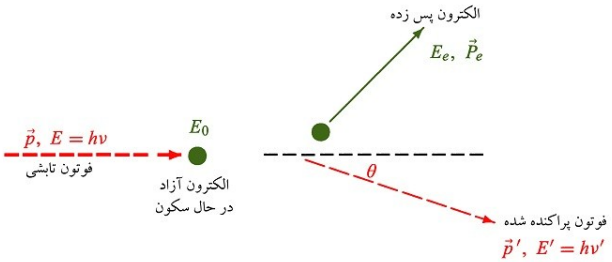
با توجه به اینکه انرژی اشعه‌ی ایکس خیلی بیشتر از آن است که توسط الکترون آزاد جذب شود، تابش فرودی آن بر الکترون‌های آزاد، یک میدان الکتریکی نوسانی ایجاد نموده و الکترون‌ها را وادار به حرکت نوسانی می‌کند. از این رو، الکترون‌ها با همان طول موج فرودی، اما با شدتی کمتر، که با I نمایش داده می‌شود و با شدت تابش برخوردی(I_0) متناسب می‌باشد، تابش می‌کند. به عبارت دیگر:

$$I \propto I_0 \qquad (۱)$$

هیچ یک از دو پیش بینی فیزیک کلاسیک با مشاهدات آزمایشگاهی سازگار نیستند! یافته‌های آزمایشگاهی کامپتون نشان می‌دهد که که طول موج تابش ایکس پراکنده شده، به اندازه‌ی $\Delta\lambda$ افزایش می‌یابد. این کمیت را جابه‌جایی طول موج می‌نامند و مقدار آن، نه تنها به شدت تابش فرودی، بلکه به زاویه‌ی پراکندگی نیز وابسته است.

کامپتون تنها زمانی موفق شد مشاهدات آزمایشگاهی خود را توضیح دهد که تابش برخوردی را همانند توده‌ای از ذرات (فوتون‌ها) در نظر گرفت که با الکترون‌های منفرد به طور کشسان برخورد می‌کنند. این فرآیند، که از آن با عنوان پراکندگی کشسان فوتون از الکترون آزاد یاد می شود، از قوانین برخورد کشسان، یعنی پایستگی انرژی conservation of energy و پایستگی اندازه حرکت خطی conservation

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل ۱– پراکندگی کامپتونِ یک فوتون (با انرژی hυ و تکانه‌ی(p) از یک الکترون آزادِ در حال سکون. پس از برخورد، فوتون تحت زاویه‌ی θ و با انرژیhυ پراکنده می‌شود.

of linear momentum ، پیروی می‌کند. در شکل ۱، برخورد یک فوتون با یک الکترون، به صورت شماتیک، نمایش داده شده است.

فرض می‌کنیم فوتونی با انرژی E و اندازه حرکت تابش شده و با یک الکترون ساکن برخورد می‌کند. پس از برخورد، الکترون با اندازه حرکت پس زده می‌شود و در مقابل، فوتون با اندازه حرکت و زاویه‌ی θ پراکنده می گردد. در این برخورد ، پایستگی اندازه حرکت خطی را می توان به صورت زیر نوشت .

$$\vec{p}=\vec{P}_e+\vec{p}' \quad (۲)$$

با توجه به اینکه الکترون قبل از برخورد ساکن فرض شده، اندازه حرکت آن قبل از برخورد صفر می‌باشد. اگر برخورد کشسان باشد (در برخوردکشسان انرژی کل قبل و بعد از برخورد یکسان است)، علاوه بر اندازه حرکت خطی، انرژی نیز پایسته است. بنابراین پایستگی انرژی به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$E+E_0=E'+E_e \quad (۳)$$

که در آن E انرژی فوتون تابشی E0 انرژی الکترون در حال سکون، Eانرژی فوتون پراکنده شده وEe انرژی الکترون پس زده شده می‌باشد.

با جایگذاری مقادیر اندازه حرکت و انرژی فوتون و الکترون، قبل و بعد از برخورد و ترکیب روابط (۲) و (۳) در نهایت رابطه‌ای به شکل زیر برای Δλ به دست می‌آید:

$$\Delta\lambda=\lambda'-\lambda=\frac{h}{m_e c}(1-\cos\theta) \quad (٤)$$

در رابطه‌ی فوق،h ثابت پلانک نامیده می‌شود و مقدار آن برابر است با 6.626×10^{-34} me جرم الکترون و c سرعت نور می‌باشد. این رابطه بیان می‌کند که در اثر کامپتون، اندازه طول موج تابش، پس از برخورد با الکترون آزاد تغییر می‌کند و میزان این تغییر به زاویه‌ی پراکندگی وابسته است. به این ترتیب کامپتون موفق شد مشاهدات آزمایشگاهی خود را توجیه کند؛ این مشاهدات مبنی بر این بود که جابه‌جایی طول موج اشعه‌ی ایکس پس از برخورد با الکترون‌های آزاد درون یک فلز، فقط به زاویه‌ی پراکندگی وابسته بوده و به فرکانس یا طول موج فوتون‌های فرودی بستگی ندارد. به طور خلاصه، اثر کامپتون تأیید می‌کند که فوتون‌ها در برخورد با الکترون‌ها، رفتار ذره گونه دارند.

۲– تولید جفت (pair production)

در این قسمت به توضیح یکی دیگر از پدیده‌هایی که رفتار ذره‌ای فوتون‌ها را توصیف می‌کند، پرداخته می شود. در سال ۱۹۲۸، نظریه کوانتوم مکانیک نسبیتی وجود ذره جدید به نام پوزیترون positron را پیش بینی کرد. طبق این پیش بینی، جرم و بار پوزیترون همان جرم و بار الکترون است با این تفاوت که بار این ذره، مثبت می‌باشد. این ذره‌ی جدید به عنوان پاد ذره‌ی الکترون معرفی شد. ٤ سال بعد، اندرسون به هنگام مطالعه‌ی رد به جا مانده از اشعه‌ی کیهانی در یک اتاقک ابر (cloud chamber) موفق به کشف این ذره شد.

هنگامی که تابش الکترومغناطیسِ فرکانس بالا از میان یک ورقه‌ی فلزی عبور می‌کند، فوتون‌های منفردضمن تولید یک جفت ذره، شامل الکترون(e^-) و پوزیترون(e^+) ، ناپدید می‌شوند:

$$photon\rightarrow e^-+e^+$$

این فرآیند، تولید جفت نامیده می‌شود. تولید جفت، به دلیل قوانین پایستگی بار، اندازه حرکت خطی و انرژی، نمی‌تواند

http://edu.nano.ir

در فضای خالی انجام گیرد. برای اینکه این فرآیند رخ دهد، فوتون باید با یک میدان خارجی، مانند میدان الکتریکی ناشی از یک هسته، برهم‌کنش داشته باشد تا مقداری از اندازه حرکت آن را جذب کند. در شکل ۲، این پدیده نمایش داده شده است.

هنگامی که فوتون به هسته نزدیک می‌شود، یک جفت الکترون–پوزیترون تولید می‌گردد، قانون پایستگی انرژی را برای این پدیده می‌توان به صورت زیر نوشت :

$$\hbar\omega = E_{e^-} + E_{e^+} + E_N$$

که $\hbar\omega$ انرژی فوتون برخوردی، E_{e+} و E_{e-} به ترتیب، انرژی الکترون و پوزیترون تولید شده می‌باشد و En انرژی هسته پس از برخورد فوتون به آن است.

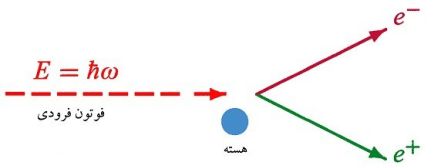
عکس تولید جفت، که نابودی جفت نامیده می‌شود، نیز می‌تواند رخ دهد. هنگامی که یک الکترون و یک پوزیترون با هم برخورد می‌کنند، یکدیگر را نابود ساخته و تابش الکترومغناطیس تولید می‌کنند :

$$e^- + e^+ \rightarrow photon$$

این فرآیند توضیح می‌دهد که چرا پوزیترون در طبیعت زیاد دوام نمی‌آورد. هنگامی که یک پوزیترون در فرآیند تولید جفت، به‌وجود می‌آید، با عبور از میان ماده، مقداری از انرژی خود را از دست می‌دهد و سرانجام در برخورد با یک الکترون نابود می‌شود.

۳- جنبه موجی ذرات

همانطور که تاکنون، بحث شد، تابش، علاوه بر طبیعت موجی، خصوصیات ذره گونه هم از خود نشان می‌دهد. در سال ۱۹۲۳ دوبروی مدعی شد که دوگانگی موج ذره تنها به تابش محدود نمی‌شود، بلکه باید جهانی باشد: تمام ذرات نیز باید رفتار دوگانه‌ی موجی ذره‌ای را نشان دهند. بدین



شکل ۲– فرآیند تولید جفت؛ یک فوتون پر انرژی ضمن برهم‌کنش با یک هسته، نابود شده و یک الکترون و یک پوزیترون تولید می‌کند.

معنا که دوگانگی موجی–ذره‌ای موجود در نور می‌بایست در مواد نیز اتفاق بیفتد.

در نتیجه، با شروع از رابطه‌ی اندازه حرکت فوتون/$p=h\upsilon$ $C=h/\lambda$می‌توانیم این رابطه را به هر ذره‌ی مادی با جرم در حال سکونِ غیر صفر، تعمیم دهیم) اگر جسمی با سرعت نسبیتی حرکت کند، جرم آن تغییر می کند و هنگامی که سرعت آن به سرعت نور می رسد، جرم آن صفر می شود و کاملا به انرژی تبدیل می شود .به همین دلیل جرم در حال سکون بیان شده است). به این ترتیب می‌توان گفت، هر ماده با اندازه حرکت p، شبیه یک گروه از امواج رفتار می‌کند که طول موج λ و بردار موج k آن، توسط سرعت وجرم ذره مشخص می‌شوند. این امواج را امواج مادی می‌نامند.

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$$

که در آن $\hbar=h/2\pi$ عبارت (٦) که به رابطه ی دوبروی معروف است، به هر ذره موجی نسبت می دهد که اندازه حرکت ذره را به طول موج و بردار موجِ آن موج متناظر با این ذره، مرتبط می‌کند.

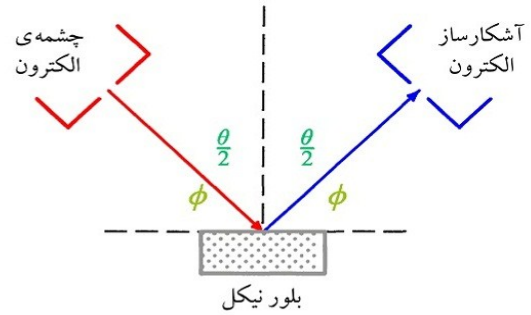
ایده‌ی دوبروی در سال ۱۹۲۷ به طور تجربی توسط دیویسون و گِرمِر و سپس توسط تامسون تأیید شد.

۳-۲- آزمایش دویسون گرمر (Davisson-Germer experiment)

در این آزمایش، دویسون و گرمر پرتو الکترونیِ تک انرژی ٥٤eV را از بلور نیکل(Ni) پراکنده کردند. چشمه ی الکترونی و آشکارساز مطابق شکل ۳، به طور متقارن نسبت به خط عمود بر سطح بلور، قرار داده شده بود.

آن چه که دیویسون و گرمر دریافتند این بود که هرچند الکترون‌ها در همه‌ی جهات از بلور پراکنده می‌شوند، اما شدت این ذرات در $\theta=35^\circ$دارای یک مینیمم و در $\theta=50^\circ$ دارای یک ماکزیمم است. این امر نشان می‌داد که تعداد زیادی از الکترون‌ها، فقط در جهت‌های مشخص پراکنده می‌شوند. آن‌ها نشان دادند که الگوی الکترون‌های پراکنده

http://edu.nano.ir



شکل۳ -آزمایش دویسون گرمر: الکترون‌ها در زاویه‌ی φ به بلور برخورد می‌کنند؛ آشکارسازی که به طور متقارن نسبت به چشمه الکترون‌ها قرار گرفته است، تعداد الکترون‌های پراکنده شده را در زاویه‌ی θ اندازه می‌گیرد؛ که θ زاویه‌ی بین پرتوی الکترونی برخوردی و پرتو الکترونی پراکنده شده است.

شده، حتی زمانی که الکترون‌ها به صورت تک تک فرستاده می‌شوند، همچنان پابرجاست این تنها می تواند نتیجه ی تداخل سازنده‌ی الکترون‌های پراکنده شده باشد. در نتیجه، به جای الگوی توزیع پخشی، که مختص ذرات مادی است، الکترون‌های بازتابیده، الگوی پراش تشکیل می‌دادند. این رفتار دقیقاً مشابه الگوی پراش اشعه ایکس براگ توسط توری بود.

در این جا باید اشاره کنیم که شرودینگر نظریه‌ی مکانیک کوانتومی خود را با الهام از نظریه‌ی دوبروی، که به دینامیک ذرات میکروسکوپی می‌پردازد، ساخت. او حرکت ذرات را به وسیله‌ی تابع موجی که متناظر با موج دوبروی ذره بود، توصیف کرد.

۲-۳- امواج مادیِ اجسام ماکروسکوپی

همان طور که بیان شد ذرات میکروسکوپی نظیر الکترون‌ها، رفتار موجی از خود نشان می‌دهند.

سوالی که مطرح میشود این است که آیا ذرات ماکروسکوپی نیز از خود خاصیت موجی نشان می‌دهند؟ به یقین می‌توان گفت که این موضوع در مورد اجسام ماکروسکوپی نیز صادق است. هرچند ذرات ماکروسکوپی خصوصیات موجی دارند، طول موج‌های متناظرِ آنها کوچکتر از حدی است که آشکارسازی شوند. به خاطر جرم زیاد، اجسام ماکروسکوپی طول موج های بسیار کوچکی دارند. اما در مقیاس میکروسکپی، امواج متناظر با ذرات مادی، هم اندازه یا بزرگ‌تر از اندازه‌ی سیستم هستند و به همین دلیل، ذرات میکروسکوپی می توانند خاصیت موجی را به طور واضح نشان دهند. به طور کلی می توان گفت: اگر طول موج دوبروی مربوط به یک جسم در حدود اندازه جسم، یا بزرگ تر از آن باشد، طبیعت موجی جسم قابل آشکارسازی است و نمی‌توان از آن صرف نظر کرد. اما اگر طول موج دوبرویِ یک جسم، در مقایسه با اندازه‌اش بسیار کوچک باشد، رفتار موجی این جسم قابل آشکارسازی نیست.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، دو پدیده‌ی دیگر معرفی شد که مهر تأییدی بر ناتوانی فیزیک کلاسیک در توصیف برخی مشاهدات تجربی بود. کامپتون نشان داد که طول موج تابش فرودی بر الکترون‌های آزاد، پس از برخورد با آن‌ها، تغییر می‌کند. این پدیده با انتظارات فیزیک کلاسیک، قابل توجیه نبود؛ زیرا فیزیک کلاسیک پیش بینی می‌کند که تابش برخوردی و تابش پراکنده شده، باید طول موج یکسانی داشته باشند. در نهایت کامپتون با در نظر گرفتن فوتون‌ها به صورت ذره، موفق به توجیه مشاهدات خود شد. پدیده‌ی دیگری که معرفی شد، فرآیند تولید جفت بود که تنها به وسیله ی مکانیک کوانتومی نسبیتی قابل توجیه بود و مجدداً تأیید کرد که تابش می‌تواند به صورت ذره رفتار کند. در آخر نظریه‌ی دوبروی معرفی شد که بیان می‌کند نه تنها تابش رفتار ذره‌ای دارد، بلکه اجسام نیز رفتار موجی دارند و با آزمایشی که توسط دویسون و گرمر طراحی شد، به اثبات رسید.

فهرست

منابع

۱.نورالدین زتیلی، مکانیک کوانتومی- اصول و کاربردها ترجمه محمد صبائیان، لاله موسوی، چاپ اول، شیراز، آوند اندیشه، جلد اول (۱۳۸۷).
۲.استفان گاسیورووِیچ، فیزیک کوانتومی، ترجمه محمدرضا مطلوب، جمیل آریا، ویرایش دوم، جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم (۱۳۷۹).

http://edu.nano.ir

۲

قسمت چهارم : مفاهیم کاربردی فیزیک کوانتوم

۴۰

مقدمه

تاکنون به پدیده‌هایی که فیزیک کلاسیک در توجیه آنها ناتوان است، اشاره شد و در نهایت این نتیجه حاصل گردید که علاوه بر اینکه موج رفتار ذره‌ای از خود نشان می دهد، طبق نظریه‌ی دوبروی، ذرات نیز می‌توانند خاصیت موجی داشته باشند .در این مقاله، ابتدا مدل اتمی رادرفورد و ناتوانی‌های آن در توضیح پایداری اتم معرفی می‌شود و پس آن مدل اتمی بوهر و توصیف پایداری اتم توسط آن، توضیح داده می‌شود. در ادامه به دیدگاه کوانتومی ذرات و امواج مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه امواج جایگزیده نیستند، به ناچار نمی‌توان ذرات میکروسکوپی را با دقت توصیف کرد و همین امر موجب شد هایزنبرگ اصل عدم قطعیت خود را معرفی کند. نهایتاً با توجه به تمام پدیده‌هایی که فیزیک کلاسیک قادر به توصیف آن‌ها نبود، حوزه جدیدی از علم، به نام مکانیک کوانتومی، در فیزیک مکانیک بوجود آمد.

۱- پایداری اتم

فیزیک کلاسیک، علاوه بر شکست در توضیح تابش جسم سیاه، اثر کامپتون و فوتوالکتریک، در توضیح چند پدیده ی دیگر در مقیاس میکروسکوپی نیز ناتوان بود. مشاهدات آزمایشگاهی آشکار می‌کنند که اتم‌ها سیستم های مقید پایداری هستند با تعدادی گسسته از چند تراز انرژی، اما فیزیک کلاسیک می‌گوید که یک چنین سیستم‌های مقیدی، باید پیوستاری از ترازهای اتمی داشته باشند (یعنی باید ترازهای انرژی به‌هم‌پیوسته‌ای داشته باشند).

۱-۱- مدل سیاره‌ای رادرفورد برای اتم

رادرفورد با الهام از حرکت مداری سیارات به دور خورشید، اتم را به صورت الکترون‌های چرخان حول یک مرکزِ سنگینِ باردارِ مثبت، موسوم به هسته، در نظر گرفت .چندی نگذشت که مشخص شد این مدل، دو نقص اساسی دارد.

شکل ۱ -ارنست رادرفورد(Ernest Rutherford)

۱-۱-۱- اتم‌ها ناپایدارند!

این نقص، از کاربرد نظریه‌ی الکترومغناطیس ماکسول، در مدل رادرفورد نتیجه می‌شود. وقتی الکترون اطراف هسته می‌چرخد، شتاب می‌گیرد و انرژی تابش می‌کند؛ بنابراین باید انرژی از دست بدهد. این امر مستلزم آن است که شعاع مداری که الکترون در آن حرکت می‌کند، بطور پیوسته کاهش یابد (حرکت مارپیچی (تا الکترون روی هسته برُمبد (collapse).زمان لازم برای این رُمبش، حدود $۱۰^{-۸}$ ثانیه می‌باشد. به این ترتیب، طبق مدل اتمی رادرفورد، اتم‌ها باید در مدت زمان $۱۰^{-۸}$ ثانیه نابود شوند!

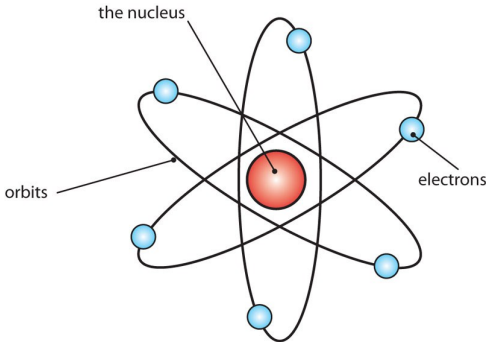
۱-۱-۲- اتم‌ها در یک بازه‌ی پیوسته از فرکانس‌ها، تابش می‌کنند!

چون فرکانس انرژی تابش شده، با فرکانس چرخش یکی است، هم‌چنان که الکترون روی هسته می‌رُمبد، فرکانس چرخش آن بطور پیوسته افزایش می‌یابد. بنابراین، طیف تابش اتمی باید پیوسته باشد.

۱-۲- مدل بوهر برای اتم هیدروژن

بوهر در سال ۱۹۱۳، با ترکیب مدل سیاره ای رادرفورد، نظریه‌ی کوانتومی پلانک و مفهوم فوتون انیشتین، توانست

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



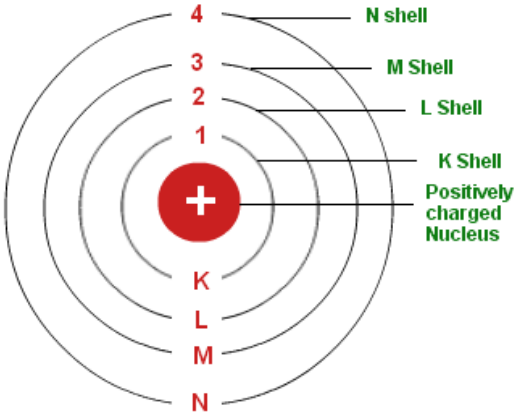
شکل ۲– مدل اتمی رادرفورد

توضیح دقیقی برای طیف مشاهده شده‌ی اتم هیدروژن و هم‌چنین، توضیح متقاعد کننده‌ای برای پایداری آن ارائه دهد.

شکل ۳– نیلز بوهر (Niels Bohr)

بوهر، شبیه مدل رادرفورد، فرض کرد که هر الکترون اتمی تحت اثر جاذبه‌ی الکترواستاتیکیِ هسته، در مداری به دور هسته می‌چرخد. در این مدل، مدارهای دایروی یا بیضوی، مجاز هستند؛ بوهر برای سادگی، فقط مدارهای دایروی را در نظر گرفت. او فرض‌های متعدد دیگری نیز به مدل خود اضافه نمود که علیرغم تضادشان با فیزیک کلاسیک، در توضیح خصوصیات اتم هیدروژن، بسیار موفق بودند:

به‌جای مدارهای پیوسته، که در مکانیک کلاسیک ممکن



شکل ٤– ترازهای انرژی در مدل اتمی بوهر

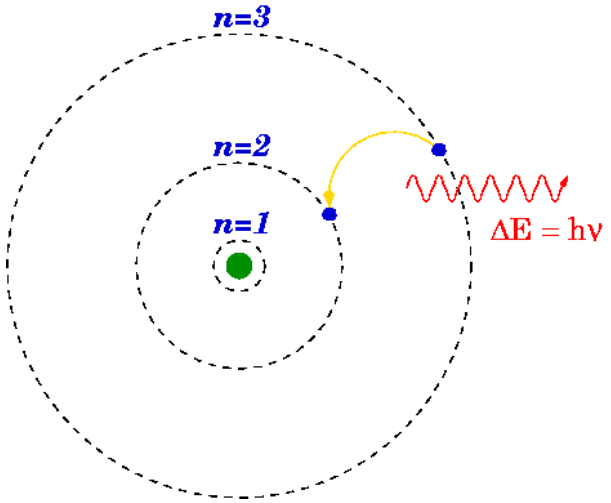
هستند، فقط مجموعه‌ی گسسته‌ای از مدارهای پایدار دایروی، که حالت‌های مانا (stationary states) نامیده می‌شوند، مجاز می‌باشند. اتم‌ها فقط می‌توانند در حالت‌های پایدار مشخصی با انرژی‌های متناهی E1، E2، E3 و ... وجود داشته باشند. اندازه حرکت زاویه‌ای الکترون در هر یک از حالت‌های مجاز، برابر با مضرب صحیحی از ħ می‌باشند:

$$L = n\hbar \quad (۱)$$

این رابطه به «قاعده‌ی کوانتش بوهر» برای اندازه حرکت زاویه‌ای معروف است. تا زمانی که الکترون در مدار مانا قرار دارد، انرژی الکترومغناطیسی تابش نمی‌کند. تابش یا جذب امواج الکترومغناطیسی، تنها زمانی رخ می‌دهد که الکترون از یک مدار مجاز، به مدار مجاز دیگر جهش کند. تابش متناظر با گذار الکترون از مداری با انرژی E n به مدار دیگری با انرژی Em توسط فوتونی با انرژی

$$h\upsilon = E_m - E_n \quad (۲)$$

انجام می‌شود. بنابراین یک اتم، ضمن جهش الکترون به مدار پایین‌تر (یا بالاتر)، تابشی با انرژیِ معادل تفاوت انرژی دو مدار، گسیل (یا جذب) می‌کند.



شکل ۵– گذار الکترون به مدار پایین‌تر باعث گسیل الکترون می‌شود.

۲– ظهور مکانیک کوانتومی

هرچند نتایج به دست آمده از مدل اتمی بوهر با طیف نگاری تجربی به خوبی سازگار بودند، اما این مدل به خاطر فقدان اصول و مولفه‌های یک نظریه‌ی نوعی ، مورد انتقاد بود. همانند ایده‌ی ماهرانه‌ی کوانتش امواج که پلانک در

http://edu.nano.ir

سال ۱۹۰۰ به کار گرفت، اصول موضوعه و فرض‌هایی هم که بوهر در سال ۱۹۱۳ ارائه داد، کاملاً دلخواه و اختیاری بودند و از اصول اولیه نظریه‌سازی پیروی نمی کردند. اختیاری بودن ایده‌ی پلانک و اصول موضوعه ی بوهر راضی کننده نبود و لازم می‌نمود که همه‌ی این فرضیات در قالب یک نظریه‌ی سازگار گنجانده شوند. مساله ای که همت هایزنبرگ و شرودینگر را برای یافتن مبانی نظری پشتیبانِ این ایده‌های جدید، برانگیخت و تلاش آنها در سال ۱۹۲۵ نتیجه داد. آن‌ها اصول موضوعه بوهر و یافته های تجربی را به روشی ماهرانه، درنظریه‌ایی به نام مکانیک کوانتومی، با هم پیوند زدند. این نظریه، علاوه بر بازتولید دقیق داده‌های تجربی، قدرت پیش بینی بالایی داشت که امکان کشف و حل مسائل رو نشده ای را در سطح میکروسکوپی به طور حیرت انگیزی فراهم می آورد. نظریه‌ی جدید، پایانی بر بیست و پنج سال ۱۹۲۵–۱۹۰۰ سرهم بندیِ ایده‌های پلانک و بوهر بود که بعدها به نظریه‌مکانیک کوانتومی قدیم شهرت یافت.

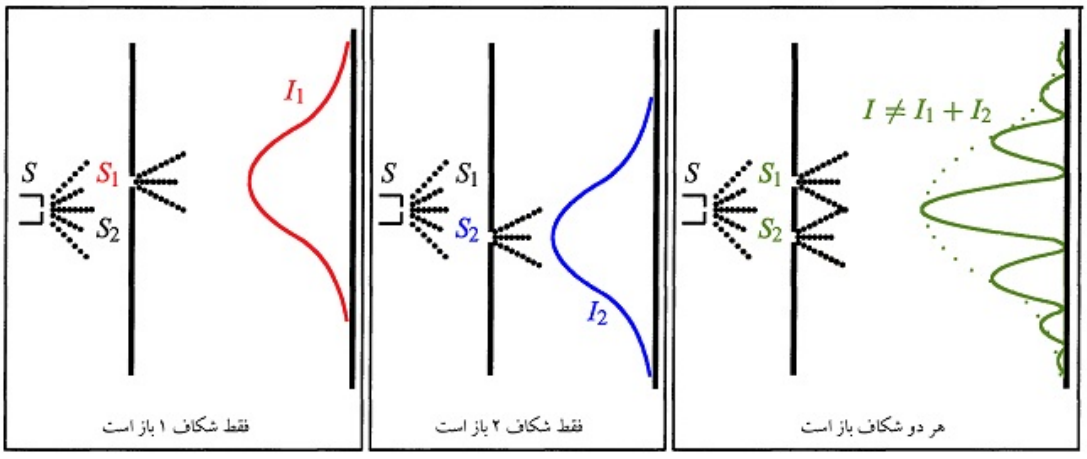
۳- دیدگاه کوانتومی ذرات و امواج

در مقاله اول، نگاهی به تاریخچه فیزیک کلاسیک، دیدگاه کلاسیکی ذرات و امواج بررسی شد و در این مقاله با توضیح آزمایش دو شکافی برای ذرات مادی کوانتومی، مانند الکترون ها، به دیدگاه کوانتومی ذرات و امواج پرداخته می شود. شکل ٦، سه آزمایش را نشان می دهد که در آنها چشمه‌ی Sجریانی از الکترون‌ها را، ابتدا وقتی تنها S1باز است، سپس وقتی تنها S2باز است، و سرانجام وقتی هردو شکاف باز هستند، شلیک می‌کند. در دو حالت اول، تغییرات توزیع الکترون‌ها روی پرده، هموار است؛ جمع این توزیع ها نیز به نرمی و به صورت هموار تغییر می‌کند و درنتیجه نموداری زنگوله مانند، شبیه آنچه که برای ذرات کلاسیک ارائه شد، حاصل می شود.

هنگامی‌که فقط S_2 ، و هنگامی که تنها S_2 از است. وقتی هردو شکاف باز هستند، شدت کل برابر است باجمع I_1و I_2و یک جمله‌ی نوسانی.

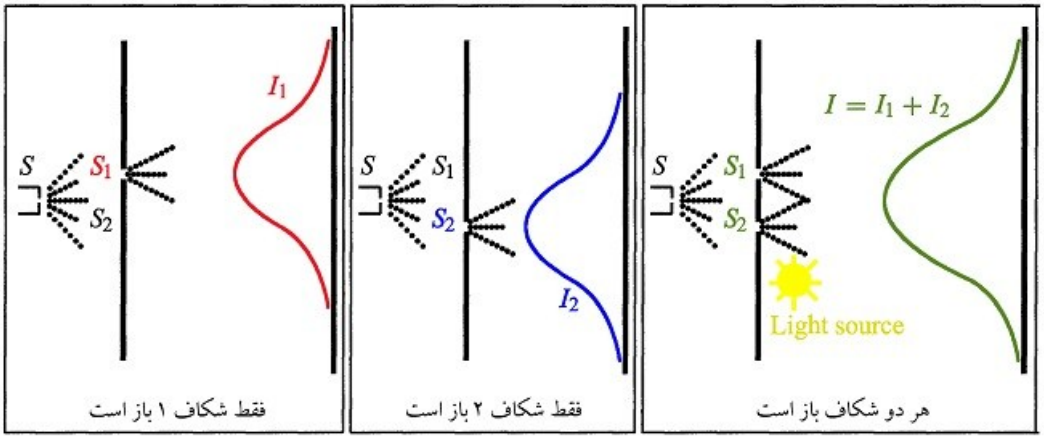
اما هنگامی که هر دو شکاف باز باشد، توزیعی با تغییرات تند، یا به عبارت دیگر یک الگوی تداخلی مشاهده می‌شود. در نتیجه، به نظر می‌رسد که الکترون‌ها، با وجود مجزا بودن‌شان، با یکدیگر تداخل می‌کنند؛ این بدان معناست که ظاهراً هر الکترون در یک لحظه از هر دو شکاف عبور کرده است! از آنجایی که الکترون جزء ذرات بنیادی است (ذرات بنیادی ذراتی هستند که به ذرات دیگر تجزیه نمی شوند.)، شاید این پرسش مطرح شود که اگر الکترون نمی تواند شکافته شود، پس چگونه همزمان از هردو شکاف خارج می شود؟

جالب تر این است که این الگوی تداخل ارتباطی با شدت پرتو الکترونی نیز ندارد. برای بررسی این مطلب، آزمایش‌هایی با پرتوهایی چنان ضعیف انجام شده است که



شکل ٦– آزمایش دو شکافی S :چشمه‌ای از الکترون‌هاست، I_1و I_2به ترتیب شدت‌های ثبت شده روی پرده هستند.

http://edu.nano.ir



شکل ۷– آزمایش دو شکافی S :چشمه‌ای از الکترون‌هاست. یک منبع نور پشت پرده‌ی شامل S۱و S2 قرار داده شده است. این منبع نور، زمانی‌که هر دو شکاف باز است، الگوی تداخلی را تخریب می‌کند و در این حالت، شدت کل برابر است با جمع I1و I2

هربار فقط یک الکترون فرستاده شود (یعنی، هر الکترون زمانی فرستاده شده که الکترون قبلی به پرده رسیده باشد). در این حالت، اگر هر دو شکاف باز باشند، و اگر به اندازه‌ی کافی صبر کنیم تا تعداد الکترون‌های مناسبی به پرده برخورد کنند، باز هم الگوی تداخلی تشکیل می شود! در این جا، مسئله‌ی اساسی یافتن شکافی است که الکترون از آن عبور کرده است. بدین منظور آزمایشی برای مشاهده‌ی الکترون‌هایی که شکاف‌ها را ترک کرده‌اند، انجام شد. در این آزمایش یک منبع نوری، مطابق شکل ۷، بین شکاف ها و پرده نصب کردند و شمارنده‌های گایگر را در سرتاسر پرده طوری قرار دادند که هر وقت الکترونی به پرده رسید، صدای کلیک شنیده شود.

با توجه به اینکه بارهای الکتریکی نور را پراکنده می‌کنند (برهم کنش فوتون و الکترون)، هروقت یک الکترون از میان یکی از شکاف‌ها عبور می‌کند، در مسیرش تا شمارنده، به چشمان ما نور می تاباند. در نتیجه، هر وقت یک کلیک شنیدیم، نزدیک یکی از شکاف‌های S1 یاS2 (و نه نزدیک هر دو در آن واحد) یک درخش (فلش) خواهیم دید. بعد از ثبت تعدادی شمارش با شکاف های باز، خواهیم دید که توزیع شدت، شبیه توزیع گلوله‌های کلاسیکی، که در مقاله اول، نگاهی به تاریخچه فیزیک کلاسیک، نشان داده شد، می‌باشد. الگوی تداخل ناپدید شده است! اما اگر چشمه ی نور را خاموش کنیم، الگوی تداخلی دوباره ظاهر می‌شود.

از این آزمایش نتیجه می‌گیریم که صرف عمل نگاه کردن به الکترون‌ها، توزیع آن‌ها را بی اندازه تحت تأثیر قرار می‌دهد. واضح است که الکترون ها بسیار حساس‌اند و هنگامی که به آن‌ها نگاه می‌کنیم، رفتارشان تغییر می‌کند. این یک اصل کاملاً کوانتومی است که می‌گوید: اندازه‌گیری، حالت اجسام میکروسکوپی را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

ممکن است اینگونه به نظر برسد که می‌توان روشنایی (شدت) چشمه‌ی نور را به‌قدری کاهش داد که توانایی تخریب مسیر الکترون‌ها را نداشته باشد. اما مشاهدات نشان می‌دهد که در این حالت نیز، نوری که از الکترون‌های در حال عبور، پراکنده شده و به چشم ما می‌رسد، ضعیف نمی شود؛ و همان درخش‌های قبلی، با همان شدت قبلی، دیده می‌شوند، اما فقط هر چند وقت یکبار. این بدان معناست که در شدت‌های ضعیف‌تر، بیشتر الکترون ها را از دست می‌دهیم. در این مورد نتیجه می‌گیریم که بعضی از الکترون‌ها بدون اینکه دیده شوند از شکاف‌ها عبور کرده‌اند، زیرا فوتونی موجود نبوده است که در آن لحظه با آن ها برخورد کند. این فرآیند نیز مهم است چون تأیید می‌کند که نور خاصیت ذره ای دارد و به صورت توده‌ای (فوتون) به پرده می‌رسد.

از این آزمایش با چشمه‌های کم نور، دو نوع توزیع داریم: یکی مربوط به الکترون‌هایی که دیده شده اند، ودیگری مربوط به آن‌هایی که دیده نشده‌اند (ولی با شمارنده شنیده

http://edu.nano.ir

شده‌اند .(در توزیع اول، هیچ نشانی از تداخل نیست (یعنی، چیزی مشابه گلوله‌های کلاسیکی)؛ اما توزیع دوم یک الگوی تداخلی را به نمایش می‌گذارد. این اتفاق از این واقعیت نتیجه می‌شود که وقتی الکترون‌ها دیده نشوند، تداخل رخ می دهد.

وقتی الکترون را نمی‌بینیم ، هیچ فوتونی هم آن را مختل نمی‌کند، اما هنگامی که آن را می‌بینیم ، فوتونی در کار است که آن را مختل می‌کند.

در مورد الکترون‌هایی که تداخل نشان می‌دهند، غیر ممکن است شکافی را که هر الکترون از آن عبور کرده، مشخص کنیم. این یافته‌ی آزمایشگاهی، مفهوم اساسی جدیدی را معرفی می‌کند که دنیای میکروسکوپی تعیّن ناپذیر (indeterministic)است. برخلاف فیزیک کلاسیک که می‌توانیم مسیر ذرات را بطور دقیق پیگیری کنیم، حرکت یا مسیر ذره‌ی میکروسکوپی را نمی توان دنبال کرد. از لحاظ تکنیکی، ردیابی دقیق الکترون‌ها، غیر ممکن است. چنین نتایجی، هایزنبرگ را به سمت مفهوم اصل عدم قطعیت هدایت کرد که می‌گوید: غیر ممکن است بتوان ابزاری را طراحی کرد که ما را قادر سازد تا شکافی را که الکترون از میان آن عبور می‌کند، بدون برهم زدن نقش تداخل، مشخص کنیم.

الگوی تداخلی بدست آمده از آزمایش دوشکافی، روشن می‌سازد که الکترون‌ها هر دو خاصیت موجی و ذره ای را نشان می‌دهند. وقتی الکترون‌ها یکی یکی مشاهده شوند، شبیه ذرات رفتار می‌کنند؛ اما وقتی بعد از تعدادی اندازه‌گیری، مشاهده شوند)توزیع الکترون های آشکار سازی شده)، شبیه امواجی با طول موج $\lambda=h/p$ رفتار می‌کنند و یک الگوی تداخلی را نشان می‌دهند.

٤- اصل عدم قطعیت هایزنبرگ

همانطور که گفته شد، در آزمایش‌های دیویسون-گرمر و دوشکافی، ذرات مادی میکروسکوپی، از خود الگوی تداخلی نشان می‌دهند که برای توجیه این رفتار، باید ذرات میکروسکوپی را با امواج توصیف کرد. امواج در فضا جایگزیده نیستند (یعنی مکان آنها به طور دقیق مشخص نیست و با خطایی بیان می شود) و درنتیجه به ناچار باید از دقت توصیف ذرات میکروسکوپی صرف نظر کرد، زیرا امواج در بهترین حالت، فقط نتیجه‌ای احتمالی به دست می‌دهند. از طرف دیگر در آزمایش دوشکافی دیده شد که ردیابی حرکت الکترون‌های منفرد غیر ممکن است؛ هیچ وسیله‌ی آزمایشگاهی وجود ندارد که تعیین کند که یک الکترون مفروض از کدام شکاف عبور کرده است. این عدم توانایی در پیشگویی پدیده‌های منفرد، در تضاد کامل با اصل اساسی فیزیک کلاسیک، یعنی قابلیت پیشگویی یا قابلیت تعیّن، می‌باشد. با الهام از این یافته‌های تجربی، هایزنبرگ ذات نامعیّن دنیای میکروفیزیکی را «اصل» گرفت، و آن را اصل عدم قطعیت نامید.

در فیزیک کلاسیک، با داشتن شرایط اولیه و نیز نیروهای وارد بر یک سیستم، رفتار سیستم فیزیکی (مسیر یکتای آن) را می‌توان دقیقاً تعیین کرد. بدین صورت که اگر مکان اولیه r_0سرعت اولیه v_0 و همه نیروهای وارد بر ذره معلوم باشند، با استفاده از قانون دوم نیوتن، مکان $r(t)$ و سرعت $v(t)$ به طور منحصر به فرد و یکتا مشخص می‌شوند. بنابراین فیزیک کلاسیک کاملاً قابل تعیّن است.

یک ذره‌ی میکروسکوپی در فیزیک کوانتومی به وسیله یک تابع موج مربوط به موج ذره نمایش داده می‌شود، و چون تابع موج نمی‌تواند جایگزیده شود، بنابراین یک ذره ی میکروسکوپی اندکی در فضا گسترده است و برخلاف ذرات کلاسیکی، در فضا نمی‌تواند جایگزیده شود. همانطور که در آزمایش دوشکافی دیدیم، اگر بخواهیم شکافی را که الکترون از میان آن عبور کرده مشخص کنیم، آشکارسازی الکترون غیر ممکن می‌شود. از این رو، دیگر در مقیاس میکروسکوپی، مفاهیم کلاسیکی مانند مکان دقیق، اندازه حرکت دقیق و مسیر یکتای ذره، معنایی ندارند. این، اساس اصل عدم قطعیت هایزنبرگ است.

http://edu.nano.ir

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، می‌گوید که اگر مولفه ی x اندازه حرکت یک ذره با عدم قطعیت Δp_x اندازه‌گیری شود، مکان x آن را، در همان زمان، نمی‌توان با دقتی بیشتر از $\Delta x=\hbar/(2\Delta p_x)$ اندازه‌گیری کرد.

صورت سه بعدی روابط عدم قطعیت برای مکان و اندازه حرکت را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\Delta x\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \Delta y\Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2} \qquad \Delta z\Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2} \qquad (۳)$$

این رابطه می‌گوید هرچند که اندازه‌گیری اندازه حرکت و مکان یک ذره به طور جداگانه امکان پذیر است، اما اندازه‌گیری این دو مشاهده پذیر به طور همزمان به صورت دقیق امکان پذیر نیست و خطا دارد. یعنی اگر موقعیت یک سیستم کوانتومی به خوبی تعریف شده باشد، اندازه حرکت آن به طور کامل تعریف نشده خواهد بود.

بطور مثال برای اندازه‌گیری موقعیت یک الکترون در اتم، ناچارید که از تابش با طول موج کوتاه (هم اندازه‌ی اتم) استفاده کنید. انرژی این تابش به حدی است که می تواند اندازه حرکت الکترون را به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر دهد؛ بنابراین با مشاهده‌ی الکترون، حرکت آن را آنقدر دگرگون می‌کند که می‌تواند آن را از مدارش خارج سازد .

بنابراین، تعیین مکان و اندازه حرکت به طور همزمان با هر دقت دلخواه، انجام نشدنی است.

اگر یک ذره به طور دقیق جایگزیده شده باشد (یعنی $\Delta x\to 0$ ، اندازه حرکتش کاملاً نامعلوم خواهد بود. یعنی $\Delta p_x\to\infty$. یعنی این که، چون همه ی پدیده های کوانتومی با امواج توصیف می‌شوند، در توانایی اندازه‌گیریِ همزمانِ دو متغیرِ مکمل، محدودیت وجود دارد.

اصل عدم قطعیت هایزنبرگ را می‌توان به هر جفتی از متغیرهای دینامیکی مکمل، یا مزدوج متعارف (کانونی)، تعمیم داد. برای نمونه، انرژی و زمان، تشکیل یک جفت متغیر مکمل می‌دهند. اندازه گیری همزمان آن‌ها باید از رابطه عدم قطعیت زمان–انرژی پیروی کند: این رابطه می‌گوید که اگر دو مرتبه انرژی سیستم با اختلاف زمانی Δt اندازه‌گیری شود، اختلاف انرژی‌های اندازه‌گیری شده به اندازه ΔEخواهد بود، و این اختلاف به هیچ وجه کم‌تر از $\hbar/2$ نیست.

$$\Delta E\Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \qquad (٤)$$

این رابطه می‌گوید که اگر دو مرتبه انرژی سیستم با اختلاف زمانی Δt اندازه‌گیری شود، اختلاف انرژی‌های اندازه‌گیری شده به اندازه‌ی ΔE خواهد بود ، و این اختلاف به هیچ وجه کم‌تر از $\hbar/2$ نیست.

فهرست

منابع

۱.نورالدین زتیلی، مکانیک کوانتومی– اصول و کاربردها ترجمه محمد صبائیان، لاله موسوی، چاپ اول، شیراز، آوند اندیشه، جلد اول (۱۳۸۷).
۲.استفان گاسیوروویچ، فیزیک کوانتومی، ترجمه محمدرضا مطلوب، جمیل آریا، ویرایش دوم، جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم (۱۳۷۹).

http://edu.nano.ir

قسمت پنجم: ابزار ریاضی مکانیک کوانتومی

در مقاله های قبل ناتوانی فیزیک کلاسیک در توصیف برخی پدیده‌های فیزیکی بیان شد و همچنین پدیده‌هایی که مقدمه شکل‌گیری مکانیک کوانتومی بودند، معرفی گردید. در نهایت این نتیجه حاصل شد که طبق نظریه‌ی دوبروی، ذرات نیز می‌توانند خاصیت موجی داشته باشند .همان طور که گفته شد هایزنبرگ با توجه به جایگزیده نبودن امواج، اصل عدم قطعیت خود را معرفی کرد. درنتیجه با توجه به ناتوانی فیزیک کلاسیک در توصیف پدیده‌های یاد شده، حوزه‌ی جدیدی، به نام مکانیک کوانتومی، در فیزیک مکانیک پدیدار شد. برای بیان کمی خصوصیات مکانیک کوانتومی نیاز به ابزار ریاضی وجود دارد. در این راستا دو نوع فرمول‌بندی مختلف مورد توجه است: مکانیک موجی شرودینگر و مکانیک ماتریسی هایزنبرگ که به ترتیب عبارتند از نمایش فرمول‌بندی عمومی مکانیک کوانتومی در پایه‌ی پیوسته و پایه گسسته. در ادامه ابزارهای ریاضی مورد نیاز برای فرمول‌بندی در پایه‌ی گسسته معرفی می شود.

معادله‌ی شرودینگر، یک معادله‌ی خطی است و اساسی‌ترین معادله‌ی مکانیک کوانتومی می‌باشد. در مکانیک کوانتومی، عملگرهایی مورد توجه هستند که خطی باشند و تابع موج آن‌ها به فضای هیلبرت تعلق داشته باشد. به این ترتیب بررسی خواص ریاضی و ساختار فضای هیلبرت، برای درک مفاهیم مکانیک کوانتومی ضرورت دارد.

مکانیک کوانتومی بر دو فرمول بندیِ متفاوت که توسط شرودینگر و هایزنبرگ ارائه شد، استوار است. مکانیک موجی شرودینگر و مکانیک ماتریسی هایزنبرگ به ترتیب عبارتند از نمایش فرمول‌بندی عمومی مکانیک کوانتومی در پایه‌ی پیوسته و پایه‌ی گسسته.

در این مقاله برای توصیف ویژگی‌های فضای هیلبرت و معرفی عملگرها، از نمادگذاری بِراکِت دیراک استفاده می‌شود. هم‌چنین ریاضیات مربوط به نمایش کت‌ها، براها، برا-کت‌ها و عملگرها در پایه‌های گسسته و پیوسته معرفی می‌شود.

۲- فضای هیلبرت

فضای هیلبرت، H، شامل مجموعه بردارهای ψ ، φ، χو ...، و مجموعه اعداد a ، b، cو ... است که چهار خاصیت زیر را برآورده می‌کند:

۲-۱ Hیک فضای خطی است.

فضای خطی شامل دو مجموعه از عناصر و دو قانون جبری می‌باشد.

قانون جمع

اگر ψ و φ بردارهایی از یک فضا باشند، مجموع آن‌ها نیز برداری در همان فضاست.

قانون جابجایی

$$\psi+\varphi=\varphi+\psi$$

شرکت‌پذیری

$$(\psi+\varphi)+\chi=\psi+(\varphi+\chi)$$

وجود یک عنصر خنثی یا صفر

برای هر بردار ψ یک بردار صفر O وجود دارد، به گونه ای که(۱)

$$O+\psi=\psi+O=\psi$$

وجود یک بردار وارون یا متقارن

برای هر بردار ψ یک بردار متقارن ψ- وجود دارد، به گونه‌ای که (۲)

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

$$\psi+(-\psi)=(-\psi)+\psi=O$$

قانون ضرب

حاصل‌ضرب یک کمیت نرده‌ای در یک بردار، بردار است. در حالت کلی اگر ψ و φ دو بردار در فضا باشند، هر ترکیب خطی از آن‌ها، aψ+bφ، نیز برداری در فضا خواهد بود؛ a و bنرده‌ای هستند.

توزیع‌پذیری نسبت به جمع

$$(a+b)\psi=a\psi+b\psi \quad \text{و} \quad a(\psi+\varphi)=a\psi+a\varphi$$

شرکت‌پذیری نسبت به ضرب نرده‌ای‌ها

$$a(b\psi)=(ab)\psi$$

برای هر بردار ψ یک بردار واحد I و یک بردار صفر O وجود دارد، به گونه‌ای که (۳) و (٤):

$$O\cdot\psi=\psi\cdot O=O \quad \text{و} \quad I\cdot\psi=\psi\cdot I=\psi$$

۲-۲ $\mathcal{K}$ دارای یک ضرب تعریف شده است که لزوماً مثبت می‌باشد.

ضرب نرده‌ای بردار ψ در بردارφ ، یک کمیت نرده‌ای است که می‌تواند مختلط باشد .این کمیت با (ψ,φ) نشان داده می‌شود. ضرب نرده‌ای دارای خصوصیات زیر است:

۱- ضرب نرده‌ای ψ درφ ، برابر است با مزدوج مختلط φ در ψمزدوج مختلط برای یک عدد مختلط، عدد مختلط دیگری است که علامت قسمت موهومی آن متفاوت است(۵)

$$(\psi,\varphi)=(\varphi,\psi)^*$$

۲- ضرب نرده‌ای ψ درφ ، نسبت به φ خطی است که به صورت زیر نوشته می شود (٦)

$$(\psi,a\varphi_1+b\varphi_2)=a(\psi,\varphi_1)+b(\psi,\varphi_2)$$

که در آن تساوی فقط برای حالت ψ=0 برقرار می‌باشد.

ضرب نرده‌ای هر بردار ψدر خودش، یک عدد حقیقی مثبت است

$$(\psi,\psi)=\|\psi\|^2\geq 0$$

۲-۳ $\mathcal{K}$ تفکیک‌پذیر است.

یک دنباله‌ی کوشی $\psi n\in\mathcal{K}$ وجود دارد به طوری که برای هر ψ از فضای $\mathcal{K}$ و ε>0 ، حداقل یک ψn از دنباله وجود دارد که (۸)

$$\|\psi-\psi_n\|<\varepsilon$$

۲-٤- $\mathcal{K}$ کامل است

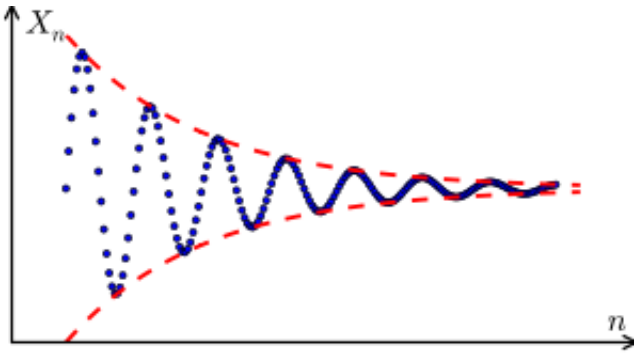
هر دنباله‌ی کوشی از عناصر $\psi_n\in\mathcal{K}$ به یک عضو همگرا می‌شود. بدین معنا که برای هر ψn، رابطه(۹)

$$\lim_{n,m\to\infty}\|\psi_n-\psi_m\|=0$$

یک حد یکتای ψ از H را تعریف می‌کند، به گونه‌ای که (۱۰)

$$\lim_{n\to\infty}\|\psi-\psi_n\|=0$$

نکته: دنباله‌ی کوشی، دنباله‌ای از اعدادی است که تمام اعضای آن، به یک عدد خاص همگرا می‌شوند.



شکل ۱- دنباله‌ی کوشی

حالت فیزیکی یک سیستم در مکانیک کوانتومی با عناصر فضای خطی هیلبرت نشان داده می شود. این عناصر بردارهای حالت نامیده می‌شوند.

شخصی به نام پل آدریان موریس دیراک(Paul Dirac) ، نمادگذاری جمع و جور و قدرتمندی را معرفی کرد که هم در فضای برداری و هم در فضای هیلبرت کاربرد دارد.

به هر تابع موج ψ یک بردار حالت |Ψ> نسبت داده می‌شود که به آن کت گفته می‌شود. هم‌چنین به هر مزدوج مختلطِ تابع موجِ φ ، یعنی φ*، یک بردار حالت|φ> نسبت داده می‌شود که برا نام دارد. ضرب داخلی (φ,ψ)، با برا-کت <φ|Ψ>نشان داده می‌شود.

http://edu.nano.ir

شکل ۲– پل آدریان موریس دیراک(Paul Dirac)

همانند توابع موج، کت‌ها نیز عناصر فضای هیلبرت هستند. به ازای هر کت، برا ی یکتایی وجود دارد و برعکس. بردارهای برا، به یک فضای هیلبرتِ $\mathcal{H}^*$ تعلق دارند؛ این فضا به عنوان فضای دوگانه فضای هیلبرتِ $\mathcal{H}$ متشکل از بردارهای کت، شناخته می‌شود.

کت، حالت یک سیستم را مشخص می‌کند و از این رو دانستن کت به معنای دانستن همه‌ی اطلاعات آن سیستم می‌باشد. می‌توان بردارهای حالت را با استفاده از بسط توابع، در پایه‌های مختلف فضا بسط داد.

پایه‌های فضا می‌تواند در فضای مکان، اندازه حرکت خطی، انرژی یا هر کمیت دیگر باشد. به طور مثال، بردار حالت یک ذره در زمان t با تابع موج فضایی

$$\langle \vec{r},t|\psi\rangle=\psi(\vec{r},t)$$

نشان داده می‌شود. در فضای موقعیت، ضرب نقطه ای $\langle\varphi|$ در $|\Psi\rangle$ به صورت زیر است(۱۱)

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\int\varphi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)d^3r$$

به همین ترتیب اگر فضای تکانه را انتخاب کنیم، حالت ذره با تابع موج توصیف می‌شود که تکانه‌ی ذره است و ضرب نقطه‌ای $\langle\varphi|\Psi\rangle$ به صورت زیر نوشته می شود (۱۲)

$$\langle\varphi|\psi\rangle=\int\varphi^*(\vec{p},t)\psi(\vec{p},t)d^3r$$

۱-۳ خواص کت‌ها، براها و برا-کت‌ها

هر کت دارای یک «برا» ی متناظر است.

به ازای هر کت $|\Psi\rangle$ یک برا ی $\langle\Psi|$ متناظر، وجود دارد که با رابطه‌ی زیر داده می‌شود (۱۳) و (۱٤)

$$(|\psi\rangle)^*=\langle\psi|$$

$$(a|\psi\rangle)^*=a^*\langle\psi|$$

خواص ضرب نرده‌ای

با توجه به اینکه در مکانیک کوانتومی حاصل ضرب نرده‌ای، یک عدد مختلط است، رعایت ترتیب در ضرب اهمیت دارد. باید دقت کرد که ضرب نرده ای از مزدوج مختلط آن متمایز است یعنی $\langle\varphi|\Psi\rangle$ و $\langle\Psi|\varphi\rangle$ متفاوتند.

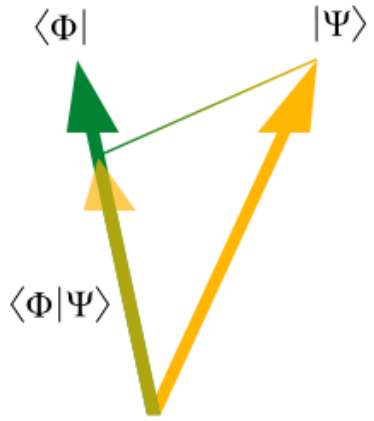
رابطه (۱۵)

$$\langle\varphi|\psi\rangle^*=\langle\psi|\varphi\rangle$$

حالت رابطه ۱۵ تنها زمانی اتفاق می‌افتد که $|\Psi\rangle$ و $|\varphi\rangle$ حقیقی باشند.

ضرب نرده‌ای را می‌توان به دو صورت تعبیر کرد:

۱– در تشابه به ضرب نرده‌ای بردارهای معمولی در فضای اقلیدسی که A.B بیانگر تصویر B روی بردار A است، ضرب $\langle\varphi|\Psi\rangle$ هم بیانگر تصویر $|\Psi\rangle$ روی $|\varphi\rangle$ می‌باشد.



شکل ۳– ضرب نرده‌ای $\langle\varphi|\Psi\rangle$

۲.در مورد حالت‌های بهنجار، کمیت $\langle\varphi|\Psi\rangle$ دامنه ی احتمالی را نشان می‌دهد که بعد از اندازه‌گیری روی سیستم، حالت سیستم $|\Psi\rangle$ در حالت دیگری مانند $|\varphi\rangle$ پیدا شود.

نکته: حالت بهنجار حالتی است که انتگرال مجذور تابع موج مربوط به آن، برابر ۱ باشد.

نُرم (احتمال قرارگرفتن یک حالت بهنجارروی خودش) حقیقی و مثبت است.

برای هر بردار حالت $|\Psi\rangle$ در فضای هیلبرت، نُرم $\langle\Psi|\Psi\rangle$

http://edu.nano.ir

حقیقی و مثبت است . $\langle\Psi|\Psi\rangle$ فقط زمانی برابر صفر است که $|\Psi\rangle=0$.

اگر حالت $|\Psi\rangle$ بهنجار شود، آنگاه $\langle\Psi|\Psi\rangle=1$ است.

حالات تعامد

دو کت $|\Psi\rangle$ و $|\varphi\rangle$ متعامد هستند اگر ضرب نرده‌ای آن‌ها برابر با صفر باشد: $\langle\Psi|\varphi\rangle=0$ (۱۶)

حالات متعامد-بهنجار

دو کت $|\Psi\rangle$ و $|\varphi\rangle$ را متعامد-بهنجار گویند اگر متعامد باشند و نرم هرکدام نیز برابر ۱ باشد:(۱۷)

$\langle\Psi|\Psi\rangle=1$ $\langle\Psi|\varphi\rangle=0$ $\langle\Psi|\varphi\rangle=0$

اگر $|\Psi\rangle$ و $|\varphi\rangle$ بردارهای مربوط به یک فضا باشند، ضرب‌های $|\Psi\rangle|\varphi\rangle$ و $|\varphi\rangle|\Psi\rangle$ ممنوع هستند. این ضرب‌ها هیچ معنایی ندارند چرا که نه برا هستند و نه کت. اما اگر $|\Psi\rangle$ و $|\varphi\rangle$ به دو فضای مختلف تعلق داشته باشند، آن‌گاه ضرب $|\Psi\rangle|\varphi\rangle$ ، که به صورت:

$$|\psi\rangle\otimes|\varphi\rangle$$

نوشته می‌شود، بیانگر یک ضرب تانسوری از $|\Psi\rangle$ و $|\varphi\rangle$ خواهد بود. تنها در این موارد است که چنین ضرب هایی معنا دارند .

۲-۳- عملگرها

یک عملگر $\hat{A}$، قانونی ریاضی است که وقتی روی کتی عمل می‌کند، آن را به کت دیگری در همان فضا تبدیل می‌نماید. به همین ترتیب وقتی یک عمگلر روی برا اثر می‌کند، آن را به «برا»ی دیگری تبدیل می‌نماید:

$$\hat{A}|\psi\rangle=|\psi'\rangle \quad \text{و} \quad \langle\varphi|\hat{A}=\langle\varphi'| \qquad (۱۸)$$

در زیر، چند عمگلر مهم در مکانیک کوانتومی معرفی شده است:

عملگر یکانی: $\hat{I}|\psi\rangle=|\psi\rangle$

عملگر پاریته: $\hat{P}|\psi\rangle=\psi(-\vec{r})$

عملگر اندازه حرکت خطی: $\hat{P}|\psi\rangle=-i\hbar\vec{\nabla}\psi(\vec{r})$

عملگر لاپلاسی: $\Delta\psi(\vec{r})=\frac{\partial^2\psi(\vec{r})}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(\vec{r})}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi(\vec{r})}{\partial z^2}$

۱-۲-۳ مزدوج هرمیتی

مزدوج هرمیتیِ عدد مختلط a که با $a^\dagger$ نمایش داده می شود در واقع مزدوج مختلط آن عدد است(۱۹):

$$a^\dagger=a^*$$

مزدوج هرمیتی یک عملگر که با نمایش داده می شود با رابطه زیر تعریف می‌گردد(۲۰):

$$\langle\psi|\hat{A}^\dagger|\varphi\rangle=\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle$$

به عملگری هرمیتی می گویند که با مزدوج هرمیتی خود برابر باشد، یعنی:

$$\langle\psi|\hat{A}|\varphi\rangle=\langle\varphi|\hat{A}|\psi\rangle^* \qquad (۲۱)$$

$$\hat{A}^\dagger=\hat{A} \qquad (۲۲)$$

عملگر $\hat{B}$ پادهرمیتی نامیده می‌شود اگر(۲۳) و (۲۴)

$$\langle\psi|\hat{B}|\varphi\rangle=-\langle\varphi|\hat{B}|\psi\rangle^*$$

$$\hat{B}^\dagger=-\hat{B}$$

ویژه مقادیر و ویژه توابع یک عملگر

تمام مسائل در مکانیک کوانتومی در نهایت به حل یک معادله‌ی ویژه مقداری ختم می‌شود. بنابراین ویژه مقدارها و ویژه تابع‌ها خصوصیات مهمی هستند و آشنایی با آن‌ها در مکانیک کوانتومی امری ضروری است.

بردار حالت $|\Psi\rangle$ ویژه بردار یا ویژه حالت و یا ویژه کتِ عملگر $\hat{A}$نامیده می‌شود اگر اثر عملگر $\hat{A}$ روی $|\Psi\rangle$ به صورت زیر باشد:

$$\hat{A}|\psi\rangle=a|\psi\rangle \qquad (۲۵)$$

معادله‌ی فوق به معادله‌ی ویژه مقداری معروف است که در آن a عددی مختلط بوده و ویژه مقدار عملگر $\hat{A}$ نامیده می‌شود.

جواب‌های این معادله، ویژه مقدارها و ویژه توابع عملگر می باشند. در ادامه روش حل معادلات ویژه مقداری شرح داده می شود.

http://edu.nano.ir

٤- نمایش ماتریسی کت‌ها، براها و عملگرها

در ابتدا به نمایش ماتریسی براها، کت‌ها و عملگرها، در پایه‌های گسسته پرداخته می شود و سپس این مطلب در پایه‌های پیوسته نیز مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

٤-١- نمایش ماتریسی در پایه‌های گسسته

همانند بسط در فضای اقلیدسی بر حسب بردارهای پایه، در مکانیک کوانتومی نیز لازم است که هر کت از فضای هیلبرت را بر حسب مجموعه‌ی کاملی از کت‌های پایه‌ی دو به دو متعامد- بهنجار بیان شود. بدین ترتیب، بردارهای حالت توسط مؤلفه‌هایشان در پایه‌ی مورد نظر، نمایش داده می‌شوند.

برای شروع، پایه‌ای گسسته، کامل و متعامد- بهنجار که از مجموعه‌ای نامتناهی از کت‌های $|\varphi 1\rangle$ ، $|\varphi 2\rangle$ ، $|\varphi 3\rangle$ ، ...، $|\varphi n\rangle$ و ... ساخته شده در نظر گرفته و با $\{|\varphi n\rangle\}$ نمایش داده می‌شود. شرط بهنجارش کت‌های پایه به صورت زیر بیان می‌گردد (٢٦):

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$$

در رابطه‌ی بالا δ_{mn} دلتای کرونیکر است.

رابطه‌ی تمامیت (completeness) یا بستاری (closure Relation) برای پایه‌های $\{|\varphi_n\rangle\}$ به صورت زیر نمایش داده می‌شود: (٢٧)

$$\sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \hat{I}$$

که در آن عملگر $\hat{I}$ واحد است. در واقع وقتی عملگر واحد روی یک کت اثر می‌کند، آن را بدون تغییر رها می کند.

برای نمایش کت $|\Psi\rangle$ به صورت ماتریسی، ابتدا به چگونگی نمایش آن در قالب پایه‌ی $\{|\varphi_n\rangle\}$ پرداخته می شود. با توجه به رابطه تمامیت، می‌توان بردار حالت $|\Psi\rangle$ را بر حسب کت‌های پایه $|\varphi_n\rangle$ بسط داد (٢٨):

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left(\sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right)|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n |\varphi_n\rangle$$

ضریب a_n، که برابر با $\langle\varphi|\Psi\rangle$ است، بیانگر تصویر $|\Psi\rangle$ روی $|\varphi_n\rangle$ می‌باشد؛ به عبارت دیگر، a_n مؤلفه $|\Psi\rangle$ در امتداد بردار $|\varphi_n\rangle$ است. به طور کلی ضرایب، اعداد مختلطی هستند که در پایه $\{|\varphi_n\rangle\}$، کت $|\Psi\rangle$ در امتداد $|\varphi_1\rangle$ ، $|\varphi_2\rangle$ ، $|\varphi_3\rangle$ ، ...، $|\varphi_n\rangle$ به ترتیب توسط مجموعه ای از مؤلفه‌هایش یعنی a_1 ، a_2، a_3 و ... نمایش داده می‌شود.

به این ترتیب، $|\Psi\rangle$ را می‌توان با ماتریسی ستونی که دارای تعداد نامتناهیِ قابل شمارشی از مؤلفه‌هاست، به صورت زیر، نشان داد:

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} \langle\varphi_1|\psi\rangle \\ \langle\varphi_2|\psi\rangle \\ \vdots \\ \langle\varphi_n|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad (٢٩)$$

به همین ترتیب، «برا»ی $\langle\Psi|$ نیز توسط یک بردار سطری نمایش داده می‌شود: (٣٠)

$$\begin{aligned} \langle\psi| \rightarrow & \left(\langle\psi|\varphi_1\rangle \quad \langle\psi|\varphi_2\rangle \quad \cdots \quad \langle\psi|\varphi_n\rangle \quad \cdots\right) \\ & = \left(\langle\varphi_1|\psi\rangle^* \quad \langle\varphi_2|\psi\rangle^* \quad \cdots \quad \langle\varphi_n|\psi\rangle^* \quad \cdots\right) \\ & = \left(a_1^* \quad a_2^* \quad \cdots \quad a_n^* \quad \cdots\right) \end{aligned}$$

در نمایش ماتریسی مشاهده می‌کنیم که برا-کت $\langle\varphi|$ $\langle\Psi|$عددی مختلط و حاصل‌ضرب یک ماتریس ستونی متناظر با $|\varphi_n\rangle$ و یک ماتریس سطری متناظر با $\langle\Psi|$ می‌باشد: (٣١)

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \left(a_1^* \quad a_2^* \quad \cdots \quad a_n^* \quad \cdots\right)\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \\ \vdots \end{pmatrix} = \sum_n a_n^* b_n$$

برای هر عملگر خطی $\hat{A}$ می‌توانیم بنویسیم: (٣٢)

$$\hat{A} = \hat{I}\hat{A}\hat{I} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right)\hat{A}\left(\sum_{m=1}^{\infty} |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|\right) = \sum_{nm} A_{nm} |\varphi_n\rangle\langle\varphi_m|$$

$$\langle\phi_n|\hat{A}|\phi_m\rangle = A_{nm}$$

عنصر ماتریسی nm اُمِ عملگر است.همانطور که قابل مشاهده است، عملگر $\hat{A}$، در پایه‌ی $\{|\varphi_n\rangle\}$ یک ماتریس مربعی A می‌باشد که از سطر و ستون‌های نامتناهی و قابل

http://edu.nano.ir

شمارش تشکیل شده است (۳۳) :

$$A=\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & \cdots \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

۲-۱-٤- نمایش ماتریسی معادله‌ی ویژه مقداری

در این قسمت هدف پیدا کردن ویژه مقادیر a و ویژه توابع $|\Psi\rangle$ عملگر $\hat{A}$ است که در معادله‌ی زیر صدق کنند(۳٤):

$$\hat{A}|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

با استفاده از رابطه‌ی تمامیت و ضرب کردن طرفین تساوی در، $|\varphi m\rangle$ معادله‌ی بالا را می‌توان به صورت زیر نوشت: (۳٤) و (۳۵)

$$\langle\varphi_m|\hat{A}\left(\sum_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right)|\psi\rangle = a\langle\varphi_m|\left(\sum_n|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\right)|\psi\rangle$$

$$\sum_n A_{mn}\langle\varphi_n|\psi\rangle = a\sum_n\langle\varphi_n|\psi\rangle\delta_{nm}$$

که در آن Amn به صورت زیر است (۳٦) :

$$A_{mn}=\langle\varphi_m|\hat{A}|\varphi_n\rangle.$$

معادله‌ی ویژه مقداری (۲۵) را می‌توان به صورت زیر ساده کرد (۳۷):

$$\sum_n[A_{mn}-a\delta_{nm}]\langle\varphi_n|\psi\rangle = 0$$

معادله‌ی بالا نشان دهنده‌ی دستگاهی از بی‌نهایت معادله ی همگن است که برای ضرایب $\langle\varphi_n|\Psi\rangle$ تشکیل شده است. این دستگاه معادلات، تنها در صورتی جواب دارد که دترمینان ضرایب آن صفر باشد: (۳۸)

$$\det(A_{mn}-a\delta_{nm})=0$$

با فرض این‌که پایه $\{|\varphi n\rangle\}$ شامل N جمله باشد، می‌توان آن را به شکل زیر بازنویسی کرد(۳۹):

$$\begin{vmatrix} A_{11}-a & A_{12} & A_{13} & \cdots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22}-a & A_{23} & \cdots & A_{2N} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33}-a & \cdots & A_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & A_{N3} & \cdots & A_{NN}-a \end{vmatrix} = 0$$

معادله‌ی بالا به معادله‌ی ویژه یا معادله‌ی مشخصه معروف است که یک معادله‌ی مرتبه‌ی-N ام بر حسب a می‌باشد و جواب‌های آن ویژه مقادیر a1 ، a2، ...an را نتیجه می‌دهد. با به دست آوردن ویژه مقادیر عملگر $\hat{A}$ می‌توان ویژه توابع مربوط به هر ویژه مقدار را تعیین کرد.

نتیجه‌گیری

برای کمّی کردن مکانیک کوانتومی به فضایی با خصوصیات فضای هیلبرت نیاز است. طبق نمادگذاری دیراک در این فضا حالات ذرات توسط کت‌ها، براها و برا-کت‌ها توصیف می‌شود و اندازه‌گیری‌هایی که روی سیستم انجام می‌گیرد را تحت عنوان عملگر می‌شناسند. در حالت کلی دو نوع فرمول‌بندی برای حل مسائل مکانیک کوانتومی وجود دارد، یکی فرمول‌بندی در پایه‌های گسسته و دیگری فرمول‌بندی در پایه‌های پیوسته است.

مشاهده شد که هر کت به صورت یک ماتریس ستونی و هر برا به شکل یک ماتریس سطری نمایش داده می‌شود. در نمایش ماتریسی، عملگرها به شکل یک ماتریس مربعی ظاهر می‌شوند و در نتیجه‌ی آن معادله‌ی ویژه مقداری به حل یک دترمینان تبدیل می‌شود.

فهرست

منابع

۱.نورالدین زتیلی، مکانیک کوانتومی- اصول و کاربردها ترجمه محمد صبائیان، لاله موسوی، چاپ اول، شیراز، آوند اندیشه، جلد اول (۱۳۸۷).
۲.استفان گاسیوروویچ، فیزیک کوانتومی، ترجمه محمدرضا مطلوب، جمیل آریا، ویرایش دوم، جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم (۱۳۷۹).

http://edu.nano.ir

قسمت ششم: ابزار ریاضی و اصول موضوعه‌ی مکانیک کوانتومی

در مقاله‌ی قبل، پرکاربردترین ابزار ریاضی مکانیک کوانتومی یعنی نمادگذاری دیراک، معرفی شد. به علاوه، چگونگی نمایش حالات سیستم و اندازه‌گیری‌های اعمال شده روی آن، در این نمادگذاری نشان داده شد. هم‌چنین، نمایش ماتریسی براها و کت‌ها در پایه‌های گسسته معرفی شد. در این مقاله، نمایش ماتریسیِ فضای پیوسته شرح داده می‌شود و سپس مکانیک موجی و مکانیک ماتریسی معرفی می‌گردد .پس از آن اصول موضوعه‌ی مکانیک کوانتومی مورد بررسی قرار گرفته و معادله‌ی شرودینگر معرفی می‌شود. سپس مفهوم اندازه‌گیری، که از اصول جدانشدنی مکانیک کوانتومی است، مطرح و در نهایت نیز مرز بین مکانیک کوانتومی و مکانیک کلاسیک تعیین می‌گردد.

۱- نمایش ماتریسی در پایه‌های پیوسته

در مقاله‌ی قبل کت‌ها، براها و عملگرها در یک پایه ی گسسته، با ماتریس‌های گسسته نمایش داده شد. در این‌جا نشان داده می‌شود که نمایش این کمیت‌ها در یک پایه ی پیوسته، با استفاده از ماتریس‌های پیوسته انجام می‌گیرد.

شرط تعامد- بهنجارشِ کت‌های پایه‌ی مربوط به پایه ی پیوسته $|\chi_k\rangle$، با تابع دلتای پیوسته‌ی دیراک بیان می‌شود: (۱)

$$\langle \chi_k | \chi_{k'} \rangle = \delta(k'-k)$$

در رابطه‌ی فوق k یک پارامتر پیوسته و $\delta(k'-k)$ تابع دلتای دیراک است (همانطور که در مقاله قبل گفته شد، در پایه گسسته شرط تعامد-بهنجارشِ کت های پایه به صورت است که دلتای کرونیکر است) به همین ترتیب شرط تمامیت این پایه‌ی پیوسته، با انتگرال‌گیری روی متغیرهای پیوسته داده می‌شود (۲):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dk |\chi_k\rangle \langle \chi_k| = \hat{I}$$

که در آن $\hat{I}$ عملگر واحد است (با توجه به مقاله قبل شرط تمامیت روی پایه گسسته به صورت زیر است)

هر بردار حالت $|\Psi\rangle$ را می‌توان بر حسب مجموعه‌ی کامل کت‌های پایه $|\chi_k\rangle$ بسط داد (۳):

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dk |\chi_k\rangle \langle \chi_k|\right)|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dk\, b(k) |\chi_k\rangle$$

b(k) برابر است با $\langle \chi_k|\Psi\rangle$ و بیانگر تصویر $|\Psi\rangle$ روی $|\chi_k\rangle$ می‌باشد.

با توجه به آنچه که در مقاله‌ی قبل گفته شد، نمایش ماتریسی کت‌ها، براها و عملگرها در پایه‌های گسسته را به راحتی می‌توان برای پایه‌های پیوسته تعمیم داد. برای نمونه، «کت» $|\Psi\rangle$ با یک ماتریس ستونی نمایش داده می‌شود؛ این ماتریس از سطرها b(k) های پیوسته و نامتناهی تشکیل می‌شود(٤):

$$|\psi\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} \vdots \\ \langle \chi_k|\psi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix}$$

به همین ترتیب «برا» نیز با یک ماتریس سطری شامل عناصر نامتناهی و پیوسته، نشان داده می‌شود (۵):

$$\langle \psi| \rightarrow \begin{pmatrix} \cdots & \langle \psi|\chi_k\rangle & \cdots \end{pmatrix}$$

عملگرها نیز با ماتریس‌های مربعی که از بی‌نهایت سطر و ستون تشکیل شده‌اند، تعریف می‌شوند: (٦)

$$\hat{A} \rightarrow \begin{pmatrix} \ddots & \vdots & \iddots \\ \cdots & A(k,k') & \cdots \\ \iddots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

۲- مکانیک ماتریسی و مکانیک موجی

نظریه‌ی مکانیک کوانتومی اساساً با حل یک معادله‌ی ویژه مقداری سروکار دارد (۷):

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

این معادله، معادله‌ی شرودینگر نامیده می‌شود. معادله ی شرودینگر یک معادله‌ی کلی است و به دستگاه مختصات و یا نمایش خاصی تعلق ندارد. مکانیک ماتریسی را هایزنبرگ و مکانیک موجی را شرودینگر ارائه داد و با توجه به ساده شدن مسئله یکی از این دو رهیافت انتخاب می شود .

از نظر تاریخی، ابتدا هایزنبرگ فرمول بندی ماتریسی مکانیک کوانتومی را ارائه کرد و اندکی پس از آن، شرودینگر نظریه‌ی موجی خود را معرفی نمود. این دو فرمول‌بندی علاوه بر ظاهر متفاوتی که دارند، معادل یکدیگرند و در نهایت به نتیجه‌ی واحدی یعنی طیف انرژی و حالت‌های سیستم‌های کوانتومی یکسان، منجر می‌شوند.

۲-۱- مکانیک ماتریسی

از نمایش مکانیک کوانتومی در پایه‌ی گسسته $\{|\varphi_n\rangle\}$ یک معادله‌ی ویژه مقداری ماتریسی حاصل می شود که در زیر نشان داده شده است(۸)

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & \cdots & H_{2N} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & \cdots & H_{3N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & H_{N3} & \cdots & H_{NN}-E \end{vmatrix} = 0$$

که یک معادله‌ی مرتبه ی N ام برحسب E است و جواب‌های آن طیف انرژی سیستم را به دست می‌دهد: E1، E2، E3و... EN.

با دانستن مجموعه‌ی ویژه مقادیر انرژی به سادگی می‌توان مجموعه ویژه بردارهای مربوطه را تعیین کرد: $|\varphi1\rangle$ ، $|\varphi2\rangle$ ، $|\varphi3\rangle$،...، $|\varphi n\rangle$ این دستورالعمل که توسط هایزنبرگ ارائه شد، فقط در مورد کمیت‌های ماتریسی مانند ترازهای انرژی در اتم‌ها، موقعیت، تکانه خطی، تکانه زاویه‌ای و ... کاربرد دارد. این فرمول‌بندی مکانیک کوانتومی به عنوان مکانیک ماتریسی شناخته می‌شود.

۲-۲- مکانیک موجی

نمایش فرمول‌بندی مکانیک کوانتومی در یک پایه‌ی پیوسته به شکل یک معادله‌ی ویژه مقداری دیفرانسیلی می باشد.

معادله‌ی شرودینگر در فضای مکان، به صورت زیر است(۹)

$$\langle \vec{r}|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle \vec{r}|\psi\rangle$$

هامیلتونی در نمایش موقعیت با (۱۰) :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})$$

داده می‌شود که جمله اول انرژی جنبشی سیستم و دومی انرژی پتانسیل آن می باشد. به این ترتیب معادله شرودینگر در پایه‌های پیوسته به فرم زیر نوشته می‌شود (۱۱):

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \psi(\vec{r})$$

تابع موج سیستم است. جواب‌های این معادله، طیف انرژی سیستم و نیز تابع موج آن را مشخص می کنند. این فرمول‌بندی مکانیک کوانتومی در نمایش موقعیت، که توسط شرودینگر ارائه شده است، به عنوان مکانیک موجی شناخته می‌شود.

۳- اصول موضوعه اساسی مکانیک کوانتومی

اصول موضوعه‌ی مکانیک کوانتومی به عنوان کم ترین فرضیاتی تلقی می‌شوند که برای توسعه‌ی این شاخه از فیزیک، مورد نیاز است. هیچ یک از این اصول ، قابل اثبات نیستند و صرفاً از آزمایش‌ها نتیجه شده‌اند.

مطابق با مکانیک کلاسیک، حالت یک ذره در هر زمان t، با دو متغیر دینامیکی مشخص می شود: موقعیت R(t) و تکانه P(t) هر کمیت فیزیکی دیگر مربوط به این سیستم را می توان بر حسب این دو متغیر دینامیکی محاسبه کرد. به علاوه با دانستن این متغیرها در یک زمان معین، می‌توان با استفاده از معادلات هامیلتون(۱۲) :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \qquad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x}$$

مقادیر این متغیرها را در هر زمان دیگر 't پیش بینی کرد. قرینه مکانیک کوانتومی این مفاهیم، همان اصول موضوعه هستند که درک مفاهیم زیر را ممکن می‌سازند:

چگونه یک حالت کوانتومی در یک زمان t به صورت ریاضی توصیف می‌شود؟ چگونه می‌توان کمیت های

http://edu.nano.ir

فیزیکی مختلف را از این حالت کوانتومی به دست آورد؟ با دانستن حالت سیستم در یک زمان t چگونه می‌توان حالت سیستم را در هر زمان دیگر 't یافت؟

چگونه می‌توان تحول زمانی سیستم را توصیف کرد؟

۳-۱- اصل موضوعه ۱: حالت یک سیستم

حالت هر سیستم فیزیکی در هر زمان t با یک بردار حالت در فضای هیلبرت $\mathcal{H}$ مشخص می‌شود؛ $|\Psi(t)>$ شامل همه اطلاعات لازم در مورد سیستم است و هر برهم نهی از بردارهای حالت نیز یک بردار حالت است .

۳-۲- اصل موضوعه ۲: مشاهده پذیرها و عملگرها

به هر کمیت قابل اندازه‌گیری A، که یک مشاهده‌پذیر یا متغیر دینامیکی نامیده می شود، یک عملگر هرمیتی $\hat{A}$ خطی نسبت داده می‌شود که ویژه بردارهای آن تشکیل یک پایه کامل می‌دهند.

۳-۳- اصل موضوعه ۳: اندازه‌گیری‌ها و ویژه مقدارهای عملگرها

اندازه‌گیری یک مشاهده‌پذیر A را می‌توان با اعمال $\hat{A}$ بر بردار $|\Psi(t)>$ حالت نمایش داد.

تنها نتیجه‌ی ممکنِ این اندازه گیری، یکی از ویژه مقدارهای a_n عملگر $\hat{A}$ است. اگر نتیجه‌ی اندازه گیری $\hat{A}$ روی حالت $|\Psi(t)>$ عبارت باشد از a_n، آن‌گاه حالت سیستم درست بعد از اندازه‌گیری با رابطه‌ی زیر داده می‌شود (۱۳)

$$|\psi\rangle_{after} = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi(t)\rangle$$

۳-۴- اصل موضوعه ٤: نتیجه‌ی احتمالی اندازه‌گیری‌ها

۳-٤-۱ طیف‌های گسسته

وقتی مشاهده‌پذیر A یک سیستم روی بردار حالت $|\Psi>$ اندازه‌گیری می شود، احتمال به دست آوردن یکی از ویژه مقدارهای a_n متناظر با عملگر با رابطه‌ی زیر داده می شود:

(١٤)

$$P_n(a_n) = \frac{|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

که در آن، $|\Psi_n>$ ویژه حالت $\hat{A}$ با ویژه مقدار a_n است.

اگر سیستم قبلاً در یک ویژه حالت از باشد، اندازه‌گیری $\hat{A}$ به طور قطعی،به ویژه مقدار a_n منجر می‌شود: (۱۵)

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$$

۳-٤-۲- طیف‌های پیوسته

رابطه‌ی (١٤) برای طیف‌های گسسته معتبر است، می توان برای یافتن چگالی احتمال در فضای پیوسته، بسط داد. اندازه‌گیری $\hat{A}$ برای سیستمی که ابتدا در حالت $|\Psi>$ بوده است، مقداری بین a و a+da به دست می‌دهد(١٦):

$$\rho(a) = \frac{dP(a)}{da} = \frac{|\psi(a)|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{|\psi(a)|^2}{\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(a')|^2 da'}$$

P(a) احتمال این است که حالت سیستم، پس از اندازه‌گیری مشاهده‌پذیر A ، یکی از ویژه حالات عملگر باشد. به عنوان مثال، چگالی احتمال یافتن ذره در بازه x و x+dx به شکل زیر محاسبه می‌شود (۱۷):

$$\rho(x) = \frac{dP(x)}{dx} = \frac{|\psi(x)|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

۳-٤-۵- اصل موضوعه ۵: تحول زمانی یک سیستم

تحول زمانی بردار حالت $|\Psi(t)>$ یک سیستم، با معادله شرودینگر وابسته به زمان توصیف می‌شود (۱۸):

$$i\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|\psi(t)\rangle$$

همانطور که قبلاً هم اشاره شد، در رابطه‌ی بالا $\hat{H}$ عملگر هامیلتونی مربوط به انرژی کل سیستم می‌باشد (۱۹):

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$$

جمله اول انرژی جنبشی و دومی انرژی پتانسیل مربوط به سیستم است معادله شرودینگر وابسته به زمان، به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + \hat{V}(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) \quad (۲۰)$$

معادله‌ی مستقل از زمان شرودینگر نیز به شکل زیر می‌باشد:

$$\left|\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}\right|\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (۲۱)$$

http://edu.nano.ir

٤-اندازه‌گیری در مکانیک کوانتومی

نظریه‌ی مکانیک کوانتومی از نتایج اندازه‌گیری می‌گوید، این نظریه درباره‌ی آن‌چه که در دنیای فیزیکی خارج از حیطه‌ی اندازه‌گیری رخ می‌دهد، حرفی برای گفتن ندارد. در فیزیک کلاسیک اندازه‌گیری روی یک سیستم را می توان بدون مختل کردن آن، انجام داد. در حالی‌که در مکانیک کوانتومی فرآیند اندازه‌گیری، سیستم را مختل می‌کند. در واقع هنگام اندازه‌گیری روی سیستم‌های کلاسیکی نیز اختلال رخ می‌دهد اما این اختلال به قدری کوچک است که به راحتی می‌توان از آن چشم‌پوشی کرد. اما در سیستم‌های اتمی و زیراتمی، عمل اندازه‌گیری اغتشاشاتی غیرقابل چشم‌پوشی ایجاد می‌کند.

مثال (فرض کنید آزمایشی با هدف اندازه‌گیری موقعیت الکترونی در اتم هیدروژن، طراحی شده باشد. برای این کار لازم است که الکترون با تابش الکترومغناطیسی)فوتون ها) بمباران شود. اگر بخواهیم موقعیت الکترون را بطور دقیق مشخص گردد، طول موج تابش باید به حد کافی کوتاه باشد. چون مدار الکترونی از مرتبه‌ی 10^{-10}m است، باید از تابشی استفاده شود که طول موج آن کم‌تر از 10^{-10}m باشد. به این ترتیب، برای بمباران الکترون به فوتون‌هایی با انرژی بیش‌تر از

$$h\upsilon = h\frac{c}{\lambda} = h\frac{3\times10^{8}}{10^{-10}} \propto 10^{4}eV \qquad (۲۲)$$

نیاز است. وقتی چنین فوتون‌هایی به الکترون برخورد می‌کنند، نه تنها الکترون را مختل می‌نمایند بلکه آن را به طور کامل از مدارش خارج می‌کنند. از آن جایی که انرژی یونش اتم هیدروژن در حدود ۱۳.۵eV است، صِرف عمل اندازه‌گیریِ موقعیت الکترون، آن را بطور قابل ملاحظه ای مختل می‌نماید.

عمل اندازه‌گیری بطور کلی حالت سیستم را تغییر می‌دهد. از لحاظ نظری، هر وسیله‌ی اندازه‌گیری، با یک عملگر نشان داده می‌شود، به گونه‌ای که پس از اندازه‌گیری، سیستم در یکی از ویژ حالت‌های عملگر قرار خواهد گرفت. حالت یک سیستم را قبل از اندازه‌گیری مشاهده‌پذیر A، می‌توان به شکل زیر نمایش داد (۲۳):

$$|\psi\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n|\psi_n\rangle$$

مطابق با اصل موضوعه‌ی چهارم، عمل اندازه‌گیری A حالت سیستم را از $|\Psi>$ به یکی از ویژه حالت های $|\Psi_n>$ عملگر $\hat{A}$ خواهد بُرد و نتیجه‌ی حاصل، ویژه مقدار a_n خواهد بود. تنها استثنا برای این قاعده هنگامی است که سیستم قبلاً در یکی از ویژ حالت‌های مشاهده‌پذیر حین اندازه‌گیری بوده باشد.

برای نمونه، اگر سیستم در ویژه حالت $|\Psi n>$ باشد، یک اندازه‌گیری از مشاهده‌پذیر A، بطور قطعی (با احتمالی برابر ۱) مقدار αn را، بدون تغییر در حالت $|\Psi n>$، بدست می‌دهد. پیش از اندازه‌گیری، به یقین نمی‌توان تغییری که در حالت سیستم اتفاق می‌افتد، را تعیین کرد. به عبارت دیگر، نمی‌توان گفت که پس از اعمال اندازه‌گیری، حالت سیستم در کدام‌یک از ویژه حالات مختلف $|\Psi n>$ قرار می‌گیرد و تنها از یک نتیجه‌ی احتمالی می‌توان سخن گفت. همانگونه که اشاره شد، طبق اصل موضوعه‌ی چهارم، احتمال یافتن سیستم در یکی از ویژه حالات عملگر اندازه‌گیری مورد نظر، با رابطه‌ی زیر داده می‌شود (۲٤):

$$P_n(a_n) = \frac{|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

در نهایت می‌توان گفت مکانیک کوانتومی در مواردی که اندازه‌گیری‌ها با حالات سیستم تداخل می‌کنند، کار می‌کند. از دیدگاه مکانیک کوانتومی، نمی‌توان اثراتی که تجهیزات اندازه‌گیری روی حالت سیستم‌ها برجای می گذارند، را نادیده گرفت. بطور کلی، اندازه گیری های مشخص نمی‌توانند بدون ایجاد اغتشاش اساسی روی سایر خصوصیات سیستم کوانتومی، انجام شوند؛ در حقیقت، این اثراتِ تداخل ابزار اندازه‌گیری با سیستم است که جوهره ی مکانیک کوانتومی را تشکیل می‌دهد.

http://edu.nano.ir

۵- مکانیک کوانتومی و مکانیک کلاسیک

در مباحث اولیه‌ی مکانیک کوانتومی، مشاهدات تجربی که تأییدی بر نقص فیزیک کلاسیک بودند، مطرح شد؛ اما این نکته را باید در نظر داشت که فیزیک کلاسیک در قلمرو دنیای ماکروسکوپی به خوبی کار می‌کند. با توجه به این ادعا که نظریه مکانیک کوانتومی کلی‌تر از فیزیک کلاسیک در نظر گرفته می‌شود، باید بتواند نه تنها در مقیاس میکروسکوپی، بلکه در حد کلاسیک نیز نتایج دقیقی به دست بدهد.

سوالی که مطرح می شود این است که چگونه می توان تصمیم گرفت که برای توصیف حرکت یک سیستم معین، چه موقع باید از مکانیک کوانتومی و چه موقع از مکانیک کلاسیک استفاده کرد؟ به عبارت دیگر، چگونه می‌توان پی برد چه موقع توصیف کلاسیکی کافیست و چه موقع باید از توصیف کوانتومی استفاده شود؟

پاسخ این پرسش، از مقایسه اندازه‌ی کمیت‌هایی از سیستم که بُعد کنش (بعدی که اندازه گیری روی آن انجام می شود) دارند، با ثابت پلانک، بدست می‌آید. می‌توان گفت که اگر متغیر دینامیکی یک سیستم که بُعد کنش دارد، در مقایسه با h خیلی بزرگ‌تر باشد، این سیستم را می‌توان بطور دقیق با فیزیک کلاسیک توصیف کرد. در غیر اینصورت، استفاده از توصیف کوانتومی اجتناب‌ناپذیر است. باید به یاد داشت که برای سیستم‌های میکروسکوپی، اندازه‌ی متغیرهای کنش از مرتبه‌ی $\hbar$است. به عنوان مثال، اندازه حرکت زاویه ای اتم هیدروژن $L=n\hbar$ است، که در آن n متناهی می‌باشد.

روش معادل دیگر، برای یافتن حد کلاسیکی، استفاده از طول است. با توجه به طول موج دوبروی $\lambda=h/p$، ذرات حوزه‌ی کلاسیکی را می‌توان با حد $\lambda\to 0$ مشخص کرد. این بدان معناست که سیستمی را که طول موج دوبروی آن در مقایسه با اندازه‌اش کوچک باشد، می‌توان بطور دقیق با فیزیک کلاسیک توصیف کرد. بطور خلاصه حد کلاسیکی را می‌توان با حد $h\to 0$، یا معادل آن $\lambda\to 0$، توصیف کرد.

در این حدود، پیش‌بینی‌های مکانیک کوانتومی باید شبیه پیش‌بینی‌های فیزیک کلاسیک باشد:

مکانیک کلاسیک ← مکانیک کوانتومی $\lim$ وقتی $h\to 0$

مکانیک کلاسیک ← مکانیک کوانتومی $\lim$ وقتی $h\to 0$

از این رو، مکانیک کلاسیک را می‌توان به عنوان حد «طول موجِ کوتاه» مکانیک کوانتومی در نظر گرفت و به این ترتیب، مکانیک کوانتومی، مکانیک کلاسیک را به عنوان یک حالت حدی در بر دارد.

در نتیجه در حد $h\to 0$یا $\lambda\to 0$، کمیت‌های دینامیکی کوانتومی باید تناظر یک به یکی با قرینه‌های کلاسیک شان داشته باشند و این، اساس اصل تطابق است.

چگونه می توان در حد کلاسیک، طبیعت احتمالی مکانیک کوانتومی را با قطعیت فیزیک کلاسیک سازگار کرد؟

هنگامی‌که $h\to 0$ می‌توان افت‌وخیزهای کوانتومی را ناچیز شمرد، به این دلیل که اصل عدم قطعیت هایزنبرگ در حد $h\to 0$، صورتِ قطعیت به خود می‌گیرد و به این ترتیب افت‌وخیزهای موقعیت و اندازه (Δx) حرکت (Δp) صفر خواهد شد.

در نتیجه، برای مواردی که متغیرهای کنش سیستم در مقایسه با hخیلی بزرگ هستند (یا بطور معادل، وقتی ابعاد سیستم در مقایسه با طول موج دوبروی، بزرگ‌تر باشد)، مکانیک کوانتومی همان نتایج مکانیک کلاسیک را می‌دهد.

فهرست

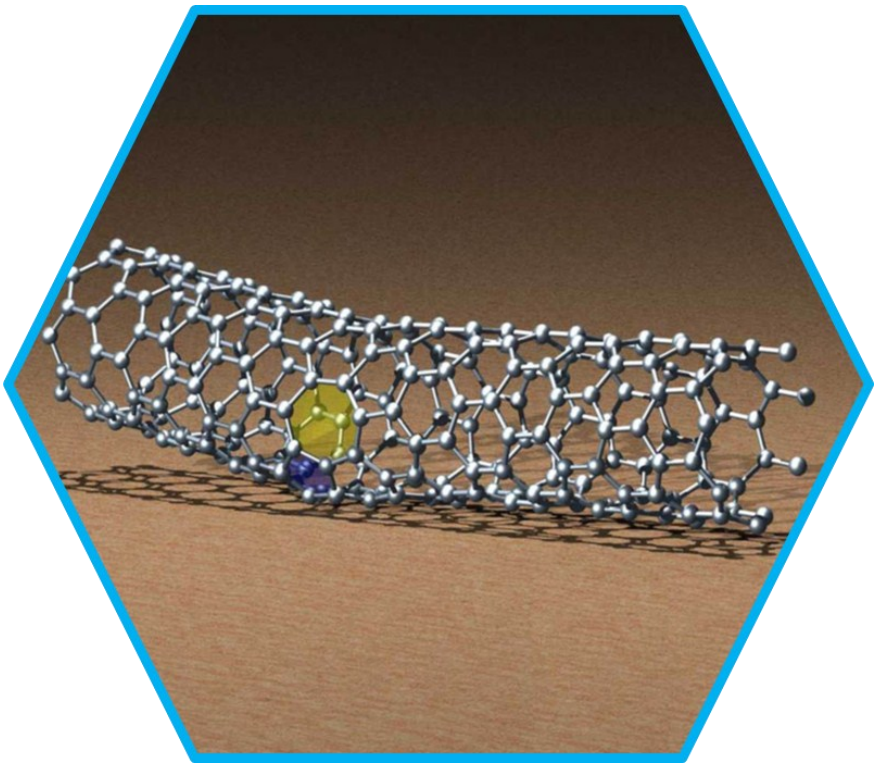
منابع

۱.نورالدین زتیلی، مکانیک کوانتومی- اصول و کاربردها ترجمه محمد صبائیان، لاله موسوی، چاپ اول، شیراز، آوند اندیشه، جلد اول (۱۳۸۷).
۲.استفان گاسیوروویچ، فیزیک کوانتومی، ترجمه محمدرضا مطلوب، جمیل آریا، ویرایش دوم، جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم (۱۳۷۹).

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۲

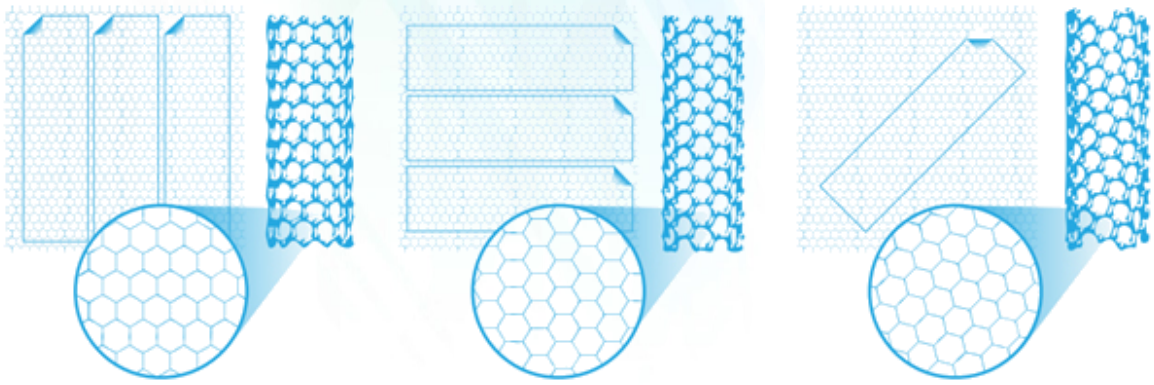
فصل دوم

نانو ساختارها

نانوساختارهای کربنی

۱ نانوساختارهای کربنی

۱ قسمت اول: شیمی ترکیبات کربن ۵۷
۲ قسمت دوم: معرفی انواع صورت‌های کربن (۱) ۶۳
۳ قسمت سوم: معرفی انواع صورت‌های کربن (۲) ۶۹
۴ قسمت چهارم: گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی (۱) ۷۳
۵ قسمت پنجم: گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی (۲) ۷۹
۶ قسمت ششم: معرفی نانوالیاف کربنی ۸۵



قسمت اول: شیمی ترکیبات کربن

ترکیبات کربنی (ترکیبات آلی (گستردگی زیادی داشته و از اهمیت بسزایی برخوردارند. ترکیبات آلی در دو گروه آلیفاتیک و آروماتیک قرار می گیرند. این ترکیبات می توانند زنجیره ای، حلقوی و یا دربرگیرنده ساختارهای سه بعدی باشند. کربن می تواند هیبرید های متنوع را در این ترکیبات دارا باشد. خصوصیات متنوع (نانو) ساختارهای کربنی مستقیما با هیبرید اتم های کربن مرتبط است. به جز کربن و هیدروژن، اتم هایی همچون اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، هالوژن ها و ... نیز در ساختار ترکیبات آلی مشارکت می کنند. گروه های عاملی بخش هایی از مولکول آلی با آرایش اتمی مشخص اند که ویژگی ها و واکنش پذیری ترکیب را رقم می زنند

۱–مقدمه

کربن (C) را می توان یک عنصر استثنائی در جدول تناوبی دانست. شیمی گسترده ترکیبات کربنی تا به آن حد است که یکی از گرایش های رشته شیمی با عنوان شیمی آلی (Organic Chemistry)به طور کامل به بررسی ترکیبات این عنصر از جدول تناوبی می پردازد. پیوند کوالانسی هر اتم کربن با انواع دیگر اتم ها یا اتم های کربن دیگر، ساختارهای نامحدود و بسیار متنوع را ایجاد می نماید. از جهت دیگر بسیاری از ترکیباتی که در طبیعت طی روش های طبیعی سنتز ساخته می شوند نیز از خانواده ترکیبات آلی (کربنی) اند. گستره وسیعی از ترکیبات شامل ترکیبات متنوع نفتی تا مواد دارویی و بسپارهای آلی(Polymers) زیر مجموعه ترکیبات کربن قرار می گیرند. در نانوفناوری نیز، ترکیبات کربنی دسته مهم و مشخصی را به خود اختصاص می دهند که با عنوان نانوساختارهای کربنی(Carbon Nanostructures) خوانده می شوند. نانوساختارهای کربنی خصوصیات فیزیکی-شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می دهند و نقش گسترده ای در زمینه فناوری های نوین و پیشرفته دارند. مطالعه شیمی پایه ترکیبات کربنی (شیمی آلی) می تواند راهگشای درک بسیاری از خصوصیات نانوساختارهای کربنی و همچنین اصلاح(Modification) ساختاری آنان باشد.

دو ایزوتوپ (Isotope) عمده کربن شامل C۱۲و C۱۳ می باشد که به صورت طبیعی وجود ندارد. C۱٤ ناپایدار است و جزء ترکیبات رادیواکتیو محسوب می شود.C۱۳ در مقایسه با C۱۲ فراوانی بسیار کمتری دارد اما یک هسته فعال در طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته (Nuclear Magnetic Resonance-NMR) محسوب می شود.

CNMR ۱۳ یک تکنیک بسیار خوب و دقیق در بررسی ساختار مولکولی است.

۲– هیبریدهای اتم کربن و پیوند کوالانسی

تشکیل ترکیبات آلی بر پایه پیوندهای کوالانسی(Covalent Bonding)

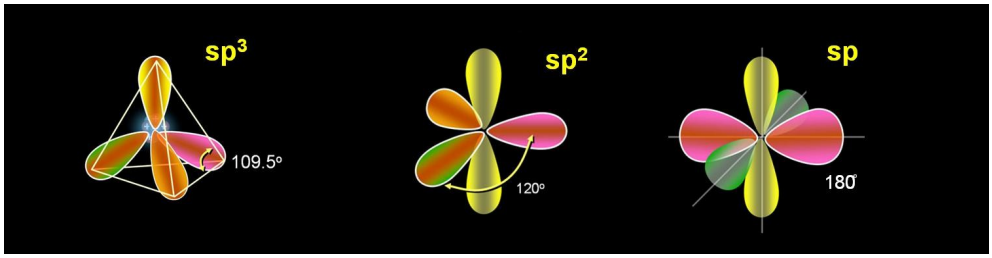
است. مدل اوربیتال های هیبریدی، یک الگوی توصیفی از تشکیل پیوندهای کوالانسی بین اتم هاست .در این مدل اوربیتال های هر اتم (که دربرگیرنده الکترون های پیوندی است) با یکدیگر ترکیب شده و اوربیتال های هیبریدی را تولید می کند .اوربیتال های هیبریدی ایجاد شده، دارای ساختار و انرژی مشابه بوده و در تشکیل پیوند با اتم های دیگر مشارکت می کنند. این پیوند با نام پیوند سیگما (σ) شناخته می شود. برای مثال در تشکیل مولکول متان (CH_4) سه اوربیتال p و یک اوربیتال s از اتم کربن وارد واکنش می

* محسن سروری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

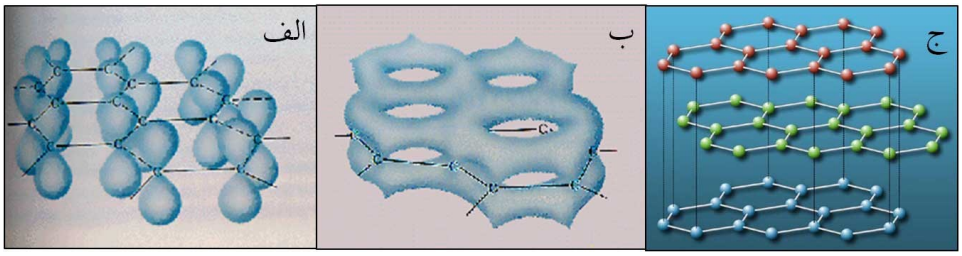
http://edu.nano.ir

شود. از آنجا که هر چهار پیوند کربن–هیدروژن در متان کمابیش مشابهند، می توان تصور کرد که ترکیب (هیبرید) این چهار اوربیتال در ساخت مولکول به کار گرفته شده است. به عبارت دیگر به جای سه اوربیتال p و یک s جمعا چهار اوربیتال)، چهار اوربیتال مشابه sp^3 در واکنش شرکت نموده اند. در ترکیبات آلکان (Alkane) پیوندهای یگانه دارای هیبرید sp^3 ، پیوندهای دوگانه در ترکیبات آلکن (Alkene)دارای هیبرید$sp2$ ، و پیوندهای سه گانه در ترکیبات آلکین (Alkyne) هیبرید sp را دارا می باشد. اوربیتال هایی از کربن که در پیوند شرکت نمی کنند به صورت غیر هیبریدی)عمود بر صفحه پیوند) باقی می مانند. شکل ۱ ساختار هیبریدی متفاوت اتم های کربن را نشان می دهد. در ساختار sp^2 ، سه اوربیتال های هیبریدی با زاویه ۱۲۰ درجه در یک صفحه قرار می گیرند که از ترکیب یک اوربیتال اتمی s کربن با دو اوربیتال p آن بدست آمده اند. اوربیتال p هیبرید نشده به صورت عمود بر صفحه سه اوربیتال هیبریدی قرار می گیرد. در ساختارsp ، اوربیتال های اتمی s و p از کربن با یکدیگر ترکیب شده و دو اوربیتال هیبریدی sp می سازند که با زاویه ۱۸۰ درجه نسبت به یکدیگر قرار می گیرند. دو اوربیتال p غیر هیبریدی در صفحاتی عمود بر اوربیتال های هیبریدی واقع می شوند. دو اوربیتال sp هیبریدی در تشکیل پیوند اصلی (سیگما)σ و دو اوربیتال p عمود برهم در تشکیل پیوندهای πدخالت می کنند.

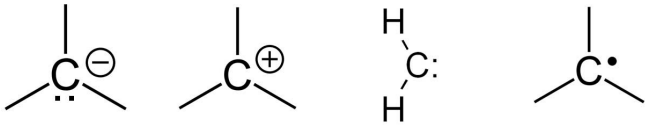
در اصل این هیبرید اتم کربن است که تفاوت های ساختاری و خصوصیات ترکیبات کربنی مختلف را باعث می شود. الماس یک ساختار بلوری کربنی با هیبرید sp^3 می باشد. در مورد گرافن (صفحات گرافیتی) هیبرید کربن، sp^2 می باشد. اوربیتال p باقی مانده (که در هیبرید sp^2 شرکت نمی کند) عمود بر صفحه گرافیتی باقی می ماند و پیوند های π را بین صفحات تشکیل می دهد (شکل۲). استحکام پیوند میان اتم های کربن (پیوندهای سیگما) σ در صفحه گرافیتی در مقایسه با پیوندهای ضعیفتر π در میان صفحات، باعث خصوصیت ورقه ای بودن گرافیت می شود .وجود



شکل ۱– اوربیتال های مولکولی هیبریدی اتم های کربن در آلکان(sp3) ، آلکن (sp2) و آلکین(sp)



شکل ۲ – صفحات گرافیتی، از چپ به راست: اوربیتال هایp عمود بر صفحه، ابر π دربرگیرنده صفحات، شمای پیوندهای π درمیان صفحات



شکل ۳ – حدواسط های کربنی واکنش پذیر

الکترون های π در ساختار گرافیت رسانش الکتریکی بالا را سبب می شود که در ساختار الماس با کربن هیبریدی sp^3 دیده نمی شود. از جهتی الماس به دلیل ساختار بسیار پایدار خود دارای رسانش گرمایی Thermal Conductivity بسیار بالا و از جهتی بالاترین میزان سختی Hardness در میان مواد توده ای Bulk Material است. درمقابل به دلیل فقدان الکترون های π ، رسانش الکتریکی در الماس دیده نمی شود.

شکل ۳ ساختارهای حدواسط (Intermediate) کربن را نشان می دهد. این ترکیبات کربنی پایدار نیستند و از این رو واکنش پذیری بالایی از خود نشان می دهند .بسیاری از واکنش های ترکیبات آلی از مسیر یکی از این حد واسط ها می گذرد (حدواسط در مسیر واکنش تولید و سپس مجددا مصرف می شود). هرچند در شکل ۳ حدواسط های کربنی با ساختار مسطح نشان داده شده اند، برخی از این ترکیبات می توانند ساختارهای دیگر (مثلا هرمی) نیز داشته باشند.

کربوکاتیون Carbocation گونه ای با ساختار هندسی مسطح مثلثی Trigonal Planar است که تنها دارای ٦ الکترون Sixtet می‌باشد. کربوکاتیون به عنوان یک مرکز مثبت عامل واکنش با ترکیبات دارای الکترون (یا بار منفی) است که اصطلاحا ترکیبات هسته دوست Nucleophile نامیده می شوند. برخلاف کربوکاتیون، کربانیون Carbanion هشت الکترونی Octet است و یک مرکز منفی در مسیر واکنش ایجاد میکند که به ترکیبات الکترون دوست Electrophile تمایل دارد.

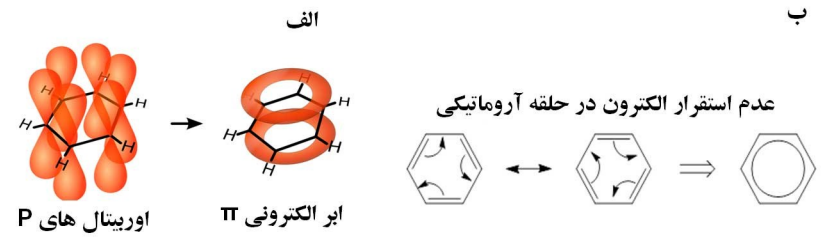
۳- هیدروکربن های آروماتیک و آلیفاتیک

در شیمی آلی، به ترکیباتی که تا درصد بالایی از فرمول مولکولی خود از کربن و هیدروژن ساخته شده اند، ترکیبات هیدروکربنی Hydrocarbons گفته می شود. ترکیبات هیدروکربنی در دو دسته آلیفاتیک Aliphatic و آروماتیک Aromatic قرار می گیرند. ترکیبات آروماتیک ساختاری ویژه دارند؛ در این ترکیبات، پیوند های دوگانه یا پیوند های π به صورت یکی درمیان قرار گرفته اند. از آنجا که ساختار این ترکیبات حلقوی بوده و حالتی مسطح Planar دارند، الکترون های π پای(غیرمستقر) Delocalized می توانند درون مولکول جریان یابند. به بیان دیگر، چنین مولکول هایی دارای یک سامانه جفت شده Conjugate بین اوربیتال های p اتم های کربن هستند (اتم های کربن هیبرید sp^2 داشته و اوربیتال های p عمود بر صفحه مولکولی آزاد بوده و در تشکیل ابر الکترونی π مشارکت می کنند). به دلیل وجود همین جریان غیرمستقر الکترونی است که حلقه های آروماتیک پایداری شیمیایی خاصی را از خود نشان می دهند. باید ذکر کرد که ترکیبات آروماتیک حاوی تعدادی مشخصی از الکترون های π هستند. معروف ترین ترکیب از این دسته مولکول بنزن Benzene با فرمول مولکولی C_6H_6 و با ٦ الکترون π است. ساختار اوربیتالی مولکول بنزن و ابر غیرمستقر الکترون های π در شکل ٤ نشان داده شده است:

ترکیبات آروماتیک معمولا واکنش هایی از نوع جانشینی Substitution و به خصوص واکنش های جانشینی الکتروفیلی Electrophilic Substitution را انجام می دهند. برخلاف واکنش های افزایشی Addition، در واکنش های جانشینی ساختار (و در نتیجه پایداری) آروماتیکی حفظ می شود و تنها گروه های هیدروژن روی حلقه با گروه های دیگر(مثل متیل، نیترو، هالید..) جایگزین می شوند .

دسته دیگر، ترکیبات آلیفاتیک هستند. هرچند این ترکیبات به صورت زنجیره ای Chain یا حلقوی Cyclic وجود دارند و می توانند حاوی پیوند های π غیرمستقر (پیوندهای دوگانه و سه گانه) باشند، گردش الکترون در این ساختارها مشاهده نمی شود. از همین روست که ترکیبات آلیفاتیک پایداری خاص ترکیبات آروماتیک را ندارند و از این رو واکنش های شیمیایی گسترده تری را انجام می دهند. یک درشت مولکول Macromolecule می تواند دارای بخش های متفاوت آلیفاتیک و آروماتیک باشند. برخی از ترکیبات

http://edu.nano.ir



شکل ٤- ساختار اوربیتالی مولکول آروماتیک بنزن، الف) اوربیتال های p عمود بر صفحه مولکولی و ابر π حاصل از جفت شدگی الکترون ها، ب) نمای شماتیک گردش الکترون ها در مولکول بنزن

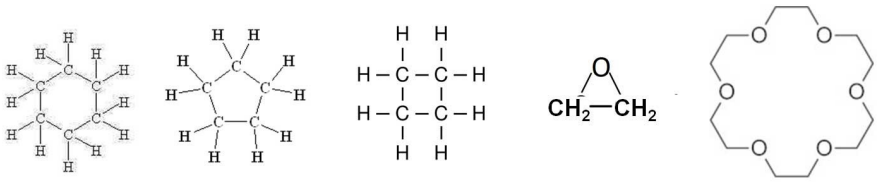
آلیفاتیک حلقوی (که می توانند شامل اتم هایی به غیر از هیدروژن و کربن نیز باشند) در شکل ٥ آورده شده است:

به طور کلی در ترکیبات حلقوی، پایدار ترین حلقه ها شش عضوی هستند (مثل سیکلوهگزان). حلقه های کوچکتر معمولا دارای فشار بوده (Strain) و از این جهت ناپایدارتر می باشند (مثل سیکلوبوتان). این ترکیبات حلقوی مسطح نیستند و در فضا ساختارهای متفاوت سه بعدی به خود می گیرند. معمولا در رسم ساختارها در شیمی آلی اتم های کربن در نقاط شکست خط ها درنظر گرفته می شوند.

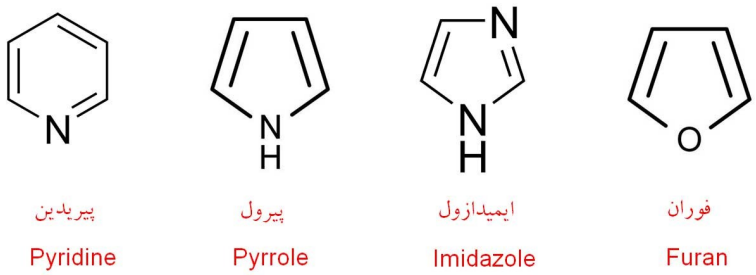
حلقه هایی که لااقل از دو نوع اتم ساخته شده اند (مثل اتر تاجی و اپوکسید) با نام هتروسیکل Heterocylic خوانده می شوند. شکل ٦ تعدادی از معروفترین ترکیبات هتروسیکل آروماتیکHeteroaromatic را نمایش می دهد:

٤- وجود هترواتم ها و گروه های عاملی

هرچند پیکره اصلی ترکیبات هیدروکربنی از کربن و هیدروژن تشکیل شده است، وجود عناصر دیگری همچون هالوژن ها و یا نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و ... (هترواتم ها Heteroatoms) نیز ممکن است. معمولا هترواتم ها خواص الکترونگاتیویتی Electronegativityمتفاوتی در مقایسه با اتم کربن دارند و از این جهت بر خصوصیات مولکول تاثیر به سزایی دارند. معمولا هترواتم ها نسبت به کربن الکترونگاتیویتی بالاتری دارند، از این رو در هنگام پیوند با کربن، ابر الکترونی مشترک را بیشتر به سمت خود کشیده و اندکی بار منفی میگیرند. در مقابل کربن نیز در



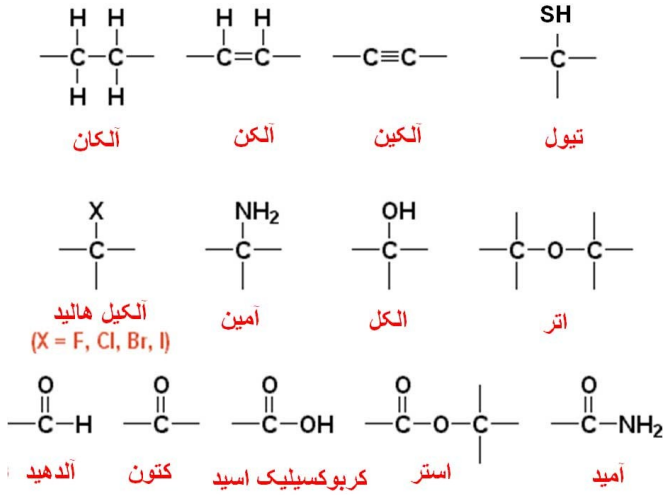
شکل ٥- برخی ترکیبات آلیفاتیک حلقوی



شکل٦- برخی ترکیبات هتروسیکل آروماتیک

http://edu.nano.ir

پیوند با چنین اتم هایی اندکی بار مثبت میگیرد. معمولا هترواتم ها نقش خود را در قالب گروه های عاملی Functional Groups اعمال می کنند. گروه های عاملی اکسیژن دار نظیر هیدروکسیل (-OH) و کربوکسیل (-COOH) به ترتیب خاصیت الکلی و اسیدی به مولکول می بخشند. گروه CO (پیوند دوگانه کربن و اکسیژن) نیز گروه کربونیل خوانده می شود و بسته به آنکه در چه بخشی از مولکول واقع شود، خصوصیات آلدهیدی Aldehyde یا کتونی Ketone را ایجاد می کند. نیتروژن بیشتر در ساختار ترکیبات آمین و آمید شرکت می کند و گوگرد، گاه به صورت گروه عاملی تیول (-SH) حضور دارد. مکان قرارگرفتن هترواتم ها در ساختمان مولکولی نیز حائز اهمیت است. برای مثال اگر اکسیژن در میان زنجیره هیدروکربنی قرار گیرد (C-O-C) ساختار اتر Ether خوانده می شود اما اگر همین اکسیژن از یک طرف به گروه عاملی کربونیل CO متصل باشد(-C-O-(CO)-)، ساختار و خصوصیات به کل متفاوت خواهد بود. نوع اتم های سازنده به همراه هندسه مولکولی نقشی اساسی در قطبیت مولکول آلی خواهد داشت .شمایی از گروه های عاملی مهم در شکل ۸ زیر امده است.



شکل ۷– تعدادی از گروه های عاملی مهم

نتیجه گیری

مطالعه شیمی آلی در شناخت خصوصیات و اصلاح نانوساختارهای کربنی حائز اهمیت است .کربن با اوربیتال های هیبریدی مختلف در ترکیبات متنوع شرکت می کند . اوربیتال های p که در هیبریداسیون شرکت نمی کنند، می توانند در تشکیل پیوندهای π مداخله کنند. جفت شدگی پیوندهای π در ساختارهای حلقوی پایداری خاص آروماتیکی را ایجاد می کند. حضور اتم هایی همچون نیتروژن و اکسیژن (هترواتم ها) در ساختار مولکول آلی، ویژگی های خاص را باعث می شود. وجود پیوندهای دوگانه، سه گانه و یا گروه های عاملی مختلف و همچنین هندسه متنوع اتصال اتم های کربن به یکدیگر منجر به گستردگی و واکنش پذیری ترکیبات آلی می شود.

فهرست

منابع

۱. رابرت تورنتون موریسون، رابرت نیلسون بوید، شیمی آلی، عیسی یاوری، سیداحمد میرشکرایی، علی سیدی اصفهانی، علوم دانشگاهی، جلد اول، دوم، سوم (۱۳۸۸-۱۳۹۰).

2. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, Organic chemistry, Structure and function, 5th edition,USA, W. H. Freeman and Company (2007).

3. T. W. G. Solomons, C. B. Efryhle, Organic chemistry, 10th edition, USA, John Wiley & Sons (2011).

http://edu.nano.ir

۱

۲

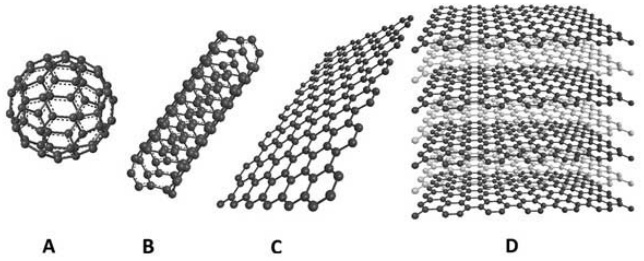
قسمت دوم: معرفی انواع صورت‌های کربن (۱)

در این مختصر، انواع مختلف ساختارهای کربنی معرفی شده اند. ساختارهای بسیار متنوع گرافیت، گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا، فولرن ، نانو الیاف کربنی، نانولوله های کربنی و گرافن از این دسته‌اند. همچنین خصوصیات و ویژگیهای هریک، مورد بررسی قرار گرفته و روشهای تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است .

۱-۱- مقدمه: انواع گونه های کربن

ساختارهای کربنی گستره وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده اند. این گستردگی به دلیل شیمی خاص اتم‌های کربن است. خلاصه‌ای از شیمی اتم کربن در مقاله‌ای تحت همین نام آورده شده است تا آشنایی بیشتری برای مخاطب ایجاد شود.

کربن در انواع میکروسکوپی مختلفی وجود دارد .ترکیباتی همچون گرافیت، الماس، کربن های بی شکل (آمورف)، فولرن (Fullerene)، نانو الیاف کربنی (Carbon Nanofibers, CNFs)، نانولوله های کربنی (Carbon Nanotubes, CNTs)و گرافن (Graphene) از این دسته اند. گرافن جدید ترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می باشد. فولرن به عنوان یک نانوماده ی صفر بعدی(0-D) ، نانولوله های کربنی به عنوان نانوماده ی یک بعدی (1-D) و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی (3-D) درنظر گرفته می‌شوند (شکل۱)در زیر خصوصیات و شاخصه فرم‌های مختلف کربن آورده شده است :



شکل ۱- انواع فرم های کربنی، (Aفولرن)، (Bنانولوله های کربنی)، (Cگرافن)و (D گرافیت).

۱-۲- گرافیت

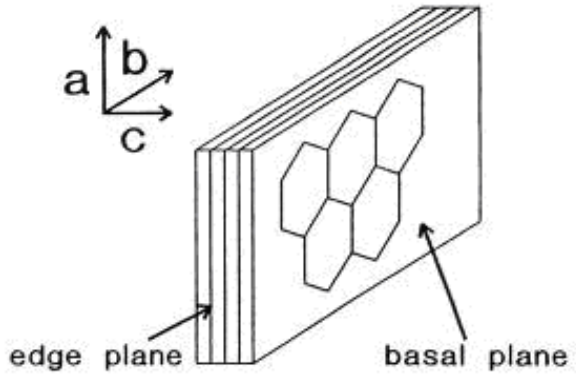
گرافیت از یک ساختار شش وجهی با اتم‌های کربنی که در یک پیکربندی با پیوندهای هیبرید شده sp^2 منظم شده اند، تشکیل شده است[۳]. این ترتیب اتمی منجر به تشکیل صفحات لایه ای یا ورقه یا Sheet های گرافن با فاصله ی ۳.۳۵٤ آنگستروم شده است .پیوند کووالانسی قوی بین اتم‌ها در ورقه گرافن وجود دارد. بر خلاف الماس، نیروهای ضعیف واندروالس بین صفحات لایه ای وجود دارد تا آنها را کنار هم نگه دارد. به دلیل این برهمکنشهای ضعیف است که ورقه های گرافن (یک تک لایه از گرافیت) می توانند در سراسر هر لایه روی هم بلغزند وخصوصیت یک روان کننده خوب را به این ماده می دهد. انواع دیگری از مواد کربنی با هیبرید SP^2 وجود دارند. به عنوان مثال، زمانی که ابعاد صفحه ای ورقه های گرافن کوچک است و فاصله بین آنها بزرگ باشد، این کربن به عنوان غیر متبلور (آمورف) طبقه بندی می شود(به عنوان مثال، پودرها، کربن شیشه ای، و غیره)[٤،۳].

۱-۳- گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا

گرافیت پیرولیتی با نظم بسیار بالا (Highly Oriented Pyrolytic Graphite-HOPG) یک نوع ویژه از کربن است که مشابه با یک فلز تک بلور (Single Crystal) می باشد [۵]. این نوع کربن با در معرض قرار دادن گرافیت پیرولیتی، ماده ای که از تخریب گازهای هیدروکربنی روی یک سطح داغ تشکیل می شود، در فشار و دمای بالا بدست می آید [٤، ٦، ۷] این فرم از یک آرایش لایه ای از صفحات پلی

* فرزانه آقاخانی مهیاری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* مریم توحیدی (نویسنده دوم) – فوق دکتری – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

آروماتیک به هم چسبیده (ورقه های گرافنی) با یک سبک نسبتا شطرنجی که روی هم انباشته شده اند، تشکیل شده است. این ماده Turbostratic است یعنی ورقه های گرافنی جهت گیری زاویه ای اتفاقی نسبت به یکدیگر دارند. فاصله بین این صفحات به طور کلی گستره بین ۳.۳۵ تا ۳.۳۹ آنگستروم است. ترتیب های سازمان یافته از این ورقه های گرافنی، بلور هایی با پارامترهای ابعادی(L ارتفاع انباشته) ، La (عرض صفحه لایه ای) و d (فاصله بین صفحه ای) نامیده می شوند. L اندازه میانگین از میکروکریستالیت گرافنی در طول محور x است که همیشه در صفحه شبکه شش وجهی قرار گرفته است LCA .به طول پیوسته ورقه گرافن انباشته شده در جهت عمود بر L اشاره دارد. این پارامتر ها توسط اندازه گیری های پراش پرتو ایکس(X-ray diffraction) به دست می آیند که معمولا برای پیشگویی بسیاری از خصوصیات مواد کافی هستند. سطح شش وجهی که عمود بر محور C است به عنوان بنیان صفحه(Basal) و (Plane) در نظر گرفته میشود و در مقابل سطح برشی که به موازات محور C است لبه صفحه Edge Plane نامیده می شود(شکل ۲) [٤].

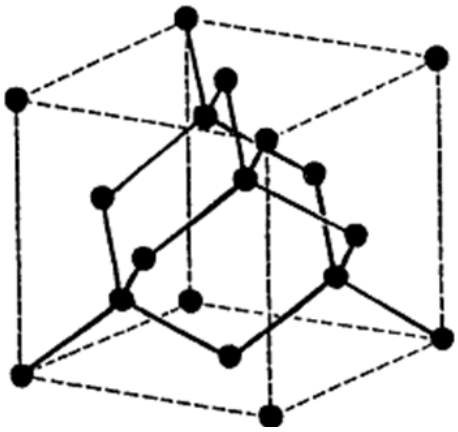


شکل ۲-ساختار HOPG [۳]

تکنیک طیف‌سنجی رامان Raman Spectroscopy ابزار مناسبی برای شناسایی و بررسی خصوصیات میکروساختارهای مواد کربنی است. دلیل این که (HOPG) شبیه یک فلز تک بلور است، آرایش منظم اتمهای کربن در صفحات گرافنی است. در یک صفحه لایه ای، هر اتم کربن به سه اتم دیگر پیوند شده است. فاصله بین اتمهای کربن همسایه ۱.٤۲ است که این مقدار بسیار نزدیک به فاصله پیوندی C-C در بنزن است. علاوه بر نظم بسیار بالا سطح نیز بسیار صاف و با ابعاد نسبتا بالا (میکرومتری) است[۸-۱۰]

۱-٤- الماس

بلور الماس Diamond مکعبی است و اتمهای کربن در یک پیکربندی چهار وجهی با پیوند های هیبریدی sp^3 مرتب شده اند (شکل ۳)[٤]. این پیوند قوی کووالانسی باعث شده تا الماس سخت ترین ماده شناخته شده، محسوب شود. به همین دلیل از جمله کاربرد های مهم تجاری الماس می توان به عنوان سنباده برای سایش و پرداخت فلزات و به عنوان یک پوشش برای ابزارهای برش نام برد. همچنین فیلم‌های آمورف از الماس با مخلوطی از کربن‌های پیوند شده با هیبرید sp^2 و sp^3نیز وجود دارند. مثل Ta-C.

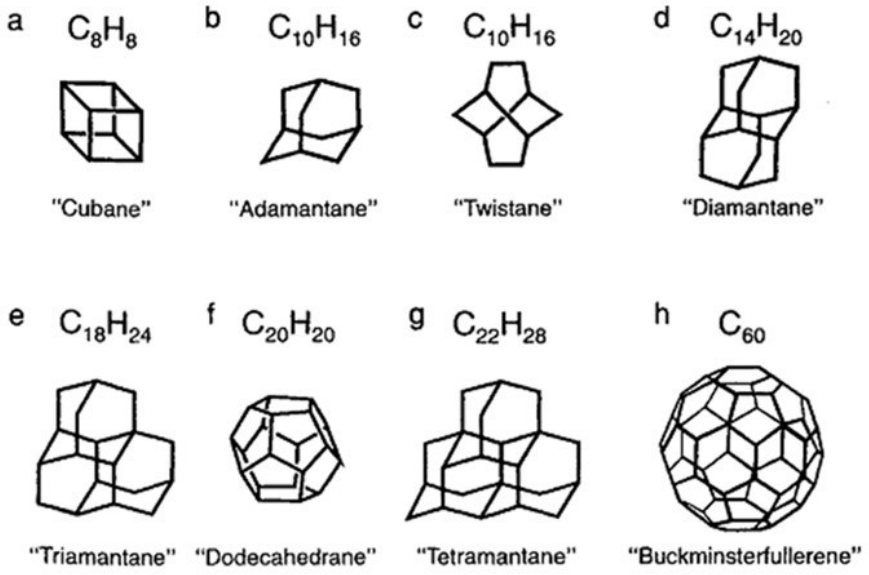


شکل ۳- ساختار الماس ایده آل [۲]

۱-٤-۱- الماس واره

الماس واره Diamondoid اشاره به ساختاری دارد که در یک مفهوم وسیع شبیه الماس است، بدین معنی که ساختاری قوی شامل شبکه های متراکم سه بعدی از پیوند های کووالانسی است و عمدتا از اتمهای ردیف اول و دوم با ظرفیتهای سه یا بیشتر تشکیل شده است [٤,۱۱] . مثال های از این ساختار ها یاقوت کبود و دیگر ساختارهای محکم مشابه الماس با جایگزینی اتمهای دیگر مثل N ، Si، S و غیره می باشند.

http://edu.nano.ir

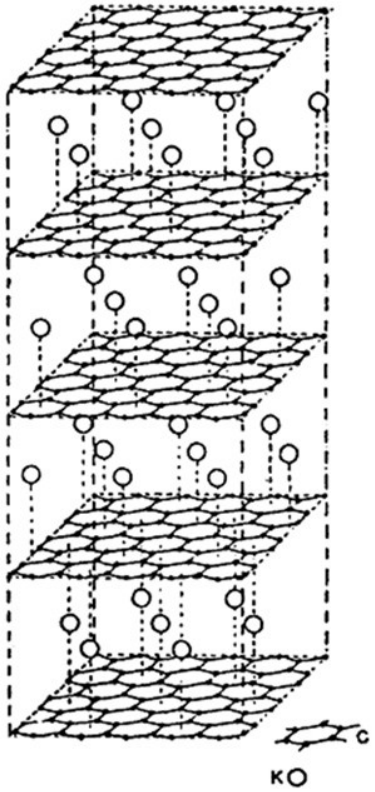


شکل ٤– مثالهایی از هیدروکربنهای قفسی، a) Cuban C8H8، b) admantane C10H16 c) Twistan یک ایزومر از admantane و d) C10H16 diamantine C14H20 که در آن دو قفسه admantane یافت می شود، e) triamantane C18H24 شامل سه قفس admantane و f) dodecahedrane C20H20 و g) مولکول tetramantane C22H28 با چهار قفس admantane و h) مولکول buckminsterfullerene C60

در محتوای شیمی کلاسیک الماس واره اشاره به نوعی از مولکول قفس کربن دارد که به عنوان کوچکترین واحد ساختار قفس یک شبکه کریستال الماس شناخته شده است (شکل ٤).

۱–۵– ترکیبات بین لایه ای گرافیت (Graphite Intercalated)

به دلیل نیروهای بین لایه ای ضعیف واندروالسی مربوط به پیوندهای sp^2 در گرافیت، GICsممکن است بوسیله ی وارد شدن لایه ای از گونه های میهمان بین لایه های گرافیت به عنوان میزبان شکل گیرند (شکل ۵) ۳۱، .[۱۲] شیمی میهمان–میزبان در مقاله شیمی ابرمولکولی به خوبی توضیح داده شده است .گونه های میهمان ممکن است اتمی یا مولکولی باشند، مانند فلز قلیای پتاسیم .در ساختار الماس، پیوندهای بسیار قوی sp^3 و Isotropic اجازه ورود لایه های گونه های میهمان را نمی دهند.



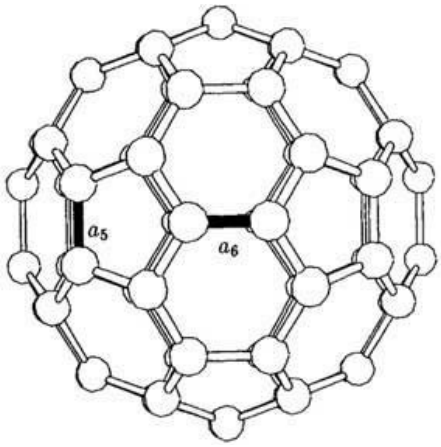
شکل ۵– مدل شماتیک برای ترکیبات بین لایه ای گرافیت [۲]

۱–٦– فولرن

یک فرم مرموز از کربن که به عنوان "Bucky Ball"یا فولرن Fullerene شناخته شده است، وجود دارد که در سال ۱۹۸۵ کشف شده است. [١٤]. Bucky Ball شبیه یک توپ فوتبال است و شامل ٦٠ اتم کربن (C) در یک ساختار کروی است که ۲۰ شش وجهی و ۱۲ پنج وجهی روی سطح منظم شده اند. هر کربن فولرن، دارای هیبرید sp^2 است و با سه اتم دیگر، پیوندهای سیگما تشکیل می دهد (شکل ٦). این کشف منجر به گسترش تحقیقات روی C_{60}

http://edu.nano.ir

و تنوعات این ساختار(مثل نانولوله ها) گردید [۱۵]. این مولکول‌های قفس مانند با فرمول های C60 ، C70و C78 شناخته شده‌اند.



شکل ٦- ملکول C_{60} نشان می دهد باندهای یگانه (a_5) و دوگانه (a_6)

فولرن توسط روشهای متنوعی در آزمایشگاه می تواند سنتز شود که همگی شامل تولید یک بخار یا پلاسمای غنی شده از کربن می باشند. در تمامی روشهای رایج برای سنتز فولرن در ابتدا C60 و C70 تولید می شوند و امروزه این مولکولها در مقادیر گرمی در آزمایشگاه تهیه می شوند و به طور تجاری در دسترس هستند [٤].

۱-۷- نانوالیاف کربنی(Carbon Nano-Fibers-CNFs)

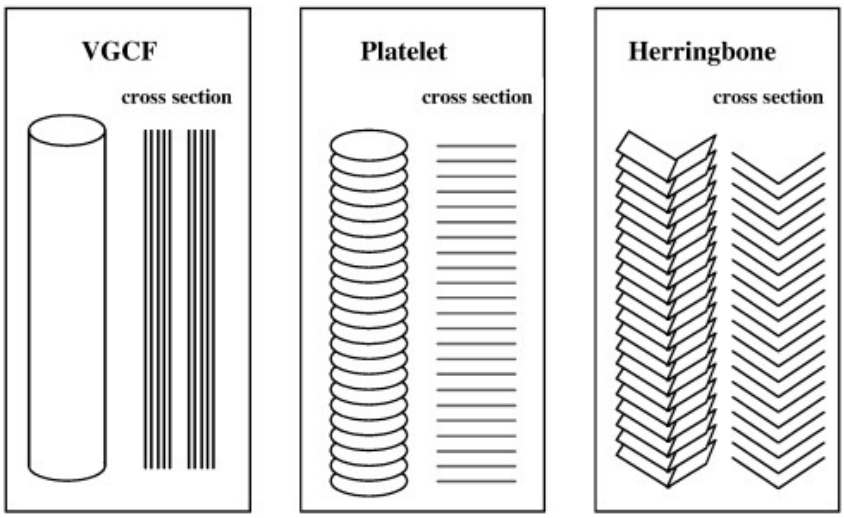
نانوالیاف کربنی، نانوساختارهای استوانه ای با لایه های گرافن می باشند که به صورتهای مخروط انباشته Stacked Cones، فنجان Cups و صفحات Plates بدون هسته توخالی No Hollow Core، اما با سایت های لبه‌ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده اند (شکل ۷).

VGCFs (الیاف کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه،) VGCNFsنانوالیاف کربن رشد یافته از بخار)، از جمله الیاف کربنی کوتاه می باشند که به علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. این مواد به طور گسترده در سیستم های مختلف مانند کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرند که به دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می باشد.

۱-۸- نانولوله های کربنی(Carbon Nanotubes)

از زمان کشف نانولوله های کربنی در سال ۱۹۹۱، این ساختار ها به دلیل خصوصیات منحصر به فرد در زمینه های بسیار متنوعی مورد توجه قرار گرفته اند. نانولوله های کربنی از واحدهای کربنی sp^2 تشکیل شده اند. آنها یک ساختار یکپارچه با شبکه های شش وجهی لانه زنبوری با قطر چند نانومتر و طول چند میکرومتر دارند. دو گروه از نانولوله های کربنی وجود دارند: نانولوله های کربنی چند جداره (Multi-Walled Carbon Nanotubes) و نانولوله های کربنی تک جداره (Single-Walled Carbon Nanotubes) [۲۰].

نانولوله های کربنی چند جداره را می توان به صورت لوله های گرافنی متراکم و نزدیک به هم با لایه های متعددی از ورقهای گرافنی تعریف کرد که با حفره ای با قطر به طور معمول ۲ تا ۲۵ نانومتر متحدالمرکز با فاصله ۰.۳٤ نانومتر از



شکل ۷ -ساختار انوع نانوالیاف های کربنی.

هم جدا شده اند [۲۰]. نانولوله کربنی تک جداره از یک ورقه گرافیتی تک که به طور یکپارچه پیچیده شده است تشکیل شده و یک استوانه با قطر ۲-۱ نانومتر را ایجاد کرده است.

نانولوله های کربنی می توانند مانند فلزات یا نیمه رسانه ها عمل کنند و با توجه به ساختار، قطر و چرخش خواص فلزی یا نیمه رسانا داشته باشند .مجموعه اندازه، ساختار و توپولوژی نانولوله ها باعث ایجاد خصوصیات مکانیکی و سطحی مهم در این ترکیبات می شود [۱۹،۲۱،۲۶] .

ساختار نانولوله های کربنی سراسر از کربن های هیبرید شده sp^2تشکیل شده است که به طور قابل توجه از کربن های هیبرید شده sp^3 در الماس قویتر هستند. در واقع نانولوله های کربنی پایداری شیمیایی خوبی دارند و دارای استحکام کششی منحصر به فرد (۱۰۰ برابر بیشتر از فولاد و ۱۰ برابر محکمتر از الیاف پاراآرامید کولار) و مدول یانگ بالا (مدول الاستیسیته: نسبت تنش به کرنش مواد جامد خطی در پایین تر از استحکام تسلیم، استحکام تسلیم :میزان تنشی که باعث آغاز تغییر فرم پلاستیک یا شارش ماده می شود) (۷ برابر فولاد) می باشند [۲۲]. علاوه بر این نانولوله های کربنی با مساحت سطح تا ۱۵۰۰ m^2g^{-1}از آلومینوم سبک تر است و تا دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد پایداری حرارتی دارد و هدایت حرارتی آن ۶۰۰۰W mK^{-1} است که دو برابر الماس می باشد. مهم این که الکترونها بسته به نحوه آرایش نانولوله های کربنی به طور متفاوتی در طول نانو لوله حرکت می کنند که باعث ایجاد خصوصیات نیمه رسانه یا فلزی در این مواد می شود .[۲۲]

۱-۸-۱- روش های شناخته شده برای تهیه نانولوله های کربنی

فرساب یا قطع لیزری(Laser ablation) [۲۲]

تخلیه قوس الکتریک (Electric ARC discharge)

تجزیه کاتالیزوری هیدروکربن ها

تبدیل CO با فشار بالا (HIPCO)

لایه نشانی بخار شیمیایی مواد آلی فلزی(MOCVD) - در این روش CNT با کایرالیته، قطر و طول متفاوت سنتز می شود. به علاوه، کربن‌هایی که در ساختار CNT شرکت نکرده‌اند و باقیمانده کاتالیستهای فلزی در محصول نهایی وجود دارند. ذکر این نکته حائز اهمیت است که خارج کردن محصولات فرعی و ناخالصی ها نسبت به تهیه این ترکیبات بسیار پرهزینه تر می باشد.

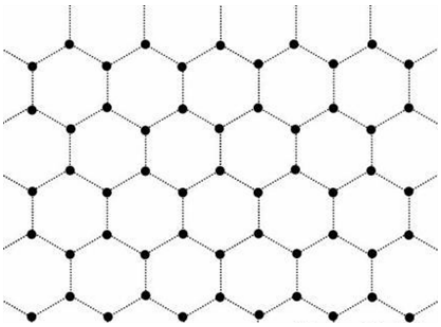
۱-۹- گرافن

گرافن Graphene ورقه ای دو بعدی (2-D) از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی می باشد که اتم ها با هیبرید SP^2 به هم متصل شده اند .[۲۳-۲۵] صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل ۸). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با ۱۲۰ است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را ایجاد می‌کنند (شکل ۸). البته این ایده‌آل‌ترین حالت یک صفحه گرافن است. در برخی مواقع، شکل این صفحه به گونه‌ای تغییر می‌کند که در آن پنج‌ضلعی‌ها و هفت‌ضلعی هایی نیز ایجاد می‌شود. طول پیوند کربن ـ کربن در گرافن در حدود ۰.۱۴۲ نانومتر است [۲۶، ۲۷] گرافن تک لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله ی بین صفحه ای ۰.۳۳۵ نانومتر می‌باشد. اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود نانو لوله کربنی شبه یک بعدی واگر به صورت کروی پیچانده شود فولرین شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد[۲۶]. لازم به ذکر است که انواع دیگر کربن شامل کربنهای آمورف، کربن شیشه ای(Glassy Carbon) ، کربن سیاه(Carbon Black) ،کربن متخلخل (Porous Carbon) و غیره به طور جداگانه مورد بررسی قرار گرفته اند .

۲- نتیجه گیری

فرم‌های مختلف کربنی می‌توانند از نظر ساختار و خصوصیات بسیار متفاوت باشند .ساختارهای گرافن به

http://edu.nano.ir



شکل ۸- ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم‌های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه چین نمایش داده شده اند [۱]

عنوان یکی از اصلی ترین فرم های کربن معرفی شده انـد .
گرافن پایه بسیاری ترکیب های دیگر نظیر گرافیت، نانولوله کربنی و فولرین است.

فهرست

منابع

1. Geim, a K.; Novoselov, K. S., “The rise of graphene”, Nature Material, Vol.6, pp.183–191, (2007).
2. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., “Graphene for Electrochemical Sensing and Bio Sensing”, Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954–965, (2010).
3. Zoski, C. G. Handbook of Electrochemistry; First Edition.; Elsevier: Amsterdam, (2007).
4. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).
5. Fischer, A., Show, Y., Swain, G. M. “Electrochemical Performance of Diamond Thin-Film Electrodes from Different Commercial Sources”, Analytical Chemistry, Vol.76, pp.2553-2560. (2004).
6. Moore, A.W., Jr. Walker, P. L., Thrower, E A. (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 17, p. 233. Marcel Dekker, Inc., New York (1981).
7. Moore., A.W., Jr.Walker, P. L., Thrower, P. A. (eds.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 11, p. 69. Marcel Dekker, Inc., New York (1973).
8. Dennison, J. R., Holtz, M., Swain, G. M., “Raman Spectroscopy of Carbon Materials”, Spectroscopy Vol.11, pp.38-45, (1996).
9. Wang, Y. D., Alsmeyer, C., McCreery, R. L., “Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra’, Chemistry of Material, Vol.2, PP.557-563, (1990).
10. Tunistra, F., Koenig, J. L., “Raman Spectrum of Graphite”, Journal of Chemical Physics, Vol.53, PP.1126-1130, (1970).
11. Fort, R.C., Adamantane, Jr. the Chemistry of Diamond Molecules. Marcel-Dekker, New York, (1976).
12. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
13. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., “Intercalation compounds of graphite”, Advances in Physics, Vol.30, pp.139-326, (1981).
14. Harris, P. J. F., “Fullerene-related structure of commercial glassy carbons”, Philosophical Magazine, Vol.84, pp.3159-3167, (2004).
15. Curl, R. F., Smalley, R. E., “Probing C-60”, Science, Vol.242, pp.1017-1022, (1988).
16. Wikipedia®, Carbon nanofiber: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber.
17. Banks C. E., Compton, R. G., “New Electrode for Old from Carbon Nanotubes to Edge Plan Phyrolytic Graphite”, Analyst, Vol.131, pp.15-21, (2006).
18. Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature, Vol.354, pp.56-58, (1991).
19. Dai, H “Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties”, Accounts of Chemical Research, Vol.35, pp.1035-1044, (2002).
20. Ajayan, P. M., “Nanotubes from carbon”, Chemical Review, Vol.99, pp.1787-1799, (1999).
21. Rivas, G. A.; Rubianes, M. D.; Pedano, M. L.; Ferreyra, N. F.; Luque, G. L.; Rodríguez, M. C.; Miscoria, S. A., “Carbon Nanotubes Paste Electrodes. A New Alternative for the Development of Electrochemical Sensors”, Electroanalysis, Vol.19, pp.823-831, (2007).
22. Sgobba, V., Guldi, D. M., “Carbon nanotubes—electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics”, Chemical Society Review, , Vol.38, pp.165–184, (2009)
23. Geim, A. K., “Graphene: Status and Prospects”, Science, Vol.324, pp.1530–1534)2009).
24. Katsnelson, M., “Graphene: carbon in two dimensions”, Mater .Today, Vol.10, pp.20–27)2007).
25. Rao, C. N. R.; Biswas, K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A., “Graphene, the new nanocarbon”, J. Mater. Chem., Vol.19, pp.2457–2469)2009).
26. Wikipedia®, Graphene http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene
27. Heyrovska, R.; Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, (2008).

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: معرفی انواع صورت‌های کربن (۲)

در این معرفی کوتاه، انواع دیگر کربن شامل کربنهای آمورف، کربن شیشه ای، کربن سیاه وکربن های متخلخل مورد بررسی قرار گرفته اند. همچنین خصوصیات و ویژگیهای هریک و روشهای تهیه آنها به اختصار شرح داده شده است.

۱-۱ کربن آمورف

کربن آمورف Amorphous Carbon اشاره به شبکه بسیار نا منظم اتمهای کربن دارد که به طور قابل توجهی دارای پیوندهای sp^2 و ۱۰٪ پیوندهای sp^3 هستند. تقریبا هیچ پیوند spدر این ساختار وجود ندارد [۱]. اگرچه کربن آمورف در محدوده ی وسیع نظمی ندارد ولی برخی نظم‌ها در محدوده ی کوچک دیده می شود.

از آنجاکه ماهیت این نظم‌های کوچک بطور معین با توجه به روش تهیه تغییر می کند، خصوصیات فیلم‌های کربن آمورف وابسته به روشهای تهیه آن‌ها می باشد.

دو پارامتر پیوند کربنی(نسبت پیوندهای (SP^2/SP^3 و میزان هیدروژن، برای شناسایی نظم‌هادر محدوده ی کوچک که ممکن است در مقیاس ۱۰ Å وجود داشته باشد، پارامتر های بسیار مهمی هستند[۱].

۱-۲- کربن شیشه ای (Glassy Carbon)

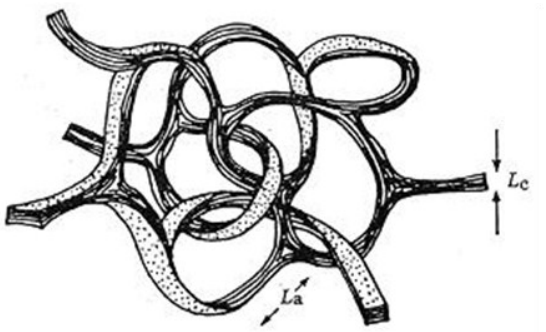
کربن شیشه ای یک نوع کربن دیگر است که به طور تجاری با تخریب کنترل شده پلیمر های مشخص در دماهای-۹۰۰ ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد تهیه می شود بنابرین نام کربن شیشه ای به یک خانواده از مواد کربنی بی نظم که شبیه شیشه هستند گفته می شود که به راحتی قابل پرداخت هستند و ظاهری سیاه و براق دارند. به دلیل اینکه این دسته از کربن ها در شرایط مختلفی تهیه می شوند، خصوصیات متنوع نیز دارند و خصوصیات آنها به نوع پیش ماده پلیمری و به طور ویژه به شرایط تهیه آنها بستگی دارد. کربن های شیشه ای ساختاره دانه ای دارند، نسبتا سخت هستند، هادی حرارتی هستند، نفوذ ناپذیرند، با ترکیبات زیستی سازگاری دارند و در دماهای بالا پایدارند. چگالی ظاهری کربن شیشه ای صرف نظر از دمای اعمال شده در گستره‌ای بین ۱.۵۰- ۱.٤٦گرم بر سانتی مترمکعب است که نشان دهنده حضور یک سری حفرات در زمینه آن است. مطابق با یک مدل ارائه شده، میکروساختار کربن شیشه ای از یک سری نوارها یا میکروالیاف شبیه گرافیت درهم پیچیده با طول ۱۰۰ و ۳۰ در برش عرضی تشکیل شده است و مشابه ساختار زنجیره پلیمری است که کربن شیشه ای از آن تهیه شده است.

به خاطر میکروساختار نواری در هم پیچیده (شکل۱). جنکین و کاوامورا استدلال کردند که کربن شیشه ای حتی در دماهای بالا۳۰۰۰ درجه سانتیگراد به طور کامل گرافیتی نیست. مطالعات پراش پرتوی ایکس (X-ray Diffraction, XRD) نشان می دهد که مابین نوارهای گرافیت شکل، اتمهای کربن در یک ساختار لانه زنبوری از لایه های گرافن منظم شده اند. مطالعه ی دقیق و جزئی ساختاری نشان داده است که کربن شیشه ای یک شبکه از ساختار های حفره دار به هم چسبیده دارد. شکل ۲ وابستگی دمای هدایت الکتریکی کربن شیشه ای را در دماهای مختلف نشان می دهد. رفتار کلی در بسیاری از کربن های بی نظم دیده می شود [۳].

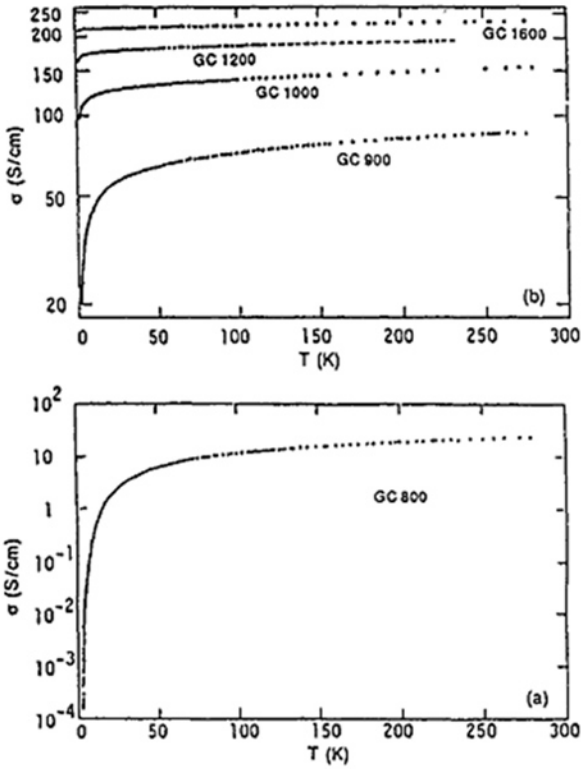
۱-۳- کربن سیاه (Carbon black)

کربن سیاه شکل آمورف کربن است که به صورت تجاری از تجزیه‌ی حرارتی یا اکسایشی هیدروکربن ها حاصل

* فرزانه آقاخانی مهیاری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* مریم توحیدی (نویسنده دوم) – فوق دکتری – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

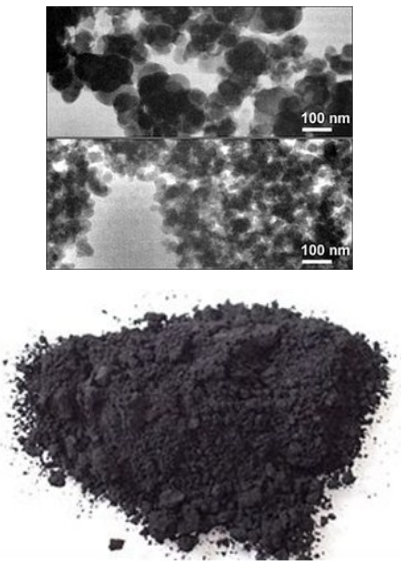


شکل ۱– مدل Jenkins-Kawamura کربن شیشه ای La .و Lb طول های ابعاد افقی و عمودی گرافیتی نسبت به محور c گرافیت [۱]



شکل ۲– وابستگی دمایی هدایت الکتریکی نمونه های کربن شیشه ای گرما دیده در دماهای مختلف [۵]

می‌شود. از کربن سیاه در صنعت به عنوان ماده ی پرکننده Fillerبرای اصلاح خصوصیات الکتریکی و نوری موادی که در آن‌ها پراکنده شده اند (ماده زمینه)، به طور وسیع استفاده می شود. (شکل۳)[۱] انواع مختلف از کربن سیاه صنعتی، با توجه به فرایند ساخت‌شان نامگذاری می شوند. به عنوان مثال کربن‌های سیاه حرارتی (Thermal Black) توسط تخریب حرارتی گاز طبیعی، Channel Blacks توسط احتراق جزئی گاز طبیعی و Acetylene Blacks توسط تخریب گرمازای اتیلن، به دست می آیند. انواع دیگر کربن سیاه با روش‌های ویژه ای شامل فرساب لیزر گرافیت، پیرولیز استیلن و اتیلن با لیزر CO2 که توسط مقادیر جزئی Fe(CO)5کاتالیز می شود و روش آماده سازی حرارتی زغال بدست می آیند. با این روش‌های سنتزی، انواع مختلف از کربن با خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مختلف تولید می شوند. ساختار میکروبلوری چندین نوع از کربن سیاه (در اندازه های ۱۰۰۰Åو بالاتر (به فرم‌های محصول تازه سنتز شده و هم بعد از اعمال حرارت (بالاتر از ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد(، توسط تکنیکهای پراش پرتو(X (XRD ، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرات تفکیک بالا (HRTEM)و پراکندگی رامان، اثبات شده است. مطالعات XRDبر روی کربن‌های سیاه نشان می دهد که کربن سیاه سنتز شده، از لایه های شبه گرافیت تشکیل شده است که در آن اتم‌های کربن، موقعیت‌های نسبتا یکسانی با آنچه در گرافیت مشاهده می شوند، دارند[۱]

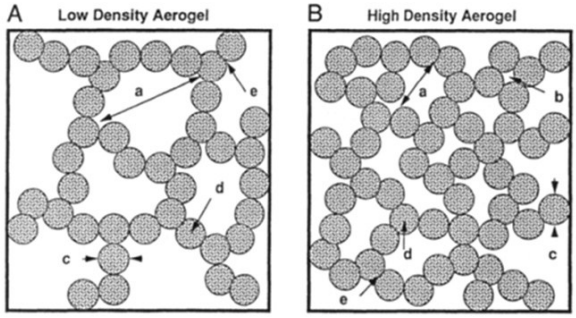


شکل ۳– عکس و تصویر میکروسکوپ نوری از کربن سیاه

٤-۱- کربن های متخلخل

کربنهای متخلخل Porous Carbons یک دسته از ساختارهای کربن ها هستند که تخلخل زیاد دارند .مساحت سطح آنها بالاست و دارای حفراتی با ابعاد نانومتری مشابه با ابعاد فولرن هستند [۱]. این دسته شامل کربن های فعال (Activated Carbon)، گرافیت ورقه ورقه شده (Exfoliated Graphite)و ایروژل های کربن (Carbon

http://edu.nano.ir



شکل ٤– شماتیک دیاگرام میکروساختار ایروژل کربن، هر دایره هاشور خورده نشان دهنده یک ذره کربن آمورف. میکروساختار نشان داده شده برای فرم های دانسیته (Aکم) حدود ۰.۱ گرم بر سانتیمتر مکعب) و (B زیاد) حدود ۰.٦ g/cm^3 میکروساختار نشان می دهد. a) حالت mesopores که در فاصله مابین زنجیره های ذرات وصل شده، پل زده اند، b) حالت micropores ساندویچ شده بین ذرات، c) ذرات جدا (قطر حدود ۱۲ نانومتر). و (d حالت micropores درون ذرات و (e حالت micropores مابین ذرات همجوار [۲]

(Aerogelsمی باشند. نانوحفرات ممکن است به شکل های قفسه ای یا تونلی باشند. در تهیه کربن فعال Isotropic Pitchو فنولیک به عنوان پیش ماده استفاده می شوند. گرافیت ورقه ورقه شده فرم دیگر از کربن دارای مساحت سطح بالاست که با حرارت دادن ترکیب بین لایه‌ای (Intercalated Compound)تهیه می شود.

کربن ایروژل یک فرم نامنظم از کربن پیوند شده. sp^2 با دانسیته بالکی پایین است و به وسیله ی فرآیند فوق سرمایش (Supercooling)تهیه می شود. این مواد مثال‌هایی از مواد با چگالی کم و ساختار خوشه مانند هستند که از ذرات کربنی متصل شده به هم با قطر نزدیک به ۱۲nmتشکیل شده اند. بین هر ذره یک نانوساختار مشابه کربن شیشه ای شامل یک شبکه از نوارهای گرافیتی با عرض ۲.۵ nmمشاهده می شود (شکل ٤). مساحت سطح این ساختار بین ٦۰۰ تا ۸۰۰ m^2g^{-1}می باشد.

۱–۵– کربن فعال شده

کربن فعال شده Activated carbon به صورت جامد آمورف دارای ساختاری با مساحت سطح داخلی بالا می باشد که می تواند ملکول‌های مختلف را از فاز مایع یا گاز جذب کند [٦] این ترکیب از تعدادی مواد ناخالص شامل چوب، پوست نارگیل، و زغال سنگ تولید می شود. فرایندهای ویژه ای برای تهیه کربن‌های فعال به فرمهای پودری، گرانول و کروی تا کنون گسترش یافته است.

۱–۵–۱– روشهای تهیه

تولید کربن فعال بر پایه ماده اولیه و کاربرد مد نظر، به دو دسته طبقه بندی می شود: ذعال سازی حرارتی و فعال سازی شیمیایی. به طور کلی، فعال سازی حرارتی شامل حرارت دادن و تبدیل کردن کربن به گاز در دماهای بالا می باشد، در حالیکه فعال سازی شیمیایی بوسیله آبگیری شیمیایی از ماده خام اولیه در دماهای بسیار پایین تر صورت می گیرد .

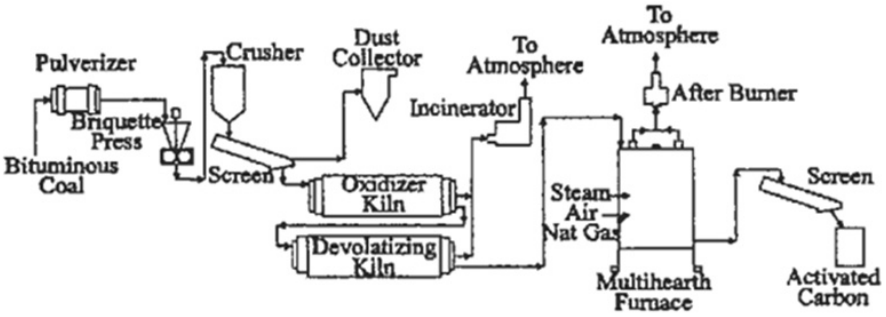
۱–۵–۱–۱– فرایند فعال سازی حرارتی

فعال سازی حرارتی در دو مرحله صورت می گیرد: تخریب حرارتی یا زغالی کردن(carbonization) پیش ماده و تبدیل به گاز کردن یا فعال سازی ماده زغالی شده. در مرحله زغالی شدن، هیدروژن و اکسیژن از پیش ماده خارج می شوند تا ساختار متخلخل اولیه کربنی تشکیل شود. در طول فعال سازی، برای افزایش حجم خلل وفرج و مساحت سطح ذره از طریق حذف محصولات فرار و تخلیه کربن (Carbon burn-off)، اتمسفر اکسید کننده ای مانند بخار آب استفاده می شود.فعال سازی حرارتی اغلب در کوره هایی با دماهای بالا تر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام می شود. یک فرایند فعال سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده از زغال در شکل ۵ نشان داده شده است.

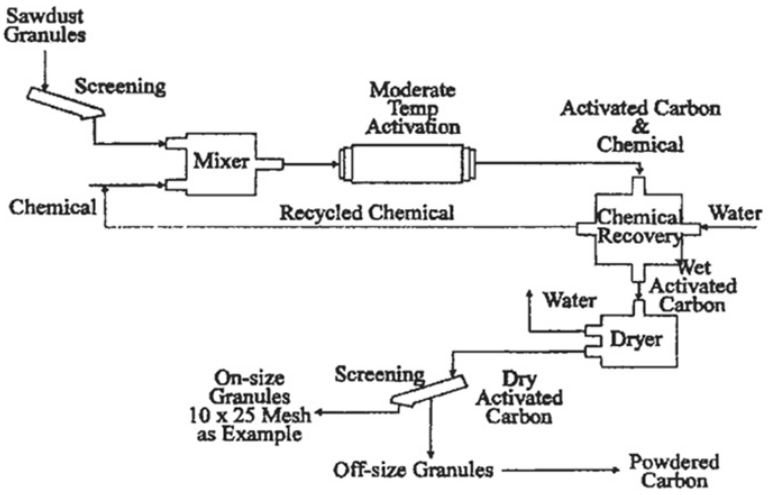
۱–۵–۱–۲– فرایند فعال سازی شیمیایی

در فرایند فعال سازی شیمیایی، ابتدا پیش ماده با یک عامل

http://edu.nano.ir



شکل ۵– فرایند فعال سازی حرارتی برای تولید کربن فعال شده



شکل ٦– فرایند فعال سازی شیمیایی برای تولید کربن فعال شده

فعال شیمیایی که اغلب فسفریک اسید است آماده سازی می شود و سپس تا دمای ۷۰۰–٤٥٠ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود. سپس زغال حاصل با آب شسته می شود تا اسید از کربن خارج شود و خشک می شود. شکل ٦ نمودار شماتیک فرایند فعالسازی شیمیایی چوب را نشان می دهد.

۱-٦- کربن مایع

کربن مایع Liquid carbon به فاز مایع از کربن اشاره دارد که نتیجه ی ذوب کربن خالص در فاز جامد (گرافیت، الماس، ...) می باشد[۱]. کربن مایع در فشار اتمسفر تنها در دماهای بسیار بالا پایدار است (نقطه ذوب گرافیت ٤٤٥٠ درجه کلوین است). از آنجا که کربن دارای بالاترین نقطه ذوب نسبت به هر جامد فلزی دیگری است، برای جلوگیری از آلوده شدن مذاب، جنس بوته استفاده شده برای تهیه کربن مذاب نیز باید از کربن باشد.کربن مایع به طور آزمایشگاهی با روش ذوب گرافیت توسط لیزر تهیه شده است. نکته جالب اینکه با وجود تفاوت دماهای ذوب الماس و گرافیت، اعتقاد بر این است که کربن مایع یکسانی از این دو ماده تولید می شود.

فهرست

منابع

1. Dresselhaus, G. P., EKLUND, C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Elsevier Science, (1996).
2. Zabel, H., Solin, S. A. (eds.), Graphite Intercalation Compounds I: Structure and Dynamics, Springer Series in Materials Science, vol.14. Springer-Verlag, Berlin, (1990).
3. Pumera, M.; Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Chng, E. L. K.; Poh, H. L., “Graphene for Electrochemical Sensing and Bio Sensing”, Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954–965, (2010).
4. Pekala, R. W., Alviso, C. T., Renschler, C. L., Pouch, J. J., Cox, D. M. (eds.), Novel Forms of Carbon, vol.270, pp.3-14. Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1992).
5. Fung, A.W.P., Wang, Z. H., Lu, K., Dresselhaus, M. S., Pekala, R. W. Journal of Material Research, Vol.8, pp.1875-1885, (1993).
6. Burchell, T. D., Carbon Materials for Advanced Technologies, Elsevier Science (1999).

http://edu.nano.ir

قسمت چهارم: گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی (۱)

گرافن ورقه ای دو بعدی (2D) از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است. اتم های کربنی در گرافن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده اند. گرافن جدید ترین عضو خانواده ی مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می باشد. این خانواده شامل فولرن به عنوان نانوماده ی صفر بعدی (0D)، نانولوله های کربنی به عنوان نانومادهی یک بعدی (1D) و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی(3D) می باشد. اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه گرافیت و یک پسوند(اِن) که به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic) اشاره دارد ایجاد شد. غیر از گرافن تک لایه و دولایه، لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه (Few Layer Graphene)و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه، گرافن ضخیم (Thick Graphene) و یا نانو بلور های نازک گرافیتی، می‌نامند .در این مقاله به طور مختصر به توصیف ساختارهای کربنی و به طور خاص گرافن و تاریخچه کشف گرافن می پردازیم.

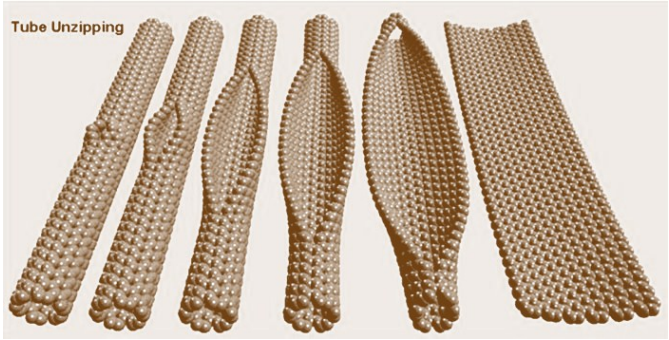
مقدمه: ساختارهای کربنی

همانطور که می دانید، اتم‌های کربن در ساخت ترکیبات مهم شیمیایی بسیاری شرکت دارند. از این رو پایه و اساس فناوری‌های مختلفی هستند. این اتم‌ها علاوه بر ترکیب شدن با عناصر دیگر، می توانند با اتم‌های کربن نیز پیوند دهند .اتم‌های کربن از نظر ترتیب پر شدن اوربیتال‌ها، دارای ساختار الکترونی $1s^2 2s^2 2p^2$ هستند. بنابراین چهار الکترون آزاد دارند که امکان تشکیل چهار پیوند را برای این اتم‌ها مهیا می سازد. پیوندهایی که این اتم‌ها تشکیل می دهند، در ترکیبات گوناگون به شکلهای متفاوتی دیده می‌شود و بنابراین خواص متفاوتی نیز ایجاد می کند. این اتمها در ساختار الماس چهار پیوند یگانه کوالانسی (Single Covalent Bond)ایجاد می کنند. یعنی هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند می دهد. بنابراین از تمام ٤ ظرفیت خود برای تشکیل پیوند استفاده کرده است. در ساختار گرافیت، نانولوله، فولرن و گرافن نیز پیوندهای یگانه‌ای بین اتم های کربن وجود دارد. با این تفاوت که هر اتم تنها با ۳ اتم دیگر پیوند می دهد و در نتیجه سه پیوند یگانه کوالانسی دارد. در این ساختارها اتم کربن یکی از ظرفیت‌های خود را مصرف نمی‌کند. این ظرفیت خالی که در واقع یک الکترون اضافی است، می‌تواند به صورت خارج از صفحه‌ای با دیگر اتم‌ها تشکیل پیوند دهد. این ظرفیت آزاد یا معلق میتواند در شرایطی با گروه های عاملی یا دیگر اتمهای رادیکالی موجود در محیط پیوند دهد[۱].

در ابعاد نانومتر، چند پارامتر مهم وجود دارد که تاثیر بسیاری بر خواص مواد می‌گذارد. اندازه و شکل فیزیکی نانومواد و چگونگی پیوندهای بین اتمی آنها از این قبیل پارامترها هستند. در مورد نانولوله های کربنی، پارامترهایی مانند طول، قطر، نحوه‌ی چینش اتم‌ها در ساختار نانولوله، تعداد دیواره ها، نقص های ساختاری و گروه های عاملی موجود بر روی نانولوله از جمله خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که در تعیین خواص نقش دارند. یک نانولوله، همانطور که از نامش برمی آید، یک استوانه ی تو خالی با قطری در حد نانومتر است. طول هر نانولوله می‌تواند از چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد. اگر یک نانولوله‌ی تک

* فرزانه آقاخانی مهیاری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* مریم توحیدی (نویسنده دوم) – فوق دکتری – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

دیواره را در نظر بگیریم، با برش دادن دیواره‌ی آن در راستای طول نانولوله، یک صفحه از اتم‌های کربن به نام گرافن به دست می آید شکل۱[۱].

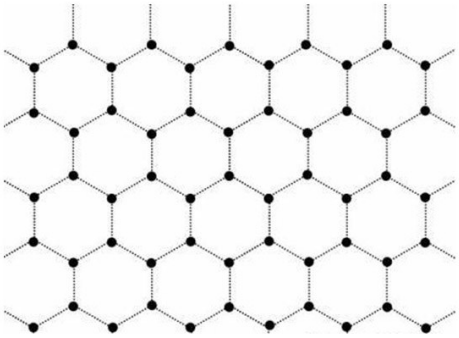


شکل ۱– برش دادن دیواره‌ی نانولوله های کربنی در راستای طول نانولوله [۲].

۲– گرافن

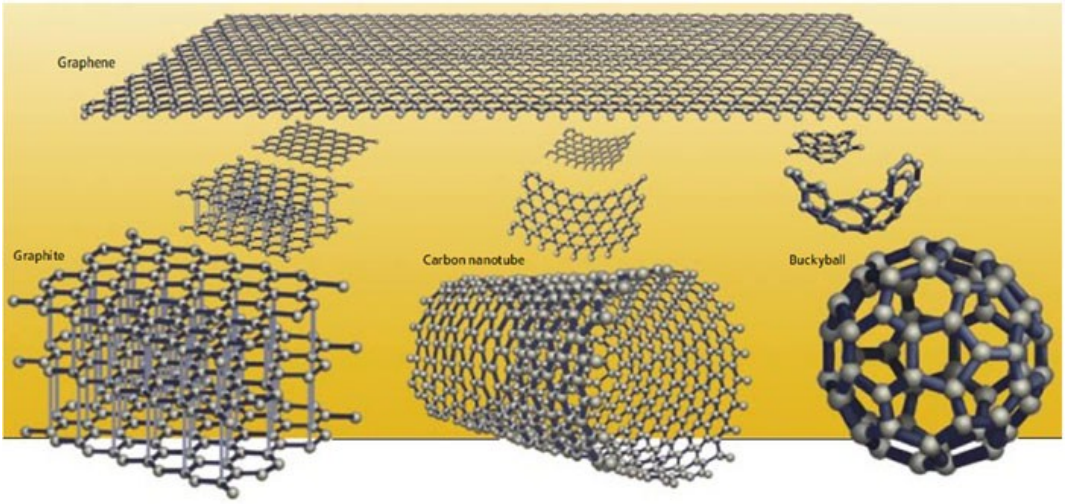
گرافن ورقه ای دو بعد از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می باشد که اتم ها با هیبرید SP^2به هم متصل شده اند [۶-۳]. گرافن جدید ترین عضو خانواده مواد کربنی گرافیتی چند بعدی می باشد، که شامل فولرن به عنوان نانوماده ی صفر بعدی (0D)، نانولوله های کربنی به عنوان نانوماده ی یک بعدی و گرافیت به عنوان یک ماده سه بعدی می باشد (شکل۳) [۷,۶]

صفحات گرافن با کنار هم قرار گرفتن اتم‌های کربن تشکیل می‌شوند. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن با ۳ اتم کربن دیگر پیوند داده است (شکل ۲). این سه پیوند در یک صفحه قرار دارند و زوایای بین آن‌ها با یکدیگر مساوی و برابر با ۱۲۰درجه است. در این حالت، اتم‌های کربن در وضعیتی قرار می‌گیرند که شبکه‌ای از شش ضلعی‌های منتظم را در حالت ایده آل ایجاد می‌کنند (شکل۲). طول پیوند کربن–کربن در گرافن در حدود ۰.۱۴۲ نانومتر است[۹،۸].



شکل ۲– ساختار اتمی صفحه گرافن: در این شکل اتم های کربن با نقاط سیاه و پیوندها با نقطه چین نمایش داده شده اند [۱].

گرافن تک لایه ساختار زیر بنایی برای ساخت ساختارهای کربنی می باشد که اگر بر روی هم قرار بگیرند توده سه بعدی گرافیت را تشکیل می‌دهند. بر هم کنش بین این صفحات از نوع واندروالسی با فاصله ی بین صفحه‌ای ۰.۳۳۵ نانومتر می‌باشد (شکل ۲). اگر تک لایه گرافنی حول محوری لوله شود، نانو لوله کربنی شبه یک بعدی و اگر به صورت کروی پیچانده شود فلورن شبه صفر بعدی را شکل می‌دهد (شکل ۳) [۹]



شکل۳– فرمهای مختلف کربن گرافیتی

http://edu.nano.ir

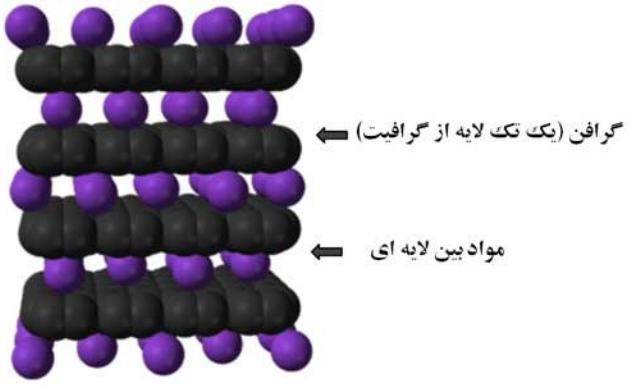
در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. پیوند بین اتم‌های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است. بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد و انتظار می‌رود که نانولوله‌های کربنی نیز استحکام زیادی داشته باشند .گرافیت نیز که یک ماده‌ی کربنی پر مصرف و شناخته شده است، از روی هم قرار گرفتن لایه‌های گرافن و تشکیل یک ساختار منظم تشکیل می‌شود. همانطور که می‌دانیم، گرافیت بسیار نرم است. آنچه لایه‌های گرافن را روی یکدیگر نگه می‌دارد، پیوندهای واندروالس بین آن‌هاست. این پیوند بسیار ضعیف است .بنابراین لایه‌های گرافن به راحتی می‌توانند روی هم بلغزند و به همین دلیل گرافیت (نوک مداد سیاه) نرم است [۱].

لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را به نام گرافن کم لایه Few Layerو بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را به نام گرافن چند لایه ، گرافن ضخیم Thick و یا نانوبلورهای نازک گرافیتی می‌نامند[۱۱،۱۲].

۳- تاریخچه ی کشف گرافن

اصطلاح گرافن برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ معرفی شد که از ترکیب کلمه ی گرافیت و یک پسوند)ان) که به هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclic) اشاره دارد ایجاد شد. این نام برای توصیف یک تک لایه از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه ای گرافیت (Graphite Intercalation Compounds) مورد استفاده قرار گرفت (شکل ٤)[۱۳,۱٤]

هر چند که این مفهوم به طور تئوری نخستین بار در سال ۱۹٤۷ توسط فیلیپ والاس به عنوان یک نقطه شروع برای درک خواص الکترونیکی گرافیت سه بعدی مطرح شد، پس از آن زمان تلاش‌های زیادی برای ساخت آن صورت گرفت اما قضیه‌ای به نام قضیه ی مرمین–واگنر در مکانیک آماری و نظریه ی میدان‌های کوانتومی (بر اساس علم فیزیک) وجود داشت که ساخت یک ماده ی دوبعدی را غیرممکن و چنین ماده‌ای را غیرپایدار و صرفا یک ماده نظری می‌دانست [۹،٤]



شکل ٤- ترکیبات بین لایه ای گرافیت[16]

همین مسئله باعث شد با وجود اینکه این ماده توسط افرادی ساخته شده بود در طی سال ها همچنان ناشناخته باقی بماند و تا سال ۲۰۰٤ هیچگونه توجهی به بررسی خصوصیات گرافن نشود.

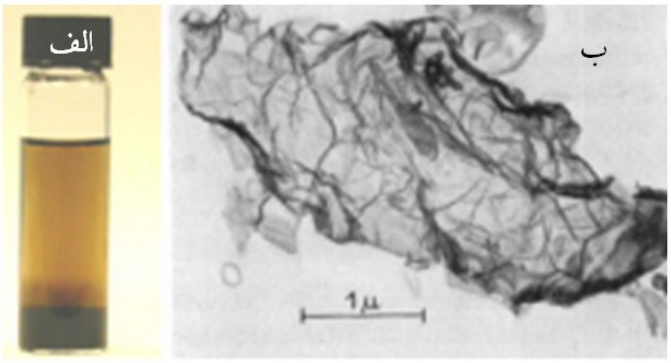
در طی سال ها تک لایه هایی از گرافیت در یک ساختار بزرگتر مانند ترکیبات بین لایه ای گرافیت با میکروسکوپ الکترونی عبوری دیده شدند [۹]. ساختارهایی که در واقع اکسید گرافن)ورقه ی از گرافن که با گروه های هیدروکسیل و اپوکسید پوشیده شده است) یا اکسید گرافن کاهش یافته(Reduced Graphene Oxide) بودند که با میکروسکوپ الکترونی عبوری (اکسید گرافن توسط روئس و ووگت، ۱۹٤۸ و اکسید گرافن کاهش یافته توسط بوئم و هوفمن، ۱۹٦۲ دیده شدند. ساخت گرافن اکسید به سال ۱۸۵۹ برمی گردد .

با قرار دادن گرافیت در اسیدهای قوی، ماده ای بدست آمد که در آن زمان کربونیک اسید نام گرفت [۱۷]. برودی تصور می کرد که فرم جدیدی از کربن با وزن مولکولی ۳۳ به نام گرافون کشف کرده است. ولی در واقع بعدها مشخص شد که او یک سوسپانسیون از بلورهای کوچک گرافن اکسید ساخته است (شکل ۵ الف) [۱۷].

در سال ۱۹٤۸، روئس و ووگت میکروسکوپ الکترونی

http://edu.nano.ir

عبوری را به کار بردند و بعد از خشک کردن یک قطره از سوسپانسیون گرافن اکسید بر روی گرید TEM ، تکه هایی با ضخامت کمتر از چند نانومتر مشاهده کردند[۱۸]. در سال ۱۹۶۲ بوئم و هوفمن جستجوی زیادی برای پیدا کردن نازکترین قطعه از گرافن اکسید کاهش یافته انجام دادند و تعدادی تک لایه پیدا کردند (شکل ۵ ب) [۱۹]. ولی این مشاهدات تا سال های ۲۰۰۹ الی ۲۰۱۰ توجه زیادی به خود معطوف نکرد [۲۰]. در واقع بوئم و هوفمن در تشخیص سال ۱۹۶۲ به کانتراست نسبی TEM استناد کرده بودند که روشی است که پایه ی تحقیقات دقیق امروز نمی باشد (زیرا کانتراست به شدت به شرایط Focusing وابسته می باشد). با این وجود، امروزه کار بوئم و هوفمن (۱۹۶۲) به عنوان اولین مشاهده ی ورقه های گرافن با میکروسکوپ الکترونی عبوری در نظرگرفته می شود.



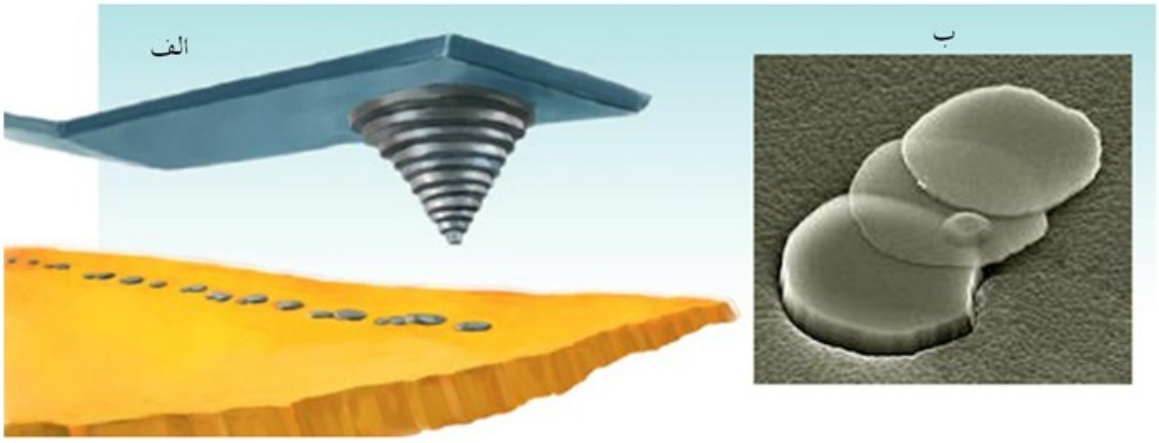
شکل ۵ الف) سوسپانسیون ساخته شده به وسیله برودی ب) تصویر تکه ی خیلی نازکی از گرافیت اکسید کاهش یافته در سال۱۹۶۲ [۲۰]

با شروع دهه ی ۱۹۷۰، گرافن تک لایه برای اولین بار بر روی سطح مواد دیگر با استفاده از روش رشد همبافته (Epitaxial Growth)تولید شد[۲۱].

این گرافن ایجاد شده شامل یک شبکه شش ضلعی از اتم های کربن پیوند شده با هیبرید SP^2 با ضخامت یک اتم بود. فیلم رشد یافته معمولا با استفاده از روش های علمی سطح، تجزیه و تحلیل می شد که در واقع در ناحیه ی بزرگی متوسط گیری می شد و هیچگونه بحثی در مورد کیفیت و پیوستگی این لایه ها نمی شد. با این حال، در بعضی موارد انتقال بار قابل توجه از بستر به گرافن رشد یافته و در برخی موارد، هیبریداسیون بین اوربیتال d از اتم بستر و اوربیتال π از گرافن اتفاق می افتاد. این به طور قابل توجهی منجر به تغییر ساختار الکترونیکی گرافن رشد یافته می شد [۲۱].

همچنین با شروع سال ۱۹۹۰ تلاش های بسیاری برای ایجاد فیلم های بسیار نازک از گرافیت با خراش دادن و یا مالش گرافیت در برابر یک سطح دیگر (ورقه شدن میکرومکانیکی) انجام شد [۲۲]. اما در طول این سالها (تا سال ۲۰۰۴) هیچ ماده ی کربنی نازک تر از ۵۰ تا ۱۰۰ لایه تولید نشد [۸]. در سال ۲۰۰۰، کیم و همکارانش روش ورقه شدن میکرومکانیکی را تا حدی اصلاح کردند و یک مداد با تکنولوژی بالا (Nanopencil) ایجاد کردند .

آنها یک میکروکریستال از گرافیت را به بازوی تیرک یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)متصل کردند و نوک این میکروکریستال را در طول یک ویفر سیلیکون (شبیه به



شکل ٦– الف) نانومداد ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از گرافن ضخیم [۸]

http://edu.nano.ir

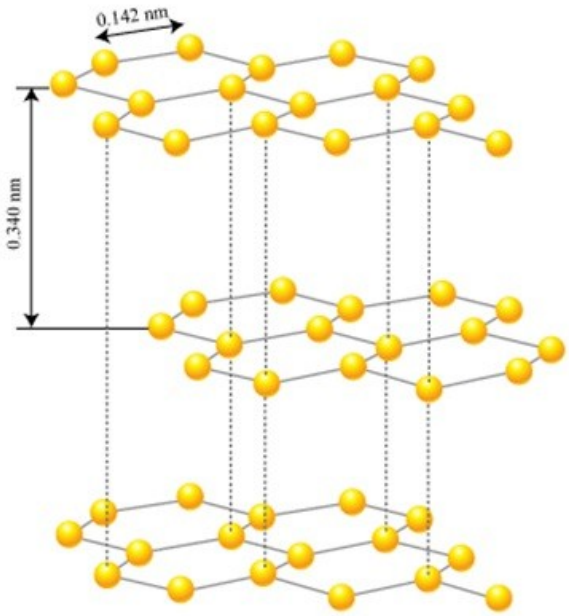
نوشتن با یک مداد) خراش دادند. با این روش ماده ای به ضخامت چند ده لایه ی اتمی بدست آمد و مواد بدست آمده در واقع گرافیت نازک بود، نه گرافن (شکل٦) به این ترتیب کسی واقعا انتظار نداشت که چنین ماده ای (گرافن) در طبیعت وجود داشته باشد[۸].

این فرض بدبینانه تا سال ۲۰۰٤ باقی ماند. در سال ۲۰۰٤، یک گروه از فیزیکدانان از دانشگاه منچستر بریتانیا به رهبری آندره گایم و کنستانتین نووسلف تغییری در مورد فرضیه ی بی ثباتی گرافن ایجاد کردند و نشان دادند که قضیه ی مرمین–واگنر نمی‌تواند کاملاً درست باشد. آنها یک روش متفاوت و در نگاه اول ساده لوحانه برای بدست آوردن گرافن ارائه دادند که منجر به تحولی عظیم در این رشته شدند [۲۳،۸].

آنها با استفاده از چسب نواری یک تک ورقه ی گرافن (یک مونو لایه از اتمهای کربن) را از گرافیت با روش ورقه ورقه شدن میکرومکانیکی (Scotch® tape technique) جدا کردند و سپس آن را به یک ویفر سیلیکون که با ورقه ی نازکی از SiO2 پوشیده شده بود منتقل کردند که می تواند به این شکل در زمینه های مختلف مورد استفاده قرار گیرد شکل (۷) .جایزه ی نوبل فیزیک ۲۰۱۰ نیز به خاطر ساخت ماده‌ای دوبعدی به این دو دانشمند تعلق گرفت[۹]

شکل ۷– الف) یک کلوخه از گرافیت، ب) چسب و ج) یک ترانزیستور گرافن [۹]

کشف گرافن به سیل عظیمی از تحقیقاتی بین المللی منجر شده است. با این حال، مانند دیگر فرمهای دیگر تازه کشف شده از کربن، مانند فولرن ها و نانولوله های کربنی CNTs، در دسترس بودن مواد و فرآیندپذیری، عوامل محدود کننده سرعت در مراحل ارزیابی کاربرد گرافن می باشد [۲٤،۲۳]. برای گرافن، یک چالش مهم، سنتز و تولید گرافن خالص با کیفیت و در مقیاس بالا می باشد [۲٤]. با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به روش های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است که در مقاله بعد به طور مختصر به این موارد پرداخته می شود.



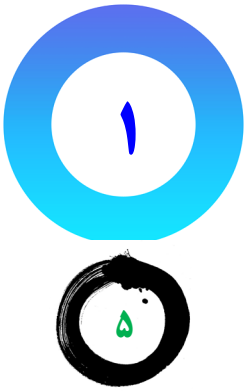
فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/197.
2. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., "Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons", Nature, Vol.458, pp.872–876)2009).
3. Geim, A. K., "Graphene: Status and Prospects", Science, Vol.324, pp.1530–1534)2009).
4. Katsnelson, M., "Graphene: Carbon in Two Dimensions", Materialstoday, Vol.10, pp.20–27) 2007).
5. Rao, C. N. R., Biswas, K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene, the New Nanocarbon", Journal of Material Chemistry, Vol.19, pp.2457–2469)2009).
6. Geim, a K., Novoselov, K. S., "The Rise of Graphene", Nature Materials, Vol.6, pp.183–191) 2007).
7. Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A., Chng, E. L. K., Poh, H. L., "Graphene for Electrochemical. Sensing and Biosensing", TrAC, Trends in Analytical Chemistry, Vol.29, pp.954–965)2010).
8. Wikipedia®, Graphene http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene
9. Heyrovska, R., "Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon",)2008).
10. Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", Scientific American, pp. pp.90–97)2008).
11. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., "Synthesis of Graphene and its Applications: a Review", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol.35, pp.52–71)2010).
12. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., "Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene", Nature, Vol.438, pp.197–200)2005).
13. Boehm, H. P., Setton, R., Stumpp, E., "Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds II", Carbon, Vol.24, pp.241-245)1986).
14. Mouras, S., Hamwi, A., Djurado, D., Cousseins, J. C., "Synthesis of First Stage Graphite Intercalation Compounds with Fluorides", Revue de Chimie Minerale, Vol.24, pp.572–582)1987).
15. Chandler, D., "A New Approach to Water Desalination", MIT Tech Talk, Vol.53, pp.1–4) 2009).
16.Wikipedia®, Graphite Intercalation Compound http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_intercalation_compound
17. Brodie, B. C., "On the Atomic Weight of Graphite", Philosophical Transactions of the Royal Society A, Vol.149, pp.249–259)1859).
18. Ruess, G. Vogt, F., "Höchstlamellarer Kohlenstoff aus. Graphitoxyhydroxyd", Monatshefte für Chemie, Vol.78, pp.222–242)1948).
19. Boehm, H. P., Clauss, A., Fischer, G. O., Hofmann, U., "Das Adsorptionsverhalten Sehr Dunner Kohlenstoff-Folien", Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, Vol.316, pp.119–127) 1962).
20. Geim, A. K., "Graphene prehistory", Physica Scripta, T, Vol.146, 014003 (4pp))2012).
21. Oshima, C., Nagashima, A., "Ultra-Thin Epitaxial Films of Graphite and Hexagonal Boron Nitride on Solid Surfaces", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol.9, pp.1–20)1997).
22. Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., "Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite", Physical Review B, Vol.42, pp.2842 –2851)1990).
23. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, Vol.306, pp.666–669 (2004).
24. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", Chemical Soceity Review, Vol.39, pp.3157–3180)2010).

http://edu.nano.ir



قسمت پنجم: گرافن پایه ساختارهای مهم کربنی (۲)

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به روش های تولید، درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. روش های مختلفی برای تولید گرافن وجود دارد که هر کدام معایب و مزایای خود را دارد. روش های سنتز گرافن کلا به چهار روش کلی تقسیم شده است: ۱) رسوبدهی شیمیایی بخار (CVD) و رشد های همبافته (Epitaxial Growth)و ۲) لایه برداری میکرومکانیکی از گرافیت ۳) رشد همبافته در سطوح الکتریکی عایق مانند SiC و ٤) ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافن ساخته شده از گرافیت، مشتقات گرافیت (مانند اکسید گرافیت) و ترکیبات بین لایه ای گرافیت .انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه های مختلف می باشند. در ادامه به طور مختصر به ذکر روش های سنتز، خصوصیات، روش های تعیین خصوصیات و کاربردهای گرافن می پردازیم .

مقدمه: روش های ساخت انواع مختلف گرافن

تاکنون روش های متعدد شیمیایی و فیزیکی برای تولید انواع مختلف گرافن (از تک لایه تا چند لایه) مطرح شده است که برخی از این روش ها در ذیل آورده شده است :

از پایین به بالا:

رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) و رشد همبافته [۲،۱]

رسوب دهی بخار شیمیایی با پلاسمای غنی شده [۱]

گرمایی[۲]

در حضور بستر فلزی (مانند روتنیوم، نیکل و مس) [۳-٦]

در عدم حضور بستر[۷]

رشد همبافته بر روی بستر عایق SiC و[۹،۸]

گرماکافت[۱۰،۱۱]

از بالا به پایین

لایه برداری مکانیکی[۱۲و۱۳]

چسب نواری (Scotch® tape technique) و [۱۳]

سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM Tip) [۱٤]

سنتز شیمیایی [۱۵]

با امواج فرا صوتی[۱٦]

کاهش [۱۷]

روش الکتروشیمیایی[۱۸،۱۹]

باز کردن نانولوله های کربنی [۲۰، ۲۱]

تبدیل نانوالماس[۲۲]

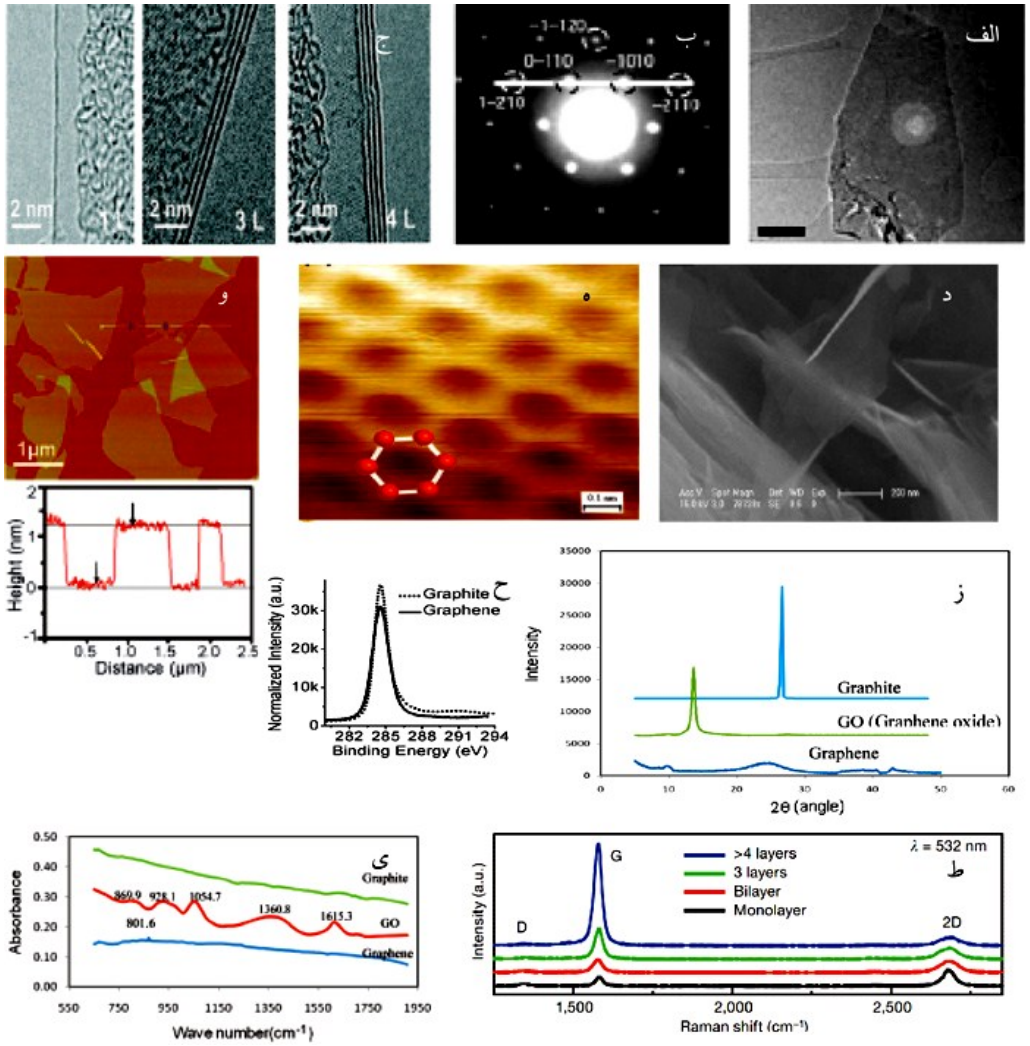
تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He و [۱]

هریک از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند. روش لایه برداری مکانیکی با استفاده از چسب نواری، برای تولید گرافن تک لایه و کم لایه مناسب می باشد اما راندمان تولید پائین می باشد. روش CVD با وجود اینکه پتانسیل زیادی برای تولید گرافن با سطح بزرگ از خود نشان می دهد، اما نیاز به انتقال نمونه به بستر های دیگر از طریق انتقال مکانیکی و یا از طریق فرآوری محلول به منظور ایجاد وسایل سودمند را دارد. این روش پتانسیل زیادی برای تولید مقدار زیادی از گرافن با هدف استفاده برای کاربردهای الکترونیکی را دارا می باشد [۲۳]

تجزیه حرارتی ویفر SiC تحت خلاء بالا روش دیگری برای

* فرزانه آقاخانی مهیاری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* مریم توحیدی (نویسنده دوم) – فوق دکتری – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir



شکل ۱ الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و [۳۲] ب) پراش الکترونی (ED)و [۳۲] ج) میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) و [۳۳]، د) میکروسکوپ تونل زنی روبشی (STM) و[۳٤]، ه) میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)و [۳۵]، و) میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) و [۳٦]، ز) پراش اشعه ایکس (XRD)و [۳۷]، ح) طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و [۳۸] ط) طیف سنجی رامان [۳۹] و ی) تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) از گرافن [۳۷]

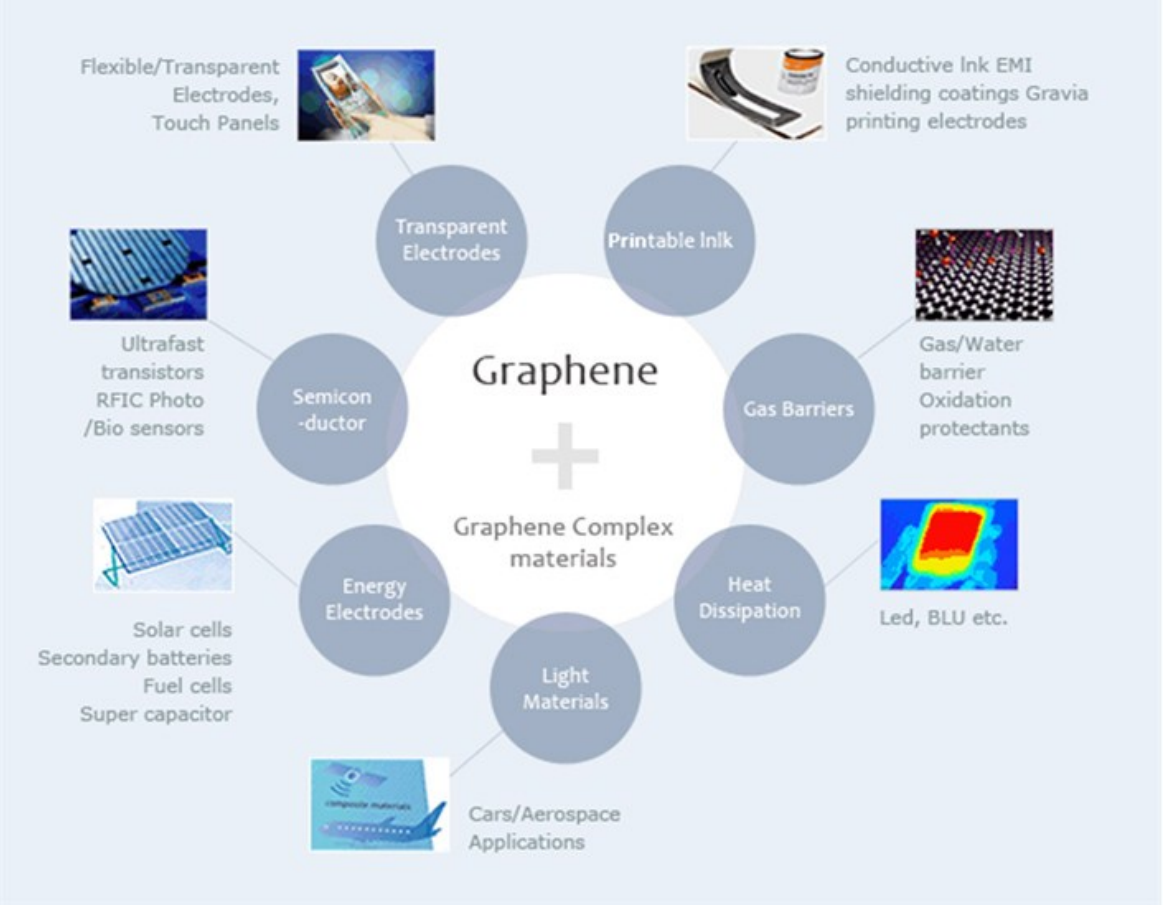
تهیه گرافن می باشد. این روش نیاز به درجه حرارت بالا بیش از ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای تصعید سیلیکون دارد و کربن های باقی مانده به شکل گرافن مرتب می شوند. این روش می تواند برای الگودهی گرافن (Patterned Graphene)مورد استفاده قرار گیرد که برای کاربردهای الکترونیکی مناسب می باشد. نقطه ضعف این روش بسیاری نقص ساختاری در لایه ها می باشد. علاوه بر آن انتقال به بستر های دیگر دشوار است. همچنین، نیاز به شرایط خلاء بالا دارد و در نتیجه گران است. [۲۳]

تبدیل نانوالماس، تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط H_2/He و رسوب دهی بخار شیمیایی با پلاسما ی غنی شده با میکروویو نیز برای تولید گرافن استفاده شده است. این روش باعث تولید مقادیری از سایر مواد ناخواسته ی کربنی می شود [۲۳]

ایجاد تعلیق کلوئیدی از گرافیت و مشتقات گرافیت مانند اکسیدهای گرافیت، ترکیبات بین لایه‌ای و گرافیت بسط‌پذیر (Expandable) روش دیگری برای سنتز گرافن می باشد. اگر ماده شروع کننده گرافیت باشد، تعلیق کلوئیدی از گرافن می تواند در حلال های مختلف به دست آید اما گرافن به دست آمده با غلظت کم در اندازه ی کوچک می باشد. همچنین باقی مانده ی حلال ها ممکن است بر روی سطح گرافن باقی بماند و کاربردهای آن را محدود کند[۲۳]

در مورد اکسید گرافیت، روش شامل اکسیداسیون اولیه گرافیت به اکسید گرافیت می باشد. پس از آن اکسید

http://edu.nano.ir



گرافیت به صورت مکانوشیمیایی و یا حرارتی به اکسید گرافن (GO_x) تبدیل می‌شود و به دنبال آن با کاهش اکسید گرافن، گرافن ایجاد می شود. این روش برای تولید گرافن در مقیاس و راندمان بالا مناسب میباشد، اما با این وجود روشی وقتگیر می‌باشد و از واکنشگرهای اکسید کننده و کاهش دهنده خطرناک و سمی استفاده می‌شود. در واقع، اکسید گرافن عایق می‌باشد و از لحاظ هدایت تفاوت زیادی با گرافن دارد. با وجودی که این گروههای عاملی اکسیدی را می‌توان با کاهش دادن (Reduction) تا حدی از بین برد، اما مقدار قابل توجهی نقص ساختاری ایجاد می‌شود که خواص الکترونیکی را تحت تاثیر قرار می‌دهد[۲۳]

برای تهیه گرافن می‌توان از روشهای ورقه‌ورقه شدن گرافیت توسط واکنشهای شامل مواد بین‌لایه ای(Intercalant) و یا از طریق شوک حرارتی بعد از در معرض قرار دادن گرافیت طبیعی یا بسط پذیر با اسید نیز استفاده کرد با این حال، این روش ها وقتگیر می‌باشند .[۲۳] لایه برداری الکتروشیمیایی از گرافیت، روش دیگری برای تولید گرافن می باشد. اما این روش ها نیز نیاز به ولتاژ بالا دارد و معمولا چند مرحله ای و زمانگیر هستند. [۲۳] بنابراین، ارائه یک روش آسان، ساده و مستقیم برای تولید گرافن در مقیاس بالا و بدون نقص با مساحت بزرگ یک چالش بزرگ می باشد.

۲- خصوصیات گرافن

با در نظر گرفتن توجه دانشمندان به گرافن و امید به کاربردهای مختلف آن در آینده ی نزدیک، تلاش های تحقیقاتی زیادی به درک ساختار و خواص گرافن اختصاص داده شده است. به طور کلی انتظار می رود که گرافن تنها از یک لایه تشکیل شده باشد، اما علاقه قابل توجهی برای تحقیق در مورد گرافن دو لایه و کم لایه نیز وجود دارد. گرافن های دو لایه و کم لایه به ترتیب شامل ۲ و ۳ تا ۱۰ لایه از این ورقه های دو بعدی می باشند. ساختار گرافن شامل بیش از ۱۰ عدد از این ورقه های دوبعدی به عنوان گرافن ضخیم در نظر گرفته شده و کمتر مورد علاقه دانشمندان می باشد [۲٤]. گرافن وضعیت خود را از یک

http://edu.nano.ir

ماده ی ناشناخته به یک ستاره پر فروغ در زمینه‌های مختلف علم و فن آوری تغییر داده است [۲٤]. این بدلیل خصوصیات استثنایی گرافن شامل چگالی بالای جریان، حمل و نقل بالستیک، بی اثر بودن شیمیایی، هدایت حرارتی بالا، عبور نوری و آبگریزی فوق العاده در مقیاس نانومتر می باشد[۲۵و۱۲.]

همانطور که قبلا گفته شد گرافن تک لایه به عنوان یک ورقه ی دو بعدی از اتمهای کربن که به صورت شبکه ای شش ضلعی کنار هم قرار گرفته اند تعریف شده است[۲٤] گرافن دارای هیبرید sp^2 می باشد و اتم های کربن سه پیوند قوی کووالانسی (σ) در صفحه تشکیل می دهد که ساختار شش ضلعی را تشکیل می دهند و همچنین دارای یک اوربیتال عمود بر صفحه می باشند که تشکیل پیوندهای π خارج از صفحه را می دهند. این پیوند ها می‌توانند برهمکنش بین لایه های مختلف گرافن را در گرافن چندلایه کنترل کنند[۲٤].

گرافن طبیعی یک شبه فلز یا یک نیمه رسانا با گاف نواری صفر است و همچنین دارای تحرک پذیری الکترونی بسیار بالا در دمای اتاق می باشد. خواص نوری منحصر به فرد گرافن، موجب بروز یک شفافیت بالای غیر منتظره برای یک تک لایه ی اتمی شده است. یک تک لایه ی گرافن ۲.۳ πα از نور سفید فرودی بر روی خود را جذب می کند که در آن α ثابت ساختار ریز شبکه می باشد[۲٦،۲۷]. گرافن تک لایه همچنین به عنوان یکی از قویترین مواد در نظر گرفته می شود. با در نظر گرفتن این خواص جالب جدید گرافن انتظار می رود که مرزهای جدیدی در زمینه ی کاربردهای گرافن باز شود[۲٤].

گرافن دو لایه به عنوان نیمه رسانای بدون گاف در نظر گرفته شده است. گرافن تک لایه و دو لایه شفافیت بسیار بالا برای امواج نور در محدوده ماوراء بنفش تا مادون قرمز از خود نشان می دهند، و می توانند در ساخت الکترودهای شفاف در سلول های خورشیدی کاربرد داشته باشند [۲۸]

تجزیه و تحلیل ساختار باند (گاف انرژی) گرافن کم لایه، گافی را نشان نمی دهد. این ساختار به طور فزاینده ای با افزایش تعداد لایه ها فلزی می شود. چند لایه گرافن، مساحت سطح بسیار بالا، تقریبا قابل مقایسه با تک لایه گرافن را نشان می دهد [۲۹]. چند لایه گرافن همچنین قابلیت خوبی برای عامل دار شدن با مواد مختلف به صورت کووالانسی و غیر کووالانسی از خود نشان می دهد که منجر به حل شدن آن در حلالهای مختلف میشود [۳۰]

۳-تعیین خصوصیات گرافن

تکنیک های مختلفی می تواند برای تعیین خصوصیات گرافن و مشتقات آن به کار گرفته شوند (شکل ۱). از جمله تکنیک های متداول مورد استفاده میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) ، پراش الکترونی(ED) ، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا(HRTEM) ، میکروسکوپ تونل زنی روبشی(STM) ، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه X و(XRD) ، طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و طیف سنجی رامان و تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)می باشند (شکل ۱). به طور کلی، از این تکنیک ها می توان برای تعیین خصوصیاتی مانند مورفولوژی، تعداد لایه ها، کیفیت ساختارها، ساختار بلوری و خواص ذاتی مواد مبتنی بر گرافن استفاده کرد [۳۱]

٤-کاربردهای گرافن

انواع مختلف گرافن شامل تک لایه، دو لایه و چند لایه، دارای کاربردهای بالقوه در زمینه های مختلف می باشند. همانطور که در بالا گفته شد گرافن سخت‌ترین و نازک‌ترین ماده‌ای است که بشر تاکنون به‌آن دست یافته‌است. این ماده با وجود این‌که ساختار متراکمی دارد، به علت ضخامت بسیار اندکش که برابر با ضخامت یک اتم کربن است، نور را از خود عبور می‌دهد و از شفافیت بالایی برخوردار است؛ همچنین آسانی تهیه و رسانا بودن این ماده که حتی رساناتر

http://edu.nano.ir

از مس است و قابلیت آن در عبور دادن گرما و جریان الکتریسیته آن‌را به گزینه‌ای جدید برای استفاده در صفحه‌های نوری و کامپیوترها تبدیل کرده‌است .تحمل این ماده در برابر فشاری که موجب از هم گسیختگی شود ۲۰۰ تا ۳۰۰ برابر فولاد است و حتی سخت‌تر از الماس است. گرافن بسیار سبک و انعطاف پذیر است با این ویژگی ها بی جهت نیست که گرافن را یک ابر ماده می نامند و پیش بینی می شود که این ماده در آینده انقلابی را در صنعت الکترونیک پدید بیاورد .این ماده جایگزین سیلیکون در محصولات الکترونیکی محسوب می شود .

گرافن دارای چندین ویژگی است که آنرا برای کاربرد های الکترونیک مطلوب میسازد .یکی از این خواص، قابلیت حرکت بسیار بالای حاملهای بار در آن است .الکترونها در گرافن نسبتا آزادانه حرکت میکنند. همچنین گرافن می تواند به یک تک مولکول گاز واکنش نشان بدهد و در نتیجه برای ساخت ماده ردیاب در حسگرها از جذابیت زیادی برخوردار است .[۴۰] بنابراین گرافن می توانند کاربردهای مختلفی داشته باشد (شکل ۱) [۴۱]. برخی از کاربردهای گرافن می‌تواند موارد زیر باشد [۴۰]

استفاده شدن به‌جای الیاف کربن در کامپوزیت‌ها که نتیجتاً باعث ایجاد هواپیماها و ماهواره‌های سبک‌تر می گردد.

استفاده شدن به‌جای سیلیکون های نیمه رسانا در ترانزیستورها بدلیل خواص رسانشی فوق العاده گرافن. در این ماده الکترونها می توانند ۱۰۰ برابر سریعتر از الکترونهای حاضر در سیلیکون حرکت کنند به همین علت به طور بالقوه گرافن می تواند کاربردهای زیادی در صنایع الکترونیک داشته باشد. این ماده در حال حاضر اصلی ترین رقیب سیلیکون به شمار می رود.

جاسازی کردن گرافن در پلاستیک که می‌تواند پلاستیک مذکور را رسانا کند. امکان بالابردن دوام باتری‌ها با استفاده از غبار گرافنی. کاربرد در الکترونیک نوری. ایجاد پلاستیک‌هایی سخت‌تر، مستحکم‌تر و سبک تر. کاربرد به‌عنوان پوشش شفاف رسانا برای سلول‌های خورشیدی و نمایشگرها. مزیت اصلی گرافن در این است که می تواند نور و الکتریسیته را از خود عبور دهد. ایجاد توربین های بادی کارآمدتر. ایجاد ایمپلنت‌های مستحکم‌تر (پزشکی). کاربرد در تجهیزات ورزشی. ایجاد ابرخازن‌ها. کاربرد برای پیشرفت صفحات و نمایشگرهای لمسی و انعطاف پذیر. کاربرد در نمایشگرهای کریستال مایع(LCD). کاربرد در دیودهای گسیل نور (LED) و دیودهای ارگانیک گسیل نور (OLED). ساخت جوهرهای رسانا برای پوشش.

فهرست

منابع

Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., Govindaraj, A., "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial", Angewandte Chemie, International Edition, Vol.48, pp.7752–7777)2009).

2. Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., Lin, Y., "Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review", Electroanalysis, Vol.22, pp.1027–1036)2010).

3. Sutter, P. W., Flege, J. I., Sutter, E. A., "Epitaxial Graphene on Ruthenium", Nature Materials, Vol.7, pp.406–411)2008).

4. Dedkov, Y. S., Fonin, M., Rüdiger, U., Laubschat, C., "Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System", Physical Review Letters, Vol.100, pp.107602–107605)2008).

5. Li, X. S., Cai, W. W., An, J. H., Kim, S., Nah, J., Yang, D. X., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., Ruoff, R. S., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", Science, Vol.324, pp.1312–1314)2009).

6. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi J. Y., Hong, B. H., "Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes", Nature, Vol.457, pp.706–710)2009).

7. Dato, A., Radmilovic, V., Lee, Z. H., Phillips, J., Frenklach, M., "Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets', Nano Letters, Vol.8, pp.2012–2016)2008).

8. Ohta, T., Bostwick, A., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., "Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene", Science, Vol.313, pp.951–954)2006).

9. Heera, W. A. de, Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L., Potemski, M., Martinez, G., "Epitaxial Graphene", Solid State Communications, Vol.143, pp.92–100)2007).

10. Wang, X., Zhi, L. J., Tsao, N., Tomovic, Z., Li, J., Müllen, K., "Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells", Angewandte Chemie, International Edition, Vol.47, pp.2990–2992)2008).

11. Choucair, M., Thordarson, P., Stride, J. A., "Gram-Scale Production of graphene based on solvothermal", Nature Nanotechnology, Vol.4, pp.30–33)2009).

http://edu.nano.ir

12. Geim, A. K., Kim, P., "Carbon Wonderland", Scientific American, pp. pp.90–97)2008).
13. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science, Vol.306, pp.666–669 (2004).
14. Seibert, K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., "Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite", Physical Review B, Vol.42, pp.2842–2851)1990).
15. Park, S., Ruoff, R. S., "Chemical Methods for the Production of Graphenes", Nature Nanotechnology, Vol.4, pp.217–224) 2009).
16. Boukhvalov, D. W. & Katsnelson, M. I., "Modeling of Graphite Oxide", Journal of American Chemical Society, Vol.130, pp.10697–10701)2008).
17. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", Chemical Soceity Review, Vol.39, pp.3157–3180) 2010).
18. Su, C. Y., Lu, A. Y., Xu, Y., Chen, F. R., Khlobystov, A. N., Li, L. J., "High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation", ACS Nano, Vol.5, pp.2332–2339)2011).
19. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., "High-yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte", Journal of American Chemical Society, Vol.133, pp.8888–8891) 2011).
20. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., Tour, J. M., "Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons", Nature, Vol.458, pp.872–876)2009).
21. Jiao, L. Y., Zhang, L., Wang, X. R., Diankov, G., Dai, H. J., "Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes", Nature, Vol.458, pp.877–880)2009).
22. Subrahmanyam, K. S., Vivekchand, S. R. C., Govindaraj, A., Rao, C. N. R., "A study of Graphenes Prepared by Different Methods: Characterization, Properties and Solubilization", Journal of Material Chemistry, Vol.18, pp.1517–1523)2008).
23. Safavi, A., Tohidi, M., Aghakhani Mahyari, F., Shahbaazi, H., "One -pot synthesis of large scale graphene nanosheets from graphite–liquid crystal composite via thermal treatment", J. Mater. Chem., Vol.22, pp.3825-3831 (2012).
24. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S., "Synthesis of Graphene and its Applications: a Review", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol.35, pp.52–71)2010).
25. Chen, J. H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M., Fuhrer, M. S., "Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO2", Nature Nanotechnology, Vol.3, pp.206–209)2008).
26. Wikipedia®, Graphene http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene
27. Kuzmenko, A., Heumen, E. V., Carbone, F., Marel, D. V., "Universal Optical Conductance of Graphite", Physiycal Review Letter, Vol.100, pp.117401–117404)2008).
28. Peres, N. M. R., "The Electronic Properties of Graphene and its Bilayer", Vacuum, Vol.83, pp.1248–1252)2009).
29. Morozov, S. V., Novoselov, K. S., Schedin, F., Jiang, D., Firsov, A. A., Geim, A. K., "Two-Dimensional Electron and Hole Gases at the Surface of Graphite', Physical Review B, Vol.72, 201401 (4 pp.))2005).
30. Niyogi, S., Bekyarova, E., Itkis, M. E., McWilliams, J. L., Hamon, M. A., Haddon, R. C., "Solution Properties of Graphite and Graphene", Journal of American Chemical Society, Vol.128, pp.7720–7721 (2006).
31. Chen, D., Tang, L., Li, J., "Graphene-Based Materials in Electrochemistry", Chemical Soceity Reveiw, Vol.39, pp.3157–3180 (2010).
32. Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z. Y., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., Coleman, J. N., "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", Nat. Nanotechnol., Vol.3, pp.563-568 (2008).
33. Reina, A., Jia, X. T., Ho, J., Nezich, D., Son, H. B., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., Kong, J., "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", Nano Lett., Vol.9, pp.30- 35 (2009).
34. Allen, M. J., Tung, V. C., Kaner, R. B., "Honeycomb carbon: a review of graphene", Chem. Rev., Vol.110, pp.132–145 (2010).
35. Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., Gu, S., "Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid", Chem. Commun., Vol.46, pp.1112–1114 (2010).
36. Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., "One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of. Ionic-Liquid- Functionalized Graphene Sheets", Adv. Funct. Mater., Vol.18, pp.1518–1525 (2008).
37. Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., Cabrales, L., "Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films", Langmuir, Vol.25, pp.11078–11081 (2009).
38. Wang, J., Manga, K. K., Bao, Q., Loh, K. P., "High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte", J. Am. Chem. Soc., Vol.133, pp.8888–8891 (2011).
39. Kim, K. S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S. Y., Kim, J. M., Kim, K. S., Ahn, J. H., Kim, P., Choi, J. Y., Hong, B. H., "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", Nature Vol 457, pp.706-710 (2009).
40. http://shimisara.blogfa.com/post/101.
41. Castro Neto, A. H., Novoselov, K., "Two-Dimensional Crystals: Beyond Graphene", Materials Express, Vol.1, pp.10–17 (2011)

http://edu.nano.ir

۱۶

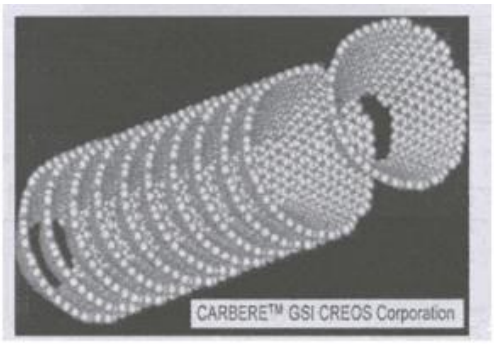
قسمت ششم: معرفی نانوالیاف کربنی

کربن بلوک ساختمانی تعداد بیشماری از مواد آلی و معدنی در اطراف ما می باشد. این اتم چند منظوره قادر به پیوستن به اتمهای دیگر در ساختارهای هیبریدی SP ، SP^2، SP^3می باشد که منجر به میلیون ها مولکول پایدار می شود. این عنصر می تواند فرمهای (پلی مورف) مانند الماس، گرافیت، و فولرن را با خواص مختلف اعم از بسیار سخت تا بسیار نرم تشکیل دهد. همچنین به فرم ساختار لوله ای شکل بنام رشته (Filament) و یا الیاف می تواند درآید.

VGCF یا الیاف کربن رشد یافته از بخار و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه، نانوالیاف کربن رشد یافته از بخار، از جمله الیاف کربن کوتاه می باشند که به علت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. خواص منحصر به فرد الیاف کربن، باعث گسترش علم و فن آوری در زمینه های مختلف مخصوصا تولید مواد کامپوزیت منحصر به فرد در دهه های اخیر شده است.

۱- مقدمه

نانوالیاف کربنی، نانوساختارهای استوانه ای با لایه های گرافن می باشند که به صورتهای مخروط انباشته (Stacked Cones)، فنجان (Cups) و) شکل ۱ و یا صفحات (Plates) و بدون هسته ی توخالی(No Hollow Core) ، اما با سایت های لبه‌ای بسیار در دیوار بیرونی مرتب شده اند [۱]



شکل ۱- ساختار کربن نانوالیاف نوع Cup-stacked =CSNF Carbon Nanofiberو[۲]

VGCFs (الیاف کربن رشد یافته از بخار) و انواع کوچکتر آنها از نظر اندازه، (VGCNFs)، از جمله الیاف کربنی کوتاه می باشند که بعلت پتانسیل آنها برای پیشرفت خواص حرارتی، الکتریکی، محافظ فرکانس و مکانیکی توجه زیادی را به خود معطوف کرده اند. این مواد به طور گسترده در سیستم های مختلف مانند کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرند که به دلیل خواص استثنایی و قیمت پائین آنها می باشد .[۱]

۲- تاریخچه

اولین گزارش در مورد نانوالیاف کربن که به سال ۱۸۸۹ بر می گردد سنتز کربن رشته ای توسط هوگز و همکارانش می باشد[۳]. آنها از مخلوط گازی متان/هیدروژن استفاده کردند و رشته های کربن را از طریق پیرولیز گاز، رسوب کربن و رشد رشته ایجاد کردند. درک این رشته ها این حال مدتها بعد هنگامی که ساختار توسط میکروسکوپ الکترونی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت انجام شد[٤]. اولین مشاهدات نانوالیاف کربنی با میکروسکوپ الکترونی در اوایل دهه ۱۹۵۰توسط دانشمندان اتحاد جماهیر شوروی Radushkevichو Lukyanovich انجام شده است، که الیاف کربنی گرافیتی توخالی با قطر ۵۰ نانومتر را شناسایی کردند[۱].

در اوایل دهه ۱۹۷۰، محققان ژاپنی Koyama و Endo ، موفق به ساخت VGCF با قطر ۱ میکرومتر و طول بالاتر از

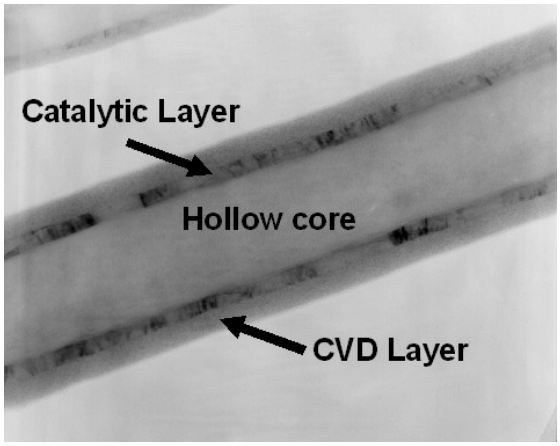
* فرزانه آقاخانی مهیاری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* مریم توحیدی (نویسنده دوم) – فوق دکتری – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

یک میلیمتر شدند [۱]. بعدها، در اوایل دهه ۱۹۸۰، Tibbetts در ایالات متحده آمریکا [۳] و Benissad در فرانسه [۵] روند ساخت VGCF را کامل کردند. در ایالات متحده آمریکا، مطالعات عمیق تر با تمرکز بر سنتز و خواص این مواد برای کاربردهای پیشرفته توسط R. Terry K. Baker انجام شد و با نیاز به مهار رشد نانوالیاف کربنی به علت مشکلات مداوم ناشی از تجمع مواد در انواع فرآیندهای تجاری به ویژه در زمینه ی خاص پردازش نفت، ترغیب شد [۱]. برای اولین بار تجاری شدن VGCF توسط شرکت ژاپنی Nikosso در سال ۱۹۹۱ تحت نام تجاری Grasker انجام شد [۱]

VGCNF از طریق فرایندی مشابه VGCF تولید می شود، فقط قطر به طور معمول کمتر از ۲۰۰ نانومتر است. شرکت های متعددی در سراسر جهان به طور جدی در تولید در مقیاس تجاری از نانوالیاف بر کربن و برنامه های کاربردی مهندسی جدید در تلاش می باشند .[۱]

۳- روش های سنتز

نانوالیاف کربنی عمدتاً بر اساس روش های تولید نانولوله های کربنی تولید می شوند. با این توضیح که در برخی روش ها نانولوله ها و در برخی روش های دیگر نانوالیاف ر کربنی درصد بیشتری از محصول را شامل می شوند. به عنوان مثال در روش های تخلیه قوس الکتریکی و سایش لیزری، عمدتاً نانولوله های کربنی تولید می شوند، این در حالی است که در روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) این درصد خیلی کمتر خواهد بود (شکل ۲)



شکل ۲ – تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوالیاف کربنی[۶]

رسوب شیمیایی بخار کاتالیستی (CCVD)و یا به سادگی رسوب شیمیایی بخار (CVD) شامل انواع مختلف حرارتی و همچنین به کمک پلاسما، روش غالب تجاری برای ساخت VGCFو VGCNF می باشد. در اینجا، مولکول ها در فاز گاز در دمای بالا تجزیه می شوند و کربن در حضور یک کاتالیزور فلز واسطه بر روی یک بستر رسوب می دهد که در آن رشد الیاف در اطراف ذرات کاتالیزور انجام می شود. به طور کلی، این فرآیند شامل مراحل مجزا مانند تجزیه گاز، رسوب کربن، رشد الیاف، افزایش ضخامت الیاف، گرافیتی شدن(Graphitization) ، و خالص سازی می باشد و منجر به الیاف توخالی (Hollow Fibers) می شود. قطر نانوالیاف بستگی به اندازه ی کاتالیزور دارد. فرآیند CVD برای ساخت VGCF به طور کلی به دو دسته طبقه بندی می شود :

فرایند کاتالیزور ثابت (Fixed-catalyst Process or Batch)

فرایند کاتالیزور شناور (Floating-catalyst Process))

پیوسته است [۱,۷]

در فرایند Batch که توسط Tibbetts ارائه شده [۸]، مخلوطی از هیدروکربن/هیدروژن/هلیوم که از روی Mullite سیلیکات آلومینیوم بلورین عبور داده می‌شود همراه با ذرات رسوبات ریز آهن به عنوان کاتالیست در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد استفاده می شوند. هیدروکربن مورد استفاده متان در غلظت ۱۵ حجمی می‌باشد. رشد الیاف در چند سانتیمتر فقط در ۱۰ دقیقه با زمان اقامت گاز ۲۰ ثانیه به دست می‌آید. به طور کلی، طول الیاف را می توان با زمان اقامت گاز در راکتور کنترل کرد. گرانش و جهت جریان گاز به طور معمول بر جهت رشد الیاف تاثیر می گذارد[۵]

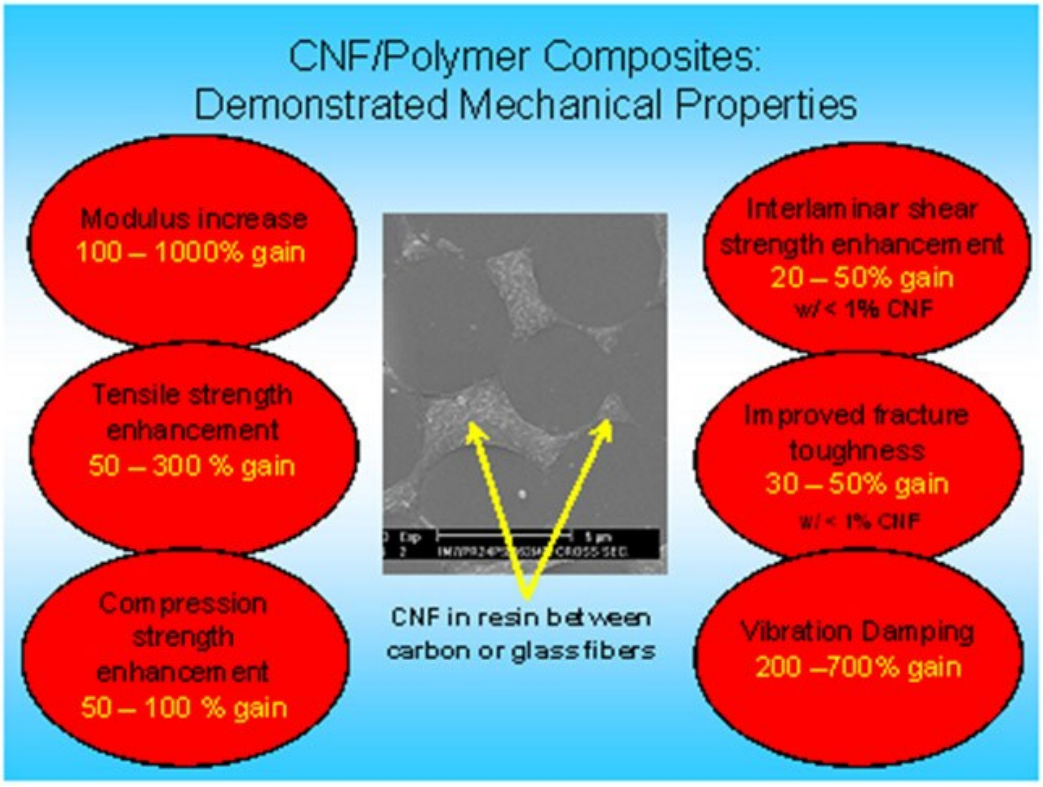
فرایند کاتالیزور پیوسته یا شناور در اوایل توسط Koyama و Endo ارائه شد [۹] و بعد از آن توسط Hatano و همکاران تغییر یافته است[۱۰]. این فرآیند به طور معمول، VGCFرا با قطر زیرمیکرونی و طول از چند تا ۱۰۰

میکرون ایجاد می کند، که مطابق تعریف نانوالیاف کربنی می باشد. در این روش ترکیبات آلی فلزی محلول در یک حلال فرار مانند بنزن استفاده می شود که مخلوطی از ذرات بسیار ریز کاتالیست (۵–۲۵ نانومتر در قطر) در گاز هیدروکربنی را وقتی که درجه حرارت تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد ایجاد می کند. در کوره، رشد الیاف بر روی سطح ذرات کاتالیزور آغاز می شود و ادامه می دهد تا زمانی که مسمومیت کاتالیزور با ناخالصی های موجود در سیستم رخ می دهد. در مکانیزم رشد الیاف شرح داده شده توسط بیکر و همکاران [۱۱]، فقط بخشی از ذرات کاتالیزور که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرند منجر به رشد الیاف می شوند. به محض اینکه بخشی که در معرض مخلوط گاز قرار می گیرد پوشیده شود رشد متوقف می شود، که در واقع کاتالیزور مسموم شده است. ذرات کاتالیزور در نوک رشد یافته ی الیاف در غلظت نهایی در حدود چند قسمت در میلیون باقی مانده است. در این مرحله، افزایش ضخامت الیاف اتفاق می افتد [۱]

شایع ترین کاتالیزور استفاده شده آهن می باشد، که اغلب با گوگرد، سولفید هیدروژن و غیره تحت عمل قرار می گیرند که باعث کاهش نقطه ذوب و تسهیل نفوذ آن به منافذ کربن می شود و در نتیجه، باعث تولید سایت های رشد بیشتر می شود .[۳] آهن/نیکل، نیکل، کبالت، منگنز، مس، وانادیم، کروم، مولیبدن و پالادیم نیز به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند [۱۲،۳]استیلن، اتیلن، گاز متان، گاز طبیعی، و بنزن، شایع ترین گازهای کربنی استفاده شده می باشند. اغلب مونواکسید کربن (CO) در جریان گاز برای افزایش بازدهی کربن از طریق کاهش اکسیدهای آهن موجود در سیستم، اضافه می شود [۱]

٤–کاربردها

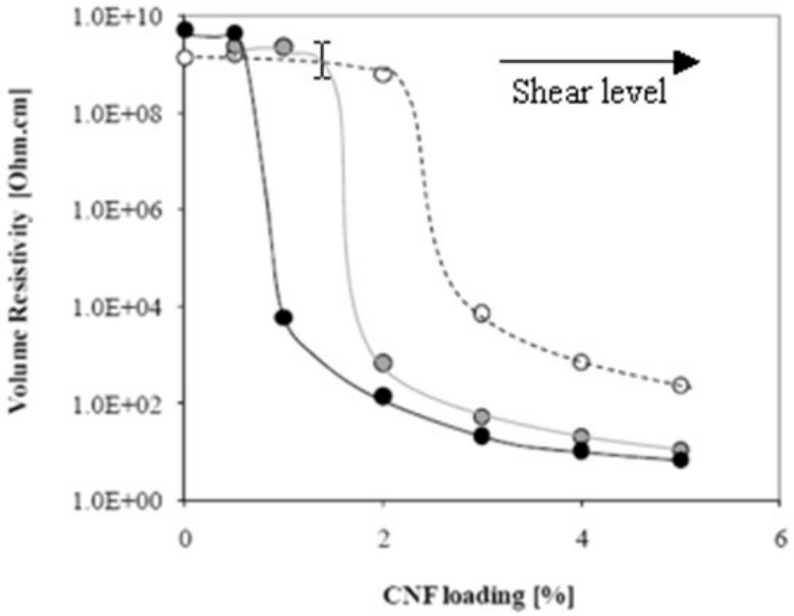
نانوالیاف کربنی کاربردهای بسیاری دارند که قطر آنها تاثیر زیادی روی کاربردشان دارد، اما کنترل قطر نانوالیاف بسیار زمانبر و پر هزینه است. نانوالیاف کربنی نیز مانند نانو لوله های کربنی یکی از گزینه های امیدبخش جهت تقویت انواع مختلف زمینه‌های پلیمری می باشند .قطر این نانو ذرات در حدود ۱۰ تا ۵۰۰ نانومتر می‌باشد [۱۳]. نانوالیاف کربنی نیز خواص حرارتی، الکتریکی (شکل ۳) و مکانیکی (شکل ٤) خوبی از خود نشان می دهند. جهت افزایش



شکل ٤– مروری بر خواص مکانیکی مواد کامپوزیت مبتنی بر نانوفیبر کربنی[۱۵]

http://edu.nano.ir

خواص نانوالیاف کربنی آنها را تحت عملیات های خالص سازی، آسیاب گلوله ای و عملیات سطحی قرار می دهند[۱,۱٤]



شکل ۳– مقاومت الکتریکی حجمی یک کامپوزیت ساخته شده از نانوالیاف کربنی به عنوان تابعی از وزن نانوالیاف استفاده شده [۱۵]

از جمله کاربردهای نانوالیاف کربنی شامل منابع نشر الکترونی زمینه، مواد کامپوزیت، نوک‌های (Tips) میکروسکوپ پروبی روبشی، مواد حامل برای کاتالیست های مختلف در پتروشیمی، به صورت آرایه های مرتب شده به صورت عمودی (یک سکو برای حمل ژن)، به عنوان مواد الکترود و رفع نشت نفت می باشد [۱٦،۱]

فهرست

منابع

۱. Wikipedia®, Carbon nanofiber: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber.

2. Iwahori, Y. Ishiwata, S., Sumizawa, T., Ishikawa, T., "Iwahori Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nano-fiber dispersed resin", Composites, Part A, Vol. 36, pp.1430-1439 (2005).

3. Hughes, T.V., Chambers, C.R. "Manufacture of Carbon Filaments" U.S. Patent US405480, 1892-10-11.

4. Morgan, P. "Carbon Fibers and Their Composites" Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, FL (2005).

5. Benissad, F., Gadelle, P., Coulon, M., and Bonnetain, L. "Formation de Fibres de Carbone a Partir du Methane: I Croissance Catalytique et Epaississement Pyrolytique", Carbon, Vol.26, pp.61-69 (1988).

6. http://pyrografproducts.com/nanofiber.html.

7. Burchell, T.D. "Carbon Materials for Advanced Technologies", Pergamon (Elsevier Science Ltd.), Oxford, UK (1999).

8. Tibbetts, G.G. "Lengths of Carbon Fibers Grown from Iron Catalyst Particles in Natural Gas", Journal of Crystal Growth, Vol.73, pp.431-438 (1985).

9. Koyama, T., Endo, M.T. "Method for Manufacturing Carbon Fibers by a Vapor Phase Process", Japanese Patent, 1982-58, 966, 1983.

10. Hatano, M., Ohsaki, T., Arakawa, K. "Graphite Whiskers by New Process and Their Composites, Advancing technology in Materials and Processes", Science of Advanced Materials and Processes, National SAMPE Symposium, Vol.30, pp.1467–1476 (1985).

11. Baker, R.T.K., Barber, M.A., Harris, P.S., Feates, F.S., and Waite, R. J. "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene," Journal of Catalysis, Vol.26, pp.51-62 (1972).

12. De Jong, K.P., Dixie Ferrington, and Geus, J.W. "Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications," Catalysis Review, Vol.42, pp.481-510 (2000).

13. Serp, P., Corrias, M., Kalck, P. "Carbon nanotubes and nanofibres in catalysis", Applied Catalysis A: General, Vol.253, pp.337-358 (2003).

14. http://vista.ir/article/337403.

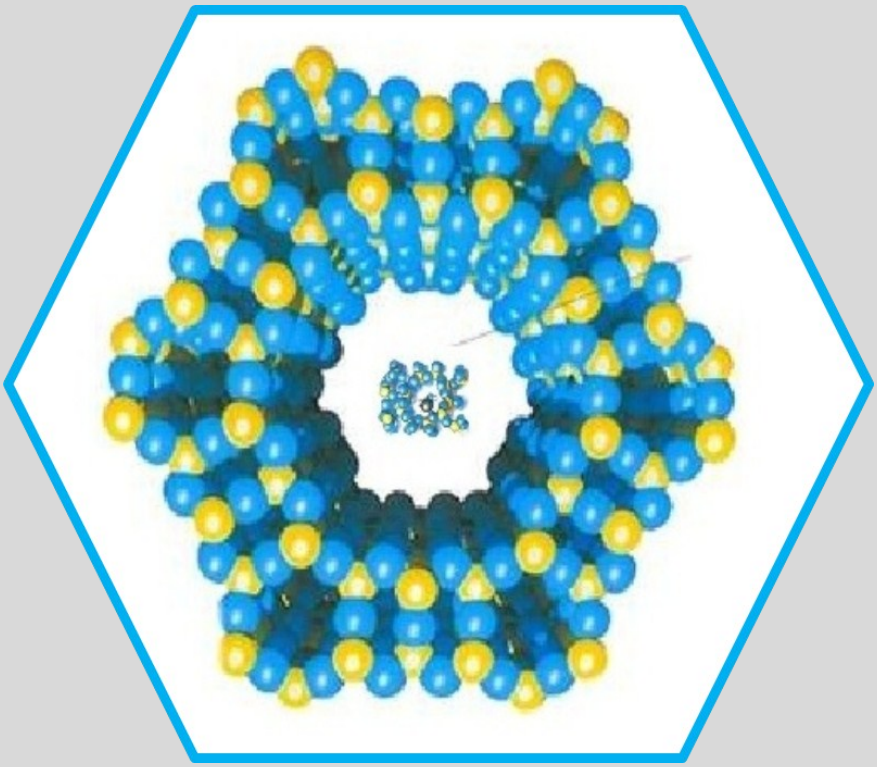
15. http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/carbon-nanofibers.html.

16. Rassaei, L., Sillanpaa, M., Bonn, M.J., Marken. "Carbon nanoriber-polystyrene composite electrodes for electroanalytical processes", Electroanalysis Vol.19, pp.1461-1466 (2007).

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۲

فصل دوم

نانو ساختارها

نانوساختارهای متخلخل

۲ نانوساختارهای متخلخل

۱ قسمت اول: مواد نانومتخلخل (۱) ۹۱
۲ قسمت دوم: مواد نانومتخلخل (۲) ۹۹
۳ قسمت سوم: چهارچوب های فلزی-آلی ۱۰۵
۴ قسمت چهارم: معرفی آئروژل‌ها ۱۱۳
۵ قسمت پنجم: کاربرد آئروژل‌ها ۱۲۱
۶ قسمت ششم: نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۱) ۱۲۷
۷ قسمت هفتم: نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۲) ۱۳۳
۶ قسمت هشتم: نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۳) ۱۳۹

۲
۱

قسمت اول: مواد نانومتخلخل (۱)

مواد نانومتخلخل (Nanoporous Materials) دارای حفره هایی در ابعاد نانو بوده و بسیار متنوع می باشند .سطح ویژه ی بالا، گزینش پذیری شکل و اندازه (Size and Shape Selectivity)از مهم ترین ویژگی های این مواد است که سبب کاربردهای فراوان کاتالیزوری، تصفیه و جداسازی شده و نقش آن ها را در نانوفناوری پررنگ تر کرده است . پیشرفت این مواد در آینده وابسته به ساخت مواد نانومتخلخل مهندسی شده و کنترل شده برای کاربردهای موردنظر است. زئولیت ها(Zeolites) ، کربن و سیلیکای نانومتخلخل، از مهم ترین ساختارهای نانومتخلخل هستند. رایج ترین روش سنتز این مواد نانومتخلخل،روش های برپایه الگوست .(Templated Synthesis) روش های مشخصه یابی، اندازه و شکل حفره ها را مشخص کرده و در بهینه سازی ساختار کمک می کند. استفاده از تخلخل های این مواد برای ساخت نانوکامپوزیت ها بسیار مهم و کاربردی است. مواد نانومتخلخل معدنی بسیار متنوع تر از مواد نانومتخلخل آلی هستند، از این رو در این مقاله بیشتر توضیح داده شده اند.

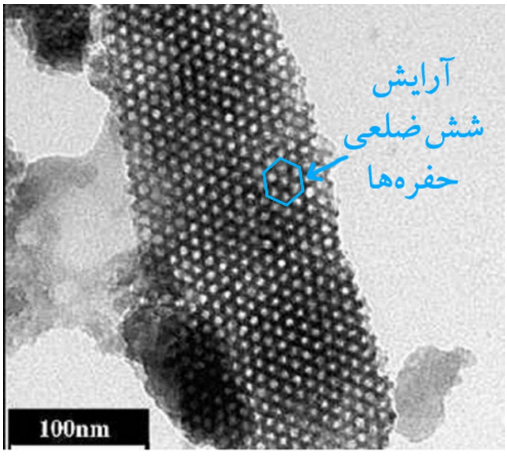
۱- مقدمه

مواد نانومتخلخل دارای حفره هایی در ابعاد نانو هستند و حجم زیادی از ساختار آن ها را فضای خالی تشکیل می دهد. نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی (Permeability) زیاد، گزینش پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی از ویژگی های مهم آن ها می باشد. با توجه به ویژگی های ساختاری، این مواد به عنوان تبادل گر یونی(Ion Exchanger) ، جداکننده (Separator)، کاتالیزور، حس گر، غشا (Membrane) و مواد عایق استفاده می شوند

۲- تعریف تخلخل

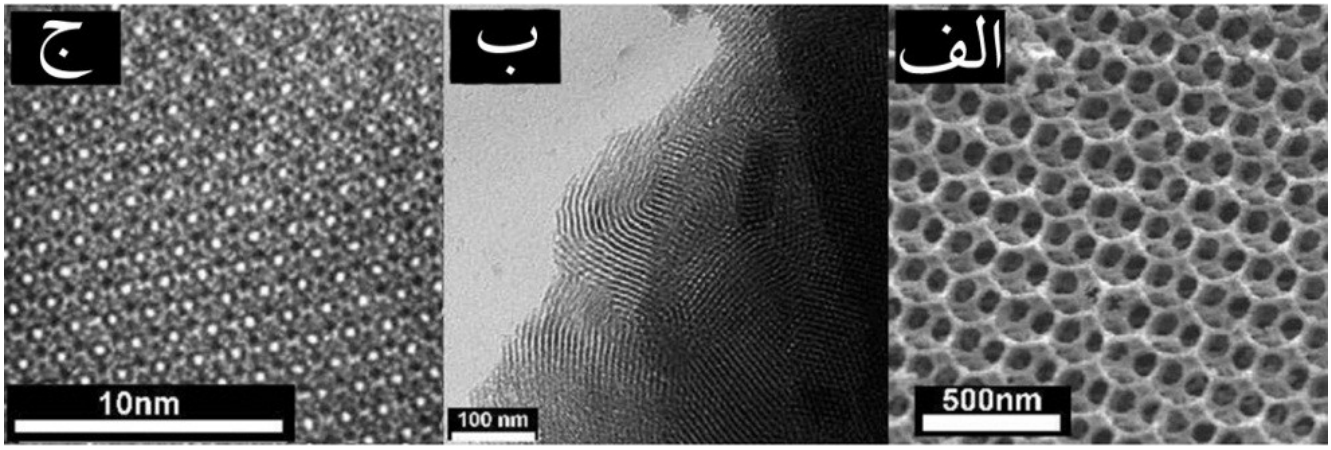
نسبت حجمی فضای خالی ماده ی متخلخل به حجم کل ماده تخلخل (Porosity) نامیده می شود. به موادی که تخلخل آنها بین ۰.۲ تا ۰.۹۵ باشد نیز مواد متخلخل (Porous) می گویند. حفره ای که متصل به سطح آزاد ماده است حفره ی باز (Open Pore)نام دارد که برای صاف کردن(Filteration) ، غشا، جداسازی و کاربردهای شیمیایی مثل کاتالیزور و کروماتوگرافی (جداسازی مواد با استفاده از رنگ آن ها (Chromatography: مناسب است. به حفره ای که دور از سطح آزاد ماده است حفره ی بسته (Closed Pore)می گویند که وجود آن تنها سبب افزایش مقاومت گرمایی و صوتی و کاهش وزن ماده شده و در کاربردهای شیمیایی سهمی ندارد.

حفره ها دارای اشکال گوناگونی همچون کروی، استوانه ای، شیاری، قیفی شکل و یا آرایش شش گوش (Hexagonal)هستند. هم چنین تخلخل ها می توانند صاف یا خمیده یا همراه با چرخش و پیچش باشند [۱]



شکل ۱- ماده ای نانومتخلخل با آرایش شش ضلعی حفره های استوانه ای [۲]

* میثم هادیان پژوه (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۲- انواع سیلیکا بر اساس اندازه ی حفره: الف: ماکرومتخلخل، ب: مزومتخلخل، ج: میکرومتخلخل [۲]

۳- دسته بندی مواد نانومتخلخل

مواد نانومتخلخل بر اساس اندازه ی حفره ها، مواد سازنده و نظم ساختار به سه گروه تقسیم بندی می شوند:

۳-۱- دسته بندی بر اساس اندازه ی حفره

اتحادیه ی جهانی شیمی محض و کاربردی(IUPAC) مواد متخلخل را به صورت زیر نام گذاری کرده است:

۱. میکرومتخلخل :(Microporous) دارای حفره هایی با قطر کم تر از ۲ نانومتر.

۲. مزومتخلخل :(Mesoporous) دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر.

۳. ماکرومتخلخل :(Macroporous) دارای حفره هایی با قطر بیش تر از ۵۰ نانومتر.

بر اساس تعریف مصطلح نانوفناوری، دانشمندان شیمی در عمل عبارت نانومتخلخل (Nanoporous)را برای موادی که دارای دارای حفره هایی با قطر کم تر از ۱۰۰ نانومتر هستند به کار می برند که ابعاد رایجی برای مواد متخلخل در کاربردهای شیمیایی است.

۳-۲- دسته بندی بر اساس مواد تشکیل دهنده

۱. مواد نانومتخلخل آلی

۲. مواد نانومتخلخل معدنی

۳-۳- دسته بندی براساس نظم ساختار

۱. ساختارهای بلوری (Crystalline) یا منظم (Ordered) که دارای آرایش ساختاری منظمی هستند.

۲. ساختارهای بی شکل (Amorphous) یا بی نظم (Disordered)که نظم خاصی در آرایش ساختاری خود ندارند [۲]

٤- تقسیم بندی مواد نانومتخلخل آلی

۱- مواد کربنی، کربن فعال(Activated Carbon) ، کربنی است که حفره های بسیار زیادی دارد و مهم ترین کربن از دسته ی مواد میکرومتخلخل است.

۲- مواد بسپاری(Polymeric)

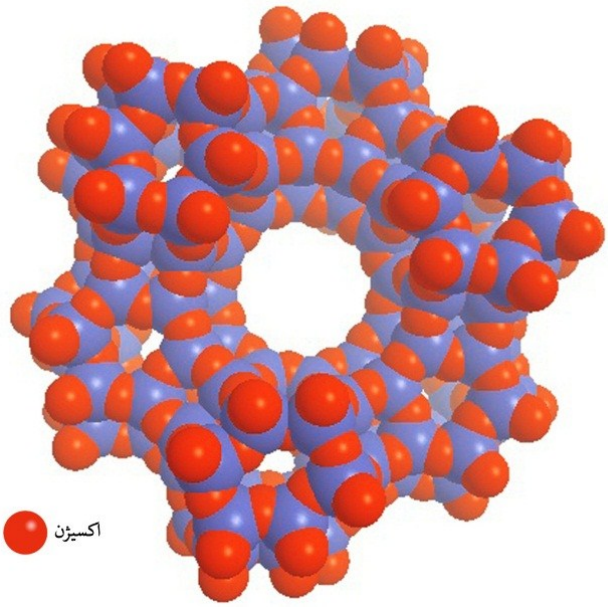
مواد نانومتخلخل بسپاری به دلیل ساختار انعطاف پذیر خود، حفره های پایداری ندارند و تنها چند ترکیب محدود از این نوع وجود دارد

۵- مواد نانومتخلخل معدنی

۵-۱- مواد میکرومتخلخل

۱. زئولیت‌ها مهم ترین ترکیبات میکرومتخلخل بوده که دارای ساختار منظم بلوری و حفره دار با بار ذاتی منفی می باشند. در اکثر موارد ساختار زئولیتی از قطعات چهاروجهی (Tetrahedral) با چهار اتم اکسیژن و یک اتم مرکزی مثل آلومینیوم، سیلیکون، گالیم یا فسفر تشکیل شده اند که با کاتیون ها خنثی می شوند. زئولیت ها به دو دسته ی اصلی آلومینوفسفات‌ها (Alumino-phosphates) و آلومینوسیلیکات ها (Alumino-silicate) تقسیم شده و ویژگی هایی همچون قدرت اسیدی بالا همراه با گزینش پذیری، سطح ویژه زیاد و پایداری گرمایی بالا دارند [۲]

http://edu.nano.ir



شکل ۳– ساختار یک زئولیت (اتم های آبی رنگ می توانند آلومینیوم و یا سیلیکون باشند) [۳]

۲. چارچوب فلزی–آلی (MOF: Metal-Organic Framework) از واحدهای یون فلزی یا خوشه (Cluster) معدنی و گروه های آلی به عنوان اتصال دهنده (linker) تشکیل شده است که اتصال آن ها به هم، حفره‌ای با شکلی معین مانند کره یا هشت وجهی به وجود می آورد. ویژگی بارز این ترکیبات، چگالی کم و سطح ویژه ی بالای آن هاست [٤]

۳. هیبریدهای آلی– معدنی Inorganic-organic Hybrids از قطعاتی معدنی تشکیل شده اند که توسط واحدهای آلی به هم متصل هستند [۳].

۵–۲– مواد مزومتخلخل

۱– سیلیکا

ترکیبات MCM که (Mobile Composition of Matter) ، معروف ترین سیلیکای مزومتخلخل هستند.

۲– اکسید فلزات و سایر ترکیبات مزومتخلخل

اکسیدهای نانومتخلخل فلزات مثل تیتانیوم دی اکسید (TiO2)، روی اکسید (ZnO) ، زیرکونیوم دی اکسید (ZrO2) و آلومینا (Al2O3) ، فعالیتی بسیار بیشتر از حالت معمولی خود دارند. ترکیبات سولفید و نیترید هم می توانند ساختار مزومتخلخل داشته باشند.

۵–۳– مواد ماکرومتخلخل

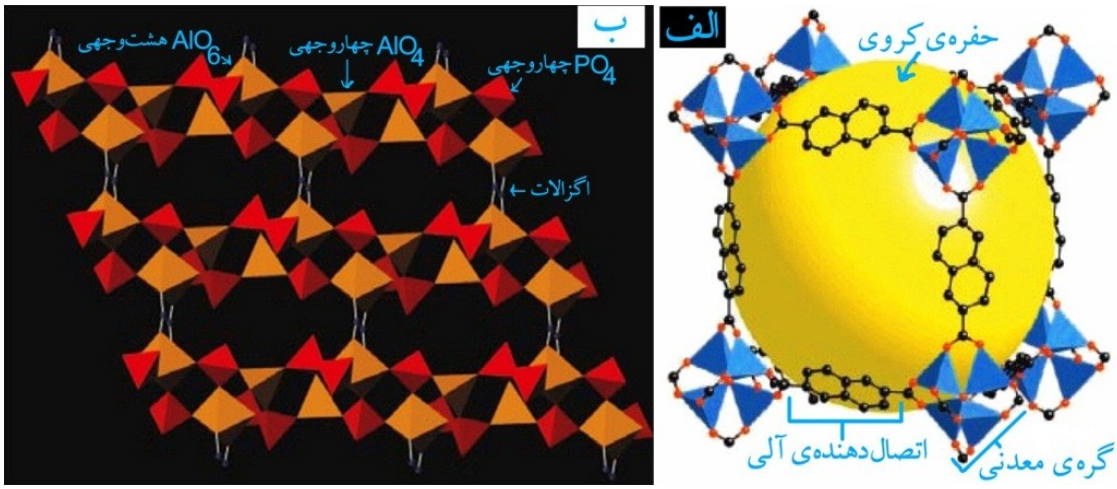
بلور کلوییدی

Opal یا Colloidal Crystal از مجموعه کره هایی مانند سیلیکا ساخته می شود که فضای بین آن ها خالی است. در بلور کلوییدی معکوس (Inverted Opal) کره ها توخالی و فضای بین آن ها پر است

٦– روش های سنتز عمومی

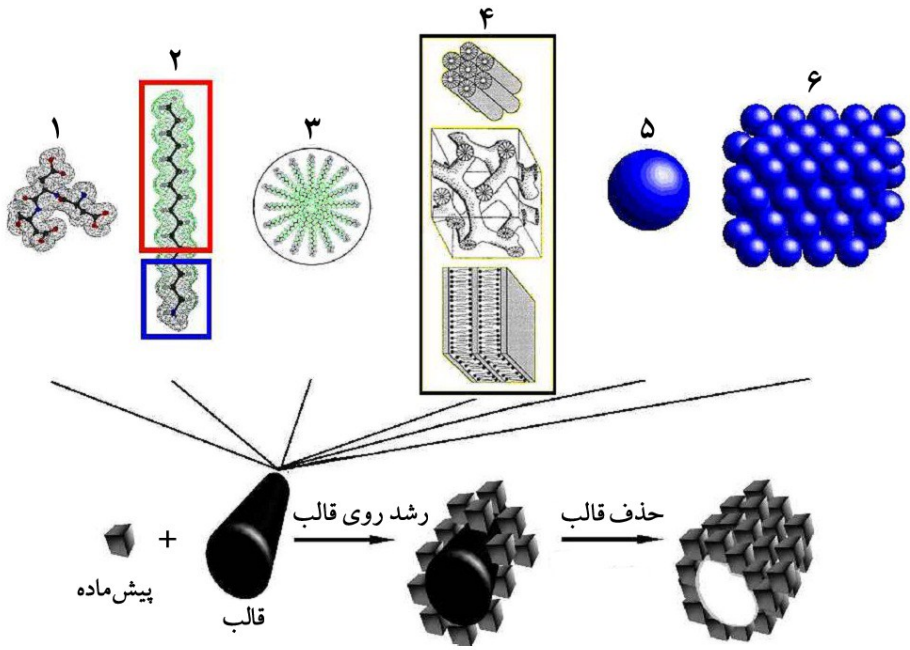
۱. روش ریزموج (Microwave) و هیدروترمال (Hydrothermal)

برای سنتز مواد نانومتخلخل، ژل آبی شامل مواد اولیه و مواد کمکی واکنش مانند عامل های هدایت ساختار (Structure-directing Agents)، محیط واکنش را تشکیل داده و گرمای واکنش توسط امواج ریزموج تأمین می شود .



شکل ٤– الف: چارچوب آلی– فلزی، ب: ترکیب دوگانه ی آلی– معدنی شامل لایه های معدنی و اتصال دهنده ی اگزالات ($C_2O_4^{2-}$)

http://edu.nano.ir



شکل ۵ روش سنتز قالبی و قالب های رایج در آن: ۱. تک مولکول، ۲. مولکول دوگانه دوست (دارای یک رشته ی آلی چربی دوست (قرمز) و یک سر آب دوست (آبی) Amphiphile و ۳. مایسل (خوشه ای از مولکول های دوگانه–دوست Micelle ٤.مواد پیچیده تر، ۵. یک ساختار کروی، ٦. دسته ای از ساختارهای کروی [۲]

۲. روش سنتز با استفاده از الگو :(Templated Synthesis)

در این روش، برای ایجاد حفره ها از مولکول ها یا دسته ای از مولکول ها با شکل مشخص به عنوان قالب استفاده شده و بعد از رشد ماده روی آن ها، قالب توسط روش های فیزیکی و شیمیایی حذف می شود. مزیت بارز سنتز قالبی، کنترل دقیق شکل و اندازه ی حفره است.

۷– مشخصه یابی و اندازه گیری تخلخل

بررسی ساختار مواد نانومتخلخل، به شناخت ویژگی های فیزیکی و شیمیایی این مواد کمک می کند. اندازه و شکل حفره ها، شیارها و مجراها، توانایی غربال کردن مولکول ها را نشان می دهد. هم چنین کوئوردیناسیون، حالت اکسایش و قدرت پیوند فلزات واسطه ای که بار ساختار را خنثی می

جدول ۱– مقایسه ی برخی از مواد نانومتخلخل [۱]

	بسپار	کربن	شیشه	زئولیت‌ها	اکسیدها	فلزی
اندازه‌ی حفره	مزو– ماکرو	میکرو– مزو	مزو– ماکرو	میکرو– مزو	میکرو– مزو	مزو– ماکرو
تخلخل	بیش از ۰/٦	۰/۳ تا ۰/٦	۰/۳ تا ۰/٦	۰/۳ تا ۰/۷	۰/۳ تا ۰/٦	۰/۱ تا ۰/۷
تراوایی	کم تا متوسط	کم تا متوسط	زیاد	کم	کم تا متوسط	زیاد
استحکام	کم تا متوسط	کم	قوی	ضعیف	ضعیف تا متوسط	قوی
پایداری گرمایی	کم	زیاد	خوب	متوسط تا زیاد	متوسط تا زیاد	زیاد
پایداری شیمیایی	کم تا متوسط	زیاد	زیاد	زیاد	خیلی زیاد	زیاد
هزینه	کم	زیاد	زیاد	کم تا متوسط	متوسط	متوسط
عمر	کوتاه	بلند	بلند	متوسط تا بلند	بلند	بلند

http://edu.nano.ir

جدول ۲– مروری بر مواد نانومتخلخل آلی [۲و۱]

	کربنی	بسپاری
مثال	الیاف کربن کربن شیشه‌ای (Glassy Carbon) کربن فعال	پلی اتیلن تری متاکریلات پلی استایرن/ دی وینیل بنزن
روش سنتز	کربن‌دار کردن و فعال‌سازی (Carbonization and Activation) مواد آلی در دمای بالا	سنتز قالبی همراه با بسپارش (polymerization)، قالب ریزی مولکولی (Molecular imprinting)
کاربرد	تصفیه‌ی آب، الکترونیک، جداسازی گازها، کاتالیزور	غشا

جدول ۳– مروری بر مواد نانومتخلخل معدنی [٤–۱]

	زئولیت	چارچوب فلز–آلی	سیلیکا	اکسید فلزات	بلور کلوییدی
مثال	آلومینوفسفات آلومینوسیلیکات گالوفسفات	MOF-5 IRMOF-6 IRMOF-8	MCM-41 MCM-48 MCM-50	تیتانیوم‌دی‌اکسید وانادیوم‌اکسید آلومینیوم‌اکسید	کره‌های سیلیکا کره‌های latex
روش سنتز	آب‌گرمایی (Hydrothermal)	حلال‌گرمایی (Solvothermal)، امواج ریزموج، امواج فراصوت (Ultrasound)	سل– ژل سنتز با استفاده از الگو	سنتز با استفاده از الگو با مواد فعال سطحی (Surfactant)	سنتز با استفاده از الگو
کاربرد	تبادل یون و تصفیه‌ی آب، غربال‌گری مولکولی	ذخیره و جداسازی گازها، آزادسازی دارو، کاتالیزور، الکترونیک	کاتالیزور، عایق	کاتالیزور و کاتالیزور نوری، حس‌گر گاز و رطوبت	صافی، لیزر، تراشه‌ی نوری

کنند، فعالیت و گزینش پذیری در واکنش ها را مشخص می کند.

۷–۱– روش های میکروسکوپ الکترونی

مهم ترین مزیت این روش ها، به دست آوردن یک تصویر واضح از ساختار است. روش میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) ، تصاویر واضحی از مواد نانومتخلخل در اختیار می گذارد. میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا(HRTEM: High Resolution TEM) روشی برای مطالعه ی ترکیبات جامد مزومتخلخل و بی شکل است که توزیع و اندازه ی حفره ها را نشان داده و تنها روشی است که می تواند حضور حفره های مزو و میکرو را در یک ترکیب کامپوزیتی به طور هم زمان تشخیص دهد.

۷–۲– روش های پراش(Diffraction Methods)

این روش ها شامل پراش نوترون و پرتوی ایکس(XRD) هستند و با پراکنده شدن پرتوها توسط هسته و الکترون های اتم، ساختار کلی را تشخیص داده و اندازه–ی حفره،

http://edu.nano.ir

سطح ویژه، حجم و شکل فضایی حفره را در اختیار می گذارند .

۷-۳- روش جذب گاز(Gas Adsorption Method)

روش جذب گاز برای مواد میکرو و مزومتخلخل به کار می رود که در آن گازهایی مثل نیتروژن(N_2) ، کریپتون (Kr) و کربن دی اکسید (CO_2) به صورت فیزیکی، جذب سطح ماده می شوند تا از مقدار گاز جذب شده، مقدار سطح ماده مشخص شود.

۷-٤- روش طیف بینی جذب پرتوی ایکس (XAS)

روش XAS : X-ray Absorption Spectroscopy یکی از روش های اختصاصی مطالعه مواد میکرو و مزومتخلخل می باشد که مبنای آن، جذب پرتوی ایکس است و اطلاعاتی از اتصالات و اتم های مجاور یک اتم می‌دهد.

۷-۵- روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته (NMR)

روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته Nuclear Magnetic Resonance با استفاده از چرخش (Spin) مغناطیسی هسته، اطلاعات زیادی از خواص ساختاری بلور مثل مکان و نوع چارچوب ها، اتم ها و گونه های اطراف آن ها به ما می دهد. در این روش، فرکانس رادیویی جذب شده توسط هسته های اتمی فعال، نسبت به محیط شیمیایی اطراف هسته تغییر می کند .هسته های سیلیسیوم (Si29)، آلومینیوم(Al27)، فسفر (P31) و گالیوم(Ga69)و (Ga71) در ساختار اصلی و هسته های کاتیون های جبران کننده ی بار ساختار مانند هیدروژن(H1) ، سدیم(Na23) ، لیتیم (Li7)و سزیم (Cs133) در این روش، فعال هستند. جابه جایی شیمیایی (Chemical Shift) یعنی جابه جایی مکان قله ها (Peak) در محور بسامد (Frequency) طیف NMR ، نوع و تعداد اتم های مجاور را نشان می دهد.

۷-٦- سایر روش ها

در روش تخلخل سنجی جیوه (MP: Mercury Porosimetry)با استفاده از تزریق جیوه با فشار زیاد به حفره ها، ویژگی های ماده نانومتخلخل را با توجه به جیوه مصرفی تعیین می‌کنند. روش طیف بینی عمر نابودی پوزیترون (PALS: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) برای تشخیص نقص (Defect) در ساختار مواد جامد به کار میرود و با تابش پوزیترون و اندازه گیری مقدار پوزیترون تبدیل شده به پرتوی گاما (هر پوزیترون به دو فوتون گاما تبدیل می شود)، اطلاعاتی از حفره ها و حتی حفره های بسته داخلی به دست می آید [۲و۳]

۸- کاربردها

۱. جداسازی و حذف آلاینده ها

جداسازی گزینشی مولکول ها با توجه به شکل و اندازه ی آن ها و جداسازی و حذف آلاینده هایی مثل سولفور دی اکسید(SO2) ، کربن اکسیدها و نیتروژن اکسیدها توسط حفره های مواد نانومتخلخل به عنوان غربال های مولکولی (Molecular Sieves)، به خوبی انجام می شود.

۲. تولید و ذخیره ی انرژی

تولید و ذخیره ی گاز هیدروژن Hydrogen Generation and Storage به عنوان یک منبع انرژی پاک می تواند در حفره های مواد نانومتخلخل انجام شده و در زمان استفاده آزاد شود.

۳. کاتالیزور

مواد نانومتخلخل برای ساخت کاتالیزورهای بسیار فعال و گزینش پذیر به کار می روند؛ زیرا دارای سطح ویژه ی زیاد و ساختار گزینش پذیر هستند و در واکنش های کاتالیزوری به عنوان کاتالیزور یا بستر ذرات کاتالیزوری شرکت می کنند.

٤. حسگرها

مواد نانومتخلخل به دلیل سطح فعال بالا، نسبت به کوچک ترین تغییرات محیط حساس بوده و گزینه خوبی برای حس گرهای گازهای سمی یا قابل اشتعال می باشند.

۵. کاربردهای زیستی

مواد نانومتخلخل با ساختار گزینش پذیر و سطح ویژه ی عالی، می توانند جداساز و حامل مولکول های زیستی

http://edu.nano.ir

باشند، در فرآیندهای آزادسازی دارو (Drug Delivery) شرکت کنند و حتی به عنوان زیست حس گر (Biosensor) نیز به کار روند.

٦. تصفیه آب و پساب

در حفره های زئولیت ، کاتیون هایی (مثل سدیم)، بار منفی ساختار را خنثی می کنند. این کاتیون ها می توانند با کاتیون ها و فلزات مضر داخل آب مثل فلزات سنگین (کادمیوم، جیوه و سرب)، عناصر پرتوزا (استرنسیوم و سزیم)، آمونیوم و سایر فلزات تعویض شده (Exchange) و کاتیون های سالم و بی خطر مانند سدیم را وارد آب کنند. هم چنین مواد نانومتخلخل می توانند به عنوان غشا و صافی در تصفیه و حذف آلاینده-های آلی به کار روند.

۷. سایر کاربردها

مواد نانومتخلخل برای تهیه صافی های مؤثرتر و غشاهای مجزاکننده ی بهتر، غشاهای کاتالیزوری برای فرآیندهای شیمیایی، ساخت الکترودهای متخلخل برای پیل سوختی (Fuel Cell)و الکتروشیمی و باتری (Battery)و همچنین به عنوان عایق های بسیار مؤثر گرمایی و صوتی به کار روند [٤-١]

بحث و نتیجه گیری

نانومواد متخلخل ها آلی و معدنی تنوع ساختاری و ابعادی زیادی دارند و پژوهش های زیادی روی آن ها انجام شده است. شناخت مواد نانومتخلخل با روش های مشخصه یابی جدید، بسیار دقیق و مفید است و باعث پیشرفت سنتز بهینه ی این مواد می شود. چالش های اصلی در پژوهش های مواد نانومتخلخل، شامل فهم ویژگی های ساختار و بهینه کردن طراحی آن ها برای کاربردهای مختلف است. این مواد کاربردهای بسیار گسترده و ارزشمندی دارند.

فهرست

منابع

1. G. Q. Lu, X. S. Zhao, "Nanoporous materials: Science And Engineering", UK: Imperial College Press, (2004).

2. Sebastian Polarz, B. Smarsly, "Nanoporous materials", Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2, Vol. 6, pp. 581-612, (2002).

3. Nataša Zabukovec Logar, Venčeslav Kaučič, "Nanoporous Materials: From Catalysis and Hydrogen Storage to Wastewater Treatment", Acta Chim. Slov, Vol. 53, pp. 117 –135, (2006).

٤. لیدا هاشمی، کامران اخباری، علی مرسلی، چارچوب¬های فلز- آلی (MOFs)دسته¬ی جدیدی از ترکیبات نانومتخلخل، ماهنامه¬ی فناوری نانو، شماره¬ی پیاپی ١٥٤، صص ٢٩-٢٦، (١٣٨٩)

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: مواد نانومتخلخل (۲)

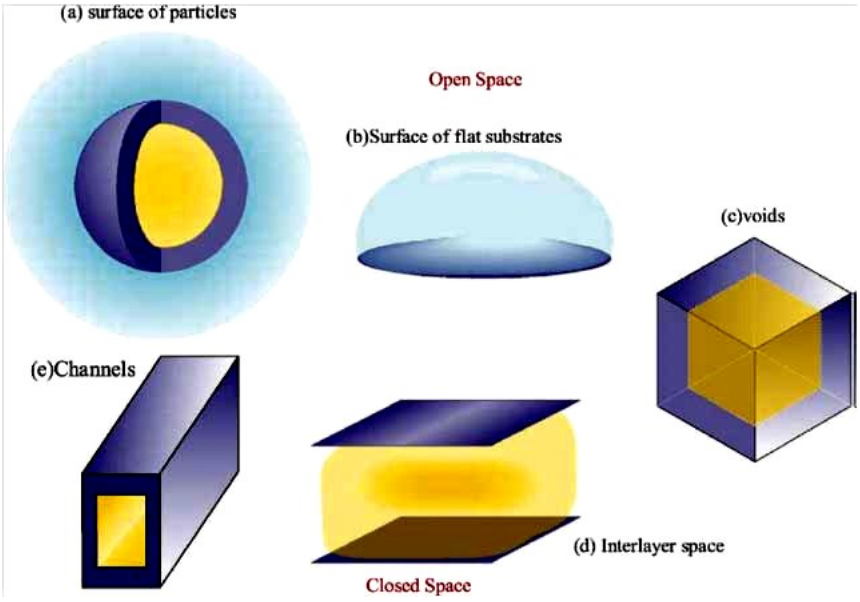
در این بحث سعی شده است تا به معرفی ویژگی های ترکیبات متخلخل مختلف بپردازیم و بخصوص به معرفی انواع ترکیبات متخلخل از جمله زئولیت ها ، کربن فعال و چهار چوب های فلزی – آلی اشاره کنیم و خصوصیات آنها را با یکدیگر مقایسه نماییم.

۱- مقدمه

در دنیای نانو ، دیوار ها و فضا هایی در ابعاد بسیار کوچک وجود دارند که از اتم ها و مولکول ها ساخته شده است. وقتی آرایه ای از مولکول ها در یک فضای محدود جای می گیرند، دچار فشار (Stress) می شوند که در نتیجه آن از ساختار های پایدار سینتیکی و ترمودینامیکی خود منحرف شده و انرژی تبدیلات و واکنش های شیمیایی آنها دگرگون می شود. زمانی که یک مولکول خارجی (مولکول میهمان) وارد چنین فضاهایی می شود، با مولکول های سازنده فضا برهمکنش نموده و همین امر می توانند تاثیر قابل توجهی بر جهت گیری(Orientation) ، برهمکنش (Interaction)و انباشتگی (Assembly) آن ها بگذارد. در نتیجه می توانیم با ایجاد تغییر در شکل و مواد به کار رفته در دیواره فضاهای نانوساختار ، رفتار و واکنش پذیری مولکول های میهمان را کنترل کنیم. فضا های تقسیم شده توسط اتم ها و مولکول ها می توانند نقش جدیدی بر اساس شکل و خواص دینامیکی دنیای نانو ایجاد کنند. در پایان قرن گذشته شیمیدانان بر روی چهارچوب های ابر مولکولی ساخته شده از مولکول ها تمرکز کرده بودند ، اما در قرن بیست و یکم با خلق فضاهایی متنوع، بخش جدیدی از شیمی فضای نانو را معرفی کردند.

۲- نانوساختار های متخلخل و شیمی ابرمولکولی (Supermolecular Chemistry)

همانطور که در بالا ذکر شد، تخلخل های ریز نانومتری، نه تنها نسبت سطح به حجم نانوساختار را بسیار بالا می برند، بلکه هرفضا به نوبه خود یک فضای شیمیایی خاص است. این فضای شیمیایی خاص می تواند تاثیر قابل توجهی بر رفتار یک مولکول خارجی میهمان داشته باشد. این پدیده از



شکل ۱ – انواع فضاهای نانو

* محسن گلبن حقیقی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

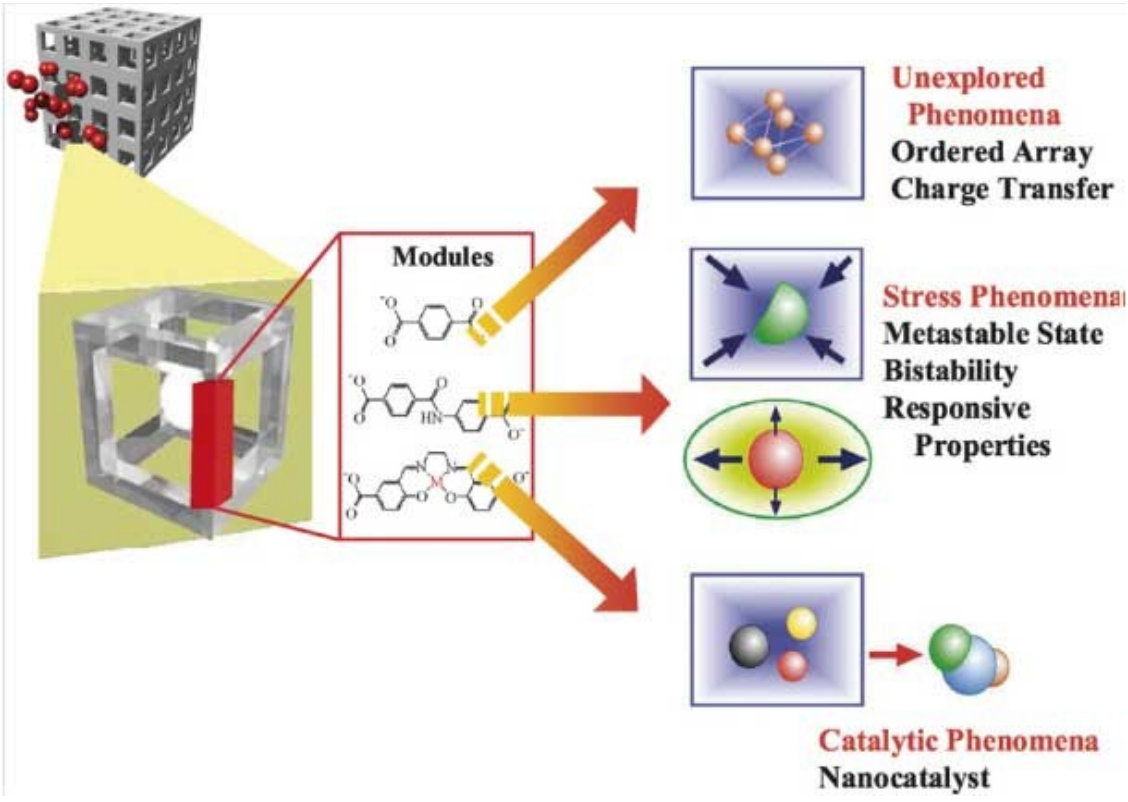
پایه ای ترین مباحث در شاخه پیشرفته ای از علم شیمی با عنوان شیمی ابرمولکول ها است.

شیمی ابرمولکولی به ناحیه ای از دنیای شیمی اشاره دارد که مافوق مولکول ها را بحث می کند. به بیان دیگر، شیمی ابرمولکولی یک مولکول منفرد و ساختار خاص آن را بررسی نمیکند، بلکه بر روی سیستمهای مولکولی تمرکز دارد. سیستمهای مولکولی از تعدادی مجموعه مجزای مولکولی ساخته شده است که با یکدیگر برهمکنش Interaction دارند. برخلاف شیمی سنتی که بر پیوندهای کووالانسی تمرکز دارد ، شیمی ابرمولکولها، بیشتر برهکنشهای ضعیفتر و غیر کووالانسی بین مولکولها را توضیح می‌دهد.

مطالعه برهمکنشهای غیر کووالانسی در فهم بسیاری از فرآیندهای زیستی از ساختار سلول ها گرفته تا نحوه عملکرد آنها ، حیاتی است. اغلب سیستم های زیستی الهام بخش زمینه تحقیقاتی شیمی ابرمولکول هاست. این نیروها موارد زیر را شامل می شوند:

پیوند هیدروژنی: جاذبه بین یک اتم هیدروژن با یک اتم الکترونگاتیو مثل نیتروژن ، اکسیژن یا فلوئور) پیوند کئوردیناسیونی: تعدادی مولکول یا آنیون [لیگاند] به عنوان الکترون دهنده با یک فلز واسطه به عنوان الکترون گیرنده، الکترون رد و بدل می کنند (پیوند داتیو) نیروی آب گریزی: تمایل گونه ای غیر قطبی به تجمع در محلول های آبی و حذف مولکول های آب از بین خود. نیروهای واندروالس: جاذبه بین مولکول های خنثی بدلیل ممان های دو قطبی موقت یا دائمی آنها، برهمکنش های π-π: جاذبه ای غیر کووالانسی بین حلقه های آروماتیک، نیروی الکتروستاتیک: جاذبه بین بار های مثبت و منفی مولکولها.

شیمی میهمان و میزبان (Host-guest Chemistry) به عنوان یک مفهوم پرکاربرد در شیمی ابرمولکولی توصیف کننده تعدادی مولکول یا یون است که در کنار هم و با یک ارتباط ساختاری خاص بوسیله نیرو هایی به غیر از نیروهای کووالانسی قرار گرفته اند. پیوند های غیر کووالانسی در حفظ ساختار سه بعدی مولکول های بزرگ مثل پروتئین ها و همچنین در بسیاری از فرآیند های زیستی که در آنها مولکول های بزرگی بطور اختصاصی ولی موقت به یکدیگر



شکل ۲ – عملکرد های متنوع فضا های بسته

http://edu.nano.ir

متصل می شوند ، نیز حیاتی است.

یکی از عملی ترین رویکردهای پایین به بالا برای ساخت فضاهایی با اندازه های نانو ، انباشتگی Self-assembly & Self-organization شیمیایی و تشکیل پیوندهای کئوردیناسیونی است که اخیرا به عنوان یک فناوری جدید سنتزی مورد توجه قرار گرفته‌اند. پیوند های کئوردیناسیونی قوی تر از پیوندهای هیدروژنی و ضعیف تر از پیوندهای کووالانسی هستند. اجزای مولکول‌های آلی و یون‌های فلزی تحت شرایط ملایمی به یکدیگر متصل شده و ساختارهای فضایی سازمان یافته و متنوعی را ایجاد می کنند. به بیان دیگر، ما با دقت فراوان ساختارهایی را طراحی میکنیم که شامل فضاهایی با خصوصیات شیمیایی خاص باشند. چنین فضاهای محدودی ما را قادر می‌سازند که پدیده‌های جدیدی را بر اساس تجمعات مولکولی، فشارهای مولکولی و فعال تر شدن مولکول ها کشف کنیم. برای این هدف، نیاز به گسترش شیمی جدیدی است که به ما این اجازه را بدهد تا ساختار ها و قابلیت فضا ها را کنترل کنیم .

نمونه‌هایی از فضاهایی با قابلیت برهمکنش‌های ابر مولکولی در ادامه آمده است:

۱. کریستال های کئوردیناسیونی با ساختارهای نامحدود که از واکنش یون های فلزی بعنوان پذیرنده (Acceptor) با لیگاند های آلی بعنوان رابط (Linker) تشکیل می شوند. ما می توانیم فضا هایی با اندازه های مختلف متشکل از چندین و یا ده ها مولکول بسازیم.

۲. سطوح مواد توده ای (Bulk Material) و نانو ذرات نیز می توانند با مولکول ها برهمکنش های خاص داشته و ازین رو بعنوان فضای کئوردیناسیونی در نظر گرفته شوند.

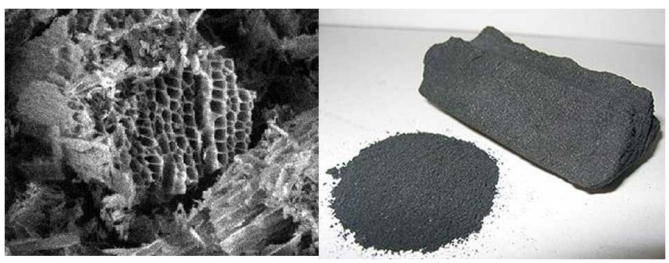
۳. فضای کئوردیناسیونی کمپلکس های فلزی که در درون پروتئین ها قرار گرفته اند از نمونه های زیستی هستند که عملکرد آن ها تا مدتها برای دانشمندان نادانسته بود. برای مثال، یون آهن در فضای پروتئینی هموگلوبین به نحوی قرار گرفته است که واکنش کنترل شده با مولکول اکسیژن (به عنوان مولکول میهمان) را رقم می زند.

۳- معرفی موردی برخی ترکیبات متخلخل

ترکیبات متخلخل توجه شیمیدان ها ، فیزیک دان ها و دانشمندان مواد را به خود جلب کرده است. این ناشی از علاقه علمی به خلق فضا هایی با اندازه های نانو و مشاهده پدیده های نوین است. همچنین علایق کاربردی و تجاری بالایی شامل کاربرد آنها در زمینه جداسازی ، ذخیره سازی و کاتالیست های ناهمگن نیز وجود دارد. بطور کلی تا اواسط دهه ۱۹۹۰ دو نوع مواد متخلل با پایه کربنی و معدنی وجود داشت. در مورد جامدات معدنی با تخلخل ریز دو زیر مجموعه اصلی آنها آلومینیوم سیلیکات ها و آلومینیوم فسفات ها هستند. توصیف ساختارهای کربن فعال، زئولیت ها و چهارچوب های فلزی–آلی به عنوان نمونه هایی از مواد متخلخل در زیر آمده است:

۳-۱- کربن فعال

کربن فعال به عنوان گونه ای از کربن به نحوی تهیه می شود که تعداد زیادی حفرات ریز با حجم کم داشته باشد. براین اساس مساحت سطح (Surface Area) در دسترس بسیار زیادی برای جذب سطحی یا واکنش های شیمیایی فراهم می آید. با توجه به وجود تخلخل های ریز ، فقط یک گرم از کربن فعال مساحت سطحی بیش از ۵۰۰ متر مربع را داراست. مساحت سطح بالا به همراه غنی بودن سطح از گروه های عاملی (Functional Groups)، فعالیت بسیار بالا را بخصوص در کاربردهای مرتبط با جذب سطحی فراهم می سازد. کربن فعال معمولا از فرآوری زغال سنگ بدست می آید .



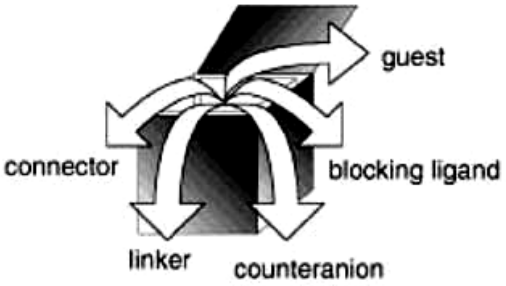
شکل ۳- کربن فعال و تصویری از آن توسط میکروسکوپ الکترونی

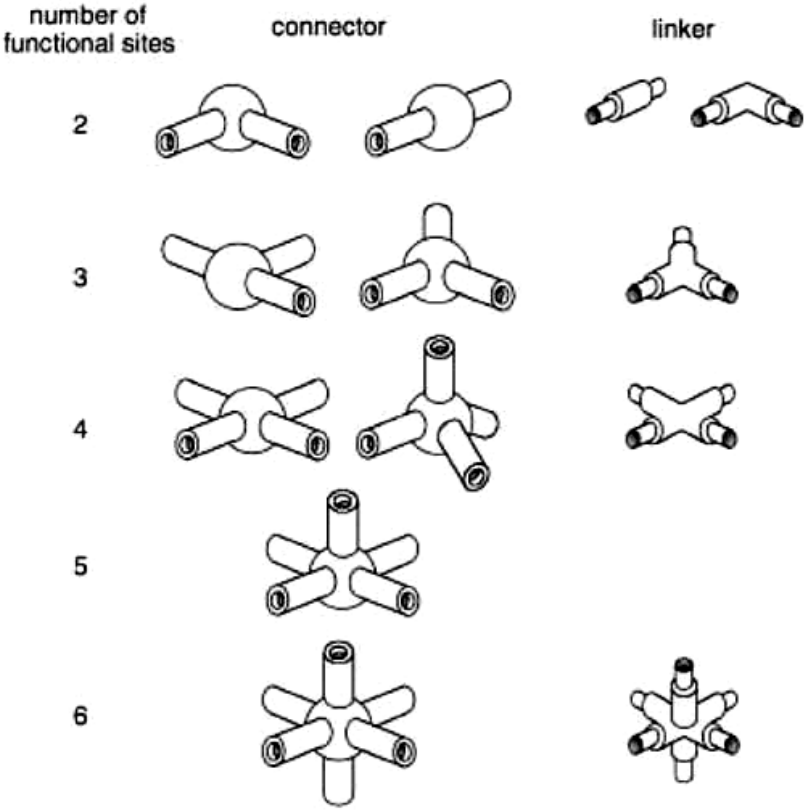
http://edu.nano.ir

۳-۲- چهارچوب های فلزی- آلی

چهارچوبهای فلزی-آلی (Metal-Organic Frameworks) ترکیباتی بلوری بوده و شامل یون های فلزی یا خوشه ها (Cluster)می باشند که اغلب به مولکول های صلب آلی به عنوان اتصال دهنده (Linker) متصل شده اند. چنین اتصالات متعددی ساختار های یک، دو و یا سه بعدی را ایجاد می نماید که می تواند متخلخل نیز باشد. به بیان دیگر چهارچوب های فلزی-آلی از دو جز اصلی تشکیل شده اند :

یک یون فلزی و یا خوشه ای از یون های فلزی و یک لیگاند (Ligand) آلی بنام اتصال دهنده .انتخاب فلز و اتصال دهنده ها تاثیر بسزایی بر ساختار و خواص چهارچوب های فلزی-آلی دارند. واحد های آلی اتصال دهنده معمولا لیگاند های یک، دو، سه و یا چهار دندانه ای هستند (از یک، دو ... یا چند طرف پیوند برقرار می کنند). به جز ساختار و نوع لیگاند، اولویت کئوردیناسیون فلز نیز بر روی شکل و اندازه حفرات تاثیر گذار است. اینکه چه تعدادی لیگاند می تواند به مرکز فلزی متصل شود و چه جهت گیری فضایی داشته باشد، در ابتدا با انتخاب فلز تعیین می شود. در شکل ٤ ساختارهای کوئوردیناسیون مراکز فلزی و اتصال دهنده ها به صورت شماتیک نمایش داده شده است. با یک تصور فضایی ساده می توان دریافت که از اتصال مراکز فلزی متفاوت با اتصال دهنده های مختلف می توان به شمار زیادی از حفره ها با ساختار هندسی و در نتیجه





شکل ٤– اجزای تشکیل دهنده چهارچوب های فلزی- آلی

http://edu.nano.ir

عملکرد متنوع دست یافت.

بسپار کئوردیناسیونی متخلخل Porous Coordination Polymer (PCP) می تواند عنوان دیگری برای ترکیبات MOFباشد. استفاده از لغت پلیمر های کئوردیناسیونی به قبل از دهه ۱۹۵۰ بر می گردد ، در حالی که استفاده از لفظ چهارچوب های فلزی– آلی از اواخر دهه ۱۹۹۰ مرسوم شده است. لفظ بسپارهای کئوردیناسیونی از اصطلاح بسپارهای آلی مشتق شده است و در اصل جزئی از خانواده بسپارهای مخلوط آلی و معدنی (Inorganic-organic Hybrid Polymers)است .

بسپارهای کئوردیناسیونی آرایه ای از مراکز فلزی است که لیگاندها به صورت پل بین مراکز فلزی قرار گرفته‌اند. از آنجا که هر مرکز فلزی به بیش از یک لیگاند متصل است، یک آرایش بی نهایتی از مراکز فلزی را ایجاد کند .این پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل یک شبکه نامحدود و مستحکم متشکل از یون های فلزی به عنوان بست (Connector) و لیگاند ها بعنوان اتصال دهنده (Linker) هستند.

۳-۳- زئولیت ها

زئولیت ها بلورهای سه بعدی معمولا از جنس آلومینیوم سیلیکات با فرمول عمومی :

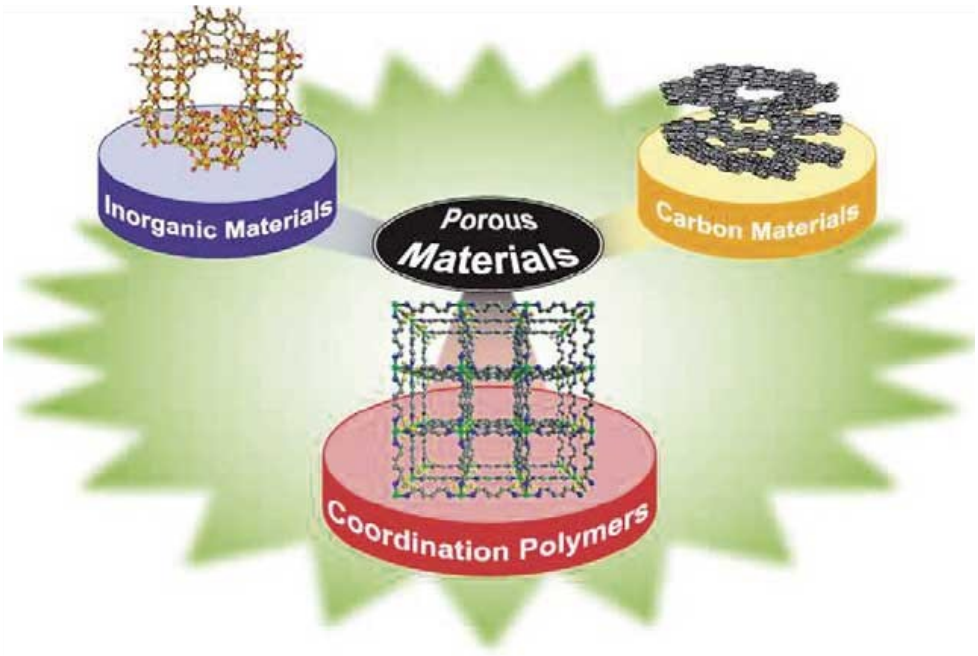
$$M_{x/n}{}^{n+}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-}.wH_2O$$

هستند. همان گونه که از فرمول مشخص است، فلزات قلیایی و قلیایی خاکی آب دار، در شبکه وجود دارند و بارهای منفی ساختار سیلیکات را جبران می کنند .

در مقایسه با دیگر ساختارها، فضاهای داخلی در زئولیت ها بطور ذاتی صلب تر بوده و محدودیت‌های ساختاری محکمی را بر روی مولکول ها ایجاد می‌کند. چنین شرایطی به ایجاد حفرات و کانال های باز منجر می شود. زئولیتهای آلومینیوم سیلیکات همگی دارای ساختار شبکه ای چهار وجهی ناشی از هیبریداسیون sp^3 در مرکز سیلیکون، پیوندهای منظم Si-O را تولید می کند. در عین حال هنوز تعداد زیادی از وضعیت های فضایی ممکن برای زئولیت ها وجود دارد که اخیرا مورد بررسی قرار گرفته اند. چهارچوب ها در زئولیت های طبیعی و اکثر زئولیت های سنتزی بدلیل نقص های جانشینی Al^{3+} در مراکز سیلیکونی دارای بار منفی هستند. لذا گونه هایی مثبت توازن بار مثبت در فضای اضافی حفرات چهارچوب ها را برقرار می کنند.

برای این منظور در مراحل سنتز زئولیت ها از فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و یا کاتیون های آلکیل آمونیوم استفاده میشود.

بار و قطبیت چهارچوب ها بر اساس نسبت Si / Al تعیین



شکل ۵ – دسته های مواد متخلخل

http://edu.nano.ir

می شود. زئولیت های آلومینیوم سیلیکات به دلیل قدرت بالای پیوند های Si-O که یکی از قوی ترین پیوند های شناخته شده نیز هستند ، پایداری حرارتی ، گرمایی و شیمیایی (به جز در برابر اسید های قوی) بسیار زیادی دارند. این چنین ویژگی کلیدی این دسته از مواد است که منجر به استفاده از آنها در دما های بالا می شود. تخلخل دائمی آنها یکی از ویژگی های مشخص زئولیت ها است.

فرآیند های صنعتی زیادی وجود دارد که وابسته به زئولیتها است از این جمله می توان فرآیندهای جداسازی(مثل جداسازی گاز O_2 از N_2) و کاربردهای کاتالیستی(مثل شکست کاتالیزوری هیدروکربن ها) را نام برد.

در فرآیندهای سنتز زئولیت های مصنوعی، ساختار محصول نهایی تا حدودی قابل کنترل بوده و با استفاده از ترکیباتی می توان به حفره هایی با بیشینه اندازه (Size) دست یافت. در راستای رسیدن به حفره های بزرگتر ، تغییر Si به / Al^{3+} P^{5+} و دیگر گونه های جامد چهاروجهی اکسی آنیون همشکل، می تواند برای رسیدن به ابعاد بزرگتر پنجره ها به کار رود. البته پایداری گرمابی (Hydrothermal) این دسته از ترکیبات کمتر از گونه های آلومینیوم سیلیکات می شود.

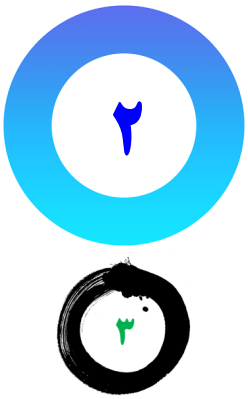
نتیجه گیری

ترکیبات با تخلخل نانو یکی از مهمترین گروه از نانوساختارها را تشکیل می دهند .مزایایی همچون سطح فعال بالا، واکنش پذیری زیاد و خصوصیات عایق بودن، کاربرد این ترکیبات را در زمینه های مختلف، گسترده می سازد. برهمکنش حفره ها با مولکول های میزبان بر اساس شیمی ابرمولکولی قابل بررسی است. با کنترل محیط فیزیکی–شیمیایی حفره ها می توان خصوصیات جدیدی را در برهمکنش با مولکول های میهمان فراهم آورد و ساختار را در راستای کاربردهای بیشتر بهینه ساخت .

فهرست

منابع

1. Susumu Kitagawa, Ryotaro Matsuda " Chemistry of coordination space of porous coordination polymers " Coordination Chemistry Reviews 251 (2007) 2490–2509.
2. M.J. Rosseinsky " Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility " Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 15–30.



قسمت سوم: چهارچوب های فلزی-آلی

در این بحث سعی شده تا به مرور انواع خصوصیات و ویژگی های چهارچوب های فلزی - آلی (Metal-Organic Framework, MOF)پرداخته شود. همچنین به عوامل مهم و کلیدی در سنتز این ترکیبات که منجر به ایجاد ویژگی های اساسی آنها می گردد پرداخته شده است .در پایان نیز به روش های شناسایی و بررسی خواص این ترکیبات نیز اشار شده است.

۱- مقدمه

در این مقاله بطور تخصصی به شیمی چهارچوب های فلزی-آلی به عنوان یکی از جدیدترین انواع مواد نانومتخلخل پرداخته شده است. جهت فهم بهتر و آسان مفاهیم مربوط به شیمی کوئوردیناسیون و ترکیبات کمپلکس، پیشنهاد می شود تا مقالات مواد نانو متخلخل ۱ و ۲ را پیشتر مورد مطالعه قرار دهید.

۲- طراحی شیمیایی مواد متخلخل با استفاده از تجمع بر پایه پیوند های هیدروژنی و کئوردیناسیونی

علی رغم آنکه زئولیت های آلومینیوم سیلیکات به عنوان گونه ای از مواد متخلخل بطور فوق العاده ای در صنعت موفق هستند، هنوز چالش های قابل توجهی باقی مانده و مطالعات فراوانی نیز بر آن ها صورت می گیرد. این موضوع شیمیدانان سنتز کار را برانگیخته تا روش های سنتزی کاملا جدیدی را برای تولید مواد متخلخل با حفراتی با ابعاد مولکولی و با آرایش فضایی منظم ابداع کنند .طراحی مواد با ساختار غیر اکسیدی و با تخلخل ریز، از این جهت که بطور کلی محدود به شبکه های فضایی چهاروجهی زئولیت ها نمی شوند جذاب هستند. فضای داخلی این دسته از جامدات متخلخل می توانند قطبیت(Polarity) ، موقعیت فضایی ، عملکرد و واکنش پذیری کاملا متفاوتی نسبت به زئولیت های آلومینیوم سیلیکات معمول داشته باشند. اخیرا توجه شدیدی بر روی چهارچوب های فلزی- آلی (Metal Organic Framework, MOF) و یا مخلوط های آلی-معدنی (Organic-Inorganic Hybrid) انجام شده است. ساختارهای متخلخل جدید حاصل پژوهش هایی در اوایل دهه ۱۹۹۰ ، بخصوص بوسیله رابسون (Rabson) و هاسکینز (Hoskins)است. این دانشمندان با ساخت چهارچوب های جامد بوسیله کئوردیناسیون لیگاند های چند دندانه به فلزات ، چهارچوب هایی با فضایی ویژه را طراحی می کردند. این ساختار ها از پیوند های کووالانسی خطی لیگاند های چند دندانه (Multidendate Chelate) و استرئوشیمی (آرایش فضایی مولکول) دیکته شده توسط آرایش الکترونی و اندازه مرکز فلزی ناشی می شود .

برای ایجاد ساختار هایی نامتناهی از چهارچوب ها، از پیوند های کئوردیناسیونی فلز- لیگاند و پیوند هایی بین مولکول های دهنده (Donor) و پذیرنده(Acceptor) پیوند هیدروژنی استفاده می شود.

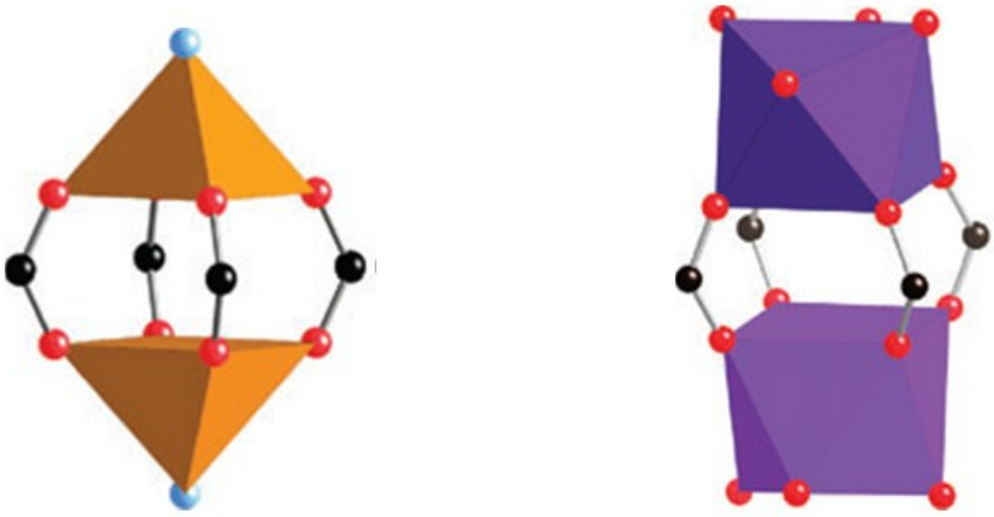
تنوع شبکه های نامتناهی بدست آمده قابل توجه است. یاغی (Yaghi) و اوکیفه (O'Keeffe)پیشنهاد داده اند که این چهارچوب ها بطور پیش فرض ساختار های فضایی شبکه مانندی را ایجاد می کنند که از اتصال راس ها به یکدیگر بدست می آید. یکی از جذاب ترین دیدگاه ها رئوس و فاصله انداز ها (Nodes and Spacers) است که ساختار های کئوردیناسیونی و فلزات نقش رئوس و گروه های آلی نقش فاصله انداز ها را دارند. جذابیت این دیدگاه این است که روشی را برای ایجاد حفرات بسیار بزرگ ارائه

* محسن گلبن حقیقی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

می دهد. اگر اندازه نسبی راس ها و فاصله انداز ها بطور مناسبی تعیین شود از درهم تنیدگی شبکه ها (که بعنوان یکی از عوامل اربین برنده تخلخل در نظر گرفته می شود) اجتناب می گردد و بطور موفقیت آمیزی شبکه هایی تزیین شده (Decorated) بدست می آید. راس ها می توانند یک کمپلکس فلزی مجزا نباشند، بلکه یک خوشه (Cluster) شامل دو یا چندین مرکز فلزی باشند. برای مثال دایمر های دو هسته ای با چهار پل استات مشابه چرخ های پره دار (Paddle Wheel)و یا خوشه های کربوکسیلات Zn_4O از این دسته اند.

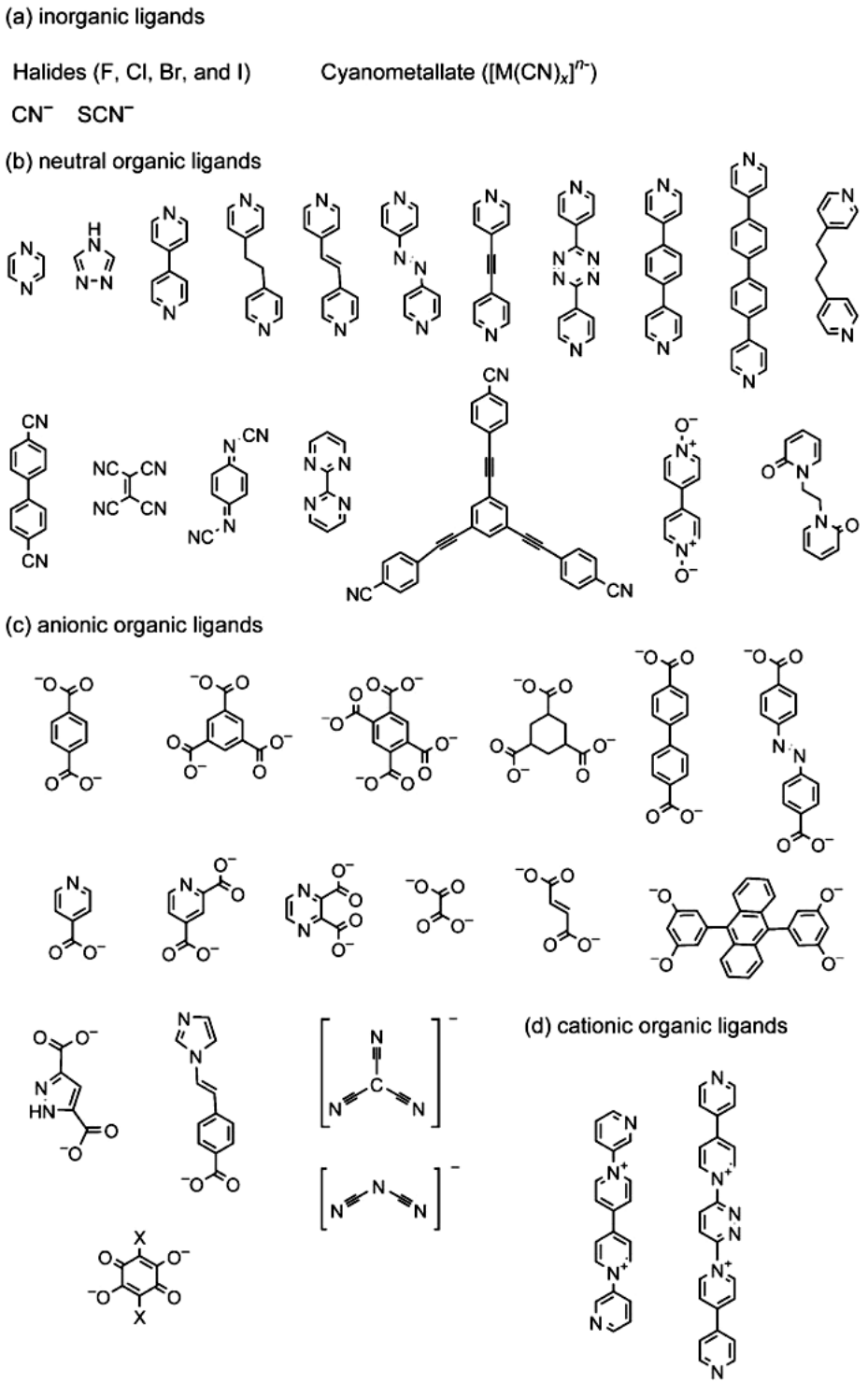
اکثر لیگاند هایی که در شیمی چهارچوب های فلزی– آلی استفاده می شوند لیگاند هایی با پایه بی پیریدینی (Bipyridine)یا کربوکسیلاتی (Carboxylate) هستند. بی پیریدین دوحلقه به هم پیوسته پیریدینی (در مقاله شیمی ترکیبات کربن توضیح داده شده) است. کربوکسیلات گروه COOبا یک بار منفی است که برخی از مثال آنها در شکل زیر مشاهده می کنید.

هرچند مثال های موفقیت آمیز و شبکه های قابل پیش بینی زیادی بر اساس این اصول ساخته شده است، بطور مشخص تهیه چهارچوب هایی که پس از حذف مولکول های میهمان (به عنوان قالب) پایدار بمانند مشکل است. این بدان معنی است که یک جامد با وجود فضای خالی درون کانال ها و حفره های ساختار خود، پایدار باقی بماند .حلال نقش یک قالب (پرکننده موقت فضاهای خالی) را در ساخت اکسید های متخلخل بازی می کند و در انتهای فرآیند سنتز از کانال های تشکیل شده در چهارچوب های فلزی– آلی خارج می شود. بخشی از حفره های چهارچوب های باردار بر اساس تبادل یون (Ion Exchange) می توانند قابل دسترسی شوند. این بدان معنی است که یون های همراه بزرگ (Counter Ions) که معمولا برای خنثی سازی بار شبکه حضور دارند، با یون همراه کوچکتر جابجا می شوند که باعث ایجاد تخلخل می گردد. در بسیاری موارد ، نبود استحکام شیمیایی و مکانیکی منجر به فروریختن (برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر) ساختار شبکه ای می شود. هرچند این مواد ممکن است چهارچوب هایی با حجم بسیار بزرگی داشته باشند، نباید آنها را بر اساس مواد با تخلخل ریز طبقه بندی کرد .به هر حال در سیستم هایی که چهارچوب های آنها کاملا مقاوم بوده و تخلخل دائمی را نشان می دهند ، حجم حفرات و ابعاد پنجره ها بطور رضایت بخشی از آنچه در زئولیت ها پیدا شده بهتر است.



شکل۱– چرخ های پره دار مربعی که در آنها رنگ مشکی نشانگر اتم کربن، رنگ قرمز نشانگر اتم اکسیژن و فضای ارغوانی و طلایی رنگ نشانگر موقعیت قرار گیری فلز است.

http://edu.nano.ir



شکل ۲ -تعدادی از لیگاندهای متداول در چهارچوب های فلزی- آلی بعنوان رابط

۲- ویژگی چهارچوب های فلزی- آلی

سه نکته زیر از اصلی ترین ویژگی های این ترکیبات است

۱- قابلیت طراحی بالا

کلید موفقیت برای رسیدن به مواد با عملکرد بالا، طراحی ساختار ، کنترل خواص شیمیایی و فیزیکی مطلوب در سنتز ترکیبات جامد است. اکثر واکنش پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل در شرایطی آرام انجام می شوند و انتخاب مخلوطی از واحد های ساختاری مجزا با احتمال بالایی منجر به تولید شبکه گسترده مورد نظر خواهد شد.

۲- نظم و قاعده

مرتب بودن و نظم حفره ها در یک جامد با تخلخل های ریز برای پدیده جذب بسیار مهم است .وقتی که اندازه حفرات ریز قابل مقایسه با مولکول های میهمان باشد، دیواره حفرات می توانند بر جهت گیری مولکول های

http://edu.nano.ir

میهمان جذب شده تاثیر بگذارند. پخش منظم حفره ها برای پلیمر های کئوردیناسیونی نیز همانند مواد متخلخل معدنی به راحتی قابل تشخیص است. با توجه به فرم بلوری پلیمرهای کئوردیناسیونی، حفرات ریز ، ساختار متناوب منظمی دارند که موجب یک قابلیت تناوبی در سطح کانال ها می شود. ارتباط ساختاری بین مولکول میهمان جذب شده و چهارچوب میزبان ، برای مثال، (۱) موقعیت مولکول میهمان در کانال، (۲) ساختار مجموعه مولکول های میهمان در کانال، (۳) تاثیر مولکول های میهمان بر روی ساختار کانال، از موضوعات کلیدی برای درک رفتار جذب و خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول های میهمان جذب شده در نانو کانال ها هستند. بعلاوه ، مولکول ها بطور انحصاری در یک ساختار محدود و مشخص نانو، یک مجموعه مولکولی را تشکیل می دهند و خواص گروهی ویژه ای را تولید می کنند که در حالت توده ای (Bulk) دیده نمی شود

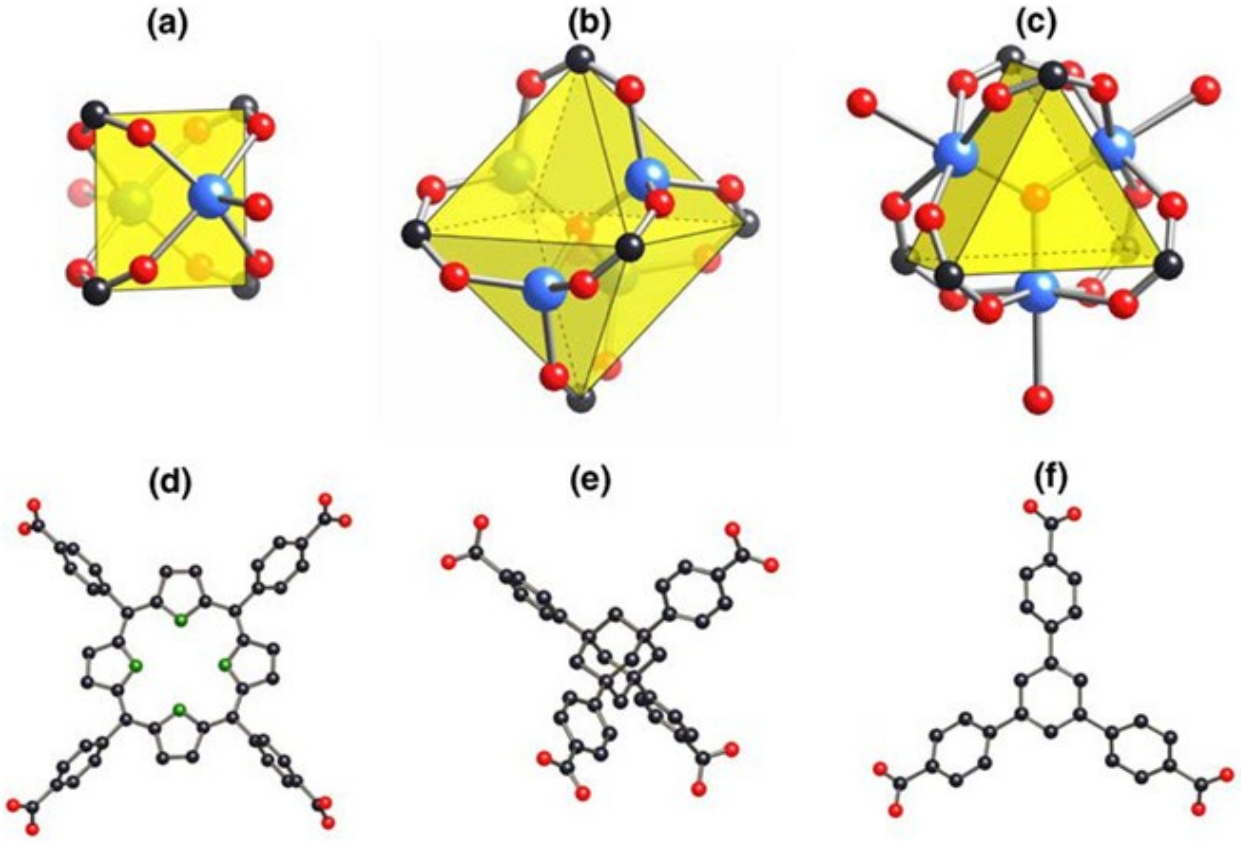
۳- انعطاف پذیری و پویایی

اخیرا گزارش های زیادی بر روی خواص دینامیکی پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل انجام شده است که نشان می دهند آنها بسیار انعطاف پذیر تر از چیزی بودند که بطور معمول در نظر گرفته می شد. حفرات انعطاف پذیر از یک چهارچوب نرم و شبه پایدار (Bistability) ایجاد می شوند که می توانند بین دو حالت حد پایدار تغییر کنند. در پاسخ به مولکول میهمان با یک نوآرایی ساختاری، حفرات از یک فاز بسته به یک فاز باز تبدیل می شوند. برخی از پلیمر های کئوردیناسیونی متخلخل این نوع انعطاف پذیری را دارند که می توان از آنها به عنوان یک دسته ویژه ای از مواد نام برد که بعنوان حسگر گاز با انتخاب پذیری بالا و یا ترکیبات جدا کننده گاز ها استفاده می شوند. این در حالی است که نمی توان از مواد متخلخل محکم و صلب (Rigid) در این موارد استفاده نمود. تبدیلات ساختاری پویا بر اساس چهار چوبهای انعطاف پذیر یکی از جالبترین خواص این ترکیبات است، به طوری که یکی از خواص پلیمرهای کئوردیناسیونی نسل سوم در نظر گرفته می شود.

ویژگی ذاتی جامداتی که نام چهارچوب های فلزی -آلی به آنها اطلاق شده است تشکیل پیوند های قوی است تا استحکام چهارچوب خود را حفظ کنند. واحد های اتصال دهنده گوناگونی نیز با اصلاح ساختار واحد های آلی خود در دسترس هستند و از نظر ساختار هندسی بطور مناسب تنظیم می شوند .هم چنین این خاصیت باعث می شود که این جامدات به شدت متبلور و بلورین شوند که معیار مهمی برای برقراری رابطه خاصیت با ساختار است. نتیجه جالبی که از این مجموعه کریستالی در حال رشد بدست می‌آید پیدا شدن فرصتی برای از بین بردن اغلب پیچیدگی های سر در گم کننده و جستجو برای ایجاد تمایل در ارتباط بین آنها است. این به نوبه خود به تشخیص اصولی برای طراحی و ساخت چهارچوب های هدف منجر می شود. (استراتژی به نام سنتز مشبک Reticular Synthesis) مشابه سنتز کوپلیمرهای آلی، واحدهای ساختاری چهارچوب های فلزی– آلی به دقت انتخاب می شوند تا خواص آنها حفظ شده و در محصولات نشان داده شود. در حالی که در یک پلیمر آلی نوع و غلظت مونومرها در تعیین خواص فیزیکی، نوری و فرآیند پذیری آنها موثر است ، اتصالات شبکه واحد های ساختاری بطور زیادی خواص یک چهارچوب فلزی– آلی را تعیین می کند.

این مورد ممکن است شامل کاربردهای تبدیلات مغناطیسی، خواص نوری غیر خطی و یا ایجاد کانال های بزرگ در دسترس برای عبور مولکولها باشد. جذب مراکز کایرال (ساختار مولکولی با آرایش فضایی خاص و فعالیت نوری- Chiral Centers)یا جایگاه های فعال درون یک چهارچوب باز نیز هدفی مناسب برای تولید مواد عامل دار است. در نتیجه ، سنتز چهارچوب‌های فلزی– آلی نه تنها نیاز به انتخاب و یا تهیه مدل های مد نظر دارد بلکه نیاز به برخی پیش بینی هاست که آنها چگونه در جامد نهایی مجتمع می شوند. برای کمک به فرایند پیش بینی، بخشهایی

http://edu.nano.ir



شکل ۳– واحد های ساختاری ثانویه معدنی (SBUs) که معمولا در کمپلکس های فلزی کربوکسیلات وجود دارند ، شامل (a) چرخ های پره دار مربعی با دو موقعیت لیگاند انتهایی ، (b)کلاستر هشت وجهی بر پایه استات مس ، (c)منشور مثلثی سه تایی با مراکز اکسو. واحد های ساختاری ثانویه با اتصال به اتم های کربن گونه های کربوکسیلات در چهارچوب های فلزی– آلی قرار می گیرند. بطور مثال واحد های ساختاری ثانویه آلی شامل باز های مزدوج (d) ، (e)و (f هستند .فلزات با کره های آبی ، کربن با کره های سیاه ، اکسیژن با کره های قرمز و نیتروژن با کره های سبز رنگ نشان داده شده است.

از واحدهای ساختاری ثانویه (SBU) بعنوان یک پارامتر ساختاری که از آنالیز ساختاری زئولیتها بدست می آید، در نظر گرفته می شود. واحد های ساختاری ثانویه (SBU) به بخش معدنی یک MOF گفته می‌شود که کمپلکس های فلزی هستند که با اتصال به انواع لیگاند های پل ساز انواع ساختار ها را تولید می کنند و بعنوان یک قاعده تنظیم کننده برای طبقه بندی ساختار MOF ها استفاده می شود.

اینها شکل های ساختاری ساده ای هستند که نشان دهنده خوشه های معدنی یا کره های کئوردیناسیونی بوده که به وسیله گونه های آلی (عموما خطی) چهارچوبهای محصول را تشکیل می دهند.

اگر چه بسیاری از این واحد های ساختاری ثانویه بصورت گونه های مولکولی دیده می شوند ، عموما بصورت مستقیم وارد واکنش نشده و تحت شرایط ویژه ای در حین انجام واکنش تولید می شوند. اتصالات آلی شاخه دار که می توانند به بیش از دو نقطه متصل شوند بعنوان واحد های ساختاری ثانویه (SBU) عمل می کنند. موفقیت واحد های ساختاری ثانویه (SBU) در طراحی چهار چوب های باز ، به صلب و محکم بودن آنها و جهت تشکیل پیوند آنها بستگی دارد که باید در طول فرآیند مجتمع شدن بطور کامل و ثابت باقی بمانند .

نگرش اصولی به این که کدام چهارچوب های فلزی– آلی سنتز و مجتمع شده اند سنتز مشبک نامیده می شود. بر این پایه چگونگی جمع شدن واحد های ساختاری و تشکیل یک شبکه مورد بررسی است. این طور فرض شده و در واقع برای تعداد زیادی از ترکیبات هم دیده شده است که

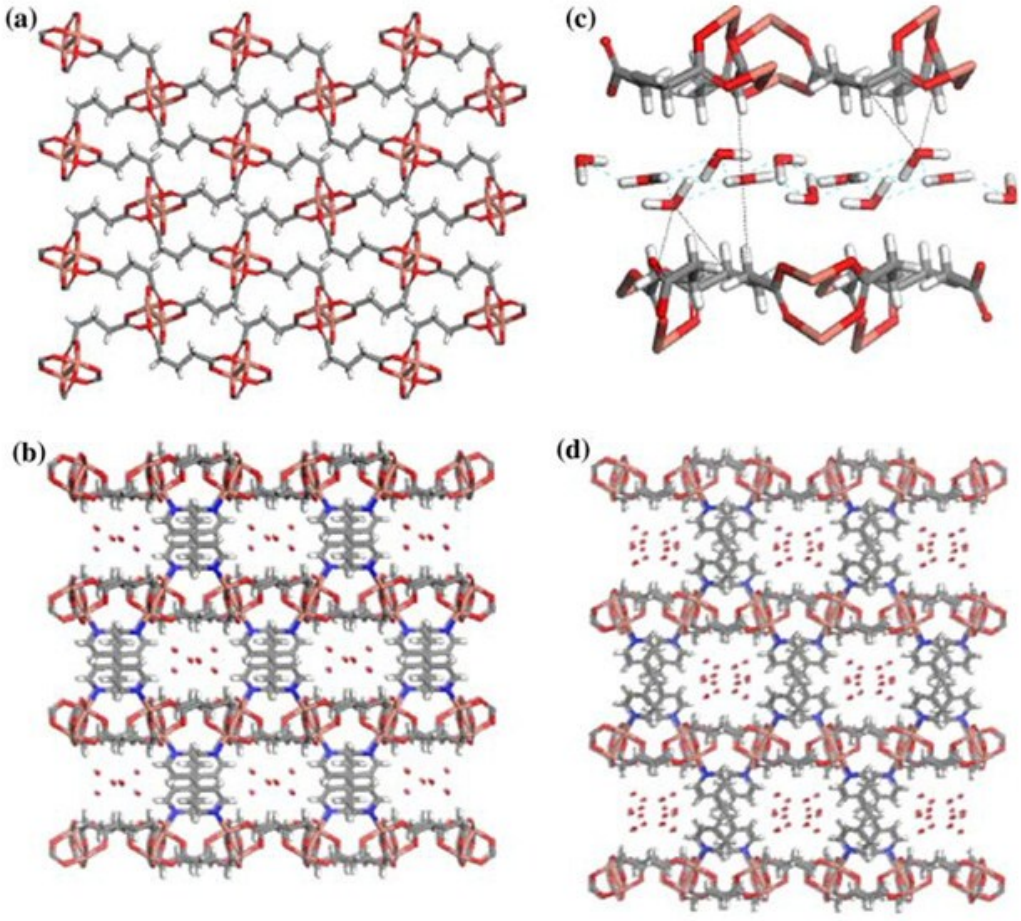
http://edu.nano.ir

شبکه هایی با وضعیت فضایی متنوعی بوسیله چهارچوب های فلزی– آلی تشکیل می شود که بوسیله تعداد کمی از ساختار های با تقارن بالا و ساده نشان داده می‌شود.

همچنین اطلاعات بسیار کمی برای بررسی احتمال زنجیر شدن (Catenation) وجود دارد. در حالت زنجیری شدن تعداد دو یا بیشتری از چهار چوب ها در هم رشد کرده و حجم حفرات را اشغال کنند. این مورد ممکن است باعث تشکیل در هم فرو رفتگی (Interpenetration) شود. بر اثر فرورفتگی ممکن است شبکه ها کاملا در هم فرو روند و یا موجب در هم تنیدگی (Interweaving) شود که آنها به میزان کمی جابجا می شوند و از نزدیک با هم در تماس هستند. همچنین ممکن است این پدیده منجر به تقویت متقابل شبکه ها نیز شود. عموما به مورد اول بعنوان یکی از موانع اصلی اشاره می شود که باید برای گسترش چهارچوب های فلزی– آلی متخلخل بر آن غلبه شود.

احتمال وقوع هر دوی این موارد مستقیما به وضعیت فضایی شبکه و یا انحراف آنها بستگی دارد.

حتی با وجود یک لیگاند پل ساز یا فاصله انداز نیز می توان چندین ساختار با اتصالات متنوع را بوجود آورد مثل Pt3O4. یکی از تناقضات آشکار بین سیستم های مشابه زئولیتی با چهارچوب های فلزی -آلی ، توانایی تشکیل بیش از یک نوع چهارچوب با یک نوع لیگاند است. اگر چه اغلب بهینه سازی شیمیایی آنها مشکل است اما پتانسیل قابل توجهی برای افزایش تنوع ساختاری در چهارچوب های فلزی– آلی وجود دارد. همان طور که در شکل٦ مشاهده می کنید ، لیگاند های دو دندانه ای کربوکسیلیک اسید گلوتارات (Glutarate)تولید صفحاتی از دایمر چرخ های پره دار که با لیگاند های بی پیریدین و یا اتان بی پیریدین یک مکعب ساده از راس ها را بوجود می آورند.



شکل٤ (a) –صفحات دایمری گلوتارات مس با ستون های ٤و٤– بی پیریدین (b) و اتان بی پیریدین .(d) در هر دو ساختار مولکول های آب درون کانال ها وجود دارد.

http://edu.nano.ir

روش های شناسایی ساختار و اندازه گیری تخلخل در ساختارهای MOF

در نهایت باید به روشهایی اشاره شود که برای توصیف تخلخل در اغلب چهارچوبهای فلزی- آلی استفاده می شود. صفت تخلخل اغلب در گزارشهایی جدید از سنتز چهارچوبهای فلزی- آلی بیان می‌شود که توسط آنالیز کریستالوگرافی شناسایی شده اند. روش کریستالوگرافی برای چهار چوبهایی که حاوی مولکولهای حلالی هستند که نمی توانند خارج شوند و یا بدون از بین رفتن چهار چوب جریان یابند ، به هیچ عنوان مناسب نیست. لفظ چهار چوب های باز (Open) عموما توصیفی از مواد با انحراف زیاد همراه است، که مولکول های حلال با آزادی درون فضای حفره های مشخصی از چهار چوب ها جریان پیدا می کنند. برای تشخیص یک چهارچوب باز، این ضروری است که خروج آسان حلال نیز از چهارچوب های فلزی -آلی مورد آزمایش قرار گیرد. متداول ترین روش برای امتحان پایداری یک چهارچوب فلزی- آلی در غیاب میهمان های مشخص، آنالیز پراش اشعه ایکس از توده مواد پودری (PXRD) بعد از حرارت دادن و یا خلا کردن آنها است که با رجوع به الگوی محاسبه شده از ساختار میزبان بدست می آید. سپس با ارتباط دادن آن با آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) که با از دست دادن وزن به میزان جزئی بین دما های واجذب میهمان و تخریب شدن آن ، پایداری چهارچوب بدست می آید. بطور ویژه هیچ یک از روش های آنالیز برای اثبات باز بودن یک چهارچوب به تنهایی کافی نیستند. به علاوه اثبات شواهد باید به صورت تغییرات در ترکیب عناصر , N) H , C , Mو غیره) و طیف سنجی زیر قرمز IR و یا رزونانس مغناطیس هسته ای NMR نشان داده شود. در بعضی موارد در حین واجذب مولکول میهمان تنها کلیت یک نمونه کریستالی باقی می ماند و با ایجاد شدن یک چهارچوب باز و تفاوت ها در پالایش ساختار اثبات قابل توجهی فراهم می شود .

در کنار روش های آنالیز مقدماتی ، ایجاد یک ماده متخلخل نیازمند بررسی شواهد جریان برگشت پذیر مولکول های میهمان به درون و به خارج از فضای حفرات نیز هست. یک روش ، تبادل مایعات بوسیله غوطه ور سازی است. این نیازمند دنبال کردن وضعیت فضایی کریستال است تا بتوان مطمئن شد که حل شدن و یا تجزیه اتفاق نمی افتد . همچنین این روش بوسیله آنالیز عنصری (Elemental Analysis =EA)و اسپکتروسکوپی دنبال شود. متاسفانه این روش ثابت نمی کند که چهارچوب تخلخل دائمی را نشان می دهد و در حالت خلا شده بطور کامل پایدار باقی می ماند. بهترین شاهد از تکنیک های سنتی جذب سطحی همدمایی (Isothermal Sorption)گاز ها و یا اندازه گیری تخلخل توسط جیوه (Mercury Porosimetry) است. اینها تنها روشهایی هستند که تعیین خاصیت تخلخل چهار چوبها را اجازه می دهند و نتایج جالب توجه بدست آمده بوسیله این مطالعات منجر به هیجان موجود در زمینه تحقیقات چهارچوب های فلزی- آلی شده است.

نتیجه گیری

در این مقاله سعی شد که خواننده با طراحی و ویژگی های شیمیایی و تا حدودی فیزیکی چهارچوب های آلی-فلزی آشنا شود. همچنین مراکز اتمی و کمپلکس ها و لیگاند های تشکیل دهنده آنهاو روش های شناسایی و آنالیز ویژگی های چهارچوب های آلی-فلزی تا حدی توضیح داده شده است. در مقالات آتی به معرفی کاربردهای متعدد این ترکیبات پرداخته خواهد شد.

فهرست

منابع

1. Jesse L.C. Rowsell *, Omar M. Yaghi " Metal–organic frameworks: a new class of porous materials" Microporous and Mesoporou s Materials 73 (2004) 3–14.
2. M.J. Rosseinsky " Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility " Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 15–30.

۲

۴

قسمت چهارم: معرفی آئروژل‌ها

آئروژل ها موادی با حفره های نانومتری، چگالی پایین، منافذ زیاد (تخلخل بالا) و مساحت داخلی بالا هستند. این ویژگی‌ها باعث ایجاد خصوصیات استثنایی و منحصر به فرد مانند هدایت گرمایی پایین، سرعت صوت پایین و عملکرد به عنوان عایق صوتی و همچنین گذردهی نوری بالا می شود. لذا آئروژل ها نانو موادی هستند که پتانسیل زیادی برای کاربردهای مختلف دارند. فرایند ساخت آئروژل شامل دو مرحله می باشد. مرحله ساخت ژل که حلال در آن نفوذ می کند و مرحله حذف حلال یا خشک کردن می باشد . واژه آئروژل بیشتر بر ساختار داخلی ماده دلالت دارد تا به مواد سازنده، بنابراین ساختار آئروژل ها از مواد اولیه مختلف امکان پذیر است. آئروژل ها معدنی، آلی و هیبریدی سنتز شده اند و علاوه آئروژل ها کامپوزیتی و آئروژل های تقویت شده با الیاف نیز تهیه شده اند.

۱- مقدمه

واژه آئروژل از دو کلمه هوا و ژل تشکیل شده است. آئروژل ها سبک ترین و کم دانسیته ترین جامدهایی هستند که تاکنون شناخته شده اند. به طور عمده ۵۰-۹۹.۵ درصد حجم آنها را هوا تشکیل داده است. آئروژل ها سطحی حدود ۲۵۰-۳۰۰۰ مترمربع در هرگرم دارند، بطوریکه یک اینچ مکعب آن سطحی حدود یک زمین فوتبال دارد. در بسیاری مواد آئروژل، ساختارهایی بی شکل را نشان می دهند که با روش های مشخصه‌یابی X-Ray مشخص می شود. آئروژل اولین بار توسط استیون کیستلر در سال ۱۹۳۱ ساخته شد. اولین نوع آئروژل ها از نوع سیلیکا آئروژل ها بودند .

۲- خواص آئروژل ها

۲-۱- خواص عایق بودن آئروژل ها

آئروژل ها بهترین مواد عایق حرارتی شناخته شده هستند. آئروژل‌ها اگر چه بسیار ترد هستند، می‌توانند بسیار شفاف ساخته شوند. هدایت پایین آئروژل ها از بافت متخلخل آنها سرچشمه می گیرد. به طور کلی سیلیکا آئروژل با چگالی نزدیک ۱۲۰ کیلوگرم بر متر مکعب هدایتی حدود ۵ $mWm^{-1}K^{-1}$ دارد. سیلیکا آئروژل ها در پنجره های عایق کاربرد دارند که مانع از ورود و خروج گرما می شوند.

۲-۲- شیمی یکپارچگی آئروژل ها

از نظر شیمی تقویت خواص فیزیکی سیلیکا آئروژل ها بدون از بین رفتن دیگر خواص آنها لازم و ضروری است، بویژه وقتی که از اینها در ابر عایق ها حرارتی و ...استفاده می شود. شفافیت سیلیکا آئروژلها مزیت مهم آنها در کاربردهای مختلف است. برای این منظور دو فرایند قبل از خشکاندن آئروژل صورت می گیرد:

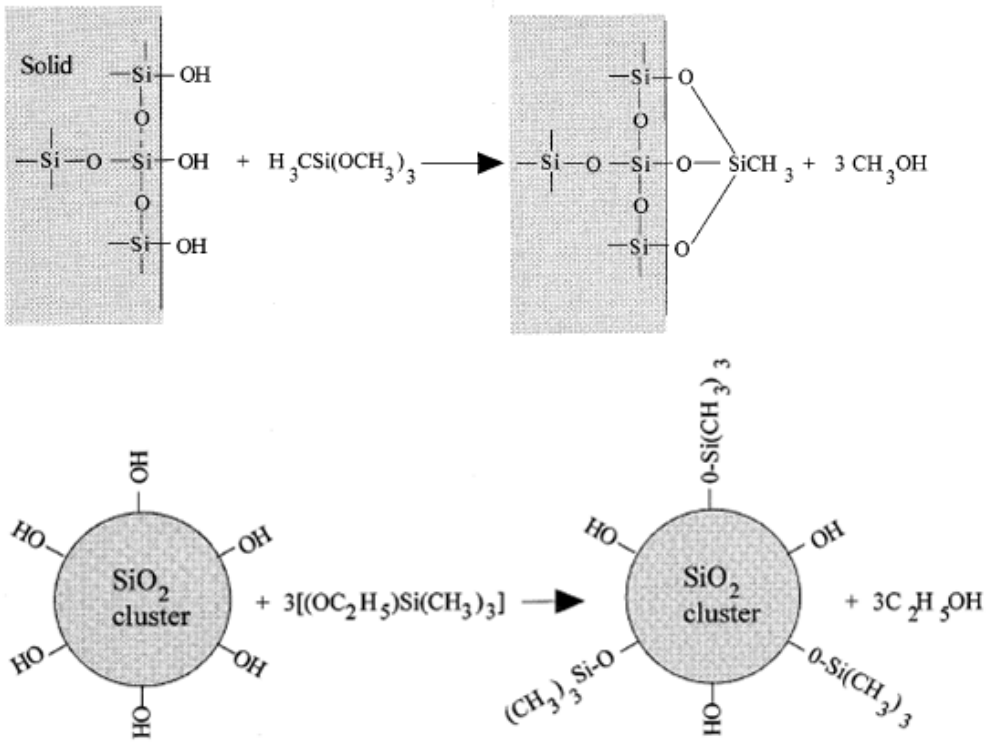
۱.شستن ژل مرطوب با محلول اتانول وآب

۲. مرحله پیرسازی (Aging) یعنی قرار دان ژل شسته شده در تماس با محلول اتانولی که شامل پیش ماده سیلیکونی مثلا تترامتیل ارتوسیلیکات است. با این فرایندها بدون اینکه خواص تراوایی آئروژل ها از بین برود، سختی آنها افزایش می یابد .

۲-۳- شیمی آبگریزی آئروژل ها

سیلیکا آئروژل ها خواص آبگریزی (Hydrophobicity) زیادی از خود نشان می دهند .ساختارهای آبگریز آئروژلی بوسیله Schwertfeger از متیل تری متوکسی سیلان و تترامتوکسی سیلان در شرایط بازی سنتز شدند و در متانول فوق بحرانی خشک شدند. در این روش خشکاندن با

خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱- آبگریز کردن آئروژل [۱]

حرارت بالا منجر به آب گریز شدن سطح آئروژل ها می شود. آئروژل هایی که از ۲۰ درصد متیل تری متوکسی سیلان تشکیل شده اند روی آب شناور می مانند وبنابراین آبگریز هستند. آبگریز کردن سیلیکا آئروژل بوسیله متیل تری-متوکسی سیلان در شکل ۱ نشان داده شده است.

۲-٤- خواص مکانیکی آئروژل ها

یکی از مشخصات بارز آئروژل ها، سبکی و شکندگی آنهاست. در عین‌حال این مواد به اندازه کافی محکم هستند که بتوان آنها را با دست حمل کرد. قدرت فشردگی، قدرت کششی و الاستیسیته (Elasticity) آنها بسیار پایین است و بزرگی این خواص وابسته به بهم پیوستگی شبکه آئروژل و دانسیته پایین آن است. طی فرایند پیرسازی(Aging)، ژل های در محلول های الکوکسید قرار می گیرند و شبکه محکمتری می یابند. این فرایند، ژل ها را در مقابل فشار موئینگی مقاومتر می سازد و خواص مکانیکی آنها را بهبود می بخشد.

روش های ساخت آئروژل

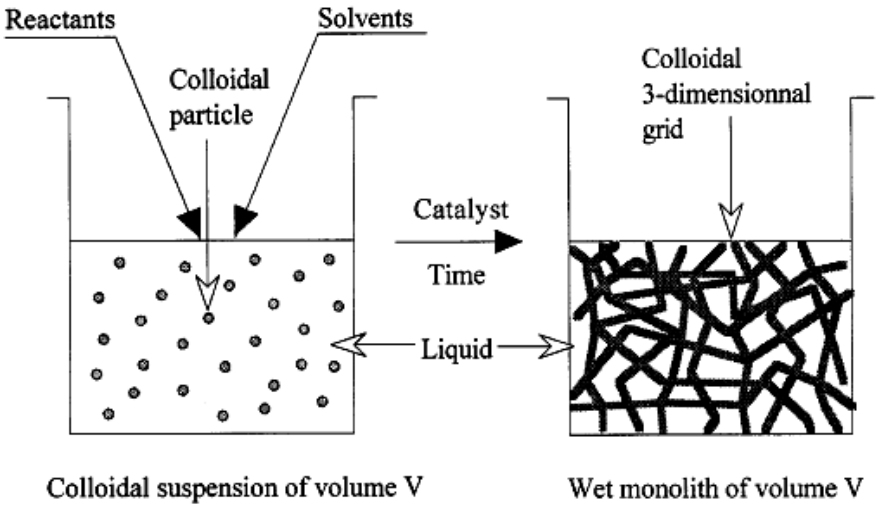
آئروژل ها ابتدا توسط واکنش های پلیمریزاسیون ترکیبات مختلف بصورت ژل تهیه می شوند و سپس این ژل های مرطوب بوسیله روش های مختلفی خشکانده می شوند. در نتیجه نمونه های خشک که موادی با بافت بسیار متخلل و سبک هستند، تولید می شوند.

۳-۱- فرایند ساخت سُل-ژل

در این فرایند که درجه حرارت پایین (معمولاً کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد) و در مایع رخ می دهد، مواد جامدی بدست می آیند. این مواد جامد در نتیجه فرایند پلیمریزه شدن که شامل برقراری پل های M-OH-M یا M-O-M بین اتم های فلز در مواد اولیه است، بوجود می آیند.

در اولین مرحله از این فرایند ذرات جامد کلوئیدی مستقل از هم بوجود می آیند که ابعاد آنها در حد نانومتر است (شکل ۲ الف). در دومین مرحله این ذرات کلوئیدی در حالی که آنها هنوز در حلال هستند بهم می پیوندند و تشکیل ژل می‌دهند (شکل ۲ ب). برای آشنایی بیشتر با تکنیک سنتزی سل‌ژل می‌توانید به مقالات تهیه نانومواد با روش سل-ژل ۱و۲ مراجعه فرمایید.

http://edu.nano.ir



شکل ۲- فرایند سُل–ژل: الف: سُل ب: ژل [۱]

جدول ۱- مشخصات سیال های فوق بحرانی [۱]

fluid	T_c (°C)	P_c(MPa)
water	۳۷٤.۱	۲۲.۰٤
Carbon dioxide	۳۱.۰	۷.۳۷
Freon 16	۱۹.۷	۲.۹۷
Aceton	۲۳۵.۰	٤.٦٦
Nitrous oxide	۳٦.٤	۷.۲٤
methanol	۲۳۹.٤	۸.۰۹
ethanol	۲٤۳	٦.۳

۳-۲- تبدیل ژل های مرطوب به آئروژل ها

۳-۲-۱- خشکاندن به روش فوق بحرانی

در این روش ژل های مرطوب در یک فضای بسته حرارت داده می شود که درجه حرارت و فشار این محیط برای مایعی که در خلل و فرج‌های ژل به دام افتاده است، در ناحیه بحرانی است. در نتیجه حلال بصورت گاز خارج می شود (شکل ۳).

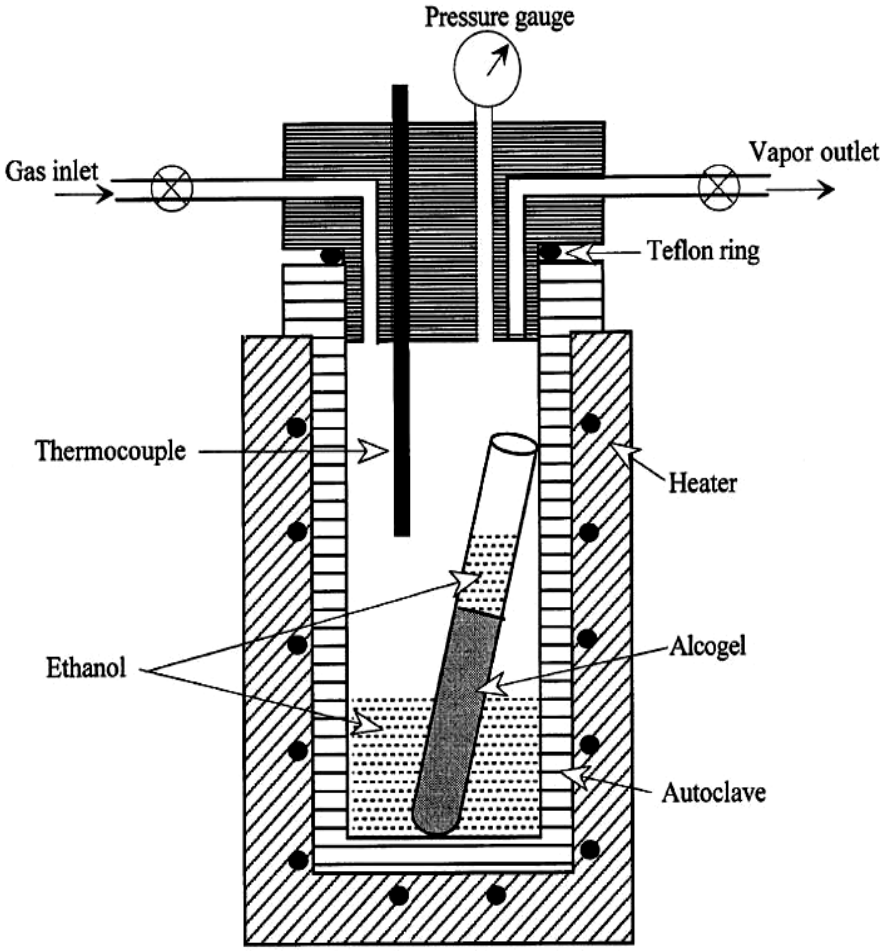
حلال های فوق بحرانی همزمان شبیه مایعات و شبیه گازها هستند که معمولاً فشار و حرارت بالایی دارند. سیال های فوق بحرانی مثل گازها پخش می شوند، اما دانسیته و هدایت گرمایی شبیه مایع ها دارند. همچنین حلال های فوق بحرانی کشش سطحی کمی نسبت به مایع ها دارند که باعث حفظ ساختار متخلخل آئروژل و جلوگیری از فروپاشی ساختار در هنگام خشکاندن می‌شود. در جدول ۱ نام و مشخصات برخی از سیال های فوق بحرانی آورده شده است. در جدول زیر Tc دمای بحرانی و Pc فشار بحرانی است.

۳-۲-۲- دیگر تکنیک های خشک کردن

ژل های آلی مرطوبی که در حلال های آلی ساخته شده اند را می توان بوسیله تبخیر حلال در فشار محیط با یک انقباض ملایم خشک کرد. سورفکتانت ها را نیز می توان برای کاهش فشار موئینگی به سیستم افزود .

روشهای دیگر که برای خشک کردن می توان استفاده کرد موارد زیر را شامل می‌شود:

http://edu.nano.ir



شکل۳- اتوکلاو برای خشک کردن آئروژل به روش فوق بحرانی [۱]

الف- استفاده از افزودنی های شیمیایی کنترل کننده خشک کردن از قبیل گلیسرول، فرمالدهید، اگزالیک اسید و تترامتیل آمونیوم هیدروکسید

ب- روشهایی که در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود و شامل خشک کردن در فشار محیط است.

ج- خشک کردن انجمادی: در این روش مایع درون ژل ابتدا منجمد می شود و سپس بوسیله تصعید خشکانده می شود. موادی که به این ترتیب بدست می آید کریوژل (Cryogl)نامیده می شوند.

زیروژل ها (Xyrogel) ترکیباتی هستند که در شرایط معمول خشک شده‌اند. این مواد با آئروژل ها تفاوت چندانی ندارند، فقط آئروژل ها به این دلیل که به روش فوق بحرانی خشک می شوند حفرات بیشتر و بزرگتری دارند. ساخت و بافت آئروژل ها آنها را برای بسیاری کاربردها مناسب می سازد .در شکل ٤ مراحل انجام شده برای تهیه آئروژل نشان داده شده است.

٤- انواع آئروژل

۱- آئروژل های معدنی که شامل سیلیکا آئروژل ، آلومینا آئروژل و.... هستند.

۲- آئروژل های آلی

۳- کربن آئروژل ها

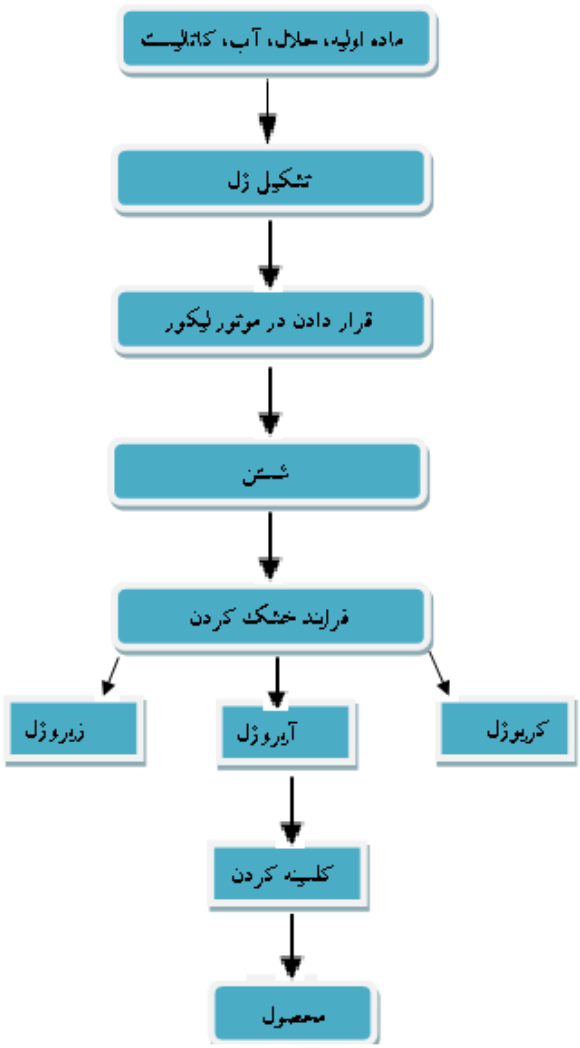
٤- آئروژل های هیبریدی

٤-۱- آئروژل های معدنی

اولین ژل های معدنی که در شرایط اسیدی سنتز شدند، سیلیکاژل ها بودند که بوسیله ابیلمین در سال ۱۸٤٦ تهیه شدند. ژل های طبیعی با ماهیت آلی در دنیای امروز معمولترند. تقریباً همه فلزات یا اکسیدهای نیمه هادی می توانند به فرم ژل تبدیل شوند. علاوه بر سیلیکون یا آئروژل

http://edu.nano.ir

سیلیکا، آئروژل معدنی برپایه تیتانیوم، زیرکونیوم، قلع، آلومینیوم، وانادیم، کروم، آهن، تانتالیم، مولیبدن، و نئوبیوم (Nb)در مقادیر کم سنتز می شوند. همچنین آئروژل اکسید دوتایی یا سه تایی نیز ساخته شده اند که یکی از معایب این ترکیبات شکننده بودن آنها است. این شکنندگی به دلیل طبیعت سرامیکی این ترکیبات است.



شکل ٤ - مراحل تشکیل آئروژل و زیروژل [١]

٤-٢- آئروژل های آلی

پیش ماده های آلی که می توانند پلیمرهای آلی با پیوند کوالانسی قوی (C-C) تولید کنند، سنتز دسته جدیدی از آئروژل ها یکپارچه را ممکن ساخته است .بیشترین موادی که برای تهیه این آئروژل ها استفاده می شوند، رزوسینول-فرمالدهید یا ملامین-فرمالدهید هستند.

این آئروژل ها از تراکم (Condensation)رزورسینول یا ملامین یا فرمالدهید در محلول آبی قلیایی که)اغلب سدیم هیدروکسید یا سدیم هیدروژن کربنات به عنوان کاتالیست) تهیه می شوند. واکنش تراکم ملامین با فرمالدهید به این صورت است (شکل ٥):

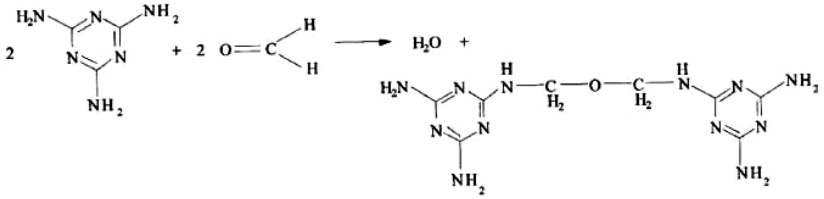
مواد دیگری که برای سنتز آئروژلهای آلی استفاده میشود شامل فنول و فورفورال مخلوط شده با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، پلی آکریلونیتریل و پلی ایزوسیانات ها هستند .

این دسته از آئروژل ها کاربردهای بسیار سودمندی دارند. آنها می توانند با پلی اورتان ها بهم پیوسته، به پلی اوره ها و ... تبدیل شوند.

از این آئروژل ها در مواد عایق هم در خلا و هم در شرایط محیط استفاده می شود .این آئروژل ها شفاف نیستند اما عایق های حرارتی خوبی هستند (جدول ٢).

٤-٣- آئروژل های کربن

کربن آئروژل ها اولین بار در سال ١٩٩٠ ساخته شدند. این آئروژل‌ها اغلب از گرماکافت (Pyrolysis) آئروژل های آلی در درجه حرارت های بالاتر از ٥٠٠ درجه سانتیگراد بدست می آیند. با این روش، آئروژل های آلی به شبکه کربن هادی الکتریسته تبدیل می شوند. کربن آئروژل بدست آمده در طول گرماکافت، مساحت سطح و حجم بالای خلل و فرج های خود را حفظ می کنند. طی پیرولیز در دمای زیر ١٠٠٠درجه سانتیگراد، تعداد میکروپرزها بسیار افزایش می یابد. بنحوی‌که بزرگترین مساحت سطح در حدود دمای ٦٠٠ درجه سانتیگراد بدست می آید. در دمای بالاتر از



شکل ٥- آئروژل تهیه شده از ملامین با فرمالدهید [١]

http://edu.nano.ir

جدول ۲ – ویژگی های آئروژل های رزورسینول–فرمالدهید [۱]

دانسته (گرم بر سانتیمتر مکعب)	۰/۱–۰/۶
مساحت سطح (متر مکعب بر گرم)	۴۰۰–۱۰۰۰
متوسط سایز حفره‌ها (نانومتر)	۴–۳۰

جدول ۳ – ویژگی های کربن آئروژل های [۱]

دانسته (گرم بر سانتیمتر مکعب)	۰/۱–۰/۶
مساحت سطح (متر مکعب بر گرم)	۴۰۰–۱۰۰۰
متوسط سایز حفره‌ها (نانومتر)	۴–۳۰
هدایت الکتریکی	۱–۱۰

جدول۴ ویژگی های کربن آئروژل های ساپورت شده روی پلاتین

دانسته (گرم بر سانتیمتر مکعب)	۰/۱–۰/۶
مساحت سطح (متر مکعب بر گرم)	۴۰۰–۱۰۰۰
متوسط سایز حفره‌ها (نانومتر)	۴–۳۰
هدایت الکتریکی	۱–۱۰
مقدار پلاتین	۱–۵۰

۲۱۰۰ درجه سانتیگراد حجم حفرات به صفر می رسد، که بیانگر تشکیل حفرات بسته است. کربن آئروژلها به شکلهای متفاوتی از جمله: یکپارچه، پودر، فیلم، دانه‌دانه هستند (جدول ۳).

کربن آئروژل های قرارداده شده (Supported) روی سطح پلاتین هم تولید شده اند که در تهیه الکترود در پیل سوختی کاربرد دارند(جدول۴).

۴–۴– آئروژل های هیبریدی

محققان تلاش می کنند تا با سنتز مواد هیبریدی آلی–معدنی، گستره مواد را توسعه دهند. لذا آئروژلهای هیبریدی در دستور کار آنها قرار دارد. وارد کردن ساختار آلی به زمینه سیلیکا آئروژل ها باعث بهبود خواص آبگریزی و الاستیکی آنها می شود. سنتز این قبیل هیبریدها غالباً از طریق سُل–ژل است .

آئروژلهای یکپارچه آلی در دمای اتاق هدایت گرمایی به بزرگی سیلیکا آئروژل دارند. مزیت مهم آئروژلهای هیبریدی در مقایسه با سیلیکا آئروژل ها این است که کمتر شکننده هستند.

۵– معرفی کاربردهای آئروژل‌ها

ساختار نانو و درجه تخلخل بالای آئروژل ها باعث القا خصوصیت بسیار جالبی می شود که کاربردهای ویژه ای به آنها می بخشند. کاربردهای زیر از جمله کاربردهای برجسته و ویژه آئروژل ها است:

استفاده به عنوان عایق حرارتی

سیلیکا آئروژل با خاصیت عایق حرارتی و گرمایی بسیار عالی شناخته شده اند. عایق حرارتی آئروژل نسبت به عایق های دیگر مثل پلی استایرن منبسط شده کارآیی بهتری دارد.

استفاده به عنوان عایق صوتی

بطور کلی آئروژل ها عایق های صوتی بسیار خوبی هستند. انتقال صوت در آئروژل ها به نوع گاز درون شبکه ای، دانسیته و به طور عمده به بافت ماده اولیه بستگی دارد.

استفاده در الکترونیک و تجهیزات انرژی

باتری ها بخاطر تخلخل بالای اکسید آئروژل ها، بسیاری از یون های کوچک را می توان در شبکه آنها جای داد. علاوه براین، این دسته از آئروژل ها عایق های حرارتی خوبی هستند که می توانند در باتری های الکتریکی با حرارت بالا استفاده می شوند.

الکترود خازن

آئروژل ها به عنوان الکترود دولایه ای (Double Layer) در ابر خازن ها کاربرد دارند. آنها مقاومت الکتریکی کمی در حد $۱۰^{-۳}$ اهم دارند. ظرفیت ویژه کربن آئروژل های مشتق شده از آئروژلهای رزورسینول–فرمالدهید حدود ۴۵ فاراد بر گرم در هر الکترولیت آبی است.

http://edu.nano.ir

مواد دی الکتریک

فیلم نازک سیلیکا آئروژل ها به عنوان مواد با ثابت دی الکتریک بسیار کم شناخته شده است که کاربرد آن در مدار مجتمع بسیار بزرگ است.

ذخیره کننده انرژی

آئروژل با داشتن مساحت داخلی بالا می توانند بارهای الکتریکی یونها را به سرعت در فضا کوچک ذخیره کند و به سرعت آنها را آزاد کنند.

استفاده در صفحه نمایش

آئروژل ها بر پایه مغناطیس های شفاف می توانند در ساخت حافظه های غیرفعال یا در ساخت صفحه نمایش های تخت که پیکسل آنها به صورت مغناطیستی کنترل شوند، استفاده شوند.

به عنوان نیمه هادی

برخی از آئروژل ها مخصوصاً آئروژلهایی از نوع کامپوزیت های فلزی-کالکوزید در صنعت نیمه هادی میتوانند کاربرد داشته باشند.

کاربرد آئروژل به عنوان حامل مواد مختلف

آئروژل ها می توانند به عنوان حامل ترکیبات مختلف برای مثال رنگدانه ها در داروسازی و کشاورزی استفاده شوند.

کاربرد آئروژل در کاتالیست ها

آئروژل سیلیکا-آلومینا با $ZnCl_2$ به عنوان کاتالیست در واکنشهای آلکیله کردن فریدل کرافتس به کار میرود. مثال‌های متعددی از این دسته می‌تواند ذکر شود.

حسگر

آئروژلها به خاطر داشتن مساحت سطح داخلی بالا می توانند در ساختار سنسورهای شیمیایی زیستی به کار گرفته شوند. همچنین باعث افزایش سطح فعال و حساسیت حسگر می‌شود.

مواد ساختمانی

آئروژل ها دارای چگالی بسیار پایین و مستعد برای ساخت مواد سبک هستند. اما پایداری مکانیکی این مواد همچنان مسئله ساز است. برای رفع این مشکل اصلاح پلیمرها با الیاف طبیعی مانند سلولز صورت گرفته است.

ضربه گیرها

شکنندگی آئروژل از معایب این مواد در کاربردهای مهندسی و ساختمانی می باشد. این خاصیت آئروژل ها در جذب انرژی سنتیکی بسیار عالی است و در کاربردهای مانند ضربه گیر مفید است.

٦- نتیجه گیری

آئروژل ها حفره ها یا تخلخل های فراوانی دارند که از هوا پر شده است. .در این مقاله روش ساخت آئروژل و فرایندهای خشک کردن را مرور کردیم. فرایند ساخت آئروژل شامل دو مرحله می باشد. مرحله ساخت ژل که حلال در آن نفوذ می کند و مرحله حذف حلال یا خشک کردن می باشد. در ادامه از ویژگی های و کاربردهای آئروژل بحث کردیم. آئروژل به خاطر چگالی پایین خصوصیت ویژه ای از خود نشان می دهند که برای عایق حرارتی و عایق صوتی جالب به نظر می رسند. به خاطر هدایت الکتریکی بالا و پایداری بالای آئروژل ها، این مواد به عنوان الکترود در پیل سوختی و ابرخازن ها (Supercapacitors)استفاده می شوند.

فهرست

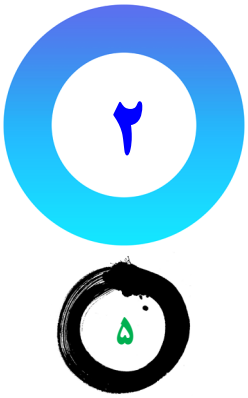
منابع

1. Alain, C., Pierre, G. "Chemistry of Aerogels and Their Applications", Chemical Reviews, Vol. 102, pp. 4243-4265, (2002).

۲. مرتضی سلطان دهقان، آئروژل از فناوری تا کاربرد، ماهنامه فناوری نانو،شماره ۱۱، پیاپی ۱٦۰، صفحه ۲۷، (۱۳۸۹).

۳. مرتضی سلطان دهقان، آئروژل از فناوری تا کاربرد، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۱۲،پیاپی ۱٦٦، صفحه ۱۳، (۱۳۸۹).

http://edu.nano.ir



قسمت پنجم: کاربرد آئروژل‌ها

آئروژل ها، نانومواد‌ی هستند که پتانسیل زیادی و کاربردهای مختلف دارند. محدوده کاربردی آئروژل بسیار گسترده است و شامل مهندسی معماری، نساجی، کاربردهای خانگی، مهندسی محیط زیست، انرژی، صنعت خودروسازی و کاربردهای فضایی می‌شود.آئروژل ها دارای طیف وسیعی از خواص فیزیکی برجسته مانند هدایت حرارتی پایین، خواص مکانیکی مناسب، سبک بودن و توانایی بالا در جذب انرژی هستند. به همین دلایل آئروژلها گزینه مناسبی برای کاربردهای عایق سازی هستند.

۱- مقدمه

آئروژلها مواد جامد متخلخلی هستند که خصوصیات منحصر به فردی از خود نشان می دهند و از لحاظ فنی در حوزه های مختلف می توانند کاربرد داشته باشند. به خاطر چگالی پایین آئروژل ها، کاربردهای زیادی به عنوان مواد سبک دارند. در مهندسی برق، کاتالیزورهای و حسگرها، موادی با مساحت سطح ویژه بالا نیاز است و در این زمینه‌ها آئروژل ها می توانند به خوبی نقش آفرینی کنند.

آئروژل ها می توانند در کشاورزی و داروسازی عمل رهاسازی کنترل شده را انجام دهند .در بخش علوم فضایی به عنوان مثال در شناسایی گرد و غبار فضایی به کاربرده می شوند. به دلیل قیمت پایین آئروژل ها، این مواد می توانند به عنوان پرکننده در محصولات متنوع در صنعت شیمیایی و داروسازی، جوهر تونر، مواد شوینده و مواد آرایشی استفاده شوند. در ادامه به بررسی کاربردهای مهم آئروژل‌ها خواهیم پرداخت.

۲-۱- کاربرد به عنوان عایق

آئروژل ها طیف وسیعی از خواص فیزیکی برجسته مانند هدایت حرارتی پایین، خواص مکانیکی مناسب، وزن بسیار پایین و توانایی بالایی در جذب انرژی را دارا می‌باشند. به همین دلایل آئروژل ها گزینه مناسبی برای کاربرد عایق سازی هستند.

۲-۱-۱- کاربرد آئروژل ها به عنوان عایق های حرارتی

آئروژل ها بهترین مواد عایق حرارتی شناخته شده هستند، هدایت پایین آئروژل ها از بافت متخلخل آنها سرچشمه می گیرد که از هوا پر شده است.

۲-۱-۲- کاربرد آئروژل ها به عنوان عایق های صوتی

بطور کلی آئروژل ها عایق های صوتی بسیار خوبی هستند. انتقال صوت در آئروژل ها به نوع گاز درون شبکه ای،دانسیته و به طور عمده به بافت ماده اولیه بستگی دارد. دامنه و سرعت امواج صوتی در این ترکیبات کاهش می یابد. سرعت امواج طولی صوت در حدود ۱۰۰ متر بر ثانیه است. این خاصیت، سیلیکا آئروژل ها را برای کاربرد در مقاومت های صوتی، تقویت کننده های مافوق صوت و .... مناسب می سازد. مصارف خانگی آنها به عنوان مثال جهت پوشاندن کف اتاق ها برای جلوگیری از پیچیدین صدای راه رفتن است. از دیگر مصارف آنها در صنایع حمل و نقل و ماشین سازی است. همچنین از این مواد در ساختن اتاق هایی که صدا در فضای آن‌ها منعکس نمی شود استفاده می شود.

۲-۲- کاربرد نوری آئروژل ها

سیلیکا آئروژل مواد متخللی هستند که می توانند به صورت شفاف ساخته شوند. کاربرد های نوری آنها به همگن بودنشان بستگی دارد. غیرهمگن بودن در محدوده نانومتر باعث تفرق تابش است؛ به نحوی که وقتی نور از میان یک

خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

نمونه می گذرد، بر اثر پدیده تفرق نمونه زرد بنظر می رسد. آئروژل ساخته شده از تترامتوکسی سیلان در متانول طی دو مرحله هیدرولیز کاتالیز شده با باز و تراکم کاتالیز شده با اسید نمونه خوبی با عبور بالاتر از ۹۳ درصد در طول موج ۹۰۰ نانومتر تولید می کند.

۲-۳- کاربرد الکتریکی آئروژل

۲-۳-۱- باتری

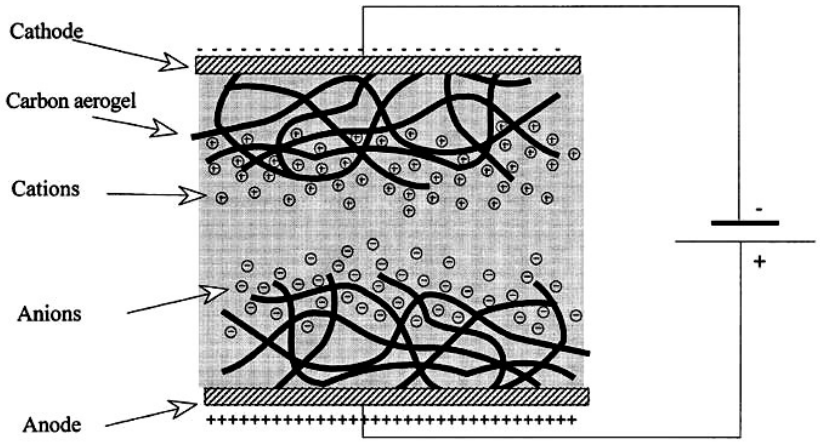
مشکل شیمیایی در این بخش، توانایی جای دادن یونها بصورت برگشت پذیر در شبکه آئروژل است. به دلیل تخلخل بالای اکسید آئروژل ها، بسیاری از یونهای کوچک را می توان در شبکه آن جا داد. علاوه براین، این دسته از آئروژل ها عایق های حرارتی خوبی هستند که می توانند در باتری های الکتریکی با حرارت بالا استفاده می شوند. بیشتر این آئروژل های مطالعه شده از جنس وانادیم اکسید، منگنز اکسید، مولیبدن اکسید هستند که یون های لیتیم در آنها جای داده شده است. آئروژل V_2O_5ماده بی شکل است که شبکه جامد بسیار بهم پیوسته ای دارد و مساحت سطح آن بالاتر از ٤٥٠ مترمربع بر گرم و حجم ویژه سوراخ ها به بزرگی ۲.۳ سانتی متر مکعب بر گرم است. بیشتر از ۵.۸ اکی والان لیتیم بر مول آئروژل به وسیله روشهای الکتروشیمیایی می تواند جایگزین شود. این مواد بخاطر ظرفیت بالایی که دارند در الکترودهای مثبت با انرژی بالا در باتری های لیتیم کاربرد دارند. علاوه بر لیتیم(Li) ، یون های منگنز(Mn) ، روی (Zn) و آلومینیم (Al) هم می توانند بصورت برگشت پذیر جایگزین شوند. آئروژل های هیبریدی وانادیم پنتوکسید و پلی پیرول که با پلیمریزه شدن پیرول و وانادیم الکوکسید در مخلوط استون و آب و پیرول تولید می شوند بسیار یکپارچه هستند و رنگ سبز تیره ای دارند. مساحت سطح آنها حدود ۱۵۰تا ۲۷۵ متر مربع بر گرم و دانسیته آنها ۰.۱ تا ۰.۲ گرم بر سانتی متر مکعب است. آنها بقدر کافی محکم هستند که بتوان آنها را بدون اینکه خرد شوند برید. هدایت الکتریکی آنها با افزایش سهم پیرول کاهش می یابد. دیگر ترکیب های ممکن AgI-Al_2O_3است که هدایت الکتریکی حدود ۲.۸×۱۰^{-۳} ثانیه بر سانتیمتر در دمای اتاق است .

۲-۳-۲ - الکترود خازن

آئروژل ها به عنوان الکترود دولایه های (Double Layer) در ابر خازن ها کاربرد دارند. آنها مقاومت الکتریکی کمی در حد $۱۰^{-۳}$ اهم دارند. ظرفیت ویژه کربن آئروژل های مشتق شده از آئروژل های آلی رزورسینول–فرمالدهید حدود ٤٥ فاراد بر گرم در الکترولیت آبی است.

مشکل شیمیایی در اینجا قرار دادن برگشت پذیر مقدار زیادی از حامل های بار الکتریکی در شبکه آئروژل است. به هرحال آئروژل خودش باید الکتریسته را هدایت کند. قابل توجه است که این خواص بیشتر در مورد کربن آئروژل مطالعه شده است. در شکل ۱ استفاده از کربن آئروژل در ابرخازن ها نشان داده شده است.

کربن آئروژل های بدست آمده از گرماکافت (Pyrolysis)



شکل ۱ – دولایه های کربن آئروژل در ابر خازن ها [۱]

http://edu.nano.ir

آئروژل های پلی-اکریلونیتریل می توانند به ظرفیت ویژه ای حدود ۱۳۰ فاراد بر گرم در محلول آبی پتاسیم هیدروکسید ۵ مولار برسد.

۲-۳-۳- مواد دی الکتریک (Dielectric Materials):

فیلم نازک سیلیکا آئروژل ها به عنوان مواد با ثابت دی الکتریک بسیار کم شناخته شده اند که کاربرد آن در مدارهای مجتمع (Integrated Circuit) است. این فیلم ها برای مثال می توانند از محلول بازی تترا متوکسی سیلان مخلوط شده با دی متیل سولفوکسید ساخته شوند و بعد از پوشش بوسیله CO2 بصورت فوق بحرانی خشک می شوند. ثابت دی الکتریک مربوط حدود ۱.۱ بدست می آید. خواص دی الکتریک آئروژل های آلی در بخش خازنی فیلترها قابل استفاده است.

۲-٤- کاربرد آئروژل به عنوان حامل مواد مختلف

آئروژل ها می توانند به عنوان حامل Carrier ترکیبات مختلف برای مثال رنگدانه‌ها در داروسازی و کشاورزی استفاده شوند. در مواردی که نیاز به ارتباط گسترده مواد فعال است، آئروژل ها می توانند مثل یک هدایت کننده برای انتقال مواد مختلف باشد. آئروژل ها در مقابل فشار موئینگی مقاوم هستند. برای نگهداری یا حمل مایعاتی پرخطر مثل ۱ و ۱ دی متیل هیدرازین نامتقارن که برای سوخت موشکها استفاده می شوند، مناسب هستند. علاوه برا این، از این ترکیبات برای محبوس کردن ضایعات رادیواکتیو یا فیلترهای گازی استفاده می شود.

در شیمی، سیلیکا، آلومینا و کربن آئروژل ها با $MgCl_2$ ، LiBr، $CaCl_2$ اشباع می شوند و به عنوان جاذب آب برای ذخیره سازی گرما در درجه حرارت های پایین کاربرد دارند.

۲-۵- کاربرد آئروژل در ساختار کاتالیست ها

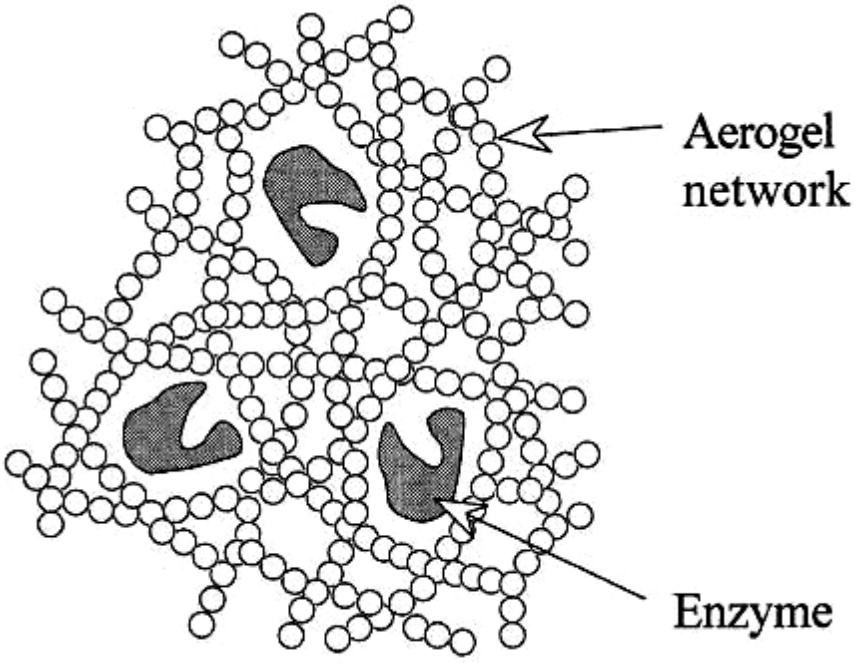
اتم های فلزات واسطه از قبیل Fe, Cu, Mo, V و فلزات نجیب Pt, Pd, Ir در بسیاری واکنش ها به عنوان کاتالیست استفاده می شوند. در مورد دسته اول آئروژل های اکسید فلزات در واکنش ها استفاده می شوند و در مورد دسته دوم آئروژل ها اکسید فلزی به عنوان بستر این فلزات به کار می روند. در همه این موارد مزیت مهم آئروژل ها که آنها را برای مصارف مناسب می سازد مساحت سطح بالای آنها است که باعث افزایش تعداد جایگاه های فعال(بر گرم) مواد می شود. به هر حال در مقایسه با زیروژل (Xyrogel) تجاری، آئروژل‌ها برای این کاربردها مناسب تر هستند.

آئروژل‌ها در حفاظت محیط زیست نیز بکار برده می شوند، به این ترتیب که باعث کاهش پخش آلودگی های ناشی از گازهای خارج شده از اتومبیل ها می شود. این آلودگی ها اغلب منوکسید کربن، هیدروکربن های باقیمانده و اکسید نیتروژن هستند. برای سوخت کامل در اتومبیل‌ها نیاز به کاتالیست‌ها داریم، بنابراین بوسیله این کاتالیست‌ها انوع مهم از آلودگی‌ها حذف می شوند و فقط دی اکسید کربن، آب و نیتروزن در فضا آزاد می شوند. این عمل یعنی بهینه سازی سوخت با استفاده از کاتالیزور در مورد موتورهای دیزلی اهمیت بیشتری دارد. در عمل کاتالیست ها باید در شرایط حرارت ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه-سانتی گراد عمل کنند و بیشتر آئروژل ها در این شرایط مساحت سطح خود را از دست می‌دهند. با وجود این مشکلات، موفقیتی در زمینه سوخت متان با آئروژل های مشتق شده از هگزا آلومینات ($Al_{12}O_{19}$)تهیه شده با منگنز، کروم، آهن، نیکل یا کبالت بدست آمده است. این ترکیب ساختار لایه لایه دارد .دیگر واکنش های کاتالیستی شیمیایی که در حرارت های ملایم انجام می شوند را می توان با پیوند زدن کمپلکس های آلی -فلزی (Organometallic Complexes) به جداره داخلی آئروژل ها انجام داد.

شاید بهترین نتایج در این مورد، کاتالیست های زیستی بدست آمده از قراردادن آنزیم ها در سیلیکا آئروژل است (شکل ۲). بهترین موفقیت در این مورد آنزیم لیپاز است که در واکنش های استری شدن استفاده می شود.

آئروژل سیلیکا-آلومینا با ZnCl2 به عنوان کاتالیست در واکنش های آلکیله کردن فریدل کرافتس (Friedel Craft

http://edu.nano.ir



شکل ۲ – روکش دار کردن آنزیم در سیلیکا آئروژل [۱]

(alkylation)بکار می روند. کاتالیست های معمول واکنش های فریدل کرافتس BF3 ، AlCl3، H2SO4، HFحل شده در حلال های مختلف هستند که این ترکیبات بسیار اثر خورنده‌گی دارند. همچنین ضرورت جداسازی کاتالیست در مورد استفاده از آنها وجود دارد .انتخاب پذیری پایین از دیگر اشکالات این کاتالیست ها است. به این دلایل، هالیدهای فلزی بطور ویژه ZnCl2 قرارداده شده روی سطح آئروژل ها بطور وسیع به عنوان کاتالیست های بهتری نسبت به زیروژل ها هستند. مساحت سطح بالاتر و حجم حفرات بزرگتر باعث این فعالیت بیشتر می شود.

۲-۶-کاربرد آئروژل در پوشش ها

پوششهای آئروژلی در بعضی حوزه ها کاربرد مناسبی دارند. از این جمله می‌توان به الکترونیک، حسگر، کاتالیزور و مهندسی پزشکی اشاره کرد. فیلمهای سیلیکا آئروژل به عنوان دی الکتریک بین فلزی در الکترونیک استفاده می شود. فیلم نازک آئروژل از طریق پوشش دهی ریسندگی بستر سیلیکون با مخلوط تراآلکوکسید سیلان/پروپانول به عنوان سُل، انجام می گیرد. طی فرایند خشک کردن فوق بحرانی بدون اینکه حجم حفره ها تغییر کند حلال خارج می شود.

۲-۶-۱- لایه های آئروژل دی اکسید تیتانیوم برروی بستر فلزی برای ایمپلنت های پزشکی

فرایند سُل–ژل فرایند جالبی است زیرا طی این فرایند امکان اعمال لایه ها یا پوشش هایی از سرامیک متخلخل و یا متراکم برروی بسترهای مختلف وجود دارد. پیش ماده های آلی–فلزی و تکنیک سُل–ژل امکان سنتز پوشش های تیتانیومی را فراهم می سازد. مقدار مواد جامد و شرایط هیدرولیز، خشک کردن در طول فرایند سنتز باعث سنتز آئروژل های متراکم، پوشش های شفاف زیروژل دی اکسید تیتانیوم و یا پوشش های آئروژل با درجه تخلخل بالا می شود. تحت فرآیندهای خشک کردن متفاوت، آئروژل دی اکسید تیتانیوم به فرم گرانول های متخلخل سنتز می شود که در ایمپلنت های طبی کاربرد دارد.

۲-۷- شیمی آئروژل های لومینسانس کننده

مواد فتولومینسانس قرار داده شده روی سیلیکا آئروژل ها را می توان بوسیله روکش دار کردن ذرات لومینسانس دهنده در طول فرایند ژلی شدن (Gelation) تهیه کرد. مشکل شیمیایی در اینجا ماندن ذرات در شبکه آئروژل حتی بعد از مرحله شستشو و خشکاندن به روش فوق بحرانی است به نحوی که خواص آن‌ها حفظ شود. ذرات می توانند بوسیله

http://edu.nano.ir

پیوند هیدروژنی جذب سطح شوند، یا بوسیله نیروهای الکتروستاتیک برگشت پذیر یا پیوند برگشت ناپذیر کوالانسی روی آئروژل ثابت شوند و یا به صورت فیزیکی به دام بیفتند

۲-۸- تکنیک جدید برای جمع آوری غبارهای کهکشانی

جمع آوری غبارهای کهکشانی از بزرگترین علایق ستاره شناسان است. این ذرات کوچک کیهانی با ابعادی در حدود میکرون فضا را با سرعت بسیار طی می کنند؛ به همین دلیل این ذرات ابر سریع نامیده می شوند. این مهم است که این ذرات را بدون اینکه دست خورده شوند(به عنوان مثال بدون ذوب شدن) جمع آوری کنیم و این عمل فقط با استفاده از آئروژل ها میسر می شوند .

آئروژل ها برای این منظور باید خواص زیادی داشته باشند از جمله اینکه شفاف باشند تا ذرات در آنها قابل تشخیص باشند، تخلخل زیاد، چگالی کم و ضریب حرارتی پایین داشته باشند. همچنین مواد باید در مقابل تغییر ناگهانی دما مقاوم باشند، در مقابل امواج مغناطیستی و رادیویی و در مقابل تشعشعات یونی مقاوم باشند و وزن بسیار کمی هم داشته باشند .

۲-۹- کاربردهای دیگر

آئروژلها به عنوان نیمه هادی، حسگر و همچنین به عنوان مواد ذخیره کننده انرژی به کار می‌روند. همچنین می‌توانند در پزشکی، کشاورزی، و در محیط زیست جهت تصفیه آب کاربرد داشته باشند. همچنین این ترکیبات در مواد ساختمانی به عنوان ضربه گیر به کاربرده شده اند.

نتیجه گیری

آئروژلها حفره ها یا تخلخل های فراوانی دارند که از هوا پر شده است. آئروژل به خاطر چگالی پایین خصوصیت ویژه ای از خود نشان می دهند که برای عایق حرارتی و عایق صوتی جالب به نظر می رسند. به خاطر هدایت الکتریکی بالا و پایداری بالای آئروژل ها، این مواد به عنوان الکترود در پیل سوختی و ابر خازن ها استفاده می شوند. با توجه به قیمت پایین آئروژل ها این مواد می توانند به عنوان پرکننده، در محصولات در صنعت شیمیایی و داروسازی استفاده شود. در این مقاله کاربردهای مختلفی از آئروژل مرور شد از جمله کاربرد الکتریکی، کاربرد به عنوان عایق، کاربرد نوری آئروژل ها، کاربرد آئروژل در کاتالیست ها، کاربرد آئروژل در پوشش ها، و کاربرد آئروژل در بخش علوم فضایی.

فهرست

منابع

1. Alain, C., Pierre, G. "Chemistry of Aerogels and Their Applications", Chemical Reviews, Vol. 102, pp. 4243-4265, (2002).

۲. مرتضی سلطان دهقان، آئروژل از فناوری تا کاربرد، ماهنامه فناوری نانو،شماره ۱۱، پیاپی ۱۶۰، صفحه ۲۷، (۱۳۸۹).

۳. مرتضی سلطان دهقان، آئروژل از فناوری تا کاربرد، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۱۲،پیاپی ۱۶۶، صفحه ۱۳، (۱۳۸۹).

http://edu.nano.ir

۲
۶

قسمت ششم: نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۱)

در سال‌های اخیر، بیشتر تلاش محققان برای یافتن و گسترش روش‌های مؤثر و نسبتاً ساده، برای تولید نانوساختارها بوده است. در این راستا، روش‌های تولید نانوساختارهای خود نظم یافته با آرایه‌ی متناوب، به طور ویژه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند .فرآیند آندایز، که منجر به تشکیل لایه‌ی اکسید فلزی متخلخل شامل آرایه‌ی منظمی از نانوحفره‌ها می‌شود، یکی از این روش‌هاست. با توجه به کاربردهای فراوان آلومینیوم، پژوهش‌های مربوط به فرآیند آندایز بیشتر بر روی این فلز متمرکز بوده است. اکسید آلومینیوم آندی یک ماده‌ی نمونه‌ای کلیدی برای ساخت نانوساختارهایی مانند نانوسیم، نانولوله و ... می‌باشد. فرآیند آندایز آلومینیوم که منجر به تشکیل نمونه‌های آلومینای متخلخل می‌شود، نسبتاً آسان بوده و در نهایت آرایه ای از نانوحفره‌های موازی با چگالی بالا را نتیجه می‌دهد. در این مقاله، به توضیح ساختار کلی آلومینای متخلخل و چگونگی شکل گیری آن می‌پردازیم.

۱- مقدمه

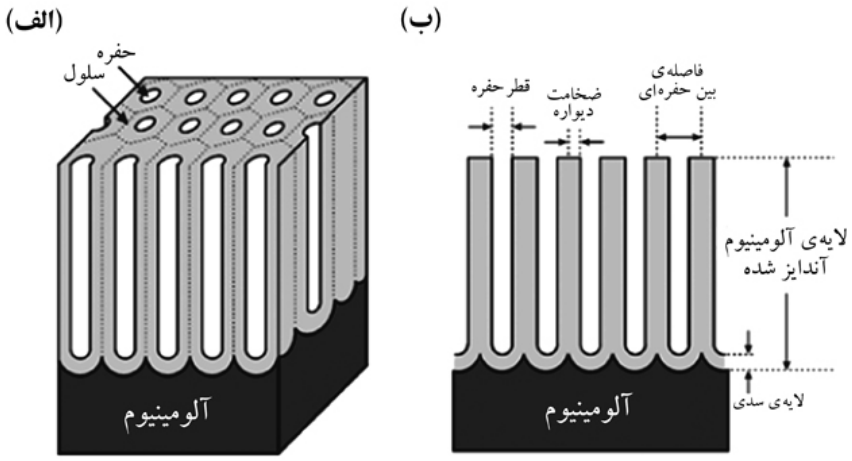
آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی آندی است که به منظور افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح فلزات تشکیل می‌شود، به کار می‌رود. این فرآیند برای اولین بار، در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفت؛ سپس به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گوور (Gower) و اوبرین (O'Brien)، در الکترولیت اسید سولفوریک انجام شد [۱]. فرآیند آندایز در تولید لایه‌های دی الکتریک برای ساخت خازن‌های الکترولیتی، ساخت انواع حسگرها و ابزار اپتیکی، موارد استفاده‌ی فراوانی دارد. مقاومت لایه‌های آندی در برابر خوردگی و سائیدگی و هم‌چنین فراهم آوردن بستر مناسبی برای آسترهای رنگی و چسبی روی سطح فلزات، موجب شده است که فرآیند آندایز علاوه بر کاربردهای صنعتی، در زمینه‌هایی مانند معماری نیز بسیار مورد توجه قرار گیرد.

انجام آندایز روی سطح فلزات، باعث تغییر بافت سطح و تغییر ساختار کریستالی فلز در نزدیکی سطح می‌شود. تشکیل لایه اکسید متخلخل در الکترولیت‌هایی با خاصیت اسیدی بسیار قوی مانند اسید سولفوریک (Sulfuric acid) ، اسید اکسالیک (Oxalic acid)، اسید فسفریک (Phosphoric acid)و اسید کرمیک (Chromic acid) ، گزارش شده است؛ که این لایه به صورت جزئی قابلیت حل شدن دارد[۲،۳] در آلومینای آندی متخلخل، رشد لایه، ناشی از حل شدن موضعی اکسید می‌باشد که در نهایت منجر به تشکیل حفره‌ها در لایه‌ی اکسید می‌گردد.

۲- ساختار کلی آلومینای آندی متخلخل

تشکیل فیلم نازک اکسید سدی آلومینیوم، تنها مربوط به فرآیند آندایز نبوده و حتی در یک فرآیند اکسایش ساده نیز حاصل می‌شود. اما آنچه که توجه بسیاری را به خود جلب کرده است، ماهیت ویژه‌ی لایه‌ی متخلخل اکسید آلومینیوم می‌باشد که تحت شرایط خاصی تشکیل شده و کاربردهای فراوانی در فناوری نانو دارد. همان طور که قبلاً اشاره شد، ساختار لایه‌ی آلومینای آندی متخلخل خود نظم یافته، که تحت آندایز آلومینیوم تشکیل شده است، را می توان به شکل آرایه‌ای از سلول‌های شش وجهی که به صورت تنگ پکیده در کنار هم قرار گرفته‌اند توصیف کرد که هر حفره در مرکز یک سلول قرار گرفته است. شکل ۱، تصویر

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل ۱– (الف) ساختار آلومینای آندی متخلخل، (ب) سطح مقطع لایه‌ی آندایز شده [٤]

شماتیکی از لایه آلومینای متخلخل را نشان می‌دهد.

تئوری‌های مختلفی برای تشکیل نانوحفره‌ها در لایه آلومینا پیشنهاد شده است؛ اما آنچه مسلم دانسته شده، این است که رشد لایه اکسیدی، در مرز اکسید و فلز، در انتهای حفره‌ها اتفاق می‌افتد. به این ترتیب که ابتدا لایه‌ای را که به طور طبیعی روی سطح بوجود آمده و از قبل وجود داشته را به لایه سدی و سپس آن را به لایه اکسید متخلخل تبدیل می‌کند. در حین فرآیند شکل‌گیری اکسید متخلخل، یک لایه سدی نازک و فشرده، در سطح مشترک الکترولیت و ته حفره، به طور پیوسته توسط افزایش محلی میدان الکتریکی، حل شده و یک لایه سدی جدید در سطح مشترک اکسید و فلز شکل می‌گیرد.

در حالت پایای رشد لایه، یک تعادل دینامیکی بین سرعت رشد لایه و سرعت حل شدن به کمک میدان، به وجود می‌آید. همه پارامترهای اصلی لایه‌ی اکسید متخلخل آندی، به طور مستقیم، به شکل گیری لایه در حالت پایا بستگی دارند. در حین رشد لایه اکسید در حالت پایا، چگالی جریان آندایز، تحت پتانسیل ثابت (و یا پتانسیل آندایز تحت چگالی جریان ثابت)، تقریبا بدون تغییر باقی می ماند. قسمت استوانه‌ای شکل که در مقطع حفره‌ها ظاهر می‌شود، نتیجه رشد در حالت پایا می‌باشد.

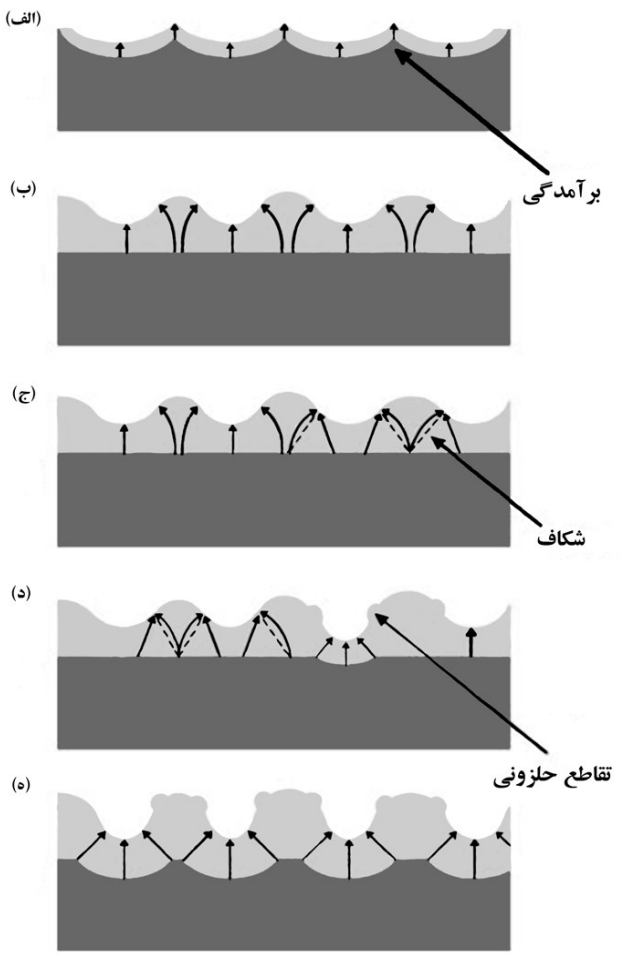
نانوساختارهای منظم، اغلب با پارامترهایی مانند قطرحفره (Pore diameter)، ضخامت دیواره (Wall thickness)، ضخامت لایه سدی(Barrier layer thickness) ، فاصله بین حفره‌ای (Interpore distance) و ... توصیف می‌شوند.

قطر یکنواخت حفره‌ها، که به سادگی با تغییر شرایط آندایز قابل کنترل می‌باشد، از چند نانومتر تا چند صد نانومتر قابل دسترسی است. عمق حفره‌های موازی بسیار باریک، می‌تواند به ۱۰۰ میکرومتر هم برسد؛ این ویژگی، آلومینای آندی متخلخل را به یکی از پرطرفدارترین نانوساختارها با کشیدگی (Aspect ratio) بسیار زیاد و چگالی حفره ای (Pore density)بالا، تبدیل کرده است.

۳– مکانیزم رشد لایه‌ی اکسید متخلخل در حضور میدان

ساختار آلومینای متخلخل، از لایه سدی که در ابتدای آندایز روی سطح آلومینیوم تشکیل می شود، شروع شده و گسترش پیدا می‌کند. رشد لایه سدی ناشی از هدایت یونی میدان قوی، رخ می‌دهد. این امر در حضور میدانی با قدرت ثابت اتفاق می‌افتد؛ بزرگی میدان الکتریکی به صورت نسبت افت پتانسیل (V) در طول لایه سدی به ضخامت لایه سدی (d) تعریف می‌شود [۵]. لایه اکسید سدی، به صورت یکنواخت، با توزیع یکنواخت جریان، کنترل شده با میدان ثابت، مانند شکل ۲، روی همه‌جای سطح گسترش می‌یابد. رشد یکنواخت، نوعی هموارسازی سطح ناصاف اولیه آلومینیوم را نتیجه می‌دهد.

http://edu.nano.ir



شکل ۲- تصویر شماتیک توزیع جریان در شروع و گسترش رشد حفره‌ها در آلومینای آندی [٦]

اما اثر تغییرات موضعی در قدرت میدان، روی سطح به صورت نقص‌ها، ناخالصی‌ها یا ویژگی هایی از قبیل ریزمرزدانه‌ها(Subgrain boundaries) ، برآمدگی ها (Ridge)و گلوگاه‌ها (Trough) می‌تواند ظاهر شود [۳، ٦ و ۷]. این توزیع غیر یکنواخت جریان، منجر به افزایش انحلال میدانی لایه‌ی اکسید و ضخیم شدن موضعی لایه ی متخلخل می‌گردد (شکل ۲-ب).

جریان بیشتر، در بالای برآمدگی‌های فلز با یک گرمایش موضعی ژول همراه است؛ که نتیجه‌ی آن، لایه ی اکسید سدی ضخیم‌تر می‌باشد [۳، ۷ و ۸]. به طور هم‌زمان، انحلال میدانی لایه اکسید، تمایل دارد که مرز مشترک اکسید و فلز را مسطح نماید. گرمای موضعی یاد شده، در انتهای حفره‌ها، سبب افزایش انحلال میدانی اکسید شده و به این ترتیب افزایش موضعی چگالی جریان را به دنبال دارد. این روند افزایش چگالی جریان موضعی و در نتیجه انحلال اکسید در قسمت زیرین حفره‌ها، ادامه دارد.

لایه‌ی اکسیدی که روی برآمدگی‌ها (روی نقاط معیوب سطح) تشکیل شده است، مستعد ایجاد یک فشار موضعی بالاست. در نتیجه‌ی این امر ترک‌های پی در پی در لایه ی اکسید به وجود می‌آید اما در چگالی جریان موضعی بالا، این ترک‌ها به طور ناگهانی بهبود پیدا می‌کنند (شکل ۲-ج و ۲-د)

بنابراین با مصرف آلومینیوم به عنوان زیر لایه و افزایش دیواره‌های لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده در بالای نواحی معیوب، رخدادهای ترک – التیام، بسیار دیده می‌شود؛ این امر باعث ریزش بخشی از دیواره، جهت افزایش انحنای کروی شکل حفره‌ها در سطح مشترک فلز و اکسید می‌گردد (شکل ۲-ه .)

رشد ترجیحی اکسید، بالای نواحی معیوب و ضخیم شدن لایه‌ی سدی به طور پیوسته، تا زمانی که جریان در ناحیه ی نازک‌تر فیلم، در انتهای حفره‌ی بعدی متمرکز شود، ادامه می‌یابد. از طرف دیگر، افزایش انحنای حفره، چگالی جریان مؤثر در لایه‌ی سدی را کاهش می‌دهد. در نتیجه، به منظور حفظ یک میدان یکنواخت، رشد دیگر حفره‌ها، از حفره‌های اولیه شروع می‌شود. وقتی انحنای لایه‌ی اکسید در سطح مشترک فلز و اکسید به اندازه‌ی کافی افزایش می یابد و تقاطع مناطق نیم کروی رخ می‌دهد، شرایط حالت پایدار رشد حفره فرا می‌رسد. برای رشد لایه آلومینای متخلخل در حالت پایا، یک تعادل دینامیکی بین رشد اکسید در مرز مشترک اکسید و فلز، و انحلال اکسید در مرز مشترک اکسید و الکترولیت به وجود می‌آید .

٤- نفوذ آنیون‌ها

نفوذ آنیون‌ها در ساختار لایه اکسید آندی، به شدت وابسته به نوع لایه اکسید تشکیل شده، است. آنیون‌های نفوذی در لایه اکسید متخلخل بسیار بیشتر از آنیون‌های نفوذی در لایه اکسید سدی می‌باشد. مقدار آنیون های نفوذی برای

http://edu.nano.ir

جدول ۱– درصد مشارکت آنیونها در لایه‌ی اکسید متخلخل [۳ و ۹]

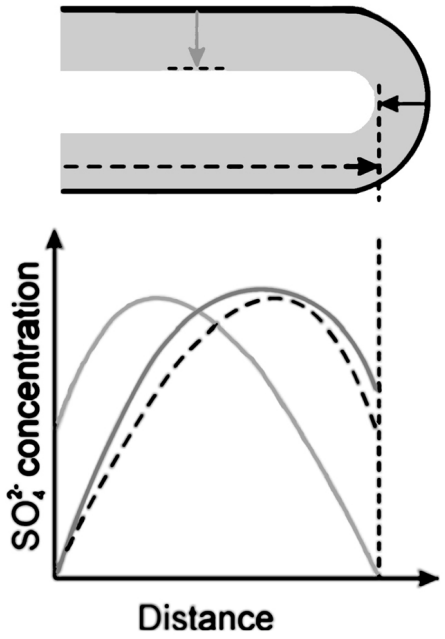
Electrolyte	H_2CrO_4	H_3PO_4	$H_2C_2O_4$	H_2SO_4
Anion content (%)	0.1–0.3	6–8	2–3	10–13

الکترولیت‌های رایج آندایز، در جدول ۱ آورده شده است.

در حین تشکیل لایه اکسید سدی در حالت پایا، رشد اکسید به طور همزمان هم در مرز اکسید و فلز و هم در مرز اکسید والکترولیت رخ می‌دهد؛ که ناشی از مهاجرت یون های Al^{3+} و O^{2-}/OH^- در جهت‌های مخالف یکدیگر، میباشد. به هرحال بخشی از یون‌ها Al^{3+} مستقیماً به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند و در شکل‌گیری لایه اکسید نقشی ندارند [۵ و ۱۰]. فیلم اکسید سدی که روی آلومینیوم تشکیل می‌شود، آمورف می‌باشد.

برای رشد لایه‌ی آلومینای متخلخل، نفوذ آنیون‌ها به درون لایه اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد؛ که نتیجه مستقیم مهاجرت گونه‌های الکترولیت می‌باشد. گونه‌های الکترولیت می توانند بار مثبت یا منفی داشته باشند و یا خنثی باشند، در نتیجه می‌توانند روی سطح اکسید غیرقابل حرکت باشند و یا با نرخ مشخصی، به درون و یا بیرون آن مهاجرت کنند؛ این موضوع برای الکترولیت‌های مختلف، متفاوت است. به عنوان مثال، آنیون‌های فسفات، سولفات و اکسالات به داخل لایه اکسید مهاجرت می‌کنند در حالی‌که آنیون های کرومات مهاجرت خارجی انجام می‌دهد [۱۱]. در حین تشکیل آلومینای متخلخل، رشد لایه اکسید، تنها در مرز اکسید و فلز رخ می‌دهد و آنیون‌ها به دلیل حضور میدان الکتریکی به داخل لایه سدی مهاجرت می‌کنند. میدان الکتریکی در لایه سدی، به دلیل شکل کروی ته حفره ها، یکنواخت نیست. میدان الکتریکی در ته حفره‌ها که در مرز اکسید و الکترولیت قرار دارد، بسیار بیشتر از میدان الکتریکی در ته سلول است که در مرز اکسید و فلز واقع شده است [۱۲]. به همین دلیل، ادامه نفوذ آنیون های الکترولیت، بسیار آسان می‌باشد.

هرچه دیواره‌های اکسید، به مدت طولانی‌تری در معرض نفوذ فعال اسید قرار بگیرند، میزان آنیون‌های نفوذی به درون لایه آلومینای متخلخل نیز بیشتر می شود. توزیع سهموی گونه‌های نفوذی، به طور شماتیک در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳– نمودار شماتیک توزیع غلظت SO_4^{2-} در آلومینای متخلخل تشکیل شده در اسید سولفوریک [۱۳]

چنانچه در شکل ۳ نمودار مشکی پیوسته نشان می دهد، میزان قابل توجهی از آنیون‌های نفوذی را می‌توان در ته حفره‌ها یافت. به طوری که در طول لایه سدی، یک بیشینه‌ی موضعی به دست می‌آید و سپس یک کاهش تدریجی دیده می‌شود. آنالیز آنیون‌های نفوذی به درون لایه سدی، حاکی از این است که مقدار ناچیزی در مرز دیواره سلول (نمودار مشکی خط چین و نمودار طوسی) دیده می‌شود ولی غلظت SO_4^{2-} به آرامی‌افزایش یافته و به بیشینه می‌رسد و پس از آن، به آرامی، در مرز دیواره سلول کاهش پیدا می‌کند.

http://edu.nano.ir

نتیجه گیری

لایه‌ی آلومینای آندی متخلخل شامل آرایه‌ی منظمی از نانوحفره‌هاست که موازی هم در سلول‌های شش وجهی و در یک آرایش فشرده، کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. در حالت پایای رشد لایه، یک تعادل دینامیکی بین سرعت رشد لایه و سرعت حل شدن به کمک میدان، به وجود می آید. پارامترهای هندسی مهم در این ساختار قطر حفره، فاصله‌ی بین حفره‌ای، ضخامت لایه‌ی سدی و ... می‌باشد که در مقاله‌های آینده به توضیح این کمیت‌ها و عوامل مؤثر بر آن‌ها پرداخته می شود .

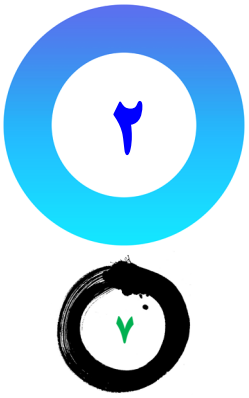
تشکیل لایه آلومینای متخلخل، از حالت لایه سدی تشکیل یافته روی سطح آلومینیوم در ابتدای آندایز، شروع شده و گسترش پیدا می‌کند. لایه اکسید سدی، به صورت یکنواخت، با توزیع یکنواخت جریان، کنترل شده با میدان ثابت، روی همه جای سطح گسترش می‌یابد. اما توزیع غیر یکنواخت جریان در نواحی برآمده سطح زیر لایه آلومینیومی، منجر به افزایش انحلال میدانی لایه اکسید و ضخیم شدن موضعی لایه متخلخل می‌گردد و به این ترتیب فرآیند شکل‌گیری حفره‌ها شروع می‌شود.

در حین تشکیل لایه اکسید سدی در حالت پایا، ناشی از مهاجرت یون‌های Al^{3+} و OH^-/O^{2-} در جهت‌های مخالف یکدیگر، میباشد و بخشی از یون‌های Al^{3+} که مستقیماً به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند، در شکل‌گیری لایه اکسید نقشی ندارند.

فهرست

منابع

[1] P. G. Sheasby, R. Pinner, “The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys”, 6th edition, UK: ASM International & Finishing Publications, Vol.2 (2001).
[2] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, “Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum”, J. Electrochem. Soc., Vol. 100, pp. 411–419 (1953).
[3] J. P. O'Sullivan, G.C. Wood, “The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium”, Proceedings of The Royal Society A, Vol.317, pp. 511–543 (1970).
[4] A. Eftekhari, “Nanostructured Materials in Electrochemistry”, 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
[5] G. E. Thompson, “Porous anodic alumina: Fabrication, Characterization and Applications”, Thin Solid Films, Vol. 297, pp. 192–201 (1997).
[6] G. E. Thompson, G. C. Wood, “Treatise on Materials Science and Technology”, Academic Press New York, Vol. 23 (1983).
[7] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode, “Porous Anodic Film Formation on Aluminium”, Nature, Vol. 272, pp. 433–435 (1978).
[8] G. C. Wood, J. P. O'Sullivan, “The Anodizing of Aluminum in Sulphate Solutions”, Electrochimica Acta, Vol. 15, pp. 1865–1876 (1970).
[9] S. Wernick, , R. Pinner, P. G. Sheasby, in The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys, 5th edition, ASM International, Finishing Publication Ltd. (1987).
[10] Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood, B. Bethune, “Anion Incorporation and Migration During Barrier Film Formation on Aluminum”, Corrosion Science, Vol. 27, pp. 83–102 (1987).
[11] G. C. Wood, P. Skeldon, G. E. Thompson, K. Shimizu, “A Model for the Incorporation of Electrolyte Species into Anodic Alumina”, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, pp. 74–83 (1996).
[12] S. Ono, N. Masuko, “The Duplex Structure of Cell Walls of Porous Anodic Films Formed on Aluminum”, Corrosion Science, Vol. 33, pp. 503–507 (1992).
[13] G. Patermarakis, K. Moussoutzanis, N. Nikolopoulos, “Investigation of the Incorporation of Electrolyte Anions in Porous Anodic Al2O3 Films by Employing a Suitable Probe Catalytic Reaction”, J. Solid State Electrochem., Vol. 3, pp. 193–204 (1999)



قسمت هفتم: نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۲)

در مقاله‌ی نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۱)، ساختار کلی آلومینای آندی متخلخل و هم چنین مکانیزم رشد این لایه در حضور میدان الکتریکی و نفوذ گونه‌های الکترولیت به درون لایه‌ی اکسید، شرح داده شد. در این مقاله به توضیح مکانیزم رشد لایه‌ی اکسید متخلخل در حالت پایا و ساختار دیواره‌ی سلول‌های شش وجهی و هم چنین بررسی عوامل مؤثر بر پارامترهای هندسی ساختار آلومینای متخلخل نظیر قطر حفره‌ها، فاصله‌ی بین حفره‌ای، ضخامت دیواره و ضخامت لایه‌ی سدی پرداخته می شود.

۱- مقدمه

در مقاله‌ی قبل، تحولاتی را که در اثر اعمال میدان الکتریکی، در ساختار آلومینای متخلخل و در مکانیزم رشد این لایه ایجاد می‌شود، توضیح داده شد .همان طور که گفته شد، رشد لایه‌ی آلومینای آندی در حالت پایا از تعامل دو فرآیند رقابتی، که به طور همزمان اتفاق می‌افتند، نتیجه می‌شود. یکی از این فرآیندها، حل شدن لایه‌ی اکسید در انتهای حفره‌ها در مرز مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت است و دیگری تشکیل اکسید در مرز مشترک لایه‌ی اکسید و فلز می‌باشد.

در ادامه به توضیح فرآیند رشد در حالت پایا و واکنش‌هایی که طی این فرآیند انجام می‌گیرد، پرداخته می شود.

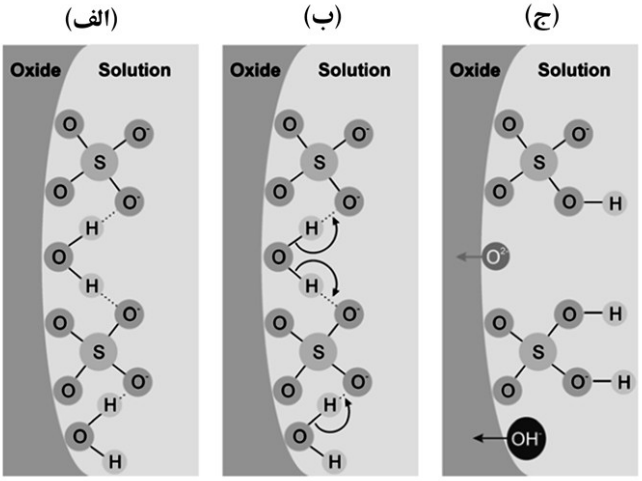
۲- رشد حالت پایای لایه اکسید متخلخل در فرآیند آندایز خود نظم یافته

یون‌های OH^- در محلول الکترولیت، در تجزیه‌ی ساده ی آب یا به وسیله‌ی کاهش کاتدی آب و اکسیژنِ حل شده، طی واکنش‌های زیر تولید می‌شوند:

واکنش (۱) $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH_2$

از طرف دیگر یون‌های O^{2-} در مرز بین اکسید و الکترولیت در اثر از بین رفتن جای خالی اکسیژن که منجر به جذب یون‌های OH^- می‌گردد یا در تجزیه‌ی ساده آب و یا در واکنش آب با آنیون‌های جذب شده الکترولیت، تشکیل می‌شود [۲]. فرآیند تولید یون‌های O^{2-} و OH^-، که در سطح مشترک اکسید و الکترولیت رخ می‌دهد، در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- نمایش شماتیک تشکیل یون‌های O^{2-} و OH^- در مرز اکسید و الکترولیت، به‌وسیله‌ی واکنش آب با آنیون‌های جذب شده SO_4^{2-}قطبش آندی آلومینیوم در الکترولیت اسیدی، طبق واکنش‌های زیر، منجر به رشد لایه‌ی اکسیدی آمورف می‌گردد.

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

واکنش(۳) $2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

واکنش(٤) $2Al^{3+} + 6OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O + 3e$

واکنش(٥) $2Al + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3 + 6e^-$

واکنش زیر، نقش اصلی را در جریان آندی بر عهده دارد:

واکنش(٦) $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

حرکت اکسیژن در نزدیکی مرز اکسید و فلز، برای آندایز آلومینیوم در الکترولیت‌های مختلف گزارش شده است [۳-۵]. این واکنش‌ها به صورت زیر هستند:

واکنش(۷) $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

واکنش(۸) $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

واکنش(۹) $O^{2-} \rightarrow O^2 + 4e^-$

تشکیل حباب‌های اکسیژن درون آلومینای آندی، طبق واکنش (۹) در مجاورت مرز لایه‌ی اکسید و فلز، به دلیل حضور ناخالصی‌ها، می تواند ادامه داشته باشد[۳،٦] همچنین پیشنهاد شده است که حرکت اکسیژن مستقیماً با رشد لایه آلومینای متخلخل مرتبط است.

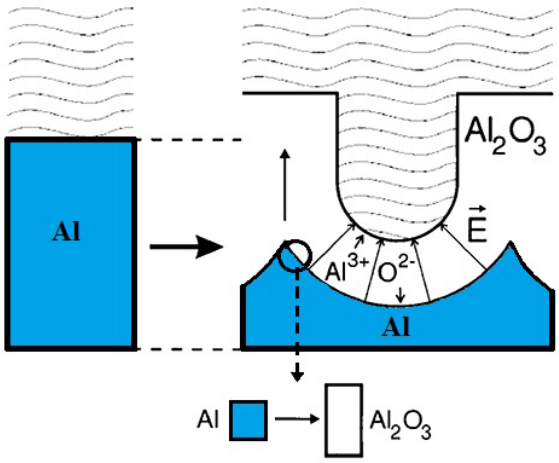
فرآیند آندی با حضور آنیون‌های الکترولیت، که نسبت به اکسید شدن حساس می‌باشند، پیچیده‌تر می‌شود:

واکنش(۱۰) $2SO_4^{2-} \rightarrow 2SO_8^{2-} + 2e^-$

چنانچه قبلاً نیز اشاره شد، شکل‌گیری حفره‌ها، به انحلال گرمایی ناشی از حضور میدان لایه اکسید در انتهای حفره‌ها نسبت داده می‌شود. از طرف دیگر، برای الکترولیت‌های اسیدی رایج شامل اسید سولفوریک، اسید فسفریک و اسید اکسالیک، رشد لایه اکسید اساساً در مرز مشترک اکسید و فلز انجام می‌گیرد. رشد آلومینای متخلخل به دلیل مهاجرت یون‌های حامل اکسیژن O^{2-} و OH^- از محلول الکترولیت به درون لایه اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، یون‌های Al^{3+} که در لایه اکسید در حال پیشروی هستند، در سطح مشترک لایه اکسید و الکترولیت، به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند (شکل۲). در واقع مهاجرت یون‌های فلزی به درون محلول الکترولیت، شرط لازم برای رشد لایه اکسید متخلخل می‌باشد؛ زیرا زمانی که این یون‌ها به سطح مشترک لایه اکسید و الکترولیت می‌رسند، موجب رشد لایه سدی می‌شوند و به این ترتیب در شکل‌گیری لایه اکسید ایفای نقش می‌نمایند [۷].

اما تنها بخشی از شار یون‌های Al^{3+} در مرز مشترک اکسید/فلز و اکسید/الکترولیت در تشکیل لایه اکسید مشارکت دارد. به علاوه، یون‌های الکترولیت نیز به درون لایه سدی مهاجرت می‌کنند و می‌توانند در ترکیبات اکسید فلز شرکت نمایند.

برای رشد حالت پایای اکسید متخلخل، افزایش محلی میدان در مرز مشترک اکسید و فلز، روی انحلال لایه ی اکسید در ته حفره‌ها اثر می‌گذارد [۸]. افزایش انحلال میدانی لایه‌ی اکسید، باعث افزایش نرخ رشد اکسید در سطح مشترک اکسید و فلز می‌شود؛ علت این امر، تعادل دینامیکی بین نرخ انحلال میدانی اکسید و نرخ تشکیل

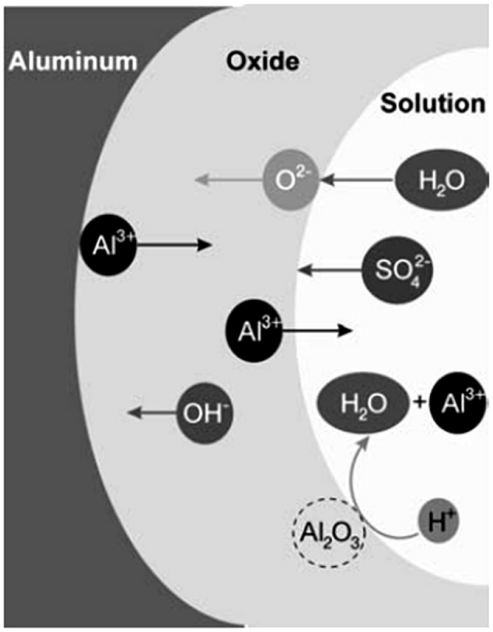


شکل ۲- نحوه مهاجرت یون‌ها و شکل گیری نانوحفره‌ها طی فرآیند آندایزینگ آلومینیوم [۷]

http://edu.nano.ir

اکسید می‌باشد. انحلال میدانی اکسید، از قطبش پیوندهای Al-O آغاز می‌گردد؛ و به دنبال آن یون‌های Al^{3+} از ساختار اکسید جدا می‌شوند [۹]. جدا شدن یون‌های Al^{3+} در حضور میدان، بسیار آسان‌تر اتفاق می‌افتد.

یک فرآیند اصلی برای رشد آلومینای متخلخل، به طور شماتیک در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳– نمایش حرکت یون‌ها و حل شدن لایه‌ی اکسید در الکترولیت اسید سولفوریک [۹].

۳– ساختار دیواره‌ی سلول

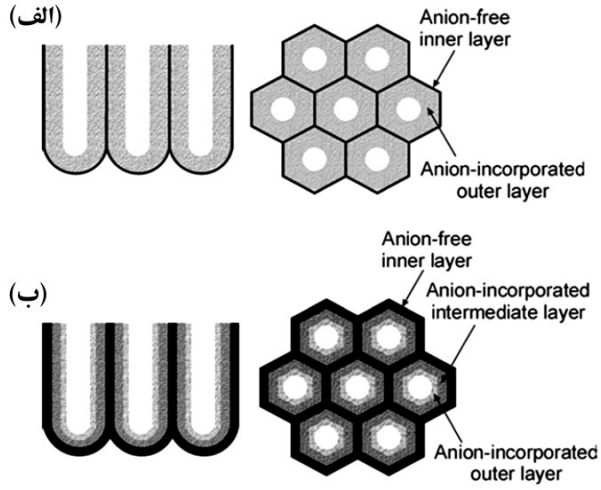
خصوصیات لایه آلومینای متخلخل تشکیل شده تحت فرآیند آندایز، وابسته به نفوذ گونه‌های الکترولیت به درون دیواره‌های اکسید می‌باشد. به علاوه، خواص مکانیکی لایه آلومینای آندی، شامل قابلیت انعطاف، سختی و مقاومت در برابر سایش، به شدت تحت تأثیر نفوذ آنیون‌ها قرار دارد[۱۰]. مقدار گونه‌های نفوذی و توزیع آن‌ها، به شرایط آندایز مثل پتانسیل آندایز و دما بستگی دارد.

ساختار دوتایی دیواره‌ی سلول در شکل ٤ نشان داده شده است. تامسون و همکارانش پیشنهاد کردند که این ساختار از دو ناحیه تشکیل شده است، لایه داخلی شامل آلومینای تقریباً خالص و لایه‌ی خارجی دارای آنیون‌های نفوذی الکترولیت می‌باشند [۱۰،۱۱]. ضخامت لایه‌ی داخلی، بسته به نوع اسید انتخابی، به صورت زیر افزایش می‌یابد:

$$H2SO4 < C2H2O4 < H3PO4 < H2CrO4 \qquad \text{رابطه(۱۱)}$$

یک گذار از حالت جامد به حالت ژله مانند در حرکت در عرض دیواره‌ی سلول به سمت داخل حفره وجود دارد. نسبت ضخامت لایه‌ی داخلی به لایه خارجی، بستگی به الکترولیت دارد و به ترتیب برای الکترولیت‌های اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک برابر است با ۰.۰۵، ۰.۱ و ۰.۵ [۱۱].

اخیراً ساختار سه‌تایی دیواره سلول، چنانچه در شکل ٤–ب دیده می‌شود، گزارش شده است[۱۲]. لایه‌های خارجی و میانی، توسط گونه‌های الکترولیت، عمدتاً با پروتون و آنیون، ناخالص می‌شوند. لایه خارجی به‌وسیله ی آنیون ها و پروتون‌ها غنی می‌شود؛ در حالی‌که لایه‌ی میانی به طور عمده

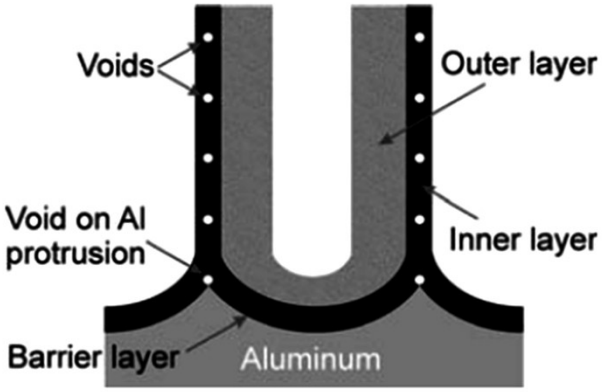


شکل ٤– نمایش سطح مقطع و سطح بالایی ساختار (الف) دوتایی و (ب) سه تایی دیواره‌ی سلول آلومینای متخلخل، به ترتیب در اسیدسولفوریک و اسید فسفریک .[۱۱]

http://edu.nano.ir

شامل آنیون‌هاست. لایه داخلی نیز از آلومینای خالص تشکیل شده است. مقدار آب درون لایه‌ی آلومینای متخلخل، از ۱ تا ۱۵ درصد تغییر می‌کند [۱۰ و ۱۳]. به طور کلی میزان آب درون آلومینای متخلخل، به شرایط آندایز و تکنیک های اندازه‌گیری و جابه‌جا کردن نمونه بستگی دارد. لایه های اکسیدی متخلخل که در الکترولیت اسید سولفوریک شکل می‌گیرند، اساساً خشک هستند .[۱٤]

اونو و همکارانش (Ono et al.) گزارش کردند که در ساختار آلومینای متخلخل، فضاهایی خالی(Void) ، مطابق شکل‌های ۵ و ٦، روی نوک برآمدگی‌های آلومینیوم، در سطح مشترک فلز و اکسید، در لایه‌ی داخلی دیواره‌های سلول مشاهده می‌شود. پیشنهاد شده است که این فضاهای خالی، که به دلیل حرکت اکسیژن به وجود آمده‌اند، برای تحمل فشار در لایه ایجاد می‌شوند. فضاهای خالی تشکیل شده در لایه‌ی اکسید متخلخل، با افزایش پتانسیل آندایز افزایش می‌یابد [۱۵و۱٦]



شکل ۵– جاهای خالی در ساختار آلومینای آندی متخلخل [۹]

٤– پارامترهای هندسی مشخصه‌ی نانوحفره‌های آلومینای آندی

نانوساختارهای منظم، اغلب با پارامترهایی مانند قطرحفره (Pore diameter)، فاصله‌ی بین حفره ای (Interpore distance)، ضخامت دیواره(Wall thickness) ، ضخامت لایه ی سدی(Barrier layer thickness) ، تخلخل (Porosity)، چگالی حفره (Pore density) و ضخامت لایه ی اکسید توصیف می‌شوند. در اینجا سه مورد اول توضیح داده می شود و سایر موارد در مقاله‌ی نانوحفره های اکسید آلومینیوم ۳ مورد بررسی قرار می‌گیرد.

٤–۱– قطر حفره

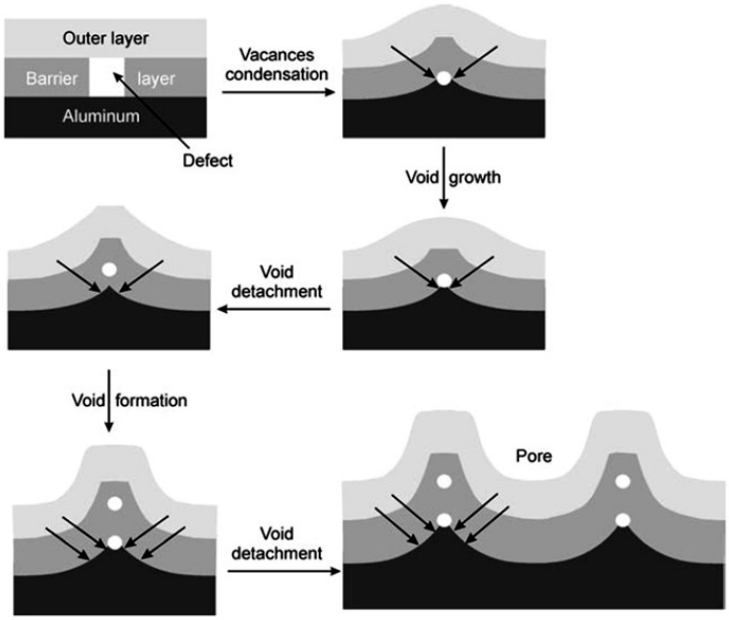
عموماً برای ساختار آلومینای آندی متخلخل، قطر حفره با پتانسیل آندایز رابطه‌ی خطی دارد و ثابت تناسب این رابطه، λp، برای آندایز نرم، برابر با ۹/۰ نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، ٤/۰ نانومتر بر ولت می‌باشد [۲] (آندایز نرم و سخت در مقاله‌ی فرآیند آندایز ۲، معرفی شده‌اند:

$$D_p = \lambda_p \cdot U \qquad \text{رابطه(۱۲)}$$

Dp معرف قطر حفره (nm) و U معرف پتانسیل آندایز (V) می‌باشد. وابستگی قطر حفره به پتانسیل آندایز، نسبت به تغییر الکترولیت حساس نیست. در توصیف ساختار آلومینای آندی متخلخل، عموماً محققان اصطلاح لایه خارجی(Outer layer) را برای نواحی نزدیک سطح لایه اکسید، و اصطلاح لایه داخلیInner را برای نواحی نزدیک به انتهای حفره‌ها، به کار می‌برند. در حالت پایدار، با گذشت زمان، تغییر محسوسی در قطر حفره‌های لایه اکسید خارجی مشاهده نمی‌شود؛ قطر زیادتر حفره‌ها در نزدیکی سطح لایه اکسید، نتیجه رشد اولیه و بی‌قاعده لایه آلومینای متخلخل در مراحل اولیه رشد است [۸،۱۰و ۱۵.]

بدیهی است که دمای الکترولیت و شرایط هیدرودینامیکی درون سلول الکتروشیمیایی بر روی قطر حفره‌ها تأثیرگذار می‌باشد. در آندایز در دماهای بالاتر (نزدیک دمای اتاق)، افزایش قابل توجهی در سرعت انحلال شیمیایی لایه‌ی اکسید خارجی، خصوصاً در الکترولیت‌های با خاصیت اسیدی قوی، انتظار می‌رود [۱۰]. از طرف دیگر، کاهش سرعت هم زدن الکترولیت حین آندایز تحت پتانسیل ثابت، باعث افزایش دمای محلی در لایه اکسید داخلی شده و بنابراین چگالی جریان را افزایش می‌دهد [۱۸]؛ در نتیجه این امر، انحلال شیمیایی لایه اکسید داخلی و هم چنین شکل گیری الکتروشیمیایی لایه اکسید آندی، با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد و در نهایت قطر حفره‌های تشکیل شده کوچک تر خواهد بود. در شکل ۷ تأثیر هم زدن الکترولیت روی قطر حفره‌ها، شرح داده شده است.

http://edu.nano.ir



شکل ٦– مراحی تشکیل جاهای خالی در ساختار آلومینای آندی متخلخل [۹]

از دیگر مواردی که بر روی مقدار قطر حفره ها مؤثر می‌باشد می‌توان به غلظت الکترولیت، pH الکترولیت و زمان آندایز اشاره کرد.

٤–۲– فاصله‌ی بین حفره‌ها

عموماً پذیرفته شده است که فاصله‌ی بین حفره ای در ساختار آلومینای آندی متخلخل، با پتانسیل رشد لایه اکسیدی رابطه خطی دارد و ثابت تناسب این رابطه، λc، برای آندایز نرم، تقریباً برابر ۲.۵ نانومتر بر ولت و برای آندایز سخت، در محدوده‌ی ۲–۱.۵ نانومتر بر ولت می‌باشد [۱۹] (فرآیندهای آندایز نرم و سخت در مقاله فرآیند آندایز ۲، معرفی شده‌اند:

رابطه (۱۳) $Dc=\lambda c.\ U$

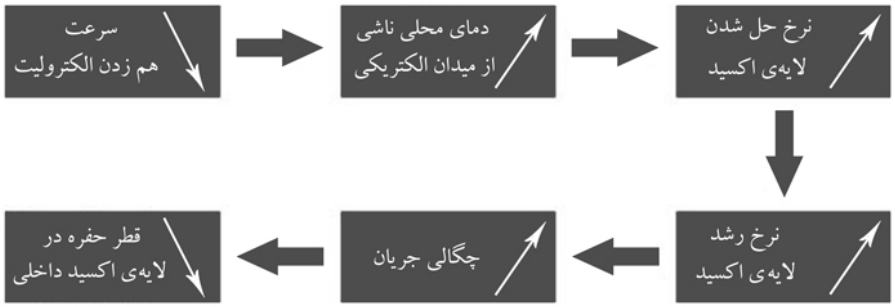
تحقیق شده است که فاصله‌ی بین حفره‌ای می تواند به صورت جزئی، در پتانسیل ثابت، وابسته به دمای آندایز و یا مستقل از آن باشد. اگر آندایز در حضور اسید اکسالیک، به عنوان الکترولیت، انجام شود، فاصله‌ی بین حفره‌ای وابسته به دما نخواهد بود [۲۰].

برخلاف این، اگر الکترولیت آندایز، اسید سولفوریک باشد، فاصله بین حفره‌ای وابستگی به دما خواهد داشت[۲۱].

در تحقیقات انجام شده توسط اوسالیوان و وود، نشان داده شده است که افزایش غلظت الکترولیت، فاصله بین حفره‌ای را کاهش می‌دهد [۲]. آن‌ها آندایز را در الکترولیت اسید سولفوریک و در چگالی جریان ثابت انجام دادند و مشاهده کردند که افزایش دمای آندایز هم به میزان افزایش غلظت الکترولیت روی کاهش فاصله بین حفره‌ای تأثیر می‌گذارد.

٤–۳– ضخامت دیواره

طبق تحقیقات اوسالیوان و وود، قطر حفره برای آندایز تحت پتانسیل ثابت، از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود[۲].



شکل ۷– تأثیر هم زدن الکترولیت روی قطر حفره‌های آلومینای آندی.

http://edu.nano.ir

رابطه (۱٤) $Dp = Dc - 2W$

که در آن Dp قطر حفره، Dc فاصله‌ی بین حفره ای و W ضخامت دیواره است. به این ترتیب ضخامت دیواره را می‌توان از رابطه‌ی فوق، به شکل زیر محاسبه کرد:

رابطه (۱۵) $W=(Dc - Dp) /2$

آنها هم چنین نشان دادند که برای آندایز در اسید فسفریک، ضخامت دیواره با ضخامت لایه‌ی سدی رابطه‌ی خطی دارد:

رابطه $W = 0.71B$

آن‌ها گزارش کردند که تناسب بین ضخامت دیواره و ضخامت لایه‌ی سدی در آندایز در الکترولیت اسید اکسالیک، در محدوده‌ی ولتاژ ۵ تا ٤۰ ولت، کمی تغییر می‌کند .برای ولتاژهای بین ۵ تا ۲۰ ولت، این ثابت تناسب برابر ۰.٦٦ می‌باشد که با بالا رفتن ولتاژ تا رسیدن به ٤۰ ولت، این مقدار نیز به آرامی افزایش پیدا می‌کند و نهایتاً به مقدار ۰.۸۹ می‌رسد [۲]

۵- نتیجه گیری

یون‌های OH^- و O^{2-} مهم‌ترین عوامل شکل‌گیری لایه اکسید متخلخل شناخته شده‌اند که هرکدام از طریق واکنش های مربوط به خود، وارد فرآیند آندایز می‌شوند. این یون‌هایی که به دیواره سلول‌ها نفوذ می‌کنند، خصوصیات لایه آلومینای متخلخل را تعریف می‌نمایند. ساختارهای دوتایی و سه‌تایی برای دیواره سلول‌ها پیشنهاد شده است که در هر دو مورد، لایه داخلی دیواره متشکل از آلومینای خالص می‌باشد.

در ساختار آلومینای متخلخل، فضاهایی خالی روی نوک برآمدگی‌های زیر لایه آلومینیوم، در سطح مشترک فلز و اکسید، در لایه داخلی دیواره‌های سلول مشاهده می‌شود که برای تحمل فشار در لایه ایجاد می‌شوند.

با توجه به آنچه گفته شد، پارامترهای هندسی از قبیل قطر حفره‌ها، فاصله بین حفره‌ای و ضخامت دیواره سلول ها، تحت تأثیر عواملی مانند ولتاژ آندایز، دمای الکترولیت، غلظت الکترولیت و عوامل دیگر، قابل کنترل می‌باشند.

فهرست

منابع

[1] J. Siejka, C. Ortega, “An O18 Study of Field Assisted Pore Formation in Compact Anodic Oxide Films on Aluminum, J. Electrochem. Soc., Vol. 124, pp. 883–891 (1977).

[2] J. P. O'Sullivan, G.C. Wood, “The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium”, Proceedings of The Royal Society A, Vol.317, pp. 511–543 (1970).

[3] A. C. Crossland, H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood, X. Zhou, C. J. E. Smith, “Residual Flaws Due to Formation of Oxygen Bubbles in Anodic Alumina”, Corrosion Science, Vol. 41, pp. 1945–1954 (1999).

[4] E. Zhuravlyova, L. Iglesias-Rubianes, A. Pakes, P. Skeldon, , G. E. Thompson, X. Zhou, T. Quance, M. J. Graham, H. Habazaki, K. Shimizu, “Oxygen Evolution within Barrier Oxide Films”, Corrosion Science,Vol. 44, pp. 2153–2159 (2002).

[5] X. F. Zhu, D. D. Li, Y. Song, Y. H. Xiao, “The Study on Oxygen Bubbles of Anodic Alumina Based on High Purity Aluminum”, Mater. Lett., Vol. 59, pp. 3160–3163 (2005).

[6] K.Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, “Role of Metal Ion Impurities in Generation of Oxygen Gas within Anodic Alumina” , Electrochimica Acta, Vol. 47, pp. 1225–1228 (2002).

[7] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, “Self-organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina”, J. Electrochem. Soc., Vol.145, 3735–3740, (1998).

[8] G. E. Thompson, “Porous anodic alumina: Fabrication, Characterization and Applications”, Thin Solid Films, Vol. 297, pp. 192 –201 (1997).

[9] A. Eftekhari, “Nanostructured Materials in Electrochemistry”, 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).

[10] G. E. Thompson, G. C. Wood, “Treatise on Materials Science and Technology”, Academic Press New York, Vol. 23 (1983).

[11] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode, “Porous Anodic Film Formation on Aluminium”, Nature, Vol. 272, pp. 433–435 (1978).

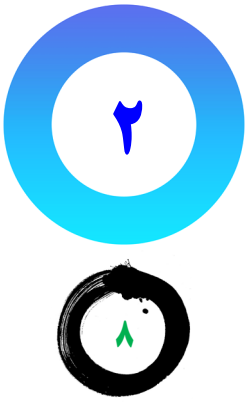
[12] S. Ono, N. Masuko, “The High Resolution Observation of Porous Anodic Films Formed on Aluminum in Phosphoric Acid Solution”, Corrosion Science, Vol. 33, pp. 841–850 (1992).

[13] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, “Anodic Oxide Films on Aluminum”, Chem. Rev., Vol. 69, pp. 365–405 (1969).

[14] G. Patermarakis, P. Kerassovitou, “Study on the Mechanism of Oxide Hydration and Oxide Pore Closure

http://edu.nano.ir

During Hydrothermal Treatment of Porous Anodic Al2O3 Films", Electrochimica Acta, Vol. 37, pp. 125–131 (1992).
[15] S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko, "Defects in Porous Anodic Films Formed on High Purity Aluminum", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, pp. 3705–3710 (1991).
[16] S. Ono, H. Ichinose, N. Masuko, "Lattice Images of Crystalline Anodic Alumina Formed on a Ridged Aluminum Substrate", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, pp. 80–81 (1992).
[17] F. Keller, M.S. Hunter, D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum", J. Electrochem. Soc., Vol. 100, pp. 411–419 (1953).
[18] F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, "On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide",Chem. Mater., Vol. 10, pp. 2470–2480 (1998).
[19] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, "Self-Ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule", Nano Lett., Vol. 2, pp. 677–680 (2002).
[20] S-K. Hwang, S-H. Jeong, H-Y. Hwang, O-J. Lee, K-H. Lee, "Fabrication of Highly Ordered Pore Array in Anodic Aluminum Oxide", Korean J. Chem. Eng., Vol. 19, pp. 467–473 (2002).
[21] G. D. Sulka, K. G. Parkola, "Temperature Influence on Well-Ordered Nanopore Structures Grown by Anodization of Aluminium in Sulphuric Acid", Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 1880–1888 (2007).



قسمت هشتم: نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم (۳)

هدف از ارائه مقالات «نانوحفره‌های اکسید آلومینیوم»، آشنایی با ساختار این آلومینای متخلخل و نحوه شکل‌گیری آن و همچنین آشنایی با عوامل کنترل پارامترهای هندسی حفره‌ها می‌باشد. تاکنون در مورد ساختار و عملکرد لایه اکسید در حضور میدان، واکنش‌هایی که در طی فرآیند آندایز رخ می‌دهند و نیز ساختار دیواره سلول های شش وجهی در این آرایه، بحث شده است. همچنین مکانیزم رشد لایه اکسید متخلخل در حالت پایا و پارامترهای قطر حفره، فاصله بین حفره‌ای و ضخامت دیواره‌ها، مورد بررسی قرار گرفت. در این مقاله به توضیح سایر پارامترهای هندسی مانند ضخامت لایه سدی، تخلخل، چگالی حفره و ... و همچنین تأثیر شرایط آندایز روی تغییر هرکدام از این مشخصات، پرداخته می شود.

۱- مقدمه

در مقاله‌ی قبل، تأثیرشرایط آندایز مانند پتانسیل اعمالی، دما و غلظت الکترولیت و .... روی خصوصیات هندسی ساختار آلومینای متخلخل بررسی شد. به عبارت دیگر، با تغییر شرایط آندایز می‌توان پارامترهای هندسی آلومینای متخلخل را کنترل کرد و به این ترتیب به ساختار مورد نظر دست یافت. در ادامه، سایر خصوصیات نانوحفره‌های آلومینا، مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- پارامترهای هندسی مشخصه‌ی نانوحفره‌های آلومینای آندی

در این قسمت، عوامل کنترل کننده‌ی پارامترهایی مانند ضخامت لایه‌ی سدی (Barrier layer thickness)، تخلخل (Porosity)، چگالی حفره (Pore density) و ضخامت لایه‌ی اکسیدی معرفی می‌شود.

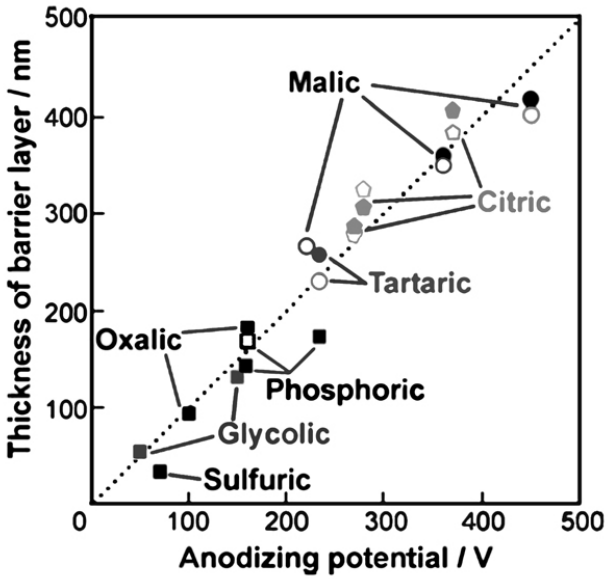
۲-۱- ضخامت لایه‌ی سدی

در حین آندایز آلومینیوم، یک لایه‌ی دی الکتریک بسیار نازک، چگال و فشرده در انتهای حفره‌ها شکل می‌گیرد که لایه‌ی سدی نام دارد.

* ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

این لایه، ماهیتی مانند لایه‌ی اکسیدی که به طور طبیعی در اتمسفر تشکیل می‌شود، دارد و تنها هنگامی اجازه‌ی عبور جریان را می‌دهد که در ساختارش نقص‌هایی وجود داشته باشد. حضور این لایه‌ی سدی فشرده در انتهای حفره ها، انباشت الکتروشیمیایی فلزات به درون حفره‌ها را تقریباً غیر ممکن می‌سازد. با در نظر گرفتن این محدودیت، ضخامت لایه‌ی سدی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می شود؛ و به نوعی عامل تعیین کننده‌ای برای کاربردهای بعدی نانوحفره‌های ساخته به وسیله ی آنادایز خواهد بود. ضخامت لایه‌ی سدی به طور مستقیم به پتانسیل آنادایز وابسته است. در برخی گزارشات، به تغییرات ضخامت لایه‌ی سدی با تغییر غلظت الکترولیت نیز اشاره شده است. در بررسی داده‌های آزمایشگاهی، محققان به این نتیجه رسیده‌اند که تغییرات ضخامت لایه‌ی سدی با ولتاژ آنادایز، وابسته به این است که آنادایز در رژیم پتانسیل ثابت یا در رژیم چگالی جریان ثابت انجام شده باشد [۱]. با افزایش دمای آنادایز، در رژیم پتانسیل ثابت، کاهش ضخامت لایه‌ی سدی مشاهده شده است؛ در صورتی که در رژیم جریان ثابت، رابطه‌ای درست برعکس آن دیده شده است. به همین ترتیب افزایش غلظت اسید فسفریک در دمای ثابت، برای آنادایز در پتانسیل ثابت، کاهش ضخامت لایه‌ی سدی و در آنادایز در چگالی جریان ثابت، افزایش این کمیت را به همراه دارد.

تأثیر پتانسیل آنادایز روی ضخامت لایه‌ی سدی در ساختار آلومینیوم آندی متخلخل، که در الکترولیت‌های مختلف تشکیل شده‌اند، در شکل ۱ نشان داده شده است. خط قطری نقطه چین در این نمودار، مربوط به نرخ آنادایز، B_U (نسبت بین ضخامت لایه‌ی سدی و پتانسیل آنادایز)، برابر ۱ نانومتر بر ولت می‌باشد.



شکل ۱– ضخامت لایه‌ی سدی در ساختار آلومینای آندی، در الکترولیت‌های مختلف [۲].

به طور کلی نرخ آنادایز، برای الکترولیت‌های مختلف و در کل محدوده پتانسیل آنادایز، بسیار نزدیک به ۱ نانومتر بر ولت به دست آمده است. این نتیجه، یک رابطه عمومی بین نرخ آنادایز و پتانسیل آنادایز را پیشنهاد می‌کند. نیلچ و همکارانش (Nielsch et al.) برای بهترین شرایط خود نظم یافته‌ی آنادایز که منجر به ۱۰ درصد تخلخل نانوساختار و چیدمان شش گوشی کامل نانوحفره‌ها می‌شود، رابطه‌ی زیر را برای ضخامت لایه‌ی سدی و فاصله‌ی بین حفره ای پیشنهاد کردند [۳]

$$B \approx D_c / 2 \qquad (۱)$$

که در آن، Bضخامت لایه‌ی سدی است.

۲-۲- تخلخل

تخلخل به عنوان نسبت سطح اشغال شده توسط حفره‌ها به کل سطح لایه اکسید متخلخل، تعریف می‌شود. برای یک شش ضلعی منظم با یه حفره در مرکز آن، فرمول تخلخل به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\alpha = S_{pores} / S = S_p / S_h \qquad (۲)$$

فرض می‌کنیم که هر حفره‌ی تنها، یک دایره‌ی کامل باشد.

http://edu.nano.ir

بنابراین برای S_p و S_h خواهیم داشت:

$$S_p = \pi (D_p / 2)^2 \quad (۳)$$

$$S_h = (\sqrt{3} / 2) D_c^2 \quad (٤)$$

با جایگذاری روابط (۳) و (٤) در رابطه‌ی (۲)، عبارت زیر برای محاسبه‌ی تخلخل نانوساختاری متشکل از آرایه ی سلول‌های شش گوشی به دست می‌آید:

$$\alpha = (\pi / 2\sqrt{3}) (D_p / D_c) \quad (۵)$$

تخلخل نانوساختارهای تولید شده به وسیله ی آندایز آلومینیوم، به طور اساسی به نرخ رشد لایه‌ی اکسید و نرخ انحلال شیمیایی آن در الکترولیت اسیدی و هم چنین به شرایط آندایز از جمله نوع الکترولیت، غلظت الکترولیت، پتانسیل و دمای آندایز بستگی دارد.

مهم‌ترین فاکتور در تعیین میزان تخلخل نانوساختار آلومینای آندی، پتانسیل آندایز و pH الکترولیت مورد استفاده، می‌باشد. کاهش نمایی تخلخل با افزایش پتانسیل آندایز در اسید سولفوریک و اسید اکسالیک گزارش شده است [٤].

همان طور که انتظار می‌رود، تخلخل نانوساختارها ممکن است تحت تأثیر زمان آندایز نیز باشد. طولانی شدن مدت زمان آندایز، اغلب منجر به افزایش تخلخل نانوساختار تشکیل شده در ترابورات و اسید فسفریک می‌گردد [۵].

افزایش دمای آندایز، باعث کاهش میزان تخلخل در نانوساختار تشکیل شده در اسید اکسالیک می شود، در صورتی که در آندایز در اسید سولفوریک اثر معکوسی مشاهده می‌گردد [٦].

۲-۳- چگالی حفره

در صنعت میکروالکترونیک، نانومواد با نظم بالا و با ساختاری شامل آرایه‌ای فشرده از نانوحفره‌ها یا نانوتیوب‌ها، بسیار مورد توجه هستند. نانوحفره‌های آلومینای آندی متخلخل، به دلیل تقارن شش وجهی سلول ها، یک نانوساختار با بالاترین چگالی و فشردگی می باشد؛ و بنابراین تعداد حفره‌هایی که در حین آندایز شکل می‌گیرند، نمایانگر یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آلومینای متخلخل است.

برای توزیع شش گوشی سلول‌ها در نانوساختارها، چگالی حفره‌ها به عنوان تعداد کل حفره‌هایی که مساحت ۱ سانتی‌متر مربع را اشغال کرده‌اند، تعریف می‌شود. رابطه ای که برای محاسبه‌ی چگالی حفره‌ها پیشنهاد شده است، به صورت زیر می‌باشد:

$$n = 10^{14} / P_h = (2 \times 10^{14} / \sqrt{3}) . D_c^2 \quad (٦)$$

P_h مساحت سطح یک تک سلول شش گوشی (nm^2) است و D_c در ابعاد نانومتر می‌باشد. با جایگذاری D_c از رابطه ی $D_c = \lambda_c . U$، خواهیم داشت:

$$n=(2\times10^{14}/\sqrt{3}\lambda_c^2\times U^2)\approx 18.475\times10^{14}/U^2 \quad (۷)$$

چنانچه از روابط (٦) و (۷) انتظار می‌رود، افزایش پتانسیل آندایز یا فاصله‌ی بین حفره‌ای، منجر به کاهش تعداد حفره‌های ساخته شده در ساختار آلومینای متخلخل می‌گردد [۷]

۲-٤- ضخامت لایه اکسیدی

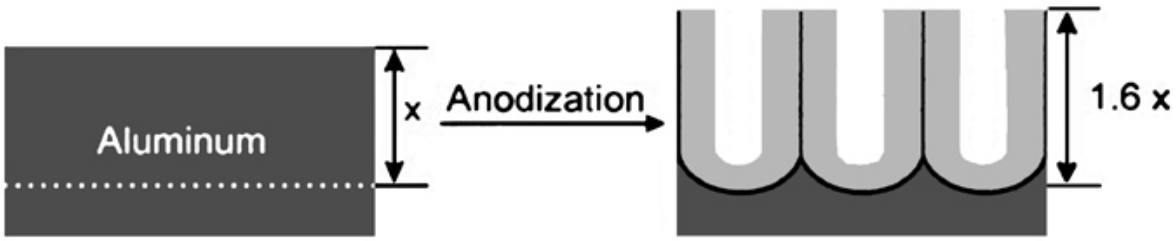
روش‌های مختلف و گسترده‌ای برای اندازه‌گیری ضخامت لایه‌ی آلومینای آندی متخلخل وجود دارد[۸]. اخیراً تکنیک‌های اپتیکی و میکروسکوپی مانند SEM و TEM برای ارزیابی ضخامت لایه اکسید آندی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

به طور کلی پذیرفته شده است که در آندایز با جریان ثابت، ضخامت اکسید مطابق رابطه‌ی زیر، به طور خطی با افزایش چگالی جریان، افزایش می‌یابد [۹].

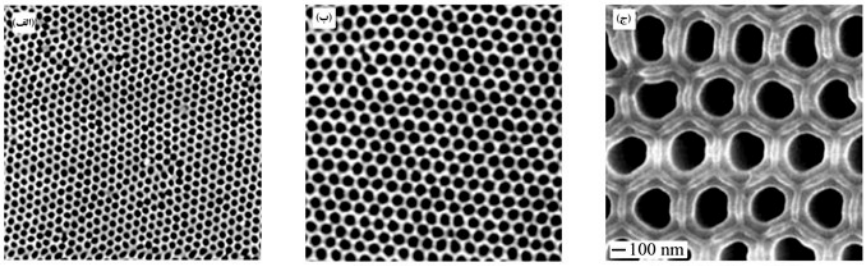
$$h = k . i . t \quad (۸)$$

که i چگالی جریان (mA/cm^2) بوده ، t زمان (s) و k مقداری ثابت و مستقل از چگالی جریان و دماست. مقدار k برای آندایز جریان ثابت در اسید سولفوریک ۱.۵۳ مولار، حدود ۳.۰۹×۱۰^{-٦} ($cm^3/mA.min$) تخمین زده شده است [

http://edu.nano.ir



شکل ۲– نمای شماتیکی از میزان انبساط حجمی اکسید آلومینیوم طی فرآیند آنداید.



شکل۳– تصاویر SEM از انتهای حفره های آلومینای آندی با آرایش فشرده شش گوشی نانوحفره ها پس از باز کردن حفره ها. نانوساختارها تحت آنداید خود نظم یافته و در الکترولیت‌های مختلف در (الف)۱۰ درجه سانتیگراد (ب)۵ درجه سانتیگراد، (ج) ۳ درجه سانتیگراد تولید شده‌اند [۱۵]

۹ و ۱۰].

ضخامت لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده تحت آنداید با پتانسیل ثابت نیز می‌تواند به شکل زیر محاسبه شود:

$$h = k \int i(t)\, dt \qquad (۹)$$

انتگرال روی بازه‌ی ۰ تا t گرفته می‌شود.

ضخامت لایه‌ی اکسید رشد یافته در رژیم پتانسیل ثابت در الکترولیت اسید اکسالیک ۰.۳مولار را می‌توان به آسانی، از تصاویر SEM سطح مقطع لایه و نرخ تشکیل اکسید در دماهای مختلف، طبق رابطه‌ی زیر تخمین زد [۱۱].

$$R_h = 392.30 - 26.92\, U + 0.63\, U^2 \qquad (۱۰)$$

در دمای ۵ درجه سانتیگراد

$$R_h = 123.43 - 9.19\, U + 0.23\, U^2$$

در دمای ۱۵ درجه سانتیگراد

$$R_h = 15.33 - 3.71\, U + 0.095\, U^2$$

در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد

در کل، حالت پایدار رشد آلومینای آندی متخلخل، نتیجه‌ی تعادل بین نرخ رشد و انحلال لایه‌ی اکسید می‌باشد. مقدار کلی اکسید حل شده، مجموع انحلال شیمیایی ناشی از حضور میدان الکتریکی و سونش شیمیایی است. از این رو انحلال لایه‌ی اکسید باید تابعی از غلظت یون‌های هیدروژن در الکترولیت آنداید باشد؛ که خصوصاً با جذب H^+ تسریع می‌گردد [۱۲،۱۳]. نرخ انحلال میدانی آلومینای متخلخل در دمای اتاق حدود ۳۰۰ نانومتر بر دقیقه است، در صورتی که مقدار آن در غیاب میدان(انحلال شیمیایی) در حدود ۰.۱ نانومتر بر دقیقه می‌باشد.

کنترل دقیق رشد آلومینای متخلخل نیاز به دسترسی به اطلاعات دقیق مرتبط با نرخ انحلال شیمیایی اکسید در الکترولیت‌های اسیدی دارد که این اطلاعات اجازه‌ی کنترل دقیق قطر نانوحفره را نیز می‌دهد

۲-۵- انبساط حجم

انبساط حجم آلومینای آندی متخلخل(R) ، تحت عنوان نسبت پلینگ–بدورس، PBR (Pilling-Bedworth Ratio)، هم شناخته می‌شود.

انبساط حجم به صورت نسبت حجم اکسید آلومینیوم، که در فرآیند آنداید تولید شده است، به حجم آلومینیوم مصرف شده، تعریف می‌شود:

http://edu.nano.ir

$$R = V_{Alumina} / V_{Al} = M_{Alumina} . d_{Alumina} / M_{Al} . d_{Al} \quad (۱۳)$$

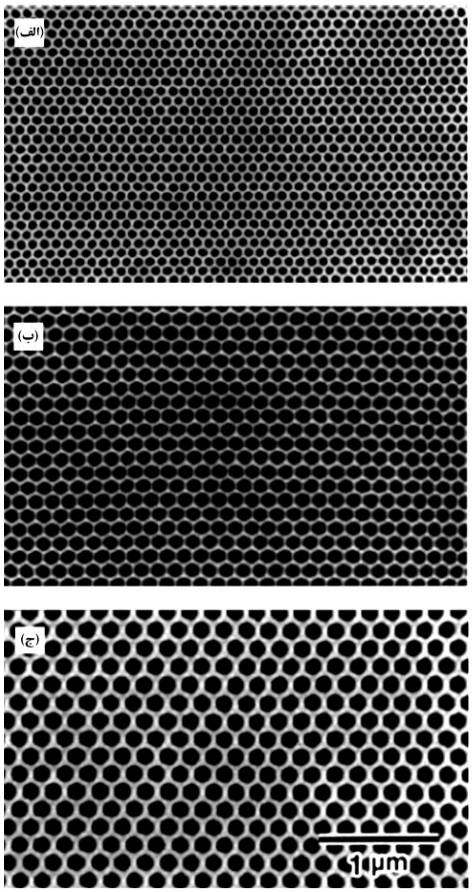
در این رابطه، $M_{Alumina}$ وزن مولکولی اکسید آلومینیوم، M_{Al} وزن اتمی آلومینیوم، $d_{Alumina}$ چگالی آلومینای متخلخل ۳.۲ gr/cm^3 و d_{Al} چگالی آلومینیوم ۲.۷ gr/cm^3 می‌باشند. مقدار نظری PBR برای تشکیل آلومینای آندی متخلخل با بازدهی ۱۰۰٪ جریان، ۱.٦ است .مقدار تجربی انبساط حجمی، به دلیل بازدهی زیر ۱۰۰٪ جریان، اندکی با مقدار نظری آن متفاوت می‌باشد و معمولا از ۰.۹ تا ۱.٦ تغییر می‌کند [۱٤]. به این ترتیب، همانگونه که در شکل ۲ نیز قابل مشاهده است، حجم آلومینیوم طی فرآیند آندایز، به مقدار چشمگیری افزایش می‌یابد.

۳- عوامل مؤثر بر پارامترهای هندسی ساختار آلومینای متخلخل

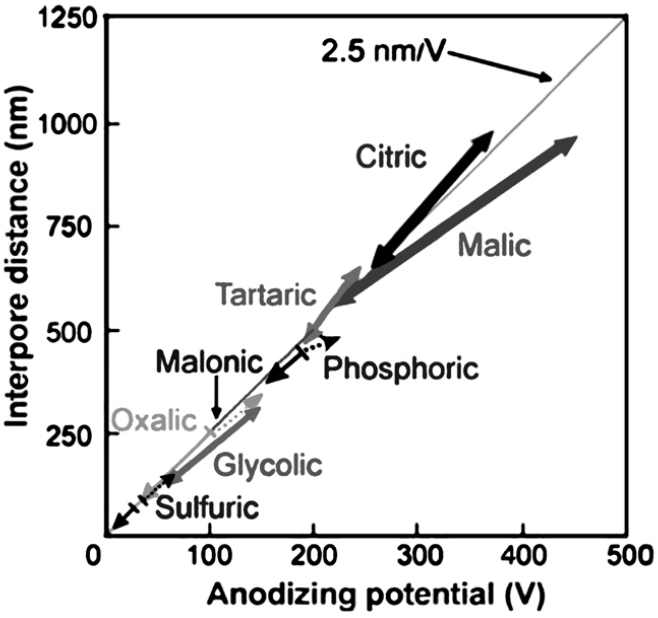
شرایط آندایز که شامل نوع الکترولیت، چگالی الکترولیت، پتانسیل آندایز، دما، هم زدن الکترولیت و زمان آندایز می‌باشد، تأثیر به سزایی روی انواع پارامترهای ساختاری آلومینای آندی متخلخل مانند قطر حفره، فاصله ی بین حفره‌ای، تخلخل و چگالی حفره دارد. آرایش حفره‌هایی که در شرایط مختلف تولید شده‌اند، با بزرگ‌نمایی یکسان، در شکل ۳ نمایش داده شده است.

۳-۱- تأثیر پتانسیل

همان طور که قبلاً گفته شد، فاصله‌ی بین حفره‌ها با پتانسیل آندایز رابطه‌ی خطی دارد و بنابراین با افزایش پتانسیل، فاصله‌ی بین حفره‌ای نیز افزایش پیدا می‌کند. این حقیقت در شکل‌های ٤ و ۵ به وضوح دیده می‌شود.

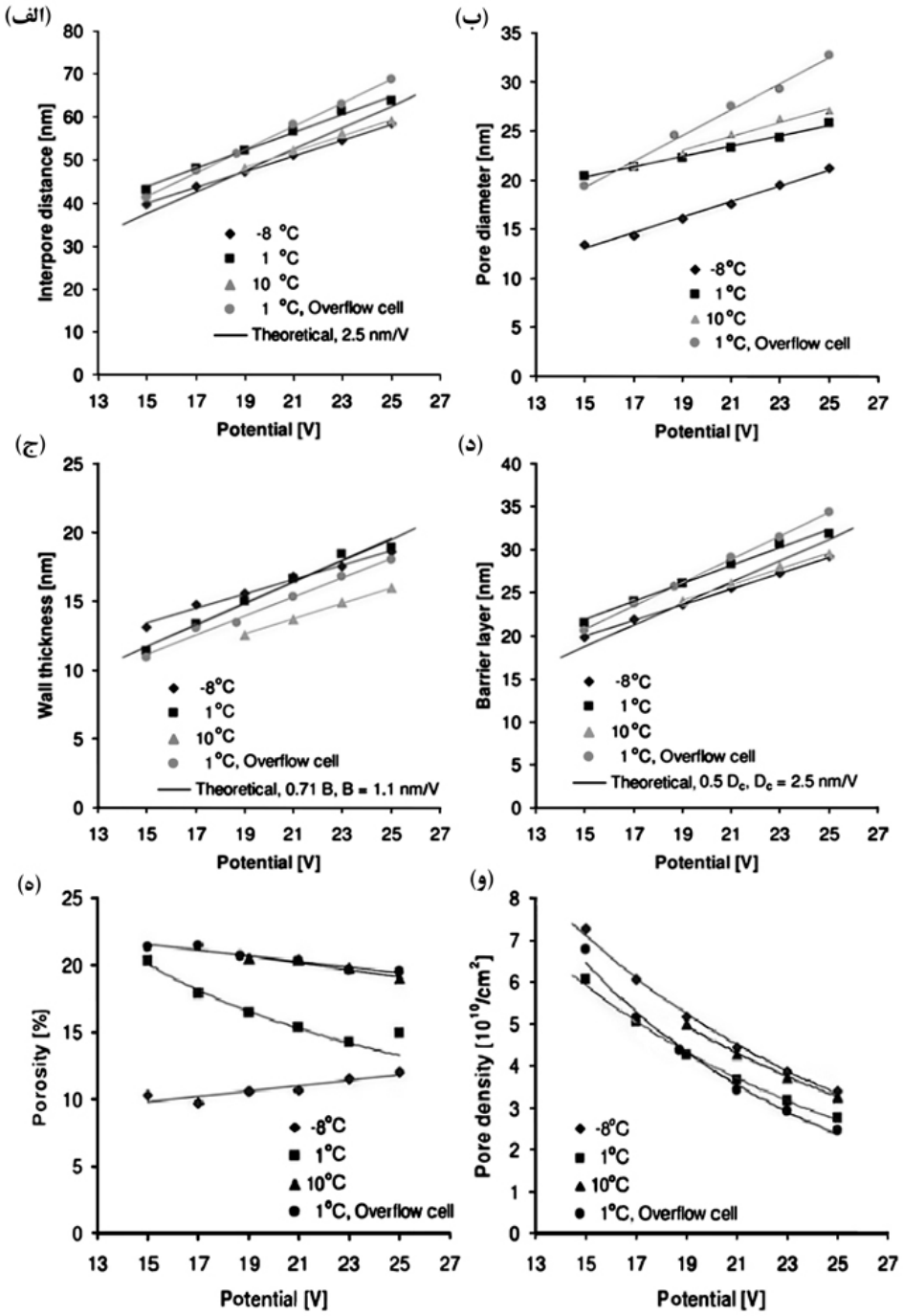


شکل ٤- تصاویر SEM از نانوحفره‌های آلومینای آندایز شده در ولتاژهای مختلف و در الکترولیت اسید اکسالیک ۰.۳ مولار در (الف و ب) ۵ درجه سانتیگراد و ج) ۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۵- تأثیر پتانسیل آندایز بر روی فاصله‌ی بین حفره‌ای، برای آلومینای آندی متخلخل تشکیل شده در الکترولیت‌های مختلف. پیکان‌های نقطه‌چین مربوط به آندایز سخت در الکترولیت‌های اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک می‌باشد [۱۷]

http://edu.nano.ir



شکل٦- تأثیر دمای آندایز، بر حسب تغییرات پتانسیل، روی پارامترهای (الف (فاصله‌ی بین حفره‌ای، (ب) قطر حفره، (ج) ضخامت دیواره، (د) ضخامت لایه‌ی سدی، (ه) تخلخل و (و) چگالی حفره‌ها؛ برای نمونه‌ی آندایز شده در الکترولیت اسید سولفوریک ۲.٤ مولار [۲]

باید خاطر نشان کرد که تأثیر پتانسیل آندایز بر روی قطر حفره‌ها کمتر از اثر آن بر فاصله‌ی بین حفره‌ایست.

۳-۲- تأثیر نوع الکترولیت

هر الکترولیت مربوط به محدوده‌ی مشخصی از پتانسیل آندایز می‌باشد. آنالیز داده‌ها نشان می‌دهد که بیشترین چگالی حفره‌ها، در آندایز با الکترولیت اسید سولفوریک حاصل می‌شود [۲].

۳-۳- تأثیر هم زدن الکترولیت

هم زدن الکترولیت (Stirring) در حین انجام فرآیند آندایز، امری ضروری و غیر قابل تردید است. در حقیقت بدون هم زدن الکترولیت، دما در انتهای حفره‌ها به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۸]. در اثر خروج ضعیف گرما، شکست لایه اکسیدی و یا حل آندی، خصوصاً در جریان‌های بالا (رژیم سخت)، به راحتی اتفاق می‌افتد (فرآیند آندایز سخت

http://edu.nano.ir

در مقاله فرآیند آندایز ۲ معرفی شده است. علاوه براین، ترکیبات الکترولیت در ته حفره‌ها با بالک الکترولیت متفاوت می‌شود. بطور کلی با افزایش سرعت همزدن الکترولیت و کاهش غلظت اسیدی آن، رشد خود نظم یافته حفره‌ها اتفاق می‌افتد و مقادیر بالاتر پتانسیل را می‌توان اعمال کرد. هم زدن الکترولیت یکی از پارامترهای مهم در هندسه ساختار آلومینای متخلخل، یعنی قطر حفره‌ها میباشد.

۳-٤- تأثیر دمای آندایز

با افزایش دمای آندایز، محدوده پتانسیل آندایز کم می‌شود. چنانچه در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد آلومینای متخلخل، تنها در گستره ۱۷ تا ۲۵ ولت تشکیل می‌شود.

بررسی نتایج تجربی حاکی از این است که دمای آندایز تأثیر چندانی بر تغییر فاصله بین حفره‌ای و ضخامت لایه‌ی سدی ندارد [۲]؛ اما تغییرات قطر حفره و ضخامت دیواره با تغییر دمای آندایز، قابل توجه می‌باشد. به طور کلی با افزایش دمای آندایز، قطر حفره افزایش یافته و ضخامت دیواره کاهش پیدا می‌کند. کمترین سرعت حل شدن لایه‌ی اکسید در دمای ۸- درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد و کوچک‌ترین حفره‌ی تولید شده نیز در همین دما، گزارش شده است. به همین ترتیب، نازک‌ترین دیواره‌های سلولی در بیشترین دمای مطالعه شده، مشاهده می‌شود.

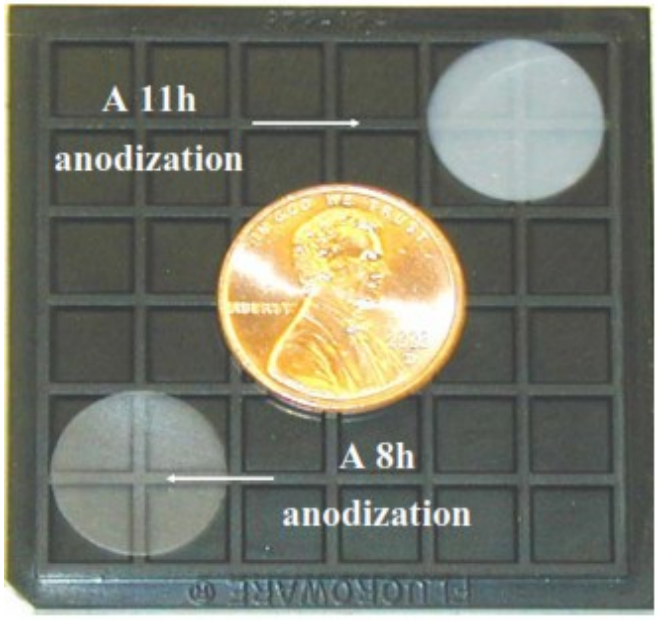
دمای آندایز بر میزان تخلخل لایه آلومینای آندی و چگالی حفره نیز مؤثر است. تخلخل لایه اکسید آلومینیوم، در کل محدوده پتانسیل و برای تمام دماهای مطالعه شده، بین ۱۰ تا ۲۰ درصد می‌باشد.

در شکل٦ تأثیر دمای آندایز بر فاصله‌ی بین حفره‌ها، قطر حفره‌ها، ضخامت دیواره، ضخامت لایه‌ی سدی، تخلخل و چگالی حفره‌های آلومینای آندی نشان داده شده است.

۳-۵- تأثیر زمان آندایز

به طور کلی پذیرفته شده است که، با وجود این‌که مدت زمان آندایز روی قطر حفره‌ها اثر می‌گذارد، اندازه‌ی سلول را تغییری نمی‌دهد[۲۱]. با بالا رفتن مدت زمان آندایز، قطر حفره‌ها افزایش پیدا می‌کند؛ این پدیده، تنها ناشی از حل شیمیایی لایه اکسید نمی‌باشد، بلکه به هم آمیختن (Coalescence)و شکل گیری دیواره محکم حفره نیز در وقوع این امر تأثیر گذار می‌باشد [۲۱].

مدت آندایز هم‌چنین بر نظم چیدمان حفره‌ها نیز تأثیر می‌گذارد؛ با افزایش زمان آندایز در الکترولیت‌های مختلف، آرایه‌ی نانوحفره‌ها منظم‌تر می‌شود [۱۷]علاوه بر این، با گذشت زمان، تعداد ترک ها و نقص های خطی (Dislocation)نیز در ساختار آلومینای متخلخل کاهش می‌یابد.



شکل ۷ – تاثیر زمان بر ضخامت لایه های آندی

http://edu.nano.ir

٤- نتیجه گیری

عوامل اصلی مؤثر در مقدار ضخامت لایه سدی، پتانسیل آندایز و غلظت الکترولیت هستند؛ اما چگونگی تأثیر آن ها روی ضخامت لایه سدی، بسته به این موضوع است که فرآیند آندایز در رژیم پتانسیل ثابت انجام شود یا در رژیم جریان ثابت. انبساط حجمی آلومینای آندی متخلخل که به صورت نسبت حجم اکسید آلومینیوم، که در فرآیند آندایز تولید شده است، به حجم آلومینیوم مصرف شده، تعریف می شود، با چگالی و وزن مولکولی آلومینا نسبت مستقیم و با چگالی و وزن مولکولی آلومینیوم، نسبت عکس دارد.

به طور کلی، فاکتورهایی مانند پتانسیل آندایز، نوع و غلظت الکترولیت و هم چنین دمای آندایز، به صورت مستقیم یا غیر مستقیم روی خصوصیات هندسی ساختار آلومینای متخلخل تأثیر می‌گذارد.

فهرست

منابع

J. P. O'Sullivan, G.C. Wood, “The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium”, Proceedings of The Royal Society A, Vol.317, pp. 511–543 (1970).

[2] A. Eftekhari, “Nanostructured Materials in Electrochemistry”, 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).

[3] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, “Self-Ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule”, Nano Lett., Vol. 2, pp. 677–680 (2002).

[4] G. D. Sulka, K. Parkola, “Anodising Potential Influence on Well-Ordered Nanostructures Formed by Anodisation of Aluminium in Sulphuric Acid”, Thin Solid Films, Vol. 515, pp. 338–345 (2006).

[5] S. Nakamura, M. Saito, Li-F. Huang, M. Miyagi, K. Wada, “Infrared Optical Constants of Anodic Alumina Films with Micropore Arrays”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 3589–3593 (1992).

[6] G. D. Sulka, K. G. Parkola, “Temperature Influence on Well-Ordered Nanopore Structures Grown by Anodization of Aluminium in Sulphuric Acid”, Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 1880–1888 (2007).

[7] G. E. Thompson, “Porous Anodic Alumina: Fabrication, Characterization and Applications”, Thin Solid Films, Vol. 297, pp. 192–201 (1997).

[8] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, “Anodic Oxide Films on Aluminum”, Chem. Rev., Vol. 69, pp. 365–405 (1969).

[9] G. Patermarakis, P. Lenas, Ch. Karavassilis, G. Papayiannis, “Kinetics of Growth of Porous Anodic Al2O3 Films on Al Metal”, Electrochimica Acta, Vol. 36, pp. 709–725 (1991).

[10] G. Patermarakis, D. Tzouvelekis, “Development of a Strict kinetic Model for the Growth of Porous Anodic Al2O3 Films on Aluminium”, Electrochimica Acta, Vol. 39, pp. 2419–2429 (1994).

[11] S-K. Hwang, S-H. Jeong, H-Y. Hwang, O-J. Lee, K-H. Lee, “Fabrication of Highly Ordered Pore Array in Anodic Aluminum Oxide”, Korean J. Chem. Eng., Vol. 19, pp. 467–473 (2002).

[12] A. Despic, V. P. Parkhutik, “Modern Aspects of Electrochemistry”, New York and London : Plenum Press, Vol. 20 (1989).

[13] A. R. Despic, “A Note on The Effect of the Electrolyte on the Type of Growth of Anodic Oxide on Aluminium”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 191, pp. 417–423 (1985).

[14] K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson, G. C. Wood, “Development of Porous Anodic Films on Aluminium”, Philosophical Magazine A., Vol. 66, pp. 643–652 (1992).

[15] A-P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, “Polycrystalline Nanopore Arrays with Hexagonal Ordering on Aluminum”, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 17, pp. 1428–1431 (1999).

[16] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, “Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina”, Appl. Phys. Lett.,Vol. 71, pp. 2770–2772 (1997).

[17] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, “Self-Ordering of Anodic Porous Alumina Formed in Organic Acid Electrolytes”, Electrochimica Acta, Vol. 51, pp. 827–833 (2005).

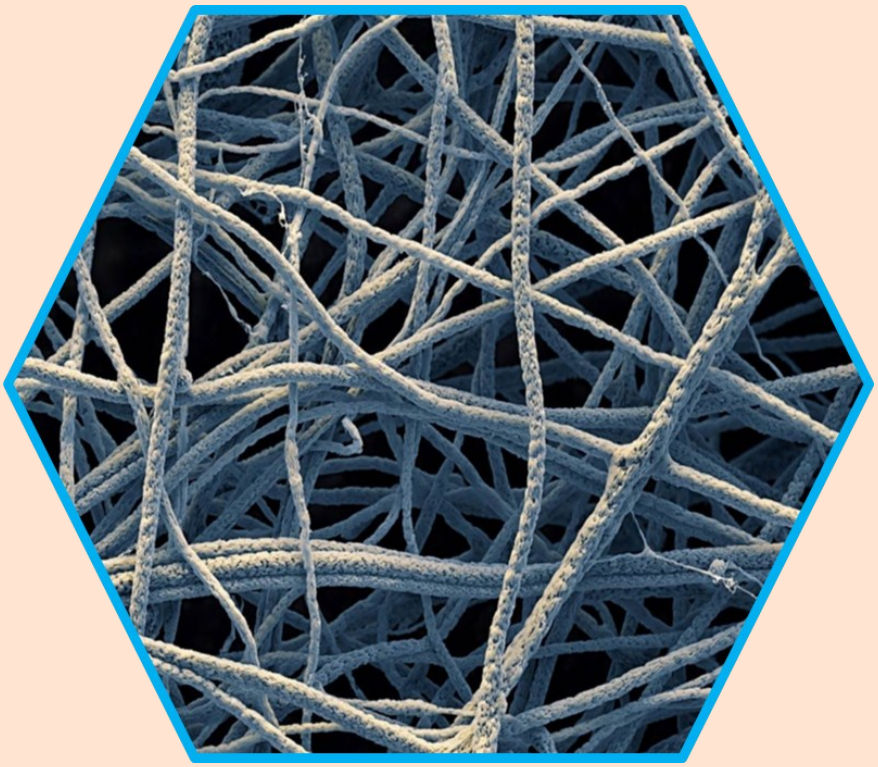
[18] F. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, “On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide”, Chem. Mater., Vol. 10, pp. 2470–2480 (1998).

[19] G. Patermarakis, N. Papandreadis, “Study on the Kinetics of Growth of Porous Anodic Al2O3 Films on Al Metal”, Electrochimica Acta, Vol. 38, pp. 2351–2361 (1993).

[20] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, , “Self□Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina”, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, pp. 3735–3740 (1998).

[21] Y. H. Choo, O. F. Devereux, “Barrier□Type Aluminum Oxide Films Formed under Prolonged Anodizing I . Influence of Anodizing Parameters on Film Morphology”, J. Electrochem. Soc., Vol. 122, pp. 1645–1653 (1975).

http://edu.nano.ir



۲

فصل دوم

نانوساختارها

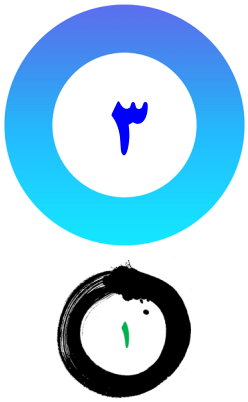
نانوالیاف

۳ نانوالیاف

۱ قسمت اول: مقدمه ای بر نانوالیاف و روش های تولید ۱۴۹

۲ قسمت دوم: پارامترهای تأثیرگذار بر الکتروریسی نانوالیاف ۱۵۵

۳ قسمت سوم: خواص و کاربرد انواع ساختار نانوالیاف الکتروریسی شده ۱۶۱



قسمت اول: مقدمه ای بر نانوالیاف و روش های تولید

الیاف موادی هستند که دارای نسبت طول به قطر بالایی بوده و دارای کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف هستند. با پیشرفت فناوری و ظهور فناوری نانو، تولید الیاف در مقیاس نانومتری (نانوالیاف) مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران در حوزه های مختلف قرار گرفته است. این الیاف سطح تماس بسیار زیادی فراهم می کنند که موجب بهبود خواص آن ها نسبت به الیاف معمول می شود. در این مقاله در مورد روش های مختلف تولید نانوالیاف شامل کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی، الکتروریسی و ویژگی های هر کدام از این روش ها بحث شده است و همچنین روش های مذکور از نظر پیشرفت تکنولوژیکی، مقیاس پذیری، تکرارپذیری، سهولت فرایند و کنترل ابعاد الیاف با یکدیگر مقایسه شده اند. در ادامه کاربردهای نانوالیاف در زمینه پزشکی، مهندسی بافت و فیلتراسیون به طور مختصر معرفی شده است.

۱- مقدمه

الیاف در یک جمله، رشته‌های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود بوده و کاربردهای متفاوتی دارند [۱]. الیاف به طور کلی به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم بندی می شوند. محدودیت هایی که از نظر تأمین منابع در مورد الیاف طبیعی وجود دارد، موجب جهت دهی دانشمندان به سمت تولید الیاف مصنوعی شده است.

این الیاف معمولاً دارای قطری در محدوده ۵ تا ۵۰۰ میکرومتر هستند، ولی در سال‌های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، تولید الیاف با قطر نانومتری مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. نانوالیاف به صورت الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف می شوند و با دارا بودن یک بعد خارج از محدوده نانومتری، جزء دسته نانومواد تک بعدی قرار می گیرند. نسبت سطح به حجم بسیار بالا (این نسبت در مورد نانوالیاف تقریباً ۱۰۰۰ برابر الیاف میکرونی است)، انعطاف بالا در عامل دار کردن سطوح و خواص مکانیکی عالی از قبیل چقرمگی و استحکام کششی از خواص مورد توجه نانوالیاف در مقایسه با الیاف معمولی است .این خواص برجسته موجب شده است تا نانوالیاف گزینه مناسبی برای بسیاری از کاربردهای مهم باشند [۲].

۲- روش های تولید نانوالیاف

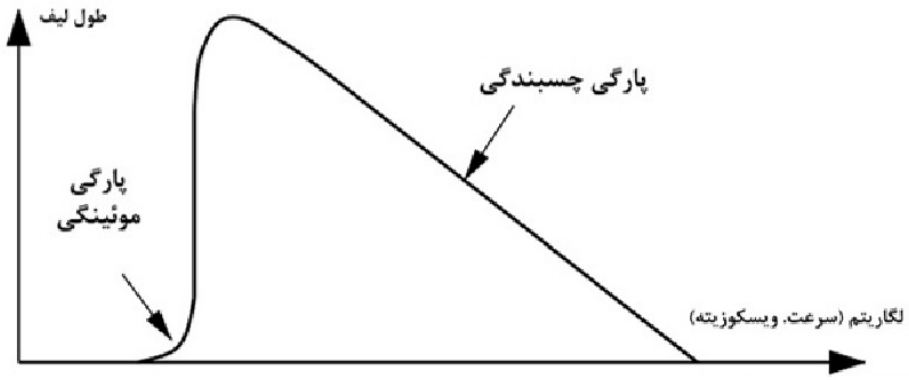
روش های متعددی برای تولید الیاف وجود دارد، ولی روش هایی که می توانند منجر به تولید الیاف با قطرهای نانومتری یا نانوالیاف شوند عبارتند از کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی [۳].

۱-۲- کشش

این روش قادر است الیافی با طول زیاد و قطر چند نانومتری تولید کند. هر نانولیف از یک میکروپیپت در حین تبخیر حلال و در لحظه شروع انجماد کشیده می شود .این الیاف می توانند طولی در حدود چند صد میکرومتر و قابلیت دستکاری با میکروسکوپ نیروی اتمی را داشته باشند.

این روش همواره با انجماد همراه است، که مواد ریسیده شده را به الیاف جامد تبدیل می کند. مرحله انجماد در مورد ذوب ریسی با سرد کردن و در خشک ریسی با تبخیر حلال صورت می پذیرد. این فرایندهای پیچیده، قطر الیاف تولیدی را به نرخ کشش، نرخ سرد کردن یا تبخیر و ترکیب دقیق ماده اولیه وابسته می‌سازد.

* محسن افسری ولایتی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – پژوهشگاه مواد و انرژی
* سیده معصومه قاسمی نژادلیچایی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل ۱- نمایش شماتیک طول بیشینه لیف به عنوان تابعی ازمحصول سرعت کشش با ویسکوزیته ماده اولیه [٤]

فرایندهای استاندارد کشش تاکنون نتوانسته اند الیافی با قطر کمتر از ۲۰۰ نانومتر تولید کنند، زیرا موادی پیدا نشده اند که بتوانند به قله منحنی شکل ۱ برسند. برای رسیدن به الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر نیاز به استفاده از مولکول های کوتاه به جای زنجیره های بلند پلیمری است. همچنین کشیدن الیاف در هنگام تبخیر حلال در دمای اتاق خواص ماده اولیه را بهبود می بخشد و اجازه رسیدن به ویسکوزیته بهینه برای کشش الیاف را می‌دهد(قله شکل۱) روش کشش نیازمند موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته (خصوصیتی از ماده که نشان دهنده ویسکوزیته و الاستیسیته ماده در حال تغییر شکل است) برای تحمل تغییر شکل بالا است درحالیکه چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند [٤]

۲-۲- تولید از قالب

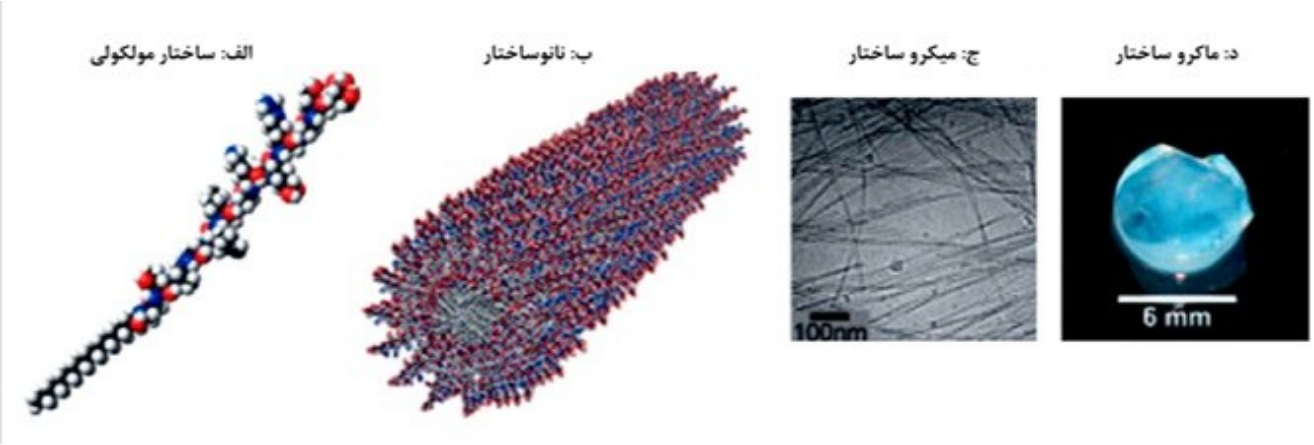
در این روش اکستروژن محلول ماده اولیه در محلول در حال انجماد، تحت فشار موجب تولید نانوالیاف می‌شود. قالبهای مورد استفاده در این روش، مواد متخلخل مانند اکسید فلزات آندایز شده هستند که حفرات موازی دارند. بسته به اندازه تخلخل قالب، می‌توان نانوالیافی با قطرهای متفاوت و چگالی‌های متفاوت تولید کرد. مراحل تولید نانوالیاف در روش تولید از قالب مطابق ذیل است [۵].

۱- قرار دادن قالب تمیز و خشک درون محفظه بر روی محلول در حال انجماد و ریختن محلول ماده اولیه روی قالب.

۲- اکستروژن محلول ماده اولیه درون محلول در حال انجماد تحت فشار آب روی محلول (حدود۰.۱ مگاپاسکال) ، بنابراین نانوالیاف درون محلول در حال انجماد تشکیل می شوند.

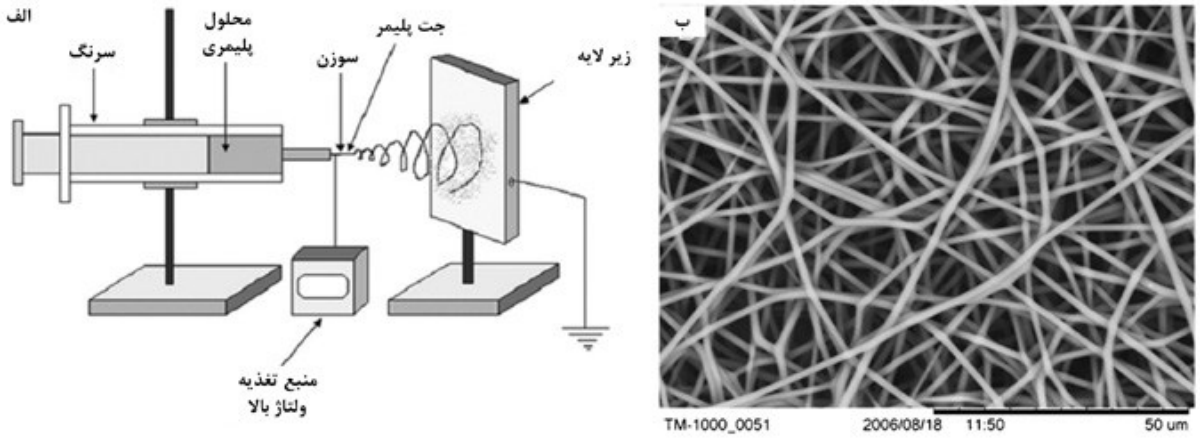
۳= برداشتن نانوالیاف تولید شده و شستن تمام مجموعه با آب یون زدایی شده .

از مهمترین ویژگیهای این روش می توان به تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی ها و کربن اشاره کرد.



شکل۲- الف) ساختار مولکولی، ب) نانوساختار، ج) تصویر میکروساختار و د) تصویر ماکروساختار شبکه نانوالیاف پپتید خودآرایی شده [۷]

http://edu.nano.ir



شکل ۳– الف) دستگاه استاندارد الکتروریسی و ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانوالیاف پلی اورتان الکتروریسی شده [۷]

ولی با استفاده از این روش نمی توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد [۲]

۳-۲- جدایش فازی

ماده اولیه پلیمری به همراه حلال، درون ظرفی به نسبت مشخص اضافه شده و محلول تولید می شود. سپس محلول تولید شده درون فریزر قرار داده می شود تا تبدیل به ژل شود و مدتی در آن دما باقی می ماند. به منظور تعویض حلال، ظرف حاوی ژل درون حلال دیگری غوطه ور می شود. سپس ژل از حلال جدا شده و پس از فیلتر شدن درون فریزر قرار می گیرد و در محیط خلاء خشک می شود. به طور کلی تولید نانوالیاف با استفاده از این روش به ۵ مرحله تقسیم می شود: انحلال، ژله ای شدن، استخراج با استفاده از حلال دیگر، منجمد کردن و خشک کردن که منجر به تولید فوم متخلخل نانو مقیاس می شود [٦]. این

جدول ۱– مزایا و معایب روش های تولید نانوالیاف [۷]

روش تولید	مزایا	معایب
کشش	– فرایند ساده – تجهیزات کم – طیف وسیعی از مواد	– نرخ تولید پایین – تولید غیر پیوسته
تولید از قالب	– طیف وسیعی از مواد – کنترل قطر و طول الیاف	– تلف شدن مواد – محدودیت چیدمان و ابعاد الیاف
جدایش فازی	– چیدمان ۳ بعدی منافذ – تجهیزات کم	– فرایند پیچیده – عدم کنترل چیدمان الیاف – محدود به پلیمرهای خاص
خودآرایی	– چیدمان ۳ بعدی منافذ	– فرایند پیچیده – عدم کنترل جهت و چیدمان الیاف – محدودیت قطر الیاف (۲ تا ۳۰ نانومتر) و طول (۱۰ میکرومتر)
الکتروریسی	– نصب ساده – مقرون به صرفه –تطبیق پذیری بالا اجازه کنترل قطر، میکروساختار و چیدمان الیاف را می‌دهد. – طیف وسیعی از مواد	– رخنه‌دهی ضعیف – منافذ ۲ بعدی – اغلب حلال‌های سمی به کار می‌رود.

http://edu.nano.ir

فرایند نیاز به دوره زمانی زیادی برای انتقال پلیمر جامد به فوم نانومتخلخل دارد [۲].

۲-٤- خودآرایی

به طور متداول خودآرایی نانوالیاف به ساخت الیاف نانومقیاس با استفاده از مولکول های کوچک تر به عنوان واحدهای سازنده اولیه اطلاق می شود. شکل ۲ به صورت شماتیک روش خودآرایی برای تولید نانوالیاف را نشان می دهد. یک مولکول کوچک به طور هم مرکز قرار می¬گیرد و با مولکول های دیگر به طور هم مرکز پیوند برقرار می کند. پیشرفت فرایند در صفحه عمود، محور طولی نانولیف را تشکیل می دهد. سازوکار اصلی برای روش خودآرایی، نیروهای بین مولکولی است، که واحدهای کوچک تر را کنار هم جمع می کند و مشخص کننده شکل مولکول های بزرگ نانولیف است [۳].

این روش نیز مانند روش جدایش فازی، برای تولید نانوالیاف پیوسته، روشی وقت گیر است [۲].

۲-۵- الکتروریسی

الکتروریسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است. نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می شود، تشکیل میشوند. زمانی که نیروهای الکترواستاتیکی بر تنش سطحی مایع غلبه می کنند، یک مخروط تیلور تشکیل می شود و یک جت باریک به سرعت به سمت هدف (جمع کننده) متصل به زمین و یا با بار مخالف شتاب می گیرد. ناپایداری در این جت موجب حرکت های ضربه ای شدید می شود که به تبع آن جت طویل و باریک شده و اجازه می دهد حلال تبخیر شود و یا مذاب سرد شود و نانوالیاف روی سطح هدف تشکیل شوند. بار الکتریکی جت، موجب خم شدن لیف می شود به طوری که با هر بار حلقه شدن، قطرش کاسته می شود. اندازه و ریزساختار نانوالیاف با متغیرهای عملیاتی متفاوتی کنترل می شود. این متغیرها، ویسکوزیته محلول، ولتاژ، نرخ تغذیه، هدایت محلول، فاصله هدف و لوله موئین و اندازه لوله هستند. روش الکتروریسی بسیار تطبیق پذیر بوده و محدوده وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیاف (نانومتر تا چند میکرومتر)، با این روش تولید می شوند. انواع مختلفی از مولکول ها به راحتی می توانند برای تولید نانوالیاف عامل دار در فرایند شرکت داده شوند. نانوالیاف الکتروریسی شده معمولاً به صورت بی نظم یا جهت دار روی صفحه دوبعدی جمع آوری میشوند[۷].

در شکل۳ فرایند الکتروریسی به همراه تصویر میکروسکوپی نانوالیاف تولید شده به این روش آورده شده است و در جداول ۱ و ۲ روش های تولید نانوالیاف با یکدیگر مقایسه شده اند.

کاربردها

امروزه تحقیقات در زمینه نانوفناوری با سرعت بالایی در حال پیگیری است و روز به روز کاربردهای متنوعی از این فناوری در زمینه های مختلف زندگی، برای انسان روشن

جدول ۲- مقایسه روش های تولید نانوالیاف [۳]

فرایند	پیشرفت تکنولوژیکی	مقیاس پذیری	تکرارپذیری	راحتی فرایند	کنترل ابعاد الیاف
کشش	آزمایشگاهی	خیر	بله	بله	خیر
تولید از قالب	آزمایشگاهی	خیر	بله	بله	بله
جدایش فازی	آزمایشگاهی	خیر	بله	بله	خیر
خودآرایی	آزمایشگاهی	خیر	بله	خیر	خیر
الکتروریسی	آزمایشگاهی (با قابلیت تبدیل به صنعتی)	بله	بله	بله	بله

http://edu.nano.ir

می شود. در مورد نانو الیاف هم وضع به همین صورت است و کاربردهای متنوعی از آن گزارش شده است که ما در اینجا تنها به چند مورد از آنها اشاره خواهیم کرد .

۳-۱- کاربردهای پزشکی

نانوالیاف مصنوعی کاربردهای فراوانی در صنعت پزشکی دارند. در این زمینه، هم پلیمر های تجزیه پذیر و هم غیر تجزیه پذیر برای کاربردهای متنوع مورد بررسی قرار گرفتند چند نمونه از این کاربردها شامل تحویل دارو و ژن، رگ های خونی مصنوعی، اندام های مصنوعی و ماسک های صورت می شود. برای مثال، الیاف کربنی تو خالی که قطر کمتر از رگ های خونی دارند، برای حمل دارو درون رگ بسیار مناسب هستند .نانوالیاف و شبکه های ساخته شده از آن ها قادر به تحویل مستقیم دارو به بافت های داخلی هستند. مواد نچسب ساخته شده از سلولز هم اکنون در برخی از کارخانه ها در حال تولید هستند. محققان ترکیبی طبیعی که در خون وجود دارد را الکتروریسی کرده اند. این نانوالیاف می توانند برای کاربردهای بسیار زیاد پزشکی از قبیل باندپیچی و بخیه که به طور کامل درون بدن حل می شوند، استفاده شوند. نانوالیاف مذکور همچنین نرخ عفونت را به حداقل رسانده و به طور کامل جذب بدن می شود. بدلیل اندازه بزرگ گلبول های قرمز خون (حدود ۷ میکرومتر) نسبت به حفره‌های ماتریس نانوالیاف، این گلبول ها نمی توانند از حفره های ماتریس نانو الیاف عبور کنند، به همین دلیل برای ساخت رگ گزینه مناسبی خواهند بود.

کاربرد پزشکی دیگر نانوالیاف استفاده از نانوالیاف بی بافت، در مهندسی بافت است. نقش مواد زیستی در مهندسی بافت، به این صورت است که می توانند به عنوان داربست برای سلول ها عمل کنند تا آنها به بافت مورد نظر متصل شوند و در آن آرایش یابند. علت توجه به این بخش شاید به این خاطر است که ساختار و شکل صفحات نانو الیاف بی بافت، مشابه ماتریس های پر سلولی بافت های طبیعی است. مطالعات نشان می دهد که اگر سلول های از بافت انسان روی نانو الیاف تجزیه پذیر تخم ریزی شوند، می توانند به لیف متصل شوند و در آن جا تکثیر یابند و بافت را بوجود آورند. استفاده از نانو الیاف برای داربست های سه بعدی که از پلیمرهای تجزیه پذیر مصنوعی و یا از پلیمرهای زیستی تولید شده است بخش وسیعی از مطالعات را به خود اختصاص داده است

بکارگیری نانو الیاف پلیمری به عنوان زخم بند هم مورد مطالعه قرار گرفته است. به این صورت که اگر از ماتریس نانوالیاف بانداژی تولید کنیم و از آن برای پوشاندن زخم استفاده کنیم، چون اندازه حفره های ماتریس نانوالیاف بسیار کوچک است، به باکتری و عوامل میکروبی بیرونی اجازه ورود به منطقه زخم را نمی دهند، اما اکسیژن قابلیت نفوذ دارد یعنی براحتی از حفره های ماتریس نانو الیاف عبور کرده و به زخم می رسد، بنابراین مشکلی در تنفس پوست به وجود نمی آید. انعطاف پذیری بالای فرآیند الکتروریسی، این اجازه را به ما می دهد که داروها و یا پروتئین ها را با پلیمر مخلوط کرده و ریسندگی را انجام دهیم، در این صورت نانوالیافی تولید خواهد شد که حامل مواد دارویی است و با آزاد کردن مواد دارویی به زخم می تواند باعث افزایش سرعت بهبود زخم شود [۸].

۳-۲- مهندسی بافت

قطر، ساختار و خواص فیزیکی ماتریسهای نانوالیاف می توانند به طور مؤثر با متغیرهای مختلفی که بر فرایند الکتروریسی اثر می گذارند کنترل شوند. ابعاد و ساختار ماتریس های نانوالیاف پلیمری بیشتر فاز کولاژن ماتریس خارج سلولی طبیعی را شبیه سازی می کنند. خواص فیزیکی عالی از قبیل مساحت سطح بالا، تخلخل بالا، ماتریس های نانوالیافی با حفرات مرتبط بهم و خواص مکانیکی مناسب، نرخ تخریب کنترل شده و زیست سازگاری، ماتریس های نانوالیاف پلیمری زیست تخریب پذیر را گزینه مناسبی برای توسعه داربستها در مهندسی بافت می کند [۸]

http://edu.nano.ir

۳-۳- فیلتراسیون

الیاف سلولز از نانوالیاف بزرگ تر هستند و فضای خالی بیشتری بین الیاف سلولز وجود دارد که منجر به ورود آلودگی ها در عمق قطعه شده و مسیر عبور هوا را مسدود می کنند، بنابراین ظرفیت کاری فیلتر کاسته می شود. با اعمال نانوالیاف تولید شده بر روی سطح فیلترهای سلولزی، ذرات و آلودگی های با اندازه کمتر از میکرومتر بر روی سطح فیلترها گیر افتاده و از ورود آن ها به عمق قطعه جلوگیری می شود.

غشاهای بی بافت تولید شده از نانو الیاف، سایز حفره های خیلی کوچکی دارند و تخلخل این غشاها زیاد است، پس راندمان فیلتراسیون در آن ها بالاست. این ویژگی باعث شده که مورد مناسبی برای کاربردهای متنوع فیلتراسیون در زمینه های نظامی (مثل ماسک های شیمیایی) و یا صنعتی (مثل فیلتر برای موتورها و ژنراتورهایی که خیلی کثیف می شوند) و بهداشتی (مثل فیلترهای هوا) باشند. اخیراً اثبات شده که راندمان فیلتراسیون این غشاها را می توان توسط الیاف باردار شده ای که خصوصیت جذب الکترواستاتیکی ذرات در آن ها اصلاح شده است، افزایش داد [۸]

بحث و نتیجه گیری

روش های تولید نانوالیاف شامل کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی هستند. از معایب روش کشش می‌توان به نیازمندی موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته برای تحمل تغییر شکل بالا اشاره کرد درحالیکه چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند. از مهمترین ویژگی های روش تولید از قالب می توان به تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی ها و کربن اشاره کرد.

ولی با استفاده از این روش نمی توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد .فرایند جدایش فازی نیاز به دوره زمانی زیادی برای انتقال پلیمر جامد به فوم نانومتخلخل دارد. روش خودآرایی نیز مانند روش جدایش فازی، برای تولید نانوالیاف پیوسته، روشی وقت گیر است .روش الکتروریسی بسیار تطبیق پذیر بوده و محدوده وسیعی از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از قطر الیاف را می توان در مقیاس صنعتی تولید نمود.

فهرست

منابع

1. http://fa.wikipedia.org/wiki/(الیاف(نساجی

2. Huang, Z., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. “A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites”, Composites Science and Technology vol.63, pp. 2223–2253, (2003).

3. Ramakrishna. S., Fujihara. K., Teo. W., Lim. T., Ma. Z. “An Introduction to Electrospinning and Nanofibers”, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, ISBN 981-256-415-2, (2005).

4. Ondarcuhu. T, Joachim. C. “Drawing a single nanofibre over hundreds of microns”, Europhys Lett ;vol.42(2) ,215–20, (1998).

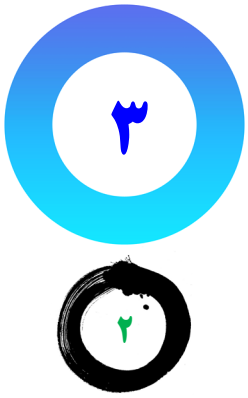
5. Feng. L., Li. S., Li. H., Zhai. J., Song. Y., Jiang. L., et al, “Super- Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers”, Angew Chem Int Ed vol.41(7), pp. 1221–3, (2002).

6. Ma. P.X., Zhang. R., “Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix”, J Biomed Mat Res; vol.46, pp. 60–72, (1999).

7. Beachley. V., Wen. V., “Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions”, Progress in Polymer Science vol.35, pp. 868–892, (2010).

8. http://www.cottonbangladesh.com/January2009/ElectroSpinning.html

http://edu.nano.ir



قسمت دوم :پارامترهای تأثیرگذار بر الکتروریسی نانوالیاف

الکتروریسی بعنوان یک روش ساده و ارزان در تولید الیاف بسیار نازک از محلول پلیمری مطرح می باشد. در این بخش پارامترهایی که بر مرفولوژی نانوالیاف الکتروریسی شده مانند قطر الیاف و یکنواختی آن تاثیرگذار است، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در واقع با تغییر این پارمترها، کنترل نرخ تبخیر حلال، گره خوردگی زنجیره پلیمری و مساحت رسوب دهی نانوالیاف بر جمع کننده امکان پذیر خواهد بود. در نتیجه می توان الیافی با مرفولوژی مختلف تولید کرد. این پارامترها به سه گروه کلی پارامتر های محلول (وزن مولکولی و ویسکوزیته محلول، کشش سطحی، هدایت و اثر دی الکتریک محلول)، پارامترهای دستگاهی (دما، ولتاژ، نرخ تغذیه، اثر جمع کننده، قطر روزنه و فاصله سوزن و جمع کننده) و پارامترهای محیطی (رطوبت، نوع جو و فشار) تقسیم می شوند.

۱- مقدمه

فرایند الکتروریسی شامل اعمال میدان الکتریکی به منظور کشیده شدن محلول بطور پیوسته از سوزن سرنگ به صفحه جمع کننده است [۱]. در الکتروریسی با استفاده از ولتاژ بالایی که به سیال پلیمری اعمال می شود، بارهایی در آن ها تولید خواهد شد. هنگامی که بارها در سیال به مقدار بحرانی می رسد، جت سیال در نوک سوزن تشکیل می شود. جت الکتروریسی شده به سمت صفحه جمع کننده حرکت می کند[۲] مرفولوژی لیف مانند قطر آن و یکنواختی الیاف پلیمری الکتروریسی شده به پارامترهای زیادی بستگی دارد. این پارامترها به سه گروه پارامتر محلول پلیمری، پارامتر دستگاهی و پارامتر محیطی تقسیم می شوند [۳]. در ادامه به بررسی بیشتر این پارامترها خواهیم پرداخت.

۲- پارامترهای محلول پلیمری

خواص محلول پلیمری اثر چشمگیری بر فرایند الکتروریسی و مرفولوژی الیاف تولید شده دارد. کشش سطحی به عنوان عامل مؤثر در تشکیل دانه ها در محور طولی الیاف نقش ایفا می کند. ویسکوزیته محلول و خواص الکتریکی آن، میزان کشیدگی محلول را تعیین خواهد کرد. این عامل ها بر قطر الیاف الکتروریسی شده نیز تأثیرگذار است [۲].

۲-۱- وزن مولکولی و ویسکوزیته محلول

چون غلظت پلیمر و وزن مولکولی پلیمر، ویسکوزیته محلول را تعیین می کند، ویسکوزیته محلول به عنوان یک پارامتر مستقل تعریف نمی‌شود. محلول حاصل از انحلال پلیمر با وزن مولکولی زیاد در حلال نسبت به محلول بدست آمده از پلیمرهایی با وزن مولکولی کم، ویسکوزیته بیشتری دارد [۱]. وزن مولکولی پلیمر متناسب با طول زنجیره پلیمری است. بنابراین این پارامتر معیاری از میزان گره خوردگی مولکول های پلیمری در حلال می باشد. در واقع گره خوردگی زنجیره پلیمری از شکست جت در طول کشیده شدن محلول پلیمری جلوگیری کرده و منجر به حفظ پیوستگی جت محلول می شود .بنابراین وزن مولکولی پلیمر مورد استفاده در الکتروریسی لیف باید به اندازه کافی بوده و محلول پلیمری نیز باید از ویسکوزیته مناسبی برخوردار باشد [۳ و ٤].

مشاهدات تجربی در الکتروریسی تأیید می کند که برای تشکیل الیاف یک مقدار مینیمم از غلظت پلیمر مورد نیاز

*سیده معصومه قاسمی نژادلیچایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد
*محسن افسری ولایتی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – پژوهشگاه مواد و انرژی
*محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

است. پایین تر از این مقدار بحرانی، اعمال ولتاژ به علت ناپایداری منجر به تشکیل دانه می شود. در واقع در این غلظت های کم، گره خوردگی زنجیره پلیمری کافی نیست. همانطور که غلظت افزایش می یابد، مخلوط دانه و زنجیره تولید خواهد شد. افزایش بیشتر غلظت منجر به تشکیل الیاف پیوسته می شود. قابل ذکر است که در غلظت خیلی زیاد، الیاف یکنواخت طولانی تر به علت افزایش ویسکوزیته محلول، تولید نخواهد شد [٤].

اثر دیگر افزایش ویسکوزیته، افزایش قطر الیاف است. در طول الکتروریسی، جت های ثانویه ای ممکن است از جت اصلی تولید شود که به اندازه کافی در یک غلظت معین برای تولید الیاف با قطر کوچک تر پایدار می باشند. این پدیده می تواند علت مشاهده الیاف با توزیع قطرهای متفاوت در بعضی از موارد باشد. در هر حال وقتی که ویسکوزیته به اندازه کافی زیاد می شود، تشکیل جت های ثانویه از شکست جت اصلی کاهش می یابد که منجر به تولید الیافی با قطر بزرگتر می شود .

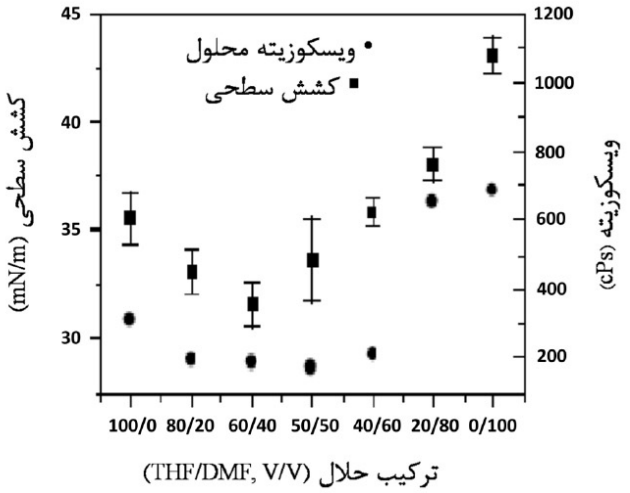
از سایر اثرات افزایش غلظت می توان به مساحت کوچکتر رسوب دهی اشاره کرد. در واقع در غلظت های زیاد، ویسکوزیته محلول در حرکت جت به فاصله های دور از سوزن محدودیت ایجاد می کند. این کاهش مسیر جت به معنی کشش کمتر محلول می باشد که در نهایت منجر تولید الیاف با قطر بزرگتر می شود [٢]

٢-٢- کشش سطحی

کشش سطحی به تشکیل دانه کمک می کند. در واقع کاهش کشش سطحی برای تشکیل الیاف بدون دانه مفید خواهد بود. ضریب کشش سطحی به حلال و پلیمر بستگی دارد و با تغییر نسبت آن ها، تغییر خواهد کرد (شکل ١)[٥]

با افزودن پایدار کننده به محلول نیز می توان کشش سطحی را کاهش داد. افزودن پایدارکننده، بازدهی تولید الیاف یکنواخت را افزایش می دهد. حتی زمانیکه پایدارکننده نامحلول به عنوان پودرهای ظریف در محلول توزیع می شود، مرفولوژی الیاف بهبود خواهد یافت [٢].

شکل ١ اثر ترکیب حلال روی کشش سطحی محلول های PVCدر غلظت ثابت پلیمر را نشان می‌دهد.



شکل ١- اثر ترکیب حلال روی کشش سطحی محلول های PVC در غلظت ثابت پلیمر[٢]

٢-٣- هدایت محلول

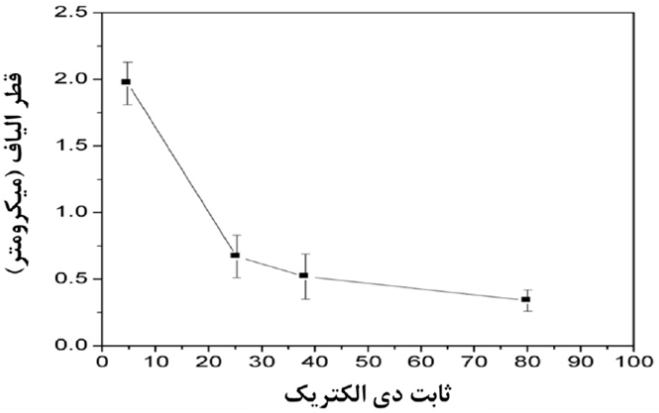
فرایند الکتروریسی اساساً نیازمند انتقال بار الکتریکی از الکترود به قطره ریسندگی در انتهای روزنه می-باشد. بنابراین حداقل رسانایی الکتریکی در محلول برای الکتروریسی ضروری است و محلول های فاقد رسانایی نمی توانند الکتروریسی شوند. حلال هایی که عمدتاً در الکتروریسی استفاده می شوند رسانایی به مراتب کمتر از آب مقطر دارند [٦]. هدایت محلول با افزودن یون ها افزایش خواهد یافت. همانطور که قبلاً ذکر شد، هنگامیکه کشش محلول به طور کامل صورت نگیرد، دانه هایی در الیاف تشکیل خواهد شد. با افزودن یون و افزایش بارها، کشیدگی جت بیشتر شده، در نتیجه الیاف با قطر کوچکتری تولید خواهد شد. اثر دیگر بارهای افزایش یافته، بیشتر شدن مساحت سطح رسوب دهی الیاف است. این امر به علت افزایش مسیر جت منجر به کاهش قطر الیاف تولید شده می شود. اندازه یون ها در مرفولوژی الیاف تأثیرگذار است. یون ها با شعاع اتمی کوچکتر قابلیت تحرک بیشتری در میدان الکترواستاتیک خارجی دارند .در نتیجه نیروی کشیدگی

http://edu.nano.ir

بیشتری بر جت اعمال کرده و الیافی با قطر کوچکتر را تولید خواهند کرد [۲]

۲-٤- اثر دی الکتریک حلال

ثابت دی الکتریک حلال تأثیر محسوسی بر الکتروریسی دارد. این پارامتر معیاری از قطبیت محلول است. بارها بر حلال قطبی اثر بیشتری نسبت به حلال غیرقطبی دارند. همانطور که بار حمل شده توسط جت افزایش می یابد، نیروهای گره خوردگی بیشتری تحت میدان الکتریکی به جت وارد می شود و متعاقباً دانه های کمتر و الیاف با قطر کوچکتر تولید خواهد شد. شکل ۲ منحنی قطر الیاف PEO را بر حسب ثابت دی الکتریک نشان می دهد. همانطور که از شکل پیداست با افزایش ثابت دی الکتریک، قطر کاهش می یابد [۷].



شکل ۲- رابطه دی الکتریک حلال و میانگین قطر الیاف PEO از [۷]

۳- شرایط فرایند

پارامترهای مهم دیگری که فرایند الکتروریسی (مانند قطر و یکنواخت بودن الیاف تولید شده) را تحت تأثیر قرار می دهند، نیروهای خارجی مختلف مورد استفاده در الکتروریسی کردن جت است. این پارامترها شامل ولتاژ اعمالی، نرخ تغذیه، دمای محلول، نوع جمع کننده، قطر سوزن و فاصله بین نوک سوزن و جمع کننده است. در ادامه این عامل ها را با جزئیات بیشتر بررسی خواهیم کرد.

۳-۱- ولتاژ

افزایش ولتاژ باعث می شود که نرخ انتقال محلول، از مقدار معینی که برای حفظ شکل مخروطی از نوک مویینه مورد نیاز است، تجاوز کند. این تغییر تعادل جرمی، جت های ناپایداری را تولید می کند. تراکم دانه با افزایش ناپایداری جت در نوک نخ ریس افزایش می¬یابد. بنابراین می توان با کنترل نرخ جریان ماده از نوک سوزن، حداقل تعداد دانه را تولید کرد[۸]. زمانیکه محلول با ویسکوزیته کمتر مورد استفاده قرار می گیرد، ولتاژ بالا برای تشکیل جت های ثانویه به منظور کاهش قطر الیاف در طول الکتروریسی مطلوب می شود. همچنین در یک ولتاژ پایین تر، با کاهش یافتن شتاب جت و ضعیف تر شدن میدان الکتریکی، زمان پرواز جت الکتروریسی شده افزایش می یابد که برای تشکیل الیاف کوچک تر مطلوب است .بنابراین ولتاژ نزدیک به ولتاژ بحرانی می تواند برای دستیابی به الیاف نازک تر مناسب باشد [۲]

۳-۲- نرخ تغذیه

نرخ تغذیه، سرعت ورود مخلوط پلیمری به درون پمپ به منظور تشکیل مخروط تیلور است. بطور ایده آل نرخ تغذیه باید با سرعت برداشت محلول از نوک سوزن مطابقت داشته باشد. نانوالیاف طولانی با قطر یکنواخت تحت این شرایط بدست می آیند [٦]. زمانیکه نرخ تغذیه افزایش می یابد، قطر الیاف یا اندازه دانه ها نیز متناظر با آن، زیاد خواهد شد. از طرف دیگر با افزایش نرخ تغذیه برابر با نرخ محلول حمل شده توسط جت، بار نیز زیاد می شود. در نتیجه محلول به میزان بیشتری کشیده می شود و این امر در مقابل افزایش قطر با افزایش نرخ تغذیه قرار گرفته و محدودیتی را در افزایش قطر الیاف ایجاد می کند. به طور کلی نرخ تغذیه کمتر به علت صرف زمان بیشتر برای تبخیر مطلوب تر است [۲]

۳-۳- دما

دمای محلول بر افزایش نرخ تبخیر و کاهش ویسکوزیته محلول پلیمر تأثیر گذار است .همچنین افزایش قابلیت تحرک مولکول پلیمر با افزایش دما منجر به کشش بیشتر محلول می شود. در نمونه ای از تحقیقات گزارش داده شد

http://edu.nano.ir

الیاف (E-CE)C (ethyl–cyanoethyl cellulose)در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد کمترین قطر را خواهد داشت. در دمای کمتر از آن، سرعت تبخیر حلال نیز کم می باشد و نمی تواند به صورت کامل در هنگام انتقال جت محلول پایدار به صفحه جمع کننده، تبخیر شود. همچنین جت محلول در جمع کننده لخته می شود و این امر منجر به افزایش قطر الیاف و گسترش توزیع قطر می شود. وقتی دما بیشتر شود، سرعت فراریت حلال بیشتر شده و جت محلول پایدار زمان کمتری را برای کشیده شدن در طول پرواز جت به علت تبخیر سریع حلال های سطحی دارد. در نهایت قطر الیاف بیشتر و توزیع آن گسترده تر خواهد شد [۹]

۳-٤- اثر جمع کننده

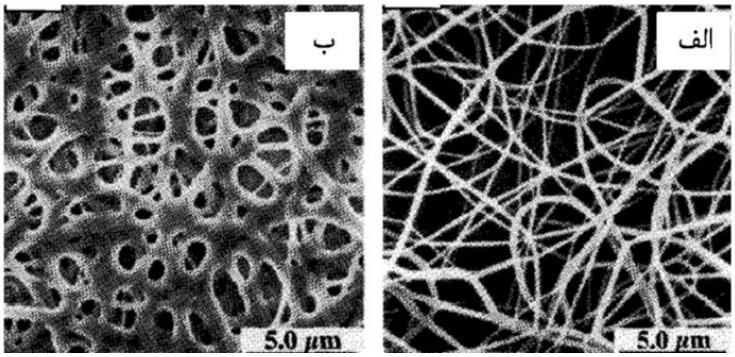
در بیشتر سیستم های الکتروریسی، صفحه جمع کننده به منظور تشکیل میدان الکترواستاتیکی از مواد رسانا مانند ورقه نازک آلومینیومی تشکیل شده است .در مواردی که مواد نارسانا به عنوان جمع کننده استفاده می–شوند، بارهای روی جت الکتروریسی به سرعت روی جمع کننده تجمع خواهند یافت. الیافی که روی ماده نارسانا جمع می شوند، اغلب تراکم کمتری در مقایسه با آنهایی که روی سطح هادی تجمع می یابند، دارند. این پدیده به علت نیروی دافعه بارهای تجمع یافته روی جمع کننده است. در هر حال حتی در جمع کننده های رسانا، وقتیکه نرخ رسوب دهی بیشتر می شود و توری الیاف به اندازه کافی ضخیم می شود، مقدار زیادی از بارهای باقیمانده روی توری الیاف به علت نارسانا بودن نانوالیاف پلیمری، تجمع خواهند یافت. این امر منجر به ایجاد فرورفتگی هایی روی توری الیاف می شود. آزمایشات نشان می دهد که در جمع کننده های متخلخل مانند توری فلزات یا کاغذ، تراکم الیاف رسوبی نسبت به ورقه های نازک هموار کمتر است .همچنین جمع کننده چرخشی برای تولید الیاف منظم مفید هستند. این جمع کننده به فرایند خشک کردن الیاف کمک می کند [۲]

۳-۵- قطر روزنه یا سوزن پیپت

قطر داخلی سوزن یا روزنه پیپت، اثر معینی روی فرایند الکتروریسی دارد. قطر داخلی کوچکتر، مقدار دانه های روی الیاف را کاهش می دهد. وقتی که اندازه قطره در نوک روزنه کاهش می یابد، کشش سطحی قطره افزایش خواهد یافت .بنابراین نیروی بیشتری برای شروع فرایند الکتروریسی مورد نیاز است. در نتیجه شتاب جت کاهش یافته و زمان بیشتری برای کشش محلول و گره خوردگی آنها قبل از تجمع فراهم می شود. در هر حال اگر قطر روزنه خیلی کوچک باشد، امکان خروج یک قطره از نوک سوزن امکان پذیر نخواهد بود [۲ و ٦]

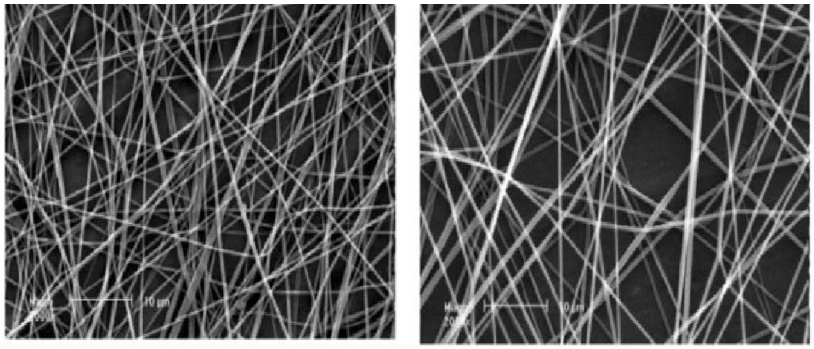
۳-٦- فاصله بین نوک و جمع کننده

تغییر فاصله بین نوک سوزن و جمع کننده اثر مستقیمی بر زمان پرواز و استحکام میدان الکتریکی دارد. وقتیکه این فاصله کاهش می یابد، زمان پرواز کمتر شده و استحکام میدان الکتریکی افزایش می یابد و این امر شتاب جت به سمت جمع کننده را نیز بیشتر می کند. با کاهش بیشتر فاصله، حلال اضافی در نقطه تماس الیاف به منظور ایجاد اتصالات منجر به ادغام آنها می شود. در نتیجه این فرایند،



شکل۳- نایلون ٦،٦ در فاصله رسوبدهی الف) ۲cmب) ۰.۵ cm [۲]

http://edu.nano.ir



شکل٤- میکروگراف میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف PSF تولید شده با الکتروریسی در فاصله بین جمع کننده و سوزن الف) ۱۰cm ب) ۱۵cm [۱۱]

اتصالات لایه ای داخلی و خارجی تشکیل خواهد شد (شکل ۳). این توری الیافی با اتصالات درونی، باعث استحکام زیادی برای داربست ها خواهد شد .وقتی فاصله خیلی کم می شود، دانه ها تشکیل خواهند شد. در تحقیقات انجام شده با کاهش فاصله بین سوزن و جمع کننده، تولید دانه روی الیاف بدون تغییر در قطر الیاف مشاهده شده است [شا۱۰]. در نمونه دیگر تحقیقات (که در شکل ٤ مشخص است)، افزایش فاصله منجر به کاهش قطر الیاف شده است. دلیل این پدیده، افزایش زمان تبخیر حلال درون جت با افزایش فاصله می باشد [۱۱]

پارامترهای محیطی

اثر محیط اطراف جت الکتروریسی شده به ندرت مورد بررسی قرار گرفته است. هر برهمکنشی بین محلول پلیمری و محیط اطراف می تواند بر مرفولوژی الیاف الکتروریسی شده مؤثر باشد. رطوبت بالا برای مثال منجر به تشکیل منافذی روی سطح الیاف می شود. چون میدان الکتریکی خارجی بر الکتروریسی تأثیرگذار است، هر تغییری در محیط بر فرایند الکتروریسی مؤثر است .

٤-۱- رطوبت

رطوبت مستقیماً بر مرفولوژی الیاف الکتروریسی شده تأثیر می گذارد. هنگامیکه پلی استیرن(PS) ، پلی کربنات (PC) و پلی متیل متااکریلیک (PMMA) در حلال های فرار حل شده و در حضور رطوبت الکتروریسی می شود، الیافی با مشخصه سطحی زیر میکرومتر تولید خواهد شد. در یک نمونه تحقیقاتی، الکتروریسی الیاف PS در رطوبت کمتر از ۲۵٪ منجر به تولید الیاف یکنواخت بدون هیچ مشخصه سطحی شد .وقتی که رطوبت به بالای ۳۰٪ افزایش یافت، حفره هایی روی سطح الیاف تشکیل شد. افزایش مقدار رطوبت منجر به افزایش تعداد، قطر و توزیع اندازه حفره ها روی سطح گردید. محلول با وزن مولکولی بیشتر، حفره هایی با اندازه بزرگتر و شکل هایی با یکنواختی کمتر تولید خواهد کرد. حضور رطوبت بر شکل الیاف یا قطر آن تأثیرگذار نخواهد بود [۱۲]

٤-۲- نوع اتمسفر محیط

ترکیب هوا در محیط بر فرایند الکتروریسی تأثیرگذار است. گازهای مختلف، رفتارهای متفاوتی تحت میدان الکتریکی بالا دارند. برای مثال میدان الکتریکی زیاد منجر به شکست گاز هلیوم شده و در نتیجه الکتروریسی امکان پذیر نخواهد بود .در هر حال وقتیکه گازی با ولتاژ شکست بالا مورد استفاده قرار می گیرد، الیافی با قطر دو برابر قطر حاصل از الکتروریسی در هوا با سایر شرایط یکسان بدست خواهد آمد [۲].

٤-۳- فشار

در شرایط محصور، امکان بررسی اثر فشار روی جت الکتروریسی وجود دارد. عموماً کاهش فشار محیط اطراف جت، فرایند الکتروریسی را بهبود نمی دهد. وقتی که فشار

http://edu.nano.ir

از فشار اتمسفر کمتر می شود، تمایل محلول پلیمری برای جریان یافتن به خارج سرنگ بیشتر می شود .بنابراین باعث ایجاد جت ناپایدار می شود. همانطور که فشار کاهش می یابد، به سرعت حباب محلول در نوک سوزن ایجاد می شود. در فشار خیلی پایین، الکتروریسی به علت تخلیه مستقیم بارهای الکتریکی امکان پذیر نخواهد بود[۲].

بحث و نتیجه گیری

الیاف الکتروریسی با تغییر پارامترهای محلول، دستگاهی و محیطی با قطر و یکنواختی مختلفی تولید خواهند شد. خلاصه ای از تأثیر این پارامترها بر الیاف تولید شده با الکتروریسی به شرح زیر است.

ویسکوزیته (به عنوان پارامتر محلول) به وزن مولکولی و غلظت پلیمر وابسته است و با افزایش این دو عامل بیشتر میشود. با افزایش ویسکوزیته قطر الیاف نیز افزایش می یابد. کشش سطحی باعث ایجاد دانه روی الیاف می‌شود. بنابراین برای تشکیل الیاف یکنواخت و بدون دانه باید کشش سطحی را کاهش داد .

با افزایش رسانایی و ثابت دی الکتریک محلول، قطر الیاف تولید شده کاهش می یابد. ولتاژ اعمال شده به دستگاه در یک مقدار بحرانی تنظیم می شود که در مقادیر بیشتر و کمتر از آن قطر الیاف افزایش خواهد یافت .

برای برقراری تعادل جرمی نرخ تغذیه باید با نرخ انتقال محلول از سوزن برابر باشد. در این شرایط با افزایش نرخ تغذیه، بارهای روی جت نیز افزایش می یابد .

دمای محلول نیز بر افزایش نرخ تبخیر و کاهش ویسکوزیته محلول پلیمر تأثیر گذار است. الیافی که روی ماده نارسانا جمع می شود اغلب از تراکم کمتری در مقایسه با آنهایی که روی سطح هادی تجمع می یابند، برخوردارند.

کاهش قطر روزنه تا یک مقدار معین می تواند قطر الیاف را کاهش دهد. فاصله کم بین جمع کننده و سوزن نیز منجر به ایجاد دانه روی الیاف می شود.برای تولید الیاف با مرفولوژی مناسب باید از فشار و دمای بهینه استفاده کرد .

فهرست

منابع

Neo, Y. P., Ray, S., Easteal, A. J., Nikolaidis, M. G., Quek, S. Y. " Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electrospun zein fibers with sub-micron diameter", Journal of Food Engineering, Vol. 109, pp. 645–651, (2012).

2. Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W., Lim, T., Ma, Z. " An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, (2005).

3. Tana, S-H., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S. "Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process", Polymer, Vol. 46, PP. 6128–6134, (2005).

4. Shenoya, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., Wnek, G. E. "Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit", Polymer, Vol. 46, PP. 3372–3384, (2005).

5. Fong, H., Chun, I., Reneker, D.H. "Beaded nanofibers formed during electrospinning", Polymer, Vol.40, PP. 4585–4592, (1999).

6. Andrady, A. L. " Science and Technology of Polymer Nanofibers", John Wiley & sons Inc. Pub., (2008).

7. Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. "The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers", Polymer, Vol. 45, PP. 2959–2966, (2004).

8. Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Tan, N.C. B. "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", Polymer, Vol. 42, PP. 261–272, (2001).

9. Zhao, Sh., Wu, X., Wang, L., Huang, Y. "Electrospinning of Ethyl–Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91, PP. 242–246, (2004).

10. Megelski S., Stephens J. S., Chase, D. B. "Rabolt J. F., Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers", Macromolecules, Vol. 35, PP. 8456 8466, (2002).

11. Yuan, X., Zhang, Y., Dong, C., Sheng, J." Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning", Polymer International , Vol. 53, PP. 1704–1710, (2004).

12. Casper, Ch. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., Rabolt, J. F. "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process" , Macromolecules, Vol. 37, PP. 573-578, (2004).

http://edu.nano.ir

۳

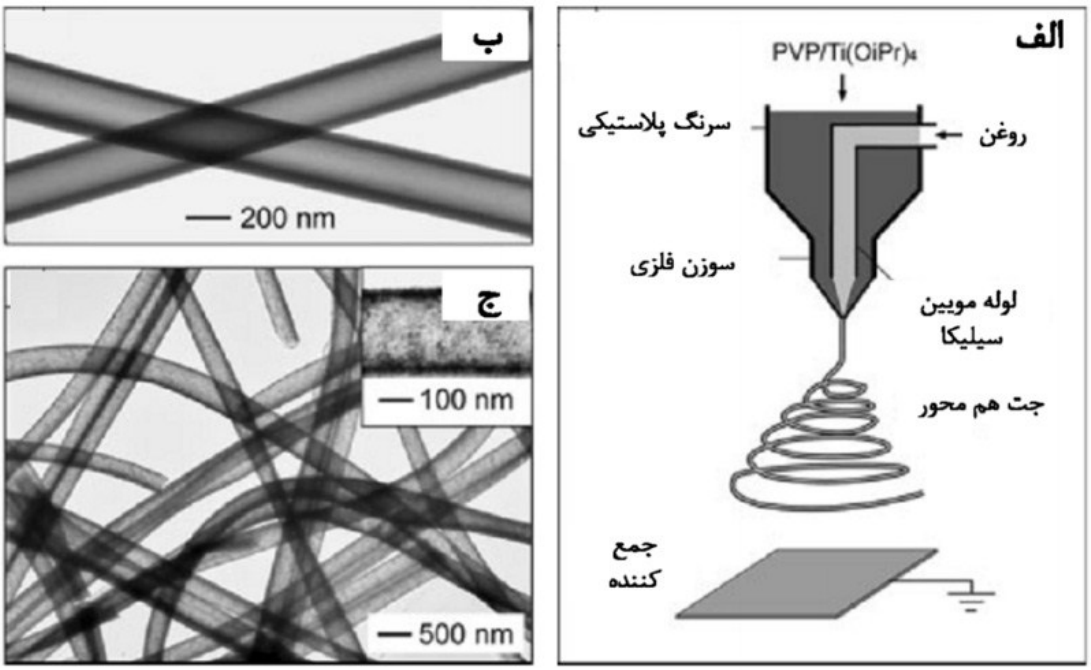
۳

قسمت سوم: خواص و کاربرد انواع ساختار نانوالیاف الکتروریسی شده

الکتروریسی، روش ساده ای برای تولید الیاف نازک از مواد متنوع شامل پلیمر، کامپوزیت و سرامیک است. در این مقاله، خواص و کاربرد نانوالیاف تولید شده با روش الکتروریسی مورد بررسی قرار می گیرد. نانوالیاف در طیف وسیعی از حوزه ها مانند حوزه آرایشی و بهداشتی، دفاعی، مهندسی کردن بافت، فیلتراسیون، سنسور و ... کاربرد دارند . امروزه الکتروریسی برای ساخت نانو الیاف با ساختار ثانویه (ساختار توخالی، هسته–پوسته و متخلخل) گسترش پیدا کرده است. این ساختارها به علت نسبت سطح به حجم و نسبت طول به قطر زیاد در مقایسه با نانوالیاف معمولی بیشتر مورد توجه هستند و در حوزه های وسیعی مورد استفاده قرار می گیرند.

مقدمه

نانوالیاف دارای خواص و مشخصه هایی هستند که آنها را از سایر ساختارهای یک بعدی (مانند نانوسیم و نانومیله) متمایز می سازد. نانوالیاف می توانند از مواد اولیه مختلف مانند کامپوزیت ها، سرامیک ها و پلیمرها ساخته می شوند. وقتی قطر مواد لیفی پلیمری از میکرومتر (یعنی ۱۰–۱۰۰ میکرومتر) به نانومتر(یعنی ۰.۰۰۱–۰.۱ میکرومتر) کاهش می یابد، خواص شگفت انگیزی مانند نسبت سطح به حجم زیاد (این نسبت برای یک نانوالیاف در مقایسه با میکرولیف هزار برابر افزایش می یابد.)، قابلیت انعطاف پذیری در ویژگی های سطحی و عملکرد مکانیکی فوق العاده (مانند



شکل ۱- الف) نمایی از سیستم الکتروریسی برای تولید نانوالیاف توخالی. این دستگاه از سرنگ با دو لوله مویینه هم محور ساخته شده است. روغن معدنی و محلول اتانول حاوی PVPو تیتانیوم ایزوپروپ اکسید به طور همزمان برای تشکیل جت ترکیبی به سرنگ تزریق می شوند. ب) تصویر TEMنانوالیاف توخالی که دیوار آن از کامپوزیت PVPو دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. ج)تصویر TEMنانوالیاف توخالی آناتاز[۳]

*سیده معصومه قاسمی نژادلیچایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد
*محسن افسری ولایتی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – پژوهشگاه مواد و انرژی
*محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

سختی و استحکام کششی) در این مواد ظاهر می شود[۱و۲]

تولید نانوالیاف با روش الکتروریسی

همانطور که در مقالات قبل اشاره شد، در سال های اخیر روش های زیادی مانند طراحی، سنتز با الگو، جداسازی فاز، خودآرایی ، الکتروریسی و ... برای تولید نانوالیاف پلیمری مورد استفاده قرار می گیرند. در میان این روش ها، الکتروریسی ساده ترین روش برای تولید نانوالیاف با انواع ساختارها مانند ساختار توخالی و یا هسته–پوسته با طول زیاد، قطر یکنواخت و با انواع ترکیبات می باشد[۲]

این روش به جز در مورد دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی (به جای نیروی برشی یا مکانیکی) برای کاهش پیوسته قطر جت ویسکوالاستیک، مشابه روش تجاری طراحی کردن میکرو الیاف است. در مقایسه با طراحی کردن مکانیکی، ریسندگی الکترواستاتیکی منجر به تولید الیاف با قطر کوچکتر می شود. الکتروریسی مانند طراحی کردن مکانیکی فرایند پیوسته ای است و می تواند برای تولید محصولات در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار گیرد . الکتروریسی مانند فرایند پاشندگی الکترواستاتیکی (یا پاشش الکتریکی) نیز است. در هر دو روش از ولتاژ بالا برای القاء جت مایع استفاده می شود. در پاشش الکتریکی، با درهم شکستن انبساط جت های الکتریکی که اغلب در محلول ها با ویسکوزیته پایین وجود دارد، قطرات کوچک یا ذراتی شکل می گیرد. در ریسندگی الکتریکی، لیف جامد به عنوان جت الکتریکی تولید می شود (ترکیبی از محلول های پلیمری با ویسکوزیته بالا) که به علت دافعه الکترواستاتیکی بین بارهای سطحی و تبخیر حلال به طور پیوسته منبسط خواهد شد[۳]

همانطور که از بررسی روش های فوق مشاهده کردیم، نانوالیاف تولید شده می توانند دارای ساختار ثانویه مانند ساختار توخالی و هسته–پوسته باشند. فرایندهای پیشرفته زیادی مانند سنتز با الگو، خودآرایی و الکتروریسی برای ساخت الیاف و لوله های متخلخل، هسته–پوسته و توخالی از پلیمرهای مصنوعی و طبیعی وجود دارد. به طور کلی نانوساختارهای یک بعدی با ساختار توخالی (مانند نانولوله ها (اهمیت زیادی در حوزه هایی مانند نانوسیال ها و ذخیره انرژی، میکروکپسول ها برای رهایش کنترل شده دارو، کاتالیست، سنسور و دستگاه های الکتریکی دارد[٤]

تلاش های اخیر نشان داد که الکتروریسی می تواند مستقیما برای تولید نانوالیاف توخالی مورد استفاده قرار گیرد. در فرایند تولید نانوالیاف توخالی با روش الکتروریسی، دو مایع ویسکوز ولی غیر قابل اختلاط، برای مثال روغن معدنی و محلول اتانول محتوی PVP و تیتانیوم ایزوپرکسید(Ti(OiPr)4)، به عنوان ماده اولیه برای هسته و پوسته مورد استفاده قرار می گیرند و به طور همزمان از لوله های مویین داخلی و خارجی برای تشکیل جت ترکیبی پایدار استفاده می شوند. با استفاده از این فرایند ریسندگی، نانوالیاف هسته –پوسته ساخته شده از TiO2/PVP و روغن معدنی به عنوان محصول نهایی تولید می شود. حذف انتخابی فاز روغن به وسیله ی حلال معین، منجر به تشکیل الیافی توخالی حاوی دیوارهای TiO_2/PVP می شود. نانوالیاف توخالی سرامیکی می–توانند با حذف هر دو ماده روغن و PVPاز طریق کلسیناسیون الیاف ریسندگی شده در دمای تنظیم شده در هوا بدست آید (شکل۱). ضخامت پوسته و قطر داخلی نانوالیاف با کنترل شرایط ریسندگی (مانند قدرت میدان الکتریکی، غلظت مایع پوسته و نرخ ورود هر دو مایع) در محدوده ای از ده نانومتر تا چند صد نانومتر تغییر می کند. مشکل ناپایداری نانوساختارهای توخالی پلیمری با تزریق پیش ماده سل–ژل غیر آلی برای محلول ریسندگی، حل می شود. قدرت و پایداری نانوساختارهای لوله نهایی می تواند با تشکیل شبکه ژل در پوسته پلیمری در طول فرایند ریسندگی بهبود پیدا می کند. اخیرا نشان داده شده است که نانوذرات یا انواع مولکول ها می توانند به وسیله انحلال این مواد در مایع هسته، در درون ساختار توخالی بکار روند. با استفاده از این مشاهدات می توان

http://edu.nano.ir

نتیجه گرفت که الکتروریسی، تکنولوژی ساده و همه جانبه ای است که قادر به ساخت نانوساختار هایی با کاربرد پیچیده و ساختار منظم است. ساخت نانوالیاف توخالی چند دیواره با بکارگیری بیش از دو لوله مویین هم محور امکان پذیر می گردد[۳]. تاکنون نانو الیاف توخالیSnO_2 ، CuOو ZnO با روش الکتروریسی هم محور ساخته شده است[۵] در روش دیگری از الیاف پلیمری الکتروریسی شده، به عنوان قالب برای تولید نانو الیاف توخالی استفاده می شود. ابتدا این قالب های پلیمری با استفاده از الکتروریسی تولید می شود. سپس لایه نازکی از ماده مورد نظر بر روی این الیاف قرار می گیرد. در ادامه برای تولید نانوالیاف توخالی از مواد خاصی برای حذف الیاف پلیمری درونی استفاده می شود. به طور کلی این روش شامل سه مرحله زیر می باشد:

۱- ساخت الیاف پلیمری با استفاده از الکتروریسی به عنوان قالب

۲ -پوشش دهی الیاف با هدف جامد

۳- حذف قالب با فرایندهای گرمایی برای تولید نانو الیاف توخالی[٦]

۳- خواص نانوالیاف توخالی

همانطور که قبلا ذکر شد، نانوالیاف پلیمری کاربردهای متنوعی شامل کپسوله کردن دارو، سنسورهای زیستی، فیلتراسیون و الکترونیک دارند. اخیرا با تولید ساختارهای توخالی و هسته- پوسته، نانوالیاف بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. این ساختارهای اصلاح شده ، خواص مواد را برای کاربردهای ذکر شده افزایش می دهد .در این قسمت خواص نانوالیاف مورد بررسی قرار خواهد گرفت[٤]

۳-۱- طول فوق العاده زیاد

در مقایسه با نانوساختارهای یک بعدی ساخته شده با سایر روش های فیزیکی و شیمیایی، نانوالیاف الکتروریسی شده به شدت طویل هستند. چون الکتروریسی یک فرایند پیوسته است طول الیاف می تواند تا چندین کیلومتر ادامه پیدا کند. در فرایند الکتروریسی، این الیاف طویل می توانند در سه بعد تجمع پیدا کرده و پارچه ها یا غشاء های غیربافتی را تشکیل دهند. این پارچه های متخلخل در حوزه های مختلفی کاربرد دارند. به عنوان مثال پوسته سبک بال میکرو دستگاه های هوایی از نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده روی یک قالب بال تشکیل می شود[۳].

۳-۲- مساحت سطح زیاد و ساختار متخلخل پیچیده

الیاف تولید شده با فرایند ریسندگی در مقایسه با اکستروژن مکانیکی مرسوم، قطر کوچکتری داشته و از نسبت سطح به حجم بیشتری برخوردار هستند. قابل ذکر است که نانوالیاف توخالی نسبت به نانوالیاف معمولی، نسبت سطح به حجم بیشتری دارند. این خاصیت در واکنش های شیمیایی (مانند استفاده در کاتالیست) به علت مساحت سطح زیاد، بسیار مفید است[۳].

۳-۳- نظم در سطح مولکولی

الکتروریسی با کشش سریع جت به وسیله میدان الکتریکی و تبخیر حلال همراه است. زنجیره پلیمری نیروی برشی زیادی را در طول فرایند الکتروریسی تجربه می کند. این نیروی برشی و انجماد سریع، از برگشت زنجیره پلیمری به ساختار تعادلی جلوگیری می کند. در نهایت محصولات منظمی با این روش تولید می شود[۳]

٤- کاربرد نانوالیاف الکتروریسی شده

دو سوم از کاربردهای الکتروریسی در زمینه پزشکی می باشد. مابقی این کاربردها مربوط به فیلتراسیون و دیگر حوزه ها است. در اینجا برخی از کاربردهای نانوالیاف توخالی در حوزه آرایشی و بهداشتی، دفاعی، مهندسی کردن بافت، فیلتراسیون، سنسور و ... به اختصار توضیح داده خواهد شد[۷]

٤-۱- غشاء های ساخته شده از نانوالیاف و لباس های هوشمند

غشاها معمولاً مواد پلیمری هستند که برای جداسازی محلول‌ها و یا مخلوط گازها مورد استفاده قرار می گیرد. در نمونه ای از تحقیقات، خواص غشاء متخلخل ساخته شده از الیاف الکتروریسی شده مورد بررسی قرار گرفته است.

http://edu.nano.ir

نتایج نشان دادند که غشاء های متشکل از الیاف الکتروریسی مقاومت زیادی به هدایت جریان هوا در مقایسه با غشاء های معمولی دارند، در حالی که مقاومت به انتقال بخار آب در آنها نسبت به لایه های غشاء تجاری بسیار کمتر است. به طور کلی غشاء الکتروریسی شده قابلیت زیادی را برای بدام انداختن ذرات آئروسل (انتشار و پراکندگی ذرات بسیار کوچک جامد یا مایع در یک فاز گازی و یا در هوا آئروسل نامیده می شود.) نشان می دهد. اگرچه لایه های بسیار نازکی از الیاف مورد استفاده قرار می گیرد، ولی بازدهی فیلتراسیون زیاد می باشد. پارچه های حفره دار و سبک متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده، مورد مناسبی برای ساخت لباس های محافظ است. در حقیقت سال های زیادی است که بازدهی بالا فیلتراسیون غشاء غیربافتی الکتروریسی شده در صنایع جداسازی و فیلتراسیون شناخته شده است. محصولات فیلتر تجاری بر پایه الیاف الکتروریسی شده از بیست سال پیش مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین از تجمع گونه ها و ترکیبات فعال در نانوالیاف الکتروریسی شده می توان برای ساخت لباس هوشمند استفاده کرد. این لباس ها به هر نوع تغییرات محیطی عکس العمل نشان می دهند[۳].

٤-۲- کاربرد زیست پزشکی

نانوالیاف الکتروریسی شده به واسطه ساختار منحصر به فردشان در مهندسی بافت بسیار مورد توجه هستند. شبکه های سه بعدی نانوالیاف حاوی پروتئین در داربست های طبیعی برای رشد بافت مورد استفاده قرار می گیرند. مهندسی بافت به داربست های مصنوعی با ترکیب، مرفولوژی و گروه های عاملی سطحی مشابه با همتای طبیعیش نیاز دارد. اتصالات درونی، ساختارهای متخلخل سه بعدی و مساحت سطح نسبتا زیاد پارچه غیر بافتی متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده به خوبی شناخته شده است. آنها گروهی از مواد ایده آل را برای تقلید ماتریکس خارج سلولی که در مهندسی کردن بافت مورد نیاز است، تامین می کنند. با گسترش تحقیقات سایر کاربردهای نانوالیاف الکتروریسی شده در زیست پزشکی کشف شد . برای مثال، الیاف الکتروریسی شده به عنوان پوشش دهنده زخم استفاده می شود .در واقع پوشش های متخلخل متشکل از ساختارهای لیفی، زخم را از نفوذ باکتری با مکانیسم بدام انداختن ذرات آئروسل محافظت کرده در حالی که الگوی مناسبی را برای انتقال بخار تامین می کند. علاوه بر عملکرد حفاظتی، پوشش های غیربافتی الکتروریسی شده به واسطه مساحت سطح زیاد کاربرد بالقوه ای به عنوان محافظ یا حامل برای رسانش دارو دارند [۳]

٤-۳- محافظ ها بر پایه نانوالیاف برای آنزیم و کاتالیست

نانوالیاف (پلیمری و سرامیکی) به واسطه اندازه کوچک و مساحت سطح زیاد ، محافظ های جامد مورد توجهی برای کاتالیست های مرسوم و آنزیم ها هستند. برخلاف آنزیم های محافظت شده با نانوذرات، الیاف حامل آنزیم می تواند براحتی از سیستم های واکنش بازیابی شوند. همچنین در برخی از موارد واکنش پذیری آنزیم و کاتالیست موجود در لیف الکتروریسی شده نسبت به این مواد در نانو ذرات چند برابر افزایش یافت[۳].

٤-٤- سنسورها بر پایه نانوالیاف

برخی از دانشمندان، نانوالیاف الکتروریسی شده حاوی فلئورسانس را به عنوان سنسورهای فلئورسانسی مورد استفاده قرار دادند[۳]. سنسورهای گازی بر پایه نانوالیاف نیز به دلیل نسبت طول به قطر و سطح به حجم زیاد که منجر به افزایش حساسیت می شود، امروزه بسیار مورد توجه است. نانوالیاف توخالی در مقایسه با نانوالیاف جامد، فعالیت سطحی بیشتری مانند واکنش های سطحی زیاد و نفوذ سریع به علت قابلیت نفوذ سطحی زیاد و تراکم کم دارند که مسیرهایی را برای نفوذ ایجاد می کنند و به گاز اجازه نفوذ به لایه های سنسور را می دهند[۵].

٤-۵- الکترود بر پایه نانوالیاف

نانوالیاف متخلخل ، ماتریکس های خوبی برای حفظ الکترولیت های پلیمری هستند و به شدت در ساخت باتری

http://edu.nano.ir

های لیتیومی با عملکرد عالی مورد استفاده قرار می گیرند . غشاء متخلخل زمانیکه با محلول الکترولیتی مرطوب می شود، هدایت یونی افزایش یافته ای را نشان می دهد. این پدیده به علت ساختار متخلخل غشاء های حاوی نانوالیاف الکتروریسی شده است. ساختار متخلخل این غشاء ها انتقال یون ها را تسهیل می سازد[۳].

٤-٦- نانوالیاف به عنوان الگوهای مصنوعی

مشابه سایر نانوساختارهای یک بعدی، نانوالیاف الکتروریسی شده به عنوان الگو مصنوعی برای تولید نانوساختار یک بعدی توخالی بکار می رود. گروهی از فلزات، پلیمرها و سرامیک ها می توانند به نانولوله ها تبدیل شوند. برای این کار ابتدا نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده پوشش داده می شوند. سپس حذف انتخابی الگو اتفاق می افتد. اخیرا از نانوالیاف الکتروریسی شده به عنوان الگو برای تولید کانال های نانوسیال استفاده می شود. در این مورد، نانوالیاف متشکل از پلی کربنات های تجزیه شونده گرمایی روی زیرلایه قرار می گیرد، در ادامه با شیشه پوشش داده می شود. در نهایت پس از اینکه نانوالیاف به صورت انتخابی با گرما حذف شد، کانال های نانوسیال ایجاد می گردد. برخلاف کانال های ساخته شده با روش لیتوگرافی مرسوم، سطح مقطع بیضی شکل و گوشه های تیز در کانال های تولید شده با قالب لیف الکتروریسی حذف می–شود[۳]

٤-٧- دستگاه های نوری و الکترونی بر پایه نانوالیاف

در سال های اخیر، نانوالیاف الکتروریسی شده با فعالیت های الکتریکی و الکتریکی–نوری مشابه نانوسیم های فلزی یا نیمه هادی سنتز شده با سایر روش ها، به واسطه قابلیت بالقوه آنها در ساخت نانو دستگاه های الکترونیکی و الکترونوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. محققین با بررسی خواص الکتریکی نانوالیاف پلی آنیلین/PEO با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر، متوجه شدند که این خاصیت به قطر نانوالیاف بستگی دارد.

٥- نتیجه گیری

امروزه الکتروریسی توانایی تولید انواع الیاف پلیمری آلی، سرامیکی و ساخت مواد کامپوزیتی با قطر قابل کنترل را، دارد. به علاوه الکتروریسی برای تولید مستقیم نانوالیاف با ساختار هسته–پوسته یا توخالی گسترش پیدا کرده است . بررسی ارتباط بین ساختار ثانویه نانوالیاف الکتروریسی شده و پارامترهای فرایند الزامی است. کنترل نوع نانوالیاف (مانند متخلخل، توخالی و هسته–پوسته) برای قابلیت بالقوه آنها در ساخت دستگاه ها و علم مواد نیز دارای اهمیت می باشد. به طور کلی تحقیقات در زمینه الکتروریسی منجر به کاربرد نانوالیاف در طیف وسیعی از حوزه ها شده است. تحقیقات در زمینه تولید ساختارهای ثانویه (متخلخل، هسته –پوسته و توخالی) نانوالیاف الکتروریسی شده، شیوه های جدیدی را برای طراحی الکترودهای پیشرفته، منبع کاتالیست و دستگاه های حسگر تامین می کند. به خصوص نانوالیاف توخالی با سطح مقطع دایره ای، کانال ایده آلی برای ساخت دستگاه های نانوسیال هستند. آنها همچنین به عنوان الگو برای تولید نانوساختارهای یک بعدی استفاده می شوند.

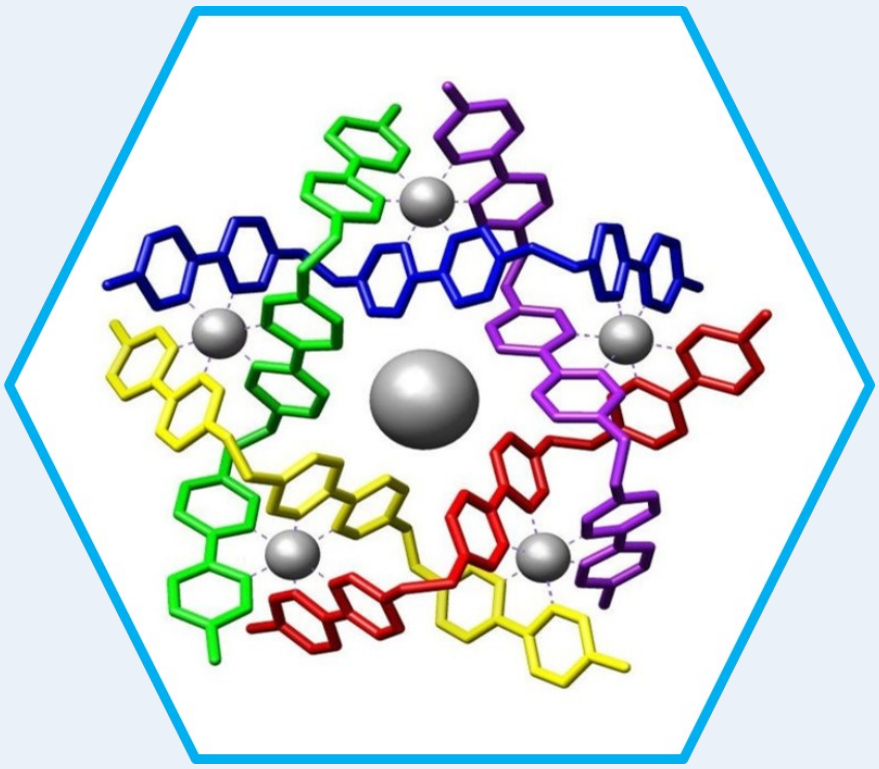
فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. McCann, J. T., Li, D., Xia, Y. " Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures", Journal of Materials Chemistry, Vol. 15, PP. 735–738, (2005).
2. Huang, Z.M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. " A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", Composites Science and Technology, Vol. 63, PP. 2223–2253, (2003).
3. Li, D., Xia, Y. "Electrospining of nanofibers: reinventing the wheel", Advanced materials, Vol. 16, PP. 1151-1171, (2004).
4. Srivastava, Y., Loscertales, I., Marquez M., Thorsen, T. " Electrospinning of hollow and core/sheath nanofibers using a microfluidic manifold", Microfluid Nanofluid, DOI 10.1007/s10404-007-0177-0, (2007).
5. Yao, P.J., Wang, J., Du, H.y., Zhao L. " Direct fabrication of La0.7Sr0.3FeO3 hollow nanofibers by electrospinning and their gas sensing properties", The 14th International Meeting on Chemical Sensors, DOI 10.5162/IMCS2012/P1.7.8, (2012).
6. http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/aiche-2008/data/papers/P129909.pdf
7. Burger C., Hsiao B. S., Chu B. " NANOFIBROUS MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS", Annual Review of Materials Research, Vol. 36, PP. 333–368, (2006).

http://edu.nano.ir



۲

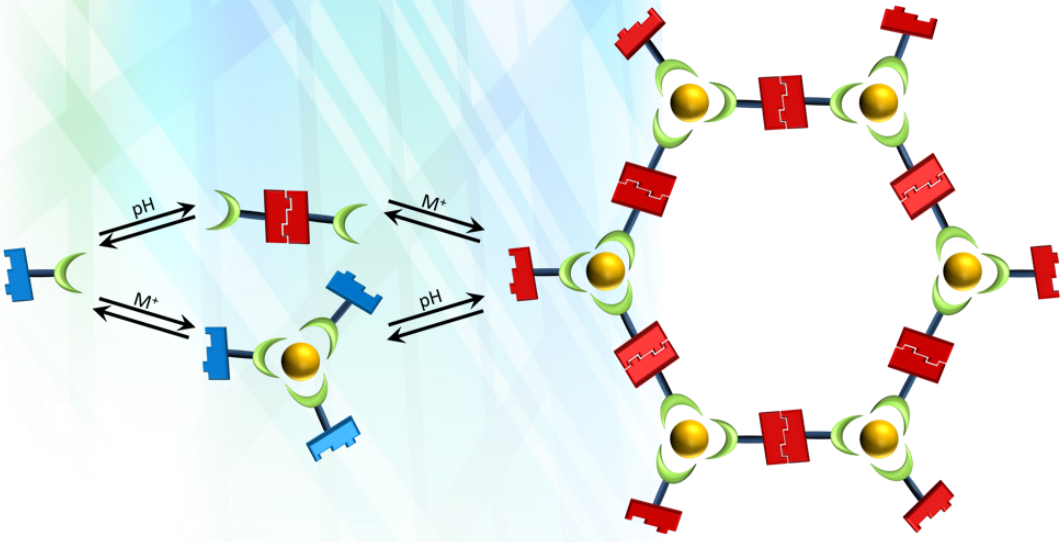
فصل دوم

نانو ساختارها

نانوفناوری مولکولی

۴ نانوفناوری مولکولی

۱ شیمی ابر مولکول ها ۱۶۹



۴

۱

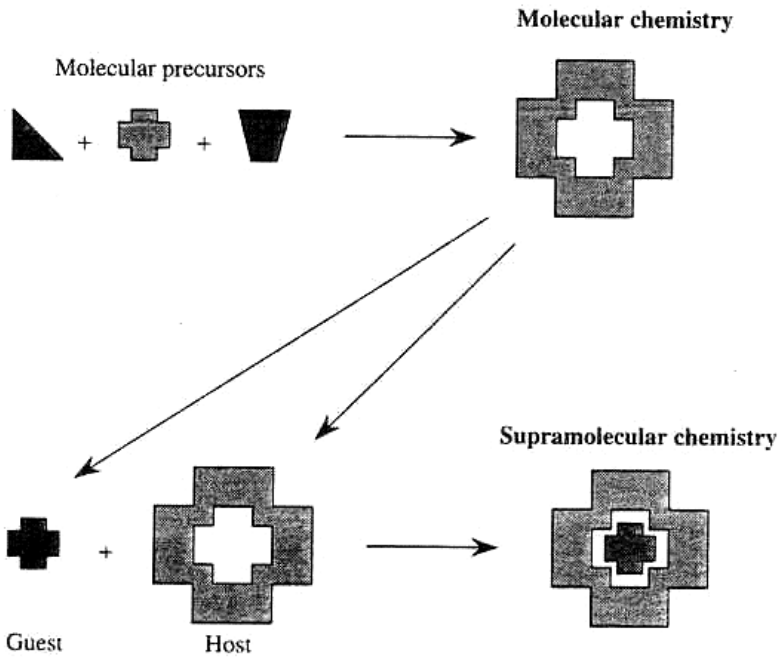
شیمی ابر مولکول ها

شیمی ابرمولکول‌ها یا (Super or Supramolecular) با برهمکنش های غیرکوالانسی (Noncovalent Bonding) بین مولکول ها توصیف می شود. از جمله برهمکنش های غیر کوالانسی می توان به پیوند هیدروژنی، کئوردیناسیون فلزی، نیروهای آبگریز Hydrophobic Forces، برهم کنش π-π و نیروهای الکتروستاتیک اشاره کرد .با مطالعه و بررسی زمینه‌ی ابرمولکول‌ها با مفاهیم مهمی مانند شیمی میزبان-میهمان(Host-Guest) ، خودآرایی مولکولی-(Self-assembly)، شناخت مولکولی (Molecular Recognition)، قفل مولکولی روبرو خواهیم شد که هر یک معرف ویژگی و یا کاربرد منحصر به فرد می‌باشد. از جمله کاربردهای مهم شیمی ابرمولکول ها، طراحی و سنتز کاتالیست‌ها و حسگرها اشاره نمود که در دانش امروز بسیار حائز اهمیت می‌باشد. از جهت دیگر شیمی ابرمولکولی پایه مباحث پیشرفته نانوفناوری مولکولی (Molecular Nanotechnology)است.

۱- مقدمه

مفاهیم و ریشه شیمی ابرمولکول به آغاز شیمی مدرن باز می گردد. به ویژه با توسعه شیمی ماکروسیکل ها (Macrocyclic)در اواخر ۱۹۶۰ در این زمینه از شیمی، توسعه گسترده ای را آغاز نمود. در حالیکه شیمی سنتی برروی پیوند کوالانسی استوار است شیمی ابرمولکول به بررسی پیوند غیرکوالانسی و برگشت پذیر مانند پیوند هیدروژنی، کئوردیناسیون فلزی، نیروهای آب گریز، برهم کنش π-π و نیروهای الکتروستاتیک و.. استوار می باشد .

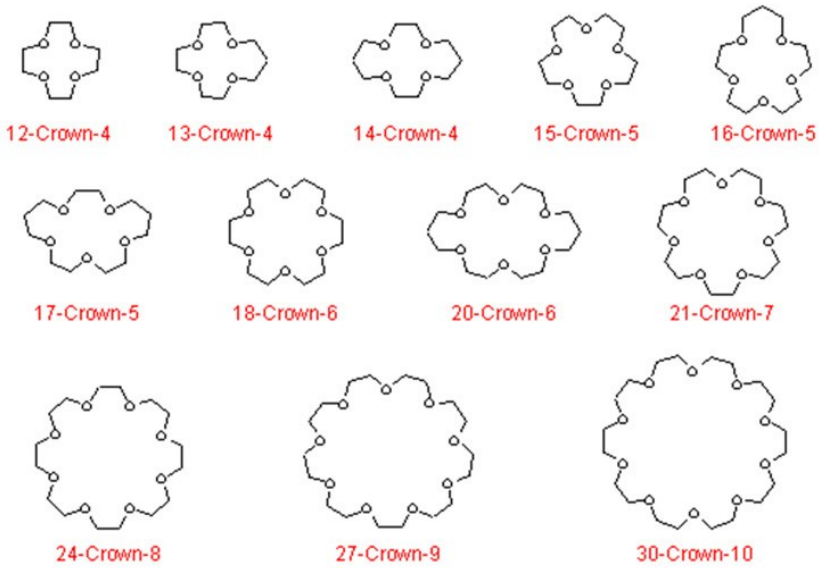
تعریفی که جین-ماری لهن برنده جایزه نوبل ۱۹۸۷ در این زمینه بیان داشت شیمی تجمع های مولکولی، شیمی پیوندهای بین مولکولی که به عبارتی می توان آن را به



شکل ۱ - رابطه بین مولکول و شیمی ابر مولکول [۱]

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) - دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) - دکتری تخصصی - نانوشیمی - دانشگاه اصفهان

http://edu.nano.ir



شکل ۲- انواع کران اترها به عنوان میزبان [۱]

صورت شیمی فراتر از مولکول دانست. در شکل ۱ مشخص شده است رابطه بین مولکول و شیمی ابر مولکول نشان داده شده است [۱].

مفاهیم مهم در شیمی ابرمولکول شیمی میزبان میهمان(Host-Guest)، خودآرایی مولکولی (Self-assembly)، شناخت مولکولی molecular recognition ، مهندسی قفل مولکولی اشاره کرد که در زیر معرفی شده است.

۱-۱- شیمی میزبان- میهمان (Host-Guest)

در شیمی ابرمولکول، معمولا یک مولکول به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل شده و تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان را می دهد. میزبان معمولاً یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتز شده دارای حفره مرکزی با اندازه‌های مشخص (مثل قفل) می‌باشد. میزبان می تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد (مثل کلید). به عبارت بهتر، میزبان را یک مولکول دارای اتم های دهنده پیوند هیدروژنی و یا اتم های با خاصیت بازی لوئیس می توان در نظر گرفت و میهمان را به عنوان یک کاتیون فلزی با خاصیت لوئیس اسیدی یا پذیرنده پیوند هیدروژنی دانست [۱].

۱-۱-۱- اترهای تاجی

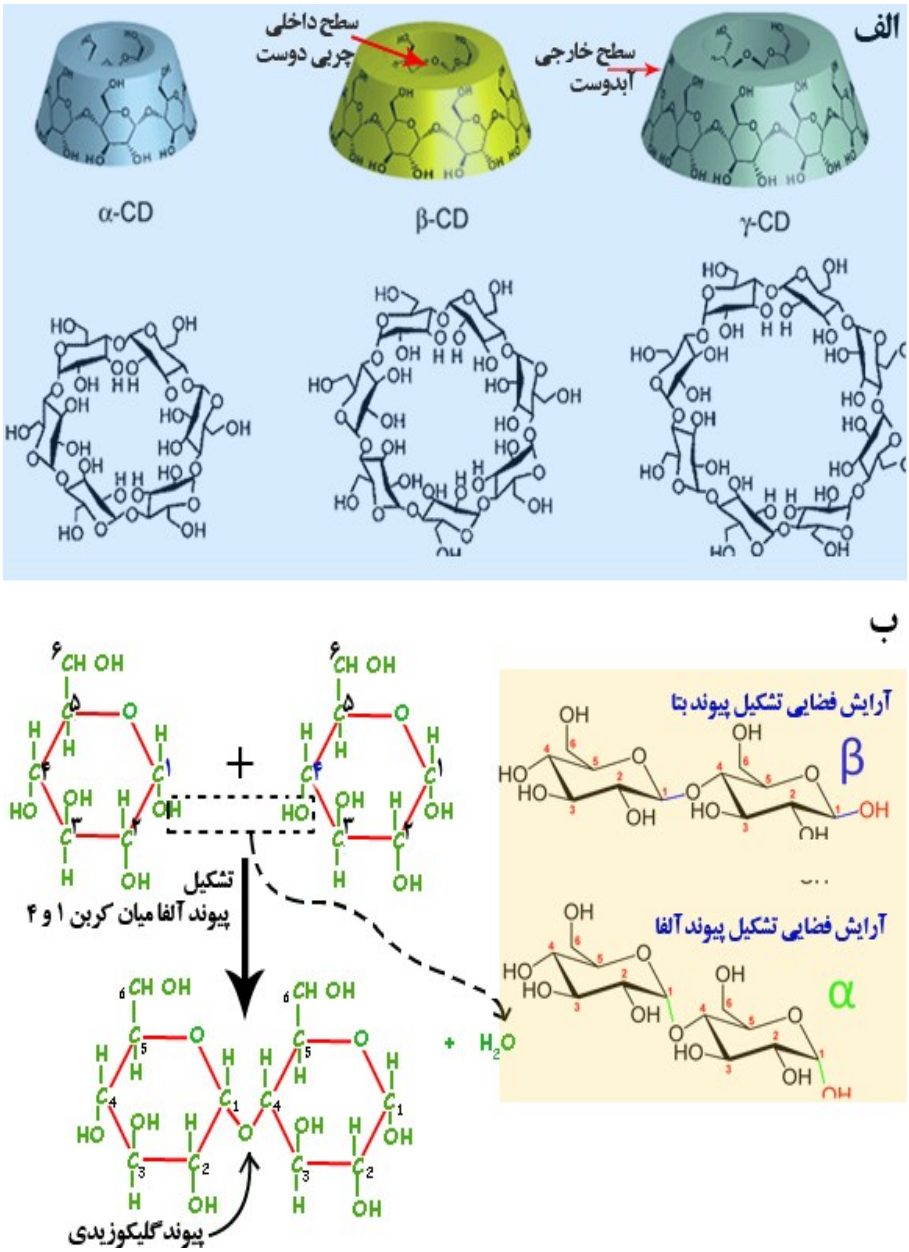
اترهای تاجی به عنوان ساده ترین لیگاند حلقوی به عنوان میزبانی با توانایی اتصال کاتیون ها و مولکول های خنثی برای اولین بار در سال ۱۹۶۷ چالز پدرسن (Pederesen) کشف و معرفی گردیدند. این ترکیبات دارای آرایش حلقوی از اتم های اکسیژن می باشند که توسط اتصالات آلی به یکدیگر متصل شده اند (شکل ۲).

همانطور که در تصویر قابل ملاحظه می‌باشد، هر اتر تاجی با دو عدد مانند 12-Crown-4 معرفی شده است که عدد اول معرف تعداد اعضای حلقه (۱۲ تایی) و عدد دوم بیان‌گر تعداد اکسیژن (٤ اتم اکسیژن) می‌باشد. محیط داخلی هر اتر تاجی ابعاد خاص خود را دارد و بنابراین می تواند گونه خاصی را متناسب با این ابعاد در خود جای دهد. برای مثال 18-Crown-6 حفره ای در مقیاس یون پتاسیم (K) دارد و از این رو در میان مخلوطی از کاتیون ها، با این یون پیوند قوی تری ایجاد می کند که به گزینش پذیری (Selectivity)معروف است. اترهای تاجی کوچکتر به یون های فلزی کوچکتر و اترهای تاجی بزرگتر به یون های بزرگتر متمایلند. اترهای تاجی سطح بیرونی آب گریز و سطح درونی آب دوست (وجود زوج یون های اکسیژن) دارند.

۱-۱-۲- سیکلودکسترین (CD) به عنوان میزبان

بطور کلی سیکلودکسترین‌ها (Cyclodextrins) در اثر انجام

http://edu.nano.ir

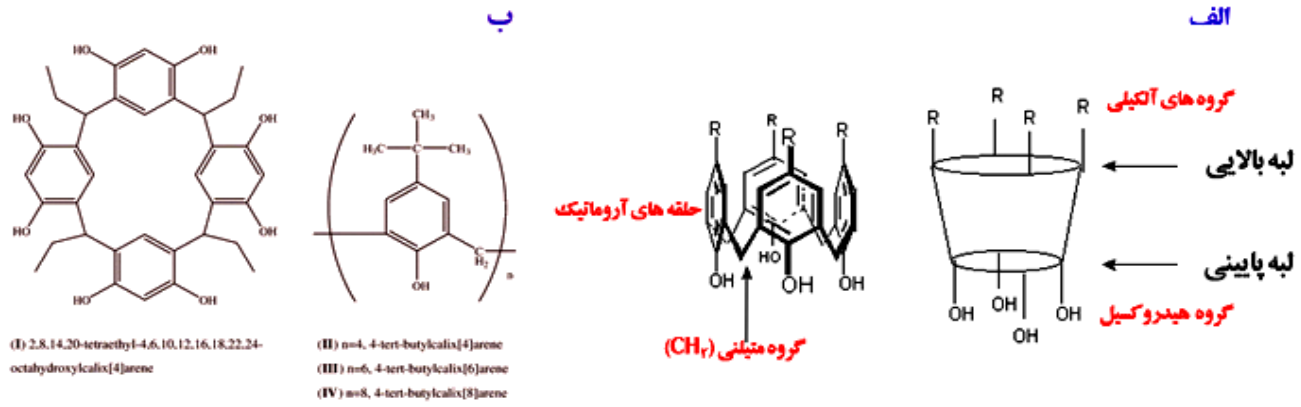


شکل ۳– الف) انواع سیکلودکسترین ها، ب) تشکیل و نوع پیوند گلیکوزیدی [۱]

هیدرولیز نشاسته توسط آنزیم آمیلاز تشکیل می‌گردند. سیکلودکسترین‌ها بر اساس تعداد اعضا گلوکزی)حلقه‌های پیرانوزی) تشکیل دهنده، به سه دسته α-CD ، β-CDو- γCDتقسیم می‌گردندکه بر ترتیب شامل ٦، ٧ و٨ واحدهای D-گلوکزی می‌باشند (شکل ۳– الف .(واحدهای تشکیل دهنده سیکلودکسترین توسط پیوند گلیکوزیدی آلفا (α) میان کربن ۱ و ٤ دو تک واحد-D گلوکز تشکیل شده است (شکل۳–ب).

این حلقه ها در ظاهر مشابه اترهای تاجی می‌باشند اما در نگاه دقیق‌تر چند تفاوت مهم از خود نشان می‌دهند. کوچکترین آنهای α-CDاز نظر اندازه قطر داخلی و خارجی تقریباً دوبرابر قطر ۱۸–کران اتر–٦ می‌باشد. از نظر ظاهر حفره درCD ، می‌توان آن را مانند سطل کوچکی که ته آن به طرف بیرون برآمده است، در نظر گرفت. پهلوها و یا دیواره‌های سطل از تعداد شش یا بیشتر شش ضلعی تشکیل شده است که هرکدام تقریباً در سطح قرار دارند. بنابراین عمق سطح برابر با عرض حلقه پیرانوزی (حلقه‌های ٦ تایی قندی) است. بیرون سطل در اطراف لبه بزرگتر(دهانه‌ی پایینی در شکل ۳– الف) گروه های هیدروکسیل (OH) نوع دوم کربن های ۲ و ۳ دیده می شود. در اطراف لبه کوچکتر

http://edu.nano.ir



شکل ٤- الف) اجزای تشکیل دهنده کالکسی آرن‌ها، ب) انوع کالکسی آرن ها [١]

(دهانه‌ی بالایی در شکل ٣ –الف) گروههای OH نوع اول کربن ٦ دیده می شوند.

سیکلودکسترین همانند اتر تاجی می تواند به عنوان میزبان مولکول ها عمل کند. اما بر خلاف اترهای تاجی، سطح بیرونی سیکلودکسترین‌ها با جهت‌گیری و آرایش گروه‌های هیدروکسیل (OH) قطبی و آبدوست می‌باشد و سطح درونی نسبتاً غیرقطبی و چربی دوست را تشکیل داده‌اند (شکل ٣-الف).

١-١-٣- کالکسی آرن ها (Calixarene)

دسته‌ای از ترکیبات حلقوی متشکل از گروه های فنلی (فنل یک حلقه بنزنی با استخلاف OHاست) که توسط گروه های متیلنی (-CH2-) پل ساز به یکدیگر متصل گردیده اند و ساختار سه بعدی مانند سبد، فنجان و یا سطل از خود نشان می‌دهند به عنوان کالکسی‌آرن‌ها توسط بایر (Baeyer) مطرح شد. ساختار این ترکیبات شامل بدنه‌ی متشکل از حلقه‌های آروماتیک، لبه‌ی بالایی و پایینی است که متشکل از گروه‌های هیدروکسیل (OH) فنول و گروه‌های آلکیل می‌باشد (شکل ٤- الف.)

نامگذاری ساختار این ترکیبات علاوه بر ذکر نوع و مکان گروه‌های متصل به حلقه‌ی فنولی، تعداد حلقه‌های آروماتیک در یک براکت "[n]" معین می شود. به طور مثال نام ترکیب ٤-ترشیو-بوتیل‌کالکسی[٤] آرن، بیانگر گروه آلکیلی ترشیو بوتیل در موقعیت ٤ حلقه آروماتیک فنولی و همچنین [٤] موید حضور ٤ حلقه فنولی در ساختار این ترکیب می‌باشد. شکل ٤- ب به نمونه‌ای از کالکسی آرن‌ها اشاره نموده است . از دیگر ویژگی‌های ساختمانی این ترکیب می توان به فضای و اندازه داخلی و انعطاف پذیری سبد اشاره نمود. به طور حتم با افزایش تعداد حلقه، حجم و فضای داخلی نیز افزایش پیدا خواهد کرد. انعطاف پذیری این ترکیبات با حضور گروه متیلنی (CH_2) میان دو حلقه آرومایتک میسر شده است که البته با قرار گفتن گروه‌های حجیم آلیفاتیک مانند ترشیو بوتیل بر روی حلقه آروماتیک و یا اتصال زنجیر جانبی به گروه متیلنی این ویژگی کاهش خواهد کرد (در حضور گروه های استخلافی حجیم، حفره درونی تا حد کمتری قابل دسترسی خواهد بود.

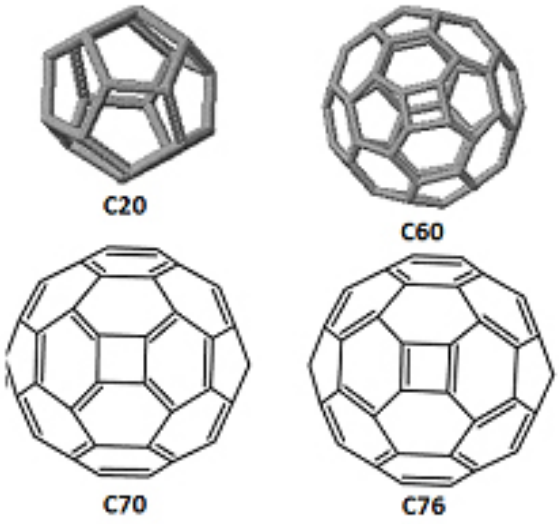
از کاربردهای مهم این ترکیبات می‌توان به ایفای نقش میزبان مناسب برای یون‌های فلزی، آنزیم‌ها، ترکیبات غیرقطبی و.. اشاره نمود. این قابلیت دلیل مناسبی برای استفاده به عنوان حسگر شیمیایی (مانند اندازه گیری مقدار سدیم موجود در خون)، کمپلکس با کاتیون‌های کادمیوم، سرب، لانتانیدها و اکتینیدها، کمپلکس ابر مولکول‌ها (مانند تشکیل کمپلکس کالکسی[٥]آرن و C70) و یا جهت انتقال گونه‌های واکنش-دهنده غیرقطبی به داخل فاز آبی به عنوان یک معرف مناسب، می‌باشد. از نمونه‌های کاربردی خاص این ترکیبات می‌توان به استفاده در ستون‌های کروماتوگرافی مایع عملکرد بالا (High-performance liquid

http://edu.nano.ir

chromatography, HPLC) وکاربرد جالب توجه این ترکیبات در فن‌آوری نانو به عنوان یک مقاومت منفی برای لیتوگرافی پرتو الکترونی با وضوح بالا، اشاره نمود.

۱-۱-٤- فولرن به عنوان میهمان

تا قبل از سال ۱۹۸۵ میلادی دو نوع آلوتروپ برای کربن وجود داشت .یکی الماس و دیگری گرافیت اما در سال ۱۹۸۵ کشف جالبی توسط گروهی از دانشمندان رخ داد آن هم یافتن شکل های تازه ای از کربن بود به نام فولرن ها (Fullerene).نام آنها از نام معمار معروف، باکمینستر فولر گرفته شده است. وی طراح گنبدهای ژئودزیک بود.از معروفترین فولرن ها C_{60} و C_{70}می باشد. این مولکول‌ها به علت شبیه بودن به توپ فوتبال به آنها Buckyball هم گفته می‌شود. اما فولرن ها فقط محدود به C_{60}و C_{70} نمی باشد (شکل ۵). ساده ترین فولرن C_{20}که ساختمان آن از تعدادی پنج ضلعی تشکیل شده است C_{60}از دوازده پنج ضلعی و بیست شش ضلعی تشکیل شده است. مطالعات اشعه X نشان داده است که پیوند کربن–کربن در C_{60} تلفیقی از C-C و C=Cمی باشد تمام مولکول های این ترکیب کربن می باشد و اغلب به عنوان گونه میهمان می باشند .



شکل ۵- انواع فولرن ها [۱]

۱-۱-۵- کاتیون به عنوان گونه میهمان

به دنبال مدل سازی ترکیبات حیاتی موجود در بدن که قادر به انتقال یون های فلز قلیایی می باشند، سنتز ترکیبات مدل که قادر به انتخاب گری (Selectivity) و انتقال(Transport) نه تنها کاتیون های فلز قلیایی بلکه فلزات بلوک f, d, p, s و کاتیون های غیر فلزی مانند یون آمونیوم آلی مورد توجه قرار گرفت.در ابتدا میزبان مورد استفاده شده برای کاتیون ها شامل اترهای تاجی می باشد.

اترهای تاجی ساده ترین لیگاند حلقوی می باشند که به عنوان میزبان توانایی اتصال به کاتیون ها و مولکول های خنثی را دارد .

۱-۱-٦- آنیون ها به عنوان میهمان

این بخش از شیمی ابرمولکول با توجه ویژگی‌های مناسب آنیون‌ها که در زیر به آن اشاره شده است کاربرد بهتر و متنوع‌تری دارند :آنیون ها دارای شکل هندسی گوناگونی می باشند.

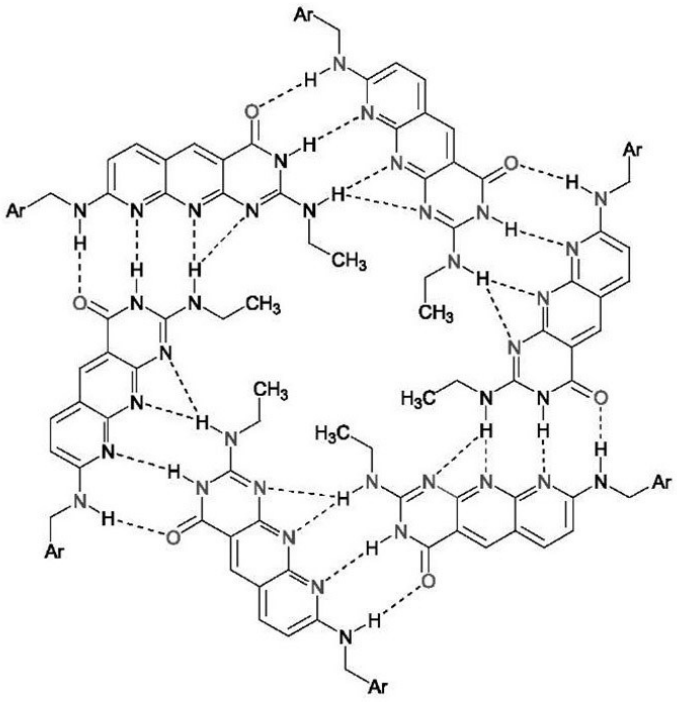
اندازه گونه‌های آنیونی نسبتاً بزرگ می باشند و نیاز به گیرنده هایی با اندازه بزرگتری نسبت به کاتیون ها خواهند داشت.

با توجه اینکه آنیون ها معمولاً از نظر کوئوردیناسیون اشباع هستند بنابراین توسط نیروهای ضعیفی مثل پیوند هیدروژنی و برهمکنش های واندروالسی به خوبی به گونه میزبان متصل می گردند [۱]

۱-۲- خودآرایی مولکولی

فرایندی خودبخودی است که در آن گونه‌ها برروی یکدیگر مجتمع شده و سیستم های منظمی ایجاد می کنند. به عبارت دیگر خودآرایی مولکولی فرایندی است که در آن مولکول ها بدون اعمال شرایط خاص و مدیریت بیرونی (به غیر از یک محیط مناسب) از طریق برهمکنش های غیر کوالانسی به یکدیگر متصل می شوند. این فرایند باعث ایجاد مولکول های بزرگتر خواهد شد که از نمونه‌های آن می توان به تشکیل میسل(Micelle) ، غشا (Membrane) و یا بلورهای مایع (Liquid Crystals) اشاره نمود. در شکل ٦ نمونه از اتصال مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی نشان داده شده

http://edu.nano.ir



شکل ٦– نمونه از خود آرایی مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی [١]

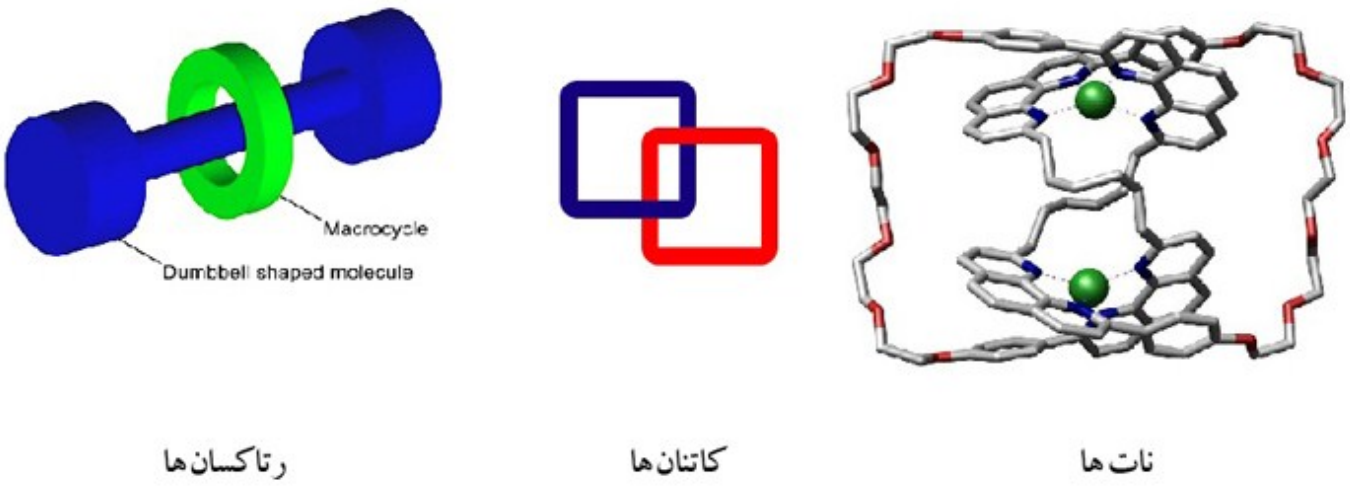
است. عموما فرایند خودآرایی مولکولی برگشت پذیر است و با تغییر شرایط مانندpH ، قطبیت حلال و .. انجام می‌گیرد. [١]

١-٣- مکانیک مهندسی قفل مولکولی

قفل شدن مولکولی که در آن دو یا چند مولکول از طریق برهم کنش غیرشیمیایی به یکدیگر متصل شده و قفل می شوند، اطلاق می‌شود. این برهمکنش در طراحی و ساخت ماشین های مولکولی و ظرف‌های الکترونی مولکولی استفاده می‌گردد [٢]ابرمولکول‌های مانند کاتنان‌ها، رتاکسان‌ها و نات‌ها اشاره نمود . در به طور مختصر معرفی شده‌اند.

کاتنانها (Catenanes) متشکل از دو یا چند درشت‌حلقه (Macrocyle)قفل شده در هم می باشند. که دو حلقه بدون شکستن پیوند کوالانسی قادر به جداشدن نیستند (شکل ٧).

رتاکسان (Rotaxane) درشت مولکول حلقوی می باشد که فرم کلی این دسته از مولکول‌ها به صورت یک محور دمبلی شکل می‌باشد که به دور آن یک یا چند حلقه قرار گرفته اند. به گونه ای که از یک طرف امکان چرخش حلقه به دور محور وجود دارد و از طرف دیگر در صورتی که بیش از یک موقعیت بر همکنش بین حلقه و محور وجود داشته



شکل ٧– انواع قفل های مولکولی [٢]

http://edu.nano.ir

باشد، این حلقه می تواند بین این جایگاه‌ها حرکت رفت و برگشتی انجام دهد. که البته این قابلیت رتاکسان‌ها، توسط پارامتر هایی نظیر حلال، دما گونه های یونی موجود در محیط تغیرات pH و... قابل کنترل می باشد (شکل ۷).

گونه آخر این ترکیبات نات ها (knots) یا حلقه پیچ خورده با مورفولوژی منحصر به فرد هستند که در شکل ۷ نمایش داده شده است.

۱-٤- ماهیت برهمکنش های موجود در ترکیبات ابرمولکول

برهمکنش یون-یون

برهمکنش یون-دوقطبی(Ion-Dipole)

برهمکنش دوقطبی-دوقطبی

پیوند هیدروژنی

برهمکنش-π کاتیون

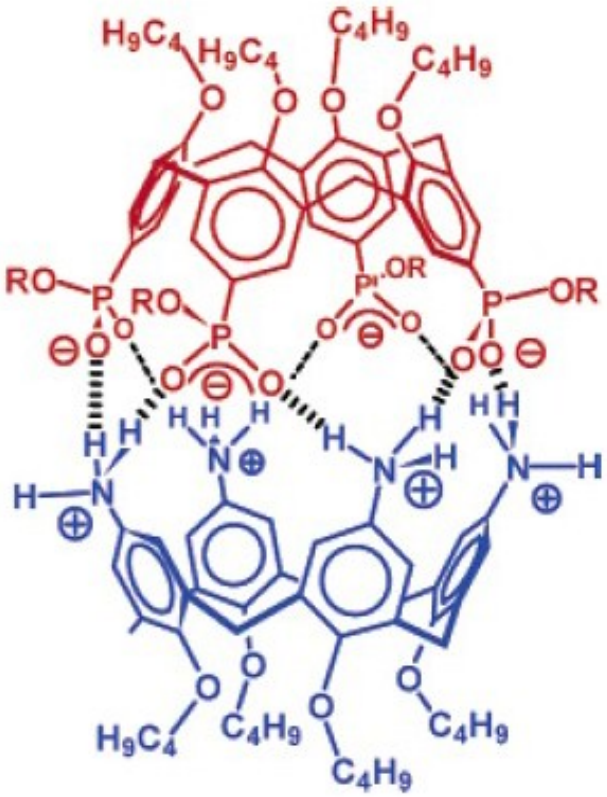
برهمکنش π-π

نیروهای واندروالس

برهمکنش آبگریز

۱-٤-۱- برهمکنش یون-یون

پیوند یونی (الکترواستاتیکی) که بدلیل برهمکنش دو گونه یونی (کاتیونی و آنیونی (ایجاد شده است، از نظر قدرت و استحکام با پیوند کوالانسی قابل قیاس می باشد. نمونه‌ای از این برهمکنش یون-یون در ابر مولکول‌ها در شکل ۸ که در اثر برهمکنش آمونیوم (N^+) و فسفیت (PO_3^-) تشکیل شده را نمایش می‌دهد.



شکل ۸- برهمکنش یونی [۱]

۱-٤-۲- برهمکنش یون-دوقطبی

برهمکنش یک یون مثل +Na با یک مولکول قطبی مانند آب نمونه ای از این برهمکنش هاست .این نوع پیوند هم در حالت جامد و هم در محلول قابل مشاهده است. یک نمونه دیگر برهمکنش کاتیون فلزات قلیایی با ترکیبات حلقوی (اترهای تاجی) می باشد که در آن اتم های اکسیژن موجود در اتر همانند مولکول های قطبی آب با کاتیون های فلزات قلیایی برهمکنش می نماید.

۱-٤-۳- برهمکنش دوقطبی-دوقطبی

جهت گیری یک مولکول دو قطبی در کنار یک مولکول دارای ممان دوقطبی می تواند منجر به این نوع برهم کنش گردد. ترکیبات کربونیل دار (CO) به خوبی این نوع رفتار را در حالت جامد نشان می دهد.

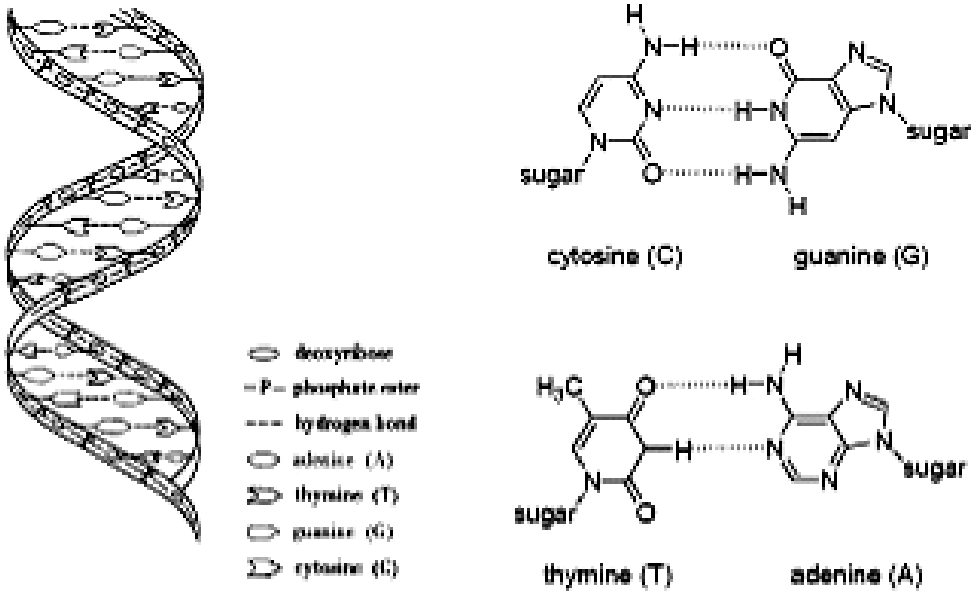
۱-٤-٤- پیوند هیدروژنی

پیوند هیدروژنی را می توان به عنوان نوع خاصی از برهمکنش دوقطبی-دوقطبی در نظر گرفت که در آن هیدروژن متصل شده به یک اتم الکترونگاتیو مانند O یا N با مولکول دارای ممان دوقطبی برهمکنش نماید. این نوع پیوند به دلیل قدرت زیاد و جهت گیری نسبتاً بالای آن در شیمی ابرمولکول از اهمیت زیادی برخوردار می باشد که به نقش پیوند هیدروژنی در شکل کلی بسیاری از پروتئین ها از جمله DNAاشاره نمود (شکل ۹).

۱-٤-۵- برهمکنش-π کاتیون و برهمکنش π-π

کاتیون های فلزات واسطه مانند Fe^{+2} و Pt^{+2} کمپلکس های شناخته شده ای با هیدروکربن های آروماتیک و اولفین ها (Olefin)تشکیل می دهند. پیوند در این کمپلکس ها قوی می باشد که این پیوند بین اوربیتال d فلز که

http://edu.nano.ir



شکل ۹- برهمکنش های هیدروژنی در DNA و[۱]

به صورت جزئی اشغال شده اند و سیستم پای (π) ترکیبات آروماتیک صورت می گیرد (شکل ۱۰).

برهمکنش π-π نوعی برهم کنش ضعیف بین حلقه های آروماتیک است. به طور کلی دو نوع برهمکنش π-π وجود دارد:

۱- رو به رو(Face to face)

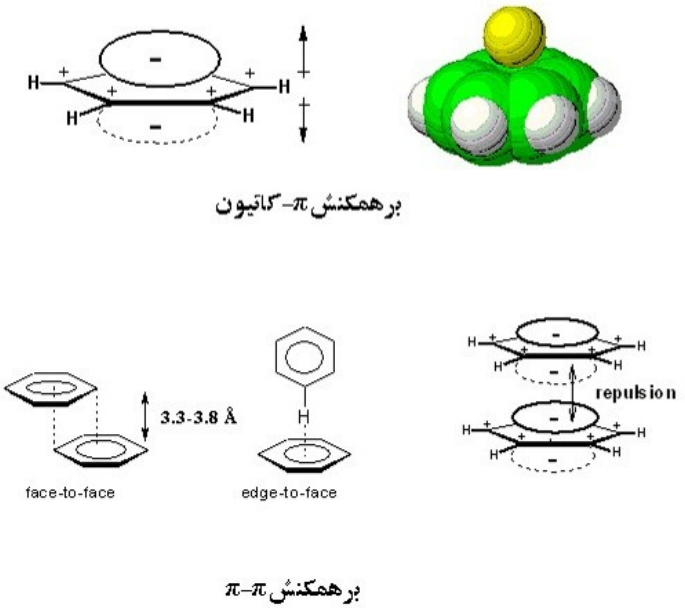
۲- رو به کناره(Edge to face)

۱-٤-٦- نیروهای واندروالس

برهمکنش های واندروالس ناشی از قطبش پذیری (Polarizability)ابرالکترونی یک مولکول توسط هسته مولکول همسایه یک نوع ضعیف از جاذبه الکتروستاتیک به شمار می رود. این نوع برهمکنش ها به صورت غیر جهت دار و بین مولکول های نرم و قطبش پذیر وجود دارد.

۱-٤-۷- برهمکنش آبگریزی(Hydrophobic)

این اثرات به طور واضح در غیر امتزاج بودن روغن در آب مشاهده می گردد. مولکول های آب قویاً جذب یکدیگر شده و این عمل باعث تجمع طبیعی دیگر گونه ها می گردد.



شکل ۱۰- برهمکنش π-کاتیون و برهمکنش π-π و [۱]

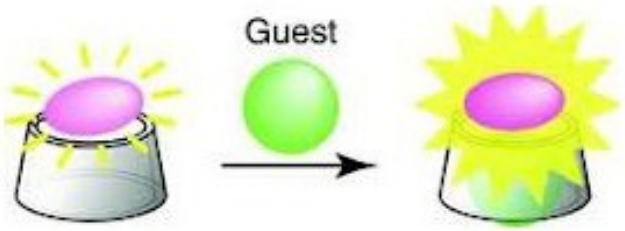
http://edu.nano.ir

۱-۵- کاربردهای ابرمولکول ها

غربال‌های مولکولی مانند زئولیت‌ها، کیلیت ها Chelate و ... شناسایی (Recognition) گونه های خاص آنیونی، کاتیونی و یا ملکول هدف در محلول (حسگرهای شیمیایی) مفهوم و عملکرد اصلی حسگر شیمیایی در شکل ۱۱ نمایش داده شده است. گونه مورد نظر، آنالیت (Analyte) یا میهمان (کاتیون، آنیون و یا مولکول خاص) به بخش پذیرنده حسگر که نقش شناسایی و تشخیص مولکول را دارد متصل می شود. همانطور که در بخش ۱-۱ اشاره شد پذیرنده می تواند اترهای تاجی، سیکلودکسترین و .. باشند .

شناسایی خودآرایی زیستی

در واقع همانند سازی DNA به عنوان خودآرایی زیستی شناخته می‌شود که شناسایی و بررسی توالی DNA از طریق برهمکنش ابرمولکول امکان‌پذیر است .

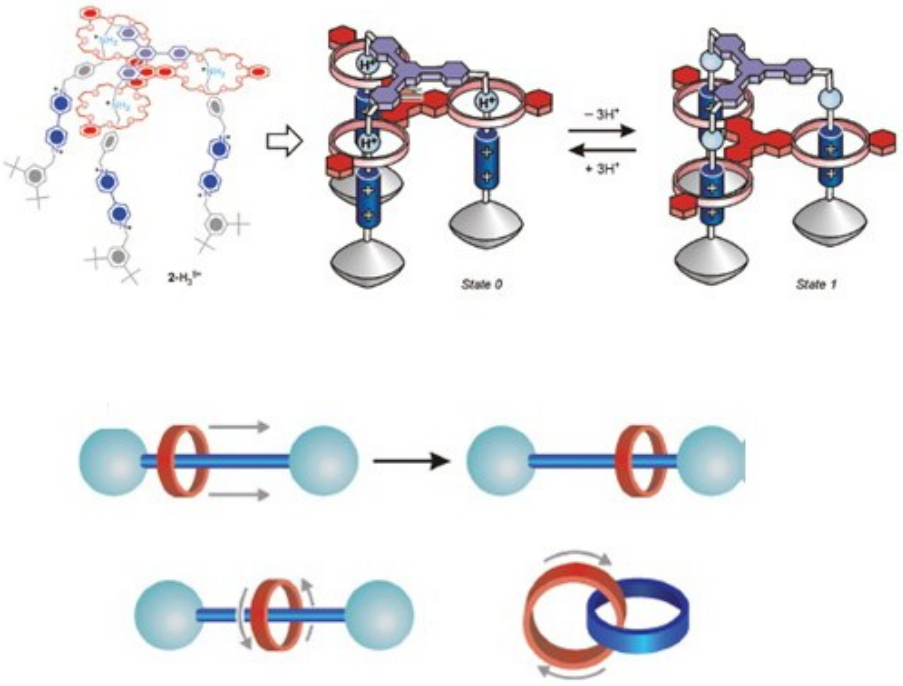


شکل ۱۱- عملکرد حسگر شیمیایی [۲]

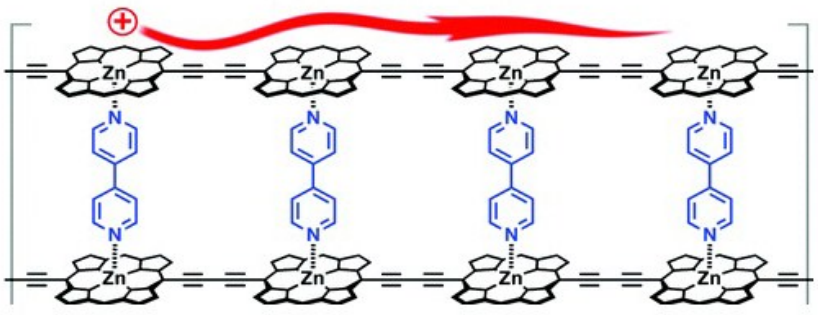
ابزارهای نانو

ماشین های مولکولی (Molecular Machines)

ماشین های مولکولی اجتماعی از تعداد مشخص و مجزا اجزای مولکولی به منظور انجام یک عمل خاص می باشد. ماشین های مولکولی از چندین نوع مولکول و سیستم ها ابر مولکول مانند DNA می توانند ساخته شوند تعداد زیادی ماشین مولکولی توسط شیمی دانان ساخته شده است که



شکل ۱۲- انواع موتورهای طراحی شده با رتاکسان ها و کاتن ها [۳]



شکل ۱۳ - سیم مولکولی [٤]

http://edu.nano.ir

بیشتر برای ساخت آنها از رتاکسان ها و کاتن ها استفاده می شود [۲]

به طور کلی دو نوع ماشین مولکولی وجود دارد:

۱- سوئیچ های مولکولی (Molecular Switches): یک مولکول که به طور برگشت پذیر بین دو حالت یا بیشتر تغییر می کند. این تغییر ساختاری در پاسخ به دما، نور، جریان الکتریکی و pH و .... می باشد. در شکل نمونه از مولکولی که توسط نور این ویژگی را دارد نشان داده شده است.

۲- موتورهای مولکولی (Molecular Motors): مولکول های هستند که قادر به حرکت یا چرخش مولکول طراحی شده توسط انرژی خارجی است (شکل ۱۲)

سیم های مولکولی (Molecular Wire)

سیم های مولکولی (نانوسیم ها) اغلب دارای سیستم π گسترده هستند و این مولکول ها قادر به انتقال انرژی یا الکترون از یک فاصله قابل توجه بین دهنده و پذیرنده می باشند (شکل ۱۳)

دارورسانی (Drug Delivery)

شیمی ابر مولکول برای توسعه درمان های جدید دارویی جهت فهمیدن برهم کنش های سایت های پیوندی دارو با مولکول هدف اهمیت دارند.

نتیجه گیری

شیمی ابرمولکول بر اساس بپوند غیرکوالانسی و برگشت پذیر مانند برهمکنش یون-یون، یون-دوقطبی، دوقطبی-دوقطبی، π-کاتیون، π-π، آبگریزی، نیروهای واندروالسی و پیوند هیدروژنی استوار هستند. کاربردهای مهم این ترکیبات در فن‌آوری‌های زیستی، دارویی، نانوفن‌آوری بسیار قابل توجه می‌باشد. از طرفی تلاش برای طراحی ابرمولکول‌هایی با قابلیت‌های متنوع‌تر که به آن شاره شده است دایره وسیعی از مطالعات امروزی را به خود جلب نموده و منجر به آشکار شدن برخی مجهولات ذهنی دانش انسان شده است.

فهرست

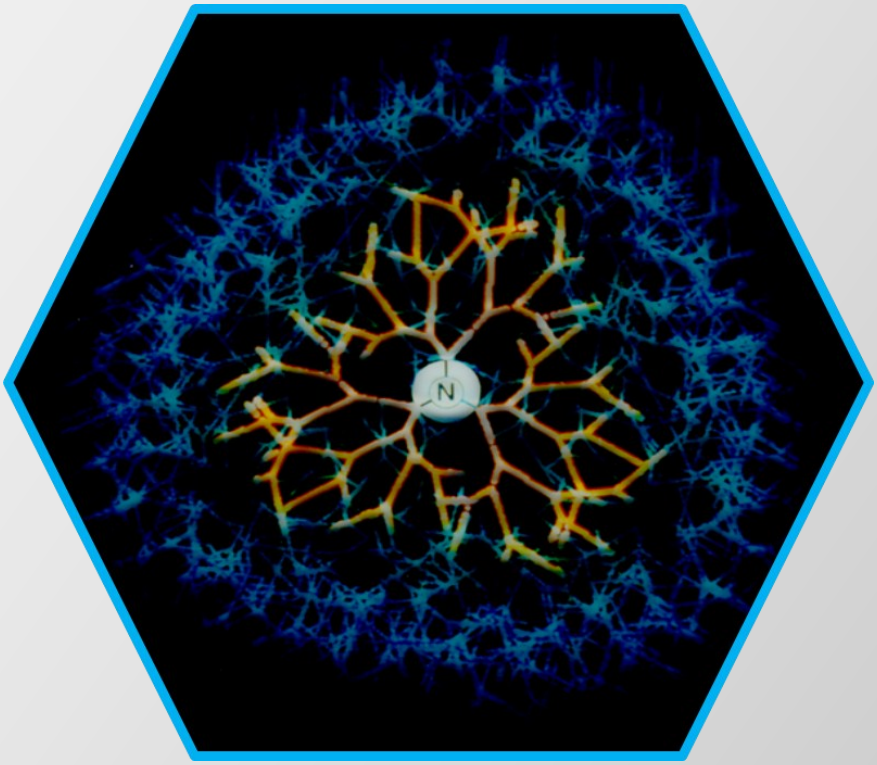
منابع

1. Steed, J, W., A., Atwood, J, L. “Supramolecular Chemistry” John Wiley&Sons (2000).
2. Steed, J, W., Turner, D, R., Wallace, K, J. “Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” John Wiley&Sons (2007).
3. Balzani, V., Credi, A., Venturi, M. “Molecular device and machines” Nanotoday, Vol. 2, pp.18-25, (2007).
4. Grozema, F, C., Houarner-Rassin, C., Prins, P., Siebbeles, L, D, A., Anderson, H, L. “Supramolecular Control of Charge Transport in Molecular Wires” Journal of the American Chemical Society, Vol. 129, pp.13370-13371, (2007).

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۲

فصل دوم

نانو ساختارها

نانوساختارهای آلی

۵ نانوساختارهای آلی

۱ قسمت اول: ظهور و قلمرو درختسان ها ۱۸۱

۲ قسمت دوم: درختسان ها به عنوان عوامل کپسوله کننده و پایدارکننده نانوذرات معدنی ۱۸

۳ قسمت سوم: کاربردهای کاتالیستی کامپوزیتهای درختسان/ نانو ذره ۱۹۷

۵

۱

قسمت اول: ظهور و قلمرو درختسان ها

تلاش برای سنتز میسل های (Micelle) پلیمری متفاوت و پایدار، در اواخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰ منجر به پیدایش پلیمرهایی با قابلیت های سطح آب دوست (Hydrophilic Surface)و یک هسته آبگریز (Hydrophobic Core)گردید. این ترکیبات ابتدا مولکول آبشاری(Cascade Molecule) ، آربورول ها (Arborols) و در نهایت درخت سان ها (Dendrimers) نامیده شدند. در این مسیر تلاش برای سنتز درخت سان های گوناگون و بررسی معماری ملکولی آن ها شکل گرفت. در سال های اخیر با پیشرفت علوم، به ویژه علم نانو از قابلیت کاربردی درخت سان ها در زمینه هایی مانند: انتقال دارو، انتقال ژن، تصویر برداری رزونانس مغناطیسی Magnetic Resonance Imaging و به عنوان کاتالیست، بهره گرفته شده است.

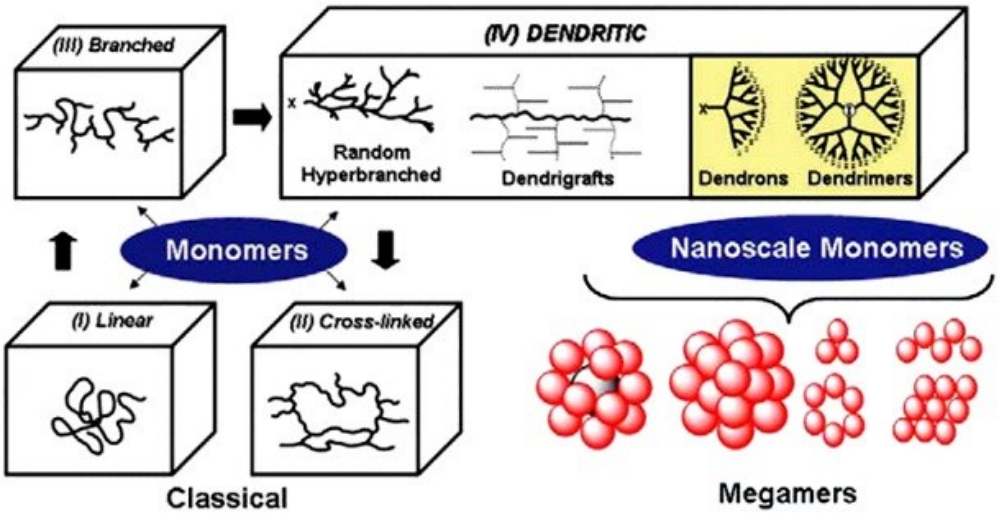
مسلما، نگاه و بررسی این ترکیبات از دریچه علم نانو بر جذابیت آن خواهد افزود.

۱- مقدمه

ساختارهای پلیمری در دهه ی ۱۹۳۰ با معرفی پلیمرهای خطی Linear Polymers توجه دانشمندان را به خود جلب نمود تا اینکه در ادامه، ساختارهای پلیمری با پیوند عرضی (Cross link) در دهه ی ۱۹۴۰ و پلیمرهای شاخه دار (Branched Polymers) در دهه ۱۹۶۰ معرفی گردید. در ادامه ی این روند، در ابتدای دهه ی ۱۹۸۰ با ظهور ساختارهای درخت سان (Dendrimer) مسیری جدید در این زمینه به وجود آمد. ترکیبات درخت سان از دو واژه یونانی Dendron به معنی شبیه درخت و meros به معنی واحد مشتق شده است. این دسته ترکیبات، شامل پنج نوع آرایش مولکولی به بصورت زیر می باشند:

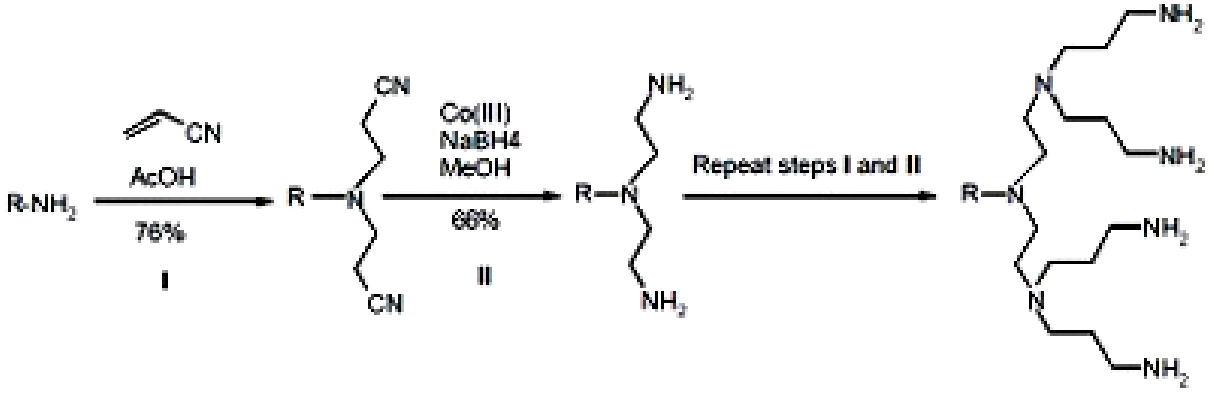
* شاخه شاخه های تصادفی Random Hyperbranch
* دندانه‌های جانبی Dendrigraft
* دندانه Dendron
* درختسان Dendrimer
* مگامر (مولکولهای بزرگ) Megamer

شکل ۱ به خوبی دسته بندی و آرایش مولکولی این ترکیبات را به نمایش گذاشته است .شایان ذکر است که دسته پنجم



شکل ۱- نمایش روند تکاملی و ساختارهای پلیمری

*سیده معصومه قاسمی نژادلیچایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد
*محسن افسری ولایتی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – پژوهشگاه مواد و انرژی
*محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل ۲– روش سنتزی پیشنهاد شده توسط توسط وگتل با استفاده از مالئونیتریل و آمونیاک

یا مگامرها (Megamers) به عنوان یک پلی درخت سان (Polydenrimers)شناخته می شوند که عموما از تجمع درخت سان ها در اطراف یک گونه ی درخت سانی و یا یک نانو ذره تشکیل می شوند .

در این میان Dendrimer ها با داشتن ساختار مولکولی منحصر به فرد بسیار مورد توجه قرار گرفته اند که می توان آن ها را در مواردی مانند: روش های سنتز، بررسی ساختار مولکولی و قابلیت کاربردی آن ها (نظیر: نقش کاتالیستی، انتقال دارو، انتقال ژن و MRI) مورد بررسی قرار داد، که در ادامه به آن پرداخته شده است.

۲– مسیر تکامل درخت سان ها

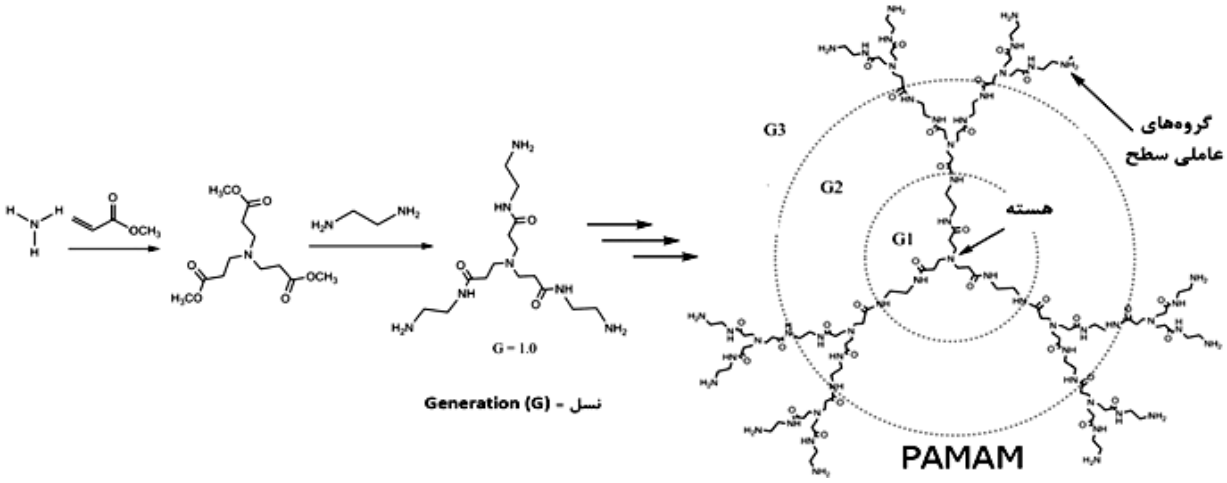
اولین درخت سان توسط وگتل (Voegtle)و همکارنش سنتز و شناسایی شد. او با روش سنتزی آبشار گونه، و استفاده از ترکیب مالئونیتریل به عنوان واحد سازنده موفق به سنتز این ترکیب و گزارش آن گردید. وی، در این روش، ابتدا با انجام یک افزایش مایکل (Michael Addition Reaction) مرحله I در شکل ۲) و درنهایت کاهش (Reduction)گروه های نیتریل به گروه های آمین (مرحله IIدر شکل ۲)، شرایط لازم جهت انجام واکنش بعدی را فراهم نمود و با تکرار این دو مرحله کلیدی در نهایت موفق به سنتز یک درخت سان با گروه های فراوان نیتروژن به نام پلی پروپیل ایمین گردید. دستیابی به این ترکیبات در حالی اتفاق افتاد که او از جمله مشکلاتی مانند بازده کم و از دست رفتن فعالیت کاتالیزوری مواجه بود.

در ادامه تکامل سنتز درخت سان ها در اوایل سال ۱۹۸۰، گروه تحقیقاتی به رهبری Tomaliaکار خود را در سنتز پلیمرهای پرشاخه به نام Arborols یا Dendrimers به عنوان سری کامل Dendrimers منتشر کرد. تومالیا (Tomalia)در این مقاله، با پیروی از روشی مشابه با روش وگتل Voegtle مسیر مناسب و بهتری را برای پلیمرسازی گام به گام، که توانایی سنتز پلیمرهای پر شاخه و بازده بالا را پیشنهاد می کرد، ارائه نمود. در این روش آن ها از آمونیاک به عنوان هسته مرکزی و از متیل آکریلات Methylacrylateو اتیلن دی آمین Ethylenediamine به عنوان واکنش دهنده جهت افزایش مایکل استفاده نمودند که در نهایت موفق به سنتز درخت سان پلی آمیدوآمین Poly(amido amine) (PAMAM) dendrimerگردیدند.

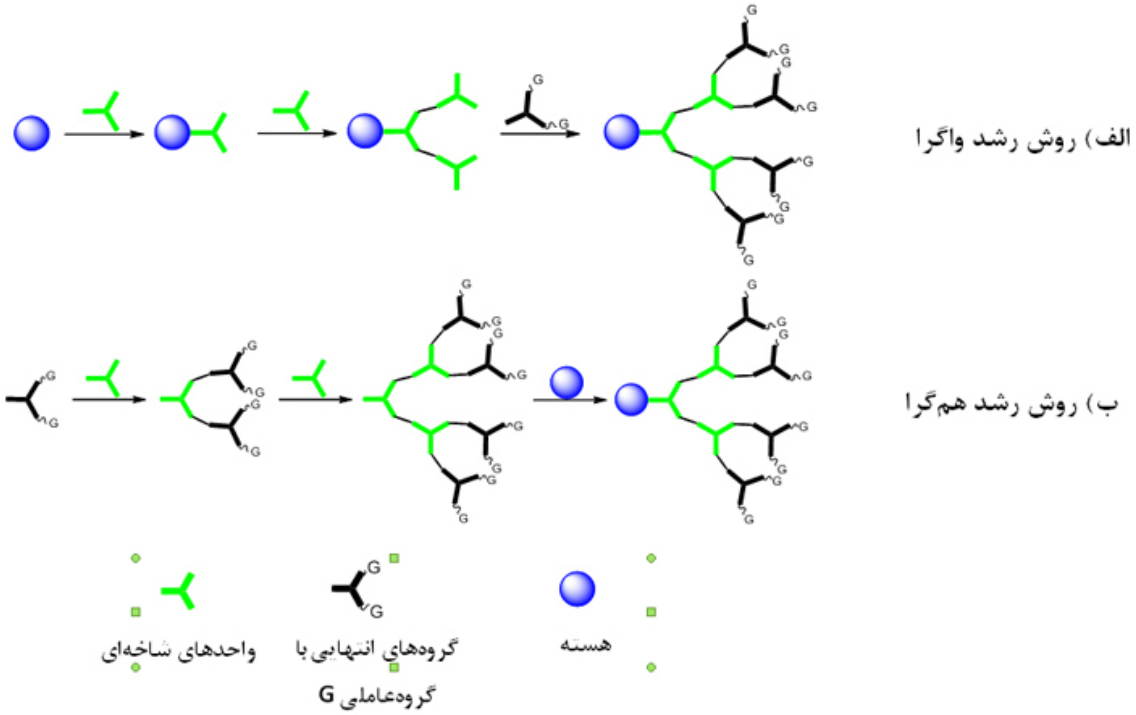
این واکنش در تصویر زیر به به نمایش گذاشته شده است. (شکل ۳)

این مسیر سنتزی، که روش رشد واگرا Divergent Growth Method نامیده می شود، در بیان ساده تر از یک به بخش به عنوان هسته(Core) با داشتن گروه های عاملی فعال (مانندNH ، SHو OH) در مرکز واکنش و واحد های سازنده درخت سان که شامل واحدهای واکنش دهنده (مانند متیل آکریلات) و گروه های ایجاد کننده پیوند (linker) ما بین دو نسل متوالی درخت سان (مانند اتیلن

http://edu.nano.ir



شکل ۳– سنتز درخت سان PAMAMتوسط تومالیا



شکل ٤– الف) رشد واگرا (Divergent Growth Method)، ب)رشد هم گرا (Convergent Growth Method)

دی آمین) سنتز می گردد. (شکل ٤– الف)

از مزیت های مسیر واگرا می توان به موارد زیر اشاره کرد:

الف) سنتز سریع

ب) اصلاح و تغییر در گروه های سطح

ج) سنتز درخت سان هایی با وزن مولکولی بالا

و در مقابل می توان به مشکلاتی از جمله:

الف) احتمال انجام شدن برخی واکنش های هم زمانی (simultaneous reactions)

ب) تشکیل برخی مولکول ها با وزن مولکولی کم

ج) عدم تنوع در گروه های لایه های بیرونی (یکسان بودن گروه های عاملی بر روی سطح یا پوسته درخت سان)

در ادامه توسعه و بهبود سنتز ترکیبات درخت سان، دانشمندان را بر آن داشت تا مشکلات روش واگرا از جمله عدم تنوع بر روی سطح را تا حدودی مرتفع سازند. در همین راستا در سال ۱۹۹۰، Hawkerو همکارنش، روش دیگری را تحت عنوان روش رشد هم گرا (Convergent Growth Method)ارائه نمودند.(شکل ٤– ب) در این روش، آن ها درخت سان را به گونه ای در نظر گرفتند که گویی، هر درخت سان از اجتماع گوه هایی تشکیل شده است و ابتدا گوه ها با روش پلیمریزسازی تهیه

http://edu.nano.ir

شدند و در مرحله آخر بر روی یک هسته قرار گرفت .

از ویژگی و مزیت های این روش می توان به موارد زیر اشاره نمود:

الف) سنتز درخت سان با گروه های متنوع

ب) کاهش واکنش های همزمانی

با این وجود این روش نیز با مشکلات زیر مواجه بود:

الف) تعدد بالای مراحل جهت سنتز اینگونه ترکیبات

ب) بازده پایین در سنتز درخت سان های بزرگ

ج) متوسط وزنی پایین درخت سان های سنتز شده

درخت سان های متفاوتی بر اساس این دو روش سنتز گزارش شده و مورد بررسی قرار گرفته اند که می توان به درخت سان های پلی اتری و یا پلی آمید ایمید Poly (Amide-Imide) (PAI)اشاره کرد. اما وجه مشترک این ترکیبات، معماری و ویژگی ساختاری مولکولی آن هاست که در زیر به آن اشاره شده است.

۳- بررسی معماری ملکولی درخت سان ها:

به طور کلی، بررسی ساختار درخت سان ها از دو جنبه قابل بررسی می باشد. در نگاه اول، مسلما معرفی اعضای تشکیل دهنده ساختار و شکل گیری این دسته از ترکیب پلیمری ضروری به نظر می رسد. از طرف دیگر، ویژگی ساختار و معماری آن که یقینا منجر به ایجاد شرایط منحصر به فرد خواهد شد، بطور خلاصه ارائه شده است. هر درخت سان ها از نظر ساختاری متشکل از یک هسته چند عاملی مرکزی Core، واحدهای منشعب شده به عنوان شاخه Branch تشکیل دهنده قسمت درونی درخت سان و تعدادی گروه های عاملی سطحی Surface Functional Groups می باشند. شاخه های پلیمری به نسلهای Generationمتعددی تقسیم می شوند. G2,G1,G0,...

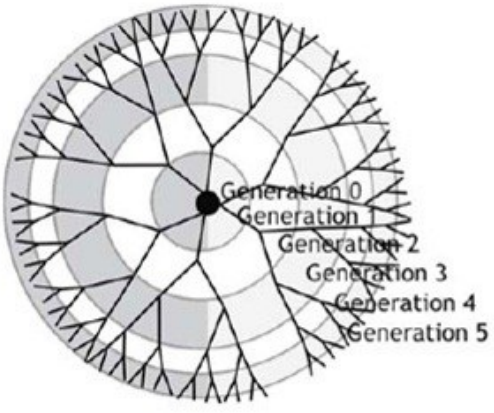
بررسی عمیق تر درخت سان بیان گر وجود حفرات یا فضاهای خالی Cavity در ساختار کروی آن ها می باشد، که می تواند نقش مهمی در کاربرد درخت سان ها ایفا نماید، که در بخش ٤ به آن اشاره شده است.

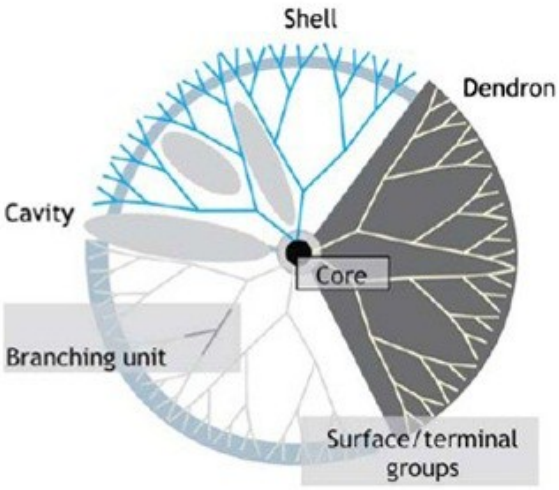
۳-۱ - هسته درختسان

هسته‌های آغاز کننده حداقل دو مرکز یا اتم فعال برای شروع واکنش‌های تشکیل شاخه دارد. برای نمونه هسته‌های آغاز کننده شامل اتم‌های چند بنیانی مانند سیلیکون (Si) شکل ٦ یا مولکول‌های دارای گروه های عاملی فعال NH,SH,OHو.. هم چون دی‌آمین‌ها، تیول‌ها، حلقه های فنیل عامل دار است .فولرن‌ها نیز به عنوان هسته درختسان استفاده شده است. با این وجود انتخاب هسته آغاز کننده به محیط و کاربرد مطلوب آن بستگی دارد.

۳-۲- قسمت درونی درختسان

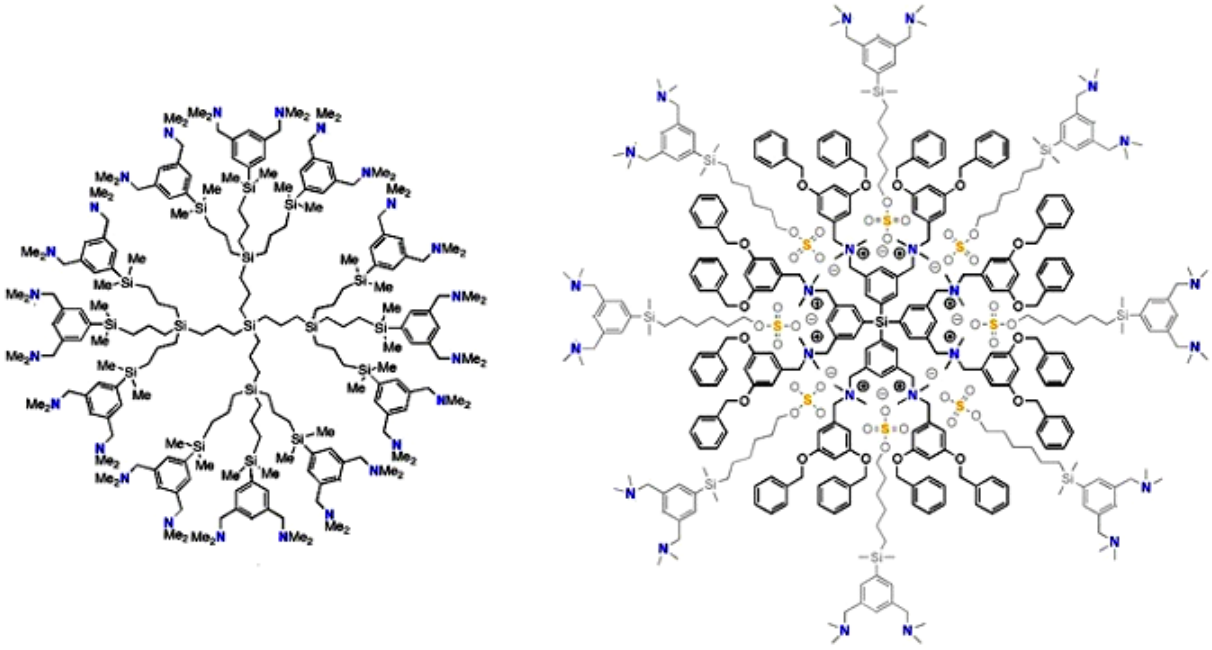
لایه‌ی داخلی توسط تکرار یک الگوی ساختاری توصیف می‌شود. سر شاخه‌ی حاضر در قسمت درونی نمایش دهنده‌ی نسل‌های متفاوت درخت‌سان هستند. واحدهای تکرار شونده می‌توانند قطبی یا غیرقطبی, انعطاف‌پذیر و یا





شکل ۵- ویژگی های عمومی ساختار فیزیکی درخت سان ها

http://edu.nano.ir



شکل ٦- درخت سان با هسته چند بنیادی سیلیکونیSi

سخت، بسته به نوع خواص تشکیل دهنده باشند .

به دلیل اینکه رشد درختسان‌ها با افزایش گروه‌های انتهایی همراه می باشد، بیشتر درختسان‌ها تمایل به برگزیدن شکل کروی خواهند داشت و بعد از یک تعداد نسل معین، سطح شاخه‌ها درهم فشرده می‌شود و از آن پس رشد بیشتر درختسان‌ها کاهش پیدا می‌کند. هر گونه از درختسان ها در نسل متفاوتی درهم رفتگی شاخه‌ها را تجربه می‌کند که به چندگانگی هسته‌ی آغازین، چندگانگی واحدهای شاخه شونده و به‌علاوه به طول واحدهای تکرار شونده وابسته می‌باشد.

٤-٣- پوسته (قسمت بیرونی) درختسان

قسمت بیرونی درختسان‌ها اغلب شامل تعداد زیادی از گروه‌های فعال مانند:نیتروژن، اکسیژن و اتم هایی با زوج الکترون آزد و یا گروه های عاملی اسیدی (CO_2H، SO_3H و...) است. گونه‌های فعال در قسمت بیرونی درختسان به مراکز مجاور اجازه می دهند که در طی واکنش کاتالیزوری هم کاری نمایند .

٤- کاربرد درخت سان ها

٤- ١ - نانوفناوری و درخت سان ها

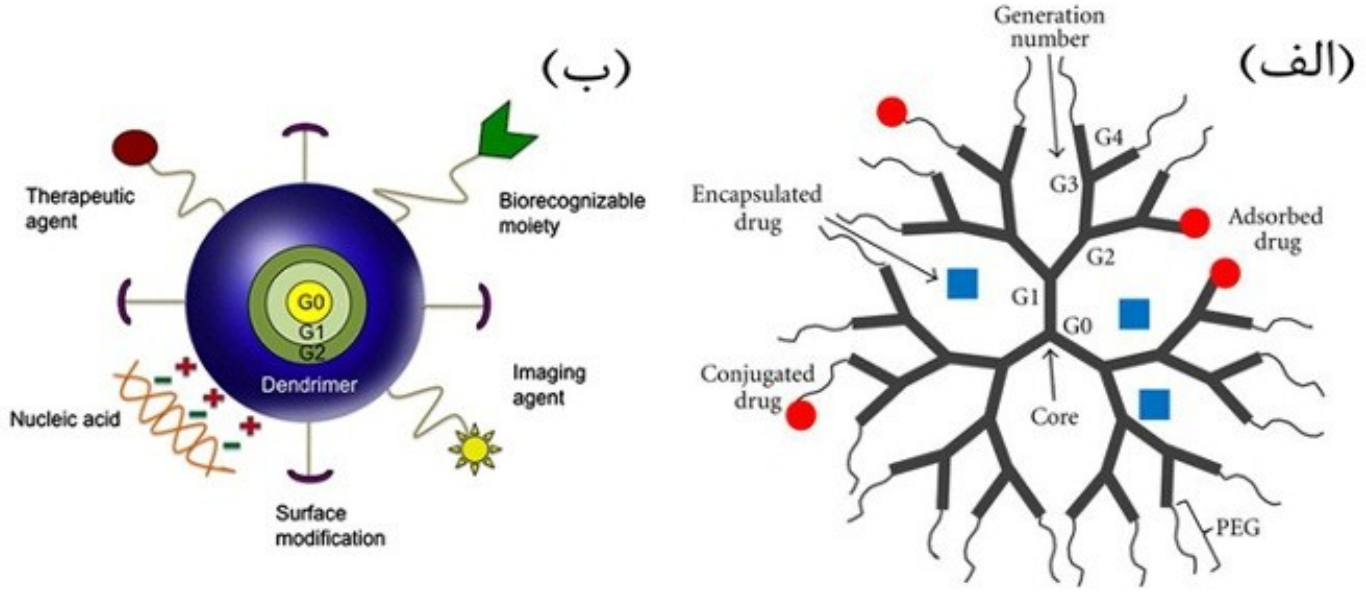
در مفهوم دنیای نانو فناوری و محیط های آبی(Aqueous) که اهمیت زیادی در زندگی موجودات زنده به خصوص انسان خواهد داشت، درخت سان ها نقش مهمی را ایفا می کنند. به طوری که در مقایسه با نمونه های مشابه مانند فولرن ها، به دلیل دارا بودن گروه های عاملی زیاد و متنوع توانمندی بیشتری از خود به نمایش گذاشته اند. همچنین در موضوعاتی مانند انتقال دارو، انتقال ژن و تصویر برداری رزونانس مغناطیسی بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند که در ادامه به آن اشاره شده است.

٤-١-١- نقش درخت سان در انتقال دارو

ترکیبات آلی برای درمان و بهبود یک بیماری عموماً استفاده می شوند. در این میان محققین برای درمان بیماری های خاص با چالش هایی مانند: مقدار دارو مصرفی، عدم حلالیت مناسب ترکیب آلی، تقطه اثر مناسب و... روبرو هستند. جهت رفع این مشکلات استفاده از حمل کننده های دارو Drug Carriers پیشنهاد شده و درخت-سان ها با شرایط ساختمانی شرایط لازم را برای ما فراهم می کند .

درخت سان ها با داشتن گروه های عاملی آب دوست حلالیت مناسبی در آب خواهند داشت و داروها می توانند از طریق : پیوند کوالانسی و یا پیوند الکترواستاتیک و جذب سطحی در فضاهای داخلی کپسول ها

http://edu.nano.ir



شکل۷– الف) نمایش اتصال دارو به درخت سان ها: قرار گرفتن دارو درون کپسول ها (Encapsulated drug)، جذب سطحی دارو (Adsorbed drug)و داروی متصل شده (Conjugated drug)؛ ب) نمایش کاربردهای زیستی و اهمیت درخت سان ها: اتصال اسید نوکئیک ها، عوامل درمانی (مانند داروها)، گونه های زیستی و عامل تصویری جهت انجام MRIمانند Ga، Mn

(Encapsulation)و یا بر روی سطح (Adsorption)آن ها متصل شوند و به عنوان انتقال دهنده دارو مورد استفاده قرار گیرند.کنترل مقدار داروی قرار گرفته بر روی درخت سان ها نیز نکته مهمی است که در این زمینه مورد مطالعه قرار گرفته است.(شکل ۷)

٤-١-٢- نقش درخت سان در انتقال ژن یا ژن درمانی

محافظت، انتقال و وارد نمودن ژن مورد نظر به داخل سلول جهت ژن درمانی از مشکلات پیش روی دسترسی به داخل سلول می باشد. درخت سان ها با داشتن ساختارهای مناسب جهت محافظت در انتقال ژن، اتصال به گیرنده های سلول و ورود به سلول نقش خوبی ایفا می کنند. همچنین اندازه و حجم مورد نظر آن ها جهت عبور از کانال های سلولی بسیار حایز اهمیت است. در شکل زیر شباهت نسل های مختلف درخت سان PAMAMو پروتیین ها مختلف نشان داده شده است. استفاده از درخت سان PAMAM در ابتدا توسط Szokaو Bakerجهت انتقال ژن مورد بررسی قرار گرفت .به دلیل ویژگی کاربرد درخت سان ها جهت انتقال ژن و ژن درمانی، صنعت تجاری سازی آن ها مورد استقبال قرار گرفته است. (شکل ۸)

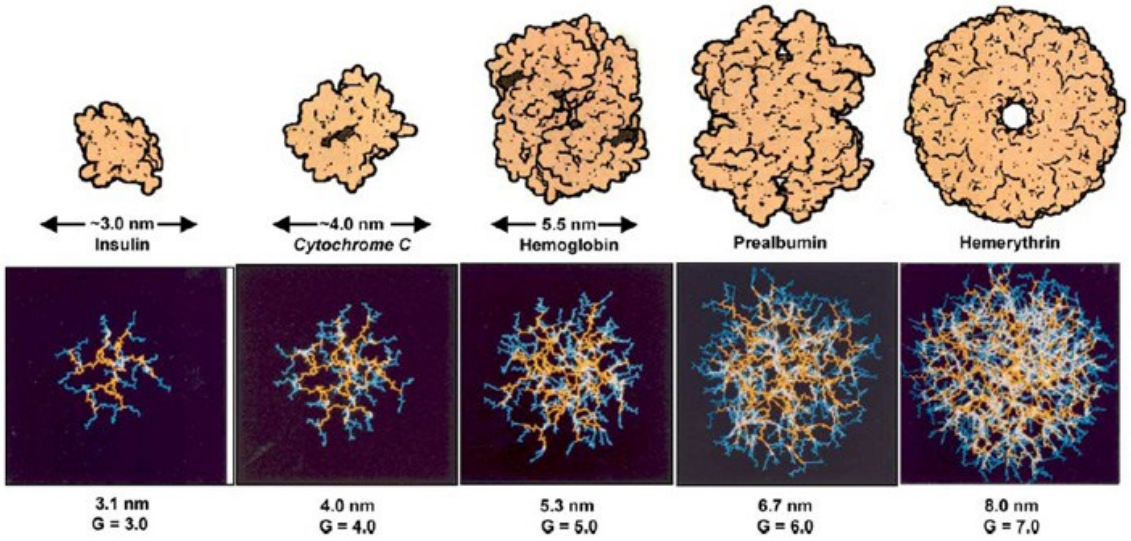
٤-١-٣- نقش درخت سان ها درMRI

تصویر برداری مغناطیسی (MRI) بر اساس نقشه برداری مغناطیسی از چگالی پروتون ها در یک بافت بر اساس روزنانس مغناطیسی هسته (NMR) انجام می شود. جهت گیری پروتون(۱) H نوکلئیک ها با استفاده از پالس رادیویی خارجی بر روی بافت مورد نظر اعمال می شود. تغییر در زمان آسایش (Relaxation Time) یا زمان تغییر جهت گیری پروتون ها بر روی شفافیت تصویر در MRI اثر خواهد گذاشت. شفافیت تصویر با استفاده از کمپلکس های یونی فلز مانند : گادمیم(Gd) ، منگنز (Mn) و اکسیدهای مغناطیسی (مانند Fe_3O_4 که به بافت تزریق شده و یا دریافت وجود دارند، بهبود پیدا می‌کند. درخت سان ها با توجه به ویژگی ساختاری و داشتن نانوکپسول‌ها، شرایط قرار گرفتن این کمپلکس ها را درون و یا بر روی گروه های سطحی فراهم می کنند و با وجود ساختار فیزیکی مشکلات احتمالی استفاده از آن ها را در این روش کاهش می دهند.

٤-١-٤- فعالیت کاتالیستی

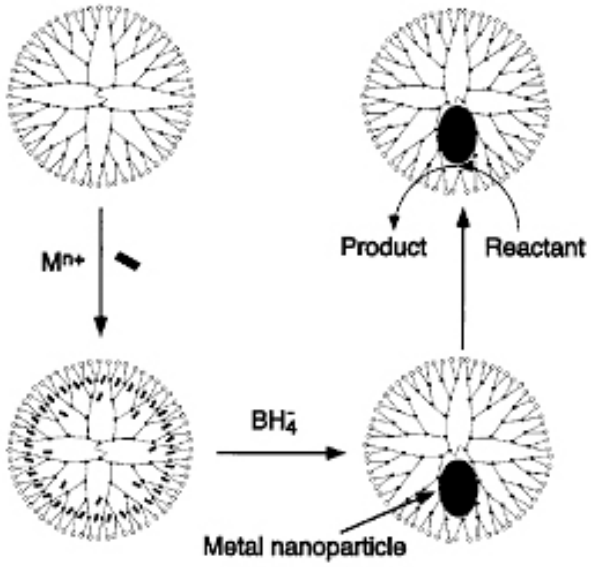
سازگاری درخت سان ها با شیمی سبز Green Chemistry

http://edu.nano.ir



شکل۸- مقایسه اندازه نسل های درخت سان PAMAMبا پروتئین ها

و عمل کرد مناسب آن ها به عنوان میزبان جهت قرار گرفتن یون های فلزی و یا سنتز نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیست در خور توجه می باشد (شکل ۹). پالادیم(Pd) ، پلاتین(Pt) ، مس (Cu) روتنیوم (Ru) و طلا (Au) از نمونه های فلزی ارزشمندی می باشند که در کپسول (فضای داخلی) و یا بر روی سطح درخت سان ها قرار داده می شوند. از ویژگی چنین کاتالیست هایی می توان به بازده بالا، زمان کوتاه انجام واکنش، بازیابی (Recovery) خوب و مقدار بسیار کم فلز بخصوص فلزات ارزشمند (Precious Metals)، جهت انجام واکنش اشاره نمود.



شکل ۹- قرار گرفتن یون های فلزی (M+n) درون درخت سان ها و سنتز نانوذرات جهت انجام کارهای کاتالیستی

۵- نتیجه گیری

امروزه گسترش علوم مختلف از جمله شیمی و زیست شناسی، طراحی و سنتز درخت سان هایی را برای اهداف زیست شناسی و صنعتی با قابلیت های متنوع، امکانپذیر ساخته است. این قابلیت ها با انتخاب هسته، واحدهای منشعب و مخصوصاً گروه های عاملی سطحی متصل به آن ها، صورت می پذیرد. این ترکیبات در انتقال هدفمند و برنامه ریزی شده ی داروها، درمان های ژنتیکی، تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (MRI) و کاتالیزوری زمینه های ارزشمندی را فراهم می سازند.

فهرست

منابع

1-Donald A. Tomalia, "Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry", Prog. Polym. Sci. Vol. 30, 294–324, (2005).

۵

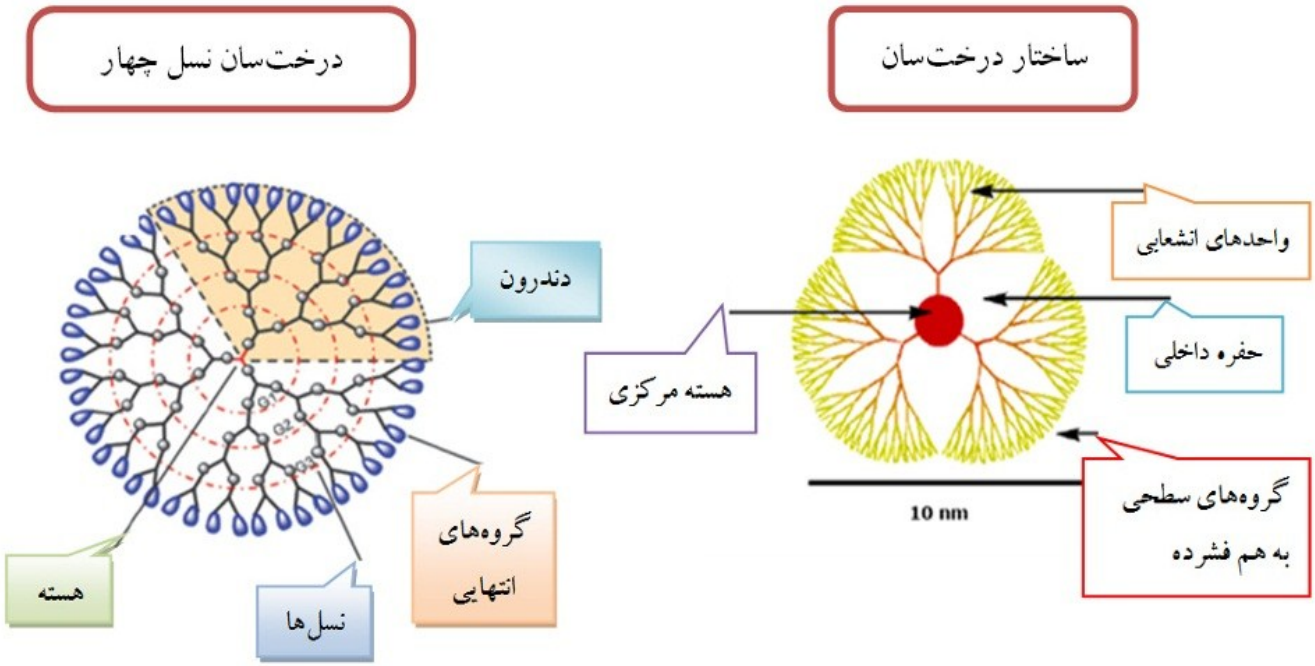
۲

قسمت دوم: درختسان ها به عنوان عوامل کپسوله کننده و پایدارکننده نانوذرات معدنی

علم پلیمر در دو قرن اخیر توسعه چشمگیری یافته است و معماری بزرگ مولکول ها (Macromolecules) در ابعاد نانو رشد فزاینده ای داشته است. درختسان ها به عنوان نسل چهارم پلیمرها، به دلیل ساختار متقارن، شاخه دار و قابل کنترل خود در دنیای فن آوری نانو جایگاه خاصی دارند و زمینه های تحقیقاتی گوناگونی را در بسیاری از علوم فراهم کرده اند. امروزه مهندسی مولکولی بر روی این پلیمرها انجام می گیرد تا کاربرد گسترده آنها در پزشکی، داروسازی، زیست شناسی، فیزیک و شیمی نشان داده شود. در این راستا، در دهه گذشته استفاده از درختسان‌ها به منظور کپسوله نمودن وپایدارسازی نانوذرات معدنی (نانوکامپوزیت های درختسان/نانوذرات معدنی)، به دلیل خواص بی نظیرشان از جمله خواص کاتالیستی، نوری، مغناطیسی، بیوپزشکی، الکتریکی و... توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. برای تشکیل نانوکامپوزیت درختسان/ نانوذره به طور کلی از سه روش استفاده می شود که در این مقاله به روش های سنتز این نانوکامپوزیت ها اشاره شده است.

۱- مقدمه—درختسان ها، ابر مولکول های منحصر به فرد

درختسان ها نسل جدیدی از پلیمرها محسوب می شوند که خواص منحصر بفردی دارند. در اواخر دهه ۱۹۷۰ توسط وگتل و همکارانش معرفی شدند و تحقیقات در مورد آنها توسط تومالیا و فرچت ادامه یافت. درختسان ها دارای تقارن بالا، شکل سه بعدی بوده و همچنین تک‌پخش (Monodisperse)می باشند. درختسان های متقارن دارای سه ناحیه مجزا می باشند: هسته مرکزی عامل دار(Core) ، لایه های متقارن شعاعی که از واحد های تکرار شونده



شکل ۱- ساختار عمومی یک درختسان[۱]

* مینا امینی فیل آبادی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

http://edu.nano.ir

جدول۱– مثال هایی از سنتز درختسان ها.

روش سنتز	واگرا	درختسان‌های پلی آمیدوآمین((poly(amidoamine) ,(PAMAM))
		پلی پروپیلن ایمین ((poly(propyleneimine),(PPI))
		درختسان‌های سنتز شده بر اساس فسفر
		مولکول های کروی (arborol)
	همگرا	درختسان‌های پلی آریل اتر
		پلی آریل آلکین
		پلی فنیلن
		پلی آلکیل استر

تشکیل شده اند و گروه هایی که در انتها قرار دارند[۱] (شکل۱)

از تکرار شاخه ها، لایه ها اضافه می شود که نسل متوالی درختسان را بوجود می آورد. اولین نسل به G0 معروف است و با افزایش هر لایه یک نسل جدید شکل می گیرد.سنتزدرختسان ازطریق دو روش اصلی انجام می شود: روش همگرا (Convergent)و روش واگرا . (Divergent) در برخی موارد نیز از ادغام هر دو روش برای سنتز یک درختسان استفاده می شود[۲] (شکل۲).تعدادی از درختسان هایی که براین اساس سنتز شده و در مقیاس تجاری هستند در جدول (۱) آمده است.

آینده روشنی که برای درختسان ها متصور است به دلیل کنترل قابل ملاحظه ای است که می‌توان روی برخی خواص آنها در حین سنتز انجام داد. کنترل روی برخی ویژگی‌ها مانند اندازه، شکل، چگالی و گروه های عاملی سطحی منجر به بکارگیری درختسان ها در بسیاری از زمینه های مختلف نظیر پزشکی، سامانه‌های دارورسانی، مهندسی ژنتیک، حسگرها، کشاورزی، تولید فیلم های نازک، علوم شیمی، مهندسی، نساجی، کاتالیست ها و...می‌گردد. در حال حاضر مهندسی مولکولی بر روی این گروههای عاملی انجام می‌شود تا با در نظر گرفتن کاربرد آن‌ها دارای ویژگی های مناسب گردند.

دو راه برای عامل دارکردن سطوح داخلی و بیرونی درختسان وجود دارد که عبارتند از:

الف) اتصال گروه های عاملی مناسب قبل از آغاز شدن سنتز (Premodification)

ب) ایجاد گروه های عاملی بعد از کامل شدن واکنش (Postmodification)

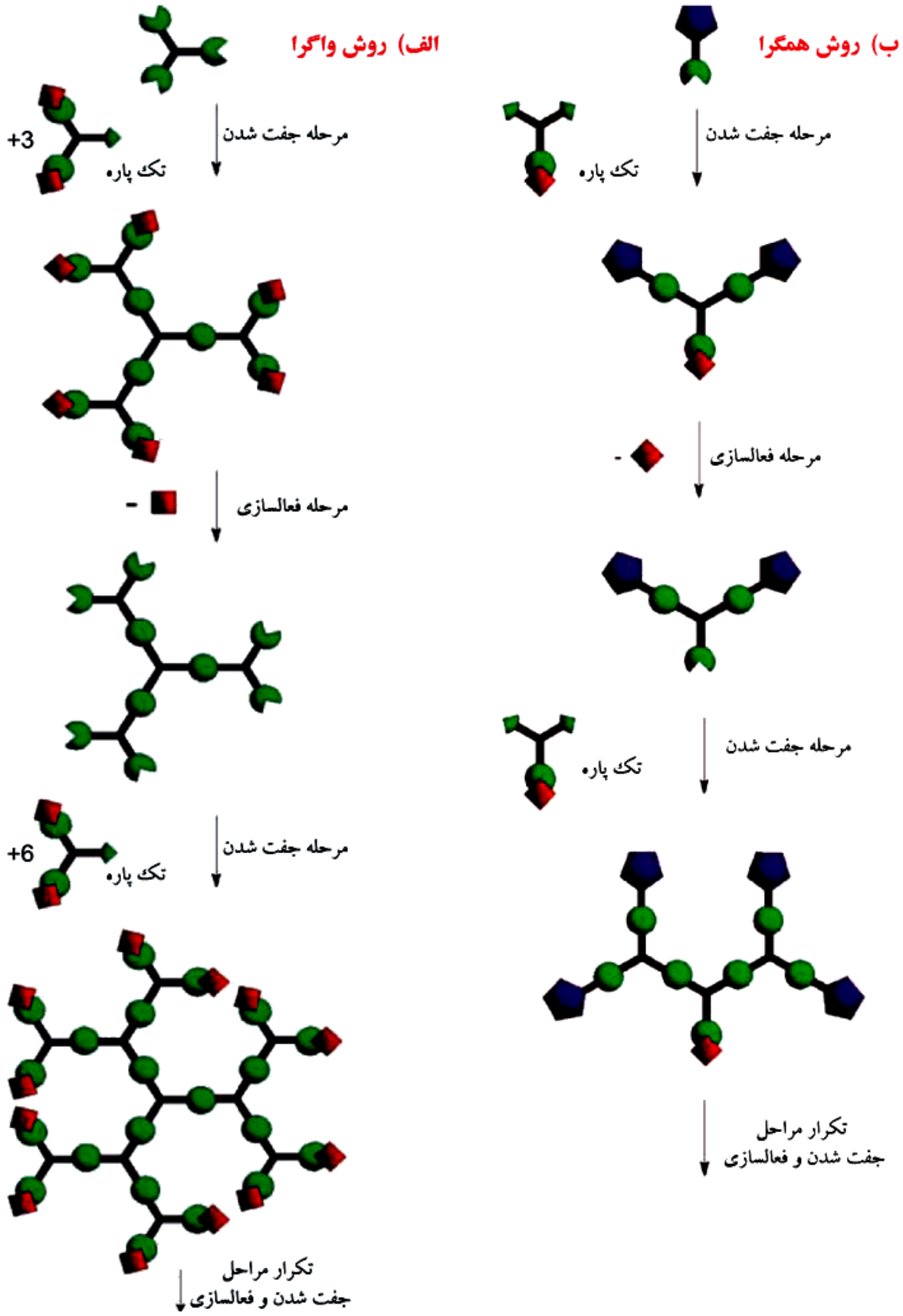
با عامل دارکردن درختسان ها، می توان خواص جدیدی را به آنها داد.

به طور مثال با عامل دار کردن درختسان های پلی آمیدو آمین PAMAM و پلی پروپیلن ایمین PPI می توان از آنها در زمینه های مختلف از جمله پزشکی و دارورسانی استفاده کرد. از دیگر کاربردهای مهم درختسان استفاده از آنها برای پذیرش نانوذرات معدنی می باشد. در این راستا، در دهه گذشته نانوکامپوزیت های درختسان/نانوذرات معدنی، به دلیل خواص بی نظیرشان توجه زیادی را به خود جلب کرده اند که در ادامه به این ساختارها می پردازیم.

۲– روش های تشکیل نانوکامپوزیت درختسان/ نانوذره

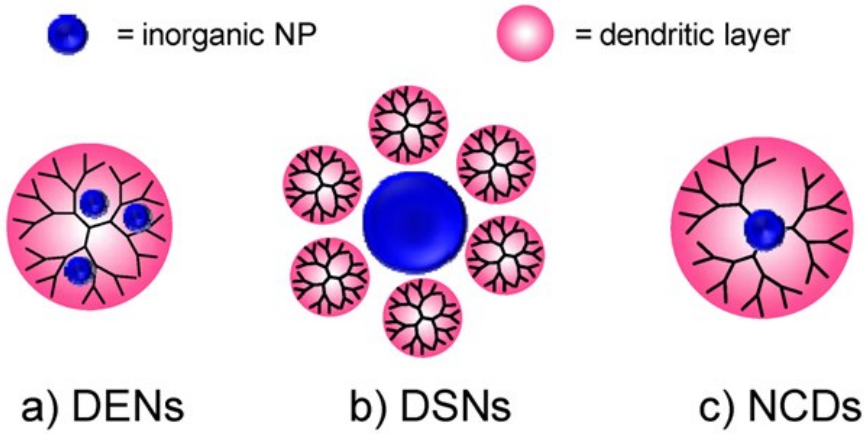
سنتز نانوذرات در حضوردرختسان به وسیله دستورالعملهای مشابهی که برای تشکیل نانوذرات در حضور سورفکتانت ها یا پلیمرها توسعه یافته اند، انجام می‌شود. نانوذرات فلزی، از طریق احیای شیمیایی Chemical Reduction نمکها یا کمپلکس های فلزی، از طریق تابش UV (Photo assisted Synthesis)، تجزیه گرمایی (Thermolysis)، ریزموج (Microwave) و... تشکیل می شوند. معمولا روش

http://edu.nano.ir



شکل ۲- روش سنتز درختسان‌ها: الف) روش واگرا، ب) روش همگرا [۲]

http://edu.nano.ir



شکل۳– انواع نانوکامپوزیت های درختسان/ نانوذره.

اول(کاهش شیمیایی) استفاده بیشتری دارد.

نانوذرات اکسید فلزی، به وسیله اکسایش ترکیبات فلزی در pHبالا و یا با استفاده از پراکسید هیدروژن (H_2O_2) یا CO_2به عنوان اکسیدکننده تشکیل می گردند .

نانوذرات هالید فلزی نیمه رسانا Semiconductor Metal Halide و نقاط کوانتومی Quantum dots

این نانوذرات از طریق روش های متعددی شامل: تجزیه گرمایی ترکیبات آلی فلزی، برهمکنش اکسید فلز به طور مثال CdO با S یاSe ، و یا برهمکنش های کاتیون های فلزی مثل Cd^{2+}،$^{+}$، Zn^{2+}، Pb^{2}و... با آنیون های هالید مثل S^{2-}، e^{2-}، Te^{2-}و.. به دست می آیند. در مورد QDs ها برای تشکیل کامپوزیت های نانوذره درختسان، عمدتاً روش آخر به کار گرفته می شود.

برای تشکیل نانوکامپوزیت درختسان / نانوذره به طور کلی از سه روش استفاده می شود[۲](شکل۳)

الف) نانو ذرات کپسوله شده در درختسان‌ها
Dendrimer Encapsulated Nanoparticles DENs

ب) نانوذرات پایدارشده با درختسان‌ها
Dendrimer Stabilized Nanoparticles, DSNs

ج) درختسان های با هسته فلزی
Nanoparticle Core Dendrimers , NCDs

که در ادامه به طور مختصر به این روش ها می پردازیم.

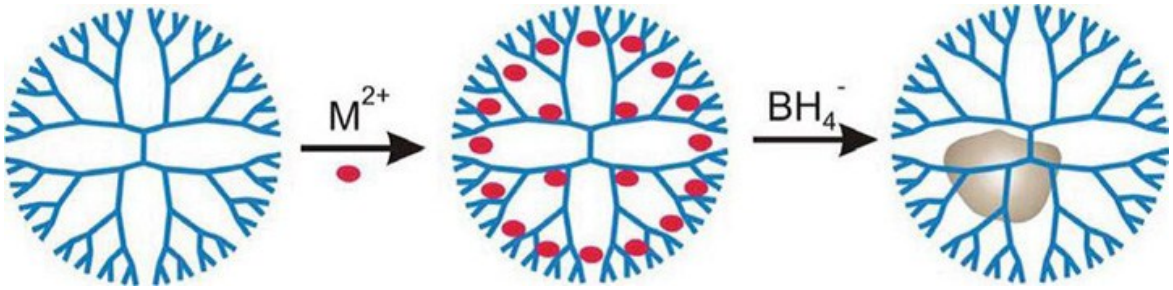
۲-۱- کپسوله کردن نانو ذرات معدنی به وسیله درختسان ها

زمانی که درختسان ها اولین بار به عنوان نانو راکتورها (Nanoreactor)برای قالبگیری (Templating) نانو ذرات فلزی استفاده شدند، ایده پایداری یک نانو ذره منفرد درون یک مولکول درختسان، منجر به نامگذاری نانو ذرات کپسوله شده با درختسان Dendrimer Encapsulated Nanoparticles , DENs شد.

این مواد نانوکامپوزیتی به دلیل اینکه ترکیبی از ویژگی های نانوذرات کپسوله شده و نیز درختسان را به همراه دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. روش کلی برای سنتز نانوذرات کپسوله شده با درختسان (DENs)همانطور که در شکل ٤ نشان داده شده است از دو مرحله تشکیل میشود[۲]

۱. مخلوط کردن یون های فلزی با درختسان

۲. اضافه کردن عامل احیاکننده و احیای یون های فلزی و در نتیجه تشکیل DENs



شکل ٤– مراحل تشکیل DENs.

http://edu.nano.ir

نانوذرات تک فلزی، دو فلزی آلیاژهای Bimetallic و نانوذرات هسته–پوسته(Core-Shell) و نیمه هادی ها به این روش سنتز می شوند.جزء درختسان این کامپوزیت ها هم به عنوان قالبی برای جایگیری نانوذره و هم به عنوان پایدارکننده نانوذرات عمل می کند.نیروی پیش برنده (Driving Force)برای کپسوله نمودن فلز درون درختسان معمولا بر پایه تشکیل پیوند کوالانسی، برهم کنش های الکترواستاتیکی، یا ترکیبی از این موارد می باشد. در ادامه به ذکر مثال هایی از سنتز DENs ها می پردازیم:

۲-۱-۱- نانوذرات تک فلزی

برای اولین بار گروه کروک (Crook)، استفاده از درختسان های نسل چهارم و ششم پلی آمیدوآمین (PAMAM) را به عنوان قالب برای تشکیل نانو ذرات مس گزارش کردند، که بر پایه ی کمپلکس شدن یون های CuII با گروه های آمینو درونی درختسان و به دنبال آن کاهش یون های فلزی بود. قابل توجه است که اندازه نانو ذره با تغییر اندازه نانو رآکتور درختسان میزبان می تواند کنترل شود: هر چقدر درختسان بزرگتر باشد، نانو ذرات بزرگتری ایجاد می شوند. گروه تومالیا(Tomalia) نیز در همان زمان، سنتز نانو ذرات مس را در درختسان نسل چهارم PAMAM گزارش کرده اند. دلیل انتخاب نانو ذرات مس، توانایی تخمین اندازه نانو ذرات از طریق موقعیت بیشینه در طیف سنجی نور مرئی UV-Visبود. بعد از آن، روش مشابهی با درختسان های PAMAMبا گروه های هیدروکسیل(OH) انتهایی برای سنتز نانو ذرات Au ، Pd، Pt به کار گرفته شد. علاوه بر گروه های هیدروکسیل، مجموعه ای از مشتقات پلی آمیدوآمین شامل، گلیسیدل، ۲–متیل گلیسیدل و ترشیوبوتیل گلیسیدیل اتر، نیز برای تشکیل نانو ذرات Pd به کار برده شده اند، که در هر سه مورد، نانو ذرات توسط درختسان ان کپسوله شده و اندازه ذرات یکسان است[۲] (شکل۵)

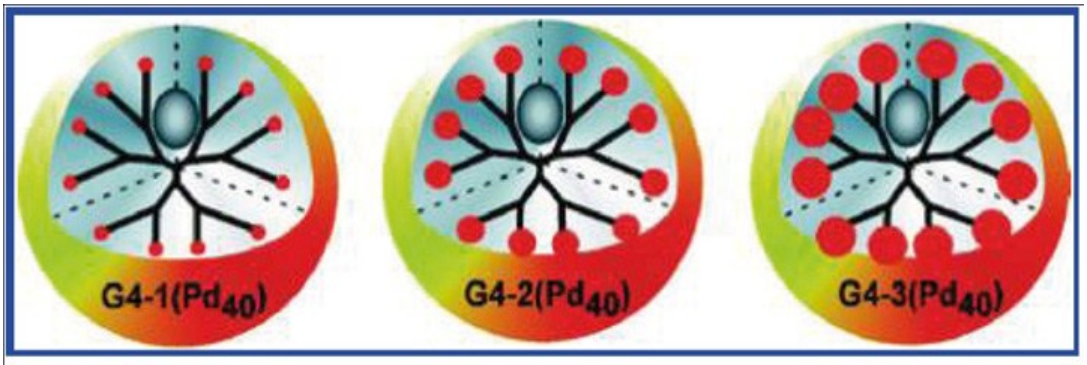
در گزارش دیگر با استفاده از مشتقات آدامانتیل نسل چهارم و پنجم درختسان های پلی پروپیلن ایمین(PPI) ، با β-سیلکو دکسترین (β-cyclodextrin, β-CD) کمپلکس شده، و به عنوان یک قالب (نانو رآکتور) برای کپسوله کردن Au و Pt به کار رفته اند.

در این گزارش، گروه های ایمینو موجود در PPI ، کاملاً پروتونه شده و دارای بار مثبت می باشند، بنابراین با آنیون های باردار منفی طلا یا پلاتین برهم کنش می کنند. وظیفه دیگر این گروه های باردار ایجاد دافعه بین درختسان های با بار مشابه است که احتمال پایدار سازی نانو ذره بین درختسان را کاهش می دهد. بنابراین در این جا، دو مکانیسم برای جداسازی درختسان به کار می رود:

۱. گروه های انتهایی حجیم (آدامانتیل)

۲.وجود گروه های باردار برای جلوگیری از پایدار شدن نانو ذره در بین درختسان ها.

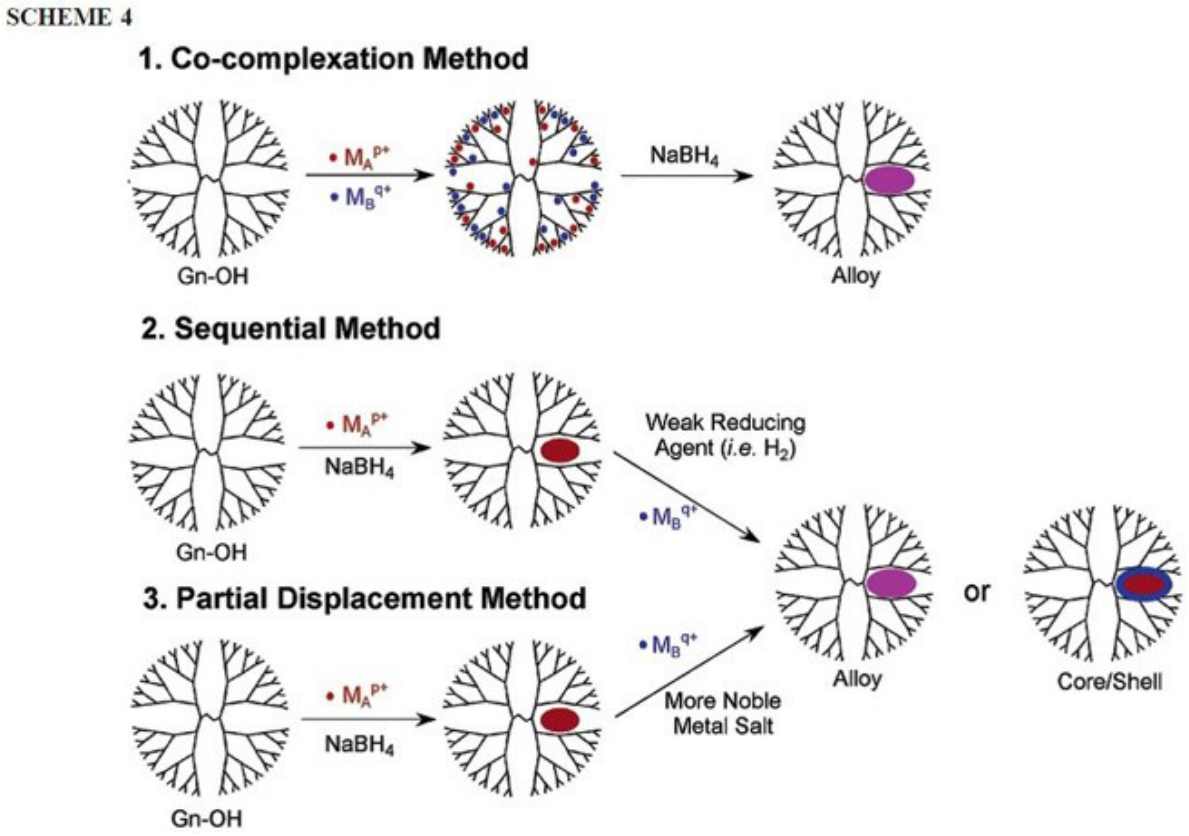
اگر چه درختسان های PAMAM و PPI به همراه مشتقات آن ها از مشهورترین قالب های درختسانی به منظور کپسوله کردن نانو ذرات هستند، ولی درختسان های دیگری نیز



نماد G_4 به این معنی است که نسل چهارم درختسان استفاده شده. ونماد Pd_{40} به معنای وجود ۴۰ اتم پالادیم در نانوذره می باشد.

شکل۵ -نانوذرات پالادیم کپسوله شده درون درختسان با گروه های انتهایی متفاوت: گلیسیدل(glycidol)، ۲– متیل گلیسیدل(۲ methyl-glycidol)، ترشیوبوتیل گلیسیدیل اتر(tert-butyl glycidyl ether) [۲]

http://edu.nano.ir



شکل ٦– شمای سنتز نانوذرات دوفلزی ان کپسوله شده درون درختسان.

برای کپسوله کردن نانوذرات استفاده می شوند. در این زمینه نیز مثال های متعددی وجود دارد. برای مثال، گروه یاماموتو (Yamamoto) درختسان های فنیل آزومتین را برای کپسوله کردن (Encapsulation) خوشه های رودیوم (Rh) طراحی کرده اند .

۲–۱–۲– نانوذرات دوفلزی:(Bimetallic NPs)

نانو ذرات آلیاژ دو فلزی مانند Pd-Pt، Pd-Ruیا Au-Ag کپسوله شده درون درختسان، زمانی تشکیل می شوند که مخلوطی از نمک های مربوطه به طور همزمان به درختسان اضافه شده و به دنبال آن احیا شوند .

دو نمونه، نانو ذرات هسته–پوسته Pd-Au یا Au-Ag نیز می توانند با استفاده از روش بارگذاری ترتیبی-Sequential) (Loading Approach، به وسیله ی درختسان کپسوله شوند[۲](شکل٦)

روش دیگر برای نانو ذرات هسته–پوسته، روش الکتروشیمیایی است. اخیراً سنتز الکتروشیمیایی نانوذرات (هسته–پوسته)Ag@Pt با اندازه ۲ نانومتر) کپسوله شده درون نسل ششم درختسان پلی‌آمیدوآمین گزارش شده است. نویسندگان بر این باورند که این روش می تواند برای سنتز دیگر نانو ذرات هسته–پوسته که سنتز آن ها با استفاده از روش های مرسوم مشکل و یا غیر ممکن است، قابل کاربرد باشد .

۲–۲– تشکیل نانوذرات بین درختسان (رفتار مانند سورفکتانت ها)

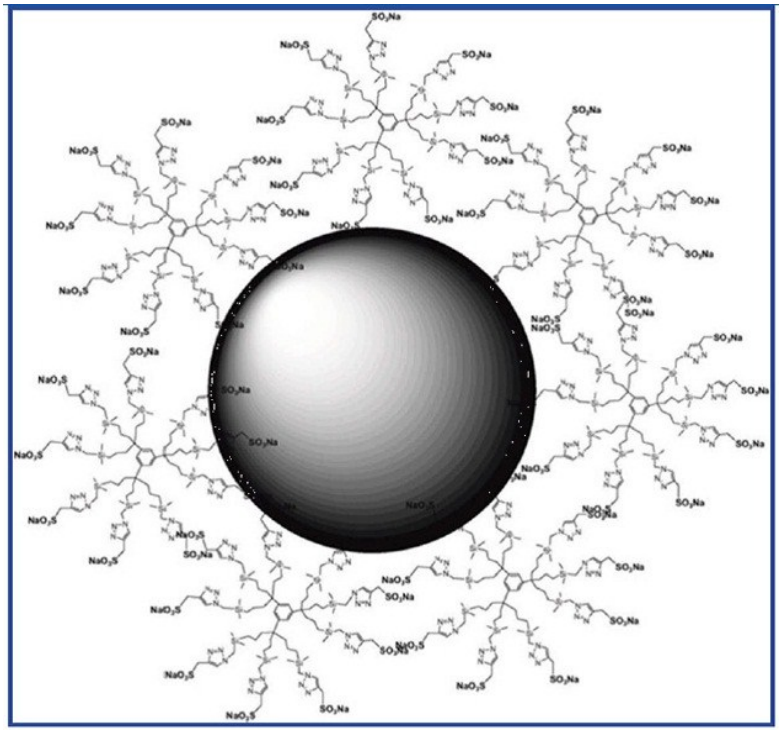
روش تشکیل نانو کامپوزیت درختسان/ نانو ذره، شامل پایدار سازی بین درختسانی نانو ذرات (DSNs) به دلیل این که نیاز به شرایط ویژه ای ندارد، به طور قابل توجهی گسترش یافته است. این نوع پایدارسازی می تواند از دو طریق انجام شود[۲]

الف) در طی تشکیل نانوذره بدون اینکه از پایدارکننده های دیگر استفاده شود.

ب) بعد از تشکیل نانوذره در حضور سورفکتانتهای دیگر و جایگزینی درختسان با عوامل پایدارکننده.

برای مثال درختسان های پلی آمیدوآمین (PAMAM)و پلی پروپیلن ایمین(PPI) ، با گروه های انتهایی آمینو، تیولو کربوکسیل همراه با درختسان های شامل کربوسیلان، برای پایدار سازی رشد نانو ذرات گوناگون استفاده شده اند. در

http://edu.nano.ir



شکل ۷– شمایی از DSNs از [۲]

رشد نانو ذرات، مولکول های درختسان مانند سورفکتانت های جاذب عمل می کنند .معمولا در مقایسه با کپسوله شدن نانو ذرات با یک مولکول درختسان منفرد، این روش منجر به نانو ذرات بزرگتر و توزیع وسیع تر نانو ذرات می-شود. قابل توجه است که حتی نسل های پائین درختسان های باردار یا درختسان های با محیط بی اثر که قادر به کپسوله کردن نانو ذرات نیستند(زیرا تعداد گروه های عاملی آن ها به تعداد کافی نیست) می توانند مانند سورفکتانت ها عمل کنند(شکل ۷)

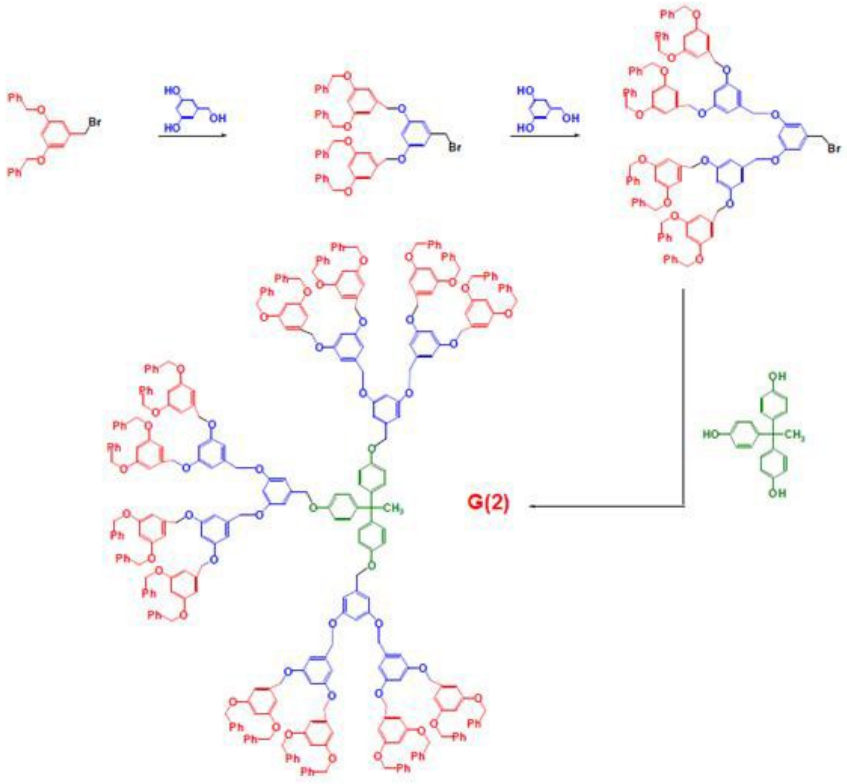
نسل درختسان و برخی عوامل دیگر بر تشکیل نانو ذرات پایدار شده بین درختسان (DSN)تاثیر گذارند. برای مثال اندازه نانو ذره Au به نسبت تعداد گروه های آمینو به HAuCl4و به تعداد گروه های آمینودر محیط درونی درخت سان یعنی تعداد نسل، بستگی دارد. با افزایش تعداد نسل و غلظت گروه آمینو اندازه ذره کاهش می یابد. همانطور که اشاره شد، پایدارسازی سورفکتانت گون Surfactant-type Stabilization نانو ذرات با استفاده ازدرختسان لزوماً در طی تشکیل نانو ذره ایجاد نمی شود. در تعدادی از موارد نانو ذرات در حضور دیگر سورفکتانت هایی سنتز می شوند که می توانند بادرختسان جایگزین شوند. این جایگزینی به دلیل گروه های متصل شونده Chelating Groups قوی تردرختسان ویا به دلیل افزایش انتروپی می باشد بدلیل آن‌که وقتی درختسان ها متصل و یا جایگزین می شوند مولکول های سورفکتانت بیشتری آزاد می گردد و بنابراین انتروپی افزایش می یابد.(چندین گروه انتهایی از یک درختسان منفرد می تواند به یک نانو ذره متصل شود)

۲-۳- پوشش نانو ذرات با دندرون ها

تهیه درختسان با هسته نانوذره باعث پایداری بیشتر نانوذرات و ارائه ویژگی های منحصربه فردی می شود. دندرون ها با گروه های کوئوردینه شونده در یک نقطه مرکزی می توانند به عنوان لیگاندهای تشکیل دهنده لایه ای بر روی نانوذرات استفاده شوند. تشکیل لایه دندرونی بر روی نانوذرات به سه روش انجام می شود[۲]

۱. در طی تشکیل نانوذره
۲. از طریق پایدارسازی ثانویه یا واکنش تبادل مکانی Place Exchange Reaction
۳. ازطریق رشد دندرون ها از سطح نانوذره

http://edu.nano.ir



شکل ۸– درختسان پلی آریل اتر فرچت با استفاده از روش همگرا[۱]

به دلیل وجود ممانعت فضایی، تعداد دندرون هایی که ممکن است به یک نانوذره متصل شوند کمتر از سورفکتانت های دیگر است. این یک مزیت است چراکه در این صورت سطح نانوذره تشکیل شده خلوت تر می باشد و دسترسی آسان به سطح برای شرکت در واکنش های کاتالیستی فراهم می شود.اگرچه تبادل لیگاند یک راه استاندارد برای عامل دار کردن نانوذره است ولی سنتز مستقیم نانوذرات با استفاده از دندرون ها نیز مزایای خودش را دارد. به طور نمونه با استفاده از این روش لایه همگن تری نسبت به مورد تبادل لیگاند تشکیل می شود. در ادمه به ذکر مثال هایی در این زمینه پرداخته شده است.

۲-۳-۱- تشکیل نانوذره در حضور دندرون ها:

دندرون های پلی آریل اتر فرچت (فرچت–گونFerchet)(Type -با گروه های مرکزی (Focal)متفاوت[۱] (شکل۸) به طور رایج برای پایدارکردن نانوذرات استفاده می شوند. دلیل انتخاب این دندرون ها بی اثر بودن از نظر شیمیایی می باشد. در عین حال فقط گروه های مرکزی، مستعد کوئوردینه شدن با فلزات نجیب (Noble Metals)مانند طلا، پالادیوم و... هستند.

چنین دندرونی شامل سه گروه کربوکسیل با یک گروه مرکزی آمونیوم کلرید برای واکنش با نانوذرات فلزی در مرجع ۳ توصیف شده است. درگزارشی دیگر[٤]، دندرون های پلی آمیدوآمین با محیط خارجی کربوکسیل و گروه هیدروکسیل مرکزی به سطح نانولوله کربن چند دیواره متصل شده و به دنبال آن به وسیله کوئوردیناسیون با یون های نقره و احیای آنها با فرمالدهید، نانوذرات نقره به خوبی بر روی سطح نانولوله تشکیل شده اند. دندرون های پلی آریل اتر فرچت گون با گروه های مرکزی فسفین نیز در مرجع ۵ گزارش شده اند که احیای $Pd(acac)_2$ با هیدروژن در حضور این دندرون ها منجر به پایدارسازی نانوذرات پالادیم از طریق کوئوردینه شدن با لیگاندهای فسفین می شود .

۲-۳-۲- پایدارسازی ثانویه یا واکنش تبادل مکانی

دندرون های پلی آمیدوآمین با گروه های مرکزی تیول برای پایدارسازی نانوذرات از طریق واکنش تبادل لیگاند نیز مورد استفاده قرار گرفته اند. برای مثال دندرون های با محیط

http://edu.nano.ir

خارجی کربوکسیل یا هیدروکسیل و گروه مرکزی تیول نانوذرات Au از پیش ساخته شده در حضور سورفکتانت های دیگر را از طریق تبادل لیگاند پایدار می سازند .

۲-۳-۳- رشد دندرون ها ازسطح نانوذره

مثالی از رشد دندرون ها از سطح هسته نانوذره در مرجع ٦ ذکر شده که از طریق روش واگرا (رشد دندرون از مرکز به حاشیه) به طور مستقیم دندرون های پلی آمیدوآمین بر سطح نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با سیلیکا قرار گرفته اند .

۳- کاربردهای نانو کامپوزیت های درختسان(دندرون)/ نانو ذره

خواص کامپوزیت های درختسان / نانو ذره، اساساً به وسیله خواص نانو ذرات تعیین می شود. هر چند گروه های عاملی درختسان یا آرایش درختسان / نانو ذره می تواند خواص جدیدی را ایجاد کند و بر خواص نانو ذرات موجود تاثیر بگذارد .امروزه کاربردهای اصلی کامپوزیت های درختسان / نانو ذره در زمینه های کاتالیست، تحقیقات بیوپزشکی، یا ابزارهای الکترونیکی می باشد. کاربردهای کاتالیستی عمدتاً به وسیله خواص نانو ذرات تک فلزی و دو فلزی گوناگون تعیین می شود، درختسان علاوه بر نقش الگودهی یا پایدارسازی نانو ذرات، باعث کنترل اندازه و مورفولوژی نانو ذرات نیز می شود. کاربردهای بیوپزشکی به دلیل زیست سازگار پذیری تعداد زیادی از کامپوزیت های درختسان / نانو ذره و خواص نوری، مغناطیسی و حسگری امکان پذیر می شود. در مقاله بعد به دلیل اهمیت کاربرد کامپوزیت های درختسان/ نانو ذره در زمینه کاتالیست صرفا به این موضوع می پردازیم.

٤- نتیجه گیری

امروزه تولید درختسان ها و به ویژه نانوکامپوزیت های آنها عرصه جدیدی را در دستیابی به نانوساختارهایی کاملا سازگار و آماده مصرف و دارای خواص کم نظیر برای بشر فراهم نموده است. این خواص که نتیجه ای از برهم کنش اجزا در مقیاس مولکولی و اتمی است، به همراه کنترل پذیری بالایی که در فرایند تولید درختسان ها قابل حصول است، انگیزه شدیدی را برای تحقیقات گسترده در این زمینه ایجاد کرده است.

فهرست

منابع

1. Rachid Touzani."Dendrons, Dendrimers New Materials for Environmental and Science Applications", Mater. Environ. Sci, Vol. 2, pp. 201-214, (2011).
2. Lyudmila M. Bronstein, Zinaida B. Shifrina. "Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles", Chem. Rev, Vol. 111, pp. 5331-5344, (2011).
3. Yang, P.; Zhang, W.; Du, Y.; Wang, X." Hydrogenation of nitrobenzenes catalyzed by platinum nanoparticle core-polyaryl ether trisacetic acid ammonium chloride dendrimer shell nanocomposite" , J. Mol. Catal. A: Chem,Vol. 260, pp.4-10, (2006)
4. Tao, L.; Chen, G. J.; Mantovani, G.; York, S.; Haddleton, D. M." Modification of multi-wall carbon nanotube surfaces with poly(amidoamine) dendrons: Synthesis and metal templating ", Chem. Commun, Vol. 47, pp.4949-4951, (2006)
5. Wu, L.; Li, B.-L.; Huang, Y.-Y.; Zhou, H.-F.; He, Y.-M.; Fan, Q.-H. "Phosphine Dendrimer-Stabilized Palladium Nanoparticles, a Highly Active and Recyclable Catalyst for the Suzuki−Miyaura Reaction and Hydrogenation", Org. Lett, Vol. 8, pp. 3605-3608, (2006)
6. Abu-Reziq, R.; Alper, H.; Wang, D. S.; Post, M. L. " Metal Supported on Dendronized Magnetic Nanoparticles: Highly Selective Hydroformylation Catalysts", J. Am. Chem. Soc, Vol. 128, pp. 5279-5282, (2006)

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: کاربرد های کاتالیستی کامپوزیت های درختسان/ نانو ذره

یکی از مهمترین کاربرد درختسان ها که موجب افزایش اهمیت آن‌ها از لحاظ تجاری و پیشرفت در صنعت شده است، استفاده از این مواد باارزش در زمینه کاتالیست و بستر کاتالیست می باشد. بسیاری از کاتالیست ها به دلیل کم بودن سطح فعال کاتالیستی، کارایی لازم برای کاتالیز کردن یک واکنش را ندارند. بازیافت کاتالیست نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. بخصوص در مورد کاتالیست هایی که ارزش اقتصادی بالایی دارند.

پلیمرها از دیرباز بستر کاتالیست ها بوده اند ولی درختسان ها و پلیمرهای پر شاخه به دلیل ساختار یکنواخت و پر شاخه خود، به عنوان بهترین پایدار کننده معرفی شده اند.

کنترل کامل ویژگی های آنها شامل اندازه، شکل، گروه های عاملی و. . . این امکان را برای دانشمندان فراهم می سازد، تا با دقت موادی را طراحی کنند که برای کاربردهای ویژه مورد نیاز است. با توجه به خواص منحصر به فرد نانوذرات ، درختسان ها و پلیمرهای پرشاخه به نظر می رسد که تهیه هیبریدهایی از آنها منجر به تشکیل موادی با خصوصیات بی نظیر گردد.

بدین منظور در این مقاله به طور مختصر کاربردهای کاتالیستی این ابرمولکول های منحصر به فرد بررسی خواهد شد.

۱- مقدمه - کپسوله کردن فلزات و تهیه نانوذرات کاتالیستی

کاتالیست ها را می توان به دو شاخه ی همگن و نا همگن تقسیم کرد. در یک سیستم کاتالیستی همگن، واکنشگرها و سایت های فعال کاتالیست در یک فاز هستند، بنابراین در این سیستم بر همکنش بین اجزا آسان تر و در نتیجه دارای فعالیت بهتری می باشد. کاتالیست های همگن دارای مزایای دیگری از جمله : انتخابگری بالا، عدد تبدیل بالا و.... هستند. همچنین می توان با اصلاح مولکول های فعال کاتالیستی، شیمی گزینی(Chemoselectivity) ، مکان گزینی کاتالیست (Stereoselectivity)و ... راتنظیم کرد. اگر چه این کاتالیست ها به طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می شوند، اما اغلب خالص سازی و جداسازی کاتالیست از محصول نهایی پس از اتمام واکنش دشوار می باشد و فرآیند کلی را پر زحمت و طاقت فرسا می سازد. حتی زمانی که جدا کردن کاتالیست از مخلوط واکنش امکان پذیر باشد، به احتمال زیاد، مقدار بسیار اندکی از کاتالیست در محصول نهایی باقی می ماند، که این موضوع به ویژه در صنایع داروسازی قابل توجه است. یکی از راه های موثر برای غلبه بر مشکل جداسازی، استفاده از کاتالیست نا همگن است. ناهمگن سازی معمولا به وسیله به دام انداختن یا پیوند زنی مولکول های فعال بر روی سطح یا داخل خلل وفرج یک بستر جامد مانند سیلیکا، آلومینا، یا... به دست می آید. با این حال سایت های فعال در کاتالیست های نا همگن به اندازه ی یک سیستم همگن در دسترس نیست و در نتیجه معمولا فعالیت کاتالیست کاهش می یابد. بنابراین ما نیاز به یک سیستم کاتالیستی داریم که علاوه بر انتخابگری و فعالیت بالا (مانند یک سیستم همگن) دارای سهولت جداسازی و بازیابی کاتالیست (مانند یک سیستم نا همگن (باشد. در این راستا نانو ذرات کاندیدا های جذابی برای تحقق این اهداف هستند. از طرفی وقتی مواد در ابعاد نانو ساخته می شوند،

* مینا امینی فیل آبادی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

http://edu.nano.ir

ویژگی های جدیدی را ارائه می دهند، که قبلا در همتای ماکروسکوپی آن ها مشاهده نشده است. این ویژگی ها باعث ارجحیت وصلاحیت نانوکاتالیست ها می‌باشد.

بنابراین مزایای نانو کاتالیست ها بیشتر از سیستم های کاتالیستی مرسوم است. برای مطالعه کاملتر بحث نانوکاتالیست پیش نهاد می گردد تا به مقاله اختصاصی این موضوع مراجعه شود. جداسازی و بازیابی نانو کاتالیست ها در عین حال از مخلوط واکنش هنوز هم آسان نیست. به دلیل اندازه بسیار کوچک ذرات کاتالیست، تکنیک های مرسوم (مثل فیلتراسیون) کارآمد نیستند و این یک محدودیت برای این سیستم هاست و مانعی برای استفاده ازآن ها در فرایند های صنعتی می باشد. به منظور بر طرف کردن چنین مشکلاتی می توان از درختسان ها و پلیمرهای پرشاخه به عنوان نوع جدیدی از نگهدارنده ها استفاده کرد. کنترل کامل ویژگی های آن‌ها شامل اندازه، شکل، گروه های عاملی و. . . این امکان را برای دانشمندان فراهم می سازد، تا با دقت موادی را طراحی کنند که برای کاربردهای ویژه مورد نیاز است .

۲- نانوکاتالیست های درختسانی

در سال ۱۹۹٤ تومالیا (Tomalia) و دورنیک (Dvornic)کاتالیست های درختسانی با سطح عامل دار را سنتز کردند. درختسانها به دلیل کنترل اندازه، تک‌پخش بودن (Monodispersion) ذرات، پایداری و حلالیت نانوکاتالیست ها، به عنوان پایدارکننده های مناسبی انتخاب شدند. درختسان ها به عنوان میزبان فلزات و کاتالیست ها، به میهمان های خود این ویژگی ها را می دهند:

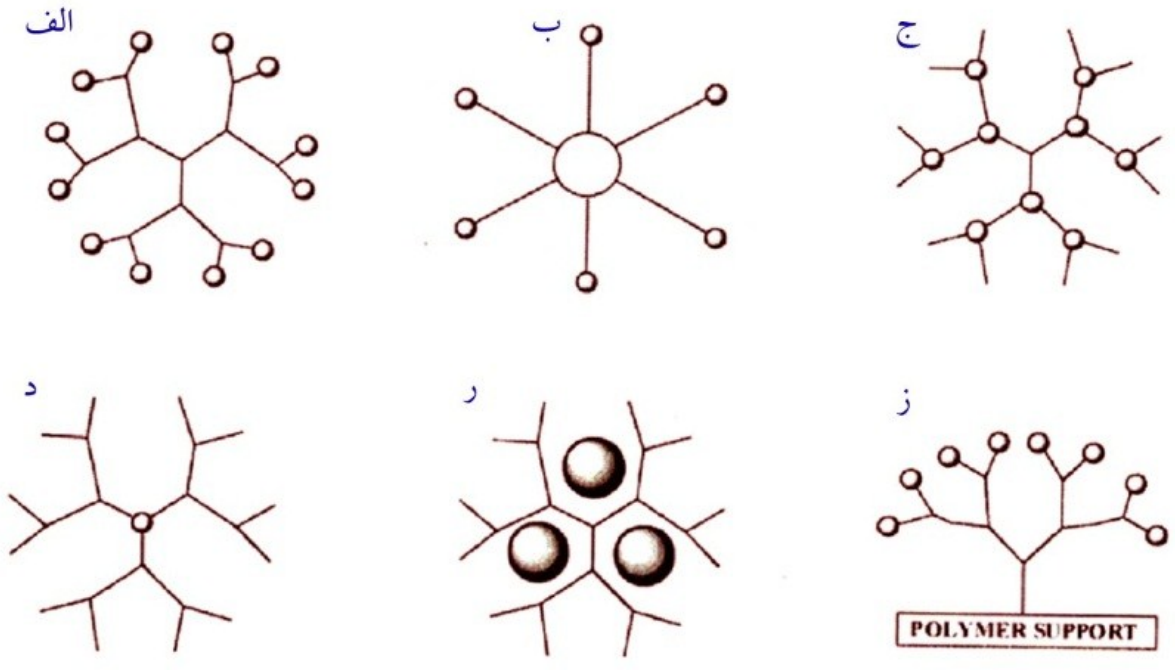
۱. درختسان ها دارای ساختار همسان و یکنواختی هستند، بنابراین تکرار پذیری اندازه نانوکاتالیست ها نیز مناسب است. همسان بودن ذرات کاتالیستی اثر مهمی در سرعت کاتالیز کردن می گذارد.

۲. پایداری نانوکاتالیستها بوسیله ساختار درختسان ها ایجاد می شود و از انباشتگی (Aggregation) آنها جلوگیری می کند .با کم شدن سطح تماس نانوذرات طی فرآیند کلوخه ای شدن، از فعالیت این مواد کاسته می شود.

۳. نانو کاتالیست ها بوسیله عوامل فضایی محبوس می شوند و یا با گروه های عاملی انتهایی درختسان ها تشکیل کمپلکس می دهند و سطح قابل توجهی از آنها فعال باقی می ماند.

٤. گروه های عاملی در سطح درختسان ها، حلالیت قابل کنترل نانو کامپوزیت های هیبریدی را ممکن می سازند.

چندین جایگاه برای کاتالیست های درختسانی وجود دارد



شکل ۱– شکل های مختلف جایگاه کاتالیست بر پایه درختسان [۱]

http://edu.nano.ir

که در شکل ۱ مشاهده می شود [۱]

در شکل ۱– الف کاتالیست ها می توانند در انتهای شاخه–های درختسانی قرار بگیرند و مکان های فعال به طور مستقیم در دسترس واکنشگرها است.

غلظت بالای کاتالیست ها، باعث می شود تا سرعت واکنش، شبیه سرعت واکنش کاتالیست های همگن باشد.

اما با افزایش نسل درختسان ها و حجیم شدن آنها، در بعضی موارد کارایی کاتالیست ها کم می شود که به دلیل تراکم زیاد در سطح درختسان و برگشت شاخه ها به طرف داخل درختسان هاست.

شکل ۱–ب توپولوژی بهتری ازدرختسان را برای حمل کردن کاتالیست ها نشان می دهد. ساختار ستاره ای آنها امکان دسترسی به فلز را بیشتر کرده و سرعت کاتالیستی را بالا می برد. در شکل ۱– ج لیگاندهای فسفین در نقاط شاخه ای به همراه کاتالیست مناسب قرار گرفته اند .فلز می تواند در مرکزدرختسان نیز واقع شود(شکل ۱–د). از مهمترین ویژگی این کاتالیست ها، مهیا کردن محیط مجزا برای کاتالیست به وسیله ساختاردرختسان می باشد و این ویژگی زمانی اهمیت خواهد داشت که اثرات کاتالیستی در محیطی متفاوت از محیط واکنش و در درون درختسان اعمال می شود. در این میان می توان به درختسان هایی با مرکز پورفیرین که دارای فلزاتی مانند کبالت و منگنز هستند و برای اپوکسیددار کردن گزینشی الفین ها به کار می روند، اشاره نمود .هر چند در این ترکیبات کاهش سینتیکی را می توان با افزایش نسل درختسان ها که به دلیل افزایش تراکم فضایی و محدودیت رسیدن واکنشگرها به فلز مرکزی است، مشاهده کرد. یک روش عالی توسط کروک (Crooks) ابداع شد (شکل ۱ – ر) که تشکیل نانوذرات فلزی فعال کاتالیستی با احیا کاتیون ها انجام می شود و به دلیل اهمیت این روش، مفصل در مبحث بعدی توضیح داده خواهد شد .

در شکل ۱– ز دندرون های حامل کاتالیست، برروی یک بستر پلیمری قرار دارند. این نانو کاتالیست های ناهمگن علاوه بر جداسازی آسان از محیط واکنش، دارای پایداری حرارتی مناسبی هستند. کاتالیست های درختسانی همزمان دارای مزایای کاتالیست های همگن و ناهمگن می باشند. این نانوکاتالیست ها به دلیل قابل دسترس بودن زیاد، سرعت سینتیکی بالایی دارند. همچنین با ایجاد گروه های عاملی مناسب، می توانند در حلال های مختلف حل شوند. بنابراین قابل دسترس بودن کاتالیست ها و حلالیت آنها به عنوان مزیت های کاتالیست های همگن در درختسان ها دیده می شود. بازیافت آسان کاتالیست های درختسانی که در نتیجه اندازه بزرگ و صلب بودن ساختار آن هاست، بوسیله رسوب گیری در حلال یا صاف کردن با دقت بالا به دست می آید. به این ترتیب بازیافت کاتالیستهای درختسانی به راحتی انجام می شود.

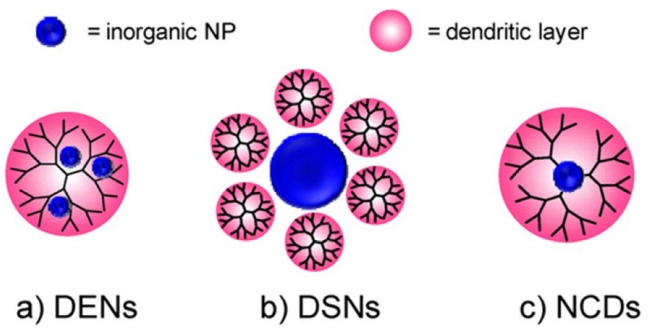
نانوکامپوزیت درختسان/ نانوذره

در دهه گذشته استفاده از درختسان ها به منظور کپسوله‌کردن وپایدارسازی نانوذرات معدنی (نانوکامپوزیت های درختسان/نانوذرات معدنی)، به دلیل خواص بی نظیرشان از جمله: کاتالیستی، نوری، مغناطیسی، بیوپزشکی، الکتریکی و ...توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در مقاله با عنوان درختسان ها به عنوان عوامل کپسوله کننده و پایدارکننده ی نانوذرات معدنی این مبحث به طور کامل و تخصصی بررسی شده است. برای تشکیل نانوکامپوزیت درختسان/ نانوذره به طور کلی از سه روش استفاده می شود[۲](شکل۲– شکل ۳ قسمت قبل):

الف) نانو ذرات کپسوله شده در درختسانها DENs

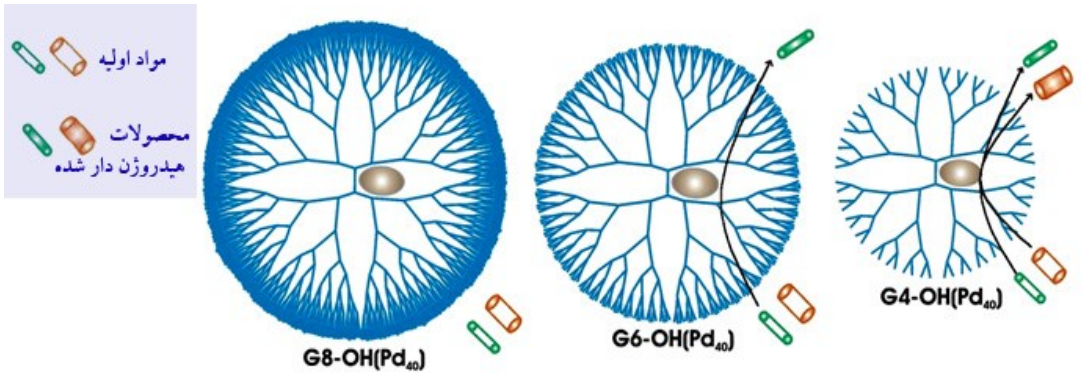
ب) نانوذرات پایدارشده با درختسانها DSNs

ج) درختسان های با هسته فلزیNCDs



شکل ۲– انواع نانوکامپوزیت های درختسان/ نانوذره.

http://edu.nano.ir



شکل ۳- انتخابگری اندازه در نسل های مختلف درختسان.

۳-۱- کاربردهای نانو کامپوزیت های درختسان(دندرون)/ نانو ذره

خواص کامپوزیت های درختسان/نانو ذره، اساساً به وسیله خواص نانو ذرات تعیین می شود. هر چند گروه های عاملی درختسان یا آرایش درختسان –نانو ذره نیز می تواند خواص جدیدی را ایجاد کند و بر خواص نانو ذرات موجود تاثیر بگذارد .امروزه کاربردهای اصلی کامپوزیت های درختسان/ نانو ذره در زمینه های کاتالیست، تحقیقات بیوپزشکی، یا ابزارهای الکترونیکی می باشد. کاربردهای کاتالیستی عمدتاً به وسیله خواص نانو ذرات تک فلزی و دو فلزی گوناگون تعیین می شود. درختسان علاوه بر نقش الگودهی یا پایدارسازی نانو ذرات، باعث کنترل اندازه و ظاهر نانو ذرات نیز می شود. کاربردهای زیست‌پزشکی به دلیل زیست سازگار پذیری تعداد زیادی از کامپوزیت های درختسان/ نانو ذره و خواص نوری، مغناطیسی و حسگری امکان پذیر می شود. در همین راستا تعداد زیادی از مقالات منتشر شده در سالهای اخیر، به خواص کاتالیستی نانو کامپوزیت های درختسان /نانو ذره پرداخته اند .بنابراین در بخش بعدی به طور مختصر کاربردهای کاتالیستی کامپوزیت های درختسان/ نانو ذره اشاره شده است[۲].

۳-۱-۱ کاتالیز همگن با کامپوزیت های درختسان / نانو ذره

تعداد زیادی از واکنش های کاتالیستی همگن، مانند هیدروژن‌دار کردن، جفت‌شدن کربن–کربن (میزورکی– هک، استایل، سوزوکی)، اکسایش الکل ها و ... با استفاده از DENs، DSNsو NCDs به عنوان کاتالیست مورد مطالعه قرار گرفته است.

چند فاکتور کلیدی مشترک، که تعیین کننده خواص کاتالیستی سیستم های پلیمر/ نانو ذره (شامل DENs ، DSNs و NCDs) می باشد، وجود دارد:

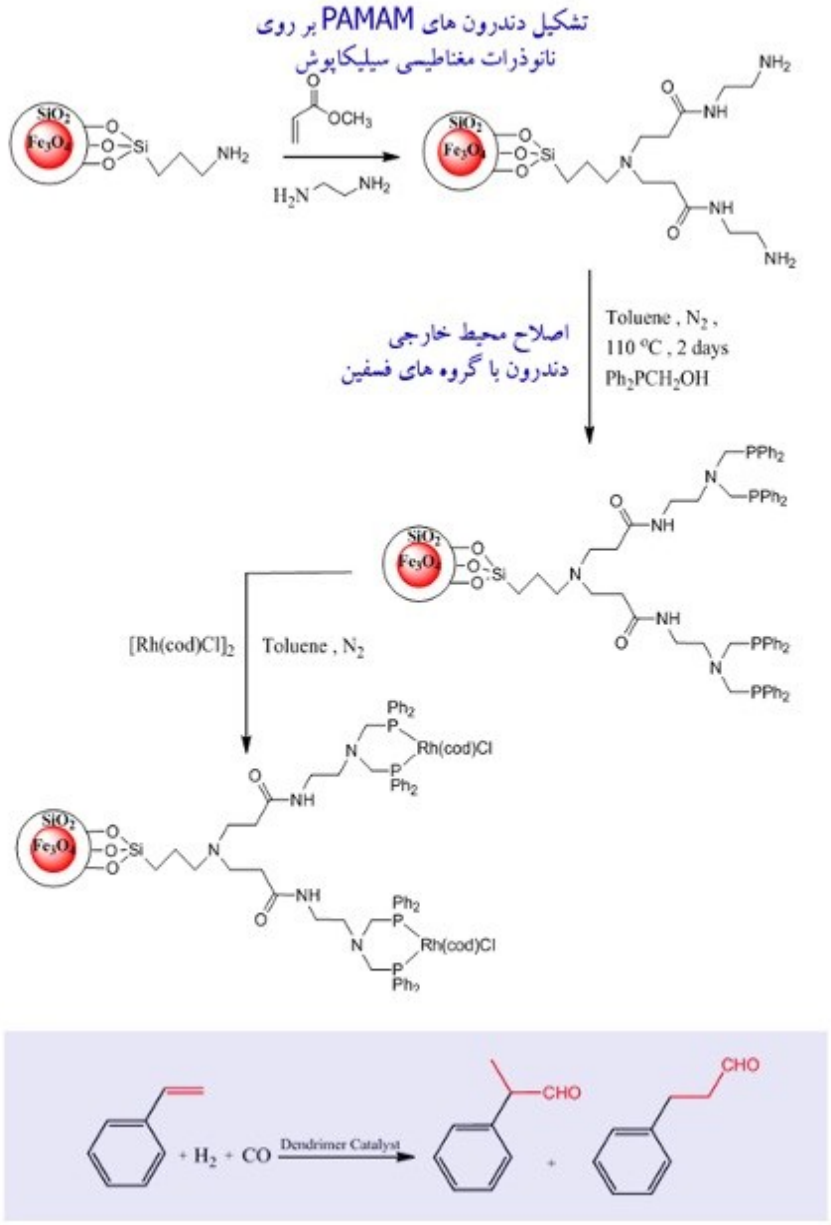
اندازه نانو ذرات

خواص سطح نانوذره که به وسیله شرایط تشکیل نانو ذره تعیین می شود. ترکیب مواد نانو ذره، گروههای عاملی پلیمر، ساختار پلیمر و...تمام این فاکتورها در مقالات متعددی بررسی شده اند.به طور کلی عوامل اصلی در نقش کاتالیزوری، انتخابگری بالا، فعالیت خوب وپایداری مناسب کاتالیست می باشد. پایداری بالای سیستم های کاتالیستی DENs , DSNs , NCDs، که به دلیل پایدارسازی کارآمد نانوذرات به وسیله درختسان/ دندرون ها است بیان شده است .انتخابگری (Selectivity) نیز که یک ویژگی مهم کاتالیست می باشد در سیستم های مختلف پلیمر/ نانوذره از طریق عامل دار کردن مناسب سطح نانوذره به وسیله گروه های عاملی پلیمر فراهم می‌شود[۲]. برای مثال سیکلوهگزادی ان به طور انتخابی هیدروژن دار شده و به سیکلوهگزن تبدیل می شود، در حالی که مولکولی بزرگتری مانند استرول (Osterol) که شامل یک حلقه سیکلوهگزادی ان می باشد به هیچ عنوان هیدروژن دار نمی‌گردد. بنابراین طبق این شواهد مولکول‌های کوچکتر به DENs وارد شده درحالی که اجازه ورود به مولکولهای بزرگتر داده نمی شود. در واقع این موضوع به چگالی گروههای عاملی خارجی

http://edu.nano.ir

(نسل درختسان) بستگی دارد که شکل ۳ به خوبی گویای این مسئله می باشد.

همان طور که در بخش های قبلی اشاره شد سطح نانوذرات کاتالیستی تشکیل شده در DEN به طور کامل با لیگاندها پوشیده نمی شود، و این مزیتی برای جذب مولکولهای واکنش دهنده بر روی سطح نانوذره می باشد، که نتیجه آن تسهیل کردن واکنش های کاتالیستی است. اما از طرف دیگر باید در نظر داشت که اکثریت درختسان ها کاملاً انعطاف پذیرند و امکان دارد گروههای عاملی درختسان سطح نانوذرات را پوشانده و آنها را احاطه کند. در مورد DSNs و NCDsها، دانسیته درختسان (دندرون) بر روی سطح نانوذره خیلی کمتر از سورفکتانت های متداول می باشد، که به دلیل ممانعت های فضایی است و بنابراین سطح عریان تری را ایجاد می کند.با توجه به تمام این موارد ، با اینکه مقالات متعددی در زمینه خواص کاتالیستی DENs و DSNs چاپ شده است، ولی فقط تعداد کمی از آنها به مقایسه فعالیت کاتالیستی این سیستم ها پرداخته اند. همانطور که در واکنش های جفت شدن متقاطع سوزوکی،تبدیل الکل های آلیلیک به کتون ها، واکنش سوناگاشیرا (Sonogashira) و غیره نشان داده شده است، در سیستم های کاتالیستی



شکل ٤– شمایی از کاتالیست های قابل جداسازی مغناطیسی و استفاده از آنها در واکنش هیدروفرمیلاسیون [۳]

http://edu.nano.ir

کمپلکس های فلز/ درختسان با افزایش نسل درختسان ، اغلب فعالیت کاتالیستی ویا پایداری یا قابلیت استفاده مجدد کاتالیست شدیداً بهبود می یابد. اما با توجه به اطلاعات موجود تاکنون چنین اثرات مشابهی برای کاتالیز با DENs ، DSNsیا NCDs گزارش نشده است [۲]. تهیه نانوذرات دو فلزی در DENsو DSNs مشابه با دیگر سیستم ها می باشد. برای مثال نانوذرات PdAu ، با هسته طلا و پوسته پالادیم ، که در درختسان نسل ششم PAMAM پایدار شده اند، در هیدروژن‌دار کردن آلیل الکل ها استفاده شده‌اند. این ترکیبات نسبت به نانوذرات پالادیم تک فلزی فعالیت کاتالیستی بیشتری نشان می دهندکه بنابر اعتقاد نویسندگان این مقاله ، هسته طلا به دلیل اثرات الکترونیکی فعالیت کاتالیستی سیستم را بهبود می بخشد .

۳-۱-۲- کاتالیست های همگن قابل جداسازی مغناطیسی

اگرچه کاتالیست های همگن گزینش پذیر و فعال متعددی در مقالات ارائه شده اند ولی کمتر از ۲۰ درصد از چنین سیستم هایی در صنعت استفاده می شوند. این موضوع به مشکلاتی از جمله صرف زمان و انرژی برای خالص سازی محصول و جداسازی کاتالیست های همگن (در انتهای واکنش) از محلول واکنش نسبت داده می شود. به منظور برطرف کردن چنین مشکلاتی می توان از نانوذرات مغناطیسی به عنوان نوع جدیدی از نگهدارنده های قابل بازیابی استفاده کرد. ویژگی‌های خاص نانوذرات مغناطیسی از قبیل : ۱- دارا بودن سطح خارجی بالا ۲- قابلیت بازیابی آسان آنها از طریق اعمال میدان مغناطیسی خارجی و ۳- پراکنده شدن آسان در حلال های مختلف سبب شده است که در سال های اخیر، ترکیب گونه های کاتالیستی و نانوذرات مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار بگیرند. در این راستا مقالات متعددی منتشر شده است. برای مثال دندرونهای PAMAM بر روی نانوذرات پوسته–هسته، Fe_3O_4/SiO_2، شکل گرفته و بعد از تشکیل دندرون، محیط خارجی آن با دی‌فنیل‌فسفین و متانول اصلاح شده، سپس گروه های فسفین با $[Rh(COD)Cl]_4$ کمپلکس می شوند (شکل ٤)[۳]. این کاتالیست های همگن در هیدروفرمیل دار کردن (CHO) ترکیبات مختلف تست شده اند و انتخاب گری و فعالیت بالا همراه با قابلیت بازیابی آسان کاتالیست اثبات شده است (شکل ۵)

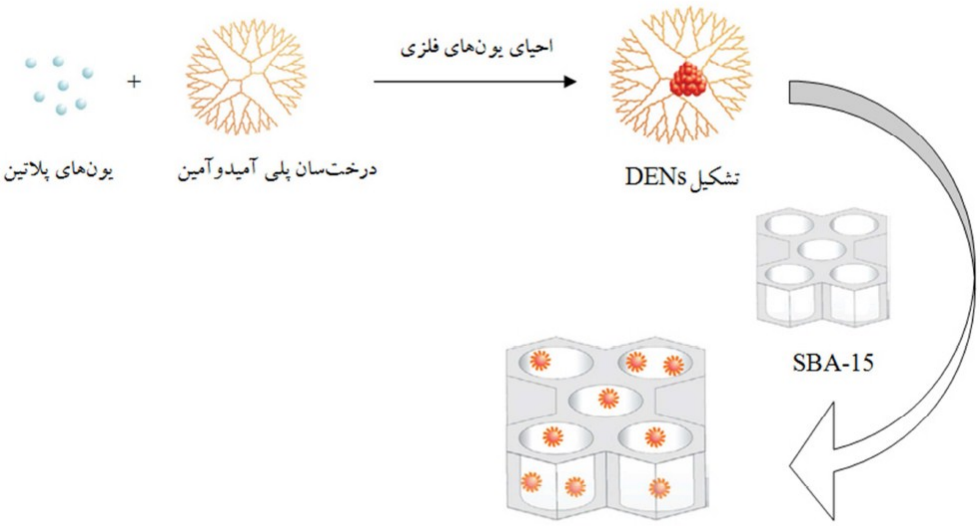
شکل ۵- جداسازی مغناطیسی کاتالیست های همگن.

۳-۱-۱- کاتالیز ناهمگن با کامپوزیت های درختسان/ نانوذره

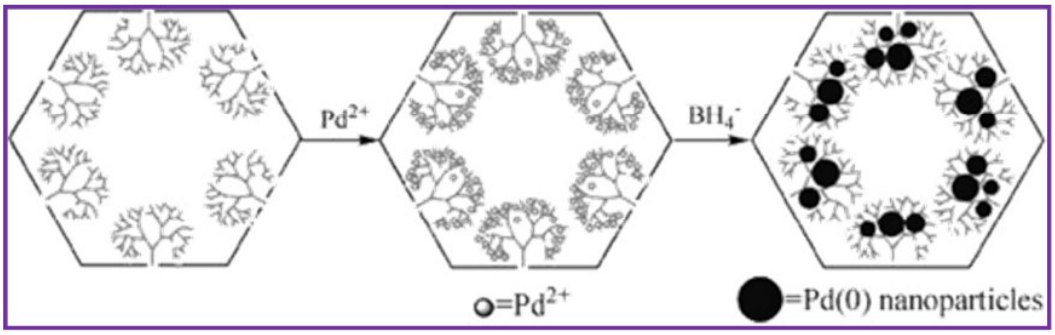
ناهمگن سازی کاتالیست های همگن یک راه مرسوم برای جداسازی آسان کاتالیست می باشد .ناهمگن سازی معمولاً به وسیله به دام انداختن یا پیوندزنی مولکول‌های فعال در سطح یا داخل خلل و فرج یک بستر جامد مانند سیلیکا، آلومینا و... به دست می آید. ناهمگن سازی درختسان دندرون های حاوی نانوذرات بر روی بسترهای متفاوت، ترکیبی از مزایای هردو سیستم همگن و ناهمگن را فراهم می سازد .ناهمگن سازی می تواند بر روی بسترهای پلیمری و معدنی انجام شود.

در برخی از موارد نیز – برای مثال در پیل های سوختی– که یک بستر رسانا نیاز است، مواد کربنی می توانند این نقش را ایفا کنند. برای مثال درختسان‌های PAMAM تثبیت شده بر روی الکترودهای ساخته شده از نانو الیاف کربن که شامل نانوذرات پلاتین هستند، فعالیت الکتروکاتالیستی خوبی را در احیای اکسیژن نشان میدهند. نویسندگان بر این باورند که

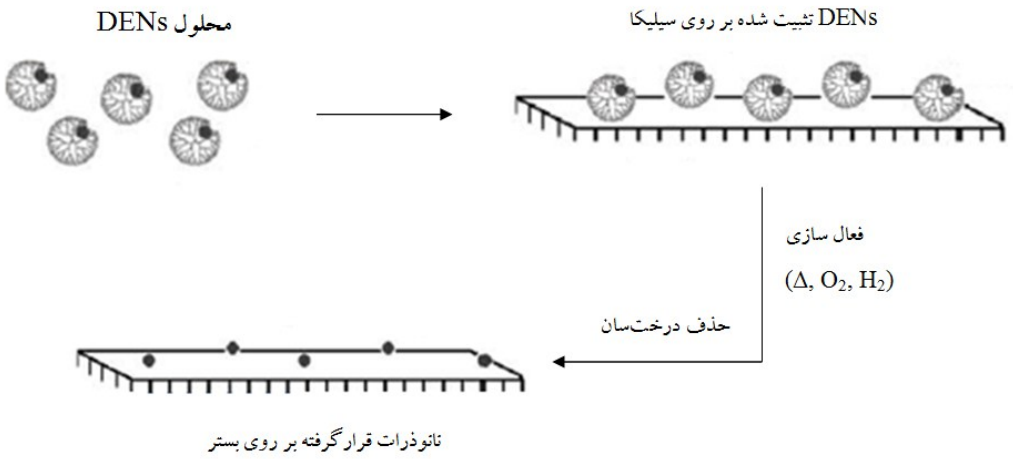
http://edu.nano.ir



شکل ٦– مراحل تشکیل کاتالیست ناهمگن از طریق الحاق DENsدرون سیلیکای مزومتخلخل SBA-15 از [٤]



شکل ۷ -اتصال درختسان به دیواره ها از طریق پیوند کوالانسی و به دنبال آن شکل گیری نانوذره درون درختسان.



شکل ۸– شمایی از قرارگیری نانوذرات کاتالیستی بر روی بستر با استفاده از قالب درختسان ها.

http://edu.nano.ir

چنین کاتالیست هایی می توانند در پیل های سوختی استفاده شوند، زیرا در مقایسه با سیستم های کاتالیستی مرسوم که به طور رایج استفاده می شوند، به کمک درختسان ها می تـوان همراه با بارگیری کمتری از Pt ، فعالیت کاتالیستی بالاتری را شاهد بود [۲].

یک راه جالب و زیبا برای ناهمگن سازی DENs , DSNs یا NCDs، الحاق آنها در منافذ سیلیکای مزومتخلخـل-SBA) 15 or MCF-17)می باشد. این الحاق می تواند به وسـیلـه برهمکنش های غیرکوالانسی انجام شود (شکل ٦) [٤] و یـا در ابتدا ،درختسان از طریق پیوند کوالانسی به دیواره هـای منفذ متصل شده و به دنبال آن نانوذره درون درختسان شکل گیرد.(شکل ۷).

۳-۱-٤-حذف قالب درختسان بعد از قرارگیری روی سطح

در بسیاری از موارد برای تهیه کاتالیست هـای نـاهـمـگـن، ازدرختسان به عنوان قالب های قربانی شونـده (Sacrificial Template)برای پایدارسازی نانوذرات استفاده می شود. در واقع بعد از قرارگیری DENs ها بر روی بستر در طی یـک واکنش گرمایی، درختسان حذف می شود و نـانـوذرات بـر روی بستر باقی می مانند(شکل ۸). بـرای حـذف کـامـل درختسان و محصولات ناشی از تجزیـه آن‌هـا ، واکـنـش گرمایی می تواند در اتمسفر H_2 و O_2 ، $H_2/He/O_2$ ،CO و O_2 ، O_2/He ،H_2/He و یا فقط در O_2 انجام شود. در این روش با توجه به لزوم حذف کامل قالب، برای جلوگیری از تجمع نانوذرات و تشکیل سطح فعال کاتالیستـی نـانـوذره، نـوع اتمسفر و میزان حرارت تعیین می شود[۲]

٤- نتیجه گیری

درختسان ها شاخه ای بی نظیر از شیمی هستند که توانـایـی زیادی برای حل مسائل پیچیده ی دانشمندان بـه خصـوص برای بازآفرینی طبیعت دارند. درختسان هـا مـحـصـولاتـی مصنوعی در مقیاس نانومتری هستند که خصوصـیـت بـارز آنها، دقت در طراحی ساختاری آنهاست. این مولـکـول هـا یکی از دقیق ترین ابزارها و وسایلی هستند که تا بـه حـال توسط بشر ساخته شده است. درختسان ها با داشتـن گـروه های عاملی انتهایی، محیط خوبی برای ساخـت نـانـوذرات فلزی می–باشند. در دهه گذشته استفاده از درختسان ها بـه منظور کپسوله کردن وپایـدارسـازی نـانـوذرات مـعـدنـی (نانوکامپوزیت های درختسان/نانوذرات معدنی)، بـه دلـیـل خواص بی نظیرشان از جمله خواص کاتالیـسـتـی، نـوری، مغناطیسی، بیوپزشکی، الکتریکی و... توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. کاربرد این مواد به عنوان پایه های کاتالیست و نیز کاتالیست های ناهمگن و استـفـاده بـالـقـوه آن در داروسازی، اهمیت نیاز به تحقیق در مـورد ایـن مـواد را دوچندان می کند.

فهرست

منابع

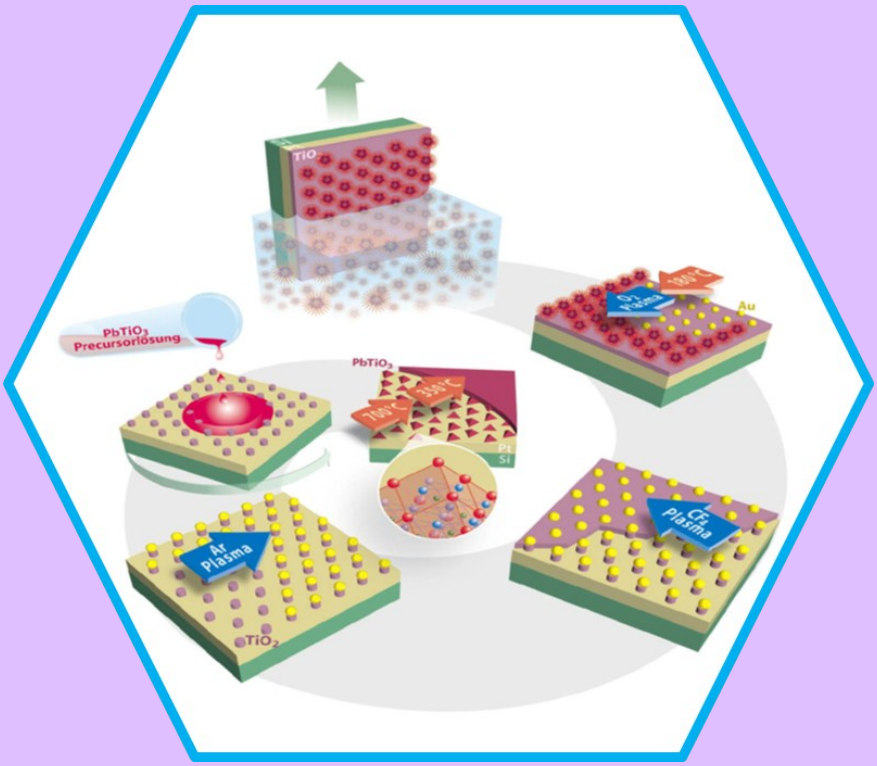
1.Didier Astruc, Francüoise Chardac."Dendritic Catalysts and Dendrimers in Catalysis", Chem. Rev, Vol. 101, pp. 2991-3023, (2001).
2. Lyudmila M. Bronstein, Zinaida B. Shifrina. "Dendrimers as Encapsulating, Stabilizing, or Directing Agents for Inorganic Nanoparticles", Chem. Rev, Vol. 111, pp. 5331-5344, (2011).
3. Rachid Touzani."Dendrons, Dendrimers New Materials for Environmental and Science Applications", Mater. Environ. Sci, Vol. 2, pp. 201-214, (2011).
4. Cole A. Witham, Wenyu Huang, Chia-Kuang Tsung, John N. Kuhn, Gabor A. Somorjai and F. Dean Toste." Converting homogeneous to heterogeneous in electrophilic catalysis using monodisperse metal nanoparticles", Nature chemistry, Vol. 2, pp 36–41, (2010)

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۲

فصل دوم

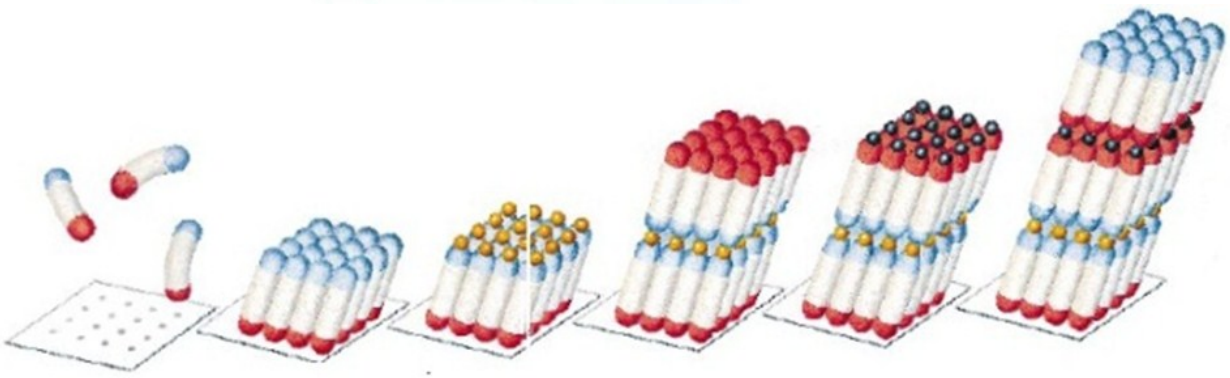
نانو ساختارها

ساختارهای خود آرا

۶ ساختارهای خود آرا

۱ قسمت اول: خودآرایی تک لایه های مولکولی ۲۰۷

۲ قسمت دوم: خودآرایی نانوذرات ۲۱۳

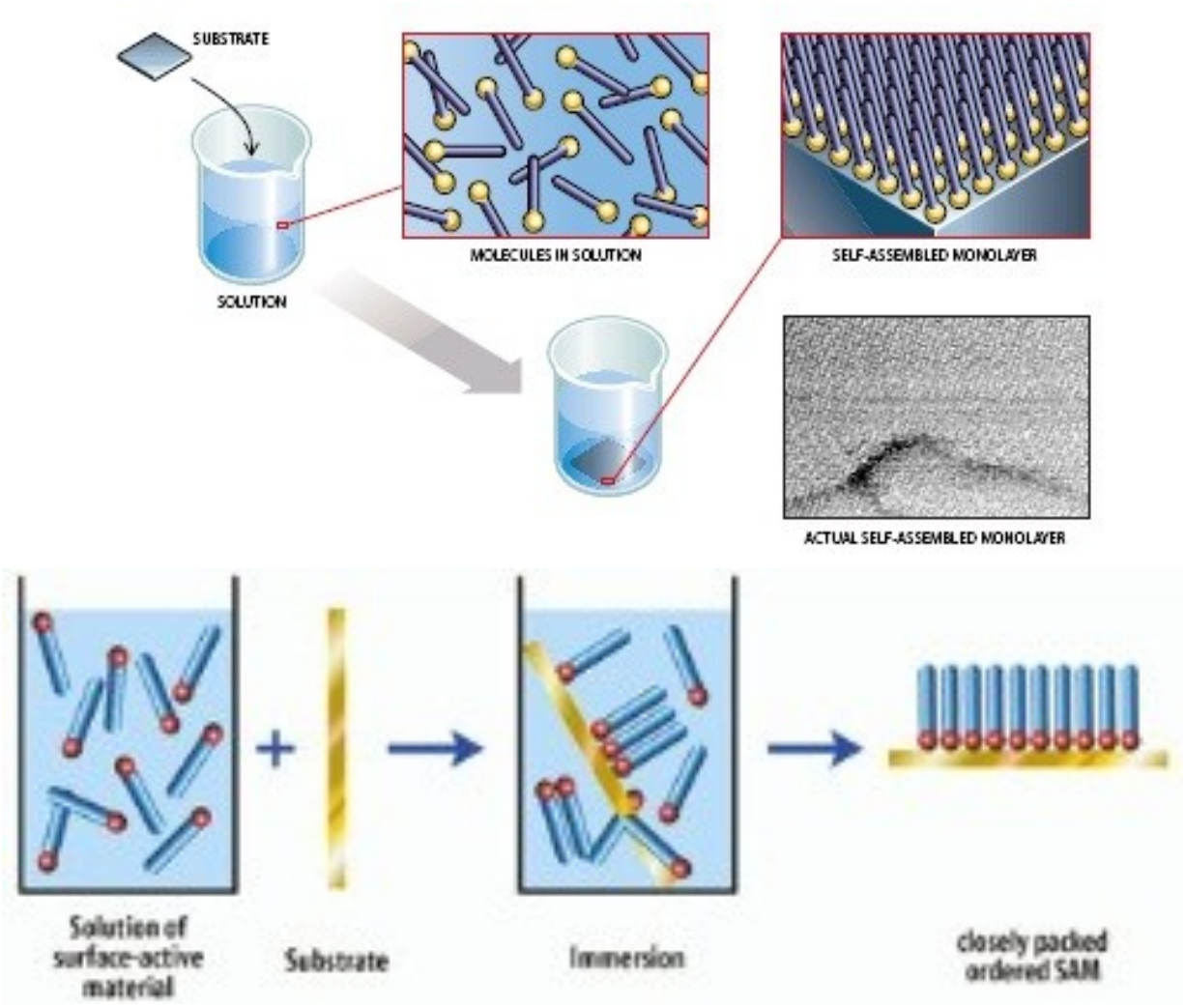


۶

۱

قسمت اول: خودآرایی تک لایه های مولکولی

تک لایه های خودسامان لایه های مولکولی هستند که به طور خودبه خودی در اثرفرو بردن بستر جامد در محلولی از مولکول های عامل دار تشکیل می شوند. از برجسته ترین مواد مورد مطالعه شده می توان به جذب سیلان ها (RSiOH)برروی سطح سیلیکا و جذب آلکان تیول ها (RSH)روی فلزات سکه ای (Coinage Metals) نظیر طلا، نقره، پلاتین و نیکل نام برد. جاذبه ی خاص بین این مولکول ها و سطح امکان تغییر و دستکاری ساختار و رفتار سطح در مقیاس مولکولی را فراهم می سازد. به این ترتیب می توان با انتخاب مولکول های مناسب سطح را به نحو دلخواه عامل دار نموده و از عامل های حاصله در پیوندهای پی درپی مولکول ها و ساخت چند لایه های خودسامان با الگوی قابل کنترل و دلخواه استفاده نمود. تسلط فوق العاده محققین بر کنترل ساختارهای مذکور منجر به کاربرد وسیعی از پدیده ی خودسامانی در زمینه های نظیر الکترونیک، صنعت، الکتروشیمی و شیمی تجزیه گردیده است.



شکل ۱– فرآیند خودآرایی مولکولی بر سطح بستر

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

۱- مقدمه

فرایند خودآرایی می تواند به صورت خود تجمعی همزمان و گروهی اجزای تشکیل دهنده (مولکول ها (برای تشکیل یک ساختار فوق منظم مولکولی در دو یا سه بعد تعریف شود. این فرایند تابع تعادل ترمودینامیکی تحت شرایط آزمایشگاهی می باشد و عواملی نظیر اثر متقابل برهمکنش های غیرکوالانسی بین مولکول های خودآرا شونده با همدیگر و با مولکول حلال روی این پدیده موثرند[۱]. خودآرایی همزمان یک لایه آلی تک مولکولی برروی فصل مشترک جامد/مایع، توسط برهمکنش های ویژه بین گروه های عاملی در مولکول های خودآرا شده و سطح، پیش رانده می شود. این مولکول ها به مرور جایگزین مولکول های حلال جذب شده ی سطح می‌شوند و به صورت تک لایه نمایان می گردند. به دنبال آن یک فرایند نظم خودبه خودی تک مولکولی روی سطح صورت می گیرد که با یک اثر متقابل برهم کنش های غیرکوالانسی ما بین مولکول های خودآرا شده، پایدار می شود. این پدیده به طور متناوب صورت گرفته تا تشکیل تک لایه مولکولی با بهینه شدن نیروهای موثر بین مولکولی و جذب سطحی، با حداکثر فشردگی ممکن صورت بگیرد [۲] این فرآیند به صورت کامل در شکل ۱ آورده شده است.

تک لایه های آلی اجتماعاتی از مولکول های آلی هستند که از جذب مولکول ها از فاز محلول یا گازی برروی سطح یک بستر ایجاد می شود. مولکول ها و لیگاندهایی که تک لایه خودآرا را ایجاد می کنند در اغلب موارد دارای گروه عاملی شیمیایی (معمولا در سر مولکول) با میل ترکیبی بالا با سطح بستر می باشند .در خیلی از موارد، مولکول های خودآرا به دلیل میل ترکیبی بالای سرگروه با سطح، جانشین مواد آلی آلوده کننده چسبیده بر سطح می گردند .

از جمله متداول ترین تک لایه های خودآرا روی سطح می توان به تک لایه ناشی از جذب تیول (Thiol) با نماد R-SH که در آن R مبین بقیه مولکول است، روی سطوح تک بلورین اشاره کرد. این ویژگی تک لایه های خودآرای تیولی، آنها را به عنوان سامانه ایده آل جهت مطالعات بنیادی و ترویج ابزارهای نظیر اپتوالکترونیک، حسگرها، خوردگی و شناسایی مولکولی مطرح می سازد. تشکیل تک لایه های خودآرا با جذب شیمیایی گروه عاملی گوگرد (S) از تیول، دی سولفید و یا سولفید روی بستر فلزات انجام می شود .

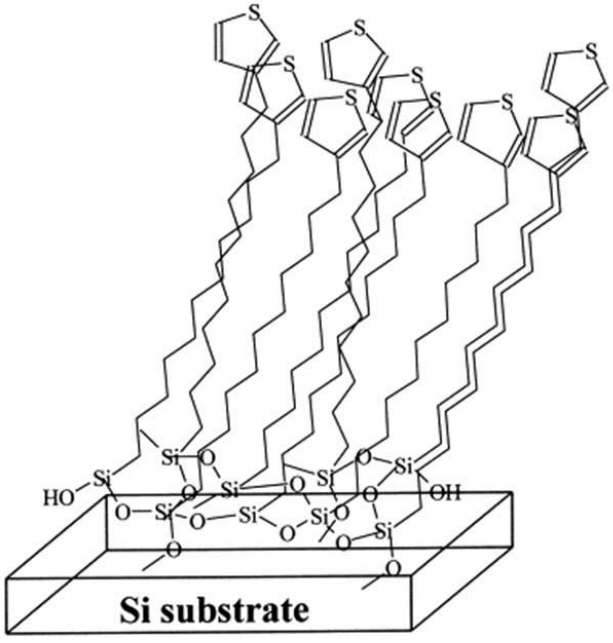
۲- انواع تک لایه های خودآرا

۲-۱- تک لایه های اسید چرب

این تک لایه ها از طریق یک واکنش اسید-باز در سطح بستر تشکیل می شود. تشکیل یک نمک سطحی بین آنیون کربوکسیلات اسید چرب و کاتیون فلزی سطح، پیش برنده این واکنش است [۲]

۲-۲ تک لایه های سیلکون های آلی(Organosilicons)

تشکیل تک لایه های خودسامان آلکیل سیلان ها، آلکیل آلکوکسی سیلان ها و آلکیل آمینوسیلان ها مستلزم حضور گروه هیدروکسی (ROH) روی سطح می باشد. در این نوع تک لایه های خودسامان تشکیل پلی سیلوکسان (از طریق پیوند Si-O-Si بین گروه های سیلانول جذب شده روی سطح عامل پیش برنده پدیده خودسامانی می باشد[۲] . شکل ۲ بیانگر این ساختار است.



شکل ۲- خودآرایی ترکیبات سیلیکون آلی بر بستر Si

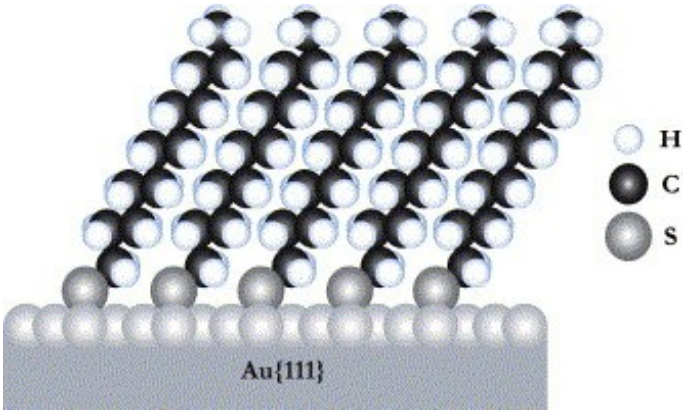
http://edu.nano.ir

۲-۳-تک لایه های خودآرا از ترکیبات سولفورآلی (Organosulfur)برروی سطح طلا(Au)

بیشترین تک لایه های خودآرای بررسی شده آن هایی هستند که از مولکول های فعال سطحی توسط روش لانگمویر–بلاجت (Langmuir-Bladget-LB) از فصل مشترک گاز–مایع و یا جذب شیمیایی از یک فاز مایع در سطح جامد ایجاد می شود. هرچند تک لایه های خودآرا به عنوان پایه ای می توانند به روش های مختلف [۲] توسط جذب مولکول های عامل دار آلی در سطح جامدات به وجود آیند، ترکیبات ارگانو سولفور می توانند جهت اهداف مختلف از جمله تثبیت ترکیبات بیولوژیکی برای ساخت حسگرها و زیست حسگرها مورد استفاده قرار گیرند [۳] و فیلم های تک مولکولی بسیار پایدار و قابل تکرار بوجود آورند. این توانایی برای نخستین بار در سال ۱۹۸۳ توسط NUZZO و Allara کشف شد [٤] و در سال ۱۹۹۰ این فیلم ها به تک لایه هایی با بیشترین میزان مطالعه در سراسر جهان تبدیل شد. دلایل مهم این پیشرفت عبارتند از: تمایل شدید گوگرد برای جذب در سطح طلا و خودآرایی سریع، امکان به کارگیری هر دو مورد تیول ها و دی سولفیدها، پایداری در شرایط آزمایشگاهی . تیول ها و دی سولفیدها با اکثر گروه های عاملی آلی سازگار هستند و و این مزیت امکان ایجاد دامنه وسیعی از گروهای عاملی انتهایی در تک لایه ها را فراهم می سازد

۲-٤- آلکان تیول ها

تا قبل از توسعه تک لایه های خودآرای تیول، جذب تیول ها به جذب تیوفنول ها و مشتقات ۵،-۲هیدروکسی آن ها روی پلاتین محدود می شد [۵]. در مقایسه با منابع وسیع تک لایه های خودآرای آلکان تیول روی طلا، منابع زیادی در مورد جزئیات تشکیل و خصوصیات تک لایه های خودآرا تیول روی سطح پلاتین وجود ندارد [٦]



شکل ۳- خودآرایی آلکان تیول ها بر سطح

۲-۵- تیول های آروماتیک

تک لایه خودآرای تیول های آروماتیک به دلایل مختلفی در سال های اخیر جهت اصلاح سطوح فلزی برای اهداف گوناگون مورد استفاده قرار می گرفتند. این تیول ها اولا مولکول هایی با آنیزوتروپی بالا هستند ثانیا به دلیل برهم‌کنش های جانبی قویتر نسبت به آلکان تیول ها دارای ساختارهای فشرده روی سطح می باشند. نهایتا به دلیل مستقر نبودن الکترون به دلیل گردش الکترون در حلقه، دارای هدایت الکتریکی بالایی نیز می باشند.

۲-٦- مولکول های سولفید (S2-)

تاکنون ترکیبات عامل دار بیشماری که از طریق سولفید به یکدیگر اتصال یافته اند برای تشکیل تک لایه ی خودآرا برروی سطح الکترودهای فلزی سنتز شده اند و خواص الکتروشیمیایی و کاربردهایشان مورد مطالعه قرار گرفته است.

۳- مزایای تک لایه خودآرا

اولین و مهمترین مزیت این تک لایه ها راحتی و ساده بودن شرایط تشکیل است. هنگامی که مس یا فلزاتی نظیر پلاتین، نقره و طلا در معرض تماس با تیول قرار می گیرند، تک لایه تیول طی چند ثانیه تا چند دقیقه روی سطح فلز ایجاد می شود .خودآرایی تیول ها نیاز به شرایط خاصی از جمله محیط بدون آب یا خلا ندارد .گرچه سطوح فلزی عاری از مواد آلی برای تشکیل لایه ها ضروری است، اما تمایل زیاد گوگرد به تشکیل پیوند M-S با فلزات، قادر به جایگزین

http://edu.nano.ir

کردن مولکول با حلال و یا ناخالصی های جذب شده بر سطح بستر می باشد.

از مزایای دیگر تک لایه تیولی، پایداری آن ها است که از تمایل زیاد گوگرد به تشکیل پیوند با فلزات نتیجه می شود. تک لایه های خودآرا می توانند شرایط خلاء نسبی را تحمل کنند. همچنین امکان داشتن دامنه وسیعی از استخلاف ها در مولکول جذب شده بدون اغتشاش در فرایند خودآرایی یا ناپایداری تک لایه وجود دارد.

٤- روش های شناسایی تک لایه های خودآرا

روش های شناسایی و توصیف تک لایه ها را می توان به دو دسته کلی روش های غیر الکتروشیمیایی و روش های الکتروشیمیایی تقسیم نمود. ابتدا به نگاه کلی به روش های غیرالکتروشیمیایی و اطلاعاتی که می توان از آن ها بدست آورد خواهیم نمود.

٤-١- روش های غیر الکتروشیمیایی

از جمله این روش ها می توان به روش های بیضی سنجی (Elipsometry)، تشدید پلاسمون سطحی Surface Plasmonو Resonance- SPR ریز ترازو بلور کوآرتز (Quartz Microbalance)اشاره نمود. به کمک این روش ها می توان ضخامت لایه ها را اندازه گیری نمود. از دو روش اخیر می توان برای اندازه گیری مربوط به جذب و واجذب مولکولی به صورت در محل (In-situe) استفاده کرد .

برای تعیین ترکیب و ساختار شیمیایی سطح، روش های طیف سنجی FT-IR یا حتی(PIERS اسپکتروسکوپی انعکاس خارجی با نور مادون قرمز پلاریزه شده)، رامان تشدید یافته سطح (SERS) و طیف نگاری فتوالکترون اشعه Xو نیز طیف نگاری جرمی یون ثانویه به دفعات مورد استفاده قرار گرفته است و اطلاعات با ارزشی راجع SAMs ارائه داده اند [٥].

اطلاعات مفیدی راجع به سلول واحد در تک لایه های شبه بلور از داده هایX-ray ، نوترون، هلیم و یا پراش الکترون ها با انرژی پایین بدست می آید. در آزمایش پراش با اشعه Xپرتو ورودی به درون سطح پوشیده شده با یک زاویه کوچک هدایت می شود و انعکاس داخلی کلی بستر مربوط به فلز تحتانی به وقوع می پیوندد .سنجش الگوی انعکاسی و تفرق این پرتو منعکس شده اطلاعاتی راجع به ساختار مولکولی فیلم های بلورین نظیر ضخامت و ضریب شکست لایه ها و زبری سطح فراهم می سازد.

یک تحول اساسی در بررسی سطح همراه با توسعه روش های تصویر برداری نظیر STM و میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) صورت گرفته است. در هر دو روش می توان در فشارهای پایین، با وضوحی در حد اتمی از سطح تصویر برداری نمود. این روش براساس موقعیت یک نوک بسیار تیز در حد اتمی بسیار نزدیک به سطح تک لایه عمل می کنند. اندازه گیری جریان در STM یا نیرو در AFM و حرکت یک نمونه در جهت افقی تصاویری را فراهم می سازد که حتی تک تک اتم ها قابل تشخیص است .(Atomic Resolution)این آزمایش ها نقش عمده ای در تعیین ساختار سطوح تک لایه ایفا می کند.

٤-٢- روش های الکتروشیمیایی

اندازه گیری های الکتروشیمیایی برروی سطح طلای پوشیده شده به عنوان الکترود، می توانند اطلاعات بسیار با ارزشی راجع به نظم تک لایه فراهم آوردند [٦]. معمولا از دو روش برای بررسی تک لایه های تشکیل شده برروی الکترود استفاده می شود :

١. اندازه گیری ظرفیت خازنی (Capacitance) که شدیداً به فاصله بین الکترولیت و سطح فلز یعنی ضخامت تک لایه بستگی دارد و معمولا به وسیله اسپکتروسکوپی مقاومت ظاهریImpedance Spectroscopy-EIS و یا ولتامتری چرخه ای Cyclic Voltammetry- CV انجام می‌گیرد.

٢. انتقال ناهمگن الکترونی (Heterogeneous Charge Transfer)الکترود در تماس با محلول با روش ولتامتری چرخه ای[7] (CV)

http://edu.nano.ir

۵- عوامل موثر بر خودآرایی

ساختار و خواص تک لایه های خودآرا روی الکترودهای فلزی می تواند با فرایند پیش آماده سازی (Pretreatment) سطح فلز و شرایط آزمایشگاهی نظیر: روش تثبیت، غلظت و ترکیب مولکول ها با محلول الکترولیت و مانند آن ها در طی شکل گیری تک لایه خودآرا تغییر یابد.

۵-۱- پیش آماده سازی سطح فلز

خواص سطح فلز، بخصوص موضع نگاری و زبری سطح، نقش مهمی در فرایند خودآرایی تک لایه های ایجاد شده ایفا می کند. بنابراین پیش آماده سازی سطح فلز توسط روش های گرمایی، مکانیکی و الکتروشیمیایی از روش های معمول مورد استفاده برای پرداخت و تمیز نمودن سطح است.

۵-۲- روش تثبیت

تک لایه های خودآرا در اغلب اوقات با غوطه وری ساده الکترود در محلول تیول برای مدت مشخص تشکیل می شود. جذب تک لایه خودآرا روی سطح الکترود طی دو مرحله انجام می شود.

۱. ابتدا در عرض چند دقیقه، ۸۰ تا ۹۰ درصد سطح به سرعت توسط مولکول پوشیده می-شود .

۲. سپس طی یک مرحله آرام ۱ تا ۲۰ ساعته اندرکنش ها بهینه گردیده و سامانه تعادل ترمودینامیکی نزدیک می شود .

۵-۳- حلال

اثرات حلال روی سرعت تشکیل و مکانیسم خودآرایی، پیچیده بوده و اطلاعات زیادی در این مورد وجود ندارد. مطالعه برروی این موضوع کمک می کند تا تاثیر کیفی حلال ها روی فرایند خودآرایی درک شود. در سال های اخیر نشان داده شده که جذب حلال روی سطح، مانع از تشکیل یک تک لایه فشرده می گردد و لذا حلال تاثیرات اساسی در طبیعت تک لایه خودآرا نظیر نفوذ پذیری و فشردگی دارد .برهم کنش های حلال با سطح و حلال مولکول خودآرا شونده، مانع از جذب سریع تیول ها از محلول می شوند چون باید مولکول های حلال در موقع جذب تیول، از تیول و سطح کنار زده شوند. نفوذپذیری تک لایه خودآرایی آلکان تیولی در برابر گونه های موجود در حلال علاوه بر خواص مولکول خودآرا شونده، به حلالی که در آن تک لایه تشکیل می شوند نیز بستگی دارد. تک لایه های آلکان تیول تشکیل شده در حلال های غیرقطبی (مانند هگزان و کلروفرم)، دارای نفوذ پذیری بیشتری در مقایسه با تک لایه تشکیل شده در حلال قطبی (مانند اتانول و استو نیتریل) هستند.

۶- کاربرد تک لایه های خودسامان

از معروف ترین کاربردهای تک لایه های خودسامان می توان به محافظت سطح در مقابل خوردگی، اتصال لایه های مولکولی به سطح الکترود، کاربردهای الکترونیکی نظیر ساخت نیمه هادی ها و حافظه های جدید اشاره نمود. از کاربردهای اختصاصی تک لایه های خودسامان در الکتروشیمی تجزیه ای می توان به تهیه و توسعه حسگرها و زیست حسگرها با حساسیت بالا، کنترل مکانیسم و سنتیک واکنش های فارادی و کنترل عوامل موثر بر سرعت انتقال الکترون واکنش اشاره کرد .

۷- نتیجه گیری

در این مقاله اشاره کردیم که تک لایه های خودسامان لایه های مولکولی هستند که به طور خودبه خودی در اثر فرو بردن بستر جامد در محلولی از مولکول های عامل دار تشکیل می شوند.

از برجسته ترین مواد مورد مطالعه شده می توان به جذب سیلان ها برروی سطح سیلیکا و جذب آلکان تیول ها روی فلزات سکه ای نظیر طلا، نقره، پلاتین و نیکل نام برد.

روشهای شناسای الکتروشیمیایی وغیرالکتروشیمیایی سطح تک لایه خودآرا و همچنین عوامل موثر بر خودآریی بحث گردید.

فهرست

منابع

1. Lehn, J, M., Supramolecular Chemistry, VCH, Weinheim, 1995, chapter 9-10
2. Ulman, A., Chem. Rew. 1996, 69, 1533.
3. Katz, E., Willner, I., Electroanalysis 2003, 15, 913.
4. Nuzzo, R.G., Allara, D. L., J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 4481.
5. Jacquemain, D., Wolf, S. G., Leveiller, F. Angew, Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 130
6. Finklea, H. O., J. Electroanal. Chem. 1996, 19, 109.
7. Miller, C., Cuendet, P., Gratzer, M., J. Phys. Chem. 1991, 95, 877.

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: خودآرایی نانوذرات

خودآرایی (Self-assembly) فرایندی خودبخودی است (Spontaneous)که در آن گونه ها برروی یکدیگر جمع شده و سیستم های منظمی ایجاد می‌کند. به عبارت دیگر خودآرایی مولکولی فرایندی است که در آن مولکول ها بدون اعمال شرایط خاص و مدیریت بیرونی (به غیر از یک محیط مناسب) از طریق برهمکنش های غیر کوالانسی برهمدیگر سوار می شوند .این فرایند اکثراً برگشت پذیر است که این برگشت پذیر بودن به شرایط اعمالی مانندpH ، قطبیت حلال و .. بستگی دارد. فرایند خودآرایی باعث ایجاد مولکول های بزرگتر مانند میسل(Micelle) ، غشا (Membrane)و بلور های مایع (Liquid Crystals) می شود. در این مقاله برهمکنش های شیمیایی (کئوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان–میهمان و برهمکنش های بیو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات برروی سطح بحث شده است. خودآرایی در طبیعت بسیار دیده می‌شود و دانشمندان بسیاری در حال حاضر بر آن مطالعه می‌کنند .درک عمیق فرآیند خودآرایی ممکن است به درک بهتر طبیعت نیز منجر شود.

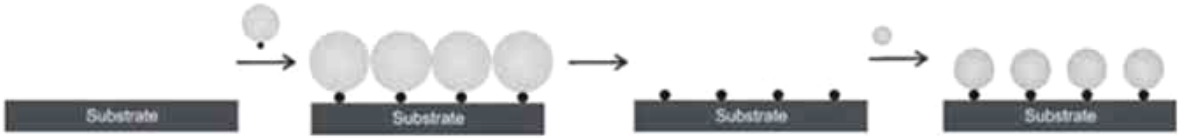
خودآرایی یا خودمونتاژ (Self-montage) فرایندی است که در آن یک سیستم بی نظم از اجزای موجود از قبل به شکل یک ساختار با الگوی سازمان یافته تبدیل می‌شود. ساختار جدید نتیجه خاص تعاملات محلی در میان اجزای اولیه بدون هیچ نیروی خارجی می باشد. هنگامی که اجزای تشکیل دهنده مولکول ها باشند، این فرایند خودآرایی مولکولی نامیده می شود.

خودآرایی را در معنای معمول می‌توان بعنوان سازمان‌یافتن خود به خودی و برگشت پذیر از واحدهای مولکولی دانست که توسط فعل و انفعالات غیرکوالانسی (Noncovalent) انجام می‌شود. تعریف علمی‌تر عبارت است از اینکه خودآرایی یک روش ساخت پایین به بالا (Bottom-up Method)است که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها با ارتباطات فیزیکی یا شیمیایی، خود را به شکل یک نانوساختار منظم درمی‌آورند. ایجاد بلور نمک یا دانه های برف، با آن ساختارهای پیچیده، مثال خوبی برای خودآرایی است.

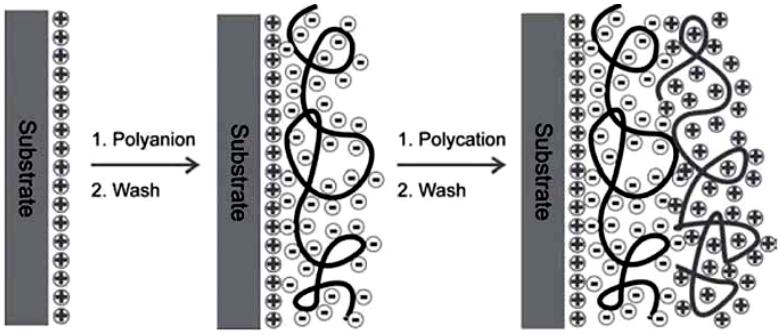
خودآرایی مولکولی یک مفهوم کلیدی در شیمی ابرمولکول (Supramolecular)است. این به آن دلیل است که خودآرایی مولکولی در چنین سیستم هایی از طریق فعل و انفعالات غیرکوالانسی (به عنوان مثال، پیوند هیدروژنی، کئوردیناسیون فلزی، نیروهای آب‌گریزی، وان دروالس، برهمکنش های π-π، الکتروستاتیک، برهمکنش های مغناطیس) استوار هستند. فرایند خودآرایی باعث تشکیل مولکول های بزرگتر مانند میسل، وزیکول، بلور مایع، تک لایه لانگمویر (Langmuir Monolayer) توسط مولکولهایی همچون سورفکتانت‌ها می شود.

خودآرایی نانوساختارها از اجزای نانوذره‌ای با اندازه ۱– ۱۰۰۰ نانومتر، به خاطر خواص منحصربه فرد نوری، الکترونیکی، مغناطیستی، کاتالیستی و دیگر خواص فیزیکی مورد توجه قرار گرفته اند. توانایی اتصال نانوذرات به سطوح شرط لازم برای ساخت ظرف های میکرو یا نانو ساختارهای مناسب جهت استفاده در زمینه نانوبیوتکنولوژیست. به طور کلی دو روش برای خودآرایی مواد نانوساختار وجود دارد: خودآرایی فیزیکی، خودآرایی

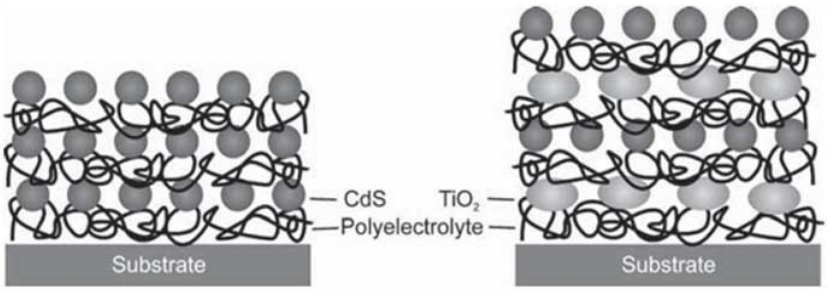
خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱– تهیه سطح با فضای عامل دار واحد و اتصال دوباره به گروه های عاملی به طریق برهمکنش های ویژه [۱]



شکل ۲– خودآرایی لایه به لایه از فیلم پلی الکترولیت بار مخالف به طریق برهم کنش های الکترواستاتیک [۱]



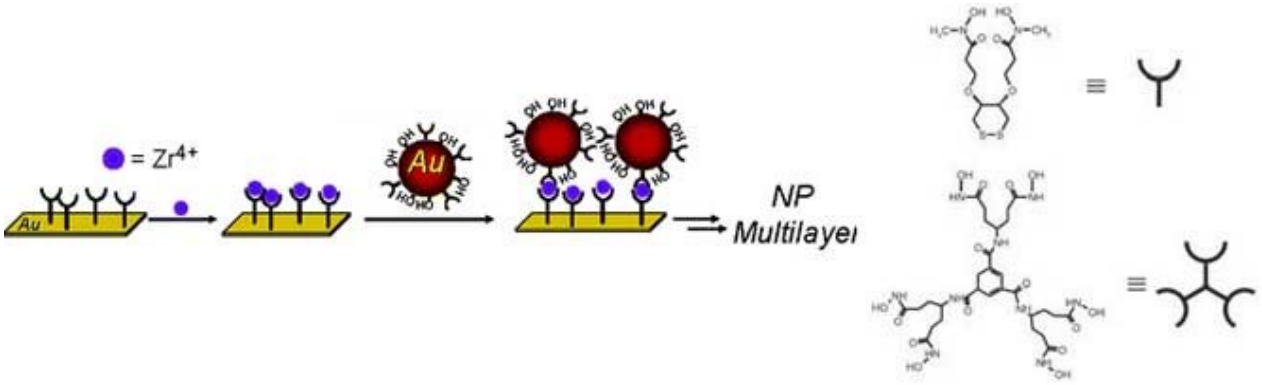
شکل۳– خودآرایی لایه لایه بارمنفی سولفید کادمیم و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم
و بار مثبت پلی الکترولیت برای تشکیل فیلم کامپوزیتی نانوذرات [۱]

شیمیایی.

خودآرایی شیمیایی، جفت شدن شیمیایی با عوامل سطحی موجود بر یک بسترعامل دار (Functionalized Substrate) می باشد که برای کنترل موقعیت نهایی نانوذرات به کار می‌رود .کنترل موقعیت نانوذرات بر سطوح عامل دار، طراحی نانوساختارهای کمپلکس شده بر سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکول های الکترونیکی و زیست‌حسگر ممکن می سازد. خودآرایی فیزیکی در کل فرآیندی ساده‌تر است و ساختارهایی غیرپیچیده ایجاد می‌کند. علاوه براین، خودآرایی فیزیکی نانوذرات فاقد ثبات بلند مدتLong Term Stability می باشد.

برهمکنش های شیمیایی مختلف مانند پیوند کوالانسی، نیروهای الکتروستاتیکی و برهمکنش های میزبان میهمان برای خودآرایی نانوذرات برروی سطح به کاربرده می شود. ارتباط تقاطعی Cross-linking میان ذرات مجاور که بر اثر نیروهای شیمیایی ایجاد می‌گردد، خودآرایی نانوذرات را بیشتر پایدار می کند. در این مقاله خودآرایی مستقیم از نانوذرات برروی سطح براثر برهمکنش های شیمیایی توضیح داده شده است. دو مسیر برای فرایند خودآرایی موجود می باشد: ساختن جداگانه ذرات و سپس گردآوری آنها و یا انجام سنتز و خودسامانی آنها در یک مرحله که در هردوروش ترکیبات نانو توسط پیش ماده که در فاز مایع، جامد و یا گازی موجود است، ساخته می شود.

http://edu.nano.ir



شکل ٤– خودآرایی لایه به لایه از نانوذرات طلای عامل دار شده با بیس هیدروکسامات و یون زیرکونیوم از طریق پیوند یونی [۱]

۲– اصول خودآرایی مولکولی

موفقیت آمیز بودن خودآرایی در یک سیستم مولکولی به پنج مشخصه مربوط می‌شود:

۱– اجزای سیستم: یک سیستم خودآرا از گروههای مولکولی و یا بخشهایی از درشت–مولکولها (Macromolecules) تشکیل شده است که با یکدیگر در تعاملند .این مولکولها می‌توانند یکسان و یا متفاوت باشند و تعامل بین آنها منجر به تغییر از یک حالت با سازماندهی کمتر (مانند محلول) به یک حالت منظمتر)مانند بلور) می‌شود.

۲– تعامل بین اجزا: خودآرایی هنگامی رخ می دهد که مولکولها به تعادلی در بین نیروهای جاذبه و دافعه مولکولی می‌رسند که این نیروها ضعیف و از نوع غیر کووالانسی (مانند نیروهای آبگریزی) هستند.

۳– بازگشت‌پذیری (یا انطباق پذیری): در خودآرایی برای اینکه ساختارهای منظم به وجود آید می‌بایست تجمع مولکولی بازگشت‌پذیر بوده و اجزا بتوانند جای خود را در ساختار ایجاد شده اولیه تغییر داده و تنظیم کنند. به همین خاطر توان مقاومتی پیوندهای بین اجزا باید در حدود نیروهایی باشد که می‌خواهد آنها را از هم جدا کند. به عنوان مثال فرآیندی که در آن مولکولها به طور بازگشت‌ناپذیر به یکدیگر می‌چسبند به جای بلور خودآرا به ما شیشه می‌دهد.

٤– محیط: خودآرایی مولکولی معمولا در یک محلول و یا رابطی که امکان حرکت را به اجزا می‌دهد اتفاق می‌افتد و تعامل اجزا با محیط بر روی سرعت فرایند تاثیر زیادی دارد.

۵– جابجایی جرم: برای اینکه خودآرایی رخ دهد مولکول‌ها باید در حرکت باشند.

۳– انواع برهم‌کنش ها برای خودآرایی نانوذرات

برهم‌کنش‌هایی که منجر به خودآرایی نانوذرات می‌شوند در زیر اورده شده است:

پیوند کووالانسی

برهمکنش های غیرکووالانسی: این برهم‌کنش‌ها خود موارد زیر را در بر می‌گیرد:

برهمکنش های الکتروستاتیک

لیگاند–فلز

پیوند هیدروژنی

برهمکنش های میزبان–میهمان

برهم کنش های زیست‌مولکولی

۳–۱– پیوند کووالانسی

در این مورد معمولا یک تک‌لایه خودآرا Self-assembled Monolayer-SAM روی سطح بستر (Substrate) تشکیل شده که قابلیت تشکیل پیوند کوالانسی با نانوذرات عامل دار شده را دارد. سان و همکارانش پیوند کوالانسی از دی آزو–کربوکسیلات برای خود آرایی بین دی آزو رزین و نانو ذرات طلا توسعه دادند.خودآرایی لایه به لایه در ابتدا به وسیله رزین دی آزو و نانوذرات طلا انجام شد. تحت تابش نورUV ، گروه دی آزونیوم به کاتیون فنیل تجزیه شد و در

http://edu.nano.ir

ادامه ازطریق واکنش با نوکلئوفیل گروه کربوکسیلات برروی نانوذرات طلا به طریق واکنش نوکلئوفیلی نوع اول متصل می شود (شکل ۱)

پراچیو و همکارانش نانوذرات طلا برروی سطح به طریق واحد متیل دی متوکسی سیلان به وسیله واکنش با گروههای سطحی Si-OH خودآرایی کردند. عکس AFM اتصال نانوذرات طلا به سطح در یک غلظت چگال اما داری آرایش نامنظم را نشان می دهند. سپس نانوذرات طلا برای داشتن یک واحد عامل دار تک خارج شده و فضاها به وسیله فاصله کمینه توسط سایز نانوذرات سازماندهی می شوند .

۳-۲- برهمکنش های غیرکووالانسی

علیرغم پایداری بالا، فیلم های نانوذرات که از طریق پیوند کوالانسی تشکیل شده‌اند، دارای معایبی هستند. به دلیل سرعت و قدرت واکنش شیمیایی درگیر میان گروه های عاملی از نانوذرات و تک‌لایه خودآرا رویکرد کوالانسی می تواند منجر به برگشت ناپذیر بودن اتصال نانوذرات قرار گرفته برروی سطح گردد.

از مزیت های استفاده از برهمکنش های غیر کوالانسی، سنتز پذیرنده های عامل دار نانوذرات و یا تک لایه خودآرا با قابلیت شناخت مولکولی (Molecular Recognition)در سطح می باشند. همچنین مزیت دیگر برهمکنش های غیرکوالانسی بر پیوند کوالانسی، تشکیل و به دست آوردن توانایی برای تصحیح اشتباهات است (به دلیل بازگشت‌پذیر بودن). از جمله برهم کنش های غیرکوالانسی مورد استفاد برای خودآرایی سطوح، برهمکنش های الکتروستاتیک، لیگاند–فلز، پیوند هیدروژنی، برهمکنش های میزبان–میهمان و برهم کنش های زیست مولکولی می توان اشاره کرد.

۳-۲-۱- برهمکنش های الکتروستاتیک

خودآرایی الکترواستاتیک، شامل جذب بین دوگونه با بار مخالف است (پلیمرها، نانوذرات و بستر). این روش برای خودآرایی دو و سه بعدی ساختار پشنهاد شده است. این تکنیک پایه و اساس برای جذب پلی آنیون و پلی کاتیون ها از محلول های آبی برروی بستر باردار می باشد (شکل ۲).

با توجه به سادگی، خودآرایی لایه به لایه (Layer by Layer)و تشکیل فیلم های چند لایه از طریق برهم کنش های الکترواستاتیک، این نوع خودآرایی به طور گسترده ای برای قراردادن نانو ذرات عامل دار شیمیایی (Functionalized Nanoparticles)بر سطح استفاده می شود. در خودآرایی لایه به لایه، چند لایه متفاوت از نانوذرات (از جنس فلزات، نیمه هادی ها، مواد معدنی و نانوذرات پلیمری) می تواند تشکیل شود. ترکیبات با بار مخالف با استفاده از خاصیت پلی الکتریک به صورت لایه ساندویچی بین نانوذرات قرا می گیرند. در مثال زیر ساختار ساندویچی بدست آمده بر اساس خود آرایی ذرات سولفید کادمیم (CdS) با بار منفی، پلی الکترولیت (Polyelectrolyte)با بار مثبت و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO2) با بار منفی ساخته شده است. (شکل۳)

۳-۲-۲- برهمکنش های لیگاند–فلز

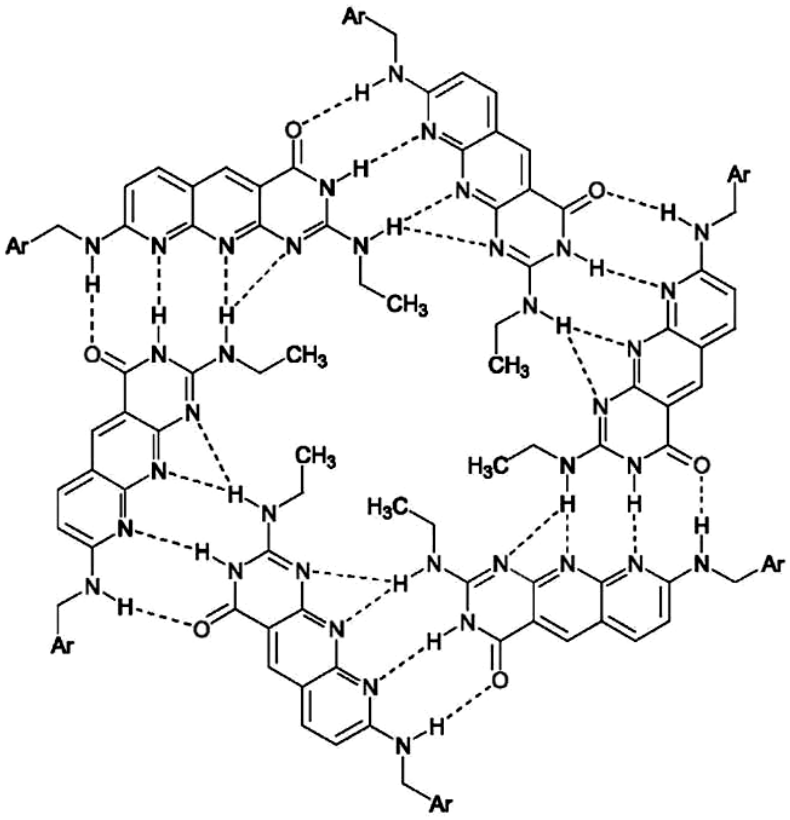
شیمی کئوردیناسیون قادر به ترکیب لیگاند و فلز (و یا یون های فلزی) جهت نیل به خودآرایی درون ساختار ابرمولکول ها می باشد (برای اطلاع از جزئیات بیشتر در این زمینه، به مقالات مواد نانومتخلخل و مقاله مربوط به شیمی ابر مولکول‌ها مراجعه فرمایید). برای مثال، خودآرایی طلا و نقره برروی سطح از طریق پیوند کئوردیناسیون قوی بین گروه عاملی نانوذرات و سطح فلزی بررسی شده است . کل ٤ بیانگر یک نمونه از این خودآرایی هاست که منجر به قرار گرفتن تک لایه های یون زیرکونیوم (Zr) و نانوذرات طلا با استفاده از لیگاندهای کمپلکس کننده شده است.

۳-۲-۳- پیوند هیدروژنی

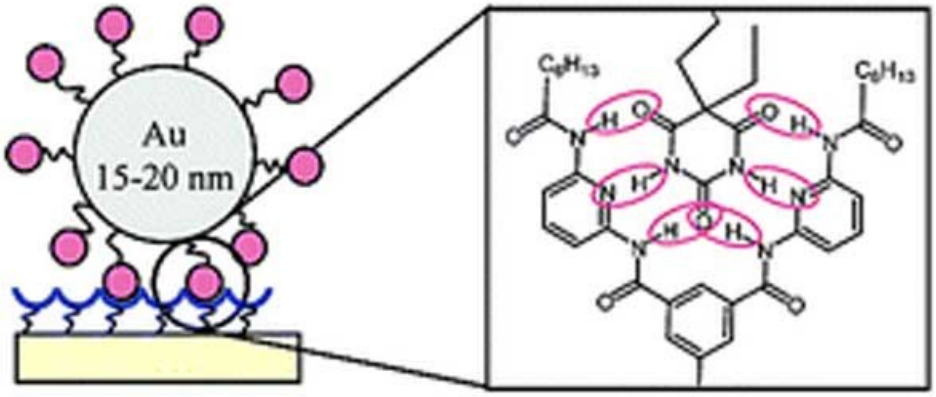
در شکل ۵ نمونه از سوار شدن مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی نشان داده شده است. در این شکل، پیوندهای کوالانسی (درون مولکولی) با خط تیره نشان داده شده اند و خط چین‌ها نشانگر پیوند هیدروژنی بین مونومرهای تشکیل دهنده مولکول خودآرا ست.

استفاده از پیوند هیدروژنی بین پذیرنده همیلتون و

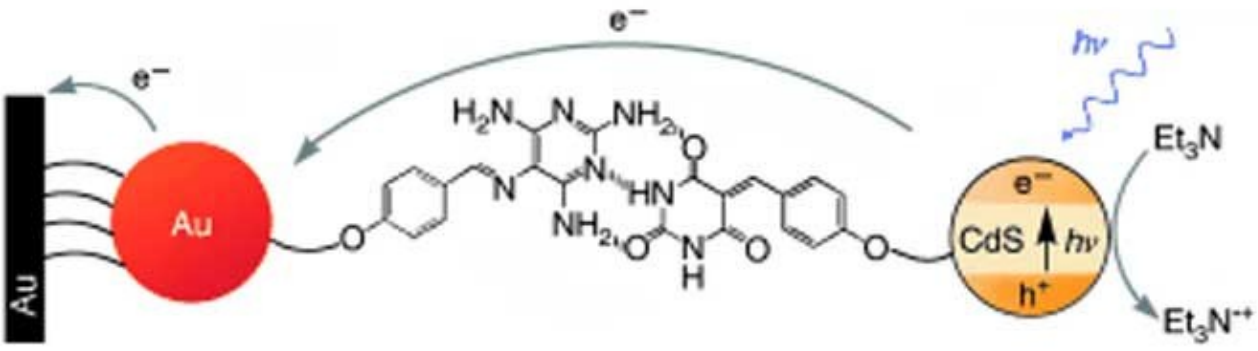
http://edu.nano.ir



شکل۵– نمونه از خود سوار شدن مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی



شکل ٦– استفاده از پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات طلا بر روی سطح [۱]



شکل ۷– خودآرایی نانوذرات سولفید کادمیم برروی سطح طلا [۱]

http://edu.nano.ir

باربیتورات از طریق شش پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات بر روی سطح شرح داده شده است. شکل ٦ خودآرایی نانوذرات متصل شده به باربیتورات از طریق پیوند هیدروژنی برروی سطح عامل دار شده با همیلتون را نشان می دهد.

در شکل ۷ استفاده از پیوند هیدروژنی برای سوار کردن نانوذرات سولفید کادمیم برروی سطح طلا نشان داده شده است.

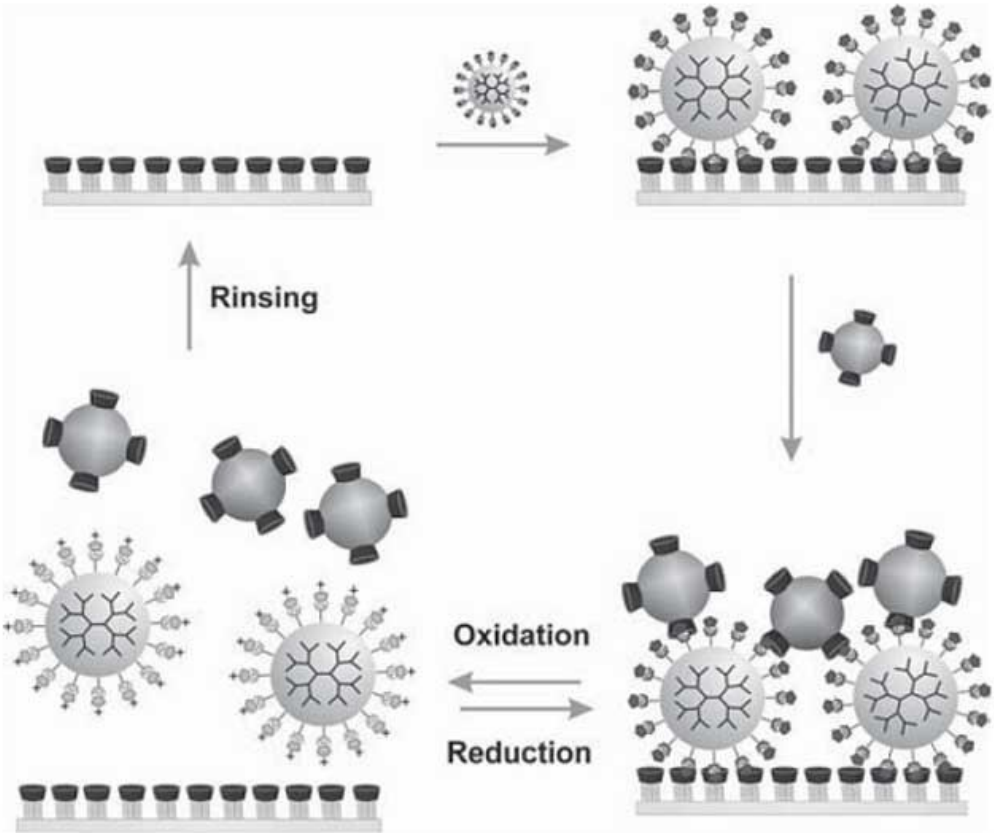
۳-۲-٤- برهمکنش های میزبان-میهمان

در شیمی ابرمولکول، معمولا یک مولکول به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل شده و تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان را می دهد (برای مطالعه کاملتر این موضوع به مقاله شیمی ابرمولکول ها مراجعه فرمایید .(میزبان معمولاً یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتزی دارای حفره مرکزی با اندازه مشخص است. میزبان می تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد. به عبارت بهتر، می‌توان میزبان را یک مولکول دارای ساختار ویژه در نظر گرفت که از طریق برهکنش ویژه مانند برهمکنش آب‌گریزی، نیروهای وان¬درووالس و پیوند هیدروژنی با مولکول میهمان تشکیل کمپلکس میزبان میهمان دهد. سیکلودکسترین ها (Cyclodextrin) مولکول هایی هستندکه قادر به کمپلکس شدن با مولکول های آلی مختلف در محیط آبی می باشند. (شکل ۸)

در شکل ۸، سیکلودکسترین با نماد استوانه‌های کوچک طوسی رنگ مشخص شده است. در صورت رفع دافعه الکترواستاتیک بین گروه های عاملی موجود بر نانوذره و سیکلودکسترین (در اینجا با فرآیند احیا)، سیکلودکسترین به راحتی گروه عاملی آلی را در بر می گیرد و همین باعث اتصال نانوذره به سطح می‌شود.

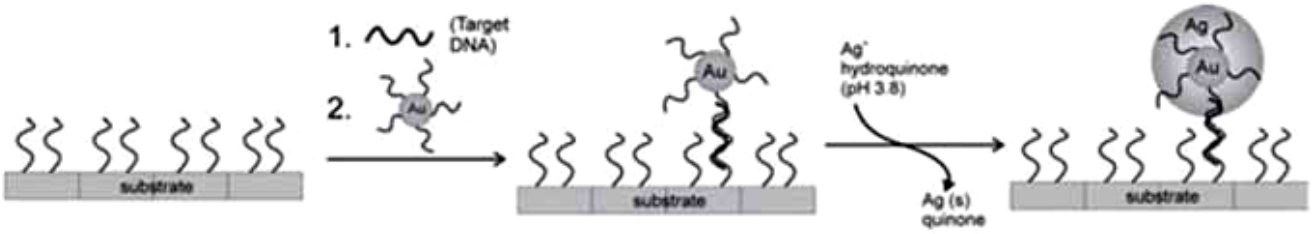
۳-۲-۵- برهمکنش های زیست‌مولکولی

در سال های اخیر تعداد زیادی تحقیقات وجود دارد که عامل دار شدن زیست‌مولکولی نانوذرات را برای تشکیل نانوساختارهای هیبریدی شرح می دهد. در حالی که تلاش های زیادی برای سیستم های محلول صورت گرفته است



شکل ۸– استفاده از برهمکنش های میزبان میهمان برای خودآرایی نانوذرات [۱]

http://edu.nano.ir



شکل۹- خودآرایی الیگونوکلئوتیدهای–عامل دار شده با نانوذرات طلا از طریق هیبرید شدن با DNAو افزایش سیگنال توسط کاهش یون های نقره برروی نانوذرات برای شناسایی آرایش DNAاز [۱]

تعدادی محدودی مثال که از پیوند ویژه از زیست‌مولکولها مانند پروتئین ها، پپتیدها و DNA به نانوذرات خودآرایی شده برروی سطح وجود دارد.

تاتون و همکارانش از نانوذرات عامل دار شده با الیگونوکلئوتیدهای اصلاح شده تیول دار برای تشخیص توالی‌های مکمل برروی یک بستر شفاف استفاده کردند (شکل ۹). این روش در تشخیص عدم تطابق در یک توالی اولیگونوکلئوتید در مقایسه با روش‌های معمول، سه بار حساس تر می باشد. علاوه بر این، تقویت سیگنال توسط کاهش یونهای نقره بر نانوذرات به شدت باعث افزایش حساسیت این سیستم شناساگر می شود.

٤- نتیجه گیری

خودآرایی شیمیایی روندی جهت کنترل موقعیت قرارگیری نانوذرات عامل‌دار شده با گروه‌های های سطحی برروی یک بستر عامل دار می باشد. کنترل سطوح عامل دار از نانوذرات، طراحی نانوساختارهای کمپلکس شده برروی سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکول های الکترونیکی، بیوحسگر ممکن می سازد.

در این مقاله برهمکنش های شیمیایی (کئوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان–میهمان و برهمکنش های بیو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات برروی سطح بحث شده است.

خودآرایی از لحاظ علمی جذاب و از دیدگاه فناوری مهم است. چون:

۱. در زندگی ما مهم است. سلولها به طرز حیرت آوری از مواد پیچیده‌ای نظیر بافتهای چربی، پروتئینها، ساختارهای اسیدی و بسیاری موارد دیگر که توسط خودآرایی ساخته می‌شوند تشکیل یافته‌اند.

۲.خودآرایی روشی برای ساخت موادی با ساختارهای منظم نظیر کریستالهای مولکولی، کریستالهای مایع و نیمه کریستالها است و این ساختارهای منظم بسیار پر کاربردند.

۳. کاربردهای بسیاری در مواد با سایزهای بزرگتر دارند و امکان استفاده از آن در مواد دیگر و همچنین کاربرد آن در مبحث مواد چگال نیز وجود دارد.

٤. به نظر می‌آید این روش یکی از پرکاربردترین روشهای ساخت در مقیاس نانو است.

با توجه به این موارد می‌توان گفت که خودآرایی در زمینه‌های بسیاری نظیر شیمی، فیزیک، بیولوژی، علم مواد، نانوتکنولوژی و ساخت بسیار پرکاربرد و مهم است.

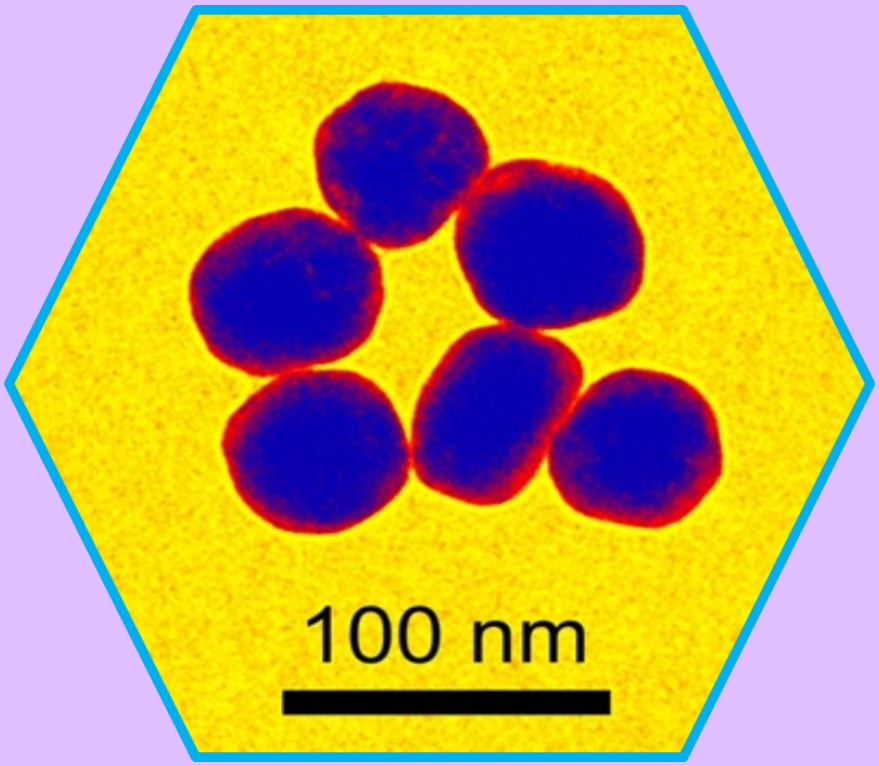
فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Ling, X. Y., Reinhoudt, D., Huskens, J., “The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials” Chapter 13,pp. 407-419.

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۲

فصل دوم

نانوساختارها

نانوساختارهای فلزی

۷ نانوساختارهای فلزی

۱ قسمت اول: سنتز کنترل شده نانو بلور های فلزی ۲۲۳

۲ قسمت دوم: کنترل شکل، خواص و کاربردهای نانوساختارهای فلزی ۲۳۱

۷
۱

قسمت اول: سنتز کنترل شده نانوبلور های فلزی

نانوبلورها در علوم پیشرفته و فناوری جدید نقش مهمی را ایفا می‌کنند؛ به همین دلیل توجه زیادی را به سمت خود جذب کرده اند. از طرفی کنترل شکل نانوبلور ها باعث کنترل خواص، افزایش کاربرد و گزینش پذیری آن ها می شود. نانوبلورهای فلزی خواص نوری، الکترونیکی و مغناطیسی زیادی دارند و می‌توانند با انجام واکنش‌های شیمیایی سنتز شوند. در این مقاله هدف، سنتز نانوبلورهای فلزی، کنترل شکل آن ها در شرایط مختلف، مطالعه و بررسی موردی فلزات پرکاربردیی نظیر پالادیم(Pd) ، نقره (Ag)، طلا(Au) ، پلاتین(Pt) ، مس(Cu) ، کبالت(Co)، نیکل(Ni) ، روتنیم (Ru)، ایریدیم (Ir) و رودیم (Rh) می باشد. سپس روی انواع پارامترهای تجربی به دست آمده برای رشد نانوبلورهای فلزی در سنتزهای فاز محلول متمرکز می شویم. همچنین مثال هایی از کاربرد هر نانوبلور فلزی بیان می شود و در پایان این مقاله بعضی از عوامل مؤثر در سنتز نانوبلورها ذکر می شود.

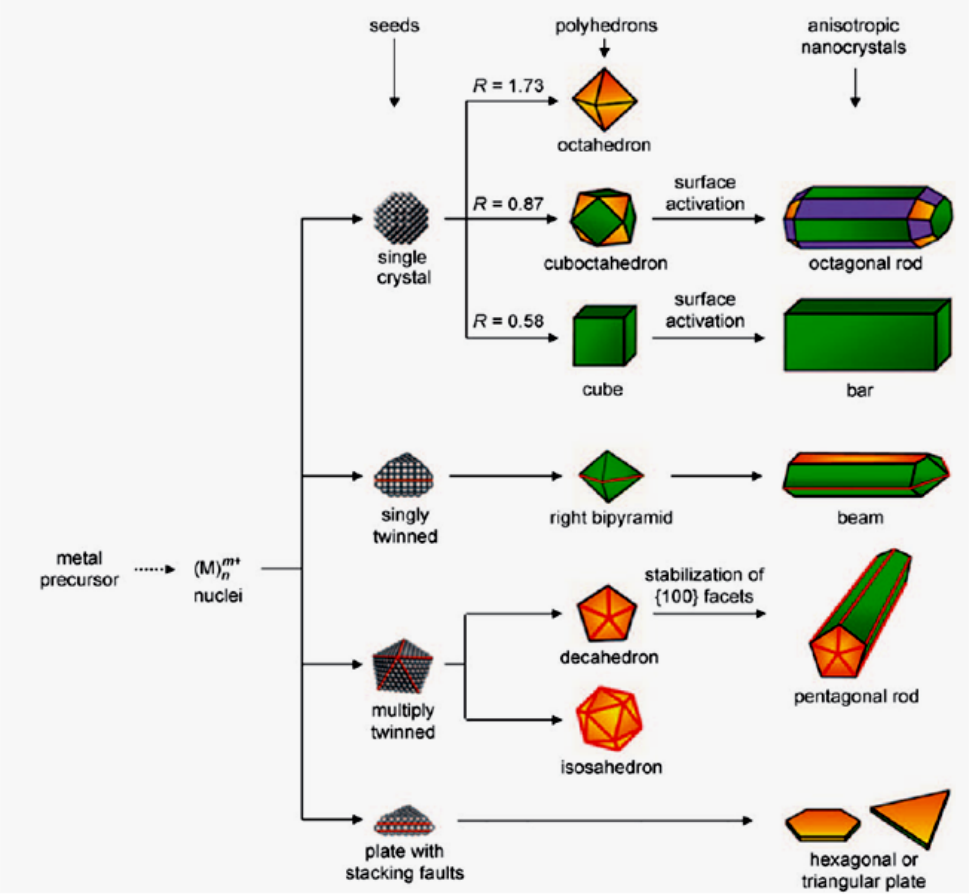
۱– مقدمه

مطابق بیان عمومی در فناوری نانو، بلورهای با ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر به عنوان نانوبلورها معرفی می‌شوند. نانوبلورها به علت وضعیت منحصر به فردشان به عنوان پلی بین اتم ها و جامدهای توده ایBulk به آسانی سنتز می شوند. از انواع جامدهای معدنی، فلزات به این علت که بیشتر از دو سوم عناصر جدول تناوبی را تشکیل داده اند بسیار مورد توجه هستند. از جمله کاربردهای نانوبلورها می توان به اهمیت آن ها در فوتونیک، تصویرگری، حسگرها، علوم پزشکی اشاره نمود. البته قابلیت و کاربرد این دسته از ترکیبات به نوع فلزی که به صورت نانوبلورها و با خواص کنترل شده سنتز شده‌اند، بستگی دارد. این خواص به وسیله پارامترهایی مانند سایز، شکل، ترکیب و ساختار آن ها تعیین می شود. به طور مثال نانوبلورهای Au یا Ag که بیشترین قابلیت را در پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی-Localized Surface Plasmon Resonance LSPR دارند، می توانند برای تولید امواج الکترونیکی سطحی موسوم به پلاسمون سطحی به‌کار گرفته شوند (نانوآنتن). برای این کار باید امواج الکترومغناطیس را در سطح مشترک تماس نانوساختارهای فلزی و یک دی الکتریک (مثلا هوا یا خلا) محدود کرد .هنگامی که فرکانس نوسان پلاسمون ایجاد شده با امواج الکترومغناطیسی برخوردی سازنده داشته باشد آنگاه پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی Localized Surface Plasmon resonance LSPR - اتفاق می‌افتد که با این کار، میدان الکترومغناطیس در فضایی بسیار کوچک در حدود ۱۰۰ نانومتر مکعب متمرکز می‌شود و باعث افزایش پراکندگی رامان Raman Scattering از سطح می‌باشد. به طور کلی می‌توان گفت تمرکز پدیده رامان در سطح این نانوبلورهای فلزی (Au, Ag)یک تکنیک برای افزایش پراکندگی رامان می‌باشد- Surface Enhanced Raman Scattering- SERS فعالیت نانوبلورهای فلزی با کاهش اندازه آن افزایش می یابد. در دهه‌ی اخیر روش های سنتزی متنوع و مؤثری برای نانو بلورهای فلزی ارائه شده است که در این مقاله به برخی سنتزهای مهم آن اشاره شده است.

۲–فرضیه سیر تکامل هسته (Nuclei) به بذر (Seed)

وقتی یک خوشهCluster تا اندازه بحرانی (اندازه بحرانی مینیمم اندازه ای است که می‌تواند یک آرایش هندسی ویژه

* نسیبه رحمانی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه یزد دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی* (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱– مسیرهای واکنش که باعث تشکیل نانوبلورهای صفحه مکعب مرکزی fccبا شکل های مختلف میشود. با کاهش پیش ماده به ترتیب کلاستر، بذر که می تواند ساختار تک بلوری، زوج منفرد singly twinیا ساختار جفتی چندتایی multiply twinداشته باشد، تشکیل می‌شود.

را به وجود آورد) رشد می‌کند یک بذر حاصل می شود؛ در واقع این نقطه بحرانی تولد یک بذر است (شکل ۱). این بذرها پلی بین هسته و نانوبلورها هستند. بذرها ممکن است ساختار تک بلوریSingle-Crystal، زوج منفرد Singly Twin یا ساختار جفتی چندتایی Multiply Twin را به خود بگیرند. همچنین ممکن است همه این موارد در یک شکل سنتز شده خاص وجود داشته باشد. مسیرهای واکنشی مختلف می تواند منجر به نانوبلورهای فلزی با هسته مرکزی متفاوت در اشکال گوناگون آن شود. طبق شکل ۱ در آغاز یک پیش ماده کاهش داده یا تجزیه می شود تا یک هسته یا همان خوشه‌های کوچک را تشکیل دهد. هسته رشد می کند تا به اندازه بحرانی برسد در این اندازه بذر متولد می شود. این بذرها یکی از ساختارهای ذکر شده را خواهند داشت. به دنبال این رویداد، چینش توده‌ای انجام می‌گیرد و سپس بذرهای شبه صفحه‌ای تشکیل خواهند شد.

پارامتر R به عنوان نسبت بین سرعت رشد موازی با جهت تعریف می شود. یعنی بسته به سرعت های رشد (R) و نوع فلز به کار برده شده، شکل های مختلفی از نانوبلورهای فلزی حاصل می شود که در جدول ۱ خلاصه شده است.

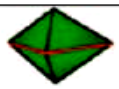
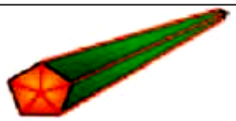
۳– مطالعه موردی فلزات مختلف

۳-۱ – پالادیم (Pd)

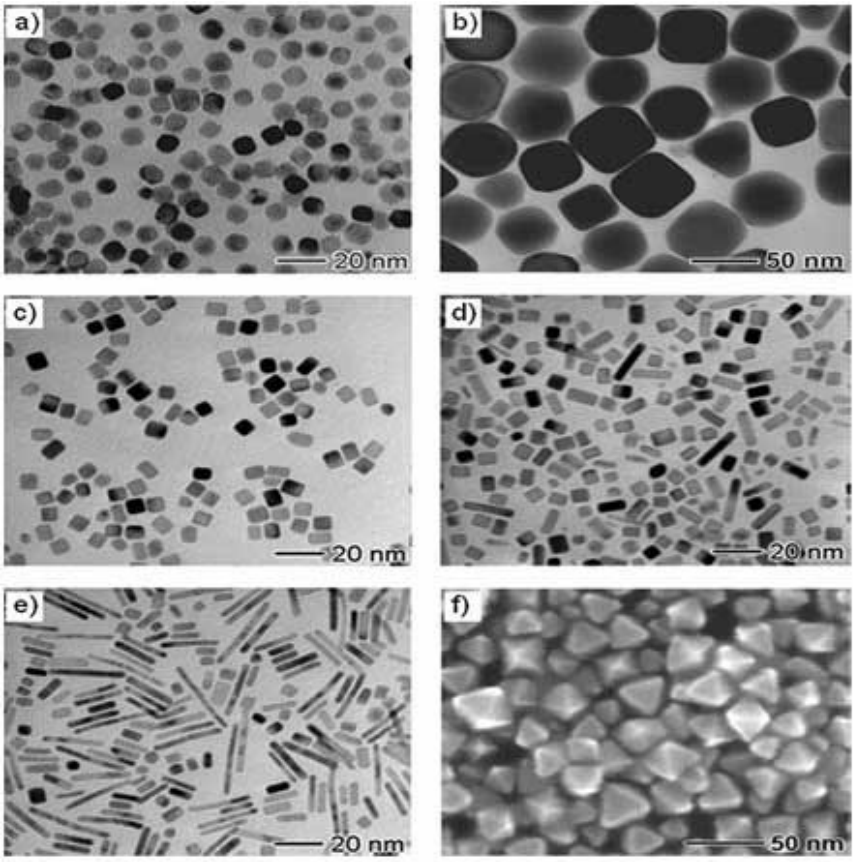
پالادیم به عنوان یکی از جذابترین عناصر برای برای جذب H2در دمای اتاق و فشار اتمسفر معرفی شده است. به همین علت بلور Pd می‌تواند به عنوان یک کاتالیزور در واکنش های هیدروژناسیون، هیدروژن زدایی و کراکینگ نفت خام به‌کار گرفته می‌شود. همچنین برخی واکنش‌های آلی مانند جفت شدن هک (Heck) یا سوزوکی)(Suzuki) که منجر به تشکیل پیوند کربن–کربن می‌گردد) با بکارگیری کاتالیست PdO تسهیل می شوند. اما امروزه شاید بزرگترین استفاده Pd در مبدل کاتالیتیکی است که بیشتر از ۹۰٪

http://edu.nano.ir

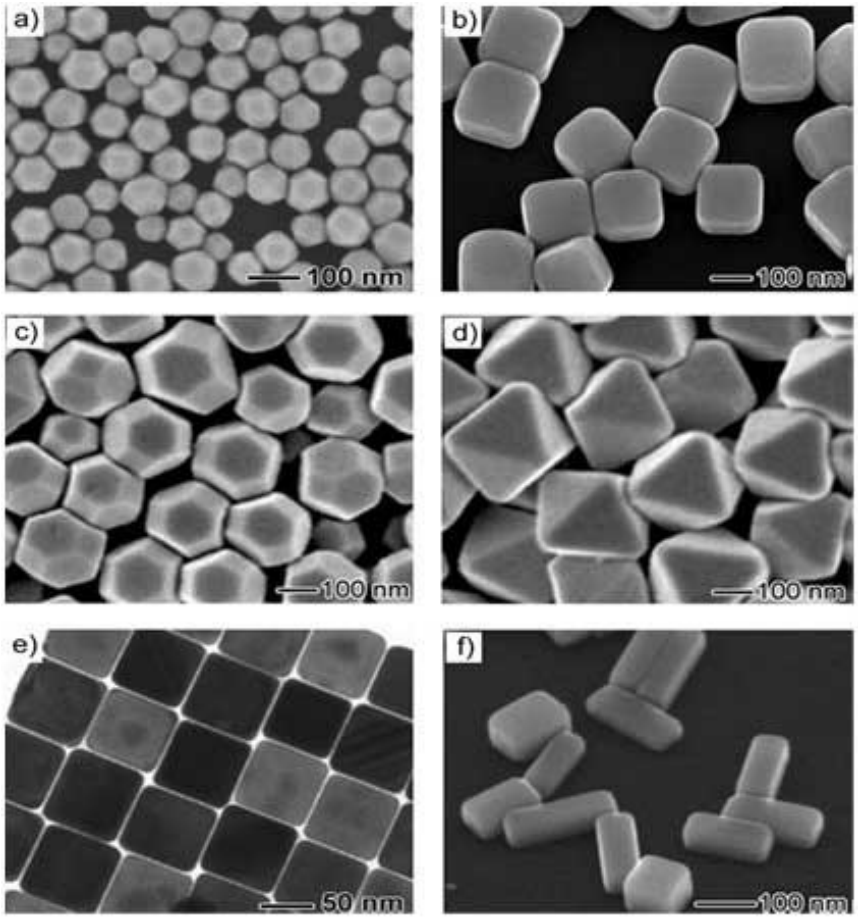
جدول۱– شکلهای مختلف برای انواع گوناگونی ازنانوبلورهای فلزی

ساختارها	شکل شماتیک	فلزات
تک بلوری		Pd, Ag, Au, Pt, Cu, Rh, Bi, Fe
تک بلوری		Pd, Ag, Au, Pt
تک بلوری		Ag, Au, Pt, Rh
تک بلوری		Pd, Ag, Pt
تک بلوری		Pd, Au, Fe, Co, Ni
تک بلوری		Pb, In, Sn, Sb, Fe, Co
جفت منفرد		Pd, Ag
جفت منفرد		Ag
جفت چندتایی		Pd, Ag, Au
جفت چندتایی		Pd, Au
جفت چندتایی		Pd, Ag, Au, Cu
جفت چندتایی		Ag, Au, Cu
جفت چندتایی		Pd, Ag, Au, Cu, Pb, Bi, Co, Ni
جفت چندتایی		Sn, Co

http://edu.nano.ir



شکل۲– الکترون میکروسکوپی نانو بلور های Pd تک بلوری.



شکل ۳– الکترون میکروسکوپی نانوبلورهای Ag تک بلوری

http://edu.nano.ir

گازهای مضر خارج شده از اگزور ماشین)هیدروکربن ها ، COو (NO را به مواد مانند CO2 یا N2 با زیان کمتر، تبدیل می کند. همه این کاربردها می توانند با استفاده از نانوبلورهای Pd با مساحت سطح مناسب افزایش داده شوند. بنابراین به دلیل خواص کاتالیتیکی آن‌ها سنتز کنترل شده نانو مواد Pd مفید است. شکل عمده نانوبلورهای Pd پلی هدرون ولف (Wulff's Polyhedron) می باشد. ترکیب (Precursor)سنتزی، Na_2PdCl_4به دلیل پایداری در هوا و حلالیت خوب در انواع حلالها به عنوان رایج ترین پیش ماده معرفی و استفاده شده است. الکلها،گلیکول ها و هیدرازین به عنوان عامل کاهنده برای یون Pd به کار می روند. اتیلن گلیکول می توانند نقش حلال و احیاکننده برای سنتز نانوبلورهای Pd را ایفا نمایند. تاکنون نانومواد Pdبا شکل های مختلف سنتز شده اند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱. پلی هدرون های ولف در اتیلن گلیکول با پوشاننده پلی وینیل پیرولیدون .PVP شکل(a2)

۲. نانومکعب ها در اتیلن گلیکول با پوشاننده PVP و ذرات Fe.شکل(b2)

۳. نانومکعب ها در آب و پتاسیم برمید (KBr)با کاهنده PVP.شکل(c2)

٤. نانومیله ها در مخلوط آب و اتیلن گلیکول. شکل d2و(e2)

۵. اکتاهدرون ها در کاهنده و پوشاننده سیتریک اسید در غلظت بالای .Pd شکل(f2)

۳-۲- نقره(Ag)

نقره بیشترین کاربرد را در جواهرفروشی و صنعت و عکس‌برداری دارد. نانوذره نقره واکنش های اکسایش (مثلاً تولید فرمالدهید از متانول و هوا و تبدیل اتیلن به اتیلن اکسید) را کاتالیست می کند. بطور تجربی، AgNO3به دلیل پایداری خوب آن در حلال های قطبی رایج ترین ماده استفاده شده برای تهیه نانوبلورهای Ag می باشد. این ماده حساسیت بالایی به نور داردو این می تواند اثرات مهمی روی طبیعت ذرات Ag در محلول داشته باشد. بنابراین در ذخیره و نگهداری این ماده باید احتیاط لازم را به کار برد. شکل ها و عامل های سنتزی نانوبلورهای نقره به صورت زیر است:

۱. اکتاهدرون ها به وسیله اتیلن گلیکول با عامل پوشاننده پلی وینیل پیرولیدون (PVP) شکل (a3)

۲. نانومکعب ها به وسیله اتیلن گلیکول با عامل پوشاننده PVP b3

۳. اکتاهدرون های ناقص به وسیله ۵و۱–پنتان دیول در حضور PVP و یونهای Cu^{2+}شکل c3

٤. اکتاهدرون به وسیله ۵و۱–پنتان دیول در حضور PVP و یون های Cu^{2+} شکل d3

۵. نانومکعب به وسیله اصلاحگر نقره در حضور Br- با عامل کاهنده گلوکز شکل e3

٦. نانومیله ها به وسیله اتیلن گلیکول در حضور PVP و Br^- شکل f3

۳-۳- طلا(Au)

سنتز نانوذرات طلا با شکل مناسب یکی از مشهورترین موضوعات پژوهش در دهه اخیر بوده است. نانومواد طلا به دلیل پایداری شیمیایی بالا، مقاومت در برابر اکسایش و سازگاری خوب، کاربردهای وسیعی در زمینه های کاتالیز، الکترونیک، فوتونیک، حسگر، بیولوژیکی و نانوپزشکی دارد. مثلاً نانوذرات Au می توانند به آسانی مولکول های پروتیین را به سطح خود جذب کنند و باعث جابجایی پیک تشدید پلاسمون سطحی LSPR نانوذرات شوند. همچنین این پدیده می تواند برای تعیین آنتی ژن‌ها روی سطح سلول استفاده شوند و عامل های درمانی را به طور گزینش پذیر آزاد کنند. خواص و مشخصات نانومواد طلا باعث تنوع آن ها با کنترل شکل می شود. بنابراین علاقه زیادی در ساخت نانوساختارهای Au با شکل های ویژه به خصوص با استفاده از روش‌های شیمی تر Wet Chemistry ایجاد شده

http://edu.nano.ir

است. در میان نانوساختارهای متفاوت، نانوذرات کروی Sphericalطلا آسانتر سنتز می شوند. علاوه بر نانوذرات کروی طلا، آنیزوتروپی آنها نیز قابل توجه است. نانومواد طلا دارای آنیزوتروپی نسبت به نانوذرات کروی طلا می تواند خواص شیمیایی و فیزیکی بیشتری را نشان دهد. کنترل عامل هایی مانند انتخاب کاهنده، شرایط واکنش، تثبیت کننده و سهولت سنتز ترمودینامیکی به تشکیل نانوبلورهای پلی هدرال Au کمک می‌کند. نانوصفحه های Auمعمولاً هگزاگونال و تری گونال هستند

۳-٤- پلاتین (Pt)

پلاتین به علت خواص استثنایی و منحصر به فرد آن کاتالیستی مناسب برای اکسایش CO در مبدل کاتالیتیکی، واکنش O2/H2 در پیل‌های سوختی Fuel Cells ، تولید اسید نیتریک و کراکینگ نفت خام می‌باشد. همچنین Pt ماده ای پایدار و ارزشمند به عنوان الکترود فلزی است . به همین دلیل پژوهش برای کاهش اندازه کاتالیست های Pt و بزرگ کردن سطح آن انجام شده است. همچنین محققان به کوچکی سطح بلور برای بهبود گزینش پذیری نانوکاتالیست های Pt اهمیت داده اند. در حال حاضر روش های گوناگونی برای سنتز نانو مواد Pt با ریخت شناسی Morphologyمختلف با موفقیت زیادی انجام شده اند.

۱. نانومکعب های Pt در حضور تترا دسیل متیل آمونیوم برمید (TTAB) با غلظت بالایی از سدیم بور هیدرید (NaBH4).

۲. اکتاهدرون های نانومکعب های Pt در حضور TTABبا غلظت پایینی از NaBH4.

۳. نانودندریت های تهیه شده با کاهنده اسید آسکوربیک

۳-٥- مس

مشابه Agو Au ، نانوبلورهای Cu بیشترین شکل های مشاهده شده می باشند. با وجود پیشرفت-های تکنولوژی سنتز فاز- محلول، نانوبلورهای Cu هنوز کشف نشده اند زیرا:

۱. عامل کاهنده قوی مانند NaBH4 و دمای بالا برای واکنش های کاهش به اتم های Cu نیاز است.

۲. واکنش باید تحت گاز بی اثر مانند آرگون (Ar) یا نیتروژن (N2) انجام شود تا از اکسایش بلورهای Cu در هوا جلوگیری شود.

نمونه‌هایی ازسنتز نانوبلورهای Cu در زیر آورده شده است:

۱. نانو میله های مس تهیه شده با کاهش بیس(۲-اتیل هگزیل) سولفاکسینات مس (II) به وسیله هیدرازین در مخلوط ایزواکتان و آب.

۲. نانوسیم ها تهیه شده با کاهش مس نیترات Cu(NO3)2به وسیله هیدرازین در حضور سدیم هیدروکسید و اتیلن دی آمین.

۳-٦- روتنیم، ایریدیم و رودیم: (Ru, Ir, Rh)

این گروه از فلزات، کاتایست های برجسته ای برای بسیاری از کاربردهای صنعتی مانند تصفیه نفت خام و هیدروژناسیون ترکیبات سیر نشده هستند. در میان این سه عنصر تاکنون رودیم (Rh) موفقترین عنصری می باشد که علاوه بر شکل های نامنظم به صورت نانومکعب، تتراهدرون، نانومیله و چند لایه ای به دست آمده اند (شناخته شده ترین آنها نانومکعب و چندلایه ای می باشد). کنترل شکل نانوبلورهای روتنیم و ایریدیم Ruو Ir چالش بزرگی را ایجاد می کند .بهترین شکل برای Ir تک بلوری شبیه نانوکره است. اما شکلهای سنتزی نانوبلورهای Rhبه صورت های زیر است:

۱. نانومکعب طی کاهش RhCl3 با استفاده از فرآیند پلی یول در دمای ۱۹۰ درجه سانتی گراد

۲. چند پایه ای طی کاهش RhCl3 با استفاده از فرآیند پلی یول در دمای ۱٤۰ درجه سانتی-گراد.

۳. تتراهدرون طی تجزیه کمپلکس.$[Rh_2(CO)_4Cl_2]$

٤. نانومیله طی تجزیه .$[Rh(C_5H_8O_2)_3]$

۳-۷- مس، کبالت و نیکل: (Cu. Co, Ni)

آهن (Fe)، کبالت (Co) و نیکل (Ni) به دلیل خواص

http://edu.nano.ir

فرومغناطیس شان مورد توجه زیادی هستند. با به کار بردن میدان مغناطیسی کل نانوبلور می تواند تغییر کند. در مقایسه با فلزات قبل، شکل حاصل از نانوبلورها می تواند تنها به وسیله مطابقت ماده، کنترل سرعت های تجزیه یا کاهش و انتخاب عامل پوشاننده کنترل شود Ni, Co, Fe. حتی در محیط های کنترل شده بی اثر به آسانی اکسید می شوند.

روش های سنتز نانوبلورهای Fe:

۱. نانوذرات Feα- طی تجزیه گرمایی پنتاکربونیل آهن { $[Fe(CO)_5]$}

۲. نانومکعبها طی تجزیه گرمایی $[Fe\{N(SiMe_3)_2\}_2]$

روش های سنتز نانوبلورهای Co:

۱- نانوذرات از کاهش CoCl2 به وسیله لیتیم تری اتیل بور هیدرید LiBEt3H

۲- نانودیسک Coبه شکل هگزاگونال فشرده طی تجزیه سریع $[Co2(CO)8]$

۳- نانومیله های Co به شکل هگزاگونال فشرده طی تجزیه $[Co(\eta3\text{-}C8H13)(\eta4\text{-}C8H12)]$

نانوصفحه های Ni به شکل مکعب مرکزی طی تجزیه ۱و۵-سیکلواکتادی ان $[Ni(cod)2]$ در حضور $[Fe(CO)5]$ تشکیل می شوند.

٤- عوامل موثر در سنتز نانوبلور

الف: می توان با طراحی روش های مناسب نانوبلورهای فلزی همچنین انواعی از مواد جامد دیگر را با شکلی خاص حاصل کرد.

ب :نباید نقش مقادیر کم ناخالصی در محیط واکنش را ناچیز پنداشت. مثلا برای سنتز پلی اول نانوبلورهایAg ، حتی مقادیر خیلی کم در حد ppm ناخالصی+Fe3 ، +Fe2 یا -Cl میتواند به شدت مورفولوژی محصول نهایی را تغییر دهد.

ج (لازم است که توجه خاصی به ترکیب شیمیایی سیستم واکنش داشته باشیم. به ویژه فلزاتی نظیر Auو Ag که بیشتر پیش ماده های نمکی آن ها مانند AgClو $AgNO_3$به نور حساس هستند. برای مثال یک محلول آبی تازه تهیه شده از نمک $AgNO_3$ می تواند شامل مقادیر چشمگیری از خوشه های تریمر باشد. به علت ماهیت خود کاتالیستی نانوبلور فلزی در حین رشد حضور چنین خوشه هایی به شدت روی سینتیک کاهش و مسیر واکنش بنابراین شکل نهایی محصول اثر دارد.

د) لازم است به حضور گونه های گازی موجود در هوا (شامل$O2$ ، N_2، COو بخار آب) ,و محصولات جانبی نیز توجه داشت. این گونه ها نیز بر سرعت رشد صفحات بلوری تأثیرگذار هستند. برای مثال حضور O_2 و CO نقش مهمی را در مورفولوژی نانوبلورهای Pt به علت جذب سطحی شیمیایی بازی می کند.

ه) لازم است وقتی آب در گیر واکنش می شود به حضور دو گونه OH^- و H^+ توجه داشت. این دو گونه تمایل شدیدی را برای حرکت نانوساختار به سمت شکل بلوری ویژه دارند. برای مثال H^+ می تواند بر شکل نانوبلورAg ، Au، Pd، Ptتأثیر داشته باشد.

۵- نتیجه گیری

در این مقاله به استراتژی های موجود برای سنتز کنترل شده شکل و فرآیندهای رشد آنها اشاره شد. باید ذکر کرد که بیشتر استراتژی های موجود برای سنتز کنترل شده شکل نانوبلور با تغییر درفرآیند رشد حاصل می شود. یعنی در واقع فرآیند رشد محتمل ترین مسیر به سمت سنتز کنترل شده شکل نانوبلور است. .با مطالعه این تحقیق نتیجه می گیریم که مجموعه ای از عوامل و اصول برای تهیه شکل های مختلفی از نانوبلورهای فلزی با خواص ویژه باید به کار گرفته شوند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1.Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E., Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 48, pp. 60-103, (2009)

۷

۲

قسمت دوم: کنترل شکل، خواص و کاربردهای نانوساختارهای فلزی

نانوذرات فلزی نجیب Nobel Metal Nanomaterials NMNs با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، در کاتالیزورها، تجهیزات پلاسمونیک(Plasmonic) ، حسگرها و اسپکتروسکوپی استفاده می شوند. این کاربردها با کنترل نانوساختارها و افزایش گزینش پذیری امکان پذیر است. روش‌های ارائه شده برای سنتز NMNs عبارتند از: استفاده از قالب های (Template) سخت مانند اکسایش آلومینیوم آندی، استفاده از قالب های نرم مانند برمید ستیل تری متیل آمونیوم (CTAB) و استفاده از قالب های همراه که هر یک از این روش ها شرح داده شده است. همچنین برخی کاربردهای مهم و مفید NMNs در پیل سوختی و حسگرهای مختلف شامل حسگرهای شیمیایی، رنگ‌سنجی (Colorimetry)و فلورسانس توصیف شده است.

۱- مقدمه

در دهه اخیر نانوبلور های فلزی به دلیل اندازه بی نهایت کوچک و پتانسیل مفیدشان در گستره وسیعی از صنعت و تکنولوژی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده اند. تغییر شکل نانوبلور های فلزی می تواند خواص و کاربرد آن ها را تغییر دهد. نانوذرات طلا (Au) وابسته به اندازه‌شان تشدید پلاسمون سطح (SPR- Surface Plasmon Resonance)مناسبی دارند و به طور کلی جذب SPR در ناحیه مرئی نشان می دهند .نانومیله هایAu ، نانوقفس های Au (Nanocage)و نانوکره های تهی Au (Hollow Nanosphere)جذب زیرقرمز نزدیک -(Near infrared NIR)دارند. نانوساختارهای نقره (Ag)با گوشه و لبه های نوک تیز فعالیت پراکندگی رامان افزایش یافته با سطح (surface-Enhanced Raman Scattering -SERS)مناسب و بیشتری نسبت به نانوذرات کروی (بدون لبه) نقره دارند. به طور معمول نانوذرات در مقیاس ۱۰-۱ نانومتر اثرهای الکترونیکی و نوری مناسبی به دلیل مسیر آزاد الکترون خواهند داشت. بنابراین با کنترل پارامترهای اساسی می توان پتانسیل های کاربردی آن ها را در زمینه های کاتالیست، الکترونیک، فوتونیک، حسگرها، علوم پزشکی و زمینه های مرتبط افزایش داد. پیشرفت های زیادی در کنترل شکل نانومواد فلزی صورت گرفته است که در این مقاله چند نمونه از روشهای کنترل، خواص و کاربرد های این نانوذرات مطرح شده است.

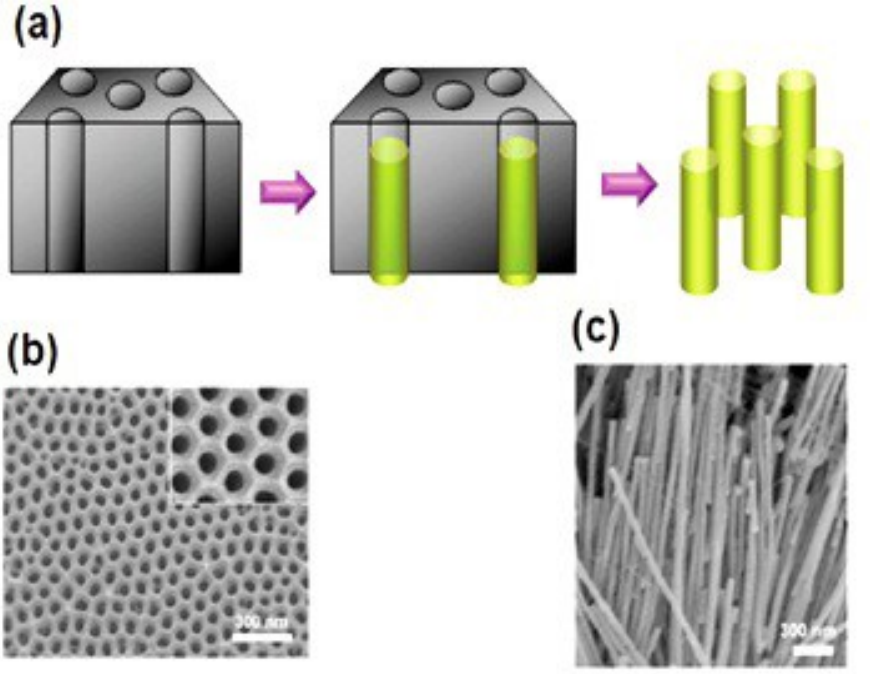
۲- کنترل شکل

۲-۱- قالب سخت:(Hard Template)

قالب سخت به تولید نانوسیم های فلزی کمک می کند و شامل مواد متخلخل معدنی مانند غشای پلیمری، اکسید آلومینیوم آندی (Anodic Alumina Oxide-AAO) و نانولوله های کربن است. ساخت نانوسیم های فلزی به دلیل خواص مغناطیسی در فن‌آوری مورد توجه هستند. در فن‌آوری اکسایش آندی، ابعاد و توزیع منافذ در فیلم کنترل می شود. غشاهای AAO به عنوان قالب در ساختارهای منفذدار هگزاگونال منظم استفاده شده اند و پایداری شیمیایی و گرمایی بالاتری دارند و این یک مزیت به شمار خواهد می‌رود.

به منظور حرکت مواد به غشاهای منفذدار، روش نشست الکتروشیمیایی (Electrodeposition) برای سنتز نانوساختار تک بعدی مناسب است. به طور کلی سنتز نانومواد در داخل منافذ قالبی سه مرحله ای است:

* نسیبه رحمانی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه یزد دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی* (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱– نمای از قالب سخت [۲]

الف) نشست الکتروشیمیایی یک طرف غشا با فیلم فلزی انجام می شود که به عنوان الکترود استفاده می شود.

ب) یون های مواد به صورت کاتد در سطح فلز ته نشین می شوند.

ج) نهایتا قالب های AAO در اسید و باز حل می شوند.

(شکل ۱-الف) مثال قالبی را که شامل غشاهای اکسید آلومینیوم آندی است نشان می دهد. هنگامی که کانال ها با مواد مناسب پر شدند و AAO حل شد نانوسیم های یک بعدی به دست می آیند. (شکل ۱– ب) میکروگراف هایی از قالب های AAO را نشان می دهد. آرایه های هگزاگونالی در (شکل ۱– ج) منافذی با قطر یکسان ۶۰ نانومتر و انحراف استاندارد ۵ نانومتر دارند. (شکل ۱– ج) نمای بزرگ شده نانوسیم های فلزی را که با استفاده از روش الکتروشیمیایی در قالب AAO به دست آمده نشان می دهد. نانوسیم ها سنتز شده دارای جهت های موازی و شکل یکسان با قطر تقریباً ۵۰ نانومتر هستند که قطری اندکی کمتر از قطر منافذ در قالب دارند. همچنین قالب های منفذدار آلومینا به عنوان قالب محافظ استفاده می شوند زیرا از نظر فیزیکی و شیمیایی پایدار هستند و AAO می تواند محیطی پایدار در هر نانوسیم مجزا ایجاد کرده و ساختار یک بعدی آن را حفظ کند.

سنتز نانوسیم های CoPt3 روی فیلم طلای غیرمتبلور (بی شکل) در پشت AAO رمزگذاری می شوند (شکل ۲) اشاره نمود. در مرحله ی اول رشدCoPt3، هسته به طور اتفاقی جهت گیری می-کند. رمزگذاری کبالت (Co) و پلاتین (Pt) باعث می شود که نانوسیم های CoPt3 نقص های چگالی و سختی کمتری را نشان دهند. سپس دما تا ۴۰۰درجه سانتیگراد افزایش داده می‌شود. در این مرحله نانوسیم های CoPt3 ساختار خوشه در خوشه همراه با نانوخوشه‌های فرومغناطیس کبالت داشتند Pt .نقش ویژه ای در تعیین رفتار دیامغناطیس دارد. با افزایش دما تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد نانوسیم هایCoPt3 ساختار خوشه در خوشه را حفظ می کنند و اتم های Coو Pt با نفوذ شروع به مهاجرت می کنند و ساختار منظم شیمیایی تشکیل می شود. این باعث کوپل فرومغناطیس قوی اتم های Co و Pt به وسیله هیبرید شدن اوربیتال های d Co3 و d Pt5 و پلاریزاسیون اتم های Pt می شود.

خوشه افزایش سطوح Co پیکان های آبی و ساختار منظم

http://edu.nano.ir

CoPt3پیکان های زرد هر دو به خواص مغناطیسی نانو سیم ها کمک می کنند. در این مسیر با افزایش دما تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد بیشتر نانوسیم های CoPt3 ساختار منظم طویلی را ایجاد می‌کنند و تعداد دانه های CoPt3 رشد می‌کنند. این فرآیند برای نانوسیم های آهن، کبالت، نیکل و آلیاژ نیز به کار رفته است.

۲-۲- قالب نرم:(Soft Template)

قالب نرم به اجتماع سورفاکتانت (Surfactants) مانند بلور های مایع (Liquid Crystals) و میسل ها اشاره می کند. قالب های نرم برخلاف قالب های سخت منشأ آلی دارند وشامل لیگاندها، سورفاکتانت ها و پلیمرها است. نانومیله ها و نانوسیم های نقره و طلا، قطرها و نسبت های کنترل شده‌ای دارند و می توانند با قالب های نرم سنتز شوند. مانند خودآرایی میسل هایی به شکل میله که از ستیل تری متیل آمونیوم برمید-CTAB Cetyltrimethylammonium Bromide، سدیم بیس(۲-اتیل هگزیل) سولفونات sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate-AOT) ، پارا -زایلن و آب یا فازهای بلور مایع تهیه شده است .همچنین آب/ اکتیل آمین قالب نرم دیگری برای تولید نانوصفحه های نقره می باشد که عملکرد مناسبی دارد.

۲-۳- قالب همراه یا فناشونده:(Sacrificial Template)

در دهه اخیر سنتز و خواص نانومواد درون تهی توجه زیادی در علم نانو و نانوتکنولوژی داشته اند. روش هایی برای سنتز نانومواد درون تهی توسعه یافته اند. روش قالب همراه روشی مؤثر برای تهیه نانوساختارهای متالیک تهی است .مهم ترین واکنش در این روش، واکنش بین قالب همراه و یک واکنش دهنده (جزء خنثی) است. واکنش بین این دو ترکیب در سطح قالب رخ می دهد. جزء خنثی در سطح قالب ته نشین می شود و خارج از منافذ منتشر میشود.

نانوساختارهای تهی وابستگی زیادی به شکل قالب همراه دارند. طلا و نقره به دلیل خواص نوری ویژه به عنوان قالب همراه استفاده می شوند. هنگامی که قالب همراه Ag وتتراکلرید طلا ($AuCl_4$) در محلول آبی مخلوط می شوند به دلیل این که پتانسیل استاندارد $AuCl_4$ /Au۰.۹۹ ولت در برابر الکترود استاندارد هیدروژن Standard hydrogen electrode-SHEو Ag/Ag^+ ۰.۸۸ ولت در برابر SHEاست، AgبهAg^+ اکسید میشود. به عنوان نمونه در شکل۳ فرآیند جانشینی گالوانیک برای ساخت نانوکره توضیح داده می شود .مرحله اول ته نشینی لایه نقره خالص در سطح نانوذرات Au است. با ته نشینی مستقیم اتم های Agدر سطح نانوذرات Au با استفاده از عامل کاهنده آسکوربیک اسید، نانوذرات پوستهAgهسته Auتهیه می‌شوند. نزدیک بودن شعاعهای اتمی نقره و طلا بترتیب ۱.٤٥ آنگستروم و ۱.٤٤ آنگستروم و پارامترهای شبکه‌ای ثابت شبکه نقره α ٤.۰۷۹ آنگستروم و ثابت شبکه برای طلا α ٤.۰٦۹ آنگستروم باعث هسته زایی و رشد اتمهای نقره در سطح نانوذرات طلا میشود.(شکل ۳- الف)

مرحله دوم واکنش جانشینی گالوانیک بین کلوئیدهای پوسته Ag هسته Au با محلول آبی کمپلکس هیدریدی تتراکلرید طلا HAuCl4در دمای اتاق است. واکنش شیمیایی بصورت زیر است:

$$3Ag + AuCl^{4-} \rightarrow 3Ag + 4Cl^{-} + Au$$

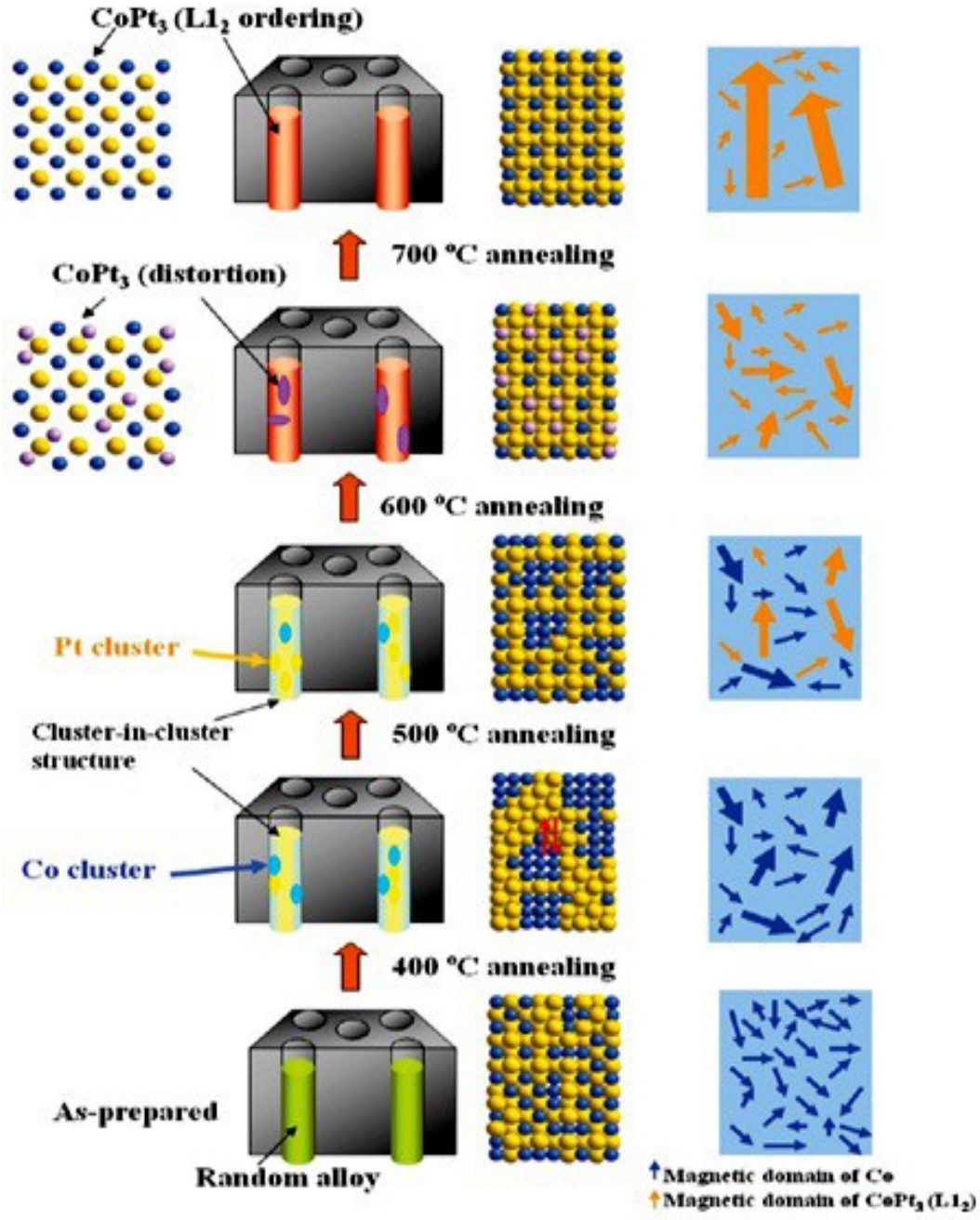
(شکل۳ -ب) نانوذرات پوسته Ag هسته Au و (شکل۳-ج) نانوکره های طلا را نشان می دهند. هنگامی که نانوذرات نقره به وسیله محلول یون های طلا پوشیده می شود لایه های خالص نقره به نانوپوسته های طلا تبدیل می شود (شکل۳-د). تشکیل جامد نقره کلرید(AgCl) ، یون های +Agرا از بین برده و از آلودگی نانوپوسته های طلا به وسیله نقره جلوگیری می کند.

۳- خواص و کاربرد نانوذرات فلزی

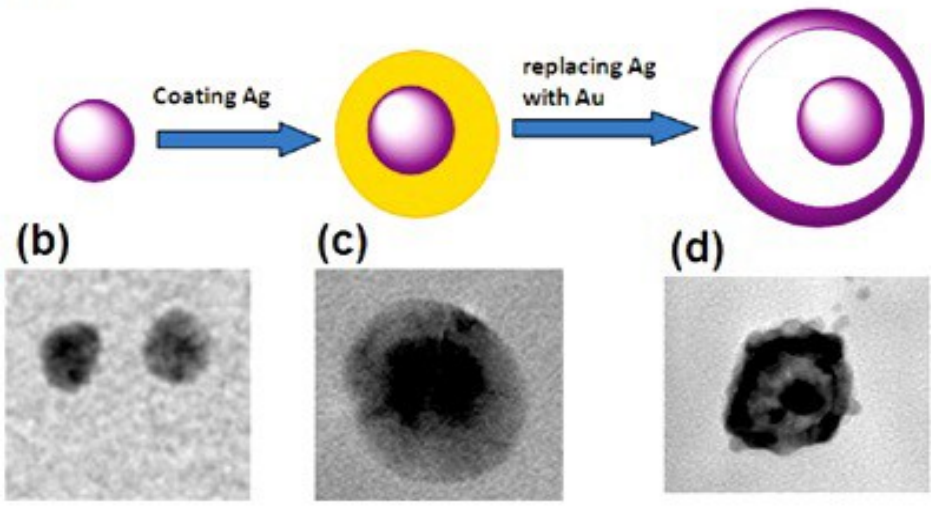
۳-۱- خواص و کاربردهای نوری

الکترون های آزاد در فلز به وسیله نور تحریک شده و

http://edu.nano.ir



شکل۲– انتقال فاز نانوسیم های CoPt3 از [۲]



شکل۳– سنتز نانوکره های Au از منبع [۲]

http://edu.nano.ir

همگی به نوسان در می آیند فرآیند تشدید پلاسمون سطحی SPRاین نوسان دسته جمعی می تواند در پراکندگی و جذب نور در شرایط تشدید و رنگ های درخشان فلز مخصوصاً Agو Au مؤثر باشد. وقتی تحریک به وسیله نور در سطح فلز انجام شود، نوسان الکترون باعث پلاریزاسیون بارهای سطح می شود. برخلاف توده فلزی، بارهای نانوذرات تحریک شده نمی توانند پخش شوند (طول موج کوتاه) و روی سطح ذره محدود می شوند که در این صورت تشدید پلاسمای سطحی موضعی Localized) Surface Plasmon Resonance-LSPR)نامیده می شودLSPR، میدان های الکتریکی موضعی قوی در گستره نانومتر به وجود می آورد LSPR .در پراکندگی رامان مولکول ها و طیف اثر انگشت قوی Fingerprint) Spectra)با اطلاعات شیمیایی کاربرد دارد. به دلیل توانایی پلاسمونیک، نانوبلور های Ag و Au برای SERS و حسگرهای مولکولی به کار می روند. با وجود این که هر مولکول آلی یک طیف رامان مشخص دارد، اما افزایش سیگنال برای کشف آنالیت های با غلظت کم بسیار قابل اهمیت می باشد. به همین منظور میدان های الکتریکی موضعی قوی به وسیله LSPR و نانوبلور فلز می تواند سیگنال رامان جذب مولکول ها را افزایش دهد.

۳-۲- خواص و کاربردهای کاتالیتیکی

نانوذرات فلزات جدید برای تسهیل واکنش شیمیایی بسیار سودمند می‌باشد. این دسته از نانو ذرات به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، عملکردکاتالیستی مناسبی دارند. چنین نانوبلور هایی به عنوان کاتالیست واکنش‌های اکسایش، جفت شدن کربن-کربن، انتقال الکترون، هیدروژناسیون و ... کاربرد دارند .حتی در کاربردهای کاتالیتیکی در مقیاس صنعتی فلزاتی ویژه به کار گرفته شده اند .شایان ذکر است واکنش پذیری و گزینش پذیری این نوع از کاتالیست می تواند با شکل نانوبلور کنترل شود. شکل بلور، سطح بلور را شامل می شود. همچنین شکل، تعداد اتم های مستقر شده در لبه ها و گوشه ها را تعیین می کند و در کارایی کاتالیتیکی موثر است. بهینه سازی سطح، لبه و گوشه باید معیاری برای کاتالیست های ممتاز باشد. در این قسمت از نانوکاتالیست ها به پایداری نانوذرات و عامل های پوشش سطح آن ها توجه می شود. در موارد زیادی، سطح اتم های نانوکاتالیست ها خیلی فعال هستند که شکل، اندازه و عمر آن ها را طی واکنش کالیتیکی تغییر می دهد. همچنین عامل های پوششی ممکن است جایگاه های کاتالیتیکی Active) Sites)را بی اثر کنند.

۳-۳- خواص و کاربردهای الکترونیکی

بعضی نانوبلور های فلزی مانند) Ag نانوسیم ها و نانومیله ها) به دلیل هدایت گرمایی و الکتریکی بالا کاربردهای الکترونیکی دارند. مقاومت و هدایت جریان برای مجموعه ای از نانومیله ها با طول و پهنای مختلف اندازه گیری شده و این نتیجه به دست آمده است که مقاومت نانومیله ای با قطر ۲۰ نانومتر، ۲ برابر توده نقره است و نانومیله های نقره علیرغم اندازه کوچک، هدایت الکتریکی بی نظیری را نسبت به توده محلول دارند. با توجه به این خواص الکترونیکی می توان از نانوبلور ها در الکترودها استفاده نمود.

۳-٤- خواص و کاربردهای مغناطیسی

تغییر اندازه و شکل نانوبلور فلزی اثر زیادی روی خواص مغناطیسی بنیادی آن دارد .با کوچک شدن اندازه نانوبلور ها خواص جدید بسیاری کشف شده اند. در یک بلور سوپرمغناطیس، انرژی گرمایی KT برای تغییر جهت اسپین مغناطیسی کافی است مثلاً از اسپین بالا به اسپین پایین. بر اساس معادله ۱، تغییر دما برای تبدیل فرومغناطیس به سوپرمغناطیس وابسته به اندازه نانوبلور است Ku .ثابت آنیزوتروپی مغناطیسی، Vحجم نانوبلور،k دما برحسب کلوین و Tb دمای بحرانی برای تبدیل فرومغناطیس به سوپرمغناطیس است.

$$T_b = \frac{K_u V}{25k} \qquad (۱)$$

http://edu.nano.ir

کاهش در اندازه ذرات منجر به کاهش در انرژی آنیزوتروپی می‌شود. بنابراین گشتاور مغناطیسی می‌تواند با انرژی حرارتی کمتر از یک جهت به جهت‌های دیگر تغییر کند.

٤- نانومواد فلزی نجیب(Nobel Metal Nanomaterials)

٤-١- نانو مواد فلزی نجیب براساس نانوالکتروکاتالیست ها برای کاربرد پیل سوختی

توسعه مهم اخیر در سنتز نانومواد باعث تشکیل انواع مختلف نانومواد با اندازه، شکل، ترکیب، برهمکنش درون ذره ای و کنترل هیبرید شده است. این نانومواد فرصت مناسبی را برای توسعه بلور های فعال در واکنش های پیل سوختی ایجاد کرده است Pt .و نانومواد براساس Pt هنوز مؤثرترین الکتروکاتالیست ها برای کاربردهای پیل سوختی هستند. نانوذرات کروی با اندازه کوچک به عنوان الکتروکاتالیست اکسایش مولکولی کوچک به کار گرفته می شود زیرا آن ها نسبت سطح به حجم بالایی دارند. با کوچک تر شدن اندازه نانوذرات، سطح فعال آن ها افزایش می یابد بنابراین الکتروکاتالیست های تجاری اندازههای کوچک Pt و Pd را به کار می برند (٣ نانومتر). همچنین اخیراً معلوم شده که اندازه کوچک نقش مهمی روی افزایش فعالیت کاتالیتیکی نانومواد Pt دارد. مثلاً چن (Chen) نشان داد که نانولوله های Pt که با استفاده از نانوذرات Ag به عنوان قالب همراه تهیه شدند فعالیت الکتروشیمیایی و دوام بالاتری را نسبت به کاتالیست های تجاری دارند.

٤-٢- نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای آنالیتیکی

٤-٢-١- نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای الکتروشیمیایی

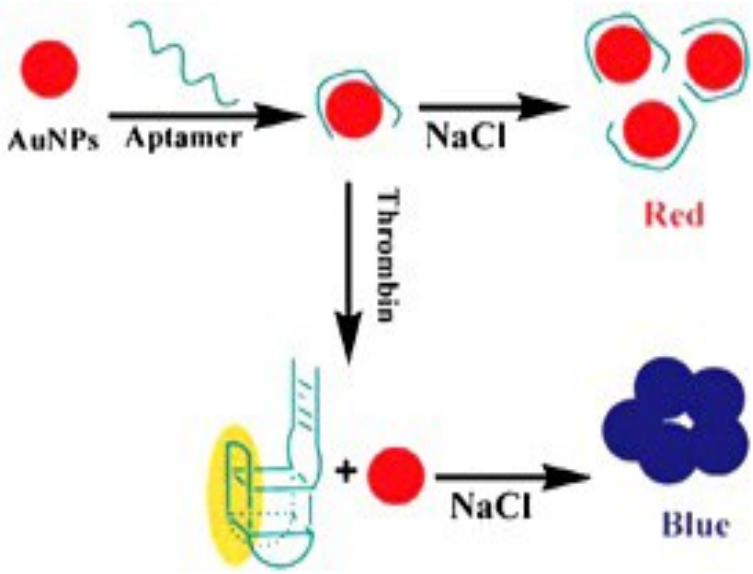
پیشرفت علم نانو فرصت مناسبی را برای شیمیدانان الکتروشیمی به وجود آورده است .نانومواد، پتانسیل های مفیدی برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی با حساسیت و گزینش پذیری بالا دارند و می توانند مولکول های هدف را براساس استراتژی های آنالیتیکی مختلف تشخیص دهند. به منظور افزایش حساسیت الکتروشیمیایی باید مواد الکترودی بهتری برای کاربردهای الکتروآنالیتیکی پیدا کنیم. مثلاً نانوذرات Au و نانومواد معدنی می توانند به عنوان مواد الکترودی مفید در حسگر الکتروشیمیایی استفاده شوند. زیرا نانومواد می توانند سطح فعال الکتروشیمیایی برای جذب مولکول های هدف و انتقال الکترون بین الکترود و مولکول ها را افزایش دهند به همین دلیل باعث پاسخ سریع و حساسیت بالا می شوند.

٤-٢-٢-نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای رنگ‌سنجی Colorimetry

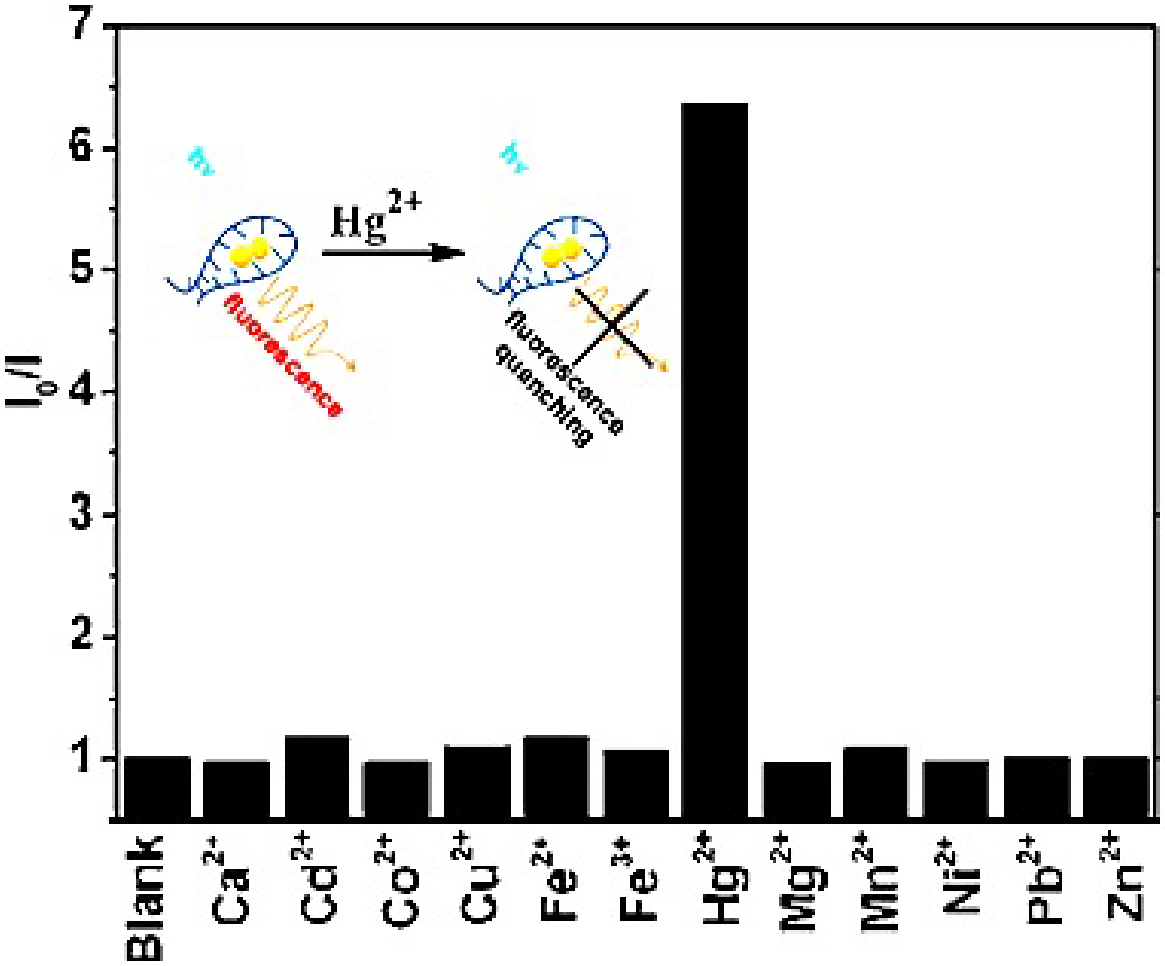
حسگرهای رنگ‌سنجی به علت سادگی، حساسیت بالا، قیمت ارزان جذاب هستند و می توانند با اسپکتروسکوپی مرئی/ فرابنفش (vis/uv) کوپل شده و به جای وسایل پیچیده به کار روند. محلول نانوذرات طلا قرمز رنگ است ولی در حسگر رنگ‌سنجی از تغییر رنگ محلول نانوذرات طلا به ارغوانی یا آبی می شود. بنابراین در حال حاضر پژوهش نانوذرات طلا براساس سنجش رنگ‌سنجی DNA ، فعالیت آنزیم، مولکول های کوچک، یون های فلزی و پروتئین ها انجام می شود. نانوذرات طلا با مولکول های دیگر می توانند حسگر خوبی را برای تشخیص مولکول های هدف ایجاد کنند. در حسگرهای نوری نانوذرات Ag سودمند هستند زیرا نانوذرات Ag ضریب خاموشی Extinction Coefficientبالاتری نسبت به نانوذرات Au با همان اندازه دارند. بنابراین طراحی نانوذرات Ag با مولکول های DNA و مولکول های دیگر، زیست حسگر رنگ‌سنجی گزینش پذیری را به وجود می آورد و اخیراً برای تشخیص بعضی آنالیت های مهم استفاده می شود. برخلاف نانوذرات Au و Ag نانوذرات Pt و Pdدرگستره مرئی جذب تشدید پلاسمون سطح (SPR) ندارند و بنابراین برای حسگر رنگ‌سنجی استفاده نمی شوند. در (شکل٤) حسگر رنگ‌سنجی حساس و ساده ای را براساس Aptamer(آپتامرها بیشتر RNA یا DNA و یا ترکیبی از این دو با مولکولهای دیگر است) برای تشخیص Thrombin (ترومبین پروتئینی است که برای انعقاد خون لازم است) با استفاده از نانوذرات طلای اصلاح شده نشان می دهد .

هنگامی که ترومبین به محلول نانوذرات طلای اصلاح شده

http://edu.nano.ir

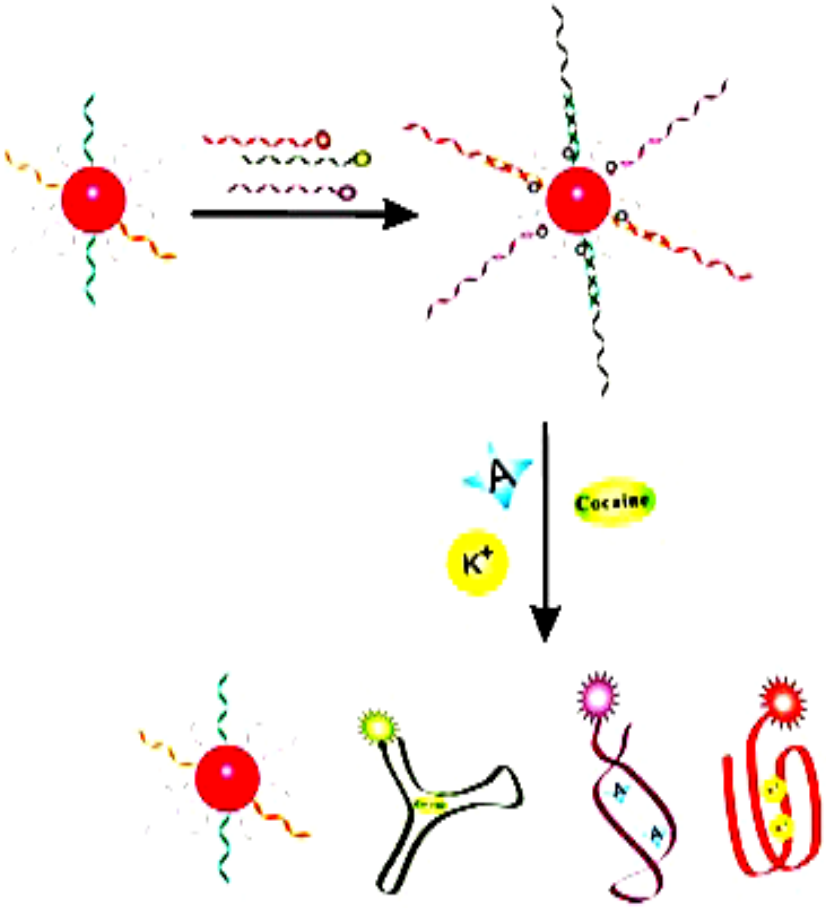


شکل٤– استراتژی کالریمتری نانوذرات Au در تشخیص ترومبین[۳]

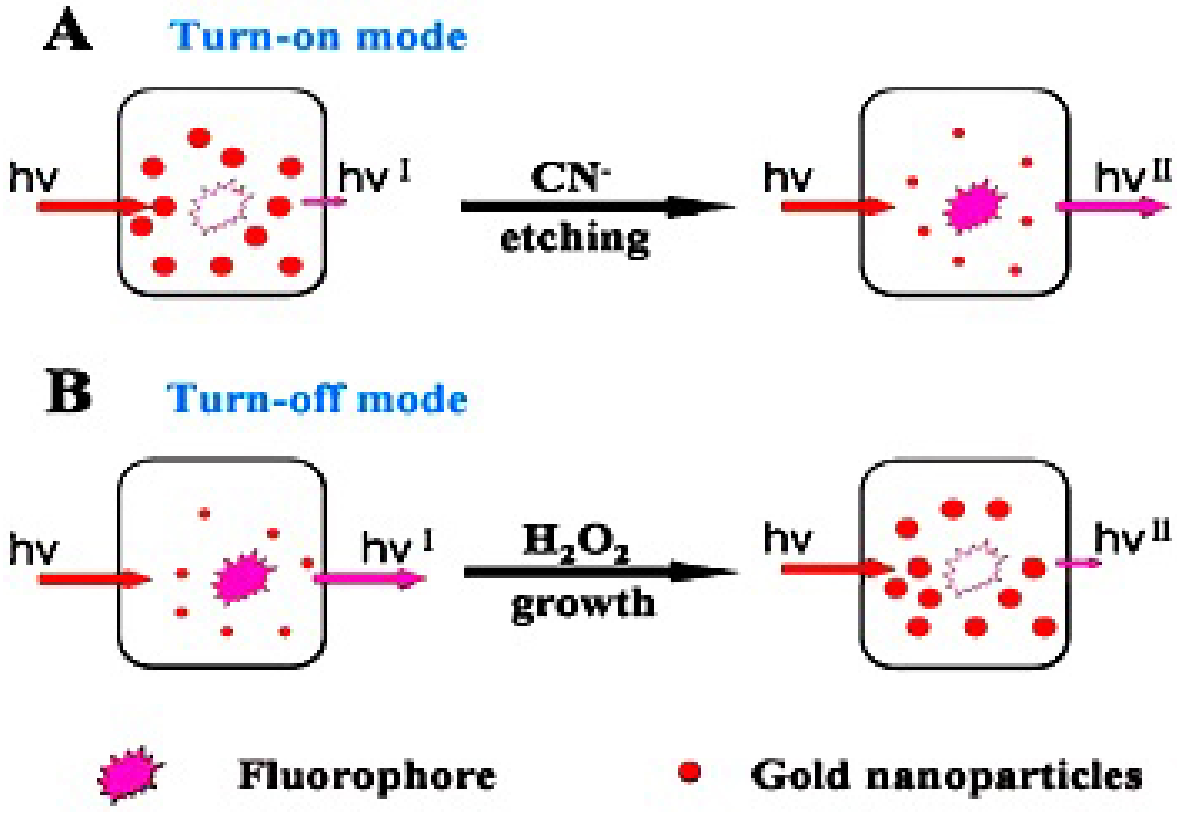


شکل۵– مکانیسم فلورسانس خاموشی برای تعیین Hg^{2+} با حساسیت بالا [۳]

http://edu.nano.ir



شکل٦– نانوپروب طلای چند رنگ برای تشخیص آدنوزین، پتاسیم و کوکایین [۳]



شکل۷– شماتیکی از سنجش فلورسانس براساس IFE از [۳]

http://edu.nano.ir

اضافه می شود با آپتامرها در سطح نانوذرات طلا برهمکنش می کند و پس از این که غلظت بالای نمکNaCl اضافه شد تغییرات رنگ نانوذرات طلا می توانند حضور کمی thrombinرا تشخیص دهد.

٤-٢-٣- نانومواد فلزی نجیب برای حسگرهای فلورسانس

حسگرهای فلورسانس به علت مزایایی نظیر حساسیت بالا و عملکرد آسان نسبت به روش های نوری دیگر جذاب هستند. پیشرفت های اخیر در خواص نانومواد فلزی جدید زمینه مناسبی را برای طراحی حسگرهای فلورسانس بیولوژیکی و شیمیایی ایجاد می کنند .به طور کلی نانومواد فلزی براساس حسگرهای فلورسانس به ٤ طرح زیر دسته بندی می شوند:

الف) فلورسانسی که براساس مکانیسم خاموشی (Quenching)نانوذرات فلزی القا شده به وسیله هدف بیان می‌شود. به طور مثال نانوذرات Ag برای تعیین یون های جیوه (Hg^{2+}) با حدتشخیص پایین و گزینش پذیری بالا بکار گرفته می‌شود (شکل ٥)

ب (فلورسانسی که براساس توانایی خاموشی مؤثر نانوذرات فلزی به واسطه انتقال الکترون/انرژی غیر تابشی (Nonirradiative)است. مانند نانوپروب طلای ژانگ Zang که چند رنگ را برای اندازه گیری همزمان ٣ آنالیت آدنوزین(A) ، یون پتاسیم (K^{+}) و کوکایین که با هم ترکیب شده اند، به کارگرفته می‌شود (شکل٦)

ج (فلورسانسی که براساس اثر فیلتر داخلی (Inner filter Effect- IFEنانوذرات فلزی است که نانوذرات فلزی به عنوان جاذب برای مدوله نشر فلوروفور (عامل ایجاد فلوروسانس) هستند. در همین راستا شانگ و دونگ (Shang و Dong) نشان دادند که نانوذرات طلا می توانند به عنوان جاذب قوی در فلورسانس IFE برای تشخیص سیانید (-CN) و پراکسید هیدروژن (H2O2) به کار گرفته شوند (شکل٧)

د(فلورسانس افزایش یافته با فلز Metal-enhanced fluorescence MEF یعنی نشر فلوروفور در فاصله مشخصی (١٠-٥ نانومتر) از نانوساختارهای فلزی می تواند افزایش داده شود). این حسگر جالبی برای افزایش حد تشخیص (Limit of Detection-LOD) مولکول های هدف است.

نتیجه گیری

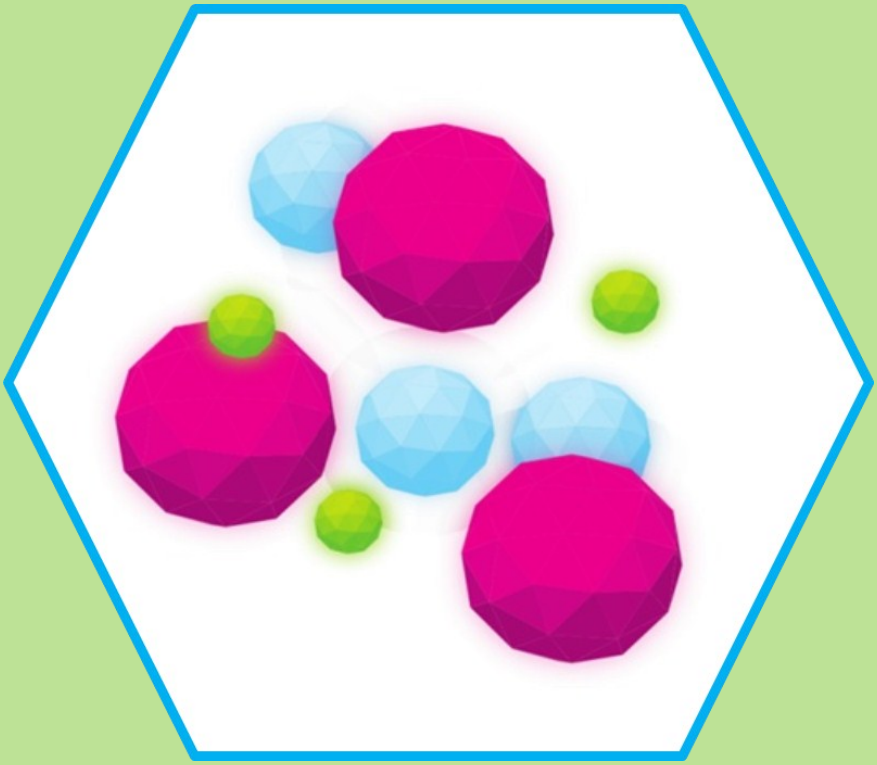
نانوذرات فلزی نجیب (NMNs) با خواص نوری، الکتریکی، مغناطیسی و شیمیایی نه تنها از نظر علمی بلکه از نظر کاربردهای تکنیکی توجه زیادی از تحقیقات را به خود جلب نموده است. همچنین شیمیدانان الکتروشیمی توانسته‌اند با طراحی الکترودهایی براساس نانوذرات فلزی جدید به تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی و دیگر حسگرها با کارایی، حساسیت و گزینش پذیری بالا دست پیدا کنند که منجر به موفقیت در روش‌های الکتروشیمی شده است. از جمله کاربردهای مهم نانوذرات فلزی جدید می توان به نقش آن‌ها در پیل های سوختی و حسگرهای مختلف در سال های اخیر اشاره کرد. همچنین نقش کاتالیستی آن‌ها در واکنش‌ها شیمی و کاربرد آنها از نکات حائز اهمیت آن‌ها بوده است. در این بررسی‌ها علاوه بر مشخص شدن دامنه‌ی وسیع کاربرد بر دور نمای روشن آن‌ها اشاره دارد .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Xia, Y.,. Xiong, Y., Lim, B., Skrabalak, S. E., Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 48, pp. 60-103, (2009).
2. Ming, H., Liu, Ru-Sh., Phys. Chem. C. Vol. 115, pp. 3513–3527, (2011).
3. Guo, Sh., Wang, E., Nano Today, Vol. 6, pp. 240—264, (2011).



۲

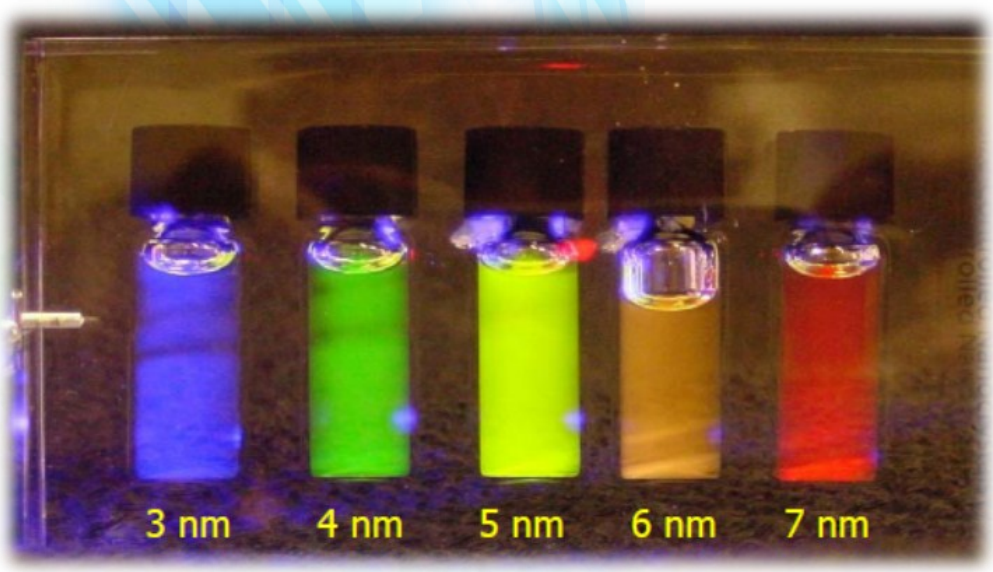
فصل دوم

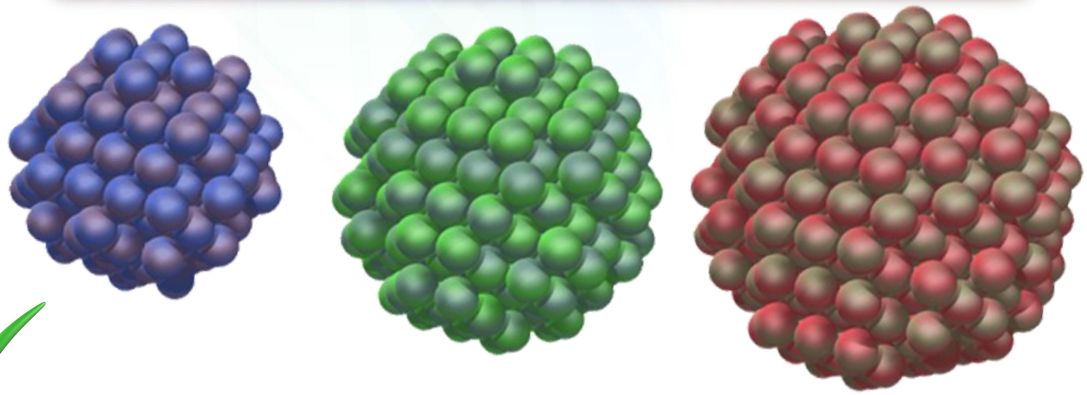
نانو ساختارها

نقاط کوانتومی

۸ نقاط کوانتومی

۱ معرفی نقاط کوانتومی ۲۴۳





۸

۱

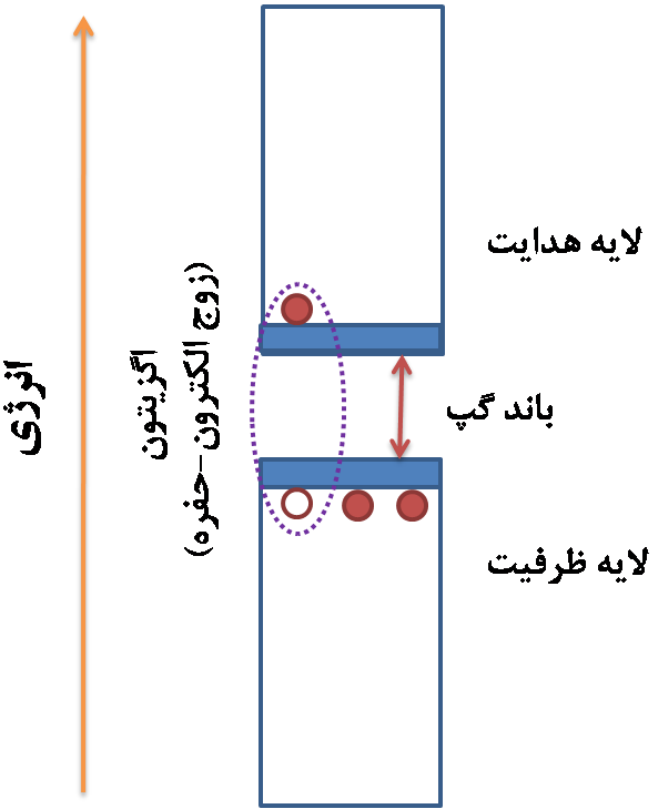
معرفی نقاط کوانتومی

نانوبلور های نیمه هادی که به آن ها نقاط کوانتومی Quantum Dot QD نیز گفته می شود، به طور گسترده توسط محققان مختلف برای استفاده در دیودهای نشر کننده نور(LEDs) ، لیزرها و سلول های خورشیدی مورد مطالعه قرار گرفته اند. مطالعات در مورد این نانوساختارها همچنان ادامه دارد. این ترکیبات همچنین به عنوان نشانه های فلورسانس کننده در عکسبرداری از بافت های زیستی مورد استفاده قرار گرفته اند. این نانوذرات نسبت به رنگ های معمولی متداول که خاصیت فلورسانی دارند مزایایی از جمله گستره وسیع تر رنگ های نشری و همینطور پایداری بیشتر را دارا می باشند .

۱– مقدمه: نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی، بلور های نیمه هادی در ابعاد نانو $۱۰^{-۱}$ نانومتر می باشند. این نانو ساختارها از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل می شوند و اندازه آن ها با اندازه یک پروتئین درشت برابری می کند. ساختار نقاط کوانتومی به طور معمول به صورت پوسته–هسته می باشد.هسته که به طور معمول از عناصر گروه های II-VI و یا III-V جدول تناوبی تشکیل می شود توسط پوسته ای از جنس ترکیبات نیمه هادی پوشانده می شود. پوسته و هسته هر دو نیمه هادی هستند. نیمه هادی ها موادی هستند که هدایت الکتریکی آن ها حد واسط هدایت الکتریکی مواد هادی و نارسانا باشد.

مکانیزمی که طی آن در یک ترکیب نیمه هادی هدایت ایجاد می شود، در شکل ۱ نشان داده شده است. الکترون ها که به صورت معمول در لایه ظرفیت قرار میگیرند، با جذب انرژی به لایه هدایت منتقل می شوند. به زوج الکترون–حفره ای که به این ترتیب ایجاد می شوند اکسایتون (Exciton)گفته می شود. این زوج از طریق نیروی جاذبه الکترواستاتیک در کنار هم نگه داشته می شوند. به تفاوت انرژی بین لایه ظرفیت و هدایت، باند گپ (Band Gap) گفته می شود. مقدار باندگپ بسته به نوع ترکیب نیمه هادی متفاوت است. نقاط کوانتومی با اندازه‌های مختلف باندگپ متفاوتی دارند. هر چه اندازه نقاط کوانتومی کوچکتر شود باندگپ آن ها بزرگتر می گردد. در نتیجه برای برانگیخته کردن اندازه‌های کوچکتر به انرژی بیشتری (نور با طول موج کوتاهتر) نیاز است. به طور معمول باندگپ پوسته در نقاط کوانتومی از باندگپ هسته بزرگ تر می باشد .در صورتی که مقدار انرژی لازم برای انتقال الکترون از لایه



شکل ۱– مکانیزم هدایت الکتریکی در یک ترکیب نیمه هادی

* زهرا محمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

ظرفیت به لایه هدایت در گستره ی ناحیه مرئی قرار بگیرد، نقاط کوانتومی را وابسته به اندازه‌ای که دارند می توان با رنگ های مختلف در محلول مشاهده کرد [۱]

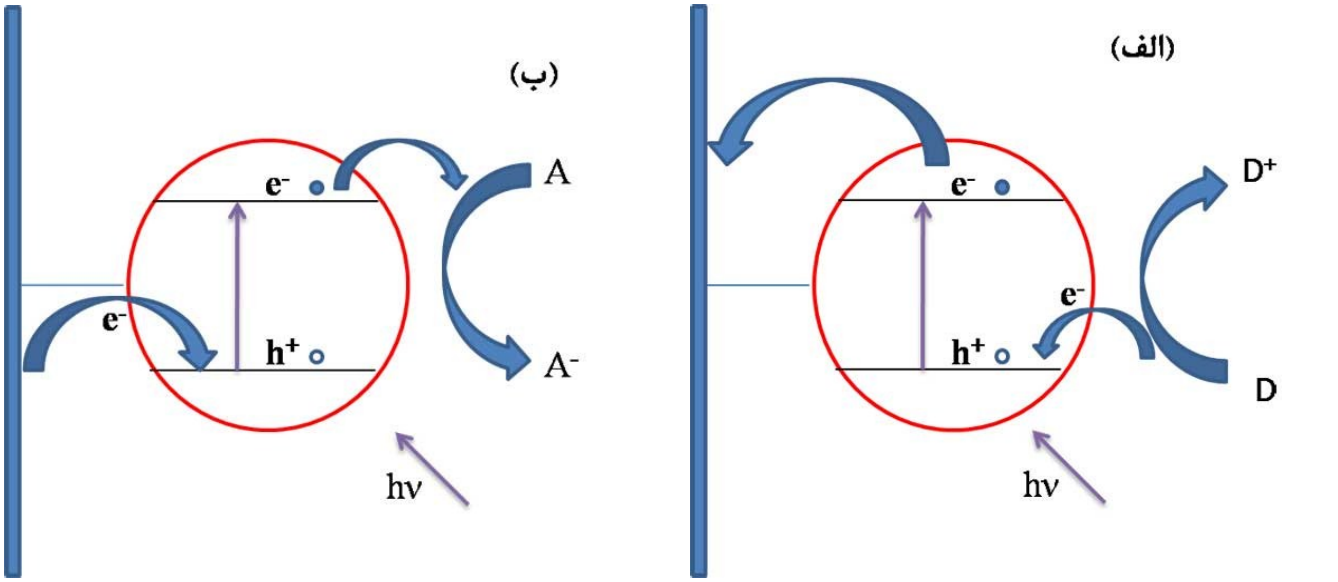
۲- خواص نوری نقاط کوانتومی

اثر حدی کوانتمی Quantum Confinement Effect در نقاط کوانتومی منجر به خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی در این ترکیبات می گردد. این اثر زمانی بروز می کند که اندازه نقطه کوانتومی از یک حد بحرانی که به آن شعاع اکسایتون بور Exciton Bohr Radius گفته می شود کمتر باشد. در این حالت خواص نوری و الکتریکی نانوذره با خواص آن در حالت توده ای شکل متفاوت است. نقاط کوانتومی مزایای بسیاری نسبت به فلوروفورهای Flourophoreمتداول مثل رنگ های آلی، پروتئین های فلورسانس کننده و کی لیت هایChelate لانتانید دارند. خواصی که به طور کل بر رفتار یک فلوروفور اثر گذاشته و تعیین کننده کاربرد عملی آن در زمینه های مختلف می شود، شامل پهنای طیف تحریک، پهنای طیف نشری، پایداری در برابر تابش نور و طول عمر فلورسانس می باشد. یکی از مشکلات رنگ های آلی، باریک بودن پهنای طیف برانگیختگی و پهن بودن طیف نشری در آن ها می باشد. این امر باعث می شود که تنها از یک طول موج خاص برای تحریک آن ها استفاده شود. بنابراین طول موج تحریک در این ترکیبات بسته به نوع ترکیب متفاوت است. پهن بودن طیف های نشری این فلوروفورها، افزایش همپوشانی طیف نشری رنگ های مختلف را به دنبال دارد. این مسئله باعث ایجاد محدودیت در تعداد نشانگر های (Probe)فلورسانس کننده برای نشان دار کردن ملکول های زیستی می شود. گاهی لازم است که چندین فلوروفور برای نشان دار کردن ملکول های زیستی مورد استفاده قرار گیرد. در صورتی که طیف نشری این فلوروفورها با یکدیگر همپوشانی داشته باشد، نمی توان به صورت همزمان نشر چند گونه را دنبال کرد. در مقابل، پهنای طیف برانگیختگی در نقاط کوانتومی زیاد است. بنابراین فرایند تحریک در آن ها با گستره وسیعی از طول موج ها امکان پذیر است. این ویژگی برانگیختگی نقاط کوانتومی را با رنگ های مختلف تنها توسط یک طول موج عملی می سازد. پهنای طیف نشری در نقاط کوانتومی باریک است. طول موج طیف نشری در نقاط کوانتومی تنها با کنترل اندازه نانوذره، ترکیب نانوذره و پوشش سطحی آن ها قابل کنترل است. در حقیقت با کنترل این پارامترها طول موج نشری آن ها در گستره ی وسیعی از طول موج (فرابنفش تا مادون قرمز) قابل تنظیم است .

پایداری در برابر نور یک ویژگی مهم در بسیاری از کاربردهای مبتنی بر فلورسانس است. بر خلاف فلوروفورهای آلی که تنها پس از چند دقیقه قرارگیری در برابر نور بی رنگ می شوند، نقاط کوانتومی بسیار پایدار بوده و می توانند به دفعات مکرر توسط شدت های بالای نور برانگیختگی، تحت تابش قرار بگیرند. پایداری نقاط کوانتومی در برابر نور نسبت به چندین رنگ آلی متداول در مقالات مختلف گزارش شده است. این ویژگی در مواردی که از نقاط کوانتومی به عنوان نشانه استفاده می شود موجب می گردد که دنبال کردن سیگنال فلورسانس برای مدت زمان های طولانی فراهم شود .

طول عمر بالای فلورسانس در نقاط کوانتومی پس از برانگیختگی در کاربرد هایی مثل عکسبرداری از بافت های بدن ایجاد مزیت می کند. لازم به ذکر است که بافت های بدن به طور خودبخودی فلورسانس دارند. بنابراین در مواردی که هدف دنبال کردن سیگنال فلورسانس یک ملکول خاص زیستی می باشد، سیگنال فلورسانس حاصل از بافت های بدن می تواند به نوعی در فرایند عکسبرداری ایجاد مزاحمت کند. نشر خودبخودی بافت های بدن به سرعت کاهش می یابد. در حقیقت نشر بسیار سریعی که از رنگ های آلی پس از برانگیختگی اتفاق می افتد (کمتر از ۵ نانوثانیه (موجب می شود که نشر خودبخودی بافت ها با

http://edu.nano.ir



شکل۲ -خاصیت فوتوالکتروشیمیایی نقاط کوانتومی تحت تابش نور الف) ایجاد جریان آندی در حضور ترکیب الکترون دهنده (D) در محلول ب) ایجاد جریان کاتدی در حضور ترکیب الکترون گیرنده (A) در محلول

نشر فلوروفور تداخل کند و در نتیجه نسبت سیگنال به نوفه (Noise)کاهش یابد. در مقابل، مدت زمان نشر نور در نقاط کوانتومی در حدود ۳ تا ۱۰۰ نانوثانیه می باشد. در واقع سرعت نزول سیگنال فلورسانس کندتر از سرعت کاهش سیگنال زمینه است. بنابراین حتی پس از کاهش سیگنال زمینه و رفع مزاحمت آن می توان شدت نور نشری از نقاط کوانتومی را دنبال کرد[۲]

نقاط کوانتومی که در تماس با سطح یک الکترود قرار می گیرند می توانند در نتیجه تابش نور از خود خواص الکتروشیمیایی نشان دهند .

تحریک این ترکیبات توسط یک فوتون منجر به انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت شده و یک الکترون–حفره ایجاد می کند. طی بازگشت الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه، الکترون و حفره مجددا با هم ترکیب شده و لومینسانس به وقوع می‌پیوندد. در صورتی که شرایطی در محلول ایجاد شود که مدت زمان پایداری الکترون–حفره افزایش یابد به دو طریق می‌توان جریان الکتریکی را درون الکترود ایجاد کرد. در حالت اول یک الکترون دهنده در محلول حضور دارد. انتقال الکترون از ترکیب الکترون دهنده به لایه ظرفیت نقطه کوانتومی احتمال بازگشت الکترون های برانگیخته شده موجود در لایه هدایت به حالت پایه را کاهش داده و الکترون به الکترود منتقل می‌شود. این حالت منجر به تولید جریان آندی در الکترود می شود(شکل۱–الف). در حالت دوم یک الکترون گیرنده در محلول حضور دارد. الکترونهای برانگیخته شده به لایه هدایت به ترکیب الکترون گیرنده موجود در محلول منتقل می‌شوند. حفره موجود در لایه ظرفیت که بار مثبت دارد توسط انتقال الکترون از الکترود به لایه ظرفیت خنثی شده و یک جریان کاتدی ایجاد میشود (شکل ۱–ب).

۳- سنتز نقاط کوانتومی و شیمی سطح آن ها

انتخاب جنس پوسته، هسته و ماده پوشاننده سطح در پروسه سنتز نقاط کوانتومی بر خواص فوتوشیمیایی آن ها تاثیر گذار است. نقش پوسته در پایدار سازی نانوذره بسیار مهم می باشد و در مواردی تفاوت در جنس پوسته منجر به تفاوت در خواص فوتوفیزیکی نانوذره می شود. نوع ماده پوشاننده سطح نیز از جمله پارمترهای مهم است که وابسته به کاربرد خاصی که برای نقاط کوانتومی در نظر گرفته می شود انتخاب می گردد. نانوذراتی که فاقد پوسته و ماده پوشاننده هستند به دو دلیل غیرقابل استفاده می باشند. دلیل اول اینکه ساختار برهنه هسته در نقاط کوانتومی به مرور

http://edu.nano.ir

دچار نقص های مربوط به ساختارهای بلوری شده که این مسئله اختلالات در نشر مثل پدیده چشمک زنی را به دنبال دارد. چشمک زنی فرایندی است که در آن تحت تابش پیوسته نور به نقاط کوانتومی نشر نور به صورت گسسته انجام می شود. دلیل دوم این است که هسته به دلیل اندازه بسیار کوچک و در نتیجه نسبت سطح به حجم زیاد، بسیار واکنش پذیر است. بنابراین ناپایداری که به این دلیل در ساختار هسته برهنه به وجود می آید باعث تجزیه نانوساختار به طریق فوتوشیمیایی می شود. پوشش هسته نانوذره با سولفید روی باعث افزایش پایداری در برابر نور و بهبود عملکرد نقاط کوانتومی می شود. به علاوه لومینسانس و همینطور بازده کوانتومی در دمای محیط افزایش می یابد. البته پوشاندن هسته با سولفید روی به تنهایی برای پایداری نانو ذره کافی نمی باشد، به خصوص اگر کابرد بیولوژیکی نقاط کوانتومی مد نظر باشد. برای افزایش سازش پذیری با محیط های زیستی، نقاط کوانتومی با ترکیباتی مثل پلی اتیلن گلیکول به عنوان ماده پوشاننده سطح پوشش داده می شوند تا پایداری آن ها افزایش یابد .

مسئله مهم دیگر در ارتباط با کاربردهای نقاط کوانتومی در محیط های بیولوژیکی بحث حلالیت آن ها در حلال های آبی است. رشد نقاط کوانتومی در حلال های معدنی آب گریز به راحتی صورت می گیرد. برای تغییر حلالیت آن ها از محیط های غیر آبی به آبی لازم است که شیمی سطح آن ها تغییر کند[۲]

٤- سمیت نقاط کوانتومی

مطالعاتی که خارج از بدن موجودات زنده انجام شده است مؤید سمیت نقاط کوانتومی است. فرایند رشد سلول های زنده و زیست پذیری آن ها در حضور نقاط کوانتومی تحت تاثیر قرار می گیرد. میزان سمیت در این ترکیبات به فاکتورهای مختلفی از جمله اندازه نانوذره، ماده پوشاننده سطح، مقدار نقاط کوانتومی و شیمی سطح آن ها وابسته است. مکانیزم های متفاوتی در ارتباط با نحوه تاثیر گذاری نقاط کوانتومی بر سلول های زنده گزارش شده است. یکی از این مکانیزم هاآزاد شدن کادمیم در نقاط کوانتومی است که در ساختار هسته آن ها از کادمیم استفاده شده است (مثل کادمیم تلورید CdTe و یا کادمیم سلنید CdSe) مکانیزم دیگر فرایند تولید رادیکال های آزاد اکسیژن است. علاوه بر این ها، بر همکنش نقاط کوانتومی با اجزاء درون سلولی از دیگر مکانیزم های احتمالی سمیت نقاط کوانتومی است[٥،٤]. نقاط کوانتومی گروه III-V پایداری بیشتر و سمیت کمتری نسبت به گروه II-VI دارند، به این دلیل که پیوند بین اجزاء در گروه III-V از نوع کوالانسی و در گروه II-VI پیوند بین اجزاء یونی می باشد. علیرغم سمیت کمتر گروه III-V، سنتز نقاط کوانتومی قرار گرفته در این دسته مشکل تر و زمان گیرتر است و کارایی کوانتومی آن ها نیز پایین می باشد[٦]

٥- کاربرد نقاط کوانتومی

جدیدترین کاربرد نقاط کوانتومی در زمینه علوم زیست شناسی، سلول های خورشیدی و ابزار اپتوالکترونیک می باشد. استفاده از نقاط کوانتومی در سلول های خورشیدی کارایی تبدیل نور خورشید به انرژی را افزایش می دهد. به عنوان مثال گزارش شده است که استفاده از کادمیم سولفید و کادمیم تلورید سولفید همراه با نانوسیم های تیتانیوم دی اکسید کارایی را به ترتیب به میزان ۳۰۰٪ و ۳۵۰ %افزایش می دهد. نقاط کوانتومی نسل جدید، دیودهای نشر کننده نور در اپتوالکترونیک هستند. این ترکیبات در مقایسه با ترکیبات استانداردی که در حال حاضر برای این ابزار به کار گرفته می شوند نور درخشنده تری دارند.

٥-١- کاربردهای بیولوژیکی نقاط کوانتومی

عمده ترین کاربرد نقاط کوانتومی درحال حاضر در زمینه عکسبرداری و تجزیه ترکیبات زیستی می باشد. عملکرد بهتر نقاط کوانتومی در آنالیز ترکیبات زیستی نسبت به رنگ های متداول آلی در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است. از مهمترین دلایلی که برای این برتری می توان اشاره کرد

http://edu.nano.ir

درخشندگی بالاتر و پایداری بیشتر است. تخمین زده شده است که نقاط کوانتومی ۲۰ برابر درخشنده تر و ۱۰۰ برابر نسبت به رنگ های آلی پایدارتر می باشند. استفاده از نقاط کوانتومی در عکسبرداری از بافت های سلولی یکی از مهمترین پیشرفت های دهه اخیر می باشد .نشان دار کردن تک ملکول ها و دنبال کردن رفتار آن ها به شیوه نوری از دیگر کاربردهای نقاط کوانتومی می باشد. در این روش ها نقاط کوانتومی به عنوان نشانه های شیمیایی عمل میکنند. مولکول های زیستی مثل آنتی بادی ها به نقاط کوانتومی متصل می شوند. این اتصالات باعث می شوند که نقاط کوانتومی به شکلی هدفمند و اختصاصی به سمت ملکول ها یا سلول های هدف که سطح آن ها از آنتی ژن های مکمل پوشانده شده متصل شود. اتصال آنتی بادی های سطح نقاط کوانتومی با آنتی ژن های متصل به سطح این سلول ها یا پروتئین های خاص منجر به نشر نور از نقاط کوانتومی می شود. در صورتی که سلول یا پروتئین هدف در نمونه حضور نداشته باشد نشری هم مشاهده نمی شود. بنابراین امکان ردیابی نوری سلول یا ملکول زیستی مورد نظر در مدت زمان های طولانی فراهم می شود[۷]. لازم به ذکر است که از نقاط کوانتومی استفاده های وسیعی در شناسایی تومورهای سرطانی می شود[۸]. سمیت نقاط کوانتومی که تحت تابش نور فرابنفش پر رنگ تر می شود کاربرد این ترکیبات را در محیط های بیولوژیکی محدود می کند. به عنوان مثال نانوبلور های کادمیم سلنید تحت تابش نور فرابنفش به شدت سمی هستند. در واقع انرژی نور فرابنفش در حد انرژی پیوند بین کادمیم و سلنیم بوده و منجر به آزادسازی یون کادمیم به درون محیط سلولی می شود[۹]. در غیاب نور فرابنفش در صورتی که نقاط کوانتومی با مواد پوشاننده پلیمری پوشش داده شوند غیر سمی می باشند .

٦- نتیجه گیری

نقاط کوانتمی یکی از جالبترین و درعین حال کاربردی ترین نانوساختارها می باشند. کاربرد آن ها در تجزیه های زیستی و به خصوص در نقش نشانگرهای نوری است. چنین ترکیباتی در کل کارایی بسیار بهتری نسبت به رنگ های فلوروسانس کننده معمول با ساختار آلی هستند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

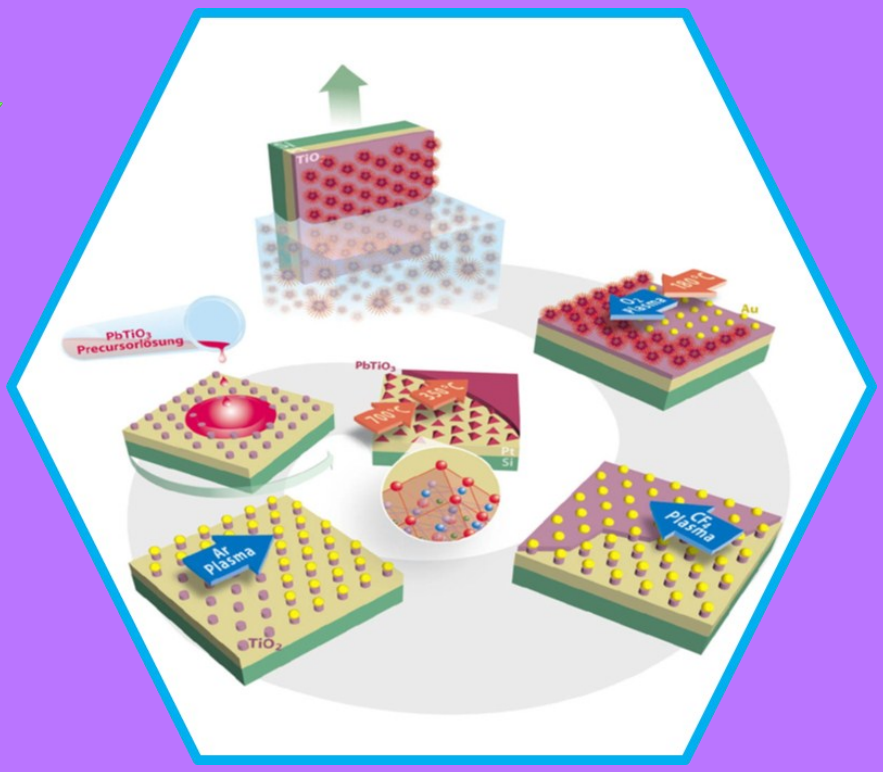
http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot
2. Jamieson T., Bakhshi R., Petrova D., Pocock R., Imani M.,. Seifalian A. M. Biomaterials 28 (2007) 4717–4732.
3. Gill R., Zayats M., and Willner I., Angew. Chem. Int. Ed., 47, (2008), 7602 – 7625.
4. Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H., Nat Mater, 4 (2005), 435–46.
5. Derfus A. M., Chan W. C. W., Bhatia S. N., Nano Lett, 4 (2004), 11–8.
6. Bharali D. J., Lucey D. W., Jayakumar H., Pudavar H. E., Prasad P. N., J Am Chem Soc, 127 (2005), 11364–71.
7. Dubertret B., Skourides P., Norris D. J., Noireaux V., Brivanlou A. H., Libchaber A, Science,298 (2002), 1759–62.
8. C. W. Peng and Y. Li, Journal of Nanomaterials , doi:10.1155/2010/676839.
9. Selvan S. T., Tan T. T., Ying J. Y., Adv Mater, 17 (2005) 1620–5.

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۲

فصل دوم

نانو ساختارها

لایه های نازک

۹ لایه های نازک

۱ قسمت اول: مقدمه ای بر لایه های نازک ۲۵۱

۲ قسمت دوم: خواص لایه های نازک ۲۵۵

۳ قسمت سوم: روش های سنتز، آنالیز و کاربردهای لایه های نازک ۲۵۹

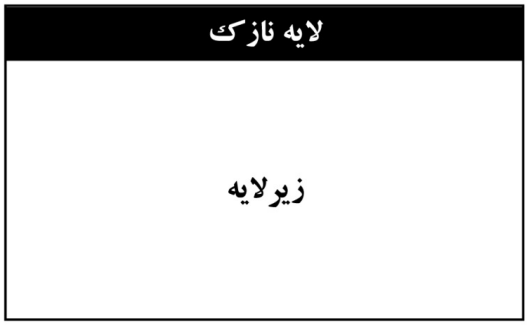
۹
۱۰

قسمت اول: مقدمه ای بر لایه های نازک

لایه نازک در واقع لایه ای از مواد است که ضخامت آن در رنج کسری از یک نانومتر تا چند میکرومتر قرار گرفته باشد. اهمیت عمده لایه های نازک در صنایع الکترونیک، میکروالکترونیک و صنایع نوری می باشد که در سال های اخیر با پیشرفت فناوری نانو، رشد قابل ملاحظه ای را در اصلاح خواص سطحی مواد داشته است. خواص لایه های نازک وابسته به ساختار و مورفولوژی آنها طی فرایند رشد و جوانه زنی است .

۱- مفهوم لایه های نازک

به طور کلی لایه به ماده یا موادی گفته می شود که به صورت پوششی بر یک سطح یا ماده می نشینند و باعث ایجاد خواص الکتریکی، فیزیکی و مکانیکی سطحی جدیدی می شود که که خصوصیات سطحی زیر لایه را ارتقاء می‌بخشد. معمولا در فیزیک حالت جامد، مواد را به صورت توده ای مورد بررسی قرار می دهند. در عموم روش های لایه نشانی، هنگامی که ماده از حالت توده ای به صورت اتم ها، ملکول ها یا یون های مجزا درآیند و روی سطح زیرلایه نشینند، پوششی ایجاد می شود که آنرا لایه می نامند. چگالش ذرات اتمی، ملکولی یا یونی برای تشکیل لایه بر روی زیرلایه توسط فرایندهای فیزیکی و شیمیایی مختلفی صورت می گیرد. شکل ۱ شماتیک ساختار لایه و زیرلایه را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک ساختار لایه و زیرلایه نسبت به هم[۱]

معمولا اگر لایه تشکیل شده نازک باشد، خواص فیزیکی جدیدی از خود بروز می دهد که با خواص همان لایه به صورت توده ای متفاوت است که به این ترتیب می توان قابلیت های جدیدی به محصول افزود.

اصولاً لایه ها و پوشش های مختلف از نقطه نظر ضخامت به سه گروه تقسیم می شوندکه عبارتند از:

۱. لایه های بسیار نازک با ضخامت کمتر از ۵۰ انگستروم
۲. لایه های نازک با ضخامت بین ۵۰ تا ۵۰۰۰ انگستروم
۳. لایه های ضخیم با ضخامت بیش از ۵۰۰۰ انگستروم

طبق تعریف بالا، لایه های نازک لایه هایی هستند که ضخامت آنها بین ۵۰ تا ۵۰۰۰ انگستروم می باشد. به بیان دیگر لایه های نازک ، لایه های با دقت اتمی طراحی شده ای از انواع مواد اعم از فلزات، عایق ها، نیمه رساناها هستند .لایه های نازک را می توان در دسته پوشش های نانو ساختار دسته بندی کرد .همچنین کاربرد عمده این لایه های نازک در اصلاح خواص سطح جامدات است.

لایه های نازک و بسیار نازک، از دو ویژگی مهم برخوردار هستند. اولین ویژگی، ضخامت زیرمیکرونی آن است که هر چه به اندازه نانو نزدیک تر شود، ویژگی های متفاوت‌تری را برای لایه به وجود می آورد. دومین ویژگی آن است که لایه ها می توانند سطوح فوق العاده بزرگی نسبت به ضخامت داشته باشند. این دو ویژگی باعث پدید آمدن خواص متفاوت‌تر، و کاربردی می شوند که در قسمت خواص لایه های نازک به آن پرداخته خواهد شد[۱-۳]

*صفورا کفاش یزدی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

۲- اهمیت لایه های نازک

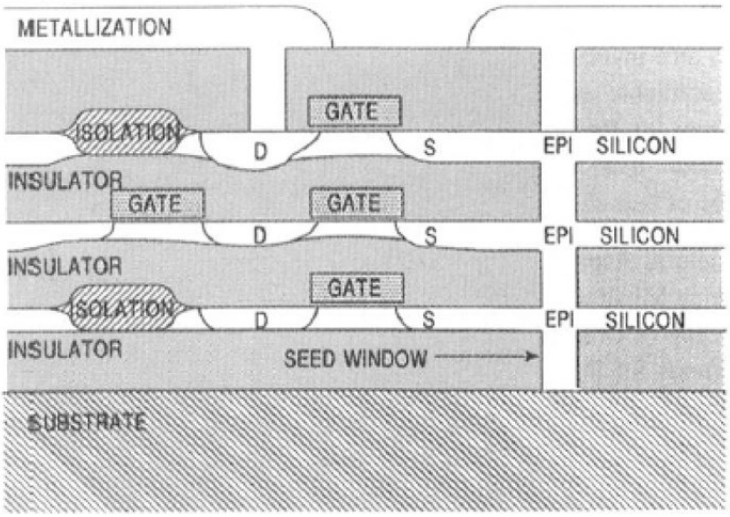
در سال های اخیر، علم لایه های نازک در میان سایر علوم رشد قابل ملاحظه ای داشته و حجم وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. بی شک رشد چشمگیر ارتباطات، پردازش اطلاعات، ذخیره سازی، صفحه های نمایش، صنایع تزئینی، ابزارآلات نوری، مواد سخت و عایق ها نتیجه تولید لایه های نازک براساس فناوری های نوین می باشد. در ساخت لایه های نازک نیز در سال های اخیر تحولات وسیعی صورت گرفته است که خود ناشی از پیشرفت در فناوری خلاء، تولید میکروسکوپ های الکترونی و ساخت وسایل دقیق و پیچیده ی شناسایی مواد است .همچنین باز شدن مباحثی نظیر میکروالکترونیک، اپتیک و نانوتکنولوژی مدیون اهمیت پوشش های لایه نازک می باشد. از نقطه نظر تاریخی در ابتدا تکنولوژی لایه نازک در صنایع مدارهای مجتمع(شکل ۲)استفاده شد. در ادامه طی ٤٠ سال اخیر، نیاز صنایع به ابزارهای کوچکتر و سریعتر، تکنولوژی و فیزیک لایه های نازک را جهت رسیدن به این هدف بهبود بخشید.

لایه های نازک با ضخامت زیر میکرونی، با خواصی ناشی از همان دو ویژگی اصلی آنها که شامل نازک بودن و بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم است، کاربردهای فراوانی در فناوری های نوین یافته اند. برخی خصوصیاتی که در اثر نازک بودن سطح به وجود می آید شامل افزایش مقاومت ویژه، ایجاد پدیده تداخل نور، پدیده تونل زنی، مغناطیس شدگی سطحی، تغییر دمای بحرانی ابررساناها می باشد . همچنین برخی خصوصیاتی که از بزرگی سطح لایه های نازک ناشی می شود شامل پدیده جذب سطحی فیزیکی و پدیده جذب سطحی شیمیایی، پدیده پخش و فعالسازی می باشد.

با توجه به عملکرد و خواص لایه های نازک، می توان از آنها جهت بهبود تکنولوژی هایی نظیر سلولهای خورشیدی، سنسورها، کاربردهای نوری، مهندسی الکترونیک و فروالکترونیک نیز استفاده نمود. امروزه کاربرد لایه نشانی در صنایع، موضوع توسعه یافته ای است. به گونه ای که بخش بزرگی از زندگی مدرن را مدیون توسعه صنعت لایه نشانی می دانند[۳و٤]

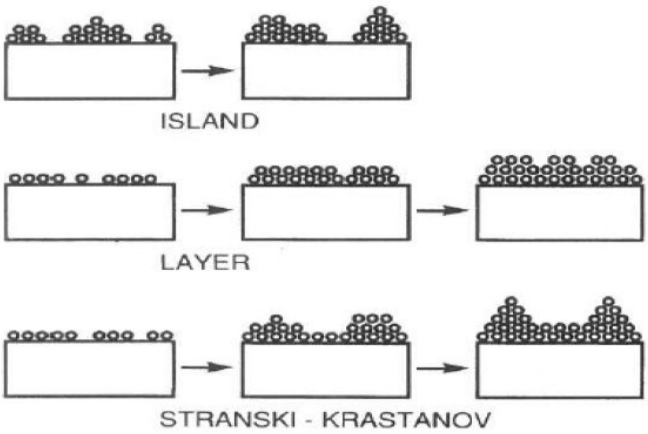
۳- تاریخچه لایه های نازک

فناوری لایه های نازک قدمتی چندهزار ساله دارد. این تکنولوژی، به طور همزمان، هم یکی از قدیمی ترین هنرها و هم یکی از جدیدترین علوم می باشد. احتمالاً مصریان اولین کسانی بودند که از هنر زرکوبی و طلاکاری برای تزیین و مقاوم سازی سطوح استفاده می کرده اند. در حدود چهار هزار سال پیش، هنر چکش کاری طلا با تولید ورقه های بسیار نازک زیبا و پایدار در برابر فرایندهای شیمیایی



شکل ۲–تصویر مقطع عرضی مدل یک مدار مجتمع((ICسه بعدی[۷]

http://edu.nano.ir



شکل ۳–شماتیک انواع فرایند رشد[۷]

کاربرد داشته است. همچنین در گذشته، سالیان متمادی لایه نشانی جیوه بر روی قطعات مسی انجام می گرفته است. صرفنظر از امکان استفاده لایه های نازک، فناوری تولید لایه نازک از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شد. اولین روشی که منجر به تولید لایه نازک فلزی شد، در سال ۱۸۳۸ به روش الکترولیز بود. در قرن ۱۹ میلادی لایه نازک مایع از دیدگاه اپتیکی بسیار مورد توجه بوده است .رفته رفته با پیشرفت تکنولوژی، در قرن ۲۰ میلادی تولید لایه نازک جامد رشد کرد. در اوایل قرن ۲۰ میلادی، با رشد تکنولوژی میکروالکترونیک، ساخت لایه های نازک تر از ۱میکرومتر (زیرمیکرونی) اهمیت ویژه ای بدست آورد و در اواخر قرن ۲۰ با ظهور و پیشرفت مباحث نانومتری و پیدایش روش های شناسایی نظیرXPS، تولید لایه ی نازک نانومتری (زیر ۱۰۰نانومتر) پیشرفت چشمگیری پیدا کرد[۳و۵–۷]

٤– فیزیک لایه های نازک

فرایند رشد لایه های نازک در حالت لایه نشانی شبیه توده مواد، بصورت صفحه کامل نیست. وقتی با حجم ماده مقایسه می شود، خواص فیزیکی لایه نازک روی زیرلایه، قویاً ممکن است متفاوت باشد که وابسته به ساختار و مورفولوژی آن است. ویژگیهایی نظیر اندازه دانه، شکل، جهت و ... به مقدار زیادی مرتبط با مراحل جوانه زنی و رشد تعیین می شود و می تواند متاثر از شرایط لایه نشانی باشد[۷و۸]. فرایند رشد اتمی به این صورت است که در ابتدا یک ذره از فاز بخار، کندانس می شود که ممکن است بلافاصله تبخیر مجدد شود و یا در میان سطح نفوذ کند. فرایند نفوذ ممکن است به جذب در مکان های خاصی بیانجامد. طی فرایند رشد، برای بدست آمدن لایه ای با سطح صاف، به موبیلیته سطحی کافی جزء نفوذ کننده و دمای بالا نیاز می باشد.

برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می کند. در مرحله اول، ماده اولیه به ذره های اتمی، ملکولی یا یونی تبدیل می شود. سپس در مرحله دوم، فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی می کند و در مرحله آخر، چگالش ذرات بر روی زیرلایه و تشکیل یک لایه جامد صورت می گیرد. چگالش لایه های نازک به شکل های مختلفی رخ می دهد که هر شکل آن به عوامل متعددی وابسته است که از آن دسته می توان به برهم کنش بین اتم های لایه ی در حال رشد و اتم های لایه و زیرلایه اشاره گرد. بطور عمده سه نوع رشد لایه نازک مشاهده گردیده است:

۱. رشد لایه به لایه

۲. رشد جزیره ای

۳. رشد لایه ای–جزیره ای

شکل۳ شماتیک سه فرآیند را به خوبی نشان می‌دهد. فرایند رشد لایه به لایه زمانی اتفاق می افتد که نیروی برهم کنش بین اتم های زیرلایه و لایه، قویتر از نیروی برهم کنش بین فقط اتم های لایه باشد. ابتدا یک لایه از اتم ها بر روی

http://edu.nano.ir

زیرلایه ی جامد شکل می گیرد، سپس لایه دوم روی لایه اول تشکیل می گردد .لایه جدید، تنها زمانی شروع به رشد می کند که لایه قبلی کامل شده باشد .این نوع رشد، به رشد فرانک وندرمرو نیز معروف است. اما چنانچه برهم کنش بین اتم های لایه بیشتر از برهم کنش بین اتم های لایه و زیرلایه باشد، لایه ها بصورت جزیره ای رشد خواهند کرد. نام دیگر این نوع رشد، رشد ولمر–وبر می باشد. پیوند اتم ها به یکدیگر در حالت رشد جزیره ای قوی تر از پیوند آنها به زیرلایه است. رشد جزیره ای–لایه ای، که حالتی بین رشد لایه به لایه و رشد جزیره ای می باشد، یک یا چند تک لایه تشکیل می شود و سپس جزایر تکمیل می گردد. نام دیگر فرایند رشد، استرانسکی–کرستانف می باشد. در این حالت از رشد، بین لایه ی پوشش داده شده و زیرلایه ممکن است یک شبکه نامطابق ایجاد شود. اندازه دانه لایه نازکی که روی زیرلایه تشکیل می شود، بستگی به سرعت و دمای لایه نشانی آن دارد[۳و٤]

٥- کیفیت لایه های نازک

با توجه به نوع کاربرد لایه های نازک می توان کیفیت ساخت آنها را تغییر داد. از عواملی که در کیفیت لایه نازک موثرند می توان به سرعت لایه نشانی، دمای زیرلایه، نوع خلاء، ساختار زیرلایه و تطابق آن با لایه اشاره نمود. در مورد سطح مشترک لایه و زیرلایه، بایستی مرز مشترک آن عاری از آلودگی و ناخالصی باشد و ناصافی آن به حداقل ممکن خود برسد تا اتصال در سطح مشترک به خوبی صورت گیرد. در مورد ساختار نیز، نظم اتمی لایه و زیرلایه می تواند نقش مهمی در ویژگی های لایه نازک داشته باشد. همچنین خواص شیمیایی به دلیل ایجاد واکنش شیمیایی که ممکن است بین اتم های لایه و زیرلایه صورت بگیرد، بایستی به دقت مورد بررسی قرار گیرد. در حیطه خواص حرارتی، نزدیکی ضریب انبساط حرارتی لایه و زیرلایه موضوع حائز اهمیتی است تا لایه ایجاد شده بر روی زیرلایه چروکیده یا پاره نشود. همچنین در برابر شوک های حرارتی بایستی مقاوم باشند و در مورد خاصیت مکانیکی، لایه و زیرلایه بایستی از استقامت مکانیکی خوبی برخوردار باشند[۳].

٦- بحث و نتیجه گیری

پوشش ها براساس ضخامت آنها در سه گروه، زیر ٥٠آنگستروم، بالای ٥٠٠٠آنگستروم و بین این دو مقدار دسته بندی می شوند که لایه های نازک را در ضخامت بین ٥٠ و ٥٠٠٠آنگستروم قرار می دهند. تولید این لایه ها از حدود ۳۰۰ سال پیش آغاز شده است اما طی چند سال اخیر با پیشرفت فناوری نانو، شمار زیادی از تحقیقات را به خود اختصاص داده است. اهمیت لایه های نازک علاوه بر خواص پوششی آنها، شامل خواص الکتریکی، نوری و... نیز می باشد که از دو ویژگی اساسی لایه های نازک که همان نازک بودن و بزرگی فوق العاده نسبت سطح به حجم است، حاصل می گردد و باعث پیشرفت در صنایع میکروالکترونیک، فروالکترونیک، اپتیک و ... گشته است.

خواص فیزیکی لایه های نازک عموماً متفاوت از توده ماده است و با توجه به شرایط لایه نشانی و ساختار لایه تشکیل شده، می تواند تغییر کند. سرعت لایه نشانی، دمای زیرلایه، نوع خلاء، ساختار زیرلایه و تطابق آن با لایه از جمله عوامل تاثیر گذار بر کیفیت لایه نازک می باشند. اتم ها در فاز بخار، در صورت نفوذ در مکانهای خاصی روی سطح ماده، کندانس شده و موجب رشد لایه می گردد که براساس همین مکانهای خاص سطحی و میزان نیروی پیوند بین اتم های لایه و زیرلایه، فرایند رشد لایه نازک تعیین می شود .

فهرست

منابع

1. K. N. Chopra & A. K. Maini, "Thin Film and Their Applications in Military and Civil Sectors" Defence Research and Development Organisation, 2010.

http://edu.nano.ir

2.http://www.offthegrid.com/offthegridliving/wpcontent/uploads/2008/11/sharp_solar_thin_film.jpg
۳. ع. رازقی زاده، فیزیک لایه های نازک، دانشگاه پیام نور:تهران، ۱۳۸۸.
4.Y.R. Reddy,"An Introduction to Thin Films",2010.
5. A. Wagendristel & Y. Wang, "An Introduction of Physics and Technology of Thin Films", 1994.
6. R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris "Thin film Technology", Van Nostrand Company, 1968.
7. M. Ohring, "Yhe Materials Science of thin Films", Academic press. 1992.
8. Thin film processes: Elsevier Publishing, 1991.

۹۰۲

قسمت دوم: خواص لایه های نازک

لایه های نازک خواص بسیار جالبی دارند که متفاوت از خواص توده ای مواد تشکیل دهنده آنها می باشد. در این مبحث به بررسی رفتار لایه های نازک از دیدگاه خواص مختلف آنها پرداخته شده است که این خواص شامل خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، خواص نوری، خواص مکانیکی، خواص شیمیایی و خواص حرارتی لایه های نازک می باشد.

۱- خواص لایه نازک

خواص لایه های نازک نظیر خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی و ... به پارامترهای زیادی وابسته است که این پارامترها مربوط به روش تولید و کیفیت و نوع ماده زیر لایه خواهند بود. در مورد روش های لایه نشانی از پارامترهای مربوط به روش تولید می توان به میزان خلا ، جریان گاز عبوری حین فرایند رشد لایه، سرعت لایه نشانی و خلوص مواد پوشش اشاره کرد [۱]. در این مقاله در مورد خواص برجسته لایه های نازک بحث خواهد شد.

۱-۱- خواص مکانیکی

یکی از خواص مهم لایه های نازک خواص مکانیکی می باشد. روش های مختلف تولید و ساخت لایه های نازک، باعث ایجاد عیوب از جمله نابجایی ها در لایه ها می شود و چون در لایه های نازک این عیوب قابلیت حرکت ندارند در جای خود قفل می شوند .غلظت بالای نابجایی ها و عدم تحرک آنها در لایه نازک سبب افزایش خواص مکانیکی نظیر سختی و مقاومت به سایش آنها می شود که قابل مقایسه با بالک ماده نیست. از طرفی، افزایش شدید غلظت نابجایی ها موجب ایجاد تنش در ساختار لایه نازک می شود و از آنجا که معمولا بیشتر روش های لایه نشانی در دمای بالاتر از دمای محیط استفاده می شوند نظیر روش های PVD وCVD، مقداری تنش حرارتی نیز در لایه نازک ایجاد می شود که مقدار آن تابع اختلاف دمای لایه نشانی و دمای کاربردی لایه نازک می باشد[۲-۶]

رفتار مکانیکی لایه های نازک مانند استحکام و چسبندگی آن ها سهم بسزایی در کارایی لایه های نازک دارد. عوامل موثر بر خواص مکانیکی شامل اندازه و شکل دانه های تشکیل شده درون لایه‌ها؛ حضور تهی جاها، نا بجایی ها، خلل و فرج و ... می باشد. تنش در لایه های نازک به دو نوع تنش های گرمایی و تنش های ذاتی تقسیم می شود .

تنش نوع اول، به این دلیل ایجاد می شود که اکثر فرایندهای لایه نشانی در دمای بالا انجام می شود و چون مواد مختلف، ضرایب انبساط گرمایی متفاوتی دارند، در هنگام لایه نشانی بین لایه و زیرلایه این تنش ایجاد می شود .دومین نوع تنش که به تنش ذاتی یا داخلی معروف است به عواملی چون فرایندهای رشد غیر تعادلی بستگی دارد و موجب تشکیل

*صفورا کفاش یزدی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

ساختار های غیر تعادلی می شود. از دیگر خواص مکانیکی لایه های نازک، استقامت کششی لایه های نازک می باشد. تنش کششی لازم برای اینکه لایه ای ترک بردارد کمیت مهمی است که هر چه میزان آن بزرگتر باشد، لایه سخت تر کشیده می شود. به طور کلی استقامت کششی لایه، تابع ضخامت لایه است. همچنین تشکیل لایه اکسیدی بر روی لایه می تواند باعث افزایش استقامت کششی لایه گردد[۷]

۱-۲- خواص الکتریکی

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتا براساس نظریه نواری صورت می گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حالت ها، فلز یا نیم رسانا ویا عایق بودن ماده را تعیین می کنند. این ترازهای انرژی در توده مواد و در سطح مربوط به لایه های نازک با یکدیگر متفاوتند. به این ترتیب که برخی ترازهای انرژی ممنوعه در حالت توده مواد تبدیل به ترازهای گسسته مجاز می شوند. همچنین در فصل مشترکی که دو سطح با یکدیگر برهم کنش دارند، ترازهای انرژی دیگری را تحت تاثیر قرار می دهند. کاربرد این مباحث در اتصالات بین قسمت های مختلف مدارهای مجتمع، وسایل میکروالکترونیک، الکترونیک و... با استفاده از لایه های نازک می باشد[۷].

در مواد رسانا صرفنظر از اینکه یک ماده بالک یا لایه نازک باشد، تعدادی حامل بار الکتریکی (n)با بار (q)داریم که با سرعت مشخص(V) در میدان الکتریکی (e)حرکت می کنند که سبب عبور جریان با چگالی (j)در ماده می شود.

$$j = nqV$$

در جاییکه μ موبیلیته الکترون هاست؛

$$V = \mu e$$

$$j = \sigma e$$

بنابراین رسانایی مواد (σ)برابر می شود با:

$$\sigma = nq\mu$$

در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل های بار کاهش می یابد، به علت کاهش ضخامت لایه، حرکت الکترون ها نیز محدود می شود. به همین علت الکترون ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان(Surface Scattering)، باعث کاهش رسانایی می شوند. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر را طول پویش آزاد میانگین (Mean Free Path)می نامند که رسانایی ماده تابع این پارامتر می باشد. ضخامت لایه نازک می تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت، الکترون ها دائما با دیواره لایه نازک برخورد می کند و رسانایی ماده بسیار کاهش می یابد و این به معنی افزایش شدید مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. در لایه های نازک فلزی، مقاومت الکتریکی بیشتر از بالک ماده است که این میزان با افزایش ضخامت لایه نازک، کاهش پیدا می کند.

در ساخت لایه های نازک، سه نوع مورفولوژی می تواند ایجاد شود:

۱– لایه، ساختار کاملا منسجم داشته باشد.

۲–لایه دارای تخلخل باشد.

۳– لایه بصورت ذرات جدا از هم تشکیل شود.

خواص الکتریکی لایه های نازک شدیدا به مورفولوژی آن بستگی دارد. در این میان، بهترین رسانایی مربوط به لایه های نازک منسجم و کمترین میزان رسانایی درلایه های با ذرات جدا از هم می باشد. در لایه های فلزی منسجم نیز، رسانایی بسیار بیشتر از لایه های فلزی غیر منسجم می باشد. اما برخلاف لایه های فلزی منسجم، با افزایش دما رسانایی لایه های فلزی غیر منسجم افزایش می یابد.

رسانایی لایه نازک منسجم (σ)از رابطه زیر به دست می آید:

$$\sigma = ne^2l/mV$$

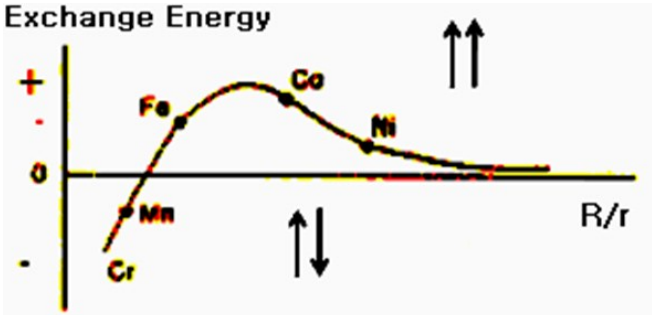
در جاییکه l طول پویش آزاد الکترون، nتعداد حامل های بار، eبار الکترون، mجرم الکترون و V سرعت میانگین الکترون ها در ناحیه فرمی است[۲-۶]

۱-۳- خواص مغناطیسی

اساس خاصیت مغناطیسی مواد به چرخش الکترون به دور خود یا اسپین الکترون Spin مربوط است. مطابق شکل ۱، اگر نسبت R/r شعاع اتم به شعاع اوربیتال تک الکترونی به گونه

http://edu.nano.ir

ای باشد که میزان انرژی تبادلی (Exchange Energy)در ناحیه مثبت قرار گیرد، ماده می تواند خاصیت مغناطیسی از خود نشان بدهد[۸]



شکل ۱-نمودار تعیین فرومغناطیس وآنتی فرو مغناطیسی مواد[۸]

انرژی تبادلی در واقع انرژی است که موجب موازی شدن اسپین الکترون ها می شود .فلزات واسطه نظیر Fe و Co و Ni و Gd جز مواد مغناطیسی طبیعی هستند. به منطقه ای که در آن اسپین الکترون ها موازی و هم جهت است، ناحیه مغناطیسی (Magnetic Domain)گفته می شود. اندازه این دومین ها در حدود ۵۰ میکرومتر می باشد. با کاهش ضخامت لایه نازک خاصیت مغناطیسی نیز کاهش می یابد. زیرا در این حالت به علت افزایش تعداد الکترون های سطحی و آزادی بیشتر این الکترون ها، به سختی می توان همه الکترون ها را هم جهت و موازی نمود. کاهش بیشتر ضخامت لایه های نازک به کمتر از اندازه دومین مغناطیسی می تواند آنها را به لایه های پارا مغناطیس تبدیل کند. اما در لایه های نازک، آثار پارا مغناطیس و دیا مغناطیس به قدری ضعیف است که به سختی آشکار می شود. خواص فرو مغناطیس به دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی و اجزای سازنده بستگی دارد. با استفاده از فلزات مغناطیسیFeو Co و Ni می توان لایه های نازک فرومغناطیس تولید نمود که کاربرد وسیعی در ابزار حافظه کامپیوتر دارند زیرا در لایه های نازک به علت کاهش تعداد دومین ها، زمان مغناطیس شدن و مغناطیس معکوس، کاهش می یابد. خاصیت مغناطیسی لایه های نازک به شدت به مورفولوژی و میکروساختار و تاحدودی به شکل هندسی لایه بستگی دارد [۷-۲]

۱-٤- خواص نوری

پدیده های مختلف نوری در مواد شامل بازتاب (Reflection)، جذب(Absorption)، عبور (Transmition)و تداخل (Scattering)نور می باشد.

$$R\lambda+A\lambda+T\lambda+S\lambda = 1$$

به طوری که Rλ درصد بازتاب، Aλدرصد جذب، Tλ درصد عبور و Sλ درصد پراکندگی نور می باشد. پارامترهای اصلی واکنش نور با لایه های نازک شامل ضریب شکست (n:Refraction Index)و ثابت جذب (k:Index of Absorption)می باشد. به طور کلی هیچ ماده ای وجود ندارد که نور را کاملا جذب کند یا آنرا به طور کامل بازتاب کند. تمام جامدات قسمتی از نور را جذب و قسمتی از آن را بازتاب می کنند. چنانچه در ماده ای، k>>nباشد یعنی در آن ماده جذب بالا اتفاق می افتد مانند مواد عایق و دی الکتریک ها و اگرk< در لایه های نازک در محدوده نانومتری با ضخامت بالاتر از ۱۰ نانومتر، ضریب شکست (n) لایه از ضریب شکست همان ماده در حالت بالک کوچکتر است و در مقابل، ضریب جذب آن (k) بالاتر از بالک ماده است. بنابراین در لایه های نازک جذب نور بالاتری دارند.

درجه افزایش k و کاهش nتابع پارامترهای لایه نشانی نظیر نحوه لایه نشانی، تخلخل لایه و ضخامت آن می باشد. معمولا برای لایه نشانی با اهداف نوری، از روشهای فیزیکی استفاده می شود. از تغییراتی که در ثابت های جذب و بازتاب لایه نازک ایجاد می شود، می توان در کاربردهای وسیعی نظیر آینه ها و لایه‌های ضدانعکاس(Antireflection) استفاده نمود. در مباحث خواص نوری در لایه های نازک، بیشترین کاربرد مربوط به سیستم های چندلایه است که با ترکیب چند لایه با ضخامت ها و ضریب شکست های متفاوت می توان کاربردهای متفاوتی را ایجاد نمود[۲-٦]

۱-۵- خواص شیمیایی

در لایه های نازک به علت سطح تماس زیاد لایه با محیط، واکنش پذیری لایه نسبت به ماده بالک افزایش می یابد، لذا

http://edu.nano.ir

از این خاصیت لایه های نازک می توان به عنوان سنسور شناسایی مواد شیمیایی استفاده نمود .

۱-٦- خواص حرارتی

لایه های نازک از آنجا که نسبت سطح به حجم بالایی دارند لذا تعداد اتمهای سطحی آنها بیشتری دارند و چون اتم های سطحی ماده آزادی عمل بیشتری نسبت به اتم های درون شبکه دارند، به همین دلیل دمای ذوب لایه نازک کمتر از دمای ذوب همان ماده در حالت بالک ماده می باشد[۲-٤]

بحث و نتیجه گیری

در بررسی خواص لایه های نازک مشخص است که خواص لایه نسبت به توده ماده رفتار متفاوتی از خود نشان می دهد. خواص الکتریکی وابسته به نوع عیوب ایجاد شده بود. در بحث خواص الکتریکی لایه های نازک گفته شد که رسانایی الکتریکی لایه با کاهش ضخامت آن، کاهش می یابد و در مقابل میزان مقاومت الکتریکی در لایه های نازکتر، مقادیر بزرگتری خواهد داشت. با کاهش ضخامت لایه های نازک، میزان مغناطیس شدن آنها نیز کم می شود و در مورد خواص نوری، با کاهش ضخامت لایه، جذب نور در آن افزایش خواهد داشت. همچنین به علت افزایش میزان سطح به حجم در لایه های نازک، تغییر دما و واکنش شیمیایی نسبت به توده ماده با سرعت بیشتری انجام خواهد گرفت.

فهرست

منابع

[1] K. N. Chopra & A. K. Maini, "Thin Film and Their Applications in Military and Civil Sectors" Defence Research and Development Organisation, 2010.
[2] M. Ohring, “Yhe Materials Science of thin Films”, Academic press. 1992.
[3] K. N. Chopra & I. Kuar, " Thin Film Device Applications ", Technology and Engineering, 1983.
[4] R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris “Thin film Technology”, Van Nostrand Company, 1968.
[5] S.M. Sze “Semiconductor Devices-Physics and technology”, John Wiley, 1985
[6] A. Wagendristel & Y. Wang, “An Introduction of Physics and Technology of Thin Films”, , 1994.
[7] ع. رازقی زاده، فیزیک لایه های نازک، دانشگاه پیام نور:تهران، ۱۳۸۸.
[8]http://www.nitt.edu/home/academics/departments/physics/faculty/lecturers/justin/students/magnetic/exchange/

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: روشهای سنتز، آنالیز و کاربردها

اساس روش‌های ساخت لایه های نازک بر دو مبنای فیزیکی و شیمیایی استوار است که روش های عمده لایه نشانی، برپایه این روش ها دسته بندی می شوند. در هر روش، کیفیت و شرایط لایه نازک متفاوت است که بسته به نوع کاربرد لایه نازک و شرایط مورد نظر، روش های مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. از کاربرد های مهم لایه های نازک می توان به استفاده از این نانوساختارها در ساخت ترانزیستورهای لایه نازک، GMRوسلول های خورشیدی اشاره کرد. جهت آنالیز و بررسی کیفیت و ضخامت لایه های نازک، روشهای طیف شناسی الکترون و یون شامل روش طیف شناسی فوتوالکترون اشعه ایکس(XPS)، الکترون اوژه (AES)و طیف شناسی جرمی یون ثانویه (SIMS)مورد استفاده قرار می گیرد.

۱- روشهای سنتز لایه های نازک

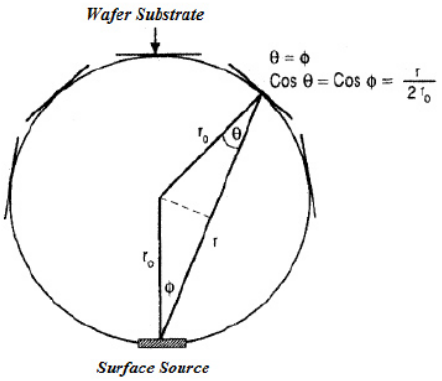
روشهای سنتز لایه های نازک به دو دسته عمده روش های فیزیکی و روش های شیمیایی تقسیم بندی می شوند. این روش ها بسته به پروسه اعمال لایه، منبع انرژی و محیط اعمال لایه نامگذاری می شود. در این بین، روش های لایه نشانی بخار شیمیایی جزء متنوع ترین روش های لایه نشانی می باشند. [۱-۳]

۱-۱- روش های فیزیکی:(Physical Method)

قدیمی ترین روش پوشش دهی فیلم های نازک، روش فیزیکی است که در سال ۱۸۵۷ توسط فارادی با تبخیر یک فیلامان فلزی انجام گرفت. این روش شامل دو روش تبخیری(Evaporation) و پراکنش یا کندوپاش (Sputtering) می باشد.

۱-۱-۱- تبخیر Evaporation

در این روش ماده مورد نظر درون محفظه ای با فشار معین (معمولاً فشار کمتر از ۱ اتمسفر) قرار می گیرد. سپس با اعمال حرارت تبخیر شده و بخار حاصل بر روی زیر لایه کندانس می شود. در این روش، نوع و شکل فیلامان گرم کننده روی سرعت پوشش دهی و خصوصیات لایه تشکیل شده تاثیر می گذارد. در انتخاب فیلامان بایستی دقت نمود که فشار بخار فیلامان بایستی از فشار بخار تارگت مورد نظر بیشتر باشد تا به هنگام تبخیر تارگت، فیلامان همراه با آن تبخیر نشود.



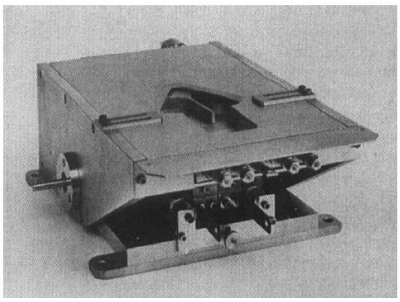
شکل ۱-شماتیک قرارگیری منبع و زیرلایه در روش تبخیری جهت دستیابی به رسوب یکنواخت[٤]

از جمله موادی که با این روش لایه نشانی می شوند آلومینیوم،کروم، مس، طلا، نیکل، کادمیم، پالادیم، تیتانیم، مولیبدن، تنگستن و تانتالیم می باشد .معمولا فیلامان ها از یک ماده دیر گداز نظیر تنگستن، مولیبدن یا گرافیت انتخاب می شوند. اما چنانچه هدف، ساخت لایه های نازک دیرگداز مثل تنگستن و تانتالیم باشد، بایستی از روش قوس الکتریکی برای تبخیر تارگت استفاده نمود.

در تکنولوژی های بالاتر، از روش پرتو الکترونی با انرژی بالا Electron Beam Evaporation جهت تبخیر ماده

*صفورا کفاش یزدی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

استفاده می شود. در این روش با کنترل ولتاژ شتاب دهنده الکترون، انرژی پرتو الکترونی تنظیم شده و حرارت به صورت متمرکز بر روی تارگت اعمال می گردد[۱-۳].



شکل ۲- واحد تبخیر پرتو الکترونی[٤]

۱-۱-۲- Sputter deposition

در روش پراکنش، برخورد یونهای سنگین و بی اثر مثل آرگون، که در یک میدان الکتریکی شتاب پیدا کرده اند، باعث کندن اتمهای تارگت از سطح و تبخیر آن درون محفظه خلا می شود. سپس این اتمهای پراکنده شده بر روی سطح زیرلایه، کندانس می شوند. در این روش فشار محفظه، ولتاژ و جریان عبوری، نوع و شکل هندسی تارگت، شکل هندسی و شرایط سطحی زیرلایه و فاصله میان تارگت و زیرلایه از جمله عوامل مهم و تاثیرگذار لایه نشانی می باشد. برای تولید لایه های نازک آلیاژی روش پراکنش مناسبتر از روش تبخیر می باشد .زیرا در روش تبخیری به علت اختلاف فشار بخار جزئی عناصر، دستیابی به لایه نازک با درصد آلیاژی مشخص بسیار مشکل می باشد. همچنین برای تولید لایه های ترکیبات اکسیدی، نیتریدی ویا سولفیدی می توان به همراه گاز آرگون، مقادیری اکسیژن، نیتروژن و یا گوگرد وارد محفظه نمود[۱-۳].

۱-۲- روش های شیمیایی

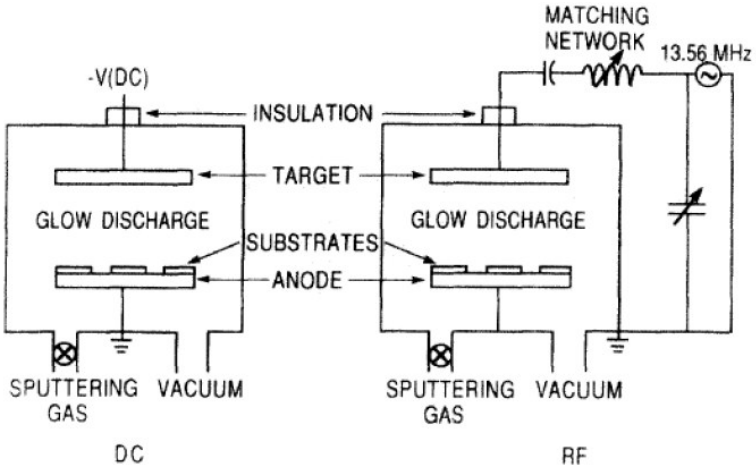
۱-۲-۱- رسوبدهی شیمیایی بخار CVD:Chemical Vapor Deposition

در این روش، ماده اولیهPrecursor درون رآکتور قرار می گیرد. سپس، جریان گاز حاوی ماده اولیه، که تجزیه شیمیایی شده است، روی زیر لایه کندانس شده و لایه نازک را تولید می کند و در آخر گازها و مواد زائد از درون محفظه خارج می شوند. این روش برای انواع مواد شامل عناصر، آلیاژها، نیتریدها، اکسیدها، نانوکامپوزیت ها، نیمه رساناها و ترکیبات بین فلزی مناسب می باشد.

پوشش تولیدی در این روش دانسیته و خلوص بالایی داشته و جهت کاربردهایی نظیر قطعات الکترونیکی، لایه های نازک نیمه رسانا، لایه های نازک برای ابزار برشی و صنایع هوافضا استفاده می شود[۱-۳].

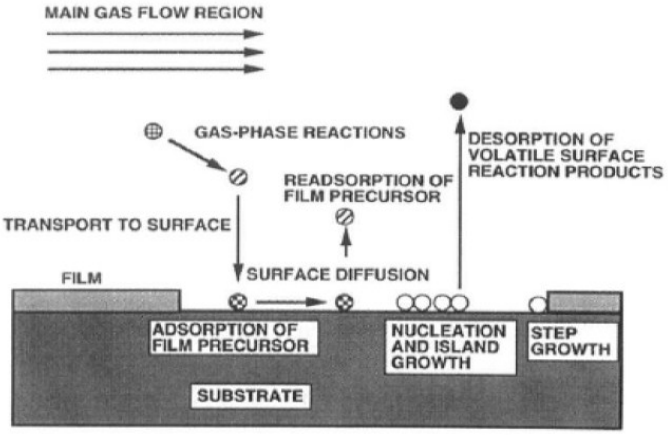
۱-۲-۲- آبکاری الکتریکی(Electroplating)

آبکاری الکتریکی روش الکتروشیمیایی است که از آن برای ساخت لایه های نازک فلزی بر روی زیرلایه رسانای الکتریکی استفاده می شود. از محاسن این روش، قابلیت لایه نشانی فلزات، آلیاژها، مواد کامپوزیتی و انجام فرایند لایه نشانی در دمای اتاق می باشد. تجهیزات این روش شامل منبع انرژی، کاتد(فلز زیرلایه(، آند(مصرفی یا غیر مصرفی) و حمام الکترولیت، حاوی یون های لایه نازک مورد نظر، می باشد. در اثر اختلاف پتانسیل بین کاتد وآند، یون های مثبت

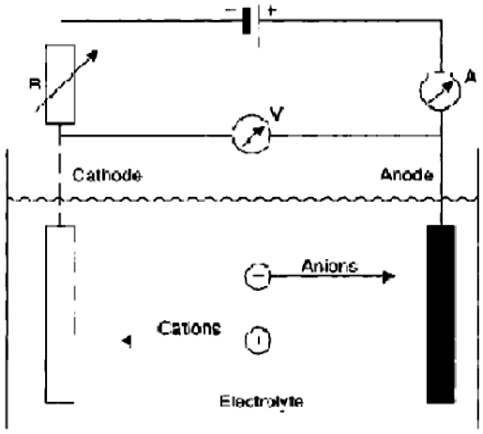


شکل ۳- شماتیک ساده سیستم پراکنش[٤]

http://edu.nano.ir



شکل ٤– مراحل انتقال گاز و فرایندهای واکنش در تشکیل لایه به روش CVD و [٤].



شکل ٥– آبکاری الکتریکی با جریان مستقیم [٤]

فلز که در محلول الکترولیت می باشند، به سمت کاتد رفته و با گرفتن یک یا چند الکترون به اتم فلزی تبدیل می شوند و به صورت یک لایه روی کاتد(زیرلایه) می نشینند. از طرف دیگر یون های منفی به آند رفته و با از دست دادن الکترون های خود به آند به یک نمک محلول تبدیل می شود و به محلول باز می گردد .الکترون های جامانده در آند از طریق منبع تغذیه به کاتد می روند و به این ترتیب، جریان الکتریکی در مدار برقرار می شود. نتیجه به دام افتادن این الکترون ها، لایه نشانی یک فلز روی زیرلایه است.

فاکتورهای مهم در این روش، pHو ترکیب شیمیایی حمام، چگالی جریان، دما و سرعت همزدن حمام می باشد. اگر پارامترهای آبکاری بدون تغییر باقی بمانند، سرعت لایه نشانی با افزایش چگالی جریان اعمالی، افزایش خواهد یافت. در نتیجه واکنش های جانبی نیز می توانند اتفاق بیفتند که این واکنش ها کارایی آبکاری الکتریکی را کاهش می دهند[۱–۳]

۳–۲–۱– آبکاری الکترولس(Electroless Plating)

اساس این روش، مانند روش آبکاری الکتریکی است با این تفاوت که در روش الکترولس، احیای یون فلزی روی زیرلایه توسط یک احیاکننده و به صورت شیمیایی انجام می شود. در این روش آند و کاتد نداریم و الکترولیت، حاوی یک احیا کننده قوی، و یونی است که بایستی احیا شود. این روش محدود به مس و نیکل است ولی بسیاری از محدودیت های روش آبکاری الکتریکی را ندارد .

۲–۲– طیف شناسی الکترون اوژه(AES)

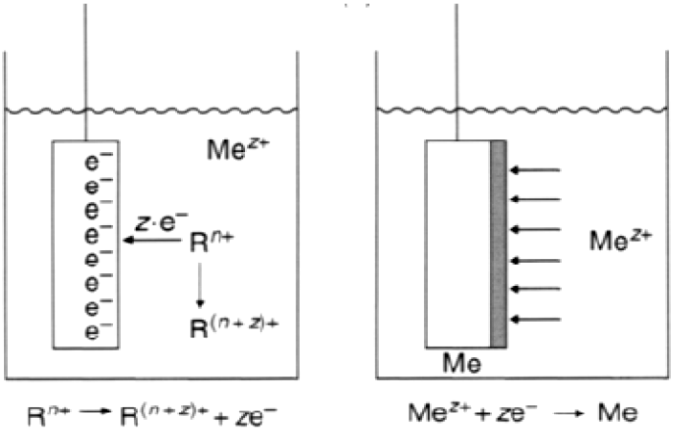
فناوری الکترولیز مزیت هایی نسبت به لایه نشانی الکتریکی دارد که به شرح زیر می باشد:

*به هیچ اتصال الکتریکی احتیاج ندارد.

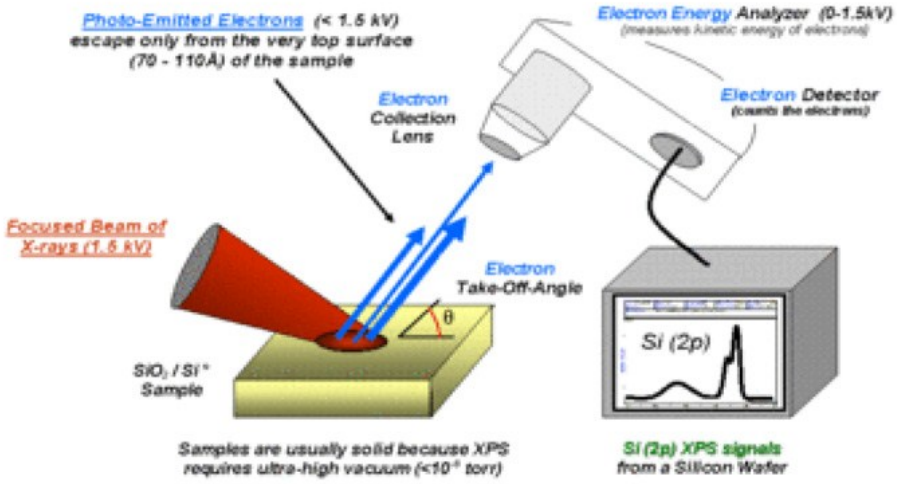
*امکان لایه نشانی برروی سطوح نارسانا، به خوبی سطوح رسانا وجود دارد.

*در این فناوری به دلیل اینکه خطوط میدان وجود ندارد،

http://edu.nano.ir



شکل ٦–لایه نشانی به روش الکترولیز [٤]



شکل ۷– نمونه کار اسپکتروسکوپ فوتوالکترون اشعه ایکس[٦]

رسوب ایجاد شده یکنواخت تر است.

*برای پوشش های سه بعدی مناسب است.

*برای استفاده از آبکاری الکترولس روی سطوح سرامیکی، دو انتخاب زبر کردن سطح یا اصلاح شیمیایی آن در دسترس می‌باشد[۱–۳]

۲– آنالیز لایه های نازک

روش های آنالیز لایه های نازک همان روش های آنالیز سطح می باشد. شناسایی لایه های نازک بایستی هم از لحاظ نوع ماده، هم خصوصیات فیزیکی و هم از حیث ساختار ومورفولوژی صورت گیرد. از آنجا که مهمترین خصوصیت در لایه های نازک ضخامت آن می باشد، لذا عمده ترین روش های آنالیز در لایه های نازک شامل روشهای XPS =X-ray Photoelectron Spectroscopy، AES=Auger electron Spectroscopy، SIMS =Secondary Ion Mass Spectroscopy میباشد[٤و٥].

۲–۱– طیف شناسی فوتوالکترون اشعه ایکس(XPS)

این روش جزء روش های طیف شناسی الکترون است که در آن پرتو ایکس با انرژی بالا به نمونه برخورد کرده و از لایه های به فاصله چند اتم از سطح نمونه، الکترون خارج می گردد. به همین دلیل است که این روش برای آنالیز لایه های سطحی روش مناسبی می باشد. از آنجا که انرژی اتصال الکترون در لایه های اتمی Binding Energy برای هر عنصر، میزان مشخصی می باشد، لذا شناسایی عناصر از این طریق صورت می گیرد. در این روش علاوه بر آنالیز کمی و کیفی عناصر، شناسایی ترکیب شیمیایی مواد نیز صورت می گیرد[٤و٥]

طیف شناسی اوژر یکی از روش های معمول مطالعه آنالیز سطوح است که برای بررسی شیمیایی و ترکیبی سطح از آن استفاده می شود. اساس این روش، بر پایه الکترون هایی

http://edu.nano.ir

است که از یک اتم برانگیخته خارج می شوند. در این روش پرتو الکترونی به سطحی ترین لایه اتمی نمونه برخورد می کند و با برخورد الاستیک خود باعث کندن الکترون های اوژه از سطح ماده می شود[٤و٧]

شکل ۸– اسپکتروسکوپ الکترون اوژه[۸]

۲-۳- طیف شناسی جرمی یون ثانویه (SIMS)

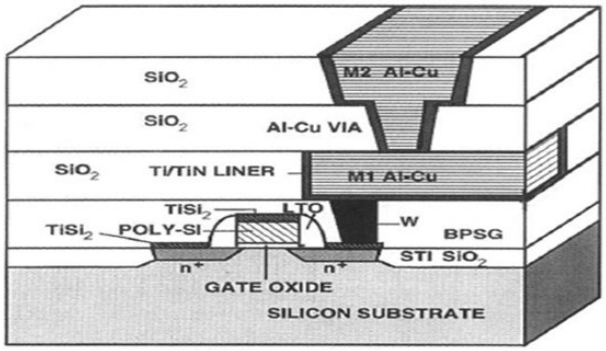
روش SIMS یکی از روش های آنالیز ترکیبات سطوح ولایه های نازک می باشد که در این روش، با استفاده از برخورد پرتو یونی (Ion Beam)و کنده شدن یون های ثانویه، نسبت جرم به بار یون ثانویه اندازه گیری می شود و از این طریق، می توان نوع عنصر و ترکیب ملکولی سطوح تا عمق ۱-۲ نانومتر را تعیین نمود. روش SIMS یکی از دقیق ترین روش های تشخیص عنصری سطوح مواد است[٤و٩]

۳- کاربرد لایه های نازک

استفاده از لایه های نازک در ساخت وسایل پیچیده و مدرن امروزی بسیار متداول شده است، به طوری هر روز شاید بتوان با کاربردهای جدیدی از لایه های نازک آشنا شد. از مهمترین کاربرد های لایه های نازک، وسایل الکتریکی نیمه رسانا، ابزارهای حافظه و پوشش های نوری می باشد.

۳-۱- ترانزیستور

ترانزیستور لایه نازک(TFT)، یکی از انواع خاص ترانزیستورهای اثرمیدان است که از پوشش یک لایه نازک فعال نیمه هادی به علاوه لایه دی الکتریک و فلزی که همگی بر روی یک زیرلایه قرار گرفته اند، بدست می آید. از کاربرد های آن می توان به ساخت ابزار نمایشی کریستال مایع اشاره نمود. یکی از انواع این ساختارها، شامل یک لایه اکسیدی بین دو لایه فلزی و نیمه هادی MOS: Metal-Oxide-Semiconductor Transistor می باشد و در ماکروالکترونیک کاربرد وسیعی دارد.



شکل ۹–مقطع عرضی ساختار ترانزیستور MOS از منبع [٤]

به عنوان مثال، ترانزیستور لایه نازک سیلیکون آمورف هیدوژنه شده به علت دمای پایین و وسعت امکانات پوشش دهی آن، کاربردهای وسیعی را در سوئیچینگ ابزارهای نمایشی کریستال مایع دارد. عملکرد ترانزیستورها وابسته به کیفیت فصل مشترک بین لایه نازک و لایه دی الکتریک است[۳و۱۰و۱۱].

۳-۲- GMR

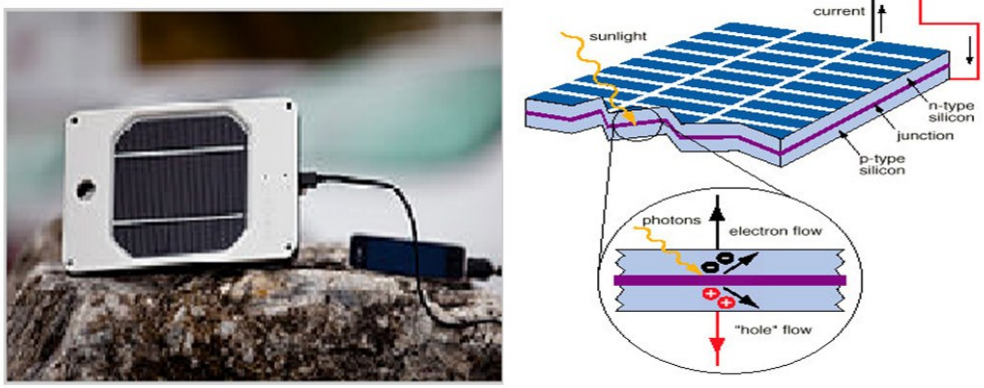
از دیگر کاربردهای مهم لایه های نازک در (GMR=Giant Magneto Resistance می باشد که ساده ترین نوع آن، متشکل از یک لایه فرومغناطیس نانومتری(مثل نیکل) می باشد که روی ساختار فلزی غیر مغناطیسی(مثل مس) قرار گرفته است که با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی، رسانایی بسیار بالایی در ماده پدید می آورد. به علت امکان افزایش شدید دانسیته ضبط مغناطیسی در ابزارهای حافظه توسط ساختارهایGMR ، در سالهای اخیر ساخت هدهای مغناطیسیReading Heads بر همین اساس متداول شده است[۲و۱۲]

۳-۳- سلول های خورشیدی

سلول های خورشیدی، سلول هایی هستند که نور خورشید را غیرمستقیم به الکتریسیته تبدیل می کند.

جهت استفاده از انرژی خورشیدی، از صفحه های جمع کننده آلومینیوم–مس یا استیل گالوانیزه استفاده می شود. اما برای کمتر کردن افت گرمایی به صورت هدایت و همرفت، آنها را توسط لایه های نازک، ایزوله و ضدبازتاب می کنند.

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰– نحوه کار سلول خورشیدی(سمت راست)–نمونه سلول خورشیدی(سمت چپ)[۱۳]

برای مثال از لایه های $CuLaSe_2$ یا از سیستم های لایه نشانی $NiAl_2O_3$ استفاده می شود. همچنین در سلول های فوتوولتایی که در تبدیل مستقیم لیزری انرژی خورشیدی به الکتریسیته استفاده می شود، معمولاً از Si که روی آن لایه نازکی از P با استفاده از خاصیت پخشی قرار گرفته است، ساخته شده و به این ترتیب با جذب نور در پیوندگاه، جریان الکتریکی تولید می شود[۳]

بحث و نتیجه گیری

روش فیزیکی ساخت لایه‌های نازک شامل دو روش تبخیر و پراکنش می باشد که در روش اول با مبنای حرارتی و در روش دوم با مبنای مکانیکی باعث تبخیر ماده می‌شود. در گروه روشهای شیمیایی، روش CVD به علت دانسیته و خلوص بالای لایه‌های نازک تولیدی، در صنایع الکترونیک و هوافضا کاربرد وسیعی دارد و روش آبکاری الکتریکی به علت در دسترس بودن و هزینه پایین، قابلیت کاربردی بالا و لایه نشانی در دمای پایین بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله روشهای آنالیز لایه‌های نازک، روش XPS می باشد که علاوه بر آنالیز کمی و کیفی عناصر، قابلیت تشخیص ترکیب شیمیایی لایه را نیز دارد و روش SIMS یکی دقیقترین روش های تشخیص عناصر در لایه نازک می باشد. از مهمترین کاربردهای لایه نازک می توان به ساخت ترانزیستورهای نیمه هادی MOS اشاره کرد که در ساخت ابزار نمایشی کریستال مایع استفاده می شوند. همچنین لایه های نازک GMR که در ساخت هدهای مغناطیسی کامپیوتر استفاده می شوند، و سلول های خورشیدی برای ایزوله و ضد بازتاب گردن آنها،جهت کاهش افت گرمایی از جمله کاربردهای مهم لایه های نازک می باشند.

فهرست

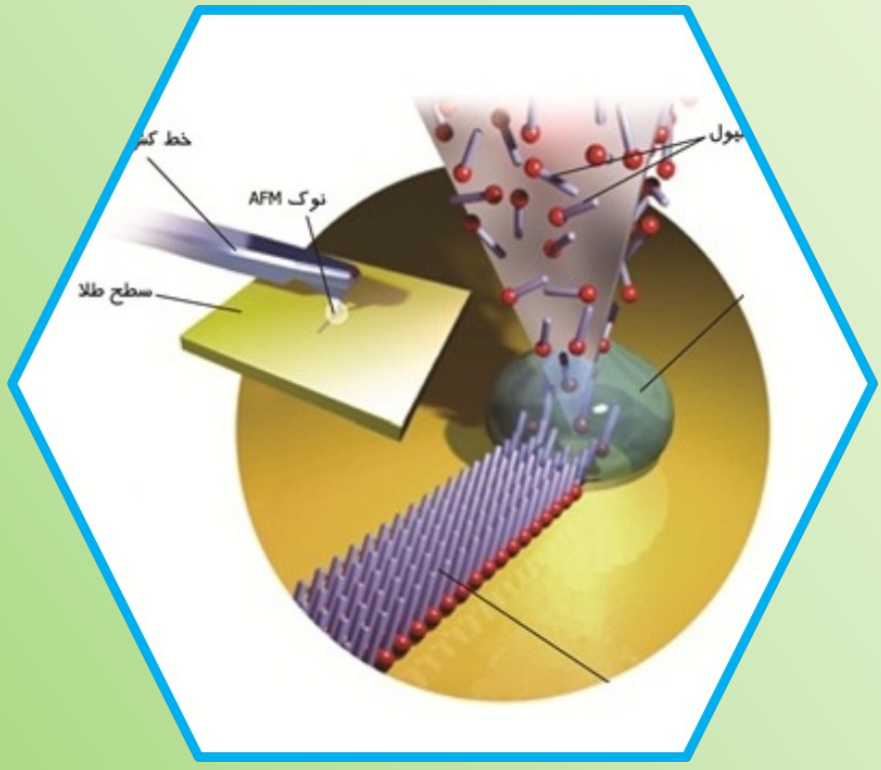
منابع

[1]A. Wagendristel & Y. Wang, “An Introduction of Physics and Technology of Thin Films”, , 1994.
[2] R. W. Berry, P. M. Hall & M.T. Harris “Thin film Technology”, Van Nostrand Company, 1968.
[3]ع. رازقی زاده، فیزیک لایه های نازک، دانشگاه پیام نور:تهران، ۱۳۸۸.
[4]M. Ohring, “Yhe Materials Science of thin Films”, Academic press. 1992.
[5] ULF BEXELL, “Surface Characterisation Using ToF-SIMS, AES and XPS of Silane Films and Organic Coatings Deposited on Metal Substrates”, ACTA UNIVERSITATIS UPSALIENSIS UPPSALA 2003".
[6]http://www.wikipedia.org/wiki/X-ray-photoelectron-spectroscopy
[7]http://en.wikipedia.org/wiki/Auger_electron_spectroscopy
[8]http://www.nano.ir/sub_nanoworld.php?page=nanolab/aes&title=AES
[9]http://en.wikipedia.org/wiki/Secondary_ion_Mass_spectroscopy
[10]http://en.wikipedia.org/wiki/Thin-film_transistor.
[11] K. Kavak & K. Shanks, “Stability of hydrogenated amorphous silicon thin film transistors on polyimide substrate”, Solid State Electronics, Vol. 49, pp. 578-584, 2005.
[12] Constantin Buzau Ene, Guido Schmitz, Reiner Kirchheim, Andreas Hutten, “Stability and thermal reaction of GMR NiFe/Cu thin films”, Acta Materialia, Vol. 53, pp.3383–3393,2005.
[13] http://www.solarpower2day.net/solar-cells

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

لیتوگرافی

۱ لیتوگرافی

۱ قسمت اول: مقدمه ای بر روش نانو لیتوگرافی ۲۶۷

۲ قسمت دوم : لیتوگرافی باریکه الکترونی ۲۷۳

۳ قسمت سوم : لیتوگرافی میکروسکوپ پروب روبشی ۲۷۹

۱

۱

قسمت اول: مقدمه ای بر روش نانو لیتوگرافی

با پیشرفت روزافزون تکنولوژی، نیاز به ساخت و توسعه ابزارهای الکترونیک با ابعاد کوچکتر، سرعت بیشتر، مشخصات مطلوب تر و کارایی بهتر افزایش یافته است. در این راستا تحقیقات فراوانی جهت پیشرفت روش های ساخت بر پایه نانوتکنولوژی صورت گرفته است. روش لیتوگرافی یکی از روشهای متداول برای ساخت مدارهای الکترونیک می باشد که با گسترش و ظهور ابزارهایی نظیر میکروسکوپ های الکترونی و میکروسکوپ های پروب روبشی توسعه یافته و امروزه ساختارهایی به اندازه ده نانومتر با دقت و کیفیت بالا، با استفاده از این روش ساخته می شوند. محققان در تلاش هستند تا بتوانند تکنیکهای نوظهور لیتوگرافی را به روش های صنعتی تبدیل کرده و هزینه تولید قطعات با استفاده از این روش را کاهش دهند. در این مقاله به مباحث پایه و معرفی کلی انواع روش های تولید تحت عنوان لیتوگرافی پرداخته خواهد شد. همچنین روش لیتوگرافی نوری به عنوان یک روش قدیمی مورد بحث قرار خواهد گرفت و معایب و مزایای آن بررسی خواهد شد.

۱- مقدمه

امروزه با رشد اکثر صنایع از جمله صنعت میکروالکترونیک Microelectronic، ابعاد اجزا در این سیستم ها و به خصوص در مدارهای میکروالکترونیک به طور مداوم در حال کوچک شدن است .این پدیده می تواند مزایایی از جمله کاهش مصرف مواد اولیه و انرژی،کاهش قیمت تمام شده قطعات و مینیاتوریزه کردن قطعات را شامل شود. همچنین گرایش به کاهش ابعاد، منافع دیگری از جمله افزایش سرعت و راندمان قطعات الکترونیکی را نیز به دنبال دارد [۱].

از زمان ساخت مدار مجتمع، تعداد ترانزیستورهای موجود در واحد سطح تراشه های نیمه هادی هر ۱۸ ماه دو برابر می شود. این پیشگویی توسط مور Moor دردهه ۸۰ میلادی بیان گردید که طی دو دهه اخیر رخ داده است. از این رو صنعت، نیازمند استفاده از روش هایی جهت ساخت قطعات در ابعاد نانو میباشد[۱]. امروزه تلاش های گسترده ای برای پیشرفت روش های ساخت نانوساختارها Nanofabrication صورت می گیرد. یکی از استراتژی های بالا به پایین در ساخت ابزار نانو، که از تکنیک لیتوگرافی Lithography متداول ایجاد شده است به عنوان نانولیتوگرافی شناخته می‌شود [۶-۱].

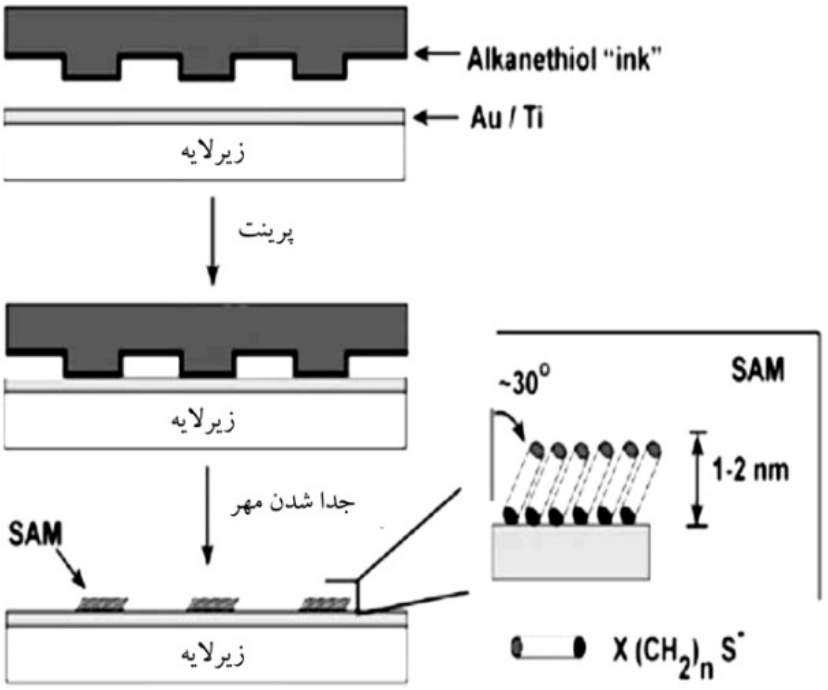
۲-معرفی لیتوگرافی

لیتوگرافی یک واژه یونانی است که از دو قسمت لیتوس Lithos به معنای سنگ و گرافی Graphia به معنای نوشتن و حکاکی کردن، تشکیل شده است. با ترجمه کلمه به کلمه این واژه به صورت حکاکی بر روی سنگ معنی می شود [۳]. این روش شامل تشکیل یک طرح لیتوگرافی از یک الگو روی یک ماده الکترونیک و انتقال آن طرح به ماده‌ای دیگر جهت تولید یک ابزار الکترونیکی یا نوری می باشد.

۳-تقسیم بندی روش های لیتوگرافی

تکنیک‌های لیتوگرافی را می‌توان به شیوه‌های گوناگون دسته‌بندی کرد. البته در طول زمان با پیشرفت ابزارها و ظهور تکنولوژی‌های جدید، این تکنیک به صورت روش‌های بسیار پیچیده و دقیق به تحت عنوان نانولیتوگرافی، برای معماری در ابعاد مولکولی و نانو توسعه داده شده‌اند؛ به طوری که در دهه های اخیر از این روش به

*فاطمه سادات تلاتری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل ۱ –تصویر شماتیکی از مولکول های alkanethiolاز یک مهر الاستومری به زیرلایه [۲]

طور وسیع برای ساخت مدارهای مجتمع، ابزارهای ذخیره اطلاعات، سنسورهای مینیاتوریزه شده، سیستمهای میکروالکترومکانیک MEMSو نانوالکترومکانیک NEMS تراشه های زیستی استفاده می شود [۶–۱].

تکنیکهای لیتوگرافی بر اساس ابزار مورد نیاز، روش انتقال تصویر و استراتژی الگوگذاری به دو روش تقسیم می‌شوند، که شامل نوشتن حکاکی مستقیم و یا انتقال طرح با استفاده از ماسک نوری با روش های متداول تابش و برخی روش های توسعه یافته می باشد. روش اول تحت عنوان حکاکی ردیفی Serial Writingو روش دوم به عنوان روش های تکرار موازی Parallel Replicationشناخته می شوند [۳–۱] روشهای تکرار موازی شامل روشهایی همچون لیتوگرافی نوری، چاپ تماسی و لیتوگرافی مهر نانو می باشد که برای تولید با بازده بالا و در سطح وسیع کاربرد دارند، با این حال در این روش نمی توان طرح ها را به صورت دلخواه اعمال کرد [۳–۱]. به عنوان مثال، روش چاپ میکروتماسی یک روش شناخته شده برای انتقال مولکول ها از ماده مورد نظر برای ایجاد طرح به زیرلایه، در اثر تماس فیزیکی می باشد. مثالی از این روش در شکل ۱ نشان داده شده است [۲]

روش حکاکی ردیفی، مانند لیتوگرافی پروب روبشی، امکان تولید الگوهای دلخواه را با رزولوشن بالا و ثبت دقیق فراهم می کند، ولی بازده و خروجی محدودی دارد. لیتوگرافی پروب روبشی SPL= Scanning Probe Lithography به تکنیک های بر پایه SPM=Scanning Probe Microscopy اطلاق می شود که طرح را بر روی زیرلایه با استفاده از روش های مختلف مانند خراش، نوشتن و تابش ایجاد می کنند. ساختار حاصل از این دستکاری Manipulation دارای ابعادی بین ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر میباشد. سه نوع اصلی پروب برای تکنیک SPL وجود دارد که شامل موارد زیر می باشند:

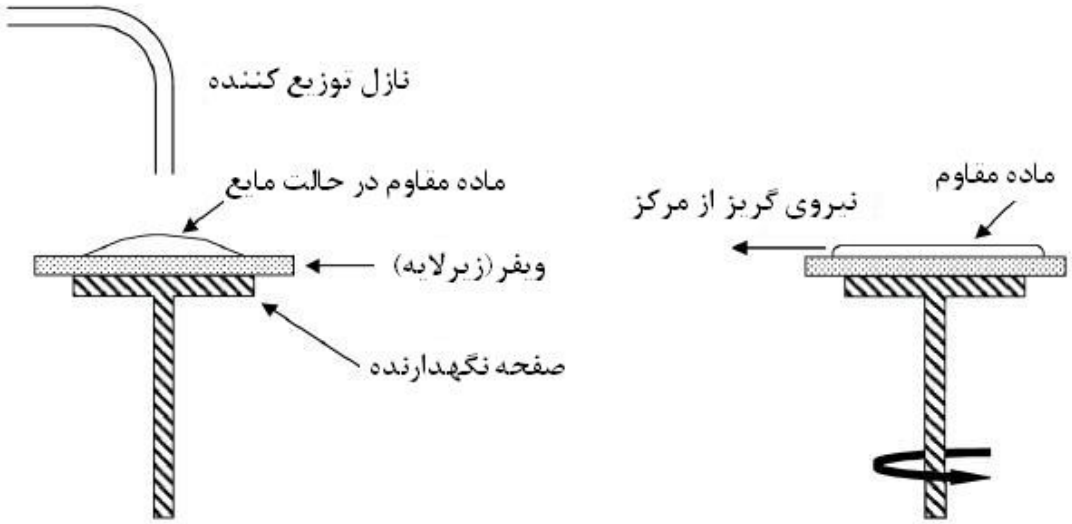
AFM=Atomic Force Microscopy

STM=Scanning Tunneling Microscopy

SNOM Scanning Near-field Optical Microscopy

با بهبود رزولوشن حاصل از تکنیک لیتوگرافی به حدود چند نانومتر، از این روش برای مشخصه یابی سطوح نیز استفاده می شود. این فرآیند برای ایجاد الگو روی سطوح نیازمند ابزار و فناوری پیشرفته مانند یک نانو قلم به همراه

http://edu.nano.ir



شکل۲–پوشش سطح زیرلایه توسط ماده مقاوم [۷]

جوهر مولکولی می باشد [۳].

نکته قابل توجه دیگر این است که انتقالات انجام شده با روش های لیتوگرافی سبب افزایش دما تا بالای ۱۰۰ درجه سانتیگراد می شود. این در حالی است که مواد زیستی در این دما غیرفعال می شوند. تکنیک های SPLنیاز به چنین دمایی ندارند و از این رو برای دستکاری مواد زیستی و نرم مناسب می باشند [۳].

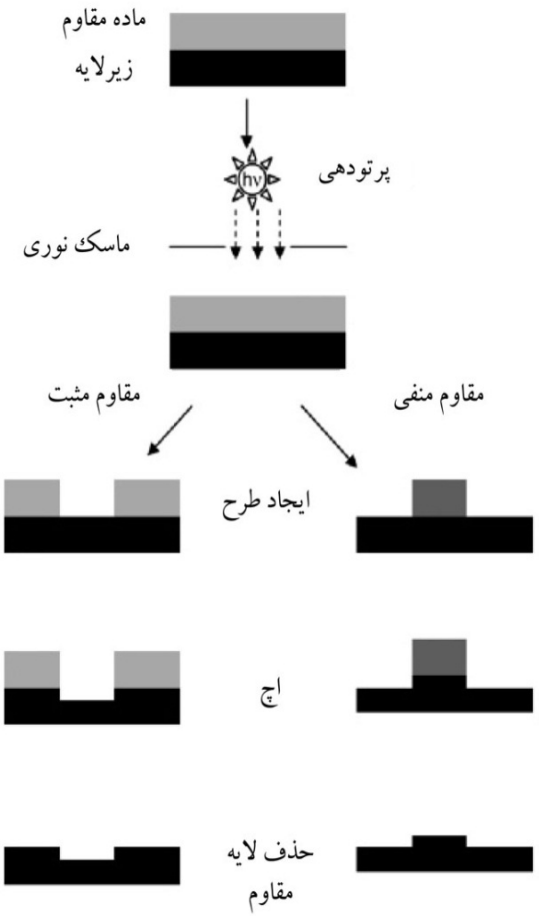
۳–۱–لیتوگرافی نوری

قدیمی ترین روش برای ایجاد طرح، لیتوگرافی نوری است؛ به طوری که صنعت نیمه هادی‌ها، به لیتوگرافی اشعه ماوراء بنفش وابسته است. در این فرآیند، الگو در یک لایه تصویری که ماده مقاوم Resistنامیده می شود، تشکیل میگردد. این لایه مقاوم حساس به نور بر روی زیرلایه ای از جنس نیمه هادی به عنوان مثال ویفر سیلیکونی قرار گرفته و سطح آن را می پوشاند. برای پوشش سطح با ماده مقاوم، مقدار کمی از آن به شکل محلول مایع روی سطح زیرلایه توزیع می شود .سپس زیرلایه تحت سرعت بالایی حول محور خودش چرخانده می شود، که در طی آن ماده اضافی از سیستم خارج شده و محلول نیز تبخیر می شود. درنتیجه لایه نازکی از ماده مقاوم جامد ۲–۰.۱ میکرون روی سطح زیرلایه شکل می گیرد .برای متراکم نمودن ماده مقاوم و همچنین خروج حلال باقیمانده، زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم تحت یک عملیات حرارتی به عنوان پخت، قرار می گیرد .پس از این مرحله، زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم برای ایجاد طرح آماده است [۷–۱].

برای ایجاد طرح، مناطقی از ماده مقاوم به صورت انتخابی تحت تابش اشعه قرار می گیرد. در طی فرآیند تابش، اشعه ماوراءبنفش از میان ماسک نوری معمولاً از جنس کوارتز عبور می کند که این ماسک اجازه عبور نور را بر اساس طرح مدار مورد نظر به ماده مقاوم فراهم می کند. واکنش های ایجاد شده در ماده مقاوم در اثر تابش، اتصالات مولکولی را در آن تغییر می دهد. پس از آن، زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم و در معرض تابش قرار گرفته، در یک حلال مناسب شستشو داده شده و طرح مورد نظر در اثر فرآیند اچ ایجاد می گردد. با تکرار این فرآیند امکان تشکیل طرح های پیچیده روی سطح فراهم می شود [۷–۱] در این روش ماده مقاوم، لایه‌ای از تصویر را تشکیل می دهد که روی سطح زیرلایه قرار می گیرد. در طی فرآیند لیتوگرافی یک تغییر شیمیایی در خلال تابش موضعی در ماده حساس به تابش ایجاد می شود. مقاوم های تجاری موادی پلیمری هستند که به راحتی روی زیرلایه قرار می‌گیرند. همچنین این مواد انعطاف پذیر بوده و حساسیت

http://edu.nano.ir

بالایی دارند. در اثر تابش، وزن مولکولی پلیمر و در نتیجه قابلیت انحلال آن در حلال تغییر می کند. تغییر حلالیت به علت برش زنجیر مقاوم مثبت و یا اتصال عرضی مقاوم منفی در پلیمر میباشد. در مورد مقاوم مثبت، با برش ایجاد شده در اثر تابش، انحلال افزایش میابد و درموردمقاوم منفی، قابلیت انحلال در اثر تابش کم میشود[۱-۵] به طور مثال PMMA polymethyl methacrylate یکی از انواع مقاوم های مثبت می باشد. به هر حال مقاوم های منفی رزولوشن و کانتراست کمتری نسبت به مقاوم های مثبت دارند. مواد مقاوم غیرآلی نیز مانند نمک های هالید فلزی، اکسیدهای فلزی و اکسیدهای نیمه هادی وجود دارند [۱]



شکل ۳ – تصویر شماتیکی از لیتوگرافی نوری [۵]

۳-۲- محدودیت لیتوگرافی نوری

محدودیت ذاتی تکنیک لیتوگرافی در تولید ابعاد مورد نظر، از محدودیت رزولوشن تکنیک های نوری نشأت می‌گیرد. رزولوشن در یک سیستم متناسب با طول موج اشعه استفاده شده است. به عبارت بهتر طول موج منبع نوری، کوچکترین اندازه قابل دستیابی را برای ابزار تعیین می کند. بر اساس منبع تابش، حداقل اندازه طرح قابل دستیابی MFS= Minimum Feature Sizeاز رابطه زیر بدست می آید

$$MFS\ (resolution) = (\lambda/NA)\ K \qquad (۱)$$

در این رابطه K یک عدد ثابت است که به کانتراست و سایر ویژگی های ماده مقاوم و حساس به نور مورد استفاده وابسته است.λ طول موج تابش و NA سنجش ظرفیت گردآوری نور Numerical Aperture است که به صورت سینوس زاویه گردآوری لنز تعریف میشود و مقیاسی از اندازه لنزهای سیستم میباشد [۷،۳،٤]

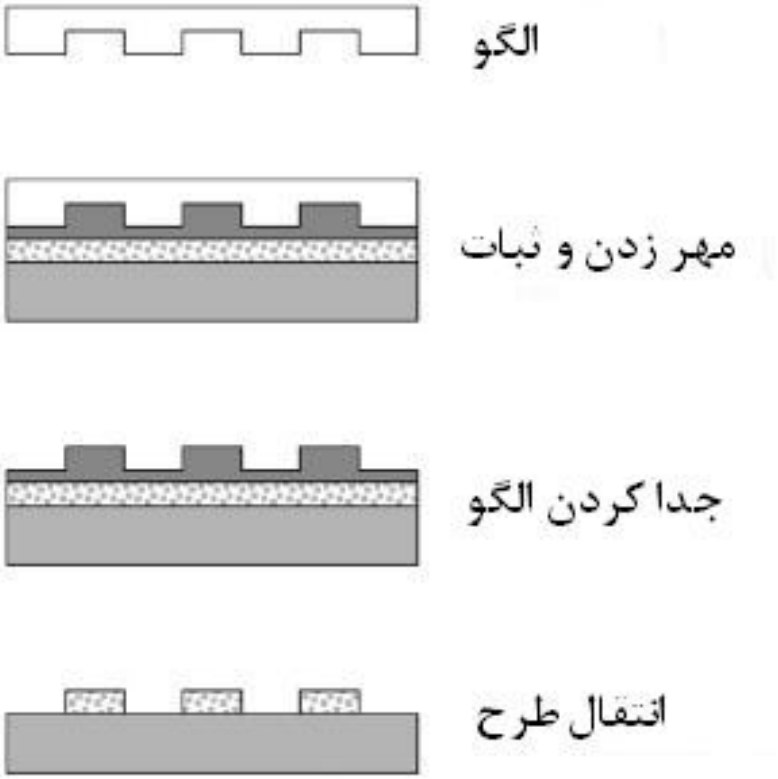
۳-۳- توسعه روش های لیتوگرافی

جهت دستیابی به رزولوشن بالاتر و ابعاد کوچکتر در مقیاس نانو، نیاز است که طول موج نور مورد استفاده کاهش یابد. جهت غلبه بر این مشکل، روش های دیگر لیتوگرافی مانند روش های مبتنی بر استفاده از باریکه ذرات، توسعه پیدا کردند. در این روش‌ها یون ها، الکترون ها یا اتم های خنثی برای جدا کردن بخشی از سطح استفاده می شوند. بنابراین تولید ساختارهایی با ابعاد کوچکتر با استفاده از لیتوگرافی حد نهایی اشعه ماوراء بنفش EUV= Extreme UltraViolet Lithography، لیتوگرافی اشعهX ، لیتوگرافی باریکه الکترونی EBL= Electron Beam Lithography، لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز شده FIB= Focused Ion Beam Lithography، لیتوگرافی میکروسکوپ پروب روبشی و روش های بر پایه مهر استامپ امکان پذیر می‌گردد [۱-٦]

لیتوگرافی حد نهایی اشعه ماوراء بنفش و اشعهX ، مانند لیتوگرافی نوری از امواج الکترومغناطیس ماوراء بنفش و X با انرژی بالا استفاده می کنند و روند کار مشابه لیتوگرافی نوری است، ولی بدلیل انرژی بالای این دو طیف، نیاز به چیدمانی از مواد مقاوم با قابلیت خاص و اپتیک ویژه می باشد [۷]

لیتوگرافی باریکه الکترونی، از ستونی از الکترون ها با انرژی

http://edu.nano.ir



شکل ٤ – نمایی شماتیک از فرآیند لیتوگرافی بر پایه مهر [۷]. قابل حذف مشابه به چاپ میکرو تماسی

قابل کنترل و تغییر، با کمک میکروسکوپ الکترونی، برای لیتوگرافی استفاده می کند، که به طور کامل در بخش های بعدی درباره آن بحث خواهیم کرد.

لیتوگرافی باریکه یونی متمرکز شده، از باریکه یونی متمرکزشده گوسین برای حکاکی استفاده می کند .مهمترین مزیت این روش تطبیق پذیری بالای آن است، به نحوی که طرح های لیتوگرافی می توانند با فرآیندهایی شامل تابش یونی به یک ماده مقاوم، آسیاکاری یونی، اچ القا شده یونی یا کاشت یونی در مناطق مورد نظر ایجاد شوند. ابعاد این طرح ها می تواند به زیر ۱۰۰ نانومتر نیز برسد[۱].

لیتوگرافی بر اساس مهر یک روش غیرتابشی است، که اصولاً یک روش قالبگیری میکرونی می باشد. ابتدا باید الگویی از طرح ایجاد شود. در مورد لیتوگرافی مهر نانو این الگو از جنس نیکل یا سیلیکون می باشد. برای ایجاد طرح بر روی زیرلایه، مقدار کمی از یک مایع بر روی سطح توزیع می شود و الگو بر روی آن، در اثر اعمال فشار مهر شده و سپس طرح بر روی زیرلایه ثابت می شود [۷]

نتیجه گیری

لیتوگرافی، روشی با قابلیت تولید نانوساختارها با کیفیت و دقت ابعادی مناسب می باشد .بر اساس ابزار به کار رفته برای ایجاد طرح مورد نظر؛ دقت، رزولوشن طرح و ابعاد قابل دستیابی متفاوت است. برای رسیدن به ابعاد کوچکتر و دقت ابعادی بالاتر، روش هایی همچون لیتوگرافی پروب روبشی و یا لیتوگرافی با اشعه X و باریکه الکترونی توسعه داده شده اند. با این حال، این روش ها نسبت به لیتوگرافی نوری پر هزینه تر بوده و قابلیت تولید انبوه را ندارند، و محققان در تلاش هستند تا بتوانند از این تکنیک ها در تولید انبوه ابزارهای الکترونیک با کیفیت بالا استفاده کنند.

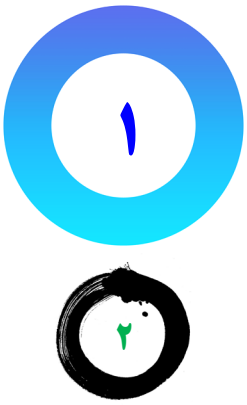
فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Edelstein, A.S., Cammarata, R.C. "Nanomaterials:Synthesis, Properties and Applications", USA, Institute of Physics Publishing, (1996).
2. Guo, Z., Tan, L. "Fundamentals and Applications of Nanomaterials", USA, Artech House, (2009).
3. Pradeep, T. "Nano: The Essential", New Delhi, Tata McGraw-Hill Publishing Company, (2007).
4. Hannink, R. H. J., Hill, A.J. "Nanostructure control of materials", USA, CRC press, (2006).
5. Geckeler, K.E., Nishide, H. "Advanced Nanomaterials", VOL.1, UK, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., (2010).
6. Yang, L., Akhatov, I., Mahinfalah, M., Jang Z.B. "Nano-Fabrication: A Review", Journal of the Chinese Institute of Engineers, VOL.30, No.3, pp. 441-446 (2007).
7. Levinson, H.J. "Principles of Lithography", Third Edition, USA, SPIE Press, (2010).

http://edu.nano.ir



قسمت دوم : لیتوگرافی باریکه الکترونی

همانطور که در مقاله گذشته اشاره شد، لیتوگرافی نوری به علت استفاده از امواج الکترومغناطیس با طول موج مشخص، رزولوشن محدودی دارد و بنابراین در تولید مواد نانو قابلیت کافی را ندارد. از طرفی با استفاده از باریکه الکترونی با قابلیت تنظیم انرژی و طول موج حرکت الکترون ها، می توان به رزولوشنهای بالا دست یافت. در این مقاله، ابتدا روش لیتوگرافی باریکه الکترونی و انواع آن شرح داده شده و در ادامه، برخی از کاربردها و محدودیت های این روش بیان می گردد.

۱–مقدمه:

یکی از تکنولوژی‌های جدید در حوزه لیتوگرافی، استفاده از میکروسکوپ های الکتریکی جهت تولید باریکه الکترونی می باشد [۱]. شاید بتوان اولین تفکر در زمینه کاربرد میکروسکوپ الکترونی در ساخت ابزار نانو مقیاس را به صحبت های ریچارد فایمن در سال ۱۹۵۰ ارتباط داد که اظهار کرد فضای زیادی در پایین وجود دارد[۲،۳] لیتوگرافی باریکه الکترونی EBL= Electron Beam Lithography یک روش بسیار دقیق با رزولوشن بسیار بالا برای ایجاد طرح می باشد. در این روش از یک باریکه الکترونی به خوبی متمرکز شده با انرژی ۳۰۰-۲ کیلوالکترون ولت، تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، برای ایجاد طرح های خطی ظریف بر روی ماده نیمه هادی پوشش داده شده با ماده مقاوم، استفاده می شود [۷-۳]

با وجود جرم بسیارکم الکترون ها و وجود نسبت بالای بار به جرم آنها، امکان متمرکز کردن و هدایت آنها با استفاده از میدان های نسبتاً کم مغناطیسی و الکتریکی فراهم شده است [۴و۳]. هرچه انرژی باریکه افزایش یابد، طول موج آن کاهش پیدا میکند.

این موضوع سبب بهبود در میزان رزولوشن نهایی میشود. با این حال رزولوشن یا همان ابعاد ساختار قابل دستیابی با روش باریکه الکترونی، به حدود چند نانومتر محدود میشود، که بیشتر به علت محدودیت ماده مقاوم میباشد. به عنوان مثال اگر امکان متمرکز کردن باریکه الکترونی برای رسیدن به رزولوشنی در حدود ۰.۵ نانومتر میسر شود، ماده مقاوم به تنهایی رزولوشن نهایی را به حدود ۵ نانومتر محدود می کند [۵و۴]. یک خصوصیت مهم ماده مقاوم برای ایجاد طرح با رزولوشن بالا، کنتراست می باشد؛ زیرا امکان ایجاد تغیرات کوچک در ضخامت نواحی تحت تابش، با استفاده از مواد مقاوم با کنتراست بالا مثبت فراهم می شود [۳].

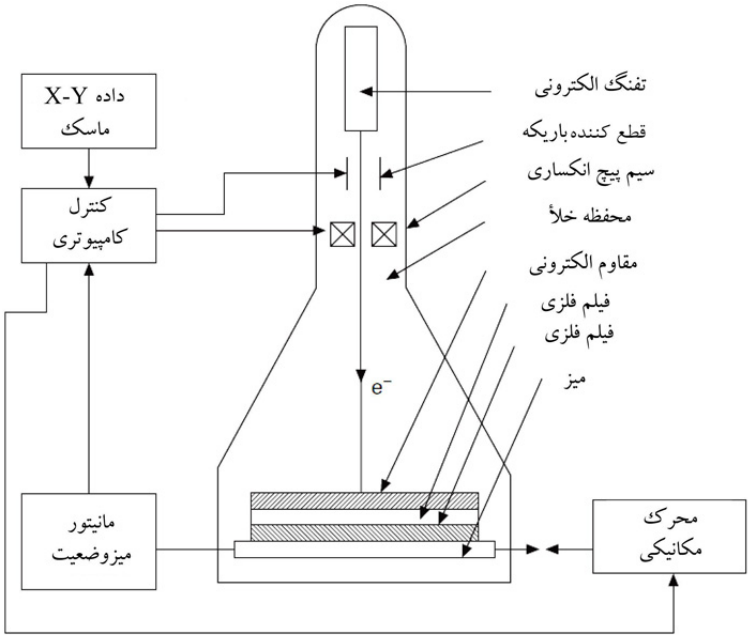
۲–انواع لیتوگرافی باریکه الکترونی

نانولیتوگرافی باریکه الکترونی اغلب به دو صورت روش تابش غیر مستقیم و انتقال طرح؛ و روش حکاکی مستقیم DWEB= Direct Writing Electron Beam به کار می رود[۱و۵]

۲–۱–روش حکاکی مستقیم

حالت حکاکی مستقیم امکان ایجاد طرح را با استفاده از یک فایل داده فراهم می کند و به عنوان روشی برای ساخت ماسک های مورد استفاده در لیتوگرافی به کار می رود [۵و۳]. اولین شکل از روش حکاکی مستقیم با باریکه الکترونی، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت کنترل کامپیوتر یا پوینده نقطه ای تندرو Flying Spot Scanner برای انتقال اطلاعات طرح انجام گرفت. شکل ۱

*فاطمه سادات تلاتری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



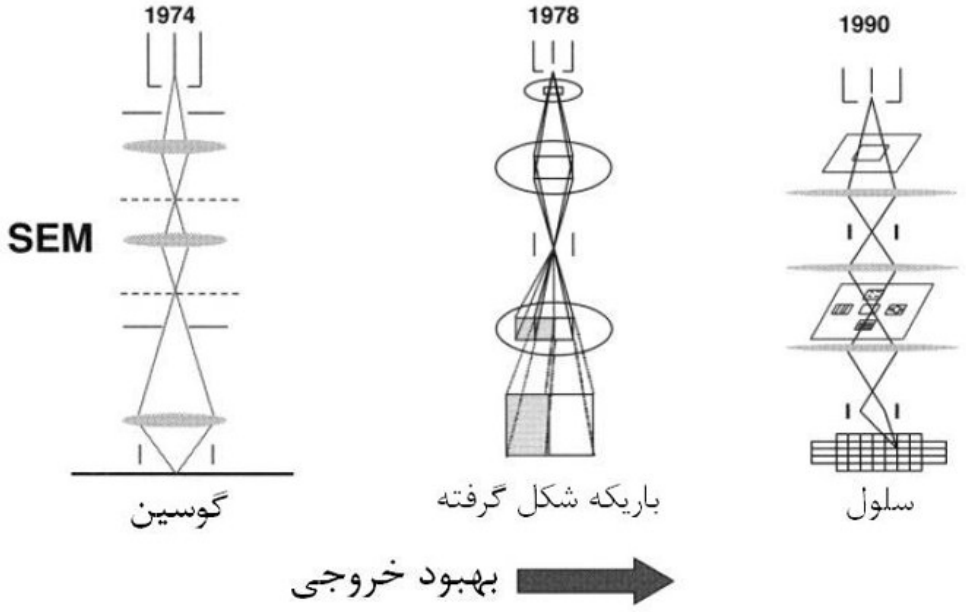
شکل ۱ – تصویر شماتیکی از سیستم لیتوگرافی باریکه الکترونی بر پایه میکروسکوپ الکترونی روبشی [۵]

و چندرسانه ای ۲ تصویر شماتیک از این روش را بر پایه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد [۶و۵و۲]

امروزه با پیشرفت میکروسکوپ های الکترونی، باریکه های الکترونی با شعاع کمتر از ۱۰ نانومتر تولید می شوند که به ماده مقاوم حساس به الکترون تابیده می شوند. این سیستم ها، به علت شدت پروفایل باریکه، معمولاً تحت عنوان سیستم های باریکه گوسین شناخته می شوند. الکترون های نشر یافته از منبع، متمرکز می شوند و با استفاده از لنزهای مغناطیسی و دریچه ها، بر اساس پروفایل گوسین، به شکل یک نقطه درمی آیند، که مشخصات آن وابسته به جریان و تعداد دریچه ها و لنزها می باشد. همچنین در این سیستم از صفحات الکترواستاتیک و یا سیم پیچ های مغناطیسی انکساری برای منحرف کردن باریکه استفاده می شود .

معمولاً یک منحرف کننده در زمانهای مناسب، فاصله ای را به صورت خاموش و روشن کردن باریکه در ستون الکترونی ایجاد می کند، در حالی که سایر منحرف کننده ها برای روبش الکترون در امتداد نمونه استفاده میشوند [۳و۲]

محدوده روبش باریکه الکترونی به علت انحراف و اعواج



شکل ۲ – تصویر شماتیکی از باریکه گوسین، باریکه شکل گرفته و تصویر سلولی در حکاکی مستقیم [۲]

http://edu.nano.ir

ایجاد شده توسط میدان های انکساری، به فواصل کوچکی محدود می شود. بنابراین برای پوشش دادن کل نمونه، نیاز به ترکیبی از حرکت مکانیکی نمونه و انکسار باریکه الکترونی می باشد .از لنزهای مغناطیسی به عنوان اپتیک های الکترونی، برای متمرکز کردن و شکل دادن باریکه الکترونی جهت لیتوگرافی استفاده می شود. قطر نهایی باریکه تحت تأثیر منبع تولید الکترون، عیوب انکساری لنزها، عیوب هندسی و اثرات بار فضایی ناشی از دفع الکترون ها می باشد [۲]

سیستم های باریکه الکترونی شکل گرفته، در ۱۹۷۰ برای بهبود خروجی DWEB توسعه داده شدند. در این سیستم، جریان از منبع به یک دریچه شکل دهی وارد می شود. سپس از یک منحرف کننده باریکه عبور کرده و بر روی دریچه شکل دهی دوم تصویر می شود و بدون هیچ گونه انحرافی، باریکه شکل گرفته با جریان نسبتاً بالا بر روی ویفر قرار می گیرد. در این روش، طرح های پیچیده تر با قرار دادن ساختارهای بزرگتر در زمان کوتاهتری ایجاد می شوند. با این حال رزولوشن بدست آمده از سیستم باریکه شکل گرفته، کمتر از سیستم گوسین است. بنابراین برای نانولیتوگرافی بیشتر از سیستم گوسین استفاده می شود، ولی برای تولید صنعتی با قیمت کمتر، از سیستم باریکه شکل گرفته استفاده می شود [۳و۲]

توسعه لیتوگرافی باریکه شکل گرفته، منجر به ایجاد سیستم های باریکه تصویری ساختاری یا سلولی گردید. در این مورد، دریچه ها به شکل الگوهای مداری تکرارشونده سلول ساخته می شوند. این سیستم برای تولید طرح های پیشرفته با ابعاد بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر و بازده متوسط به کار می رود. در سیستم تک باریکه الکترونی برای حکاکی مستقیم، دقت و توانایی زیادی برای تولید مدار مجتمع و ساختارهایی با اندازه کوچک وجود دارد ولی روشی پر هزینه و زمان بر می باشد [۸]. شکل ۲ و چندرسانه ای ۳ و ٤ نمایی از این سیستم ها و توسعه آنها را نشان می دهد [۲]

۲-۲-روش غیرمستقیم

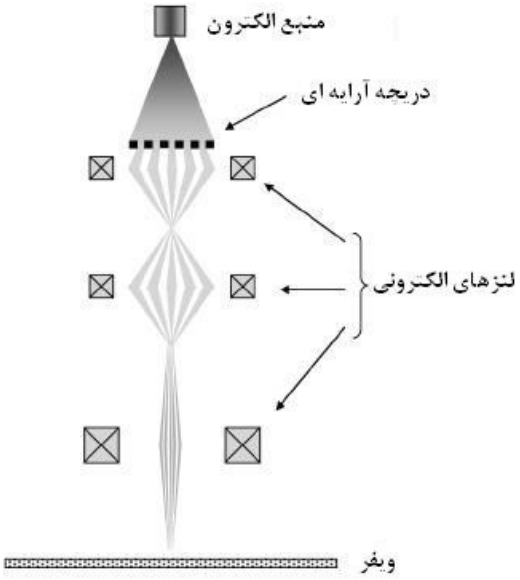
روش دیگر لیتوگرافی باریکه الکترونی، روش غیر مستقیم یا چاپ تصویر EPL= Electron Projection Lithography می باشد.

تکنیک های تک باریکه متمرکزشده گوسین و باریکه شکل گرفته، برای تبدیل داده های ساختارهای زیرمیکرونی و نانومتری به ساختارهای دو بعدی، ایده آل هستند. هر دو تکنیک نیاز به زمان مشخصی برای پر کردن سطوح بزرگ با اجزای کوچک دارند .برای رفع مشکل زمان، روش های تابش موازی توسعه داده شدند که از ماسک هایی با طرح های مشخص با ابعاد ساختاری زیرمیکرونی تا نانومتری استفاده می کنند [٤،٥، ٨] با این حال تولید باریکه های چند تایی نیاز به استفاده از ابزار دقیقی دارد و ساخت ماسک های مورد نیاز برای تولید چنین باریکه هایی هزینه بر است.

در تکنیک غیر مستقیم، باریکه الکترونی بر روی زیرلایه پوشش داده شده با ماده مقاوم در یک محیط خلأ ۵-۱۰ torr متمرکز می شود. در این روش از یک ماسک برای انتقال کامل یا بخش اعظم یک طرح استفاده می-شود. این ماسک یک غشای جامد با حفرات مشخص است که طرح مورد نظر را ایجاد می کند شابلون . باریکه در حالتی که طرح را منتقل می کند از حفرات ماسک عبور می کند. پس از انتقال طرح تعریف شده بر روی ماده مقاوم، این ماده از سیستم خارج شده و مابقی فرآیند مانند لیتوگرافی متداول ادامه می یابد. در این روش، دانسیته جریان کمتری نسبت به باریکه گوسین و باریکه شکل داده شده استفاده می شود. هرچه عمق نفوذ الکترون ها کاهش یابد، کاربر ناگزیر می شود تا از ماسک های غشایی بسیار نازک و یا شابلون هایی به صورت چند تکه، که باریکه می تواند از میان آنها عبور کند، استفاده کند [۵ و۲]

روش های متعددی برای تولید باریکه های چندنایی توسط Vistec، IMSو MAPPER پیشنهاد شدند که از تکنیک ماشین کاری میکرونی برای تولید باریکه هایی با اندازه قابل قبول

http://edu.nano.ir



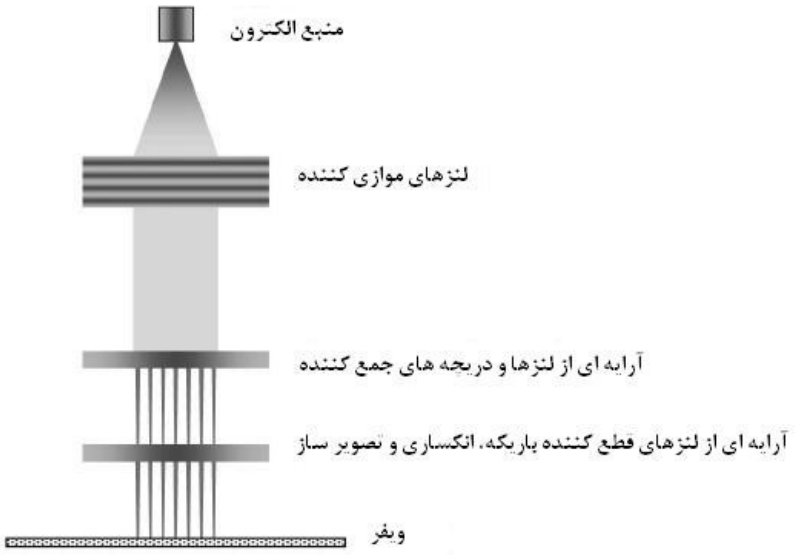
شکل ۳– نمای شکاتیکی از تولید باریکه های الکترونی چندتایی از یک تک باریکه الکترونی [۸]

استفاده کردند. در روش های Vistec و IMS از یک تک باریکه الکترونی برای تولید چند باریکه الکترونی ۵۰ کیلوالکترون ولتی استفاده می شود. نمای شماتیکی از این روش در تصویر۳ نشان داده شده است. یک دریچه آرایه ای برای جدا کردن باریکه های الکترونی استفاده می شود. برای جلوگیری از گرم شدن بیش از اندازه صفحه دریچه، انرژی الکترون های در حال عبور از دریچه کمتر از انرژی الکترون های متمرکز شده بر روی ویفر می باشد [۸]

در سیستم MAPPER باریکه چند تایی با استفاده از چیدمانی از دریچه ها، از یک تک باریکه الکترونی تشکیل شده و سپس این باریکه ها موازی می شوند. یک آرایه انکساری برای خاموش و روشن کردن باریکه ها و روبش آنها برای ایجاد طرح استفاده می شود. شکل ٤ و چند رسانه ای ۵ شماتیکی از این روش را نشان می دهند.

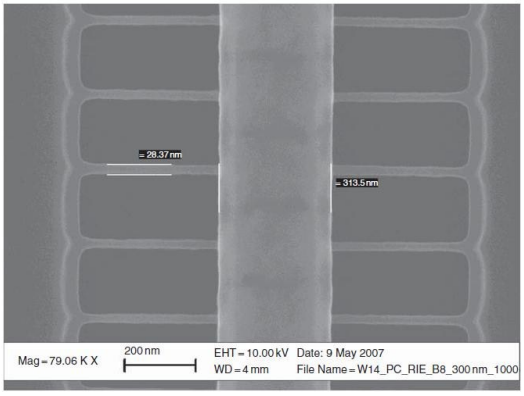
۳– کاربرد

از تکنیک EBL برای ساخت انواع مدار مجتمع با رزولوشن بالا استفاده می شود .همچنین از این روش در ساخت ابزار فوتونیک نظیر موج برهای نوری با پراکندگی نوری کم، اپتیک اشعه X ، ابزار الکترونیکی با قابلیت کار در فرکانس های بالا، نانولوله‌ها، نانوفیبرها و نانوسیمها استفاده می‌شود.



شکل ٤ – تصویر شماتیکی از سیستم MAPPER از [۸]

http://edu.nano.ir



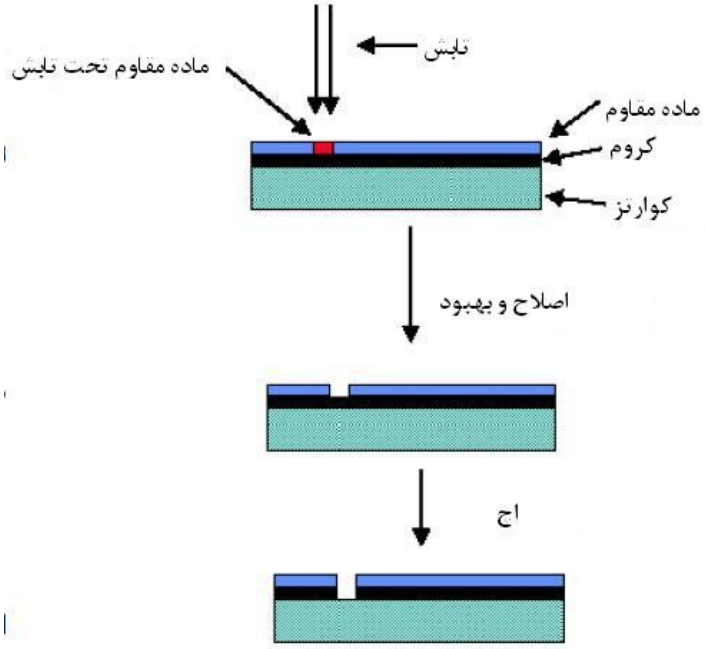
شکل ۵ – گیت کمربندی با عرض ۳۰۰ نانومتر در تماس با نانوسیم های ۲۸ نانومتری IBMاز [۳]

یکی از کاربردهای اصلی این تکنیک ساخت ماسک‌های نوری می باشد. این ماسک ها معمولاً با استفاده از باریکه شکل گرفته و بر روی یک زیرلایه کوارتزی ساخته می شوند که شفافیت خوبی در ناحیه فرابنفش از خود نشان می‌دهد. این همان ناحیه مورد استفاده برای لیتوگرافی نوری می باشد. ماسک ها با قرارگیری یک لایه کروم بر روی صفحه شیشه کوارتزی ساخته می شوند. لایه حساس به باریکه الکترونی پوشش داده شده در معرض تابش باریکه قرار گرفته و طرح مورد نظر روی آن ایجاد می شود. در نهایت لایه کروم به صورت انتخابی، در نواحی طرح گذاری شده برای تولید ماسک، اچ می شود [۵]

از این تکنیک همچنین برای تولید ماسک های مورد نیاز برای لیتوگرافی اشعه X و روش های لیتوگرافی غیر متداول مانند چاپ تماس میکرونی و مهر نانو نیز استفاده می شود

٤– محدودیت

پدیده پراکندگی الکترون ها، هنگام ورود آنها به ماده مقاوم و زیرلایه در زوایای کوچک غیر الاستیک یا پراکنش رو به جلو و زوایای بزرگ الاستیک یا پراکنش بازگشتی و در نزدیکی محل برخورد باریکه به ماده اتفاق می افتد [۳]. مهمترین محدودیت لیتوگرافی باریکه الکترونی ناشی از اثر مجاورت ایجاد شده به علت حجم بالای الکترون های پراکنده شده با انرژی بالا در ماده مقاوم می باشد. این موضوع سبب می شود طرح محو به نظر رسیده و پروفایل تحت تابش، اندازه بزرگتری از پروب الکترون برخوردی پیدا کند. [۷–۵و۳ [این بدان دلیل است که باریکه پراکنده شده با زوایای الاستیک کوچک، در ماده مقاوم پهن می شود. همچنین، ماده مقاوم در معرض تابش الکترون های پراکنده بازگشتی به صورت الاستیک از زیرلایه نیز می باشد. به علاوه الکترون های ایجاد شده بواسطه فرآیندهای غیرالاستیک نیز نقش مهمی را بازی می کنند. الکترون های ناشی از پراکندگی رو به جلو و الکترون های زیرلایه روی ابعاد ساختار و رزولوشن اثر می گذارند .پراکندگی رو به



شکل ٦–ساخت ماسک های لیتوگرافی

http://edu.nano.ir

جلو در ماده مقاوم می تواند با به کارگیری لایه نازکی از ماده مقاوم و افزایش ولتاژ الکترون ها به حاقل برسد. در کاربرد عملی، ایجاد طرح روی بالک زیرلایه مطلوبتر از ماده مقاوم نازک می باشد. مینیمم کردن مشکلات ناشی از تابش الکترون های پراکنده شده از زیرلایه به ماده مقاوم، به آسانی صورت نمی پذیرد، که در مورد زیرلایه هایی با وزن اتمی بیشتر این مشکل پیچیده تر می شود [۷و٤]

دو راه کلی جهت حل این مشکل وجود دارد. را حل اول استفاده از باریکه های الکترونی با انرژی بالا بیشتر از ۵۰ کیلوالکترون ولت می باشد تا بتواند به عمق زیرلایه نفوذ کند. این در حالی است که در روش دوم باریکه های الکترونی با انرژی بسیار کم استفاده می شود. که امکان پراکندگی در مسافت طولانی فراهم نمی شود .نکات کلیدی در زمینه استفاده از باریکه الکترونی با ولتاژ بالا عبارتست از الکترون های پراکنده شده، آسیب وارد شده به زیرلایه نیمه هادی در اثر برخورد الکترون های تابشی، پیچیدگی و قیمت بالای ستون های ولتاژ بالا. در زمینه استفاده از باریکه الکترونی با ولتاژ کم، نکات اصلی عبارتند از اپتیک الکترونی ساختار لنزهای مغناطیسی و .. ، حساسیت ستون نوری الکترون به نویز و نیاز به لایه های نازک از ماده مقاوم [۷]

نتیجه گیری

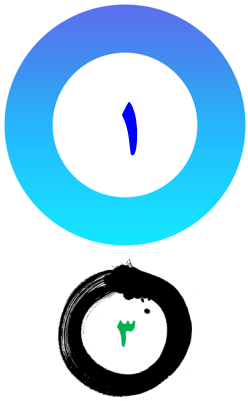
با استفاده از روش لیتوگرافی باریکه الکترونی قابلیت تولید طرح ها و ساختارهایی در ابعاد نانو با رزولوشن بالا فراهم می شود. انتخاب نوع ماده مقاوم در کنتراست و کیفیت طرح های تولیدی اهمیت بسزایی دارد. روش حکاکی مستقیم از این تکنیک، کاربردهای زیادی دارد و برای تولید ماسک برای انواع روشهای لیتوگرافی استفاده می‌شود. نکته مهم در این روش، استفاده از تک باریکه الکترونی می باشد که در کنار ایجاد رزولوشن بالا، به خصوص درمورد طرح های بزرگ و تولید انبوه ساختارها هزینه بر و زمان بر می باشد. از این رو روش ایجاد طرح با استفاده از باریکه های الکترونی چندتایی گسترش پیدا کرد. این روش رزولوشن پایینتری نسبت به روش مستقیم دارد ولی تولید ماسک های موردنیاز در این روش هزینه بر می باشد. محدودیت اصلی تکنیک لیتوگرافی با باریکه الکترونی ایجاد ناحیه ای اطراف محل برخورد باریکه با ماده مقاوم می باشد که از برهمکنش های مختلف الکترون های برخوردی با مقاوم و زیرلایه نشأت می گیرد و طرح تولیدی را مبهم می سازد. برای کاهش این ناحیه و بهبود طرح های تولیدی، استفاده از باریکه هایی با انرژی بالا و یا با ولتاژهای کم پیشنهاد شده است که هر کدام از این روش ها نیز محدودیت هایی را برای سیستم ایجاد می کنند.

فهرست

منابع

1. Mongillo, J. “Nanotechnology 101”, UK, GreenWood Press, (2007).
2. Ventra, M.D., Evoy, S., Heflin, J.R. “Introduction to Nanoscale Science and Technology”, USA, Kluwer Academic Publishers, (2004).
3. Wiederrecht, J.P. “Handbook Of Nanofabrication”, Netherlands, Elsevier, (2010).
4. Ko¨hler, M., Fritzsche, W. “Nanotechnology An Introduction to Nanostructuring Techniques”, Second Edition, Germany, Wiley-VCH, (2007).
5. Hannink, R. H. J., Hill, A.J. “Nanostructure control of materials”, USA, CRC press, (2006).
6. Zhang, J.Z., Wang, Z.L., Liu, J., Chen, S., Liu, G.Y. “Self-Assembled Nanostructures”, USA, Kluwer Academic Publishers, (2004).
7. Edelstein, A.S., Cammarata, R.C. “Nanomaterials:Synthesis, Properties and Applications”, USA, Institute of Physics Publishing, (1996).
8. Levinson, H.J. “Principles of Lithography”, Third Edition, USA, SPIE Press, (2010).

http://edu.nano.ir



قسمت سوم : لیتوگرافی میکروسکوپ پروب روبشی

Scanning Probe Lithography

با ظهور و پیشرفت نانوفناوری، امکان دستیابی به روشی برای دستکاری ساختارهای اتمی و جابجایی اتم ها به مناطق دلخواه، همواره مورد توجه بسیاری از محققان بوده است. با گسترش میکروسکوپ های پروب روبشی با دقت و وضوح تصویر فضایی بسیار بالا، برای آنالیز و تصویربرداری سطحی در ابعاد ۱ نانومتر و کمتر، ایده دستکاری و جابجایی اتم ها با استفاده از این امکانات نیز مطرح و بررسی گردید. امروزه در زمینه نانولیتوگرافی از میکروسکوپهای پروب روبشی نظیر AFM=Atomic Force Microscopy و STM=Scanning Tunneling Microscopy برای ایجاد خراش و کندن اتم های سطحی در مناطق خاص، حکاکی و یا جابجایی برخی اتم–های موضعی با اتم های مورد نظر، همزمان با تصویربرداری از سطح، استفاده می شود، که تحت عنوان لیتوگرافی پروب روبشی =SPL Scanning Probe Lithography شناخته می شوند. در این مقاله به معرفی روش نانولیتوگرافی با استفاده از میکروسکوپ های پروبی روبشی پرداخته خواهد شد و معایب، مزایا و کاربردهای آن ارائه خواهد شد .

۱– مقدمه

میکروسکوپ های پروب روبشی مانند STM و AFM ، به عنوان روش هایی قدرتمند برای تجسم سطوح مواد با بالاترین وضوح تصویر فضایی شناخته شده اند. در مورد آنالیز ساختاری، AFMدارای وضوح ۰.۱ انگستروومی در حالت افقی و ۰.۰۵ انگستروومی در حالت عمودی می‌باشد. در حالی که میزان وضوح تصویر STM چند برابر بیشتر از AFMاست. این وضوح تصویر ها مربوط به سیستم های کریستالی است، که در مورد سطوح نرم و چسبنده دستیابی به وضوح تصویر های بالا امکان پذیر نمی باشد[۱].

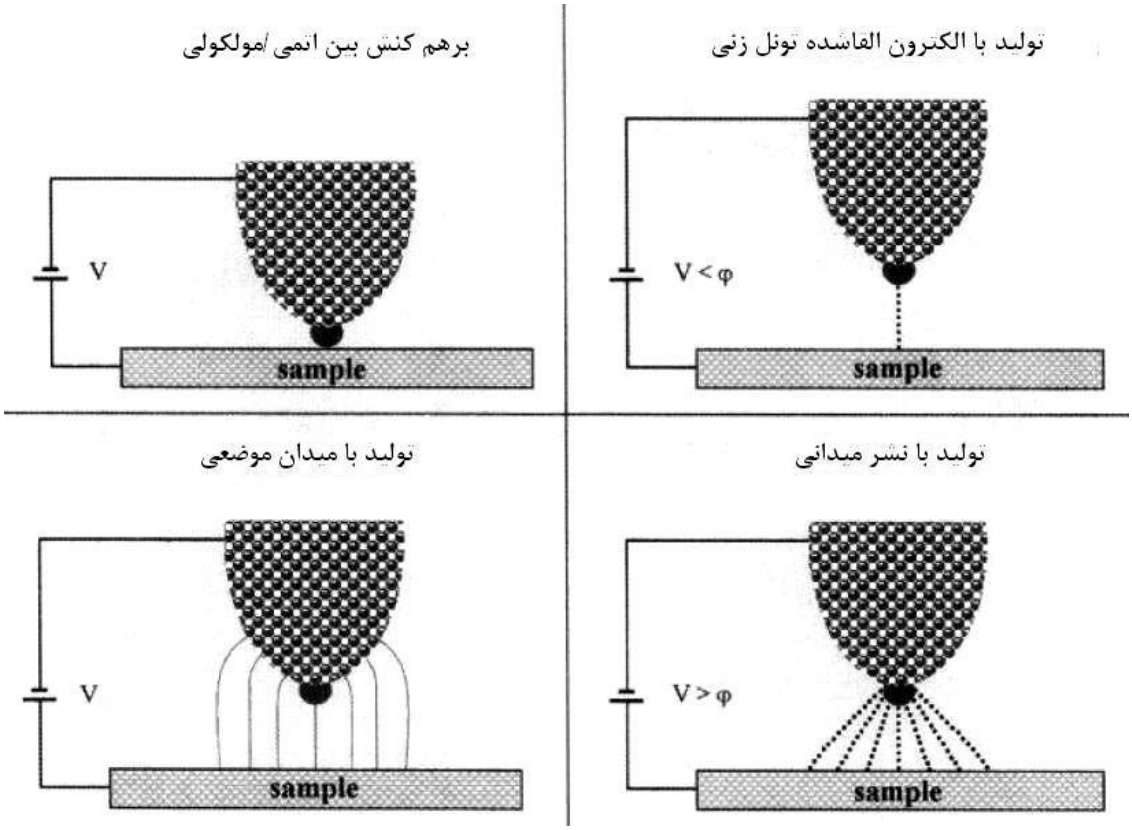
در میان روشهای ساخت نانوساختارهای موجود، لیتوگرافی پروب روبشی SPLیکی از روش های بسیار نویدبخش برای تولید در مقیاس نانو می باشد. با استفاده از سوزن های تیز و شارپ و همچنین ایجاد برهم کنش های قوی و موضعی بین سوزن–سطح، می توان از SPM=Scanning Probe Microscopy به عنوان روشی برای دستکاری اتم ها بر روی سطوح فلزات و تولید نانوالگوها بر روی سطوح فلزات و نیمه هادی ها استفاده نمود، که این موضوع سبب تسریع در ظهور تکنیک‌های جدید SPL گردیده است. با این حال SPL نمیتواند به سرعت روش هایی همچون لیتوگرافی نوری و لیتوگرافی الکترونی الگوها را تولید کند. اما این روش به علت توانایی در تولید و ایجاد تصویر به طور همزمان و با دقت بسیار بالا، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۲و۱]

دستیابی به وضوح تصویر بالا اساس دستکاری مولکولی و نانولیتوگرافی بر اساس SPM می باشد. اصولاً با افزایش برهم کنش های موضعی همچون نیروی اتمی، دانسیته الکترون های تونل زنی و یا استحکام میدان الکتریکی، امکان شکستن انتخابی پیوندهای شیمیایی فراهم می شود که جزئیات روش در کنترل این برهم کنش های موضعی، اساس دستیابی به طرح های شارپ با دقت فضایی بالا می باشد [۲و۱]

۲– نانولیتوگرافی بر مبنای STM

در این روش، سوزن STM یک پروب کوچک از الکترون های کم ولتاژ را ایجاد می کند که بر ویفر پوشش داده شده

*فاطمه سادات تلاتری (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



تصویر ۱ –شماتیکی از چهار مکانیسم لیتوگرافی STM یا دستکاری مولکول¬هابوسیلهسوزن [۱]

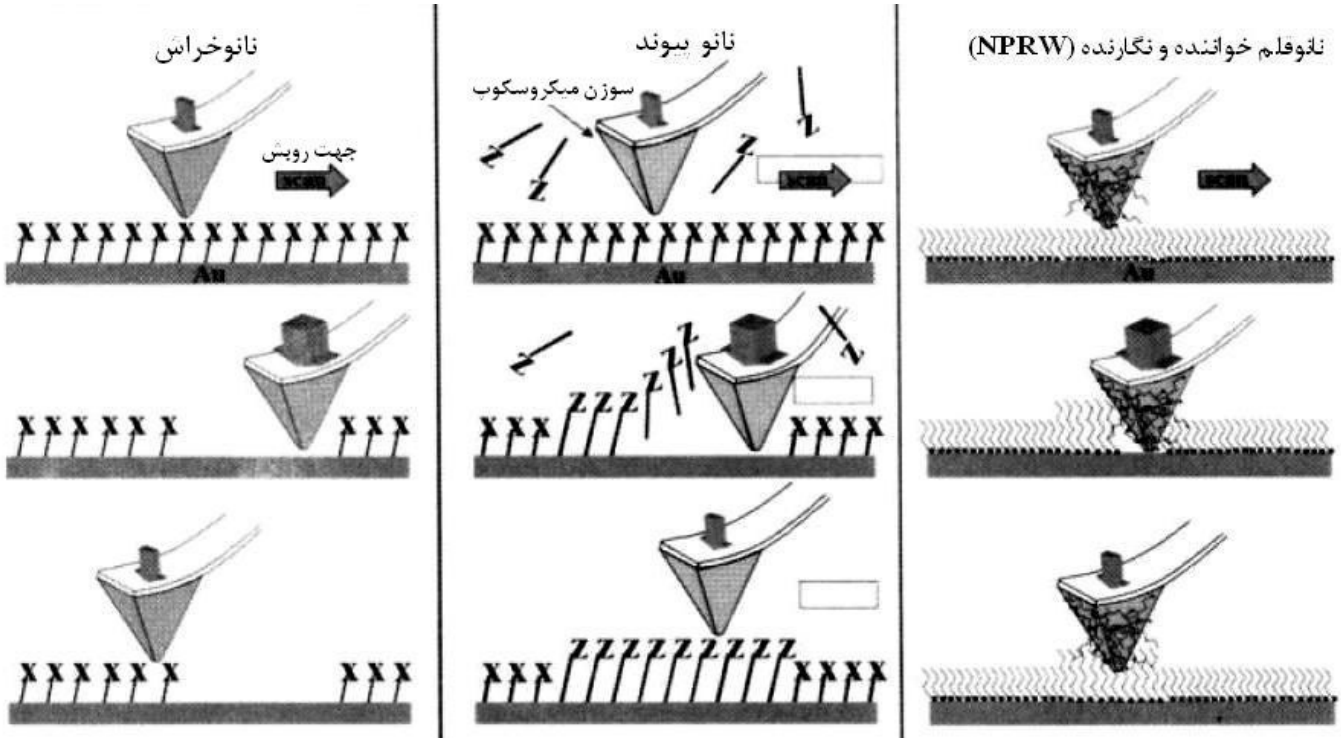
با لایه نازک از ماده مقاوم برخورد می کند و در این تکنیک STMبیشتر در حالت نشر میدانی کار می کند. سوزن های STMمعمولاً در حد اتمی تیز بوده و از جنس ترکیباتی نظیر سیم های تنگستنی، Pt-Rhو یا Pt-Irمی باشند. فاصله سوزن–سطح با استفاده از فیدبک الکترونیکی برای رسیدن به یک سیگنال فیدبک ثابت مانند جریان تونل زنی یا ارتفاع سوزن کنترل می شود. برای رفتن به آنسوی تصویرسازی و رسیدن به دستکاری یا تولید، پیوند مولکول یا مولکول های انتخاب شده باید شکسته شده و از مابقی مواد سطح جدا شوند. به عبارت بهتر، پیوندهای موضعی باید ضعیف یا شکسته شوند. به صورت عملی تنظیم جدایش سوزن–سطح با استفاده از ولتاژ بایاس یا جریان تونل زنی صورت می گیرد. جریان تونل زنی به فاصله جدایش وابسته است که یک رابطه نمایی منفی را دنبال می کند. چهار مکانیسم ممکن برای دستکاری مولکول ها بوسیله STMدر شکل ۱ آورده شده است. اصولاً دستکاری تک مولکولی، از نیروهای بین اتمی و بین مولکولی بین سوزن و سطح نمونه ها استفاده می کند. روش های تولیدی که شامل شکستن یا تشکیل پیوندهای شیمیایی هستند، از جریان تونلی که به شدت موضعی شده است، حدود ۱ نانومتر و کمتر، استفاده می کنند [۱]

لیتوگرافی باریکه الکترونی بر مبنایSTM ، به مانند دیگر روش‌های لیتوگرافی بر روی ماده مقاوم قرار گرفته بر روی یک زیرلایه، انجام می شود. تا زمانی که STM در حالت جریان ثابت کار می کند، جدایش سوزن –نمونه تقریباً متناسب با ولتاژ اعمالی است.

اندازه مؤثر پروب با میزان نزدیکی سوزن و نمونه و همچنین با ولتاژ سوزن نمونه تعیین میشود. در این روش، لیتوگرافی باریکه الکترونی بدون هیچگونه پراکندگی الکترونی با استفاده از پروب الکترونی با ولتاژ کم انجام می شود [۳]

یکی از محدودیت های این روش، از جریان بین سوزن – نمونه نشأت میگیرد که برای تابش به ماده مقاوم و همچنین برای رسیدن به حالت جریان ثابت بین سوزن نمونه استفاده

http://edu.nano.ir



شکل۲–تصویر شماتیکی از سه روش لیتوگرافی بر پایه AFM ، تصاویر ردیف بالا و پایین به ترتیب تصاویر قبل و بعد از تولید می باشند و تصاویر ردیف وسط فرآیند تولید را نشان می دهد [۱]

میشود. علاوه بر این، لیتوگرافی با ضخامت و هدایت ماده مقاوم و سطح زیر لایه محدود میشود. برخی از این محدودیتها با استفاده از سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی هدایتی برای لیتوگرافی قابل رفع میباشد. در این حالت وضعیت سوزن با نیروی سوزن نمونه کنترل میشود که مستقل از جریان و ولتاژ سوزن نمونه مورد نیاز برای تابش به ماده مقاوم میباشد [۳]

۳ – نانولیتوگرافی بر مبنای AFM

لیتوگرافی بر پایه AFM در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و تحقیقات فراوانی جهت بررسی حکاکی به صورت نانولیتوگرافی با سوزن جستجوگر تیز با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی انجام گرفته است [٤و١].

سوزن AFM می تواند برای حمل کاتالیست به نقاط واکنشی فعال سطحی به صورت انتخابی استفاده شود، یا به صورت یک قلم برای اتصال مولکول ها بر روی سطوح، در روش DPN Dip-Pen Nanolithography و روش های مشتق شده از آن به کار رود. در روش DPN کشش سطحی آب که به صورت طبیعی بین سوزن و سطح شکل می گیرد، سبب انتقال کنترل شده مولکول ها از سوزن پوشیده شده با مایع به سطح مورد هدف می شود. اگر مایع منتقل شده برای ایجاد طرح با سطح واکنش دهد، در اثر جذب شیمیایی انجام شده، یک نانوساختار پایدار تولید می شود. همچنین از سوزنهای AFM به عنوان الکترود برای اکسیداسیون موضعی مستقیم سطوح نیز استفاده میشود[٥و٢و١]

روشAFM مزایایی دارد که می توان اینگونه بیان نمود: اول اینکه روشی است که تحت شرایط محیطی قابل انجام است و به تجهیزات پیچیده ای نیاز ندارد. دوم اینکه لیتوگرافی AFM به عنوان یکی از روش های ساخت نانوساختارها، قادر به تولید قطعاتی با ابعاد ۱۰ نانومتر و کمتر می باشد.

سوم اینکه AFM می تواند تصاویری با وضوح تصویر بالا و به صورت فضای واقعی با دقت هم ترازی نانومتری برای سطوح خارجی تولید کند. در طی سال ها به صورت تجربی ثابت شده که با استفاده از آرایه ای از سوزن های جستجوگر موازی می توان سرعت و بازده را نیز بهبود بخشید [٤و٢].

http://edu.nano.ir

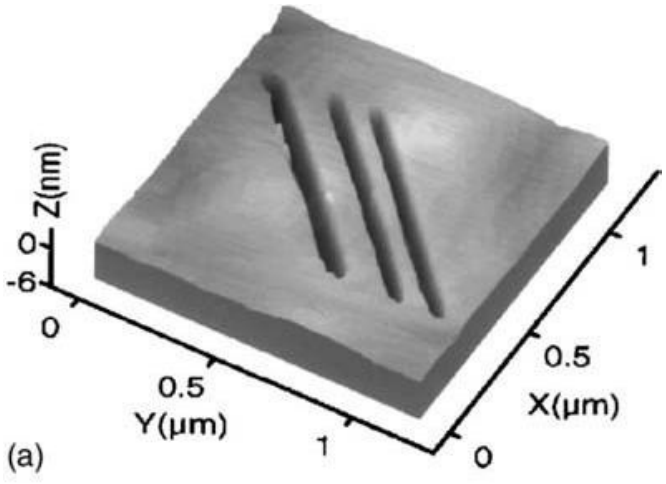
با استفاده از نیروهای موضعی، تکنیک های دیگری برای تولید نانوساختارها با روش AFM ایجاد گردیده است. شکل ۲، تصویر شماتیکی را از سه تکنیک از روش های ساخت نانوساختارها بر مبنای AFM نشان می دهد: نانوخراش، نانوپیوند Nanografting و نانوقلم خواننده و نگارنده NPRW= Nano Pen Reader and Writer در این روش ها ابتدا ساختار سطح تحت یک نیرو یا بار کم شناسایی می شود. مواضع تولید، معمولاً در مواضع مسطح و صاف، انتخاب می شوند و سپس نانوطرح تحت یک نیروی بالا ایجاد می شود [۱].

کاربرد نانولیتوگرافی بر پایه AFM در زمینه نانوالکترونیک و نانوبیوتکنولوژی بسیار نوید بخش است. کارهای اولیه به صورت موفقیت آمیزی در زمینه تولید نانوطرح های بیوسیستم مانند پروتئین ها و DNA صورت گرفته است [۱]

۳-۱- ایجاد خراش و نانوشیار

از AFMبرای خارج کردن مواد در مقیاس نانو با استفاده از ابزارهای مکانیکی و شیمیایی نیز استفاده می شود. در حالت اول مکانیکی ، ماده به صورت مستقیم با ایجاد خراش یا شیار توسط سوزن کنده می شود. در حالت دوم، ماده با استفاده از اچ الکتروشیمیایی القایی سوزن خارج می شود. در حالت مکانیکی، با اعمال میزان نسبتاً بالایی از نیرو به سوزن یا با کنترل انحنای کانتیلور در طی روبش، سوزن AFM قادر به ایجاد خراش بر روی سطوحی با سختی های متفاوت مانند فلزات، اکسیدها و نیمه هادی ها می باشد که در نهایت شیارهایی با پهنا و عمق چند نانومتر بر روی سطح تولید می شود [۱و٤]

یکی از محدودیت های اصلی در روش مکانیکی مستقیم، عمق کم شیارهای ایجاد شده می باشد، زیرا نیروهای اعمال شده به سوزن، به علت امکان آسیب سوزن یا کاهش عمر آن، نمی تواند زیاد باشد [٤]



شکل ۳ – تصویر AFM از یک نانوخراش [٤]

۳-۲- نانو پیوند

تکنیک نانوپیوند اولین بار در سال ۱۹۹۷ توسط گروه Liu توسعه داده شد. در این گزارش، محققان AFMرا با شیمی سطح جذب تیول بر روی سطوح طلا، ترکیب کردند. در این روش با یک تصویرسازی تحت نیروی کم از یک تک لایه خودسامان دهنده SAMآلکن تیول در محیطی مایع حاوی نوع دیگری از تیول شروع میشود. با افزایش نیروی اعمالی در طی روبش، مولکولهای تیول زمینه توسط سوزن جداشده و به حلال منتقل میشوند. مولکولهای تیول موجود در محلول نیز سریعاً توسط سطح تازه بی حفاظ طلا جذب میشوند که روبش سوزن AFM را برای ایجاد طرح نانوساختار مطلوب دنبال می کنند. نانوطرح ایجاد شده می تواند به صورت درجا با همان سوزن AFM البته با نیروی کاهش پیدا کرده، بررسی شود [٤و۱]

جنبه های منحصر به فردی، نانوپیوند را تبدیل به یک ابزار جدید و قدرتمند در شیمی فیزیک سطح نموده است. نانوپیوند می تواند در محیط های شیمیایی متنوع کار کند که آن را قادر می سازد تا با وضوح تصویر مولکولی و به صورت مستقیم واکنش های سطح را دنبال کرده و همزمان آن را مانیتور کند. در نتیجه یک روش مستعد برای کشف مکانیسم ها، سینیتیک سرعت و محصولات واکنش می باشد. همچنین نانوپیوند امکان تولید نانوساختارهایی با

http://edu.nano.ir

استفاده از مواد کاربردی در علم مواد را فراهم می کند.
امکان ایجاد طرح های نانوساختار سه بعدی و انتقال طرح توسط واکنش سطح بیشتر، با استفاده از این روش نیز وجود دارد [٤]

۳- ۳ – نانوقلم خواننده و نگارنده

پس از ابداع نانوپیوند، پیشرفت هایی در این زمینه مورد تحقیق قرار گرفت .نانوقلم ها به عنوان خواننده و نگارنده امکان ایجاد نانوپیوند را در شرایط محیطی یا خنثی فراهم کردند. در تکنیک نانوقلم خواننده/نگارنده، ابتدا واکنش دهنده های مطلوب بر روی پروب AFM قرار می گیرند به صورت پوشش. سپس پروب تحت نیروی کم تصویربرداری کرده و بعد از آن تحت نیروی زیاد، ماده مطلوب را بر روی سطح ماده، جایگزین مولکول های ماده مقاوم می کند [٤و١]

مانند سایر روش های لیتوگرافی پروب روبشی مانند لیتوگرافی بر پایه STM و روش نانوپیوند، NPRWنیز مزایای زیادی برای استفاده در صنعت علم مواد و نانوتکنولوژی دارد. به عنوان مثال، وضوح تصویر سه بعدی این روش بالاست .بنابراین تولید و تعیین خصوصیات ساختارهای کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر امکان پذیر است. نانوساختارها همزمان با تولید، با وضوح تصویر بالایی آنالیز نیز می شوند. نرم افزارها و دیجیتالی نمودن، به صورت چشمگیری سبب بهبود اتوماته شدن نانولیتوگرافی برای تولید محصولاتی با بازده بالا و آرایه ها و نانوساختارهای پیچیده شده است. ترکیبات متفاوتی نیز با تغییر محلول یا پوشش سوزن قابل تولید هستند. نهایتاً امکان تغییر یا اصلاح طرح به صورت همزمان بدون نیاز به تغییر ماسک یا تکرار فرآیند تولید، امکان پذیر است [٤و١]

نتیجه گیری

میکروسکوپ های پروب روبشی همچون STM و AFM ابزار بسیار مناسبی برای دستکاری و لیتوگرافی در مقیاس نانو می باشند. با استفاده از کنترل جریان تونل زنی و فاصله جدایش سوزن و نمونه درSTM می توان پیوندهای سطحی را به صورت موضعی ضعیف یا حذف نموده و طرح مورد نظر را بر روی ماده مقاوم ایجاد نمود. در موردAFM ، با تغییر نیروی سوزن و محیط روبش، می توان حالت های مختلفی را ایجاد نمود که بر طبق آن طرح های متفاوتی نیز قابل دستیابی است .از جمله آنها می توان به خراشهایی در ابعاد نانو، جابجایی مولکولهای سطحی با مولکولهای مورد نظر و نگاشتن بر روی سطح اشاره نمود.

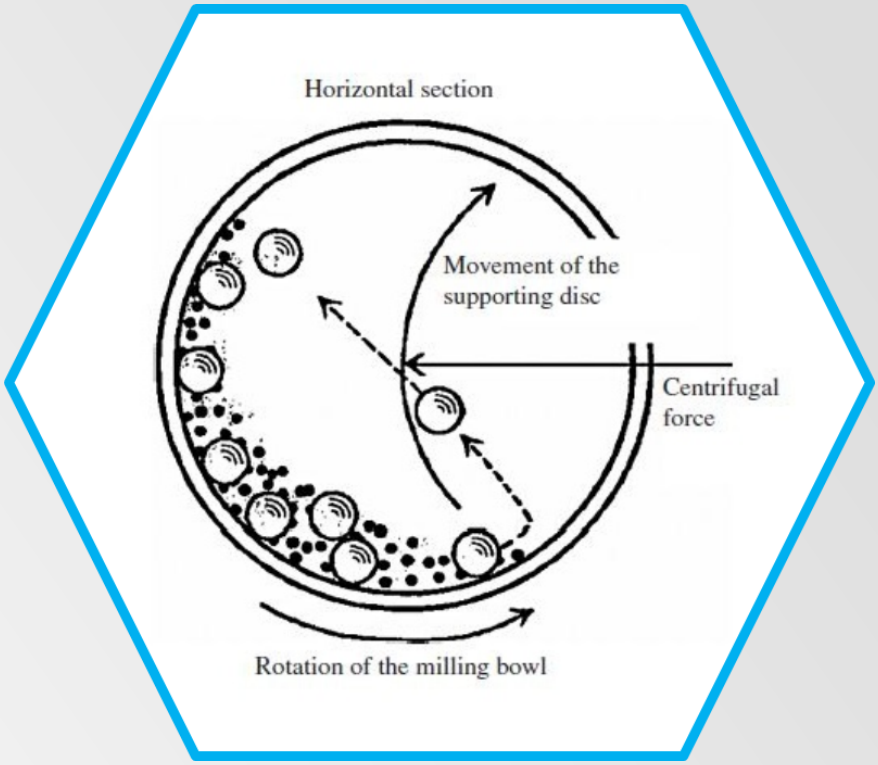
ازمزایای این روشها میتوان به وضوح تصویر بسیار بالای طرحهای تولیدی، امکان ایجاد طرحهای دو بعدی و سه بعدی با دقت ابعادی بسیار بالا، امکان بررسی و آنالیز سطح همزمان با فرآیند تولید و امکان تولید ساختارهای پیچیده با ترکیبات متفاوت اشاره کرد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Zhang, J.Z., Wang, Z.L., Liu, J., Chen, S., Liu, G.Y. “Self-Assembled Nanostructures”, USA, Kluwer Academic Publishers, (2004).
2. Ventra, M.D., Evoy, S., Heflin, J.R. “Introduction to Nanoscale Science and Technology”, USA, Kluwer Academic Publishers, (2004).
3. Edelstein, A.S., Cammarata, R.C. “Nanomaterials:Synthesis, Properties and Applications”, USA, Institute of Physics Publishing, (1996).
4. Guo, Z., Tan, L. “Fundamentals and Applications of Nanomaterials”, USA, Artech House, (2009).
5. Mongillo, J. “Nanotechnology 101”, UK, GreenWood Press, (2007).



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

آلیاژسازی مکانیکی

۲ آلیاژسازی مکانیکی

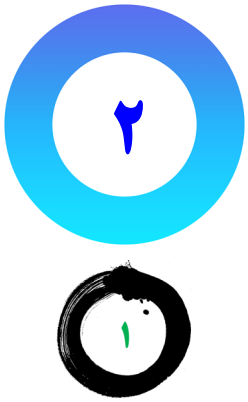
۱ قسمت اول: معرفی آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر برای فرآوری نانو مواد ۲۸۷

۲ قسمت دوم: مقدمه‌ای بر آسیاب‌های مکانیکی ۲۹۱

۳ قسمت سوم : مشکلات و چالش‌های موجود در آلیاژسازی مکانیکی ۲۹۹

۴ قسمت چهارم: تئوری‌ها و مدل‌های ارائه شده در مکانوشیمی ۳۰۵

۵ قسمت پنجم: ترمودینامیک فعال‌سازی مکانیکی ۳۱۱



قسمت اول: معرفی آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر برای فرآوری نانو مواد

امروزه آلیاژسازی مکانیکی به روشی متداول جهت ساخت گستره وسیعی از نانوذرات تبدیل شده است. از جمله مزایای این روش می‌توان به سهولت فرآیند تولید، همراه با تعداد مراحل عملیاتی کم، عدم استفاده از مواد پایدار کننده و حلال های گرانقیمت، امکان تولید مقدار زیاد محصول و رعایت مسائل زیست محیطی اشاره نمود. این ویژگی ها باعث شده تا آلیاژسازی به عنوان روشی ممتاز مورد توجه قرار گیرد. در این مقاله فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به اختصار معرفی می‌گردد.

۱–مقدمه

تحقیقات و مطالعات علم مواد همواره جهت تولید محصولات با خواص و کارآیی مطلوبتر مواد، در حال انجام است. به همین دلیل است که تقاضای روزافزون، جهت دستیابی به مواد سبک تر، مستحکم تر، سخت تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر؛ منجر به ارائه و طراحی موادی با قابلیت های ویژه شده است. در این بین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، که یکی از روش‌های تولید مواد پیشرفته می‌باشد، توجه تعداد زیادی از محققین را به خود جلب نموده است. آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های فرآوری پودری است که امکان تولید مواد همگن از مخلوط پودری اولیه را فراهم می کند. در سال ۱۹۶۶ جان بنجامین و همکارانش در آزمایشگاه تحقیقاتی پائول دی مریکا در کمپانی بین المللی نیکل INCO این فرآیند را معرفی نمودند. این روش نتیجه تحقیقات طولانی مدتی بود که به منظور تولید سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد استفاده در توربین گازی انجام می‌گرفت.

عملیات آسیابکاری به عنوان فرآیند مقدماتی آلیاژسازی مکانیکی به شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز اطلاق می شود. بیش از چهار دهه است که از آسیای گلوله ای به عنوان روشی استاندارد به منظور کاهش ابعاد ذرات در زمینه‌های کانه‌آرایی و متالورژی پودر استفاده شده است. این در حالی است که امروزه از روش آسیابکاری جهت اهداف مهم‌تری یعنی تهیه مواد با خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب‌تر و در واقع مواد جدید مهندسی استفاده می‌شود. بر همین اساس عبارت آلیاژسازی مکانیکی روز به روز در متالورژی و علم مواد رایج‌تر شده است. به طور کلی آلیاژسازی مکانیکی نوعی فرآیند آسیاکاری است که در آن مخلوط پودری تحت تاثیر برخوردهای پرانرژی بین اجزای آسیا گلوله‌ها و محفظه قرار می‌گیرد.

این فرآیند به طور معمول در اتمسفر خنثی انجام شده و برای تهیه پودرهای فلزی و سرامیکی در حالت جامد استفاده می‌شود. جوش سرد و شکست دو پدیده عمده در آلیاژسازی مکانیکی هستند. فرآیند آلیاژسازی تنها تا زمانی ادامه می یابد که نرخ جوش خوردن با شکست در تعادل باشد. از آنجا که این فرآیند در حالت جامد انجام می‌شود، امکان تولید آلیاژهای جدید از مخلوط مواد اولیه با نقطه ذوب پایین و بالا را فراهم نموده است. هر چند که معمولا مواد اولیه مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی بایستی حداقل دارای یک جزء فلزی نرم به عنوان زمینه و یا عامل پیوند دهنده سایر اجزاء با یکدیگر باشد، اما بسیاری از بررسی‌ها نشان داده است که قابلیت تشکیل محلول جامد از فلزات ترد و همچنین ترکیبات بین فلزی و آلیاژهای غیر بلوری با آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد.

* غلامرضا خیاطی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شهید باهنر کرمان دانشکده فنی گروه مهندسی مواد و متالورژی
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

۲- تاریخچه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

شاید بتوان ادعا نمود که منشاء تاریخی استفاده از عملیات مکانیکی به برخی از اثرات بسیار ساده آن در کشف آتش توسط انسان های ماقبل تاریخ به کمک اصطکاک و تسهیل انحلال نمک به وسیله ساییدن برمی گردد. کری لی در سال‌های ۱۸۸۲ تا ۱۸۸٤ طی مقالاتی که ارائه کرد، نشان داد که میزان تفکیک و تصعید هالیدهای طلا، نقره، پلاتین و جیوه تحت شرایط حرارتی و سایش در هاون متفاوت است. بر اساس نظرات او این تجزیه به سبب افزایش دما نبوده است، زیرا این ترکیبات از پایداری حرارتی بالایی برخوردار هستند. این مطالعه، مکانوشیمی را به عنوان موضوعی متمایز برگزید و نشان داد که گرم شدن موضعی تنها مکانیزم ممکن برای شروع تغییرات شیمیایی به وسیله عملیات مکانیکی نیست. از آن پس اثرات شیمیایی عملیات مکانیکی روی تعداد زیادی از سیستم ها بررسی و عبارت مکانوشیمی توسط استوالد در سال ۱۸۸۷ ارائه شد .

در سال ۱۹۷۱ تعریف دیگری نیز توسط بنجامین به صورت زیر ارائه شد: مکانوشیمی علمی مبتنی بر تسریع و آغاز واکنش ها در گازها، مایعات و جامدات بر اثر انرژی پلاستیکی است. در همین راستا هینایک در سال ۱۹۸٤ نشان داد بسیاری از واکنش ها که از نظر ترمودینامیک تعادلی امکان پذیر نیستند، با تاثیرگذاری انرژی مکانیکی انجام می‌شوند.

هم اکنون نیز تعریف ارائه شده توسط هینایک در سال ۱۹۸٤ به طور گسترده پذیرفته شده است. یعنی مکانوشیمی شاخه ای از شیمی است که با استحاله‌های شیمیایی و فیزیکی شیمیایی مواد، ناشی از اثر انرژی مکانیکی مرتبط است.

هرچندکه آلیاژسازی مکانیکی را می‌توان به عنوان زیرمجموعه‌ای از مکانوشیمی در نظر گرفت، اما در ابتدای معرفی این فرآیند، تغییرات شیمیایی مدنظر نبوده و تنها هدف آسیاکاری پراکنده نمودن ذرات ریز اکسیدی در زمینه نیکل بوده است.

از لحاظ تاریخی نقاط عطف و پیشرفت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

جدول۱- نقاط عطف مهم در پیشرفت و گسترش آلیاژسازی مکانیکی

مرحله	تاریخچه شاخص
گسترش آلیاژهای پایه نیکل ODS	۱۹۶۶
غیربلوری کردن ترکیبات بین فلزی	۱۹۸۱
نامنظم کردن ترکیبات منظم	۱۹۸۲
غیربلوری کردن مخلوط پودری	۱۹۸۳
تهیه مواد نانوبلوری	۱۹۸۷-۱۹۸۸
انجام واکنش‌های جانشینی در حالت جامد	۱۹۸۹
تهیه فازهای شبه‌بلوری	۱۹۸۹

در اوایل دهه ۱۹٦۰، کمپانی بین المللی نیکل فرآیندی را به منظور تولید آلیاژهای آلومینیوم ـ گرافیت به روش تزریق ذرات نیکل پوشش داده شده با گرافیت، به درون حمام مذاب آلومینیوم با دمش گاز آرگون طراحی نمود. به دنبال آن فرآیند اصلاح شده مشابه‌ای به منظور تهیه آلیاژهای پایه نیکل با ذرات اکسید دیرگداز پوشش داده شده با نیکل مورد استفاده قرار گرفت. در این روش هدف از پوشش‌دهی با نیکل نیز افزایش ترشوندگی ذرات اکسیدی با آلیاژ نیکل ـ کروم بود. این موضوع به این دلیل بود که ذرات اکسیدی به طور معمول ترشوندگی مناسبی ندارند. در مطالعات اولیه از ذرات اکسید زیرکونیم پوشش داده شده استفاده شدکه نتیجه مطلوبی حاصل نشد. زیرا بر اساس آنالیز های صورت گرفته مشخص شد که به جای اکسید زیرکونیم پوشش داده شده با نیکل، پودر نیکل پوشش داده شده با اکسید زیرکونیم ایجاد شده است. پس از آنکه تلاش های متعدد صورت گرفته به منظور دست یابی به نتیجه مورد نظر، مفید واقع نشد، از آسیاب کاری استفاده شد. کاربرد اصلی این فرآیند در آن زمان پوشش دهی اکسیدها با فلزات بوده است. این عمل با فرآیندهای معمول شیمیایی به علت واکنش‌پذیری بالای ذرات ممکن نبود. تا اواسط سال ۱۹٦٦ از فرآیند آسیاکاری تنها به منظور پوشش دهی پودرهای فلزی تهیه شده به روش مرسوم متالورژی پودر و افزایش ترشوندگی آنها در تهیه آلیاژها

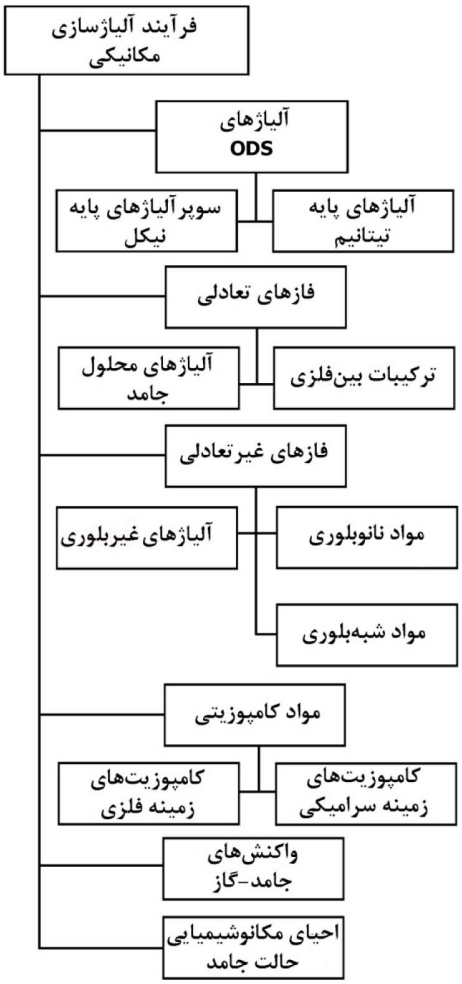
http://edu.nano.ir

استفاده می‌شد. تا اینکه در سال ۱۹۷۰، بنجامین فرآیندی را با استفاده از آسیای گلوله‌ای معرفی نمود که با کمک آن آلیاژهای پراکنده سختی با ذرات اکسیدی ODS= Oxide Dispersion Strengthened برای کاربردهای دما بالا مانند قطعات موتور جت تهیه شدند .این روش منحصر به فرد قابلیت تولید سوپر آلیاژهای پایه نیکل را با پراکندگی یکنواخت از ذرات ریز ThO_2 ، Y_2O_3وAl_2O_3 داشت. شایان ذکر است که این مواد با روش‌های معمول متالورژی پودر قابل تولید نبودند. طی دهه ۱۹۷۰ اغلب تحقیقات در ارتباط با ماهیت و مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی و طراحی تجهیزات ویژه برای انجام فرآیند صورت گرفت. در آن زمان آلیاژسازی مکانیکی به عنوان فرآیندی جهت تهیه برخی از آلیاژهای ODS شناخته می‌شد. به دنبال این موفقیت، کارهای زیادی به منظور تولید آلیاژ نیکل ـ کروم ـ آلومینیوم ـ تیتانیم حاوی ذرات پراکندهThO_2 صورت گرفت. این فرآیند ابتدا در آسیای گلوله ای ارتعاشی انجام شد و در ادامه استفاده از آسیای گلوله‌ای سایشی به عنوان سرآغاز فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهای ODS در مقیاس صنعتی محسوب مرسوم شد. از این فرآیند در ابتدا به عنوان آسیاکاری ـ اختلاط Milling-Mixing یاد می شد، اما پس از آن توسط مک‌کوئین به عنوان آلیاژسازی مکانیکی نام‌گذاری تا به امروز نیز به همین نام شناخته می‌شود.

۳- زمینه‌های کاربردی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

در یک تقسیم‌بندی کلی می‌توان کاربرد آلیاژسازی مکانیکی را به صورت شکل ۱ دسته‌بندی نمود.

همان طور که در این شکل نیز ملاحظه می شود تولید آلیاژهای ODS مهمترین کاربرد این روش محسوب می‌شود. این دسته از آلیاژها شامل آلیاژهای پایه تیتانیم و سوپر آلیاژهای پایه نیکل است .همچنین به سبب مصرف ترکیبات بین‌فلزی در کاربردهای دما بالا، تحقیقات زیادی روی تولید آنها با آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته است. به عنوان مثال تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در سیستم Ni-Al و Ti-Alبه طور بسیار گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است.



شکل ۱– شماتیکی از گستردگی مواد پیشرفته تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی.

از جمله سایر کاربردهای مهم این روش تهیه آلیاژهای جدیدی است که بر اساس دیاگرام تعادلی در یکدیگر انحلال‌ناپذیر بوده و با سایر روش‌ها مانند انجماد سریع قابل تولید نیستند. همچنین با توجه به انجام کامل فرآیند در حالت جامد، محدودیت‌های موجود در دیاگرام‌های فازی در این روش وجود ندارد. البته با توجه به سیستم مورد استفاده، همه آلیاژها با روش آلیاژسازی مکانیکی قابل تهیه نیستند. به عنوان مثال با آسیاکاری Fe و Nd هیچ اتفاقی از نظر آلیاژسازی روی نمی‌دهد. همچنین با آسیاکاری Al و Fe با مقدار کم Fe ترکیب بین‌فلزی جدیدی تشکیل نشده و Fe به طور یکنواخت در زمینه Al توزیع می شود .یعنی برای تهیه ترکیب بین‌فلزی Al-Fe نیاز به عملیات حرارتی پودر پس از آلیاژسازی مکانیکی است.

تهیه مواد با ساختار نانومتری از جمله مهم‌ترین کاربردهای فرآیند آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌شوند.

http://edu.nano.ir

در حال حاضر تحقیقات و مطالعات بسیار زیادی در ارتباط با صنعتی کردن این شاخه از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در جریان است. شاید نتوان این جنبه کاربردی را تحت مجموعه‌ای جداگانه مجزا نمود، زیرا ممکن است هر یک از کاربردهای ذکر شده در بالا در این حیطه قرار گیرند. این مطلب بیانگر گستردگی و اهمیت نانوتکنولوژی در کاربردهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به منظور فرآوری مواد نوین و پیشرفته است. به طور کلی به سبب تغییر شکل پلاستیکی شدید انجام شده روی ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی بلورها به شدت کرنش دار شده و با ادامه آسیاب کاری در نهایت ذرات پودر به دانه های فرعی Sub-Grains با ابعاد نانومتری تبدیل می‌شوند. در مقایسه با پودرهای نانوبلوری تهیه شده با روش های معمول، هرگاه این ذرات پودر به روش های گرم فشرده شوند، ساختار نهایی قطعه حاوی دانه های نانومتری تقریبا عاری از نابجایی ها است. به عبارت دیگر نواحی نانوبلور در پودرهای تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی توسط مرزهای با دانسیته زیاد نابجایی ها جدا شده‌اند و خواص نهایی نانوپودرهای تهیه شده با آلیاژسازی مکانیکی نسبت به نانوپودرهای به دست آمده از روش‌های معمول متفاوت است. زیرا با توجه به اینکه تقریبا ۵۰ درصد اتم ها در مرزدانه ها واقع شده‌اند، تغییرات زیاد خواص مکانیکی و فیزیکی را به دنبال دارد. در این راستا مواد نانوبلوری متعددی نظیر عناصر Fe ، Cr، Nb، W، Co، Zr، Hf، Ru، Al، Cu، Pd، Ni، Rh و Ir همچنین ترکیباتی با ساختار نانومتری مانند CsCl ، NiTi، CuEr، SiRu، AlRu و $MoSi_2$ به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده اند. علاوه بر این تولید نانوپودر در سیستم های دوتایی Al-Fe ، Ag-Fe، Ni-Al، Ti-Mg، Al-Ti، W-Fe و بسیاری از سیستم های دیگر نیز گزارش شده است.

تهیه مواد سخت مانند نیتریدها، کاربیدها، بوریدها و اکسیدها از دیگر زمینه های تحقیقاتی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی است. مثلا بوریدهای تیتانیم TiB_2و TiB، کاربیدهای تیتانیم و SiC از نمونه‌های مورد بررسی در این زمینه هستند. از آنجا که نیتریدهای فلزی و شبه‌فلزی دارای سختی زیاد، پایداری در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی بالایی هستند، از جمله مواد مهم قابل تولید به روش آلیاژسازی مکانیکی محسوب می شوند. به عنوان مثال می توان به TiN، Mg_3N_2، Cu_3N، Si_3N_4، BN، Mo_2N، VN، ZrN و WN اشاره نمود. این مواد به سادگی با آسیاکاری فلز مناسب در اتمسفر نیتروژن یا آمونیاک قابل تولید هستند.

همچنین این روش در زمینه مکانوشیمی برای احیای برخی از اکسیدها به کمک آسیاکاری پودرهای اکسیدی با عامل احیا کننده در دمای اتاق به کار گرفته می‌شود. در حقیقت، این روش به عنوان روشی منحصر به فرد برای انجام واکنشها در حالت جامد بین سطوح تازه ذرات مواد واکنش دهنده در دمای محیط محسوب میگردد، لذا روشی مناسب برای تهیه آلیاژها و ترکیباتی است که دستیابی به آنها از روشهای معمول ذوب و ریخته‌گری غیر ممکن است.

٤- نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر روش آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر جهت فرآوری نانوذرات در حجم زیاد، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تعارف، تاریخچه و کاربردهای فراوان این روش ارائه گردید. قابلیت‌های منحصر به فرد این روش باعث گستردگی زمینه تحقیقاتی فراروی محققان گشته است .

فهرست

منابع

1. Suryanarayana. C, Ivanov. E, Boldyrev. V.V. The science and technology of mechanical alloying, Materials Science and Engineering A, Vol:304–306;pp. 151–158,(2001).

۲- ابوالقاسم عطائی، سعید شیبانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجانی، آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد ، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران.

http://edu.nano.ir

۲

قسمت دوم: مقدمه‌ای بر آسیاب‌های مکانیکی

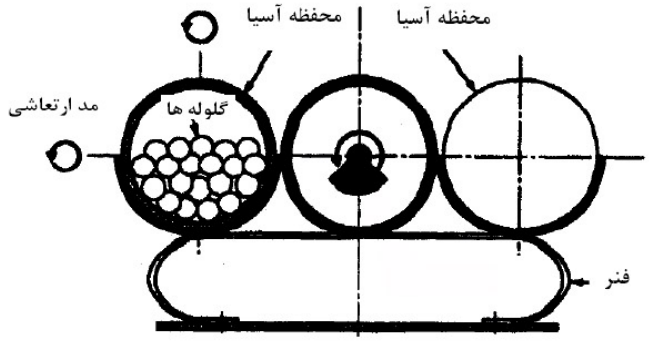
آسیابکاری از روش های قدیمی و متداول برای تهیه پودر است که قابلیت استفاده در عملیات آلیاژسازی مکانیکی را نیز دارد. ابزار مورد استفاده در این روش معمولا آسیاب های گلوله‌ای هستند. به طور کلی انواع مختلفی از آسیاب‌ها وجود دارند، که از لحاظ ظرفیت، بازدهی و تجهیزات اضافی جهت گرم و سرد کردن با یکدیگر تفاوت دارند. در فرایند تولید مواد با استفاده از این روش، خواص و کیفیت کار، ارتباط مستقیمی با تجهیزات و شرایط آسیاب کاری دارد. بنابراین انتخاب نوع آسیاب و آگاهی از ویژگی های مربوط به آن از اولین مراحل یک فرآیند آسیاب‌کاری محسوب می گردد. این موضوع بیانگر اهمیت مطالعه و شناسایی انواع آسیاب های موجود و قابلیت های آنها در فرآوری مواد می باشد. در این مقاله انواع آسیاب‌های مورد استفاده در مراکز تحقیقاتی مورد بررسی قرار می گیرند.

۱– مقدمه

یکی از مهمترین روش های فراوری مواد پودری روش آسیاب کاری می باشد، که کاربردهای فراوانی نیز در صنایع مختلف پیدا کرده است. با استفاده از این دستگاه‌ها می توان علاوه بر آسیابکاری فرآیندهای دیگر نظیر آلیاژسازی مکانیکی را نیز انجام داد. در این مقاله روش های مختلف آسیابکاری و مزایا، محدودیت ها و کاربردهای آن‌ها بررسی خواهد شد.

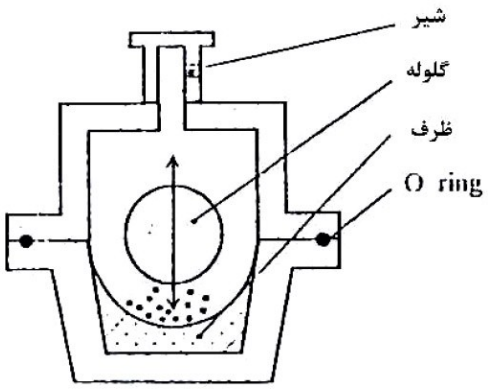
۲– آسیاب گلوله‌ای– ارتعاشی Vibratory Ball Mill

یکی از انواع آسیاب های پرانرژی، آسیاب گلوله‌ای ارتعاشی است. حجم محفظه در این نوع آسیاب بسیار کم ۱۰ میلی‌لیتر بوده و محتویات آن پودر و گلوله در سه جهت عمود بر هم با سرعت بسیار بالا، حدود ۱۲۰۰ دور در دقیقه نوسان می‌کنند .شکل ۱ به صورت شماتیک نحوه کار این نوع آسیا را نشان می‌دهد.



شکل ۱– نحوه کار آسیاب گلوله‌ای ـ ارتعاشی و اجزای آن.

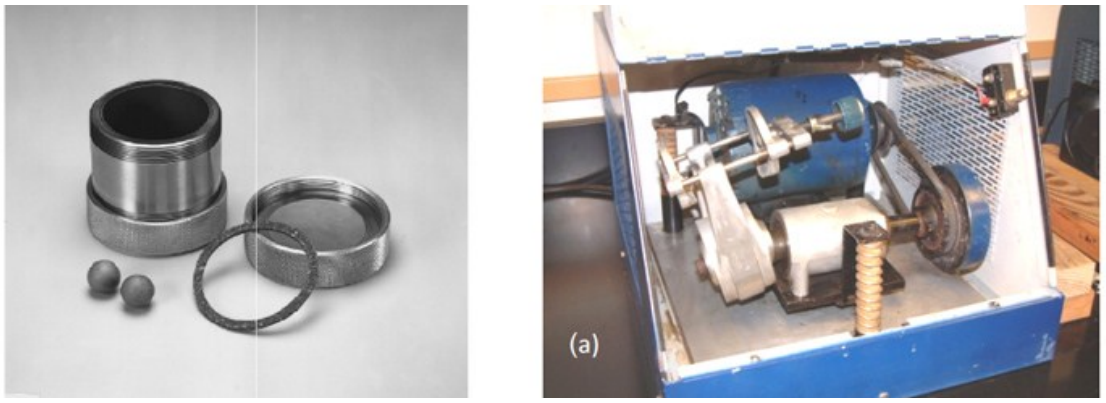
نوع دیگری از آسیاب های گلوله ای– ارتعاشی دارای یک محفظه از جنس فولاد زنگ‌نزن و یک گلوله فولادی سخت شده است. همچنین قسمت تحتانی این محفظه از جنس فولاد سخت شده است شکل۲ . از این نوع آسیاب بیشتر برای آلیاژسازی مکانیکی فلزات فعال مانند عناصر خاکی کمیاب استفاده می شود. جهت جلوگیری از آلودگی ذرات پودر با اتمسفر هوا از خلاء $۱۰^{-۶}$ تور استفاده می‌گردد.



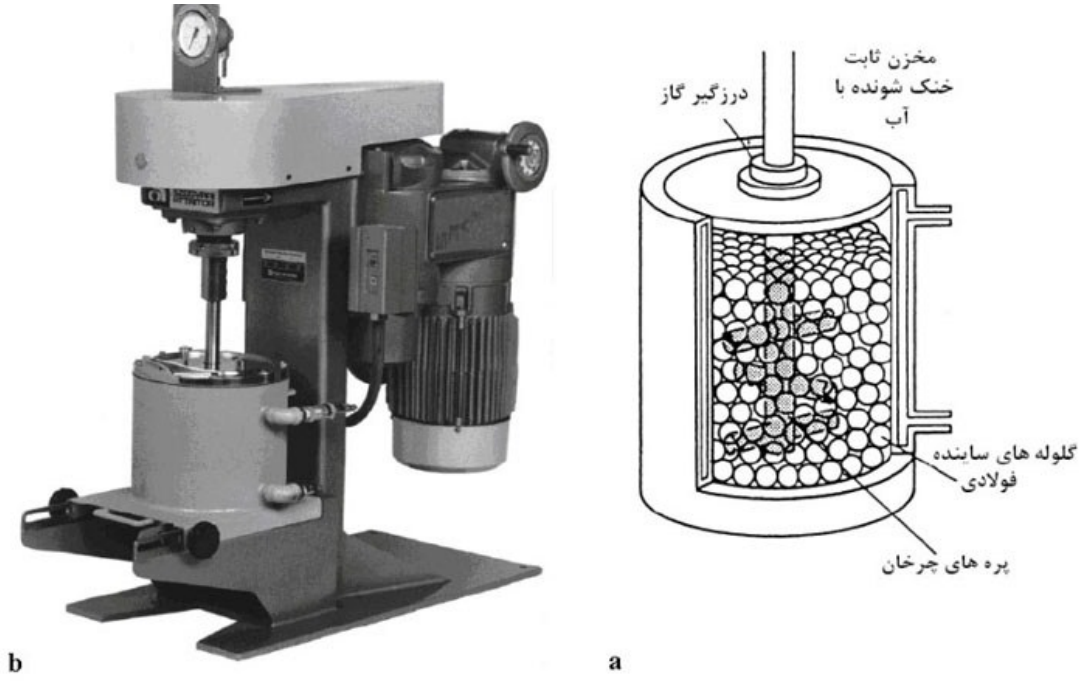
شکل ۲– شماتیک عملکرد آسیاب گلوله‌ای ـ ارتعاشی با یک گلوله.

آسیاب SPEX8000معروف ترین آسیاب گلوله ای– ارتعاشی

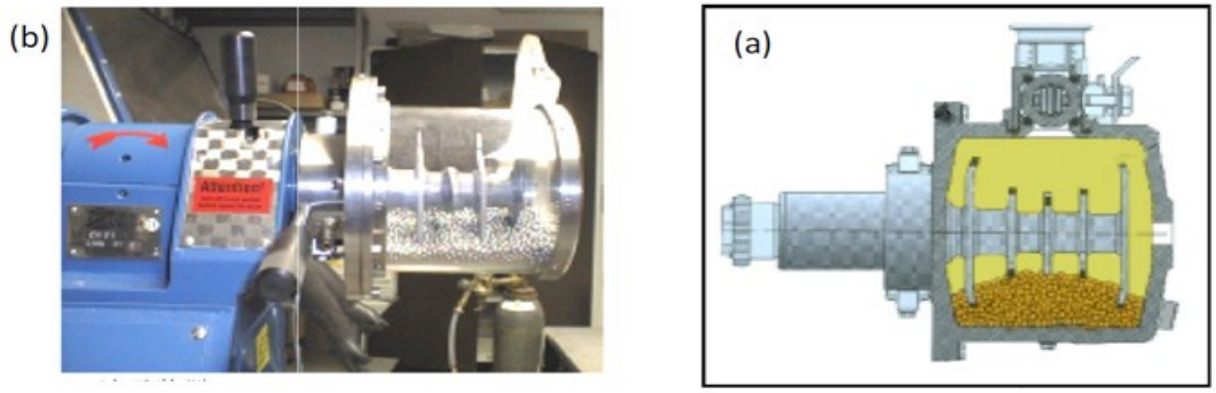
* غلامرضا خیاطی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شهید باهنر کرمان دانشکده فنی گروه مهندسی مواد و متالورژی
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل۳ سمت راست آسیاب نوع SPEX8000 – سمت چپ محفظه کاربید تنگستن به همراه گلوله و واشر جهت آب‌بندی آن.



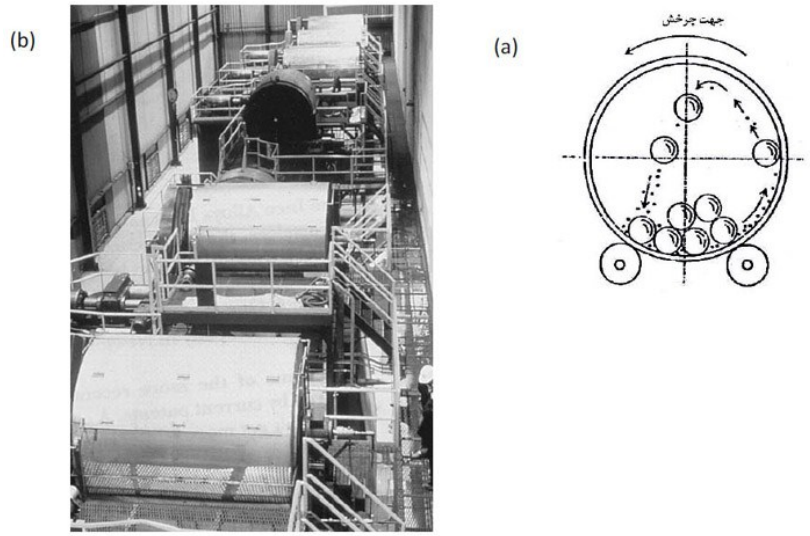
شکل ٤– آسیاب ساینده به همراه بخش‌های مختلف آن a- شماتیک b- نمونه واقعی.



شکل ٥ a- شماتیکی از آسیاب ساینده افقی b- شکل واقعی آسیاب ساینده افقی.

مورد استفاده در تحقیقات آزمایشگاهی است که به طور معمول ظرفیت تا ۲۰ گرم پودر در هر دوره آسیاب‌کاری را دارد. این نوع آسیاب معمولا شامل یک محفظه حاوی نمونه و گلوله است که در یک گیره قرار گرفته و این مجموعه تقریبا ۱۰۰ بار در دقیقه به جلو و عقب حرکت می کند. همزمان با حرکت جلو و عقب این مجموعه، انتهای محفظه نیز دارای حرکت جانبی است. حرکت محفظه سبب برخورد ذرات پودر و گلوله ها شده و در نهایت

http://edu.nano.ir



شکل٦ -a-شماتیک عملکرد آسیاب افقی گلوله‌ای غلتان -b نمونه‌ای از این نوع آسیاب در ابعاد صنعتی.

آسیاب‌کاری و مخلوط شدن صورت می‌گیرد. به علت دامنه حرکتی در حدود ۵ سانتی‌متر و سرعت چرخشی ۱۲۰۰ دور در دقیقه، سرعت خطی گلوله‌ها بالا در حدود ۵ متر بر ثانیه و انرژی ناشی از برخورد گلوله‌ها بسیار زیاد است. بنابراین این نوع آسیاب در گروه آسیاب‌های پر انرژی قرار می‌گیرد.

در طراحی های جدید، به منظور افزایش ظرفیت این نوع آسیاب، به طور هم زمان از دو محفظه جهت آسیاب‌کاری پودر استفاده می‌شود. محفظه مورد استفاده در این آسیاب از جنس فولادهای سخت شده، اکسید آلومینیم، کاربید تنگستن، اکسید زیرکونیم، فولاد ضد زنگ، نیترید سیلیکون، پلاستیک، عقیقAgate و متاکریلات است. در شکل۳ نمونه ای از آسیاب SPEX8000 و تجهیزات مربوط به آن نشان داده شده است.

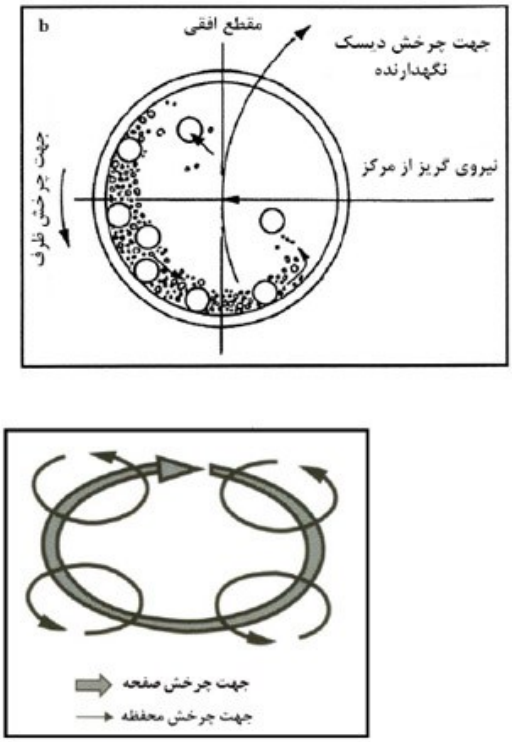
نشان داده شده است که آسیاب‌کاری با آسیاب SPEX8000 به مدت ۲۰ دقیقه معادل با ۲۰ ساعت آسیاب‌کاری در یک آسیاب کم انرژی است. در نتیجه فرآیندی که در آسیاب SPEX8000چند دقیقه به طول می‌انجامد در آسیاب ساینده چند ساعت و در آسیاب صنعتی افقی چندین روز به طول می‌انجامد.

۳- آسیاب‌های ساینده Attritor Ball Mill

آسیاب ساینده در سال ۱۹۲۲ به منظور دست‌یابی به توزیع همگن از گوگرد برای پخت لاستیک طراحی شد. این نوع آسیاب در شکل ٤ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ٤ دیده می‌شود، این آسیاب شامل یک محفظه و همزن است. همزن عمودی که تعدادی پره به آن متصل شده است، دارای حرکت دورانی است. حرکت پره‌ها انرژی لازم را به گلوله‌ها داده و کاهش اندازه ذرات پودر در اثر برخورد بین گلوله‌ها، گلوله و جداره محفظه، محور مرکزی و پره‌ها با گلوله‌ها رخ می‌دهد. سرعت دوران محور مرکزی این آسیاب حدود ۲۵۰ دور بر دقیقه ٤.۲ هرتز است که در برخی موارد سرعت دوران به حدود ۵۰۰ دور در دقیقه نیز می‌رسد .ظرفیت این نوع آسیاب بین ۰.۵ تا ٤۰ کیلوگرم و برای فرآوری محدوده وسیعی از مواد از جمله ترکیبات بین فلزی، سرامیک ها، مواد غیر بلوری و کامپوزیت ها کاربرد دارد. جنس محفظه این نوع آسیاب معمولا از فولاد زنگ نزن یا فولاد زنگ‌زنی است که با آلومینا، کاربید سیلیکون، نیترید سیلیکون، زیرکونیا، لاستیک و پلی اورتان پوشش داده شده است. با استفاده از پمپ خلاء و یا وارد کردن جریان مداوم گاز آرگون مقدار آلودگی ناشی از اکسیژن در این نوع آسیاب ها کاهش می یابد. در ضمن با استفاده از محفظه های دو جداره و گردش آب در پوسته خارجی دمای محفظه نیز قابل کنترل است. حداکثر افزایش دما در این آسیاب‌ها در حدود ۱۰۰ تا

http://edu.nano.ir



شکل ۸ -a-یک نمونه از آسیاب سیاره‌ای مجهز به چهار محفظه -b شماتیک عملکرد و نحوه حرکت اجزای آسیاب.

۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

نوع دیگری از آسیاب‌های ساینده به صورت افقی طراحی شده‌اند. یک نمونه از این نوع آسیاب در شکل ۵ نشان داده شده است. از مزایای این نوع آسیاب می توان به حذف منطقه مرده به دلیل نیروی جاذبه، انرژی بالای برخورد و امکان کنترل محیط آسیاب اشاره نمود.

٤ – آسیاب افقی غلتان Tumbler Horizontal Mill

٤– ١– آسیای افقی گلوله‌ای غلتان Tumbler Horizontal Ball Mill

در این نوع آسیاب از گلوله‌های فولادی و یا کاربید تنگستن به عنوان اجزای ساینده استفاده می شود. ظرفیت این آسیاب‌ها به عوامل مختلفی نظیر نسبت طول به قطر آسیاب، سرعت چرخش آسیاب، اندازه گلوله ها و اندازه ذرات بستگی دارد .علی‌رغم اینکه استفاده از این نوع آسیاب‌های کم انرژی مدت زمان آسیاب کاری را طولانی می کند، اما پودر تهیه شده در این روش از همگنی و یکنواختی بیشتری برخوردار است. علاوه بر این استفاده از این نوع آسیاب نیازمند هزینه کم‌تر، راه اندازی ساده‌تر و هزینه نگهداری کم‌تر می‌باشد.

در این نوع آسیاب پس از قرارگیری پودر و گلوله در یک محفظه استوانه‌ای شکل، محفظه حول محور مرکزی خود دوران می‌کند. معمولا قطر محفظه بیشتر از ۱ متر است. هم زمان با دوران محفظه، گلوله‌ها به ذرات پودر برخورد کرده و آنها را خرد می کنند. با افزایش سرعت دوران نرخ آسیاب کاری هم افزایش می یابد. اما در سرعت های بالا نیروی گریز از مرکز وارده برگلوله ها بر نیروی وزن آنها غلبه کرده و لذا گلوله‌ها به جداره محفظه چسبیده و فرآیند آسیابکاری متوقف می شود. شماتیک عملکرد این آسیا و نمونه صنعتی آن در شکل ٦ نشان داده شده است.

این نوع آسیاب برای آلیاژسازی حجم زیادی از پودر به کار می‌رود. بنابراین برای آسیاب‌کاری در مقیاس آزمایشگاهی مناسب نیست. آسیاب های صنعتی مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی از لحاظ اندازه بسیار بزرگ بوده و در هر نوبت کاری صدها کیلوگرم پودر را آسیاب می کنند شکل ٦ . b-ظرفیت این نوع آسیاب بالا و در حدود۱۲۵۰ کیلوگرم است.

از اصلاحات صورت گرفته روی این نوع آسیاب، استفاده از

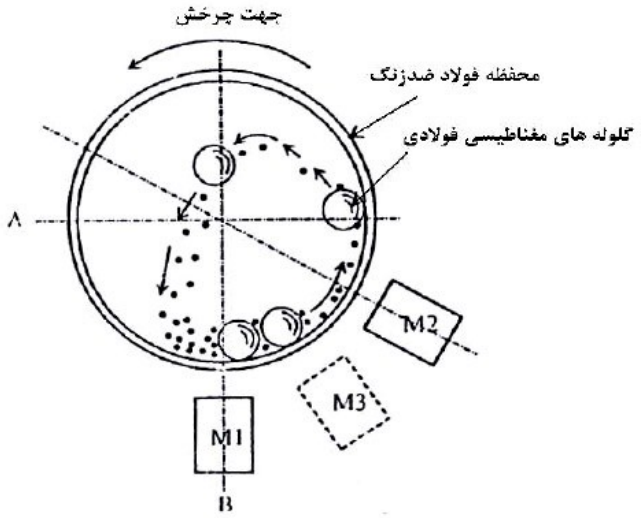
http://edu.nano.ir

جدول ۱ـ خلاصه‌ای از خواص مواد مورد استفاده در تهیه محفظه و گلوله در آسیاب سیاره‌ای.

ماده	رفتار سایشی	سختی	چگالی (gr/cm3)
عقیق($99.9\%SiO_2$)	مقاومت به سایش خوب	۶/۵-۷Mohs	۲/۶۵
*اکسید زیرکونیوم($94\%ZrO_2$)	مقاومت به سایش بسیار خوب	۱۰۰۰HV	۵/۷
کوراندوم زینتر شده(Al_2O_3)	مقاومت به سایش نسبتا خوب	۱۵۰۰HV	۴/۰
نیترید سیلیسیم ($91\%Si_3N_4$)	مقاومت به سایش عالی	۱۵۵۰HV	۳/۱
فولاد سخت شده	مقاومت به سایش خوب	۶۰HRC	۷/۹
فولادهای سخت شده با کروم	مقاومت به سایش خوب	۶۰HRC	۷/۹
فولاد زنگ‌نزن (Cr-Ni)	مقاومت به سایش نسبتا خوب	۳۰HRC	۷/۹
کاربید تنگستن به همراه کبالت($94\%WC+6\%Co$)	مقاومت بسیار خوب	۱۶۲۰HV30	۱۴/۷۵

*لازم به ذکر است محفظه و گلوله از جنس اکسید زیرکونیم در برابر اسیدها به جز اسیدهیدروفلئوریک مقاوم است.

میدان‌های مغناطیسی جهت کنترل حرکت گلوله‌ها می‌باشد . این مورد در شکل ۷ به صورت شماتیک نشان داده شده است. بسته به فاصله آهن رباها و گلوله ها، انرژی ضربه ناشی از برخورد قابل کنترل بوده و برای هر نوع ماده یک انرژی مشخص انتخاب می شود. در این صورت با یک میدان مغناطیسی تنظیم شده جرم موثر گلوله‌ها، تا حدود ۸۰ برابر افزایش می یابد .بر اساس موقعیت آهنرباها، بزرگی میدان مغناطیسی و در نتیجه میزان انرژی منتقل شده به ذرات پودر تغییر می کند. مطابق شکل، انرژی اصطکاکی توسط تغییر شدت میدان آهنربای M1 عوض می شود. در حالی که آهنربای M2 جهت افزایش انرژی جنبشی گلوله‌ها به کار می‌رود. حالت پر انرژی برای آسیاب با انتخاب مکان مناسب این آهنرباها حاصل می‌شود. برای ایجاد حالت کم انرژی موقعیت M3 مناسب است.



شکل ۷– طراحی جدید اعمال شده روی آسیاب افقی و محل قرارگیری آهنرباها در آسیاب افقی.

به دلیل سرعت پایین این نوع آسیاب، گرمای ناچیزی حین آسیاب کاری تولید می شود. این مساله در آلیاژسازی مواد غیربلوری و واکنش های با گرمازایی بالا دارای اهمیت

جدول ۲– تعداد گلوله‌های پیشنهادی به ازای حجم محفظه آسیاب.

حجم ظرف (میلی‌لیتر)	۸۰	۲۵۰	۵۰۰
ابعاد گلوله (میلی‌متر)			
۵	۲۵۰	۱۲۰۰	۲۰۰۰
۱۰	۳۰	۵۰	۱۰۰
۱۵	۱۰	۴۵	۷۰
۲۰	۵	۱۵	۲۵
۳۰	–	۶	۱۰
۴۰	–	–	۴

http://edu.nano.ir

جدول ۳– مقدار بهینه پر کردن محفظه آسیاب‌کاری.

حداکثر ظرفیت (میلی‌لیتر)	حداقل ظرفیت (میلی‌لیتر)	حجم محفظه (میلی‌لیتر)
۲۲۵	۸۰	۵۰۰
۱۲۵	۳۰	۲۵۰
۳۰	۱	۸۰

است. علاوه بر این سرعت پایین اجزا، امکان کنترل فشار از خلاء تا فشار ۵۰۰ KPa و دما از دمای محیط تا ۴۷۳ کلوین را فراهم می‌کند.

۴-۲- آسیابی میله‌ای غلتان Tumbler Rod Mill

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که معمولا پودر تهیه شده با آلیاژسازی مکانیکی به وسیله آهن آلوده می‌شود. در سال ۱۹۹۰ الاسکندرانی همکارانش از آسیابی شامل استوانه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ و ۱۰ میله از همین جنس برای آسیاب‌کاری استفاده کردند. به منظور جلوگیری از گیرکردن میله‌ها به یکدیگر، در استوانه‌ای با طول ۲۵۰ میلی‌متر، از میله‌هایی به طول ۲۰۰ میلی‌متر و قطر ۱۲۰ میلی‌متر استفاده شد .

۵- آسیاب سیاره‌ای Planetary Mill

یکی دیگر از آسیاب‌های مورد استفاده در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، آسیاب سیاره‌ای است که در آن تنها چند صد گرم پودر در یک مرحله آسیاب می شود و برای تحقیقات آزمایشگاهی مناسب است. حجم محفظه این نوع آسیاب بین ۴۵ تا ۵۰۰ میلی‌لیتر است. در شکل ۸ a-نمونه‌ای از این نوع آسیاب نشان داده شده است .این آسیاب شامل یک صفحه دوار به همراه چهار، دو و یا یک محفظه است.

در این آسیاب صفحه دوار در یک جهت چرخیده و محفظه بر اساس مکانیزمی در جهت خلاف حرکت صفحه دوار، حرکت دورانی انجام می دهد. چرخش محفظه و صفحه دوار به دور یک محور، باعث ایجاد نیروی گریز از مرکز می شود که بزرگی این نیرو می تواند تا ۲۰ برابر شتاب جاذبه زمین برسد. شماتیک حرکت گلوله‌ها و ذرات پودر در اثر اعمال این نیروی گریز از مرکز در شکل ۸ b-نشان داده شده است .بر اساس این شکل گلوله و پودر به صورت متناوب روی دیواره داخلی غلتیده و ساییده می‌شوند. سپس با سرعت زیادی حدود 250 rpm از جداره محفظه جدا و مجددا به جداره روبرویی برخورد می کنند. در این حالت ذرات پودر تحت انرژی ضربه بالا به صورت مداوم جوش خورده و می‌شکنند.

مزیت این نوع آسیابی گلوله‌ای تنها انرژی ضربه بالا نیست، بلکه فرکانس بالای ضربه است که می تواند زمان فرآیند آلیاژسازی مکانیکی را کاهش دهد. باید توجه داشت که ضربات با فرکانس بالا می‌تواند باعث افزایش دمای محفظه تا دمای ۳۹۳ درجه کلوین طی مدت زمان ۳۰ تا ۶۰ دقیقه شود. لازم به ذکر است که در بعضی موارد دمای بالا جهت انجام واکنش ضروری است. در آسیای سیاره ای سرعت خطی گلوله ها بیشتر از آسیابهای SPEX8000است، اما به علت بالاتر بودن فرکانس برخورد در آسیابی SPEX8000، آسیابی سیاره‌ای انرژی کم‌تری تولید می‌کند. همچنین انرژی ضربه گلوله‌های آسیاب با تغییر سرعت گردش صفحه دوار، تغییر می‌کند .

از مواد مختلفی برای تهیه محفظه آسیاب استفاده می‌شود که معمول ترین آنها فولاد کروم سخت شده، فولاد زنگ نزن، کاربید تنگستن و محفظه‌های سرامیکی از جنس کوراندوم، نیترید سیلیسیم و اکسید زیرکونیوم هستند. در آلیاژسازی مکانیکی با انرژی بالا محفظه های فولادی مناسب هستند، زیرا محفظه های سرامیکی به علت تردی باعث آلودگی ناشی از ایجاد تراشه های ریز یا ذرات شکسته شده با

http://edu.nano.ir

گلوله ها می شوند. به طور کلی در آلیاژسازی مکانیکی محفظه و گلوله‌ها از یک جنس انتخاب می‌شوند. در جدول ۱ خواص سایشی، سختی و چگالی مواد انتخاب شده برای محفظه و گلوله به طور خلاصه آمده است.

به علت آنکه انتخاب بهینه تعداد گلوله‌های قابل استفاده بر اساس حجم محفظه صورت می گیرد، در جدول ۲ تعداد گلوله‌های پیشنهادی نسبت به حجم ظرف آورده شده است. مقادیری که در جدول ۲ به آنها اشاره شده است در واقع حداقل مقادیر هستند و بسته به خواص ماده تحت آسیاکاری امکان افزایش این مقادیر وجود دارد.

معمولا جنس گلوله و محفظه به صورت یکسان انتخاب می شود. برای افزایش انرژی ضربه بدون افزایش سرعت چرخش و کاهش مدت زمان آسیاکاری، استفاده از گلوله‌های بزرگ‌تر و یا با چگالی بالاتر پیشنهاد شده است. در این بین مواد اکسیدی کم‌ترین چگالی و کاربید تنگستن بیش ترین چگالی را دارند. از این رو، به ازای سرعت چرخش و اندازه گلوله یکسان، گلوله‌های اکسیدی کم‌ترین انرژی برخورد را تولید می کنند. به عنوان مثال می توان از گلوله کاربید تنگستن در محفظه فولادی و یا گلوله اکسید زیرکونیم در محفظه نیترید سیلیسیم استفاده نمود. علاوه بر این میزان پر کردن محفظه نیز از جمله عوامل موثر بر راندمان آسیاکاری است. مقادیر توصیه شده بر اساس ظرفیت محفظه در جدول ۳ ارائه شده است.

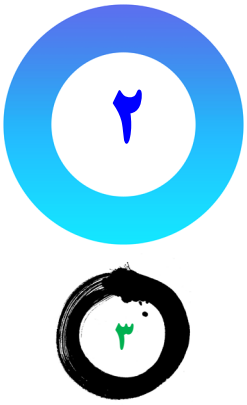
٦-نتیجه گیری

در مقاله حاضر آسیاب های مورد استفاده در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و آسیابکاری پرداخته شد.این آسیاب‌ها شامل آسیاب گلوله ای- ارتعاشی، آسیاب ساینده، آسیاب افقی غلتانو آسیاب سیاره‌ای می باشند. با توجه به مطالب عنوان شده این نوع آلیاژها به دو دسته کلی آسیاب پرانرژی و کم انرژی تقسیم می شوند و بسته به نوع ماده، میزان ماده و حساسیت کار می‌توان از آنها استفاده نمود.

فهرست

منابع

۲- ابوالقاسم عطائی، سعید شیبانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجانی، آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد ، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران.



قسمت سوم : مشکلات و چالش‌های موجود در آلیاژسازی مکانیکی

آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یک روش موثر در تولید مواد نانویی، دارای معایب و مشکلاتی نیز می‌باشد. این مشکلات در سه گروه کلی آلودگی پودر، محدودیت های علمی و محدودیت های کاربردی خلاصه می شوند. در این بین آلودگی پودرها از اهمیت بیشتری برخوردار است. در این مقاله به بررسی انواع آلودگی‌هایی که در این سیستم‌ها پدید می‌آیند، پرداخته خواهد شد .

۱- مقدمه

آلیاژسازی مکانیکی روشی مناسب به منظور تهیه پودرهای مختلف و به ویژه نانوپودرها محسوب می شود. مهم ترین مزیت این روش قابلیت تولید پودر در مقیاس صنعتی است. اما علی‌رغم مزایا و کاربردهای آن، این روش با مشکلاتی نیز همراه است. این مشکلات در سه مورد کلی آلودگی پودر، محدودیت های علمی و محدودیت های کاربردی خلاصه می شوند. در این بین آلودگی پودر به عنوان جدی ترین مشکل مطرح است. زیرا به علت تاثیرگذاری آلودگی بر خواص محصول پودری، فرآیندهای بعدی و حتی مشخصات محصول نهایی تحت تاثیر قرار می گیرند .در حقیقت مساله آلودگی پودر حین آلیاژسازی مکانیکی باعث شده تا تولید برخی از پودرها با این روش ممکن نباشد. از آنجا که ممکن است به سبب این آلودگی‌ها خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی محصول پودری تهیه شده تحت تاثیر قرار گیرد، ارائه راهکارهایی جهت کاهش این پدیده از اهمیت خاصی برخوردار است.

یکی از مسایل مهم در فرآیند تهیه پودر به روش آلیاژسازی مکانیکی، نوع و مقدار ناخالصی‌هایی است که وارد پودر شده و آن را آلوده می کنند. از یک طرف اندازه ریز ذرات پودر و بنابراین سطح زیاد آنها و از طرف دیگر تشکیل مداوم سطوح تازه حین آسیاکاری در کنار ناخالصی وارد شده منجر به آلودگی پودر می‌شوند. در مجموع منابع ورود آلودگی شامل ناخالصی موجود در ترکیب پودر اولیه، اجزای در معرض سایش آسیاب جداره داخلی محفظه و گلوله ها ، اتمسفر آسیاکاری و عوامل کنترل‌کننده فرآیند هستند.

معمولا آلودگی ناشی از مواد اولیه به صورت عنصر جانشینی و یا بین‌نشینی است، این در حالی است که آلودگی وارد شده از آسیاب اساسا عنصر بین‌نشینی و آلودگی حاصل از اتمسفر آسیاب‌کاری عمدتا به صورت عنصر جانشینی است. این در حالی است که کربنی که از سایش اجزای فولادی وارد شده به صورت ناخالصی بین‌نشینی است. در نهایت ناخالصی‌های وارد شده از عوامل کنترل‌کننده فرآیند نیز منجر به آلودگی از نوع بین نشینی می شود. حضور ناخالصی هایی از نوع بین نشینی مانند کربن، اکسیژن و نیتروژن برای فلزات فعالی مانند تیتانیم و زیرکونیم مضر است. مثلا مقادیر قابل توجهی نیتروژن و اکسیژن مقدار نیتروژن بیشتر از اکسیژن است که حین آسیاب آلیاژهای تیتانیم و زیرکونیم وارد سیستم می شود، منجر به تغییر ترکیب آلیاژ می گردد. به طور کلی حداکثر مقدار ناخالصی مجاز بر اساس میکروساختار و خواص مکانیکی قابل قبول تعیین می‌شود. البته بایستی خاطر نشان شود که شستشوی نامناسب محفظه ای که قبلا برای آسیاب‌کاری پودر به کار برده شده است، باعث می شود تا حین آسیاب‌کاری پودر جدید، آلودگی ناشی از پودر اولیه حاصل گردد.

غلامرضا خیاطی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شهید باهنر کرمان دانشکده فنی گروه مهندسی مواد و متالورژی
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

۲- آلودگی ناشی از اجزای سایینده آسیاب

عناصر آهن و کروم از جمله آلودگی‌های رایج در پودر تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی هستند که از محفظه و گلوله ها به سیستم وارد می شوند. این موضوع بدین دلیل است که این عناصر در ترکیب شیمیایی اغلب این اجزا حضور دارند. در آلیاژسازی مکانیکی برخورد گلوله ها به ذرات پودر، دیواره محفظه و با یکدیگر، از یک طرف باعث جوش خوردن ذرات پودر به همدیگر شده و از طرف دیگر جوش خوردن ذرات با گلوله‌ها و جداره را نیز در پی دارد. طی مراحل بعدی در اثر برخوردهای با انرژی بالا و فرسایش، ذرات جوش خورده از روی سطح گلوله و دیواره شکسته و جدا می شوند. تکرار این عمل با انتقال اتم های جزء آلوده‌کننده از اجزای آسیاب به ذرات پودر همراه است. به عنوان مثال بررسی پارامتر شبکه پودر آلیاژی Ni-Al طی آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد که پس از تشکیل ترکیب Ni_3Alتغییرات مداوم پارامتر شبکه هم‌زمان با طولانی شدن فرآیند، ناشی از آلودگی وارد شده از اجزای آسیا بوده و پس از ۱۲۰۰دقیقه آسیاکاری این مساله حادتر می شود. آنالیز EDX ذرات پودر نشان می دهد که آلودگی ها عمدتا عناصر Fe و Cr بوده که از اجزای آسیا وارد سیستم شده‌اند. معمولا در اغلب پودرهای آسیا شده با محیط سایینده فولادی ۱ تا ٤ درصد وزنی Fe دیده شده است. حتی در جای دیگر گزارش شده که بیش از ۲۰ درصد اتمی Fe در مخلوط W-C آسیا شده به مدت ۳۱۰ ساعت و ۳۳ درصد اتمی Fe در W خالص آسیا شده به مدت ۵۰ ساعت در آسیای SPEX8000 وارد شده است. به نظر می رسد که آلودگی ناشی از این منبع به خصوص در برخوردهای با شدت زیاد و زمان های طولانی آسیاکاری اجتناب ناپذیر است. روش هایی که معمولا برای کاهش این مساله به کار می‌روند عبارتند از:

۱. از گلوله و محفظه با سختی بالاتر استفاده شود. مثلا علت وجود مقادیر زیاد آهن در پودر حاوی تنگستن، نرم‌تر بودن محفظه و گلوله های فولادی نسبت به تنگستن می باشد. به عنوان راه‌حل، استفاده از گلوله و محفظه با جنس کاربید تنگستن و یا کوراندوم پیشنهاد شده است. البته از آنجا که اجزای سرامیکی عموما رفتار ضعیفی در برابر ضربه از خود نشان می دهند، کاربرد آنها بایستی با شدت آسیاکاری کم‌تر همراه باشد.

۲.گلوله و محفظه از ترکیب شیمیایی مشابه با مخلوط پودری مورد بررسی انتخاب شوند. مثلا پیشنهاد شده که برای آسیاکاری مس و آلیاژهای آن از محفظه و گلوله های مسی استفاده گردد. علی رغم اینکه در این حالت آلودگی وجود ندارد، اما به هر حال احتمال سایش وجود دارد. بنابراین ترکیب شیمیایی پودر نهایی با پودر اولیه متفاوت خواهد بود. اما از یک طرف عدم دسترسی به محفظه و گلوله هایی با جنس خاص و از طرف دیگر گستردگی روز افزون مواد مانند فلزات، آلیاژها، سرامیک ها، پلیمرها و کامپوزیت ها این مساله را جدی تر نموده است. زیرا تهیه گلوله و محفظه از جنس های مختلف امری غیر ممکن است.

۳. فراهم نمودن شرایطی که امکان جوش خوردن پودر با گلوله ها و جداره بیشتر شود، زیرا در این صورت اجزا با مخلوط پودری پوشش داده می شوند. بدین منظور در صورت عدم دسترسی به محفظه از جنس مشابه پودری که آسیا می‌شود، ایجاد پوششی نازک روی سطح داخلی محفظه و روی گلوله ها نیز به کاهش مساله آلودگی کمک می کند. به عنوان نمونه دیده شده است که آهن ورودی به آلیاژ Ta-Al با افزایش هر مرحله از آسیاکاری کاهش می یابد. روش پیشنهادی در عمل به این صورت است که در مرحله اول پودر مورد نظر را آسیا نموده تا دیواره داخلی محفظه و گلوله ها پوشش داده شوند. سپس پودر بدست آمده را دور ریخته و آسیاکاری از ابتدا شروع شود. با تکرار این عمل آلودگی ناشی از محفظه و گلوله ها به حداقل می رسد. به طور کلی افزایش نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت

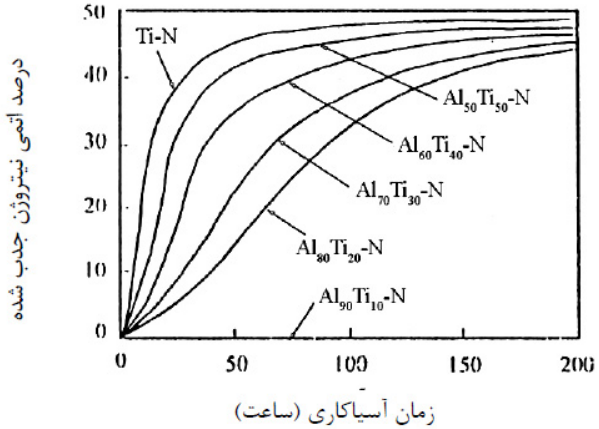
http://edu.nano.ir

آسیاکاری که معادل با افزایش انرژی آسیا است، باعث افزایش مقدار ناخالصی‌های ناشی از اجزای ساینده می‌شود. افزایش نسبت وزنی گلوله به پودر بایستی تا حدی در نظر گرفته شود که آلودگی به حداقل مقدار برسد.

۳-آلودگی ناشی از اتمسفر آسیاکاری

آلودگی ناشی از اتمسفر آسیاکاری نیز امری جدی بوده و در برخی موارد عامل اصلی آلودگی است. هرچند به طور معمول از اتمسفر گازهای خنثی مانند آرگون، نیتروژن و هلیوم برای جلوگیری از اکسیداسیون استفاده می شود، اما امکان واکنش خود آنها با مخلوط پودری وجود دارد. به عنوان مثال مقادیر زیادی از اکسیژن حدود ٤٤.٨ درصد اتمی پس از آسیاکاری پودر Al-6Ti به مدت ۱۳۰۰ ساعت در آسیای کم انرژی گزارش شده است .

به طور کلی بایستی از کاربرد اتمسفر نیتروژن در آسیاب‌کاری پودرهای با میل زیاد به تشکیل نیترید، اجتناب نمود. به عنوان مثال آسیاکاری مخلوط Ti و Al تحت اتمسفر نیتروژن باعث جذب نیتروژن توسط مخلوط پودری شده است. در این مورد دیده شده که پس از رسیدن مقدار نیتروژن به حدود ۵۰ درصد اتمی یک حالت اشباع پدید می‌آید. اما از طرف دیگر با افزایش Al در ترکیب به بیش از ۵۰ درصد اتمی، جذب نیتروژن به شدت کاهش می یابد. این مطلب در شکل ۱ نشان داده شده است .



شکل ۱– میزان جذب نیتروژن در مخلوط Ti-Al بر حسب زمان آسیاب‌کاری.

علاوه بر این اگر محفظه به طور کامل آب‌بندی نشده باشد، اتمسفر اطراف محفظه که معمولا هوا است عمدتا حاوی نیتروژن و اکسیژن ، درون محفظه نفوذ کرده و آلودگی پودر را سبب می شود. از موارد معمول در این بخش تشکیل فاز هایی با ساختار مکعبی در آلیاژهای تیتانیم پس از زمان های طولانی آسیاکاری ناشی از تشکیل نیترید تیتانیم است. در این گونه موارد حتی شستشوی با گاز آرگون نیز قادر به حذف اکسیژن و نیتروژن سطوح درونی نیست. عدم آب‌بندی مناسب و در نتیجه تشکیل و افزایش ناخالصی‌ها، منجر به کاهش فشار درون محفظه می‌شود و به دنبال آن نفوذ مداوم اتمسفر بیرون به داخل محفظه صورت می‌گیرد. بنابراین اگر در عمل به سبب خلاء درونی ایجاد شده باز نمودن درب محفظه مشکل باشد، نتیجه منطقی آن است که آلودگی پودر به حداقل رسیده است. آب‌بندی با واشر از جنس تفلون روشی مفید برای ممانعت از نفوذ هوا به داخل محفظه است. از جمله راه‌کارهای دیگر برای کاهش آلودگی اکسیژن، مجهز نمودن آسیاب سایشی به سیستم خلاء مداوم با استفاده از یک پمپ خلاء و ورود مداوم گاز آرگون به سیستم است.

یکی از روش های کاهش آلودگی ناشی از اتمسفر محیط اطراف، پر کردن، خالی کردن و نمونه‌برداری از آسیاب در محفظه هایی با اتمسفر کنترل شده است. در شکل ۲ تصویری از یک نوع محفظه مجهز به دستکش Glove Box دیده می‌شود. قبل از نمونه‌برداری از پودر محفظه چندین مرتبه خلاء و سپس با گاز آرگون پر شده تا از عدم ورود هوا اطمینان حاصل شود.

٤- آلودگی ناشی از عوامل کنترل‌کننده فرآیند

ممکن است آلودگی ناشی از عوامل کنترل کننده فرآیند شایع تر از همه موارد باشد .از آنجا که اغلب این عوامل ترکیبات آلی با نقطه ذوب و جوش پایین هستند، به سبب گرمای ایجاد شده حین آسیاب کاری تجزیه می شوند. از طرف دیگر شکست و جوش سرد پی درپی نیز باعث

http://edu.nano.ir

شکل۲– تصویری از یک نمونه محفظه مجهز به دستکش به منظور کاهش آلودگی ناشی از هوای اطراف.

جدول ۱– مقادیر هیدروژن، اکسیژن و کربن حاصل از تجزیه عوامل مختلف کنترل‌کننده فرآیند به ازای هر گرم

نام ترکیب	فرمول شیمیایی	H_2 (%)	O_2 (%)	C (%)
اسید استئاریک	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	۱۳	۱۱	۷۶
هپتان	$CH_3(CH_2)_5CH3$	۱۶	۰	۸۴
استات اتیل	$CH_3CO_2C_2H_5$	۹	۳۶	۵۵
بیدی‌استئارامید اتیلن	$C2H_{2-2}(C_{18}H_{36}ON)$	۱۳	۵	۷۷
دودکان	$CH_3(CH2)_{10}CH_3$	۱۵	۰	۸۵
هگزان	C_6H_{14}	۱۶	۰	۸۴
الکل متیلیک(متانول)	CH_3OH	۱۳	۵۰	۳۷
الکل اتیلیک(اتانول)	C_2H_5OH	۱۳	۳۵	۵۲

تشکیل ذرات پودر بسیار ریز می شود. به سبب سطح به حجم بالا در این وضعیت، انرژی سطحی ذرات پودر با سپری شدن زمان آسیاب کاری افزایش می یابد. سطوح جدید ایجاد شده به دنبال فرآیند شکست نفوذ را ترغیب می کنند. البته در مقایسه با کربن و اکسیژن نرخ نفوذ هیدروژن بسیار بالاتر است. در جدول ۱ مقدار هیدروژن، اکسیژن و کربن پس از تجزیه عوامل مختلف کنترل کننده فرآیند آمده است. محصولات ناشی از تجزیه شامل کربن، اکسیژن و هیدروژن بوده که با اتم های فلزی تشکیل کاربیدها، اکسیدها، نیتریدها و سایر ترکیبات را می دهند. برای مثال تشکیل ترکیب های هیدریدی در آلیاژسازی مکانیکی Al-Zn بیانگر تجزیه این عوامل است. از طرفی آلودگی‌هایی مانندFe_3O_4 و Fe_3Cحین آسیاکاری پودر-Cu Feبه همراه اتانول به عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند، دلیلی بر تجزیه این عوامل حین آسیاکاری است. بر اساس تحقیقات صورت گرفته در ارتباط با تاثیر چندین عامل کنترل کننده فرآیند بر مقدار آهن و سایر آلودگی های بین نشینی در پودرTi-48Al-2W ، ملاحظه شده است که انتخاب عامل مناسب حتی سبب کاهش آلودگی نیز می‌شود. مثلا انتخاب اتانول در این مورد باعث کاهش آلودگی شده است. زیرا از جوش خوردن ذرات با جداره و گلوله ها می‌کاهد.

علاوه براین کربن حاصل از تجزیه عوامل کنترل کننده فرآیند نیز در پودر باقی مانده و امکان تشکیل برخی از کاربیدها وجود دارد. در پایان لازم به ذکر است که در صورت امکان عدم استفاده از عوامل کنترل کننده مناسب‌تر است.

از جنبه تاثیر نوع آسیا بر میزان آلودگی تاکنون مطالعه اصولی صورت نگرفته است .اما از آنجا که عامل اصلی در ورود آلودگی ناشی از اجزای آسیاب همان برخوردهای صورت گرفته است، بنابراین نوع آسیاب بر مقدار آلودگی تاثیر دارد .بر اساس بررسی انجام گرفته به منظور تولید

http://edu.nano.ir

پودر غیربلوری$Al_{30}Ta_{70}$ با استفاده از دو نوع آسیاب میله‌ای و گلوله ای، در نهایت مشخص شده است که آلودگی آهن ورودی به سیستم در آسیاب میله ای کم تر از آسیاب گلوله ای بوده است. علت نیز به برخورد میله ها تنها به صورت طولی در آسیاب میله‌ای بر می گردد. همچنین تاثیر تکرار فرآیند نیز نشان داده شده است. به طوری که در ابتدای مرحله جداره داخلی محفظه توسط آسیاب کاری پوشش داده شده است. اما پس از مرحله اول از محفظه‌ای استفاده می شود که در حقیقت پوشش داده شده است. بنابراین کاهش شدیدی در مقدار آلودگی آهن از مرحله اول به سوم دیده می‌شود .

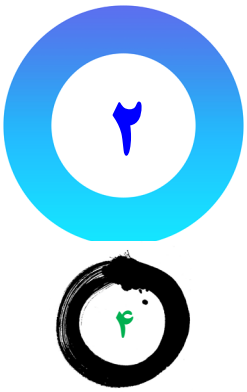
۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله به بررسی آلودگی هایی فرآیند آسیاب کاری پرداخته شد. ملاحظه می شود که شرایط فرآیند مانند نوع آسیاب، شدت آسیاب کاری، ترکیب پودر، جنس اجزای ساینده و محفظه، اتمسفر آسیاب‌کاری، عوامل کنترل کننده فرآیند، نسبت وزنی گلوله به پودر وکنترل آب‌بندی میزان آلودگی را تحت تاثیر قرار می‌دهند .

فهرست

منابع

۲- ابوالقاسم عطائی، سعید شیبانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجانی، آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد ، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران.



قسمت چهارم: تئوری‌ها و مدل‌های ارائه شده در مکانوشیمی

علیرغم اینکه سنتز مکانوشیمیایی به عنوان یک تکنیک بسیار کارآمد برای فرآوری نانومواد به حساب می آید، محدودیت‌های تئوریکی در توجیح اصول انجام آن به چشم می‌خورد. از جمله مهمترین معضلات موجود، ابهام موجود در مکانیزم انجام واکنش و ارزیابی فعال‌سازی مکانیکی به همراه مشخصه‌یابی مناسب انجام واکنش است. در این مقاله ابتدا به بررسی مدل های ارائه شده به منظور تفسیر استحاله های موجود در سنتز مکانوشیمیایی پرداخته شده است. و سپس سعی شده است تا توضیح مناسبی برای انجام استحاله‌های شیمیایی آن هم در دمای پایین با استفاده از مدل‌های موجود ارائه گردد .

۱- مقدمه

قبل از پرداختن به تحلیل ترمودینامیک فرآیند سنتز حالت جامد به بررسی تئوری ها و مدل های ارائه شده در مکانوشیمی پرداخته شد است. این بررسی شامل تئوری نقاط داغ Hot Spot، مدل ماگما-پلاسما Magma-Plasma Model، تئوری فونون و نابجایی Dislocation and Phonon Theory، مدل سینتیک Kinetic Model مدل ضربه ای Impulse Model، تئوری بالانس انرژی Theory of the Energy Balance، مدل کروی Spherical Model می باشد که در ادامه به به آن پرداخته شده است.

۲- تئوری نقاط داغ

نخستین تلاش جهت تفسیر دلیل شروع واکنش های شیمیایی حین آسیاکاری توسط بودن Bowden، تابور و یوفی در سال ۱۹۵٤ صورت گرفت. آنها دریافتند که سایش مواد و اجزاء آسیاکاری با همدیگر باعث ایجاد دمای معادل ۱۰۰۰ درجه کلوین روی سطح معادل یک میکرومتر مربع در بازه زمانی معادل 10^{-4} تا 10^{-3} ثانیه خواهد شد [۱].

چنین فرآیندهایی عامل اصلی شروع واکنش‌هایی در حین آسیاب‌کاری می‌شود. وجود چنین دماهایی در نوک ترک در حین رشد آن، بواسطه خرد شدن سریع ناشی از ضربه نیز تایید شده است. در سال های بعد این تئوری برای سایر فرآیندها نیز توسعه یافت. از آن جمله می توان به اکسیداسیون فلزات اشاره نمود. البته ذکر این نکته ضروری است که بحث و جدل در مورد امکان ایجاد چنین دماهایی در سطح تماس و یا نوک ترک همچنان ادامه دارد. در جدول ۱ دمای نوک ترک برای برخی مواد گزارش شده است [۱-۲]

بررسی های صورت گرفته در همین زمینه حاکی از تشکیل فاز گازی حین اشاعه ترک در بلور های غیرآلی مانند کلسیت Calcite، منیزیت Magnesite، سروسیت Cerussite و سرب می باشد[۲]. این مشاهدات وجود چنین دماهای بالایی را تایید می‌کند. البته در این میان مواردی هم گزارش شده است که چنین رفتاری از خود نشان نداده‌اند. با این وجود در مواد ترد، نرخ رشد ترک می تواند به سرعت صوت برسد، که تحت این شرایط زمان برانگیختگی باند شیمیایی می تواند معادل 10^{-13} ثانیه بوده و بنابراین با توجه

جدول ۱- دمای نوک ترک حین اشاعه برای برخی مواد [۲]

ماده	شیشه	کوارتز	شکر
دما (K)	۳۲۰۰	۴۷۰۰	۲۵۰۰

* غلامرضا خیاطی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شهید باهنر کرمان دانشکده فنی گروه مهندسی مواد و متالورژی
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

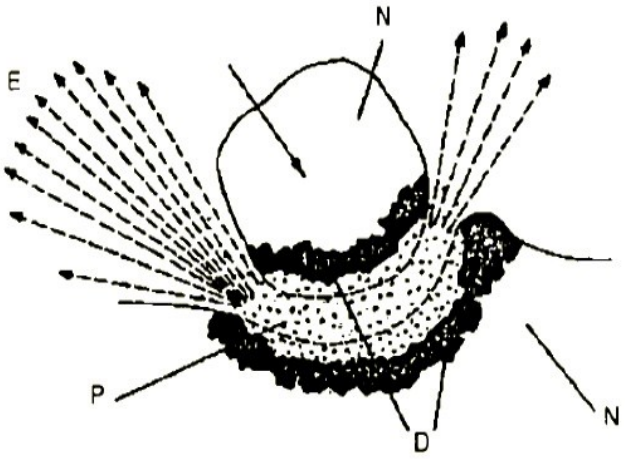
جدول ۲– فرآیندهای ناشی از فعال‌سازی مکانیکی [۱،٤]

فرآیند برانگیختگی	زمان رهاسازی حالت برانگیختگی(ثانیه)
ضربه	$>10^{-6}$ s
تریبوپلاسما	$<10^{-7}$ s
تخلیه الکتریکی گازها	$\approx10^{-7}$ s
نقاط داغ	10^{-3}-10^{-4} s
شارژ الکتروستاتیک	10^{2}-10^{5} s
انتشار اگزوالکترون ها	10^{-6}-10^{5} s
تریبولومینسانس	10^{-7}-10^{3} s
عیوب شبکه ای	10^{-7}-10^{6} s
تحرک نابجایی ها	10^{5} cms^{-1}
ارتعاشات شبکه ای	10^{-9}-10^{-10} s
شکست	$10^{-10^{3}}$ cms^{-1}
سطوح تازه	در فشار ۴-۱۰×۱/۳پاسکال، ۱۰۲-۱ s
زمان پایداری حالت های شبه پایدار بر انگیخته شده	در فشار ۱۰۵ پاسکال، ۶-۱۰> s

به کوتاه بودن زمان ماندگاری در این بازه، استفاده از لفظ دما در چنین بازه‌ای کاملا نمادین می‌باشد. در صورتی که واکنش با رشد ترک شروع شده باشد، مکانیزم‌های متفاوتی خواهد داشت[۲].

۳- مدل ماگما–پلاسما

در دهه ٦۰، تیسن اولین مدل مکانیکی–شیمیایی را تحت عنوان مدل ماگما–پلاسما ارائه نمود. او برای توجیه آنچه که در فرآیندهای مکانیکی–شیمیایی روی می دهد، ۳ تا ۵ درصد انرژی اعمالی تلف شده به طرق دیگر، غیر از گرما، را مورد بررسی قرار داد. در شکل ۱ شماتیک لحظه برخورد نشان داده شده است [٤]



شکل ۱– مدل ماگما–پلاسمابرایلحظهبرخورد [٤]

مناطق سفید رنگ مشخص شده با N همان ساختار معمول دو ذره، دو منطقه مشکی رنگ مشخص شده با D ساختار فشرده شده تحت برخورد و فلش های خط چین نشان داده شده با E بیانگر انتشارات ساطع شده هستند.

اما مهمترین قسمت این مدل منطقه نقطه چینی است که با P مشخص شده است. این منطقه همان منطقه پلاسما است که برای اولین بار توسط تیسن مطرح شد. براساس این مدل در نقطه تماس ذراتی که به یکدیگر برخورد می کنند، مقدار زیادی انرژی آزاد می‌شود. این انرژی باعث تشکیل حالت ویژه ای از پلاسما شده که به وسیله انتشار ذرات نسبتاً برانگیخته شده ماده جامد مشخص می‌شود.

این ذرات به طور عمده شامل الکترون، فوتون و یون های مثبت و منفی بوده که طی زمان بسیار کوتاهی منتشر می گردند. شکل۲ شماتیک پلاسمای ایجاد شده در نقطه برخورد را نشان می دهد [۵]

براساس این مدل، تیسن بین واکنش های صورت گرفته در حالت پلاسما و واکنش های انجام شده بر سطح ذرات برانگیخته شده، و یا مدتی پس از پایان حالت برانگیختگی، تمایز قایل شده است. او نتیجه گرفت که واکنش های فعال شده در اثر کار مکانیکی از یک مکانیزم منحصر به فرد تبعیت نمی کنند، بلکه به دنبال فعال سازی مکانیکی

http://edu.nano.ir

فرآیندهای مختلفی به وجود می آیند. این فرآیندها در جدول۲ آورده شده است [۱،٤].

در همین راستا مدلی مشتمل بر چند مرحله از پراکندگی موقت انرژی به فضای اطراف توسط تیسن ارایه شده است. این مدل فعل و انفعالات انجام شده در منطقه پلاسما را مورد بحث قرار می دهد. مراحل موجود در این مدل بر اساس شدت برانگیختگی و اولویت زمانی تقسیم شده اند. اولین مرحله همان مرحله تریبوپلاسما است. نامگذاری پلاسما از اینجا ناشی شده است که سطح ماده به دلیل مالش دارای بار الکتریکی ساکن می شود.

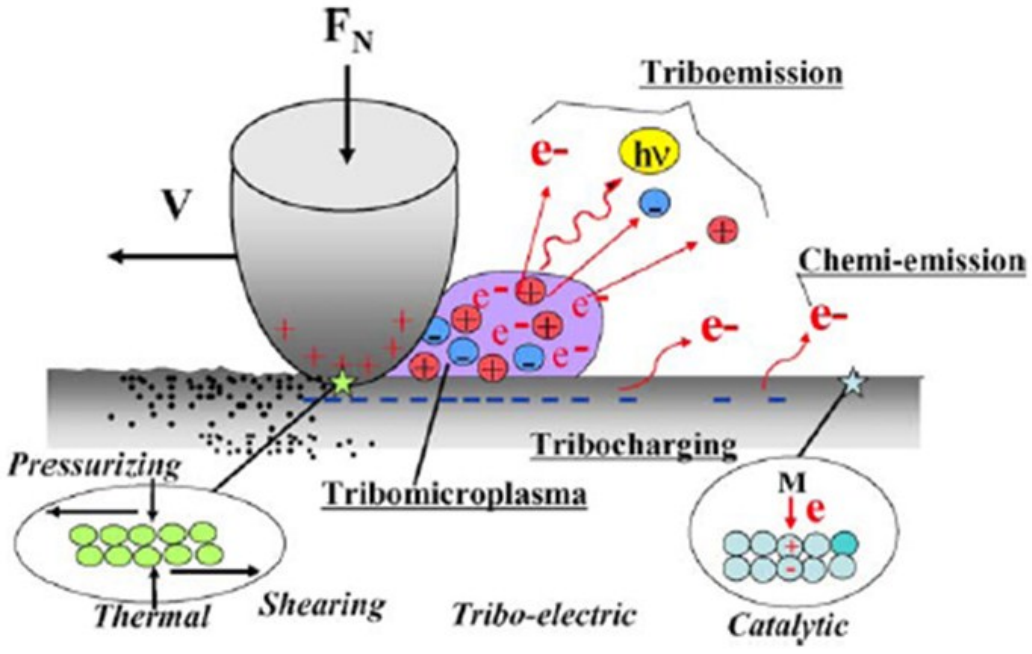
به دنبال آن، تخلیه الکتریکی به محیط موجود در شکاف احاطه شده توسط بار ساکن، موجب تشکیل پلاسما می گردد [٦]. دراثربرخوردهای بسیار شدید صورت گرفته در فعال سازی مکانیکی، مرحله تریبوپلاسما انجام شده و منجر به انتشار انرژی اضافی طی زمان بسیار کوتاه $۱۰^{-۱۱}$ تا $۱۰^{-۷}$ ثانیه می شود. به طور کلی مرحله تریبوپلاسما آشفتگی بسیار شدید ساختار جامد را به دنبال دارد. در اثر این آشفتگی شدید ذرات به شدت برانگیخته و ناپایدار در محیطی از واکنش های شیمیایی قرار می گیرند که اجزاء تشکیل دهنده شبکه نظیر یون ها، اگزوالکترون ها Exoelectrons و الکترون های آزاد در آن حضور دارند. در این محیط به شدت برانگیخته، فرآیندهایی نظیر تصعید مولکولی، تبادل ماده بین عامل برخورد کننده و هدف و همچنین انتشار فوتون صورت می گیرند. همه تغییراتی که در فرآیند تریبوپلاسما بیان شد طی همین زمان بسیار کوتاه $۱۰^{-۱۱}$ تا $۱۰^{-۷}$ ثانیه روی می دهند.

این بازه زمانی کوتاه سبب عدم توزیع ذرات بر اساس مدل تعادلی ماکسول–بولتزمن می شود. در نتیجه دمای تعادلی حاصل نشده و واکنش های شیمیایی صورت گرفته در چنین حالتی را نمی توان بر اساس قوانین ترمودینامیک تعادلی تفسیر نمود.

از این رو تبدیلات در حالت تریبوپلاسما طبیعت اتفاقی دارند و فقط از ترمودینامیک آماری می توان برای تفسیر واکنش های حادث شده در این مرحله استفاده نمود [٦]

٤– تئوری فونون و نابجایی

ارئه دهندگان این مدل در سال ۱۹۷٤ چنین ادعا کرده اند که کار مکانیکی روی مواد جامد باعث تشکیل و آمدن نابجایی ها به سطح ذرات می شود. محل تقاطع نابجایی با سطح



شکل ۲– شماتیک پلاسمای ایجاد شده در نقطه برخورد [٥]

http://edu.nano.ir

ذرات به عنوان یک مکان فعال شیمیایی عمل می کند. در این مدل حرکت نابجایی در مواد جامد با تشکیل فونون همراه بوده، چرا که نابجایی ها حین حرکت با همدیگر و سایر عیوب موجود در مواد برخورد می کنند. این فرآیند باعث انجام استحاله در مواد جامد می شود [۱]

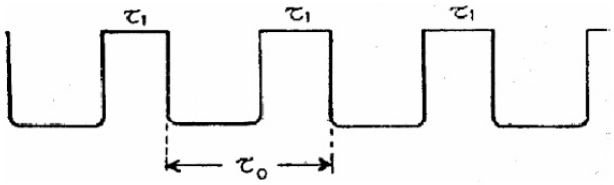
۵- مدل سینتیک

در این مدل که در سال ۱۹۷۲توسط بولدریو ارائه شده است، فرآیند مکانوشیمیایی از دیدگاه مراحل محدود کننده فرآیند مورد بررسی قرار می دهد.

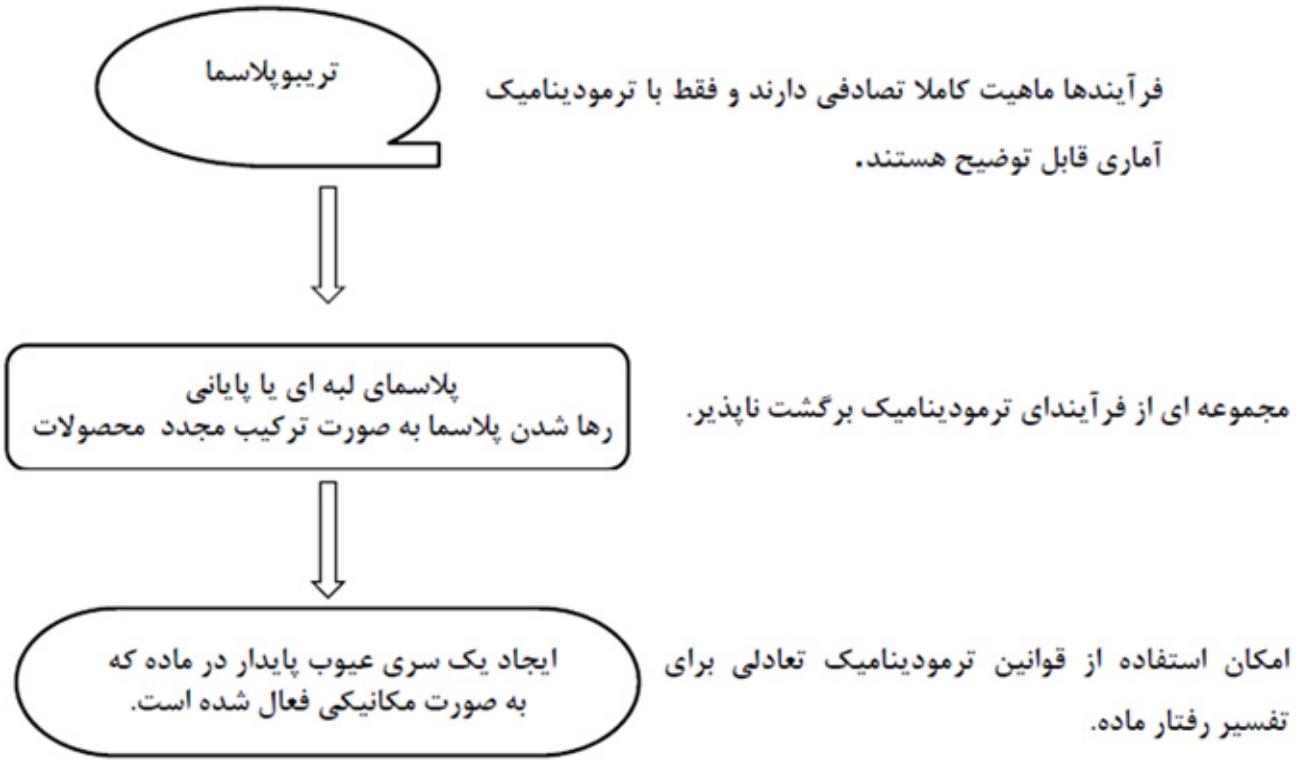
بر این اساس تجزیه مواد جامد را می توان به صورت فعال شدن، غیرفعال شدن و انجام واکنش شیمیایی ارزیابی نمود. در این دیدگاه دو حالت کلی وجود دارد. زمانی که تجزیه مواد با فرآیندهای فعال شدن و شکسته شدن پیوند شیمیایی همراه میباشد مانند آنچه در تجزیه حرارتی اتفاق می افتد و یا اینکه تجزیه مواد به صورت تدریجی و طی چند مرحله گذرا اتفاق می افتد. این مدل به صورت خاص در چند مورد نیز تایید شده است [۱]

۶- مدل ضربه ای

بر اساس مدل ضربه ای که در سال ۱۹۸٤ توسط لایاچو ارائه شده، سینتیک استحاله مکانوشیمیایی با بازه زمانی تعیین می شود. که مواد با گلوله ها و محفظه در تماس هستند. لازم به ذکر است که بازه زمانی مذکور متفاوت با زمان آسیاکاری می باشد. بر این اساس فرآیند آسیا کاری را میتوان به صورت مشخصه پالسی نشان داده شده درشکل ۳ درنظرگرفت. همان گونه که نشان داده شده است رها شدن و تشکیل میدان های تنشی در فواصل مشخص به صورت یکی پس از دیگری اتفاق می افتد و در مرحله رهایی مجموعه ای از رویدادهای شیمیایی و فیزیکی گوناگون انجام می شود. [۱].



شکل ۳- شماتیک ارائه شده برای مدل ضربه‌ای [۱]



شکل ٤- شماتیک مراحل گذار از پلاسما و رسیدن به مرحله پلاسمای لبه‌ایوپایانی [۱۸]

http://edu.nano.ir

۷- تئوری بالانس انرژی

در این مدل ۱۹۸۹ ، براساس پارامترهای آسیاکاری موثر بر میزان خردایش انرژی وارد شده شامل زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و نوع آسیاکاری؛ مقدار انرژی وارد شده به پودر در حال آسیاکاری محاسبه گردید و از روی آن استحاله های صورت گرفته در حالت جامد توضیح داده شد [۱،۷]

۸- مدل کروی

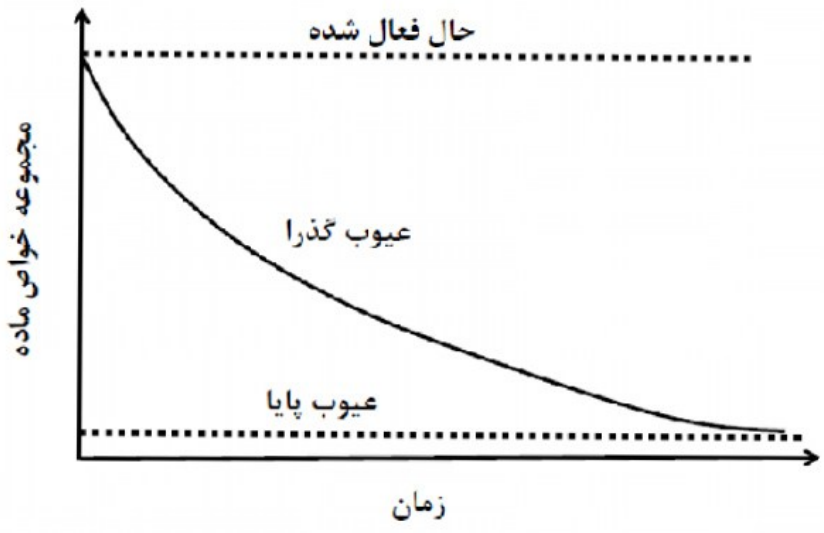
این مدل برای اولین بار توسط تیسن در سال ۱۹۸۳ ارائه گردید و در حقیقت تکامل یافته مدل ماگما پلاسما می باشد. بر اساس این مدل بالاترین مرحله برانگیختگی از نظر انرژی مرحله تریبوپلاسما به صورت دینامیکی به مرحله بعد تبدیل می گردد، که پلاسمای لبه ای و ورای آن Edge and Post Plasma نامیده می شود و در نتیجه رهاسازی حالت پلاسما به وجود می آید. علت آغاز این مرحله به دو مورد برمی گردد: نخست آنکه شبکه آشفته به دلیل ناپایداری تمایل زیادی به رهاسازی دارد. این مورد احتمالاً از مهمترین عوامل شکل گیری مرحله دوم است اما دلیل دیگر که در عمل هم اتفاق می افتد آن است که محصولات تریبوپلاسما نظیر اگزوالکترون ها، فوتون ها، مولکول ها و یون ها نسبت به هم بی تفاوت نبوده و تمایل بهتر کیب مجدد با یکدیگر دارند.

مجموعه این عوامل منجر به گذر از حالت تریبوپلاسما و ورود به مرحله دوم یعنی پلاسمای پایانی خواهد شد.

تحت این شرایط سرعت انجام واکنش ها بسیار بالا خواهد بود. در شکل ٤ مراحل پلاسمای لبه ای و پلاسمای پایانی نشان داده شده است. بر اساس این تئوری فرآیندهای مرتبط با شکست ذرات، انتشار فونون و ساطع شدن الکترون ها و فوتون ها نقش به سزایی در جوانه زنی واکنش های شیمیایی خواهد داشت [۱۸].

همانگونه که در شماتیک مدل کروی ارائه شده است، در مرحله پلاسمای لبه ای و پلاسمای پایانی مجموعه ای از واکنش های برگشت ناپذیر اتفاق می افتد و امکان استفاده از روابط حاکم بر ترمودینامیک تعادلی وجود ندارد. بر اساس این مدل بعد از سپری شدن مرحله پلاسمای لبه ای و پلاسمای پایانی یکسری عیوب پایدار در ماده باقی میماند که به صورت تعادلی در سیستم قرار دارند و امکان استفاده از ترمودینامیک تعادلی برای تفسیر رفتار ماده بر اساس عیوب پایدار ایجاد شده وجود دارد.

در سال ۱۹۸٤ در تداوم مدل کروی، بوتیاگین عیوب ایجاد شده حین آسیاکاری را به دو دسته عمده تقسیم کردند. عیوب گذرا short-lived States با زمان ماندگاری کوتاه که در حالت فعال شده تشکیل شده اندوعیوب پایا Long-lived States که دارای زمان ماندگاری طولانی هستند. این



شکل ۵- منحنی رهایی از تنش برای مواد فعال شده به طریقه مکانیکی [۱۸]

http://edu.nano.ir

موضوع در دیاگرام شماتیک ۵ نشان داده شده است. در ادامه تلاش های صورت گرفته در زمینه بررسی ترمودینامیک توسط هیگن ۱۹۸۹ و ۲۰۰۳ به همراه کاکوا نشان داد که عیوب پایای ایجاد شده حین آسیاکاری را می توان به سه دسته زیر تقسیم نمود [۹]

۱.نابجایی‌ها

۲. تشکیل فاز آمورف

۳. تشکیل سطوح جدید بین ذرات یا فازهای موجود

سهم این عیوب در افزایش انرژی جامد تحت عملیات مکانیکی یکسان نیست. به عنوان مثال بالغ بر ۹۰ درصد افزایش انرژی ساختار به تشکیل فاز غیربلوری مربوط می‌شود. انجام کار مکانیکی روی کوارتز، کلسیت، مگنزیت، کائولینیت و آهن نیز نتایج مشابهی را به دنبال داشته اند[۹،۱۰]

۹- نتیجه گیری

در مقاله حاضر مدل های مختلفی که جهت توجیح مکانیزم های مکانوشیمی ارائه شده است، معرفی گردید . بررسی های صورت گرفته حاکی از این قضیه می باشد که علی‌رغم ارائه مدل‌های متنوع در این زمینه همچنان اختلاف نظر در مورد تعیین مکانیزم غالب وجود دارد و در بسیاری از مواد دو یا چند مدل از مدل های ارائه شده می تواند به طور همزمان به عنوان مکانیزم غالب انتخاب گردد.

فهرست

منابـــــــع

1. Balaz, P. “Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2008).
2. Bowden, F., Yoffe, A. Initiation and Growth of Explosion in Liquids and Solids. Cambridge University Press, Cambridge , .
3. Thiessen, K.P. “On the Origin of Increased Activity in Mechanochemistry of Solids”, Journal De Chimie Physique,Vol.83, pp.717-724, (1986).
4. Hu, H., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., Zou, J., Che, H. “Study on kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrites” Thermochimi. Acta, Vol.389, pp.79-83, (2002).
5. Nakayama, K., Martin, J.M. “Tribochemical Reactions at and in the Vicinity of a Sliding Contact”, Wear, Vol.261, pp. 235-240, (2006).
6. Nakayama, K., Nevshupa, R.A. “Plasma Generation in a Gap around a Sliding Contact”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.35, pp. 53-56, (2002).
7. Heegn, H. “On the connection between ultrafine grinding and mechanical activation of minerals”, Aufbereitungs-Technik, Vol.30, pp. 635–642, (1989).
8. Heinicke, G. “Recent Advances in Tribochemistry”, In: Proceedings of the International Symposium on Powder Technology, Kyoto, Vol.81, pp.354–364, (1981).
9. Heegn, H., Birkeneder, F., Kamptner, A. “Mechanical Activation of Precursors for Nanocrystalline Materials”, Crystal Research Technology, Vol.38, pp. 7-20, (2002).
10. Pourghahramani, P., Forssberg, E. “Comparative Study of Microstructural Characteristics and Stored Energy of Mechanically Activated Hematite in Different Grinding Environments”, International Journal of Mineral Processing, Vol.79, pp. 120-139, (2006).

http://edu.nano.ir

۲

۵

قسمت پنجم: ترمودینامیک فعال‌سازی مکانیکی

بررسی های صورت گرفته در مورد مدل های فرآوری مکانوشیمیایی نانومواد نشان می دهد که عموما دو دیدگاه کلی در این زمینه وجود دارد که به ترتیب از قوانین حاکم بر ترمودینامیک آماری و قوانین حاکم بر ترمودینامیک تعادلی برای تفسیر رفتار ماده استفاده می‌کنند. در این مقاله سعی شده تا توضیح مناسبی برای انجام استحاله های شیمیایی از لحاظ ترمودینامیک، آن هم در دمای پایین با استفاده از مدل کروی مبتنی بر روابط موجود در ترمودینامیک تعادلی ارائه گردد.

۱- مقدمه

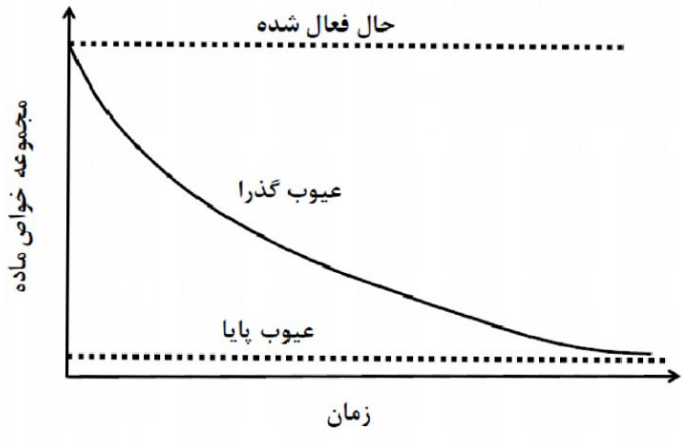
بررسی‌های صورت گرفته توسط بوتیاگین و همکارانش در ۱۹۸٤ و در راستای مدل کروی نتایج جالب توجهی به دنبال داشت. آنها نشان دادند که عیوب ایجاد شده حین آسیاکاری را می توان به دو دسته عمده تقسیم نمود. عیوب گذرا Short-lived Statesبا زمان ماندگاری کوتاه که در حالت فعال شده تشکیل شده‌اند، و عیوب پایا Long-lived States که دارای زمان ماندگاری طولانی هستند. این موضوع در دیاگرام شماتیک ۱ نشان داده شده است.

در ادامه تلاش های صورت گرفته در زمینه بررسی ترمودینامیک توسط هیگن به همراه کاکوا نشان داد که عیوب پایای ایجاد شده حین آسیاکاری را می توان به سه دسته نابجایی ها، تشکیل فاز آمورف، تشکیل سطوح جدید بین ذرات یا فازهای موجود تقسیم نمود [۱]

۲- سهم عیوب پایای ایجاد شده حین آسیاب‌کاری در افزایش انرژی آزاد سیستم بر اساس مدل کروی

۲-۱- محاسبه سهم نابجایی‌های ایجاد شده حین آسیاب‌کاری در افزایش انرژی آزاد سیستم

پایه‌های تئوری انباشت انرژی به صورت نابجایی، ریشه در مطالعات صورت گرفته روی مکانیک شکست دارند. تحقیقات انجام شده در زمینه موازنه انرژی ترک در حال اشاعه در جامد کاملاً الاستیک منجر به پیدایش روابطی بین تنش کششی بحرانی و طول ترک شده است. مطالعات بعدی نشان دادند که چنین روابطی در جامدات به ندرت حاکم بوده و روابط اولیه نیازمند تصحیح هستند. به این ترتیب با تصحیح رابطه گریفیث، رابطه ۱ معرفی شد [۲]



شکل ۱- منحنی رهایی از تنش برای مواد فعال شده به طریقه مکانیکی.

* غلامرضا خیاطی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شهید باهنر کرمان دانشکده فنی گروه مهندسی مواد و متالورژی
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

$$K_{IC}=Y\sigma_c(a)^{1/2} \qquad (۱)$$

که در آن K_{IC} فاکتور شدت تنش بحرانی، Yفاکتور هندسی وابسته به شکل ترک، σ_cتنش کششی بحرانی برای اشاعه ترک و a طول ترک است. این معادله نشان می دهد که با کاهش اندازه ترک به تنش کششی بیشتری جهت اشاعه آن نیاز است به بیان دیگر:

$$\sigma_t \propto a^{-1/2} \qquad (۲)$$

از این رو شکست های آغازین و کاهش اندازه ذرات به وسیله اشاعه ترک های بزرگتر در تنش کششی بحرانی کوچکتر روی می‌دهند. با کاهش اندازه ذرات، تنها ترک‌های ریز با ابعادی کوچکتر از اندازه بلورها باقی می مانند و با کاهش اندازه ذرات تا ابعاد کوچکتر از میکرون، تنش بحرانی مورد نیاز به منظور اشاعه ترک به مقادیر بسیار زیاد افزایش می‌یابد. در چنین شرایطی افزایش چگالی نابجایی‌ها جایگزین کاهش اندازه ذرات می‌شود [۳]. رابطه ۳ تغییرات انرژی آزاد گیبس مولی ناشی از پیدایش نابجایی‌ها را نشان می‌دهد.

$$\Delta G_d = \Delta H_d - T\Delta S_d \qquad (۳)$$

بر اساس تئوری کاترل، با توجه به اینکه نابجایی ها عیوب خطی هستند، تغییرات آنتروپی ناشی از شکل گیری آنها در مقایسه با تغییرات انتالپی ایجاد شده ناچیز است.

اساساینتئوریمبتنیبرخطیبودننابجایی ها بوده است [٤] .رابطه ٤ تغییرات انرژی آزاد گیبس مولی ΔG_d را به صورت تابعی از چگالی نابجایی‌ها ρ_d، حجم مولی M_v، طول بردار برگرز b و مدول برشی μ_s نشان می‌دهد[۳]

$$\Delta G_d \approx \Delta H_d = \rho_d M_v \left(b^2\mu_s/(4\pi)\right)\ln\left(2/(b\rho_d^{0.5})\right) \qquad (٤)$$

چگالی نابجایی‌ها ρ_d با استفاده از رابطه ۵ تعیین شده است [٦ ،۵]

$$\rho_d=\left\langle \rho_D\rho_\varepsilon \right\rangle^{0.5} \qquad (۵)$$

در رابطه۵، $\rho_D=3/D^2$ و $\rho_\varepsilon=k\ \varepsilon_L^2\ 3/b^2$ است. در این روابط،ρ_ε، ρ_Dو ρ_d به ترتیب چگالی ناشی از اندازه بلور بلورها، چگالی مربوط به کرنش ایجاد شده در ساختار و چگالی نابجایی‌ها می‌باشد. همچنین ضریب ثابت k تابعی از خواص مکانیکی بلور بوده و مقدار آن تقریبا معادل ۲ می باشد،D اندازه بلور، ε_L کرنش ایجاد شده در شبکه بوده و برای محاسبه آنها می توان از رابطه ویلیامسون–هال استفاده نمود [۵،۷]

۲-۲-محاسبه سهم تشکیل فاز آمورف حین آسیاکاری در افزایش انرژی آزاد سیستم

مشابه بررسی‌های انجام شده به منظور تشریح ترمودینامیک نابجایی ها، تحقیقات گسترده ای روی ترمودینامیک شکل گیری فاز غیربلوری نیز صورت گرفته است. درک مفاهیم شکل گیری ساختار آمورف بدون درک تأثیر کرنش امکان‌پذیر نیست. این موضوع سبب پیچیدگی بسیار قوانین حاکم بر این گونه فازها شده است. در این میان گروهی از محققین با پیشنهاد یک سری فرضیات و ایجاد مشابهت بین فاز مایع و فاز غیربلوری، رابطه ٦ را جهت تخمین تغییر انرژی آزاد گیبس مولی ناشی از شکل گیری فاز غیربلوری ارائه کرده‌اند.

$$\left(\Delta\overline{G}_{am}\right)_T=\left(\frac{\Delta H_f}{T_m}\right)(T_m-T) \qquad (۶)$$

که در ΔH_fآن گرمای نهان ذوب در دمای T_m است.

در کنار این فرضیات، تلاش‌های بسیاری به منظور محاسبه بعضی از کمیت های ترمودینامیکی ساختار غیربلوری صورت گرفته است. به عنوان مثال می توان به تلاش های انجام شده به منظور محاسبه تغییر انتالپی ناشی از تشکیل یک مول فاز آمورف ΔH_{am}برخی از مواد اشاره نمود [٤]

با توجه به حساسیت اکثر شیوه‌های آنالیز به ساختار بلوری، روش های متعددی جهت تعیین درصد فاز غیربلوری ارائه

http://edu.nano.ir

شده است. در این میان روش ارائه شده بر پایه آنالیز الگوی پراش اشعه x مقبولیت بیشتری دارد. در این روش درجه بلوری شدن از رابطه ۷ به دست می‌آید [۹،۱۰]

$$DOC=(A_t/A_0) \qquad (۷)$$

که در آن A_0 و A_t به ترتیب سطح زیر منحنی پیک مربوط به پراش با بیشترین شدت مواد اولیه و محصول فعال شده با آسیاکاری در زمان t می باشد. بهاینترتیبکسرفازغیربلوری A_f به کمک رابطه ۸ به دست می‌آید.

$$A_f=1-(A_t/A_0) \qquad (۸)$$

بنابراین می توان تغییرات انرژی آزاد ایجاد شده در اثر تشکیل فاز غیربلوری را به صورت رابطه ۹ بیان نمود.

$$\Delta G_{am}=[1-(A_t/A_0)]\Delta\bar{G}_{am} \qquad (۹)$$

۲-۳- محاسبه سهم تشکیل سطوح جدید بین ذرات یا فازهای موجود در افزایش انرژی آزاد سیستم با توجه به روابط ترمودینامیکی موجود مقدار تغییرات انرژی آزاد ناشی از سطوح جدید تشکیل شده بین فازها را می‌توان از رابطه ۱۰ محاسبه نمود [۱۱]

$$\Delta G_{surf}=\sigma\Delta A \qquad (۱۰)$$

که در آن σانرژی واحد سطح و ΔAمقدار تغییرات کلی سطح جامد می باشد. شایان ذکر است که با توجه به تغییر دائمی مقدار σبا شرایط آسیاکاری امکان تعیین مقدار دقیق این کمیت وجود ندارد. بر این اساس و با توجه به مطالعات انجام شده مقدارΔG_{surf} برای ترکیبات یونی معادل ۱۰ درصد تغییرات انرژی آزاد کل محاسبه شده است [۱۱]، بنابراین:

$$\Delta G_{surf}=0.1(\Delta G_{am}+\Delta G_d) \qquad (۱۱)$$

بنابراین با توجه به مقادیر به دست آمده مربوط به سهم هر یک از عیوب، تغییرات انرژی آزاد ماده فعال شده با کار مکانیکی را می توان به صورت ۱۲ بیان نمود :

$$\Delta G_{ac}=\Delta G_{surf}+\Delta G_{am}+\Delta G_d \qquad (۱۲)$$

با جایگزاری مقادیر مربوط به هر کدام، مقدار تغییرات انرژی آزاد سیستم به واسطه فعال سازی مکانیکی به صورت رابطه ۱۳ تعیین می گردد.

$$\Delta G_{ac}=[1-(A_t/A_0)]\Delta\bar{G}_{am}+\rho_d M_v\left(b^2\mu_s/4\pi\right)\ln\left(2/(b\rho_d^{0.5})\right)+0.1(\Delta G_{am}+\Delta G_d) \qquad (۱۳)$$

در واقع رابطه ۱۳ بیانی از افزایش انرژی آزاد سیستم بواسطه کار مکانیکی اعمالی می باشد.

سهم هر یک از این عیوب در افزایش انرژی جامد تحت عملیات مکانیکی یکسان نیست. به عنوان مثال بالغ بر۹۰ درصد افزایش انرژی ساختار به تشکیل فاز غیربلوری مربوط می شود. انجام کار مکانیکی روی کوارتز، کلسیت، مگنزیت، کائولینیت و آهن نیز نتایج مشابهی را به دنبال داشته‌اند [۱،۱۲]

۳- نتیجه‌گیری

در این مقاله ترمودینامیک استحاله های موجود در سنتز مکانوشیمیایی بر اساس مدل کروی بررسی گردید. نتایج نشان داد که غیربلوری شدن بیشترین تاثیر را در منفی شدن انرژی آزاد دارد. در این میان سهم مربوط به افزایش چگالی نابجایی ها می تواند بسته به نوع ساختار دارای مقادیر متفاوت باشد. به عنوان مثال تشکیل نابجایی ها در ساختارهای فلزی در مقایسه با ساختارهای سرامیکی به دلیل ماهیت پیوندهای موجود دارای سهم بیشتری خواهد بود. همچنین ارتباط مستقیمی بین مقدار انرژی غیربلوری شدن و انرژی سطحی ناشی از ریز شدن ذرات وجود دارد.

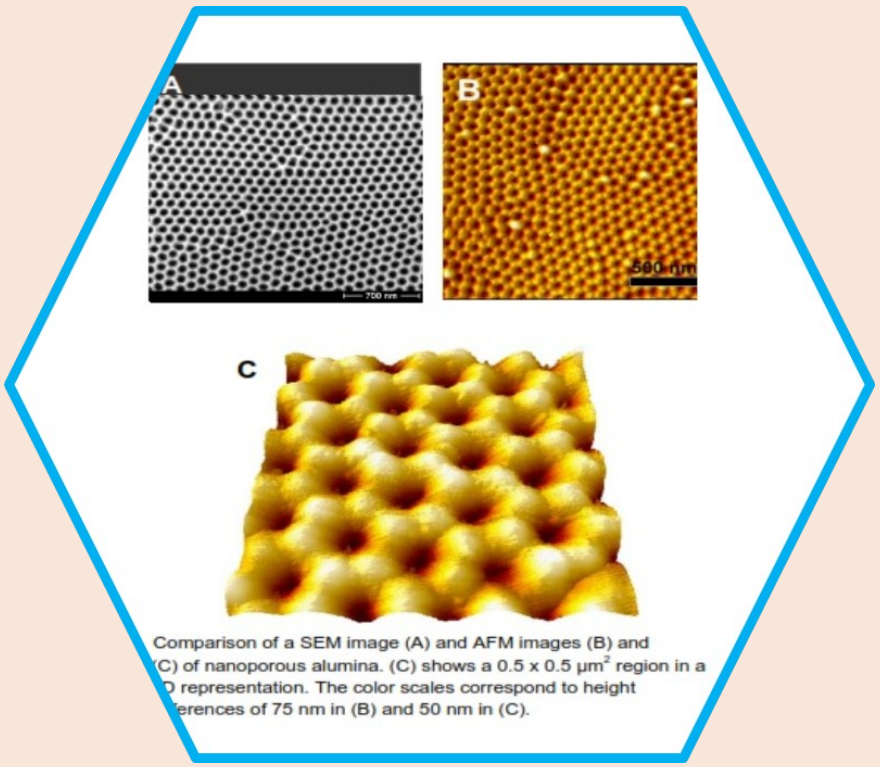
فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Heegn, H., Birkeneder, F., Kamptner, A. “Mechanical Activation of Precursors for Nanocrystalline Materials”, Crystal Research Technology, Vol.38, pp. 7-20, (2002).
2. Dieter, G.E. “Mechanical Metallurgy”, Third ED, McGraw-Hill (2001).
3. Cottrell, A. H. “Dislocations and Plastic Flow in Crystals”, Oxford University (1958).
4. Ohlberg, S.M., Strickler, D.W. “Determination of Percent Crystallinity of Partly Devitrified Glass by X-ray Diffraction”, Journal of American Ceramic Society, Vol.45, pp.170-171, (1962).
5. Williamson, G.K., Hall, W.H. “X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram”, Acta. Metall, Vol.1, pp.22-31, (1953).
6. Platteau, C., Ravat, B., Texier, G., Oudot, B., Delaunay, F. “Microstructural analysis of the δ to α' phase transformation in plutonium alloys using X-ray diffraction”, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Vol.9, (2010).
۷. عطائی. ابوالقاسم، شیبانی سعید، خیاطی. غلامرضا، اسدی کوهنجانی. سعید، آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانومواد، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران، تابستان (۱۳۸٦).
8. Tromans, D., Meech, J.A., “Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation”, Minerals Engineering, Vol.14, 1359-1377, (2001).
9. Palaniandy, S., Azizli, M.K.A. “Mechanochemical effects on talc during fine grinding process in a jet mill”, Inter. J. Miner. Process, Vol. 92, pp. 22–33, (2009).
10. Arbain, R., Othman, M., Palaniandy, S. “Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling”, Miner. Eng., 24 (1), pp. 1–9, (2011).
11. Balaz, P. “Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
12. Pourghahramani, P., Forssberg, E. “Comparative Study of Microstructural Characteristics and Stored Energy of Mechanically Activated Hematite in Different Grinding Environments”, International Journal of Mineral Processing, Vol.79, pp. 120-139, (2006).

http://edu.nano.ir



Comparison of a SEM image (A) and AFM images (B) and (C) of nanoporous alumina. (C) shows a 0.5 x 0.5 μm^2 region in a 3D representation. The color scales correspond to height differences of 75 nm in (B) and 50 nm in (C).

۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

آندایزینگ

۳ آندایزینگ

۱ قسمت اول: معرفی فرآیند آندایز و روش‌های مختلف آن ۳۱۷

۲ قسمت دوم: شرح مراحل فرآیند آندایزینگ ۳۲۳

قسمت اول: معرفی فرآیند آندایز و روش‌های مختلف آن

با توجه به پیشرفت چشمگیر بشر در نانوفناوری، روش‌های متنوعی برای تولید نانوساختارها ابداع شده است؛ یکی از روش‌های تولید قالب، به کمک فرآیند آندایز می باشد. آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی است که بر روی برخی از فلزات قابل اجراست. این فرآیند، بسته به ماهیت الکترولیت مورد استفاده، منجر به تشکیل دو نوع لایه اکسیدی سدی و متخلخل روی سطح فلزات می‌شود.

در حالت کلی، آندایز به دو روش انجام می‌شود: آندایز با پیش الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته .هدف ما از این مقاله، معرفی فرآیند آندایز و روش‌های مختلف انجام آن می‌باشد. در مقاله‌ی جلسه دوم به طور مفصل در مورد مراحل انجام آندایز خود نظم یافته، که یکی از پرکاربردترین روش‌های آندایز است، صحبت می‌شود.

۱- مقدمه

فناوری نانو به همراه مهندسی سطح، در راستای تولید نانو ساختارهای متنوع و مواد جدید، اخیراً مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. خصوصاً، تولید ارزان ساختارهای متناوب با تناوب کمتر از ۱۰۰ نانومتر، بخش وسیعی از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است.

برای تولید نانوساختارها روش‌های مختلفی، مانند لیتوگرافی، آسیاب مکانیکی، پلیمریزاسیون و ...، وجود دارد. یکی از رایج‌ترین تکنیک‌ها جهت تولید نانوساختارها، روش لیتوگرافی می‌باشد.

علیرغم هزینه‌های بسیار بالای این روش، به دلیل دقت بسیار بالا و تنوع در تولید انواع نانوساختارها و هم چنین تنوع در انتخاب زیر لایه، در تولیدات انبوه از آن استفاده می‌شود. اما باتوجه به هزینه‌های بالای استفاده از روش لیتوگرافی، محققان در صدد یافتن روشی با همین دقت اما ارزان تر برآمدند. در این راستا، تکنیک الکتروشیمیایی یکی از گزینه‌هایی است که هم ارزانتر بوده و هم از دقت بالایی برخوردار می‌باشد.

در سال های اخیر، محققان الکتروشیمی به سمت علم مواد متمایل شده اند و در نتیجه موفق به گسترش روش های الکتروشیمیایی در راستای تولید مواد الکترونیکی مانند نیمه هادی ها [۲ و ۱]، اکسیدهای فلزی [۳]، نیترات های فلزی [٤] و ... گردیدند.

برای آماده سازی مواد به روش های الکتروشیمیایی، دو رویکرد اصلی کاتدی Cathodic approach و آندی Anodic approach وجود دارد؛ در رویکرد کاتدی، ماده‌ی مورد نظر به عنوان کاتد قرار می گیرد، مانند فرآیند حفاظت کاتدی که برای جلوگیری از خوردگی در سازه های فلزی استفاده می شود. در رویکرد آندی، نمونه مورد نظر نقش آند را بازی می کند. با استفاده از هرکدام از این دو روش، امکان تولید مواد نانوساختار وجود دارد.یکی از روش های الکتروشیمیایی آندی، فرآیند آندایز Anodizatoin process می‌باشد.

آندایز برای اولین بار، در سال ۱۹۲۳، در مقیاس صنعتی و برای جلوگیری از خوردگی هواپیماهای دریایی، با استفاده از اسید کرومیک، مورد استفاده قرار گرفت.

این فرآیند به سرعت گسترش یافت و برای اولین بار در سال ۱۹۲۷، توسط گوور Gower و اوبرین O'Brien، در الکترولیت اسید سولفوریک انجام شد [۵].

آندایز با اسید اکسالیک برای اولین بار در ژاپن و پس از آن، به صورت گسترده، در آلمان، خصوصاً در کاربردهای

ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
فهیمه بهزادی* (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

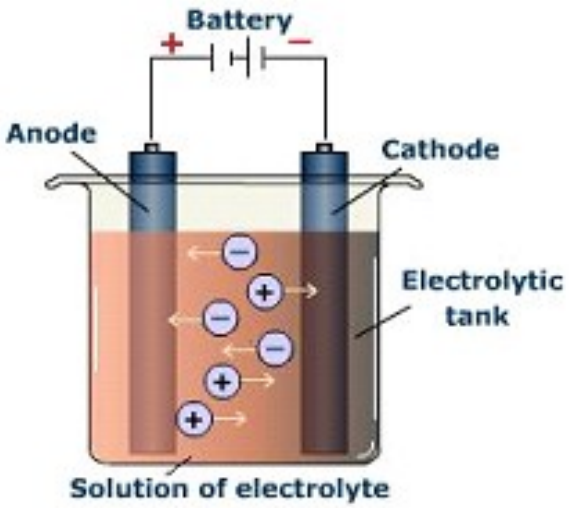
معماری، مورد استفاده قرار گرفت.

۲- فرآیند آندایز

آندایز یک فرآیند الکتروشیمیایی است که برای افزایش ضخامت لایه ی اکسیدی که به صورت طبیعی روی سطح فلزات تشکیل می شود، مورد استفاده قرار می گیرد.این فرآیند بر روی فلزاتی مانند تیتانیوم، روی، تنگستن و خصوصاً آلومینیوم انجام می گیرد. اما برای آهن و استیل کربن مفید نیست؛ زیرا این فلزات در حین آندایز، ورقه ورقه می‌شوند.

آندایز کردن باعث تغییر بافت میکروسکوپی سطح و ساختار کریستالی فلز در نزدیکی سطح می شود. لایه های آندی عموماً سخت‌تر و چسبنده‌تر از انواع رنگ‌ها و روکش‌های فلزی می باشند و هم چنین مقاومت بیشتری در برابر خوردگی و ساییدگی دارند .

فرآیند آندایز در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود، در شکل ۱، تصویر شماتیک یک سلول الکتروشیمیایی نمایش داده شده است. همانطور که می‌دانید، سلول الکتروشیمیایی متشکل از سه بخش اصلی کاتد، آند و محلول الکترولیت می‌باشد.



شکل ۱– تصویری شماتیک از یک سلول الکتروشیمیایی

در آندایز، فلز مورد نظر، با درصد خلوص بسیار بالا، به عنوان آند و فلز دیگری، از جمله آلومینیوم، تینانتوم، پلاتین، پلادیم، نیکل، تنگستن و... ، در جایگاه کاتد می نشیند و ماهیت الکترولیت نیز، بسته به نوع لایه اکسیدی و خصوصیات آن مانند قطر حفره ها، فاصله ی بین حفره ها و ... تغییر می‌کند.

لایه ی اکسید فلز آندایز شده، به وسیله ی عبور جریان مستقیم از محلول الکترولیت، رشد می‌کند. قطعه‌ی فلز مورد آزمایش، به عنوان آند عمل می‌کند. جریان، هیدروژن را در کاتد الکترود منفی و اکسیژن را در سطح آند الکترود مثبت آزاد نموده و منجر به رشد لایه‌ی اکسیدی می‌گردد شکل ۱ .جریان متناوب و جریان پالسی را نیز می‌توان به کار برد، اما به ندرت از آن‌ها استفاده می شود. با توجه به جنس فلز و الکترولیت مورد استفاده و هم چنین هندسه‌ی ساختار، آندایز در ولتاژهای متفاوتی در محدوده ۱۵ تا ۱۹۵ ولت انجام می‌گیرد [۱۴-۶]

۲-۱- انواع لایه‌های اکسیدی

در حالت کلی، فرآیند آندایز منجر به تولید دو نوع لایه‌ی اکسیدی می شود؛ لایه ی اکسید سدی و لایه ی اکسید متخلخل. در واقع نوع و ماهیت الکترولیت مورد استفاده در این فرآیند، تعیین کننده ی نوع رشد لایه ی اکسید، روی سطح فلز است.

۲-۱-۱- لایه‌ی اکسید سدی

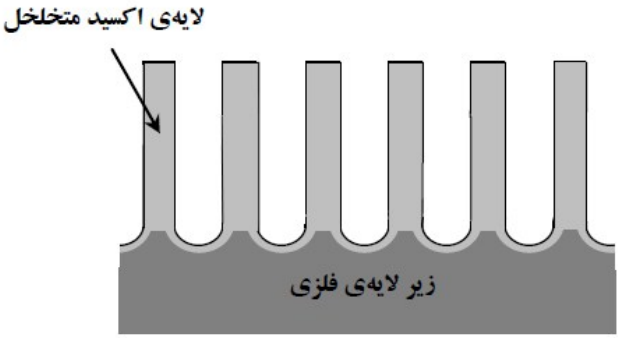
اگر آندایز در الکترولیت خنثی یعنی pH=۵-۷انجام شود، یک لایه ی اکسید آندی از نوع سدی، که نامتخلخل و نارسانا و به شدت چسبنده است، روی سطح فلز تشکیل می گردد. شکل ۲ تصویر شماتیکی از این نوع لایه ی اکسیدی را نشان میدهد. این لایه‌ی اکسیدی از نظر شیمیایی بی اثر بوده و بسیار نازک و به صورت دی الکتریک فشرده می باشد .الکترولیت هایی که در تشکیل این نوع لایه ی اکسیدی استفاده می‌شوند عبارتند از: اسید بوریک، آمونیوم بورات، آمونیوم تارتریت، محلول فسفات آبی، پرکلریک اسید و برخی الکترولیت‌های آلی مانند اسید سیتریک، اسید مالیک، اسید ساسینک و اسید گلیکولیک [۱۸-۱۵]

http://edu.nano.ir

شکل ۲- نمای شماتیک لایه‌ی اکسید سدی

۲-۱-۲-لایه‌ی اکسید متخلخل

زمانی که فرآیند آندایز در حضور اسیدهای قوی انجام شود، لایه‌ی اکسید حاصل متخلخل خواهد بود. برای آندایز آلومینیوم اسید سولفوریک، اسید اکسالیک و اسید فسفریک بیشترین کاربرد را دارند [۲۰و ۱۹، ۹، ۷]؛ و الکترولیت‌هایی که برای آندایز تیتانیوم گزارش شده‌اند عبارتند از: آمونیوم فلوراید، اتیلن گلیکول، اسید سولفوریک، اسید هیدروفلوئوریک، اسید نیتریک و آمونیوم سولفات [۱۴،۱۲،۱۱] و الکترولیت‌هایی که در آندایز تنگستن مورد استفاده قرار می‌گیرند، سدیم فلوراید، سدیم هیدروکسید، اسید اکسالیک و اسید فسفریک می‌باشند [۲۳ و ۱۳، ۱۴، ۲۲]



شکل ۳- نمای شماتیک لایه‌ی اکسید متخلخل

۲-۲-روش‌های تولید لایه‌ی اکسید متخلخل

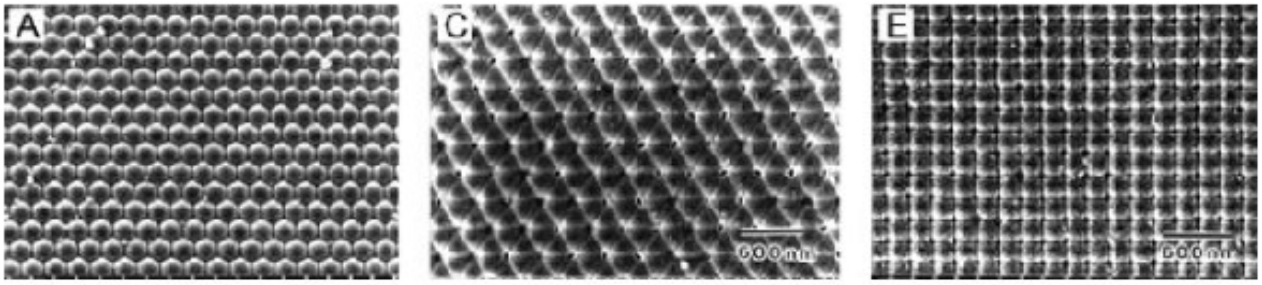
اکسید فلزی آندی متخلخل را می‌توان به دو روش آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما Pre patterned-guided anodization process و آندایز خود نظم یافته-Self organized anodization process تولید کرد.

۲-۲-۱- آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما شابلون

در این روش، الگو روی سطح صیقلی شده‌ی فلز مورد آزمایش تشکیل می‌گردد و نانو حفره‌های حاصل از آن نظم ایده آلی دارند. تشکیل الگو روی سطح فلز به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد. یکی از این روش‌ها، دندانه گذاری مستقیم سطح فلز به کمک نوک تیز پروب میکروسکوپ روبشی SPM می‌باشد که در آن، هر نمونه باید به صورت جداگانه دندانه گذاری شود. با توجه به اینکه زمان زیادی صرف این کار می‌شود، روش ذکر شده تنها در کاربردهای آزمایشگاهی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

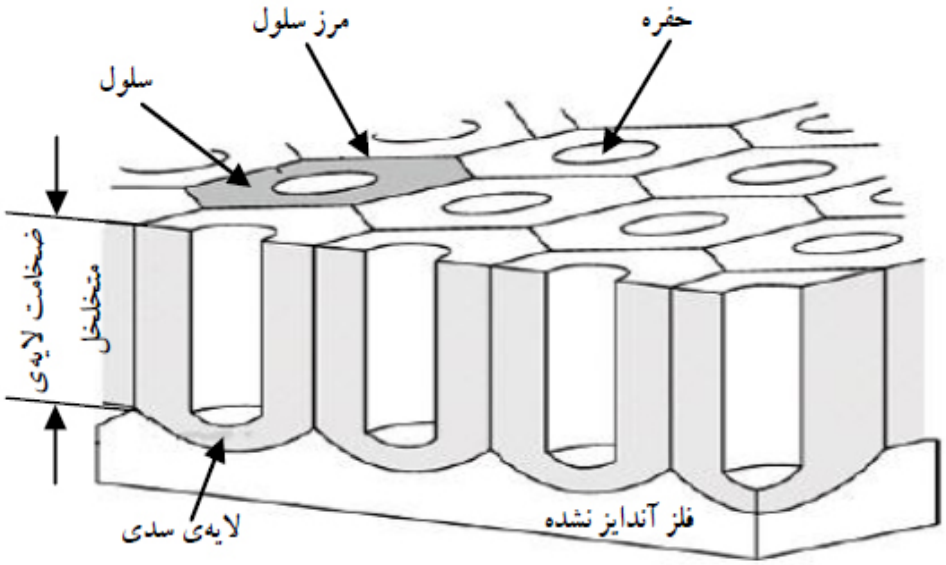
شیوه ی دیگر الگو گذاری، لیتوگرافی است. در این روش، سطح فلز به وسیله‌ی مهر یا شابلون حکاکی می‌شود. این مهر تشکیل شده از آرایه‌ی چیده شده‌ی برآمده‌ای Convex که می تواند چندین بار برای منقوش کردن سطح فلز استفاده شود. پس از منقوش کردن، آرایه‌ی تو رفته‌ی سطح فلز، ناشی از برآمدگی های شابلون می باشد. عمق این تو رفتگی‌ها، در حدود ۲۰ نانومتر است [۲۴]

شکل ها و چیدمان های مختلف برجسته ی روی شابلون، منجر به تشکیل آرایه های مختلف نانوحفره ها، از جمله آرایه‌ی مثلثی، مربعی و شش گوشی می‌گردد [۲۸-۲۵]. در شکل ٤ تصاویری از نانوحفره های ساخته شده به این

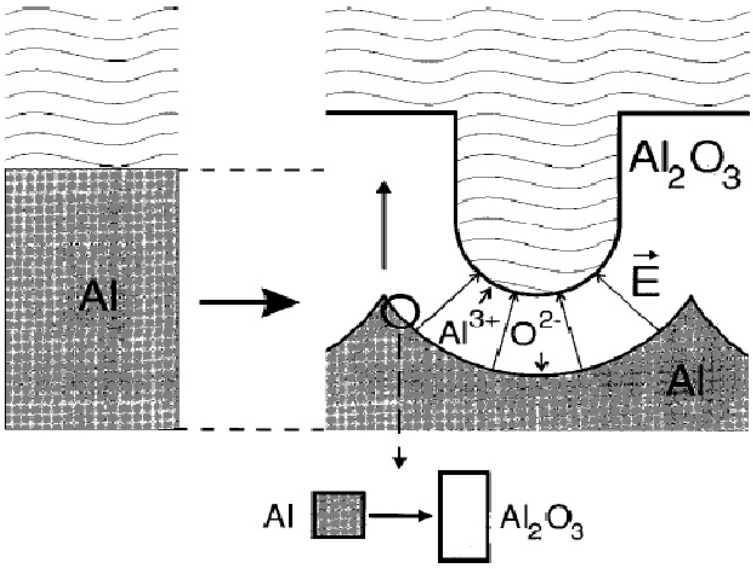


شکل ٤- تصاویر SEM از سلول های تولید شده در آلومینا به روش آندایز به وسیله ی پیش الگوی راهنما [۲۵]

http://edu.nano.ir



شکل ۵ نانوحفره‌های تولید شده در آلومینا، به روش آندایز خود نظم یافته



شکل ٦- نحوه‌ی مهاجرت یون‌ها و شکل گیری نانوحفره‌ها طی فرآیند آندایز آلومینیوم [۳۳]

روش، مشاهده می شود .استفاده از این روش به دلیل هزینه ی بسیار بالا مقرون به صرفه نیست و به جای آن از آندایز خود نظم یافته، که از نظم بسیار خوبی برخوردار می‌باشد، استفاده می‌شود.

۲-۲-۲- آندایز خود نظم یافته

در آندایز خود نظم یافته،Self-organized anodization بدون استفاده از شابلون، حفره ها به صورت خود انگیخته Self-assembled و با اعمال ولتاژ به سلول الکتروشیمیایی، شکل می گیرند و به همین دلیل به این نام شناخته می‌شود. ساختاری که در این روش شکل می گیرد، به صورت آرایه‌ای از نانوحفره‌های استوانه‌ای شکل است که هرکدام در مرکز یک سلول شش گوشی قرار دارد. پارامترهای هندسی مهم در این ساختار، قطر حفره ها، فاصله ی بین حفره ها و عمق حفره ها می باشد، در مورد جزئیات ساختاری حفره‌ها در قسمت نانوحفره‌های آلومینا توضیح داده خواهد شد. شکل ۵، تصویر شماتیکی از ساختار نانوحفره های تشکیل شده در اکسید آلومینیوم را نمایش می‌دهد.

http://edu.nano.ir

در توضیح خود نظم یافته بودن این فرآیند، یک حالت پایا برای رشد حفره‌ها در نظر گرفته می‌شود. در آندایز خود نظم یافته، حفره ها به صورت عمود بر سطح زیر لایه ی فلزی رشد می کنند. این امر در حالت تعادل بین دو فرآیند رقابتی زیر رخ می‌دهد

۱– حل شدن لایه‌ی اکسید در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت، که ناشی از حضور میدان الکتریکی می‌باشد.

۲– رشد لایه‌ی اکسید در سطح مشترک فلز و لایه‌ی اکسید.

رخداد دوم به دلیل مهاجرت یون‌های حامل اکسیژن O^{-2} و OH^{-} از محلول الکترولیت به درون لایه‌ی اکسید، در ته حفره‌ها اتفاق می‌افتد .از طرف دیگر، یون‌های فلزی، که در لایه‌ی اکسید در حال پیشروی هستند، در سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت، به درون محلول الکترولیت رانده می‌شوند شکل ٦ . در واقع مهاجرت یون‌های فلزی به دورن محلول الکترولیت، شرط لازم برای رشد لایه‌ی اکسید متخلخل می‌باشد؛ زیرا زمانی که این یون‌ها به سطح مشترک لایه‌ی اکسید و الکترولیت می‌رسند، موجب رشد لایه ی سدی می‌شوند و به این ترتیب در شکل گیری لایه‌ی اکسید ایفای نقش می‌نمایند. جزئیات بیشتر در مورد نحوه‌ی شکل گیری حفره طی فرآیند آندایز خود نظم یافته، در قسمت نانوحفره‌های آلومینا آورده شده است.

٤–بحث و نتیجه گیری

یکی از روش‌های ساخت نانوساختارها تکنیک الکتروشیمیایی است. این تکنیک، از لحاظ هزینه مقرون به صرفه بوده همچنین نسبت به سایر روش های تولید نانوساختارها، نسبتاً ساده تر می‌باشد و از دقت خوبی نیز برخوردار است.

آندایز آلومینیم یک فرآیند الکتروشیمیایی آندی است که جهت افزایش ضخامت لایه ی اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکلیل می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای انجام این فرآیند وجود دارد که در اینجا به روش های لیتوگرافی، آندایز با الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته اشاره شد. آندایز خود نظم یافته به دلیل آسانی و کم هزینه‌تر بودن نسبت به سایر روش‌ها و هم چنین دقت بسیار خوب، اخیراً برای تولید نانوحفره‌های اکسید فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقاله‌ی «فرآیند آندایز ۲» مراحل انجام فرآیند آندایز خود نظم یافته را شرح خواهیم داد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. F. Cerdeira, I. Torriani, P.Motisuke, V. Lemos, F. Deker, "Optical and Structural Properties of Polycrystalline CdSe Deposited on Titanium Substrates", Appl. Phys., Vol.46, 107, (1988).
2. G. Hodes, S. J. Fonash, A. Heller, B. Miller, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", New York: J. Wiley & Sons, Vol.13, p. 113, (1985).
3. T. D. Golden, M.G. Shumsky, Y. C. Zhou, R. A. Vanderwerf, J. L. Switzer, "Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films",Chem. Mater., Vol.8, pp. 2499- 2504, (1996).
4. T. Wade, C. B. Ross, R. M. Crooks, "Electrochemical Synthesis of Ceramic Materials. 5. An Electrochemical Method Suitable for the Preparation of Nine Metal Nitrides", Chem. Mater., Vol.9, pp. 248 -254, (1997).
5. P. G. Sheasby, R. Pinner, "The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys", 6th edition, UK: ASM International & Finishing Publications, Vol.2 (2001).
6. A. Eftekhari, "Nanostructured Materials in Electrochemistry", 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
7. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, "Fast Fabrication of Long-range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization", Nature Materials, Vol.5, pp. 741-747, (2006).
8. W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhat, E. Pippel, R. Scholz, U. Gosele, "Structural Engineering of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide by Pulse Anodization of Aluminium", Nature Nanotechnology, Vol.3 , pp. 234-239, (2008).
9. K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, "Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H2SO4 Hard Anodization", American Chem. Soc. Nano, Vol.2 (2), pp. 302-310, (2008
10. M. Moradi , M. Noormohammadi , F. Behzadi , "Three-dimensional Structural Engineering of Nanoporous Alumina by Controlled Sprinkling of an Electrolyte on a Porous Anodic Alumina (PAA) Template", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.44, 045301, (2011).
11. Y. Ji, K. C. Lin, H. Zheng, J. J. Zhu, A. C. S. Samia, "Fabrication of Double-walled TiO2 Nanotubes with Bamboo Morphology via One-step Alternating Voltage Anodization", Electrochemistry Communications, Vol. 13, pp. 1013-1015, (2011).
12. J. Wang, Zh. Lin, "Anodic Formation of Ordered TiO2 Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential", J. Phys. Chem. C, Vol.113, pp. 4026-4030, (2009).

قسمت دوم: شرح مراحل فرآیند آندایزینگ

همانطور که در مقاله قبل توضیح داده شد، آندایز آلومینیم یک فرآیند الکتروشیمیایی است که جهت افزایش ضخامت لایه اکسیدی که به طور طبیعی روی سطح فلز تشکلیل می شود، مورد استفاده قرار می گیرد. این فرآیند اگر در محیط اسیدی، یا به عبارت دیگر، در الکترولیت اسیدی انجام شود، منجر به تشکیل لایه اکسیدی متخلخل روی سطح فلز می‌گردد. اکسید فلزی آندی متخلخل را می‌توان به دو روش آندایز به وسیله پیش الگوی راهنما و آندایز خود نظم یافته تولید کرد. با توجه به وقت گیر و پر هزینه بودن روش اول، دانشمندان به روش دوم روی آوردند که آسان‌تر و ارزان‌تر می باشد و در عین حال از نظم خوبی برخوردار است. در مقاله قبل این روش‌ها معرفی شدند؛ در این مقاله به توضیح مراحل انجام آندایز خود نظم یافته می‌پردازیم.

مقدمه

همانطور که قبلا گفته شد فرآیند آندایز بر روی فلزات مختلفی از جمله آلومینیوم، تیتانیوم، پالادیم، تنگستن و ... انجام پذیر است، اما در این مقاله تنها به توضیح چگونگی انجام آن روی فلز آلومینیوم میپردازیم. آندایز خودنظم یافته، یک فرآیند چند مرحله ای شامل عملیات پیش از آندایز Pre treatment، آندایز و عملیات پس از آندایز Post treatmentمی‌باشد، که در ادامه شرح داده می شود.

۱- عملیات قبل از آندایز

خلوص فلز مورد استفاده و هم چنین پیش عملیات آندایز، تأثیر بسزایی روی نظم حفره های تشکیل شده به روش آندایز خود نظم یافته دارند. پیش عملیات آندایز جهت از بین رفتن نواقص سطح، عبارتند از آنیل کردن Annealing، چربی زدایی Degreasingو پالیش . Polishing

۱-۱-آنیل کردن

در این مرحله، فشار روی سطح نمونه را کم کرده و آن را به مدت ٤ الی ٥ ساعت در دمایی حدود ٤٠٠ درجه سانتیگراد حرارت می دهیم. این کار باعث افزایش اندازه‌ی متوسط دانه ها Grainمی شود، که معمولاً بیشتر از ١٠٠ میکرومتر است [١] و هم چنین موجب از بین رفتن فشارهای مکانیکی Mechanical stress می گردد.

مطلوب‌ترین زیر لایه جهت تولید آرایه نانو حفره‌های خود نظم یافته، فویل آلومینیوم با درصد خلوص بالا ٪ ٩٩.٩٩٩ می‌باشد.

۱-۲-چربی زدایی

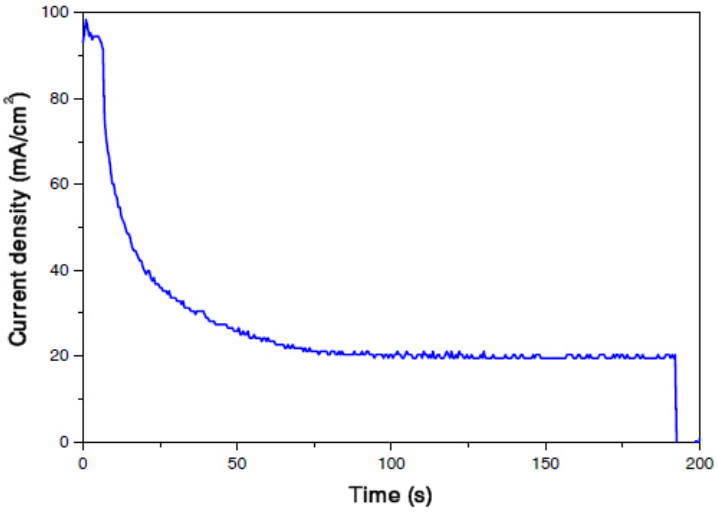
یکی دیگر از عملیات قبل از آندایز، چربی زدایی است. در این گام، نمونه در حلال‌های مختلفی مانند استون و اتانول با استفاده از امواج فراصوتی شست و شو داده می شود. بدین ترتیب تمام چربی ها از روی سطح نمونه برداشته می‌شود.

۱-۳-پالیش

مهم ترین گام در عملیات قبل از آندایز، پالیش کردن می باشد که می تواند به صورت مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی انجام شود. به عنوان مثال برای آلومینیوم، عموماً از الکتروپالیش استفاده می‌شود [٤-٢]، در حالی که برای تیتانیوم و تنگستن معمولاً این عمل به صورت مکانیکی انجام می‌گیرد [٦ و ٥]

شکل ١ پالیش الکتروشیمیایی سطح آلومینیوم را نشان میدهد که با گذشت زمان، جریان به صورت نمایی کاهش پیدا می کند؛ دلیل این امر این است که برآمدگی های

ساغر گمرک (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
فهیمه بهزادی* (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل۱نمودار چگالی جریان–زمان پالیش الکتروشیمیایی فلز آلومینیوم

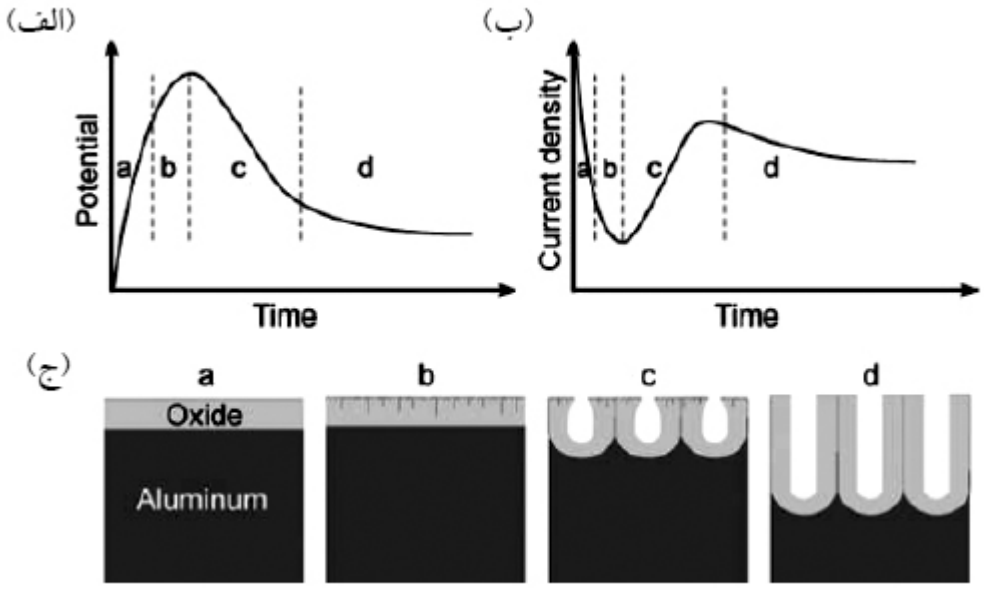
میکروسکوپیک باعث عبور جریان بیشتری از نمونه است که با کنده شدن این برآمدگی ها جریان های اضافه حذف خواهند شد و چگالی جریان نهایی در حالت بهینه خود در محدوده ی ۱۵–۳۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع قرار می گیرد. این فرآیند در محلولی از اتانول C_2H_5OH و پرکلریک $HClO_4$ انجام می گیرد [۲–٤]. دمای آزمایش، پارامتر مهمی است که در صیقلی شدن سطح تاثیر دارد که این دما معمولا بین ۵ تا ۱۵ درجه سانتیگراد انتخاب می شود .

۲– فرآیند آندایز خود نظم یافته

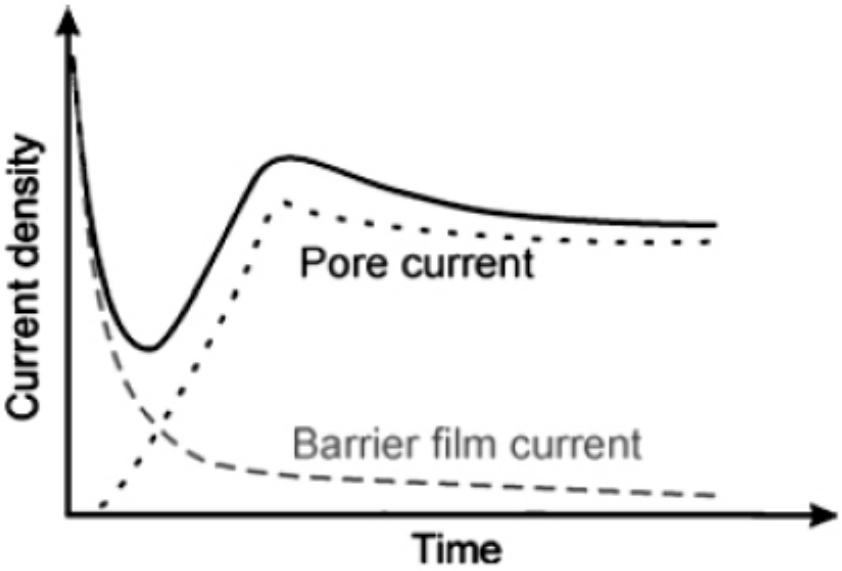
در حالت کلی، فرآیند آندایز به دو صورت آندایز تحت جریان ثابت و آندایز تحت ولتاژ ثابت انجام می‌گیرد. لایه‌ی اکسیدی متخلخل آلومینا متشکل از سلول‌های شش گوشه، تحت آندایز جریان ثابت یا ولتاژ ثابت، تشکیل می شود. شکل ۲الف، نمودار چگالی جریان–زمان را برای فرایند آندایز پتانسیل ثابت و شکل ۲ب، نمودار پتانسیل–زمان را برای فرآیند آندایز جریان ثابت نشان می دهد. هرچند این نمودار مربوط به فرآیند آندایز آلومینیوم است، اما در حالت کلی برای آندایز فلزات دیگر، که قبلاً نام برده شد، نیز همین رفتار مشاهده می‌شود.

۲–۱–آندایز تحت چگالی جریان ثابت

زمانی که جریان ثابت برای رشد لایه ی اکسید متخلخل



شکل۲ مراحل شماتیک رشد لایه‌ی اکسید متخلخل (الف) تحت آندایز با جریان ثابت)ب) تحت آندایز با ولتاژ ثابت (ج) گام‌های تشکیل اکسید آندی حفره‌ای [۷]



شکل ۳– نمودار رویهم افتادن فرآیندهای رخ داده در طول رشد اکسید متخلخل، تحت رژیم آندایز پتانسیل ثابت [۸]

اعمال می شود، در ابتدا، پتانسیل به صورت خطی افزایش پیدا می کند تا زمانی که به یک مقدار بیشینه ی موضعی می رسد و پس از آن به تدریج کاهش می یابد و به حالت پایا می رسد شکل ۲الف . در طول اولین دوره ی زمانی یعنی گام a در شکل ۲ج افزایش خطی پتانسیل مربوط به رشد خطی لایه ی اکسیدی با مقاومت بالا لایه ی سدی روی فلز می باشد. در گامb ، با ادامه ی آندایز، سوراخهایی مقدمه ی حفره ها روی لایه سدی شروع به شکل گیری می کنند. سپس در گامc ، لایه ی سدی، شکسته شده و ساختار حفره ای شروع به رشد می کند. نهایتاً رشد حالت پایای حفره ها در لایه ی اکسید، در گامd ، ادامه می یابد و پتانسیل آندایز در حین تشکیل حفره‌ها در حالت پایا، تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

۲-۲-آندایز تحت پتانسیل ثابت

در ابتدای فرآیند آندایز در پتانسیل ثابت، چگالی جریان با گذشت زمان به سرعت کاهش پیدا می کند و سریعاً به مقدار کمینه ی خود می رسد. پس از آن، افزایش چگالی جریان به طور خطی صورت می گیرد تا جایی که به یک مقدار بیشینه‌ی موضعی برسد؛ سپس چگالی جریان به آرامی کاهش می یابد و نهایتاً به حالت پایای خود می‌رسد. در این حالت نیز تغییرات درون لایه ی اکسیدی مانند حالت قبل می باشد با این تفاوت که این بار رفتار چگالی جریان باعث این تغییرات می گردد.

نرخ کاهش اولیه چگالی جریان، نقطه‌ای که در آن مینیمم چگالی جریان رخ می‌دهد و هم چنین چگالی جریان حالت پایا، مستقیماً به شرایط آندایز از جمله پتانسیل آندایز، دما و غلظت اسیدی، وابسته می‌باشد. مینیمم چگالی جریان نیز با افزایش توانایی میدان الکتریکی، افزایش پتانسیل آندایز، افزایش دما و افزایش غلظت اسیدهای بکار رفته، کاهش می یابد. ضمن آنکه این مقدار مینیمم در پتانسیل‌های بالاتر و pH پایین‌تر الکترولیت، زودتر اتفاق می‌افتد [۷]

با توجه به گزارش آور Hoarو یاهالوم، رابطه چگالی جریان با زمان، که در فرآیند آندایز پتانسیل ثابت مشاهده می‌شود، برآیند دو فرآیند جفت شده می باشد و ترکیب این دو فرآیند، نمودار شکل ۲ب را نتیجه می‌دهد. با توجه به شکل ۳، اولین فرایند مربوط به تشکیل لایه ی سدی است که منجر به کاهش نمایی جریان و دومین فرآیند مربوط به تشکیل حفره‌هاست، که افزایش جریان را به دنبال دارد.

روش آندایز با پتانسیل ثابت، بسته به شرایط کلی آزمایش مانند ولتاژ اعمالی، الکترولیت مورد استفاده و مقدار چگالی

جریان به دو نوع آندایز نرم Mild anodizationو آندایز سخت Hard anodization تقسیم بندی می‌شود.

۲-۲-۱- آندایز نرم

در سال ۱۹۹۵، ماسودا و فوکادا طی یک فرآیند آندایز طولانی در حدود ۱۶ ساعت ، تحت پتانسیل ثابت و در اسید اکسالیک به عنوان الکترولیت، به آرایه خود نظم یافته‌ای از نانوحفره‌های آلومینا دست یافتند. آن‌ها گزارش کردند که عمق این حفره ها، که با دقت بسیار خوبی به صورت کندوی عسل تشکیل می شوند، با افزایش زمان آندایز، افزایش می یابد [۱۰]. به این روش آندایز، که روش آهسته‌ای است و چگالی جریان در آن بسیار کم کمتر از ۱۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع می‌باشد، آندایز نرم Mild Anodization گفته می‌شود. آنها برای رسیدن به نظم بسیار بالا، بعد از انجام آزمایش در مرحله اول، نمونه ی شامل نانوحفره های آلومینای را در اسید مناسب حل کرده و آزمایش مرحله اول را دوباره روی نمونه تکرار نمودند.

هرچند در این فرآیند، حفره‌های تولید شده از نظم بسیار خوبی برخوردار هستند؛ اما به دلیل سرعت کم رشد لایه‌ی اکسیدی و همچنین شرایط خاصی که در آن حالت ها، آرایه ی منظمی از نانو حفره ها قابل دستیابی است، این فرآیند جهت استفاده در تولیدات صنعتی، زیاد مطلوب نیست[۳].

به همین دلیل، محققان علاقمندی پیدا کردن روش سریع تر و بهینه‌تری به نام آندایزسخت Hard Anodization شدند.

در روش معمول آندایز، یعنی آندایز نرم، آرایه های منظم نانوحفره های اکسید آلومینیوم فقط در سه رژیم زیر شکل می‌گیرند:

۱- الکترولیت اسید سولفوریک در ولتاژ ۲۵ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۶۳ نانومتر

۲- الکترولیت اسید اکسالیک در ولتاژ ۴۰ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۱۰۰ نانومتر

۳- الکترولیت اسید فسفریک در ولتاژ ۱۹۵ ولت و با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۵۰۰ نانومتر [۲]

زمانی که فرآیند آندایز در خارج از رژیم های فوق انجام شود، نظم فضایی حفره‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند.

۲-۲-۲- آندایز سخت

اخیراً، آندایز سخت برای تشکیل اکسید متخلخل خود سازمان یافته مورد استفاده قرار می گیرد. در این فرآیند، محدوده‌ی پتانسیل آندایز و مقادیر آن، برخلاف آندایز نرم، بسیار گسترده است. لی و همکارانش نشان دادند که رژیم های خود نظم یافته ی جدیدی تحت فرآیند آندایز سخت قابل دسترسی است [۲]. آن‌ها با ایجاد یک لایه‌ی نازک از اکسید آلومینیوم روی نمونه ی اولیه ی آلومینیوم، به‌عنوان لایه‌ی محافظ و با کنترل واکنش های گرمایی در طول آندایز سخت توانستند از سوختن نمونه جلوگیری کنند. آن ها موفق شدند با استفاده از اسید اکسالیک و در ولتاژ بیشتر از ۱۰۰ ولت، آرایه‌ای منظم از نانو حفره های آلومینای آندایز شده تولید کرده و یک رژیم خود نظم یافته‌ی جدید با فاصله‌ی بین حفره‌ای در حدود ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر معرفی نمایند [۱۱]

مطالعات انجام گرفته در آندایز سخت نشان داده است که چگالی جریان یا به عبارت دیگر، توان میدان الکتریکی در طول لایه‌ی سدی در یک پتانسیل آندایز مشخص، یکی از پارامترهای اصلی برای کنترل نظم نانوحفره‌های تولید شده در لایه‌ی اکسید آلومینیوم می باشد [۷]. مشخصه‌ی آندایز سخت، چگالی جریان بسیار بالا است، که معمولاً ۱۰ تا ۱۰۰ برابر چگالی جریان در روش نرم می‌باشد [۱۱].

همچنین نرخ رشد لایه‌ی اکسید در آندایز سخت ۲۵ تا ۳۵ برابر سریع‌تر از نرخ رشد لایه اکسید در آندایز نرم است .

بررسی های میکروسکوپی نشان می دهد که نرخ تغییر قطر حفره ها در آندایز سخت تقریباً ۵۵ درصد کوچک تر از مقدار آن در آندایز نرم می باشد. به بیان دیگر، برای یک پتانسیل مشخص، نانوحفره های آلومینای تولید شده در آندایز سخت، قطر کوچک‌تری نسبت به نانوحفره‌های تولید

http://edu.nano.ir

شده تحت آندایز نرم دارند. درصد تخلخل با نسبت سطح اشغال شده توسط حفره‌ها به کل سطح، تعریف می‌شود [۷]

$$\alpha = \frac{S_{pores}}{S_{total}} \qquad (۱)$$

برای یک لایه ی اکسید آلومینیوم آندایز شده ی منظم که تحت آندایز سخت تولید شده است، این مقدار حدود یک سوم مقداری است که برای نانوحفره های آلومینای تولید شده در آندایز نرم محاسبه می‌شود [۱۳]

فاصله ی بین حفره ها در لایه ی آلومینای متخلخل، به صورت خطی با پتانسیل آندایز در ارتباط است [۷]

$$D_{\text{int.}} = \xi U \qquad (۲)$$

در این رابطه، D_{int}معرف فاصله‌ی بین حفره‌ها و U معرف پتانسیل آندایز می باشد. مقدار ثابت تناسب این رابطه برای آندایز نرم و سخت، متفاوت است.

$$\xi_{MA} = 2.5(nmv^{-1})$$
$$\xi_{HA} = 1.5 - 2(nmv^{-1}) \qquad (۳)$$

ξ_{MA} ثابت تناسب رابطه ی بین فاصله ی بین حفره ها و پتانسیل آندایز، مربوط به آندایز نرم [۱٤ و ۲] و ξ_{HA}ثابت تناسب مربوط به آندایز سخت می باشد [۱۵ و ۳]. به این ترتیب، مشاهده می شود که آهنگ تغییر فاصله ی بین حفره‌ها در اثر تغییرات ولتاژ، در آندایز نرم سریع‌تر است.

۳- عملیات پس از آندایز

همانطور که قبلاً اشاره شد، نانوحفره های اکسید آلومینیوم آندایز شده، به عنوان قالب برای تولید دیگر نانوساختارها استفاده می‌شوند. بنابراین لایه‌ی اکسید ساخته شده با توجه به مقاصد بعدی، باید در معرض عملیاتی از جمله جدا کردن بستر فلزی، جدا کردن لایه‌ی سدی و ... قرار بگیرد.

۳-۱-جدا کردن بستر فلزی

اکسید آلومینیوم را می توان به روش شیمیایی از زیر لایه آلومینیوم باقیمانده، که آندایز نشده است، جدا کرد. به این منظور، نمونه ی آندایز شده، برای مدت زمان معینی، در محلول کلرید مس$CuCl_2$ قرار داده می شود تا زیر لایه آلومینیوم غیر اکسیدی حل شود [۱٦].

۳-۲- جدا کردن لایه‌ی سدی

این عمل به روش شیمیایی انجام می‌گیرد. پس از جدا کردن اکسید آلومینیوم از بستر آلومینیومی آندایز نشده، لایه ی اکسید متخلخل را، برای مدت زمان مشخصی، در اسید فسفریکH_3PO4 غوطه‌ور می نماییم [۱۷]؛ و به این ترتیب لایه‌ی سدی برداشته می‌شود یا به عبارت دیگر، ته حفره‌ها باز می شود. زمان لازم برای باز شدن حفره ها، به طور مستقیم، به ضخامت لایه‌ی سدی بستگی دارد و این مقدار نیز وابسته به شرایط آندایز می‌باشد. اگر زمان انحلال لایه‌ی سدی را افزایش دهیم، گشاد شدن حفره ها نیز به طور همزمان اتفاق می‌افتد. میزان گشاد شدن قطر حفره‌ها با تغییر مدت زمانی که نمونه در اسید فسفریک قرار می گیرد، قابل کنترل است.

٤- بحث و نتیجه‌گیری

آندایز خود نظم یافته یک فرآیند چند مرحله‌ای است که شامل عملیات قبل از آندایز، آندایز و عملیت بعد از آندایز می‌باشد. مهم‌ترین گام در آماده سازی نمونه، قبل از انجام آندایز، پالیش کردن سطح فلز مورد نظر می‌باشد. در حالت کلی آندایز خود نظم یافته به دو روش آندایز تحت چگالی جریان ثابت و آندایز تحت ولتاژ ثابت انجام می گیرد. روش آندایز در پتانسیل ثابت، با توجه به شرایط کلی آزمایش، به دو صورت آندایز نرم و آندایز سخت انجام می‌شود. پس از انجام آندایز، با توجه به مصارف بعدی نانوحفره‌های آلومینا، عملیاتی مانند جداسازی بستر فلزی، جداسازی لایه سدی و .... روی نمونه اعمال می‌شود.

فهرست

http://edu.nano.ir

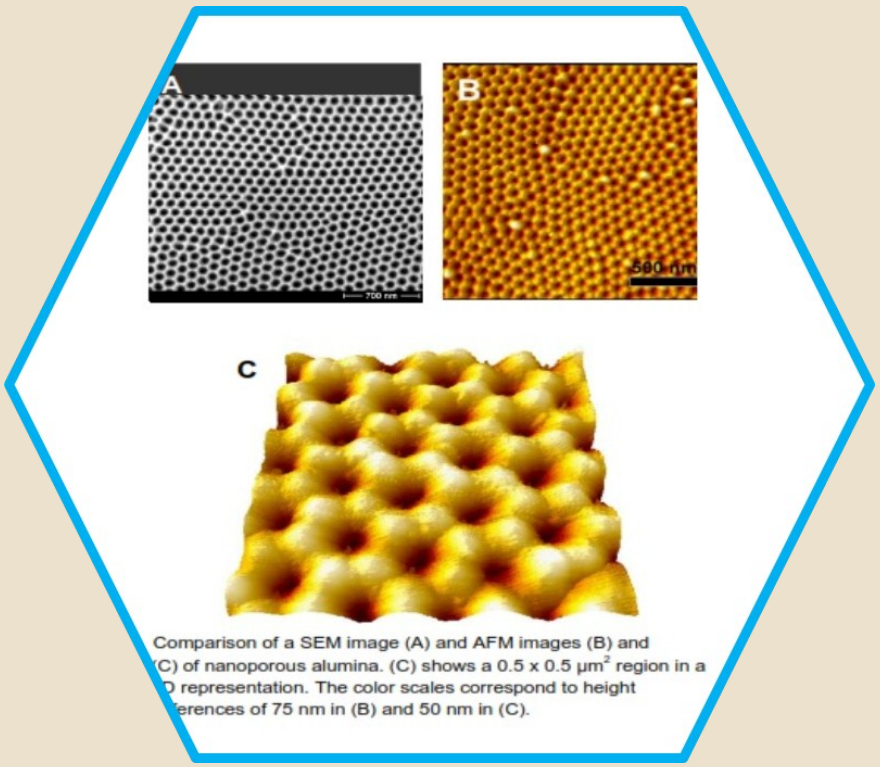
منابع

1. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao,T. Tamamura, "Highly Ordered Nanochannel-array Architectures in Anodic Alumina", Appl. Phys. Lett., Vol.71, pp. 2770-2772, (1997).
2. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, "Fast Fabrication of Long-range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization", Nature Materials, Vol.5, pp. 741-747, (2006).
3. W. Lee, K. Schwirn, M. Steinhat, E. Pippel, R. Scholz, U. Gosele, "Structural Engineering of Nanoporous Anodic Aluminium Oxide by Pulse Anodization of Aluminium", Nature Nanotechnology, Vol.3 , pp. 234-239, (2008).
4. K. Schwirn, W. Lee, R. Hillebrand, M. Steinhart, K. Nielsch, U. Gösele, "Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H2SO4 Hard Anodization", American Chem. Soc. Nano, Vol.2 (2), pp. 302-310, (2008).
5. L. E. Fraga, M. V. B. Zanoni, "Nanoporous of W/WO3 Thin Film Electrode Grown by Electrochemical Anodization Applied in the Photoelectrocatalytic Oxidation of the Basic Red 51 used in Hair Dye", J. Braz. Chem. Soc., Vol.22 (4), pp. 718-725, (2011).
6. N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, G. Yogeeswaran, A. Watcharenwong, R. S. de Zoysa, N. A. Basit, K. Rajeshwar, "Nanoporous TiO2 and WO3 Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates: Influence of Process Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response", J. Phys. Chem. B, Vol. 110 (50), pp. 25347–25355, (2006).
7. A. Eftekhari, "Nanostructured Materials in Electrochemistry", 1st Edition, USA: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2008).
8. T. P. Hoar, J. Yahalom, "The Initiation of Pores in Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in Acid Solutions", J. Electrochem. Soc., Vol.110, pp. 614–621, (1963).
9. G. E. Thompson, "Optical and Structural Characterization of Erbium-Doped TiO2Xerogel Films Processed on Porous Anodic Alumina", J. Electrochem. Soc., Vol.148, 13, (2001).
10. H. Masuda, K. Fukuda, "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", Science, Vol.268, pp. 1466-1468, (1995).
11. W. Lee, "The Anodization of Aluminum for Nanotechnology Applications", The Member Journal of TMS, Vol.62(6), pp. 57-63, (2010).
12. W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, U. Gosele , "A Template-Based Electrochemical Method for the Synthesis of Multisegmented Metallic Nanotubes", Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 44 , pp. 6050-6054, (2005).
13. K. Nielsch, J. Choi , K. Schwirn , R. B. Wehrspohn , U. Gösele , "Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule", Nano Lett., Vol.2 , pp. 677-680, (2002).
14. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, "Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminum", Proc. R. Soc. Lond. A, Vol.317, pp. 511-543, (1970).
15. S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, "Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization", Avd. Mater., Vol.17, pp. 2115-2119, (2005).
16. G. D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J. P. Celis, "Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid", J. Electrochem. Soc., Vol.149, D97-D103 , (2002).
17. A. P. Li, F. Müller, U. Gösele, "Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina", Electrochem. Solid State Lett., Vol.3, pp. 131-134, (2000).

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



Comparison of a SEM image (A) and AFM images (B) and (C) of nanoporous alumina. (C) shows a 0.5 x 0.5 μm^2 region in a 3D representation. The color scales correspond to height differences of 75 nm in (B) and 50 nm in (C).

۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

انباشت الکتروشیمیایی

۴ انباشت الکتروشیمیایی

۱ قسمت اول: اصول کلی روش انباشت الکتروشیمیایی ۳۳۱

۲ قسمت دوم: بررسی استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در انباشت الکتروشیمیایی ۳۳۷

۴
۱

قسمت اول: اصول کلی روش انباشت الکتروشیمیایی

در این مقاله توضیحی راجع به اصول کلی روش انباشت الکتروشیمیایی Electrochemical deposition آورده شده است و بطور خاص استفاده از این روش در پرکردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل، جهت تولید نانوسیم درون این قالب ها بررسی گردیده است.

بطور کلی پرکردن این قالب ها با روش انباشت الکتروشیمیایی از سه طریق انجام می پذیرد که یکی از این روش ها یعنی استفاده از ولتاژ مستقیم در انباشت، در اینجا آمده و دو روش دیگر یعنی استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در مقاله ی جلسه دوم آورده شده است.

پرکردن این قالب ها نیاز به آماده سازی آن قبل از انجام انباشت دارد. در روش انباشت الکتروشیمیایی با استفاده از ولتاژ مستقیم، عملیات آماده سازی قالب شامل بازکردن حفره ها و نشاندن لایه ای رسانا در ته آنها بعنوان سطح کاتدی آزمایش است که توضیح مختصری درباره ی این مراحل نیز آورده شده است.

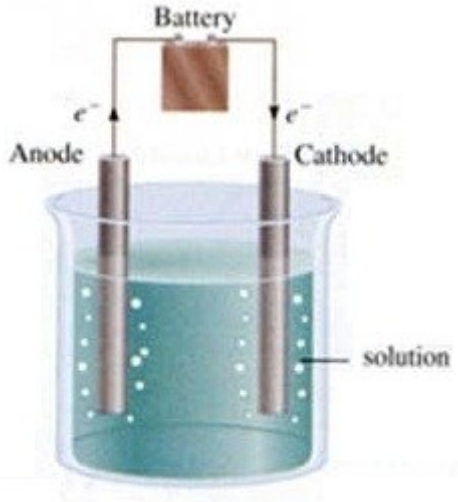
۱- مقدمه

در انباشت الکتروشیمیایی از محلول های یونی استفاده می گردد. در این روش که الکتروپلیتینگ Electroplating یا بطور ساده الکتروانباشت نامیده می شود، از طریق یک جریان الکتریکی، لایه ای اصولاً فلزی بر روی سطح نشانده می شود انباشت یک لایه فلزی روی یک جسم، با برقراری بار منفی روی جسمی که لایه نشانی می شود کاتد و فرو بردن در محلولی که شامل یک نمک فلز مورد نظر جهت انباشت است، انجام می گیرد. وقتی یون های فلزی با بار مثبت درون محلول به جسم با بار منفی می رسند، جسم الکترون هایی را جهت کاهش بار مثبت یون ها، جهت تشکیل حالت فلزی فراهم می کند. این روش می تواند مانند روش های سل–ژل جهت پرکردن قالب هایی با حفره های نانومتری نیز استفاده گردد.

۲- اصول کلی انباشت الکتروشیمیایی

در کل انباشت فلز از الکترولیت های آبی نه تنها یک واکنش مهم تخصصی است، بلکه یک مثال هسته زایی اولیه و رشد بر روی جوانه ی اولیه است که در آن مکان های هسته زایی می توانند نقش قاطعی را در روند تشکیل و نظم جسم انباشتی بازی کنند .

در این روش از جریان الکتریکی برای کاهش کاتیون های موجود در الکترولیت به منظور انباشت مواد استفاده می گردد. نمونه ای که باید انباشت بر روی آن انجام گیرد، به همراه فلزی با رسانندگی بالا اصولا گرافیت یا پلاتین به عنوان کاتد و آند درون الکترولیتی متناسب با ماده انباشتی مطلوب، شامل نمک فلزی آن ماده و یک اسید که یون های لازم جهت شارش جریان را فراهم می کند، در راکتور واکنشی یا همان سلول شیمیایی آزمایش که نمونه ای از آن را در شکل ۱ ملاحظه می کنید قرار می گیرند .



شکل ۱- تصویری از سلول الکتروشیمیایی

* مینا زمانیان (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی(نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

کاتد و آند هر دو به منبع تغذیه ی خارجی متصل می باشند. هنگامی که منبع تغذیه روشن است و بعنوان مثال، کاتد به خروجی منفی و آند به خروجی مثبت وصل هستند، اتم های فلزی محلول در الکترولیت در تماس با سطح آند، به کاتیون تبدیل شده و بار مثبت می گیرند. سپس به سمت کاتد با بار منفی حرکت کرده و در مرز بین محلول و کاتد کاهیده شده و در حالت بدون بار بر روی کاتد انباشته می گردند.

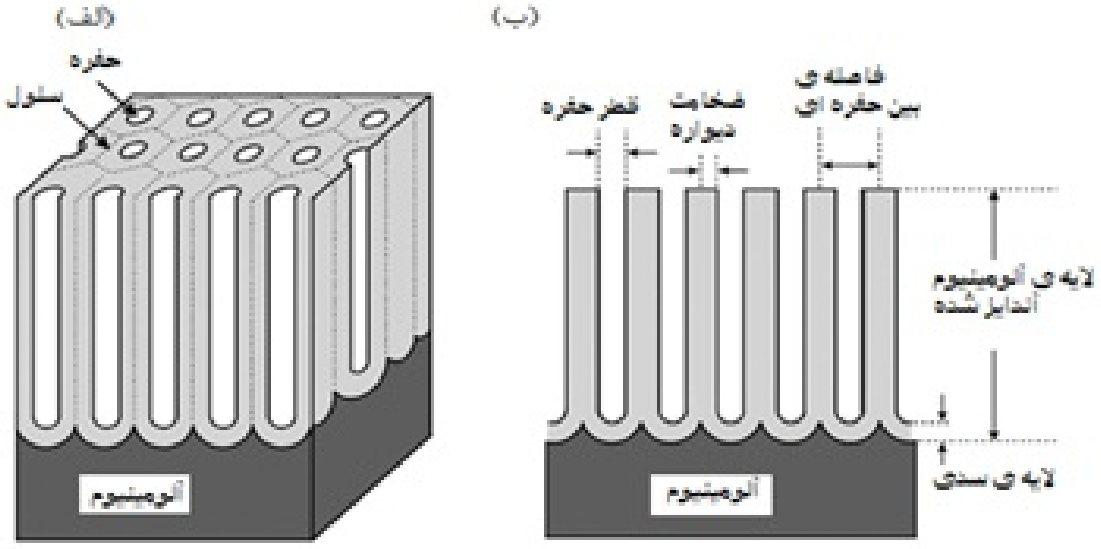
انباشت الکتروشیمیایی می تواند بر روی سطوح مختلف فلزی حاصل گردد، اما از آنجا که تهیه نانوسیم مواد در محلول های آبی از موارد مورد توجه در این زمینه می باشد، در این مقاله پرکردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل با استفاده از این روش توضیح داده خواهد شد.

۳- پرکردن قالب آلومینای آندیک متخلخل

قالب آلومینای آندیک متخلخل که به دو روش جریان ثابت و پتانسیل ثابت[۱]در الکترولیت های مختلف ساخته می شود، مطابق شکل ۲ متشکل از یک لایه آلومینیوم اکسید نشده است که برخلاف شکل بخش اعظم قالب را تشکیل می دهد، بعلاوه ی یک لایه اکسید غیرمتخلخل که نازک ترین بخش قالب محسوب می گردد و یک لایه اکسید متخلخل که با گذشت زمان در فرایند آندایز، می تواند از ۱۰۰μm نیز تجاوز نماید. جزئیات ساخت نانوحفره های آلومینا در مقاله آندایز آورده شده است.

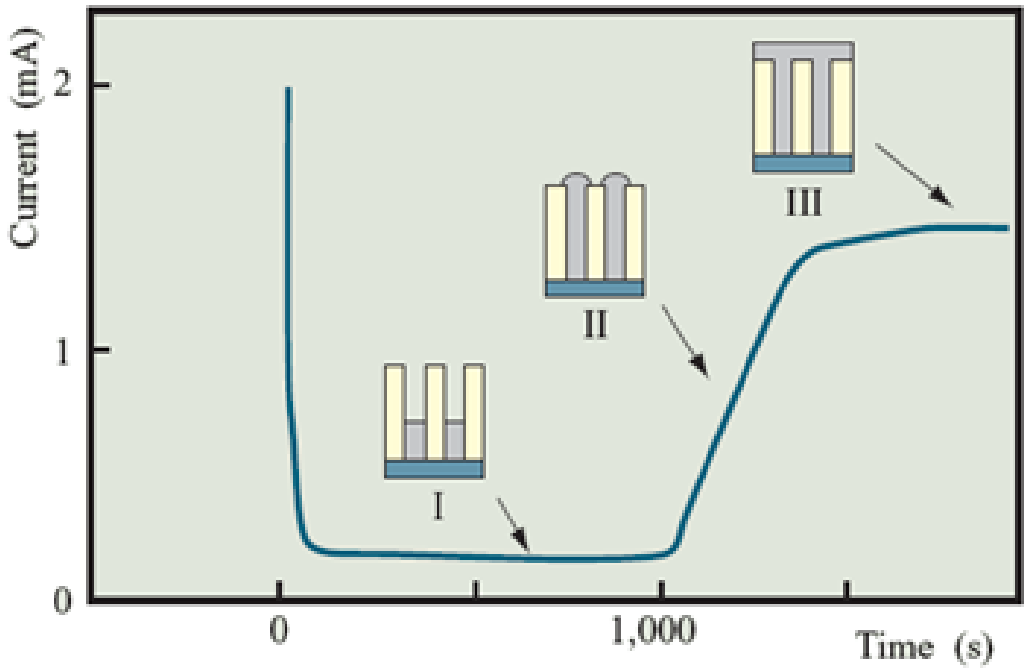
از آن جا که آلومینا ماده ای عایق فرض می گردد، ولتاژ اعمالی در کاتد که در اینجا آلومینیوم زیر حفره ها است، تنها از درون حفره ها و به سه طریق که در ادامه گفته خواهد شد با محلول ارتباط برقرار کرده و در نتیجه کاتیون ها به همراه محلول به درون حفره ها کشیده می شوند. با گذشت زمان و اعمال ولتاژ، نانوسیم ها رشد کرده و خود باعث انتقال ولتاژ از زیر حفره ها به محلول الکترولیت می شود. بعد از پر شدن حفره ها پر شدن همه ی حفره ها لازم نیست ، و با برقراری جریان از طریق سیم های تشکیل یافته در قالب با سطح نمونه، این ناحیه نیز می تواند از ماده ی انباشتی پوشیده گردد، که بسته به مدت زمان انباشت، ضخامت آن بیشتر می گردد، اما یکنواختی پوشش بستگی به درصد پرشدگی حفره ها دارد. اگر تمام حفره ها تا بالا بطور کامل و همزمان پر شوند، می توان سطحی با بیشینه ی یکنواختی را انتظار داشت. بعنوان مثال برای انباشت Zn فلزی درون قالب اکسید آلومینای آندیک با استفاده از نمک H_2SO_4، یون Zn^{2+}شناور در محلول، با گرفتن دو الکترون در کاتد، کاهیده شده و می تواند انباشت گردد. هر چه چگالی جریان بیشتر باشد، سرعت انباشت بالاتر می رود.

در طول انباشت، خیلی از واکنش های غیرمترقبه از قبیل انباشت ناخالصی ها نیز رخ می دهد که ممکن است منجر



شکل ۲ – (الف) ساختار آلومینای آندایز شده ی متخلخل (ب) سطح مقطع لایه ی آندایز شده [۱]

http://edu.nano.ir



شکل ۳ -منحنی جریان لحظه ای فرایند الکتروانباشت و مراحل مکانیسم رشد نانوسیم ها [۲]

به کاهش مقدار فلز انباشتی گردد.

در شکل۳ منحنی لحظه ای جریان–زمان در این فرایند آورده شده است. در این شکل مکانیسم رشد نانوسیم های فلزی در چهار مرحله ی مختلف نمایش داده شده است. در مرحله ی اولیه بعلت محدودیت انتقال جرم جریان کاهش می یابد، زیرا فاصله ته حفره ها تا سطح آنها در بیشترین حالت بوده و طی این مسیر توسط کاتیون ها به سختی صورت می گیرد، اما در مراحل بعدی سیم ها بالا آمده و ضمن کوتاه تر شدن مسیر، اعمال ولتاژ راحت تر صورت می گیرد. در مرحله ی دوم یا شکل ۳ I-فلز در حفره ها در حال رشد می باشد و به یک رژیم نسبتاً پایدار خواهد رسید. در مرحله ی سوم همانطور که در شکل ۳-II دیده می شود حفره ها تا بالای سطح پوسته پر شده و به شکل کلاهکی با انباشت سه بعدی سر می زنند. در مرحله ی آخر بعلت رشد همزمان بعضی نانوسیم ها که از سطح پوسته بیرون آمده اند و افزایش مساحت موثر الکترود، جریان انباشت افزایش می یابد شکل ۳ . III-پس از بهم رسیدن سیم ها، جریان عبوری از هر سیم که تا قبل از آن در مسیری یک بعدی در حال حرکت بوده، روی هم افتاده و در حجمی سه بعدی حالت جریان پخشی خطی بالک حاصل می گردد.

اصولاً بعد از انباشت، بمنظور انحلال پوسته قالب آلومینا، قالب درون محلولهای حلال آلومینا مانند محلول فسفریک اسی۸ ٪ وزنی فرو برده می شود[۳]

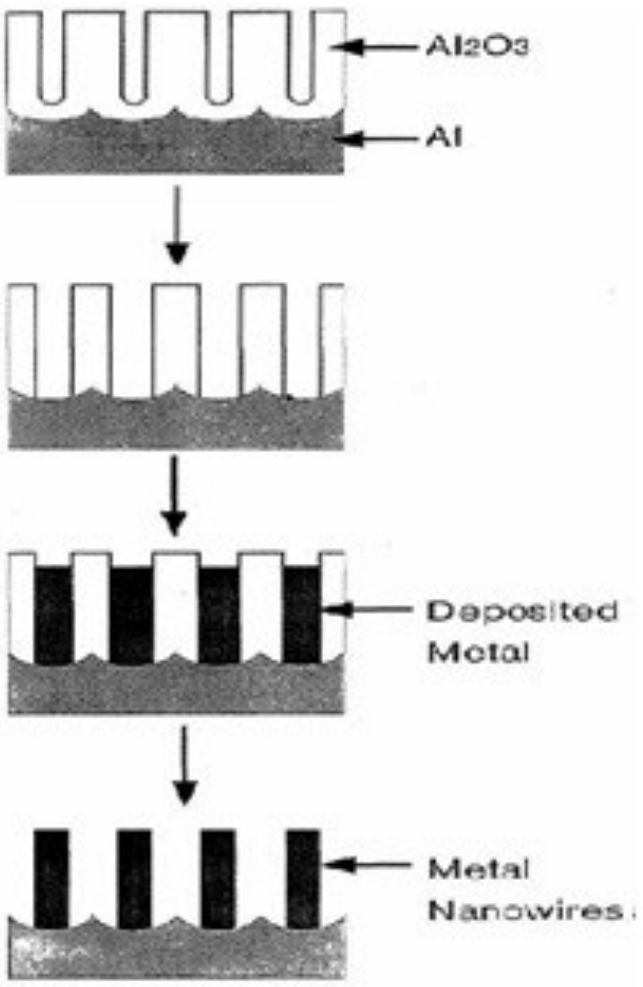
٤- الکتروانباشت با ولتاژ مستقیم:

بطور کلی به سه روش انباشت الکتروشیمیایی درون قالب اکسید آلومینای آندیک انجام می پذیرد: ۱ انباشت با ولتاژ مستقیم، ۲ انباشت با ولتاژ تناوبی ۳ انباشت با ولتاژ پالسی. که در این مقاله به انباشت با ولتاژ مستقیم می پردازیم.

در این روش که به نوعی سخت ترین حالت از لحاظ فرایند کار می باشد، قبل از انباشت نیاز به مراحل مختلفی از جمله برداشتن آلومینیوم پشت نمونه، انحلال لایه سدی و باز کردن ته حفره ها [٦-٤] و نشاندن یک لایه رسانا بر یک طرف سطح نمونه می باشد[۷]. برای نشاندن این لایه می توان از طلا، نقره یا پلاتین و روش هایی مانند کندوپاش، انباشت بخار فیزیکی، ژول و یا دیگر روش ها که جزئیات

http://edu.nano.ir

آنها در مقالات دیگر آورده شده است، استفاده کرد. الگویی از مراحل این کار در شکل ٤ آورده شده است.



شکل٤–مراحل تهیه آرایه ای از نانوسیم ها از طریق الکترواناشت مستقیم [٨]

لایه رسانا را می توان بعد از باز کردن حفره ها و در ته آنها نشاند، ضمن اینکه این کار را همچنین می توان با نشاندن لایه رسانا بر سطح حفره ها در ابتدای کار و سپس حل کردن آلومینیوم پشت قالب و باز کردن حفره ها در محلول مناسب انجام داد. استفاده از روش دوم برای حفظ استحکام لایه شکننده آلومینا در طول مابقی فرایندها مناسبتر می باشد. در صورتی که از روش اول استفاده گردد، حفظ لایه بسیار نازک و شکننده آلومینا در طول انحلال لایه سدی و باز کردن حفره ها کار بسیار حساسی می باشد.

بعد از انجام مراحل پیش نیاز، نمونه بر روی راکتور نسب و درون الکترولیت مطلوب تحت ولتاژ مستقیم یا dc قرار می گیرد. با اعمال ولتاژ، انباشت از کف حفره ها آغاز خواهد گردید و به مرور تا سطح ادامه می یابد.

٤-١- حل کردن آلومینیوم پشت نمونه

جداسازی اکسید آلومینیوم از بستر باقیمانده می تواند با استفاده از سونش الکتروشیمیایی در محلول ٢٠ درصد HCl با یک پتانسیل عامل بین١ تا ٥ ولت انجام گیرد[٩]. اما متداولترین روش بر پایه یک جداسازی شیمیایی مرطوب آلومینیوم است. برای انجام این فرایند، نمونه آندایز شده برای مدتی معین در یک محلول HCl اشباع شده فرو برده می شود تا زیر لایه آلومینیوم غیر اکسیدی حل گردد[١٠]. دمای محلول تاثیر قابل توجهی بر زمان انحلال آلومینیوم ندارد، اما غلظت محلول و ضخامت نمونه آلومینیوم اولیه مهم بوده و بعنوان مثال برای انحلال یک بستر آلومینیوم با ضخامت ٠.٢ mmبا استفاده از محلول HCl با غلظتی در محدوده ٢٥ تا ٦٥٪ ،کمتر از ٢دقیقه زمان لازم است.

٤-٢- برداشتن لایه ی سدی و گشاد کردن حفره ها

برداشتن لایه سدی جهت باز کردن حفره ها بوسیله سونش شیمیایی اکسید انجام می گیرد. ته نانوحفره ها با فرو بردن در یک محلول H_3PO_4 با زمان گشایشی که مستقیماً به ضخامت لایه ی سدی و در نتیجه به شرایط آندایز وابسته است، باز می شود. اگر زمان باز شدن حفره ها بطول بینجامد، گشاد شدن حفره ها نیز می تواند بطور هم زمان رخ دهد[١٢]

قطر حفره های باز شده می تواند با تغییر زمان سونش شیمیایی در یک محلول اسید فسفریک تنظیم شود. نرخ انحلال لایه سدی در M٠.٥ محلول H_3PO_4 تقریباً برابر ١.٣ nmv^{-1} بدست آمده است که با افزایش عمق حفره کانال های ستونی، این مقدار کاهش می یابد .

برای بدست آوردن آرایه ای منظم از نانوحفره ها با قطر حفره ای دلخواه، ابتدا انجام یک گشاد شدگی مهم می باشد. یک رابطه بین قطر حفره D_P nm و زمان گشادشدگی t_w min برای نمونه های آندایز شده در اکسالیک اسید M ٠.٣ تحت ولتاژ ٤٠ ولت در ١٥ درجه سانتیگراد به صورت

http://edu.nano.ir

زیر گزارش شده است [۱۳].

$$D_P = 24.703 - 0/1160 \times t_w + 0/0221 \times t_w^2 \qquad (۱)$$

نرخ پهن سازی حفره در ۱ M محلول H_3PO_4 در ۳۰ درجه سانتیگراد برابر ۱.۸۳ $nm\ min^{-1}$ و برای۰.۵M، برابر ۱ $nmmin^{-1}$ پیشنهاد شده است. رابطه پهن سازی حفره ها همچنین در ۰.۱ M محلول H_3PO_4 در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد نیز محاسبه شده است[۱٤]

قطر حفره های گشاد شده می تواند به آسانی از روی تصاویر SEM یا AFMتعیین شود[۱۵]

بحث و نتایج

در این مقاله روش انباشت الکتروشیمیایی و اصول کلی آن بطور مختصر توضیح داده شد و پرکردن قالب–های آلومینای آندیک متخلخل با استفاده از این روش بررسی گردید. برای این کار می توان از سه روش استفاده کرد؛ یکی استفاده از ولتاژ dcدر پرکردن این قالب ها که توضیح آن آورده شد و دو روش دیگر استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی می باشد که این دو روش در مقاله بعدی آورده شده اند .

انباشت الکتروشیمیایی نیازمند برقراری جریان بین کاتد و آند موجود در محلولی شیمیایی بوده که در بالا به بررسی فرایند تولید یون ها در ناحیه ی آند و نشست آنها در کاتد پرداخته شد. همچنین عملیات آماده سازی نمونه جهت انباشت با استفاده از ولتاژ جریان مستقیم، که شامل برداشتن آلومینیوم پشت نمونه، انحلال لایه ی سدی و باز کردن ته حفره ها و نشاندن یک لایه ماده ی رسانا بر یک طرف سطح نمونه است، بیان شد.

فهرست

منابع

1. Eftekhari. A, “Nanostructured Materials in Electrochemistry”, Avicenna Institute of Technology Cleveland, (2008).
2. L. Sun, Y. Hao and C. Chien, IBM J. Res. and Dev. 49, 79 (2005).
3. Y. Z. Piao, H. C. Lim, J. Y. Chang, W. Y. Lee,H. S. Kim, Electrochim. Acta, 50, 2997 (2005).
4. S. K. Hwang, S. H. Jeong, H. Y. Hwang, O. J. Lee, K. H. Lee, Korean J. Chem. Eng, 19, 467–473 (2002).
5. J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, Chem. Mater, 15, 776–779 (2003).
6. D. H. Choi, P. S. Lee, W. Hwang, K. H. Lee, H. C. Park, Curr. Appl. Phys, 6S1, e125–e129 (2006).
7. A. W. Hassel, B. Bello-Rodriguez, S. Milenkovic, A. Schneider, Electrochim. Acta, 50, 3033–3039 (2005).
8. S. Shigubara, O. Okino and Y. Sayama, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 7791 (1997).
9. M. E. Mata-Zamora, J. M. Saniger, Rev. Mex. Fis. 51, 502–509 (2005).
10. G. D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J. P. Celis, J. Electrochem. Soc, 149, D97–D103 (2002).
11. Y. Jia, H. Zhou, P. Luo, S. Luo, J. Chen, Y. Kuang, Surf. Coat. Technol, 201, 513–518 (2006).
12. A. P. Li, F. Müller, U. Gösele, Electrochem. Solid State Lett, 3, 131–134 (2000).
13. S. K. Hwang, S. H. Jeong, H. Y. Hwang, O. J. Lee, K. H. Lee, Korean J. Chem. Eng, 19, 467–473 (2002).
14. J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, Chem. Mater, 15, 776–779 (2003).
15. D. H. Choi, P. S. Lee, W. Hwang, K. H. Lee, H. C. Park, Curr. Appl. Phys, 6S1, e125–e129 (2006)

http://edu.nano.ir

منابع

1. R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, Nature, 337, 147–149 (1989).
2. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, Proc. Roy. Soc. Lond. A 317, 511–54 (1970).
3. A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll, U. Gösele, Phys. Stat. Sol. A, 165, 111–117 (1998).
4. R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, Nature, 337, 147–149 (1989).
5. D. Al Mawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, J. Appl. Phys, 70, 4421 (1991).
6. K. Nielsch, F. Muller, A. Li, U. Gösele, Adv. Mater, 12, 582 (2000).
7. M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha, R. Metzger, Appl. Phys. Lett, 78, 2964 (2001).
8. C. Preston, M. Moskovits, J. Phys. Chem, 97, 8495 (1993).
9. D. Al Mawlawi, C. Liu, M. Moskovits, J. Mater. Res, 9, 1014 (1994).
10. Q. Wang, G. Wang, B. Xu, J. Jie, X. Han, G. Lia, Q. Lic, J. G. Hou, Materials Letters, 59, 1378– 1382 (2005).
11. Y. Li, G. S. Cheng, L. D. Zhang, Materials Research Society, J. Mater. Res, 15, 11 (2000).
12. M. Chang, X. L. Cao, X. J. Xu, L. Zhang, Physics Letters A, 372, 273–276 (2008).
13. S. Gavrilov, L. Nosova, I. Sieber, A. Belaidi, L. Dloczik, Th. Dittrich, phys. stat. sol. A 202, 8, 1497–1501 (2005).
14. D. sh. Xu, D. Chen, Y. Xu, Xu. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Appl. Chem, 72, 1–2, 127–135 (2000).

http://edu.nano.ir

۴

۲۰۰۲

قسمت دوم: بررسی استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در انباشت الکتروشیمیایی

در مقاله جلسه اول بررسی اصول کلی انباشت الکتروشیمیایی و جزئیات یکی از سه روش پرکردن قالب های آلومینای آندیک متخلخل یعنی استفاده از ولتاژ dc، آورده شد. در این مقاله به بررسی دو روش دیگر که استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی در پرکردن این قالب ها می باشد، پرداخته می شود. بدین منظور عملیات آماده سازی قالب که شامل نازک سازی لایه سدی می باشد آورده شده و جزئیات انباشت با استفاده از ولتاژهای تناوبی و پالسی بررسی گردیده است .در ادامه الکتروانباشت نانوسیم های چندلایه و همچنین چگونگی حصول نانوسیم های نیمه هادی از این طریق بحث گردیده است.

۱- انباشت بدون باز کردن حفره ها

در این روش برخلاف روش قبل نیازی به انحلال آلومینیوم باقیمانده ی نمونه نبوده و شامل انباشت با ولتاژ تناوبی و یا ولتاژ پالسی می باشد. در این دو حالت عملیات پیش نیاز شامل نازک سازی لایه سدی و گاهی گشادسازی حفره ها بمنظور آسان سازی ورود ذرات به داخل حفره ها می باشد.

۱- ۱ - نازک سازی لایه ی سدی

گفتیم که برای انجام انباشت با ولتاژ تناوبی و پالسی به نازک سازی لایه سدی نیازمند هستیم. کنترل دقیق مرحله هسته زایی الکتروانباشت در همه حفره های آلومینای آندیک متخلخل، به ایجاد نازک سازی قابل توجه لایه سدی نیاز دارد. چنین نازک سازی موثری شرایط مورد نیاز برای الکترون ها را فراهم می کند تا بتوانند در طول لایه ی سدی تونل زده و با الکتروانباشت، حفره ها را بطور یکنواخت پر کنند. همیشه نازک سازی با پهن سازی حفره ها همراه بوده و این کار سبب می شود تا حفره ها کمی گشادتر شده و برای انباشت مناسب تر گردند. مطابق تحیقات استین و همکارانش [۱]، اوسالیوان و وود پیشنهاد کردند که کاهش پتانسیل آندایز، نازک سازی قابل توجه لایه سدی را نتیجه می دهد، که علت آن انحلال میدانی اکسید است .کاهش تدریجی پتانسیل آندایز منجر به نازک سازی لایه سدی می شود. همچنان که پتانسیل کاهش می یابد، با توجه به رابطه ۱ قطر حفره نیز کاهش یافته و در نتیجه حفره های اصلی به حفره های کوچکتر با قطری مطابق با فرمول تقسیم می شوند. در این رابطه λ_Pضریب تناسب و تقریبا برابر ۱.۲۹ nm/v بوده و D_P قطر حفره برحسب نانومتر و U پتانسیل آندایز برحسب ولت می باشد[۲]

با کاهش مرحله بعدی ولتاژ، شاخه های باریکتر از شاخه های مرحله قبل بوجود می آیند و بهمین ترتیب ساختاری ریشه ای در لایه سدی ایجاد می شود که ته این ریشه ها به بستر آلومینیوم زیر لایه سدی نزدیک بوده و امکان وقوع پدیده های کوانتمی را فراهم می آورد.

$$D_P = \lambda_P \times U \qquad (۱)$$

در شکل ۱ نمودار نازک سازی لایه ی سدی نمونه ای که رژیم ۱۳۰ ولت آندایز شده است را مشاهده می کنید.

می توان نازک سازی را بصورت دستی یا با استفاده از دستگاه های دیجیتالی قابل برنامه ریزی انجام داد که فرایند نمایش داده شده در شکل توسط منبع تغذیه ی قابل برنامه ریزی/ac dcمدل EC1000S انجام پذیرفته است .

در حین نازک سازی و در ولتاژهای خیلی پایین، جریان افت زیادی دارد که سبب ایجاد حفره های ناکامل و نازکتر از حد می گردد. به همین خاطر دمای الکترولیت را کمی بالا می برند.

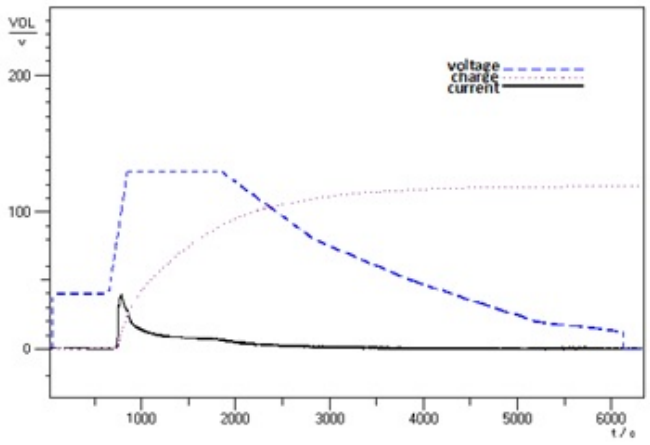
* مینا زمانیان (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی(نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

نرخ کاهش ولتاژ بنابر تجربه و با توجه به نتایج انباشت که از تصاویر میکروسکوپی SEM حاصل از نانوسیم ها بدست می آید تعیین می شود. بعنوان مثال نرخی که برای نازک سازی این نمونه به دستگاه داده شده عبارت است از: از ۴۰ تا ۱۳۰ ولت هر ۳۰ ثانیه ولتاژ ۳ ولت کاهش می یابد، از ۲۰ تا ۴۰ ولت در بازه های زمانی مشابه ۲ ولت کاهش و از ۲۰ تا ۱۲ ولت در این بازه ها ۱ ولت کاهش داریم.

چوی و همکارانش[۳] روشی را گزارش کردند که در آن نیازی به انحلال لایه آلومینیوم وجود ندارد، بلکه در آن نازک سازی به گونه ای انجام می گیرد که لایه ی سدی در انتها به ضخامتی که متناسب با پتانسیل آندایز نهایی ۱ ولت است، خواهد رسید، که در این حالت لایه سدی برای انجام الکترونباشت DC به قدر کافی نازک می باشد. اما فرایند نازک سازی زمانبر بوده و باید به طور دقیق کنترل شود، تا وجود لایه سدی با نازک سازی یکنواخت را تضمین کند .با این روش بعنوان مثال الکترونباشت نانوسیم های نقره با طول ۳۰µm گزارش شده است[۳]

۱-۲- انباشت با ولتاژ تناوبی

گفتیم که با نازک سازی لایه ی سدی، ضخامت این لایه به آستانه ای که در آن پدیده های کوانتمی امکان وقوع دارند، خواهد رسید. در این صورت انتقال الکترون و برقراری جریان از طریق تونل زنی الکترونی صورت گرفته و امکان برقراری جریان یونی به درون حفره از طریق اتصال ولتاژ به نمونه را فراهم می سازد؛ بطوری که با اعمال ولتاژ منفی به پشت نمونه که کاتد ما می باشد، الکترون از لایه آلومینیوم پشت نمونه حرکت کرده و با عبور از سد پتانسیلی کوچک لایه سدی نازک شده با ضخامتی در حدود چند نانومتر متناسب با ولتاژ نهایی در نازک سازی، به درون حفره رسیده و باعث نهشت یون های فلزی درون محلول می گردد. با این کار دیگر نیازی به باز کردن حفره ها جهت اتصال الکتریکی نیست. اما در این حالت جریان مستقیم نمی تواند باعث برقراری جریان الکترونی و یونی درون



شکل ۱–نمودار آندایز ۱۳۰ ولت و نازک سازی متعاقب تا ۱۲ ولت نازک سازی از حدود ثانیه ۱۸۵۰ شروع شده است.

حفره ها گردد، زیرا جریان مستقیم برای عبور نیازمند شارش خطی بارها در طول ماده ای هادی می باشد اما در اینجا عبور بار از طریق پدیده هایی مانند تونل زنی الکتریکی که غیر از حالت بالک هستند انجام گرفته و قوانین اهم در آن برقرار نمی باشد. ضمن آن که جریان با ماده ای دیود مانند مواجه شده و رفتارش تغییر خواهد کرد. لایه سدی مانند یک خازن عمل می کند که در یک نیم دوره حالت شارژ و در نیم دوره دیگر مانند حالت دشارژ عمل میکند. این شباهت بدلیل کمبود یون های Al^{3+} در مرز اکسید– الکترولیت در ته حفره ها و کمبود یون های O^{2-} در مرز اکسید– آلومینیوم است که باعث شده این دو ناحیه به ترتیب مانند نیم رسانای نوع n و نوع p و در کل مانند پیوند n-p عمل کند. لذا از جریان تناوبی با موج هایی که فرکانس و دامنه ی آن برای مواد مختلف از طریق آزمایش تعیین می گردد، استفاده می شود. در این صورت در یک نیم دوره انباشت صورت گرفته و در نیم دوره ی بعد جریان به حدود صفر می رسد که در نتیجه امکان تبدیل مجدد فلز به یون و بازگشت به محلول نیز وجود نخواهد داشت. در حین انجام انباشت واکنش های زیر در کاتد و آند که شامل نمونه و یک لایه ی رسانا مانند گرافیت است، برقرار می باشد.

http://edu.nano.ir

واکنش آند:

$$\begin{cases} 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \\ M^{2+} + 2e^- \rightarrow M \end{cases} \quad (۱)$$

واکنش در کاتد:

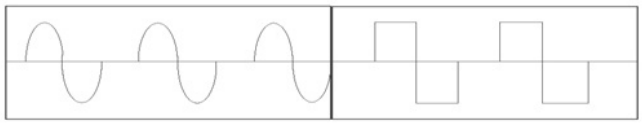
$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (۲)$$

به این صورت در نیم دوره مطلوب یون های فلزی با گرفتن الکترون از ته حفره رسوب می کنند.

انباشت تناوبی فلزاتی نظیر[5] Fe ، [6] Ni، [7] Co، [8] Cd و [9]Au و تعدادی دیگر گزارش شده اند.

۳-۱- انباشت با ولتاژ پالسی

در این روش فرایند آماده سازی مانند روش انباشت تناوبی بوده و نیاز به نازک سازی لایه سدی داریم. در واقع اعمال ولتاژ تناوبی حالتی از ولتاژ پالسی میباشد که پالس ها بدون زمان احیا به دنبال هم آمده اند. پس حالت پالسی، اعمال ولتاژ بصورت پالس های منقطع می باشد، که مانند شکل۲ میان این پالس ها زمان احیا یا تاخیر قرار می گیرد. شکل پالس نیز می تواند به صورت سینوسی، مربع، مثلث و غیره باشد. ضمن اینکه هم در این روش و هم در روش قبلی، نیم سیکل بالا و پایین می توانند متقارن نبوده و دامنه ی متفاوتی داشته باشند. در شکل۲ دو نوع پالس مربعی و سینوسی متقارن برای انجام الکترونباشت ارائه شده است.



شکل۲- دو نوع پالس مربعی و سینوسی برای الکترونباشت شیمیایی

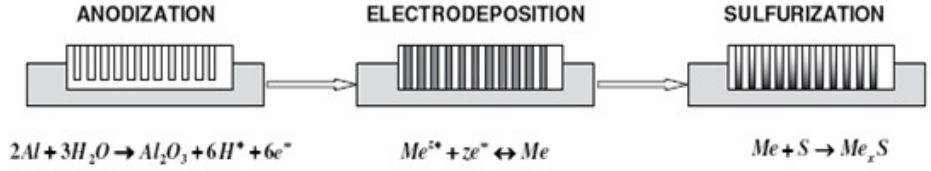
وجود این زمان که در آن ولتاژ و جریان صفر می باشد، تاثیر به سزایی در بهتر پرکردن حفره ها نسبت به حالت قبل دارد. گفتیم در حالت تناوبی انباشت در یک نیم دوره صورت می گیرد، که در نتیجه آن تعداد یون های محلول موجود درون حفره کاهش می یابد. در نیم دوره غیرانباشتی زمان برای افزایش یون های الکترولیت موجود درون حفره کافی نیست، لذا وجود یک زمان اضافی که در آن محلول الکترولیت کمی جابجا شده و یون¬های بیشتری بدرون حفره ها وارد شوند مناسب می باشد. روش پالسی این زمان اضافه را در اختیار الکترولیت قرار می دهد که برای افزایش مقدار یون درون حفره بسیار مناسب بوده و ساختاری یکنواخت تر از فلز انباشتی حاصل می گردد. در نتیجه پرشدگی حفره نیز بیشتر و منظم تر می باشد. در ضمن این زمان اضافی موجب خنک شدن نمونه و جلوگیری از تخریب قالب و نانوسیم بر اثر گرمای واکنش گردیده اما زمان کل انباشت را افزایش می دهد.

۲- الکترونباشت آرایه های نانوسیم چندلایه

سنتز الکترونباشت تنها منحصر به تولید آرایه های نانوسیم تک لایه نبوده و می توان نانوسیم های دو یا چند لایه نیز تولید نمود. اما محدودیتهای زیادی در کارآمدی پرکنندگی چند لایه ای حفره ها وجود داشته و تنها بعضی مواد با برخی شرایط خاص توان این همنشینی را دارند.

برای انباشت مواد مختلف ممکن است لازم باشد تا پتانسیل کاربردی را در هر حالت تغییر داد. در الکترونباشت پالسی در حالتی که انباشت هم زمان دو فلز را داریم، این ایراد وجود دارد که وقتی یک فلز کمتر نجیب درون حمامی که فلز نجیب تر نیز حضور دارد انباشت می شود، اصولاً فلز نجیبتر انباشت می-گردد. همچنین در حالت انباشت غیر هم زمان دو فلز، بعد از انباشت یک فلز کمتر نجیب، نرخ رشد کم فلز نجیب تر معمولاً سبب انحلال هم زمان لایه فلزی کمتر نجیب می شود.بر اساس تجربه فهمیده شده است که با افزایش اختلاف بین اعداد اتمی دو فلز انباشتی(انباشت غیر هم-زمان)، رویهم نشینی دو فلز بهتر انجام می پذیرد.

تولید چنین نانوسیم های چندلایه هم می تواند با تعویض الکترولیت و شرایط ولتاژ و فرکانس انجام پذیرد، طوری که



شکل -۳نمایی از مراحل تهیه ی نانوسیم های سولفیدی با استفاده از قالب آلومینای آندیک متخلخل و روش انباشت الکتروشیمیایی متناوب

http://edu.nano.ir

هر الکترولیت تنها حاوی یک نوع فلز باشد و هم در یک الکترولیت مخلوطی از دو نوع فلز و در شرایط ولتاژ و فرکانس مناسب قرار گرفته باشد.

۳- الکترونباشت نانوسیم های نیمه هادی

الکترونباشت اصولاً برای فلزات انجام می‌گیرد، اما تهیه نانوسیم مواد نیمه‌هادی نیز می‌تواند با انباشت الکتروشیمیایی صورت گیرد. این کار اصولاً می‌تواند با انباشت اکسایش قالب و یا انباشت سولفوردهی قالب جهت تبدیل شدن نانوسیم‌ها به حالت نیمه هادی و یا انباشت هم زمان دو فلز که ترکیبشان یک نیمه‌هادی مرکب تولید می کند، و یا از روش های دیگر انجام گیرد.

برای تهیه اکسید فلزات که اکثراً نیم رسانا هستند، می توان یا هم زمان با الکترونباشت، آن را اکسید کرد و یا بعد از تهیه نانوسیم فلزی، آن را در کوره قرار داد. برای اکسایش هم زمان با انباشت، بعنوان مثال نانوسیم ZnO با انباشت مستقیم در دمای حدود۷۰ درجه سانتیگراد سنتز می گردد[۱۰]. برای اکسایش متعاقب نمونه نیز بعنوان مثال نانوسیم Znدر دمای اتاق انباشت شده و سپس در کوره قرار می گیرد تا از طریق نفوذ اکسیژن موجود در آلومینا به داخل نانوسیم (بخاطر دمای بالا) به نانوسیم ZnO تبدیل گردد.

برای حالت انباشت سولفوردهی نیز می توان سولفوردهی را هم زمان با انباشت و یا بعد از آن انجام داد. برای حالت سولفوریزه کردن همزمان با انباشت بعنوان مثال برای تهیه نانوسیم ZnS از الکترولیتی شامل $ZnCl_2$ و DMSOدی متیل سولفاید در دمای۸۰۰ درجه سانتیگراد استفاده می گردد[۱۲]

برای حالت سولفوردهی بعد از انباشت، بعنوان مثال برای نانوسیم های Cu و Cd که با انباشت پالسی بدست آمده اند، سولفوردهی متعاقب در کوره لوله کوارتز در ۵۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر ۵ درصد Ar/H_2S انجام گرفته و نانوسیم های CuXS و CdS حاصل می گردد [۱۳]

در شکل (۳) مراحل تهیه ی این نوع نانوسیم ها بصورت شماتیک نشان داده شده است.

برای حالت سوم یعنی نیمه هادی های مرکب نیز می توان به تولید نانوسیم های مرکب گروه II-VIمانندCdS ، CdSe و CdTe که از الکترولیت حاوی هر دو فلز تهیه می شود، اشاره کرد[۱٤]

بحث و نتایج

در این مقاله جزئیات انباشت الکتروشیمیایی آرایه نانوسیمی درون قالب های آلومینای آندیک متخلخل به روش استفاده از ولتاژ تناوبی و همچنین ولتاژ پالسی توضیح داده شد. بدین منظور آماده سازی قالب که در هر دو حالت شامل نازک سازی نمونه بوده و امکان ایجاد پدیده های کوانتمی از قبیل تونل زنی را فراهم کرده و در نتیجه امکان تبادل بار در ته حفره ها را فراهم می آورد، ارائه گردیده است.

در ادامه مختصری در خصوص تهیه نانوسیم های دو یا چند لایه توضیح داده شده و بعضی راه های تولید نانوسیم های نیمه هادی از روش انباشت الکتروشیمیایی بیان گردیده است.

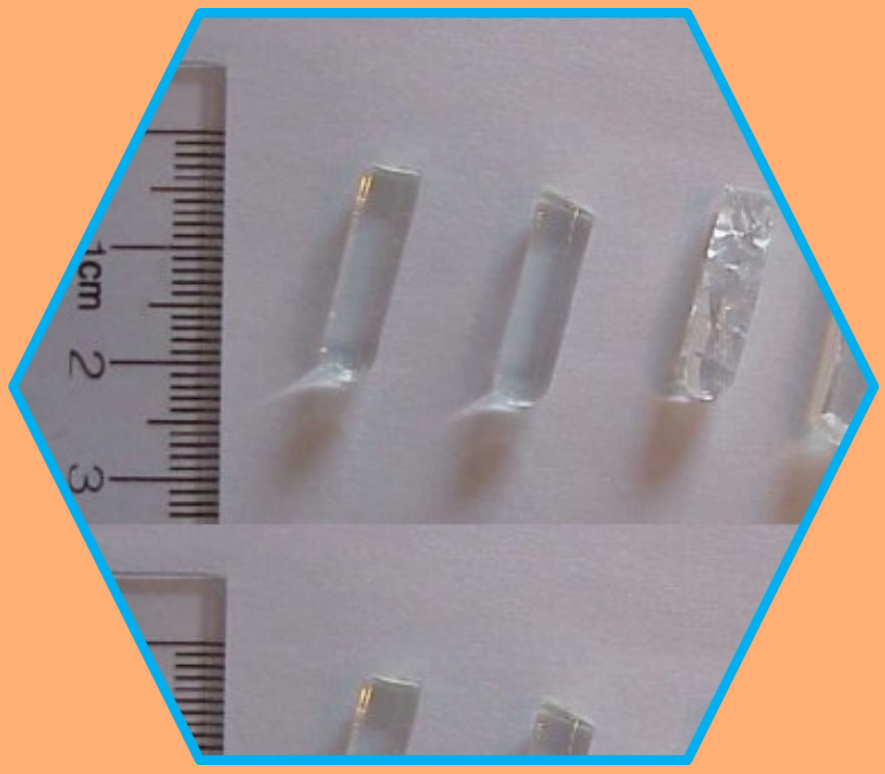
فهرست

منابع

R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, Nature, 337, 147–149 (1989).
2. J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, Proc. Roy. Soc. Lond. A 317, 511–54 (1970).
3. A. Birner, U. Grüning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll, U. Gösele, Phys. Stat. Sol. A, 165, 111–117 (1998).
4. R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, Nature, 337, 147–149 (1989).
5. D. Al Mawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, J. Appl. Phys, 70, 4421 (1991).
6. K. Nielsch, F. Muller, A. Li, U. Gösele, Adv. Mater, 12, 582 (2000).
7. M. Sun, G. Zangari, M. Shamsuzzoha, R. Metzger, Appl. Phys. Lett, 78, 2964 (2001).
8. C. Preston, M. Moskovits, J. Phys. Chem, 97, 8495 (1993).
9. D. Al Mawlawi, C. Liu, M. Moskovits, J. Mater. Res, 9, 1014 (1994).
10. Q. Wang, G. Wang, B. Xu, J. Jie, X. Han, G. Lia, Q. Lic, J. G. Hou, Materials Letters, 59, 1378– 1382 (2005).
11. Y. Li, G. S. Cheng, L. D. Zhang, Materials Research Society, J. Mater. Res, 15, 11 (2000).
12. M. Chang, X. L. Cao, X. J. Xu, L. Zhang, Physics Letters A, 372, 273–276 (2008).
13. S. Gavrilov, L. Nosova, I. Sieber, A. Belaidi, L. Dloczik, Th. Dittrich, phys. stat. sol. A 202, 8, 1497–1501 (2005).
14. D. sh. Xu, D. Chen, Y. Xu, Xu. Shi, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Appl. Chem, 72, 1–2, 127–135 (2000).

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

سل- ژل

۵ سل– ژل

۵.۱ قسمت اول: تهیه نانومواد با روش سل- ژل ۱ ۳۴۳

۵.۲ قسمت دوم: تهیه نانومواد با روش سل-ژل ۲ ۳۴۹

قسمت اول: تهیه نانومواد با روش سل– ژل ۱

فرآیند سُل– ژل Sol-gel یک روش شیمیایی تر Wet Chemical Method برای سنتز انواع نانوساختار ها به ویژه نانوذرات اکسید فلزی می باشد. در این روش پیش ماده مولکولی معمولاً آلکوکسید فلزی در آب یا آلکل حل شده و با حرارت و همزدن در اثر هیدرولیز/الکلیز معادلات ۱و۲ به ژل تبدیل می شود. حال باید ژل را خشک کرد که برای محلول الکلی می تواند با سوختن الکل انجام پذیرد. پس از خشک کردن ژل آنرا پودر می کنند و پودر حاصله را جهت کلسینه شدن Calcination حرارت می دهند. روش سل– ژل روش ارزانی است و به دلیل دمای پایین واکنش Low Temperature Technique می‌توان کنترل مناسبی بر ترکیب شیمیایی محصولات داشت. سل– ژل می تواند در فرآیند ساخت سرامیک ها به عنوان ماده قالب گیری در قالب استفاده شود Casting یا به عنوان حد واسط فیلم های خیلی نازک Thin Films از اکسیدهای فلزی برای فرآیندهای مختلف استفاده شود. مواد حاصل از روش تهیه سل– ژل می تواند در کاربردهای متفاوت نوری Optics، الکترونیک، انرژی، سطح، سنسورهای زیستی Biosensors دارویی و تکنولوژی جداسازی مثل کروماتوگرافی- Chromatographyبه کار برده شود.

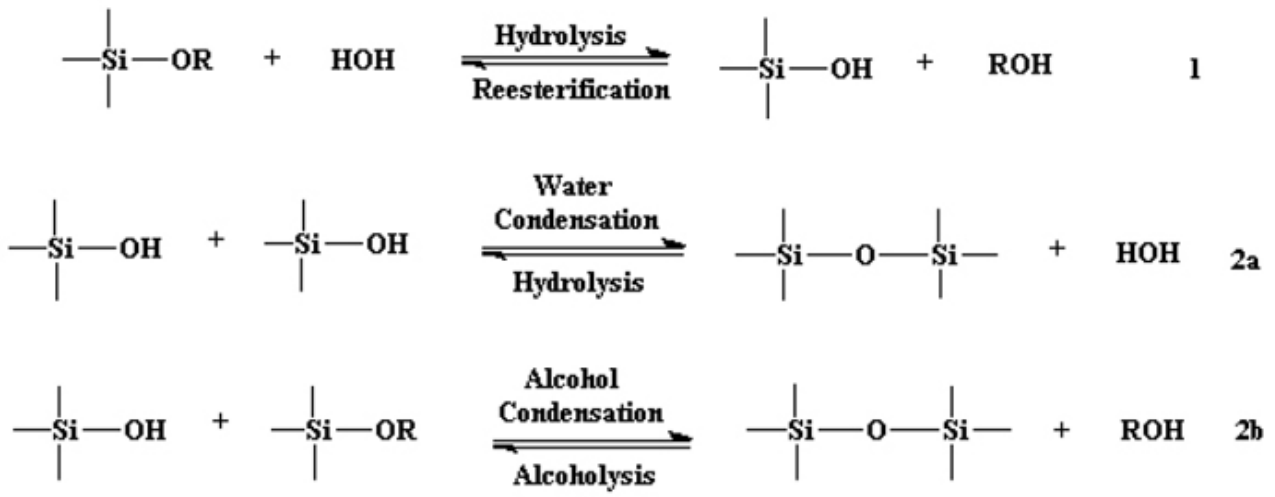
۱– مقدمه

روشهای زیادی، از جمله فرآیند سل– ژل روش محلولی، تراکم بخار خنثی، آلیاژسازی مکانیکی یا برخورد باگلوله های پر انرژی، روش پلاسما و روش های الکتروشیمیایی از روشهای معمول برای تولید نانو ذرات هستند. اگر چه همه روشهای ذکر شده برای تولید حجم زیادی از نانو مواد استفاده می شوند، اما روش سل– ژل دارای محبوبیت و کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به سایر روش های موجود است و این امر بی علت نیست!

سل – ژل هم اکنون می تواند نانو ذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) را در حجمی بالا تولید کند. این روش قادر است همزمان دو یا چند نوع نانو ذره را با هم تولید کند. مفهوم این جمله این است که با مخلوط کردن پیش ماده‌های سنتز دو یا چند فلز یا اکسید فلز مختلف با نسبت های معین قادر خواهیم بود که محصولات آلیاژی را در یک مرحله سنتز کنیم. البته روش های دیگری هم هستند که قادر به انجام چنین کاری می باشند روش پلاسما و روش های الکتروشیمیایی و چگالش از فاز ولی باید خاطر نشان کرد که در مقیاس صنعتی هیچ کدام از آنها قادر به رقابت با روش سل - ژل نیستند. روش سل–ژل همچنین می تواند امکان ساخت کامپوزیتهای بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا با ۹۹.۹۹ درصد خلوص را فراهم کند. همچنین این روش قادر است نسبت به روشهای رایج که محدوده دمایی بسیار بالایی بین ۱٤۰۰ تا ۳٦۰۰ درجه سانتیگراد دارند، نانومواد سرامیکی و فلزی را در دماهای بسیار پایینتری حدود ۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد تولید کند. از دیگر دلایل محبوبیت روش سل – ژل به اختصار می‌توان موارد زیر را ذکر کرد:

۱. سنتز در دمای پائین
۲. ابزار انجام آن ساده است
۳. تهیه محصولاتی با خلوص بالا
٤. راندمان تولید بسیار بالا
۵. تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده
٦. سنتز ترکیبات یکنواخت به صورت اکسیدهای

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱- خلاصه واکنش های سل-ژل

کامپوزیتی

۷. امکان طراحی ترکیب شیمیایی و به‌دست آوردن ترکیب همگن وجود دارد

۸. امکان استفاده از محصول به اشکال خاص مثل الیاف آئروژل و تهیه پوشش سطوح

۹. امکان استفاده از این فرایند برای سنتز مواد در حالت بی شکل و به کارگیری آنها جهت لایه‌های نازک

۱۰.تولید مواد دارای خواص فیزیکی اصلاح شده مانند ضریب انبساط حرارتی پایین و جذب اشعه UV کم و شفافیت اپتیکی بالا

۱۱.تولید مواد متخلخل که اجازه غنی شدن با ترکیبات آلی و پلیمری را می دهد

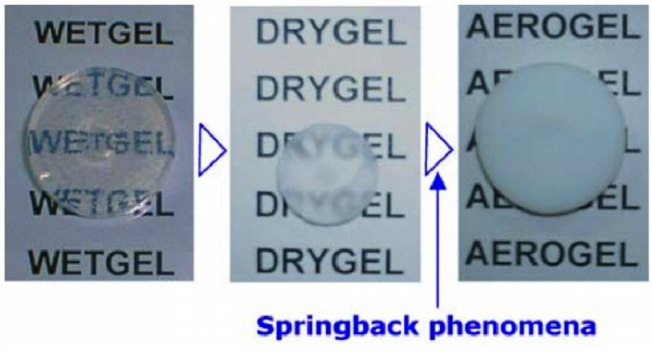
۱۲.واکنش پذیری شیمیایی بالای پیش ماده ها به دلیل انجام فرایند در فاز محلول

۱۳.کنترل دقیق ساختار مواد با امکان تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و تشکیل شبکه

۱٤.سرمایه‌گذاری اولیه کم و در عین حال کیفیت بالای محصولات

فرآیند سل- ژل روش جدیدی نیست. در سال ۱۸۰۰ ابل‌من به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون $SiCl_4$ که در ظرفی رها شده بود، ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد. در سال ۱۹۵۰ مطالعات گسترده‌ای در زمینه سنتز سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش آغاز شد. شایان ذکر است که با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند TiO_2، SiO_2، ZrO_2سنتز شدند.

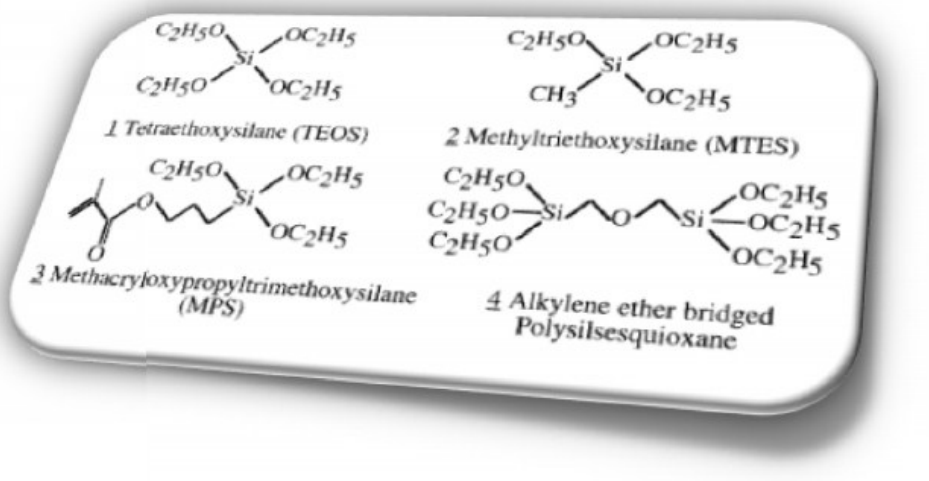
آئروژل ها یکی از محصولات فرایند سل- ژل هستند. ساده ترین تعریف از یک آئروژل، ژلی خشک است که با حذف رطوبت از یک ژل مرطوب به دست آمده است. بسته به شیوه حذف رطوبت، ساختمان این ژل تا حد زیادی ساختار ژل خیس ژل اولیه را حفظ می کند. ژل خیس را می توان با فرایندهای مختلفی آماده کرد. به این روشها عموماً روشهای سل- ژل اطلاق میشود. در زیر واکنشهای شیمیایی درگیر در روش سل ژل به اختصار آورده شده است:



شکل ۲- ژل خیس، ژل خشک، آئروژل

به طور کلی در هر فرآیند شیمیایی محصول بدست آمده، حاصل واکنش های شیمیایی مختلف است. در روند فرایند سل ژل نیز واکنش های مختلفی رخ می دهد تا محصول

http://edu.nano.ir



شکل ۳– چند نمونه از آغازگر های متداول برای سنتز SiO_2 با روش سل ژل

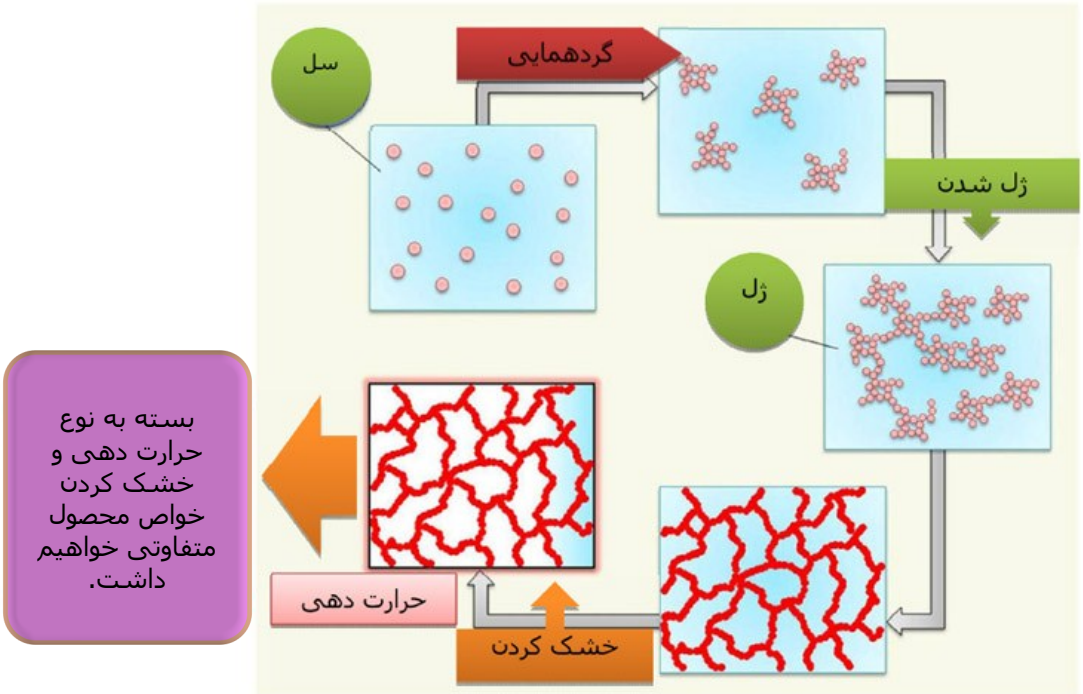
نهایی بدست آید. در این قسمت به بررسی تفصیلی مهمترین واکنش هایی خواهیم پرداخت که فرایند سل ژل بر پایه آنها بنا شده است.

۲–مراحل فرآیند سل ژل

برای تولید محصول به روش سل – ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش ها را فراهم نمود.

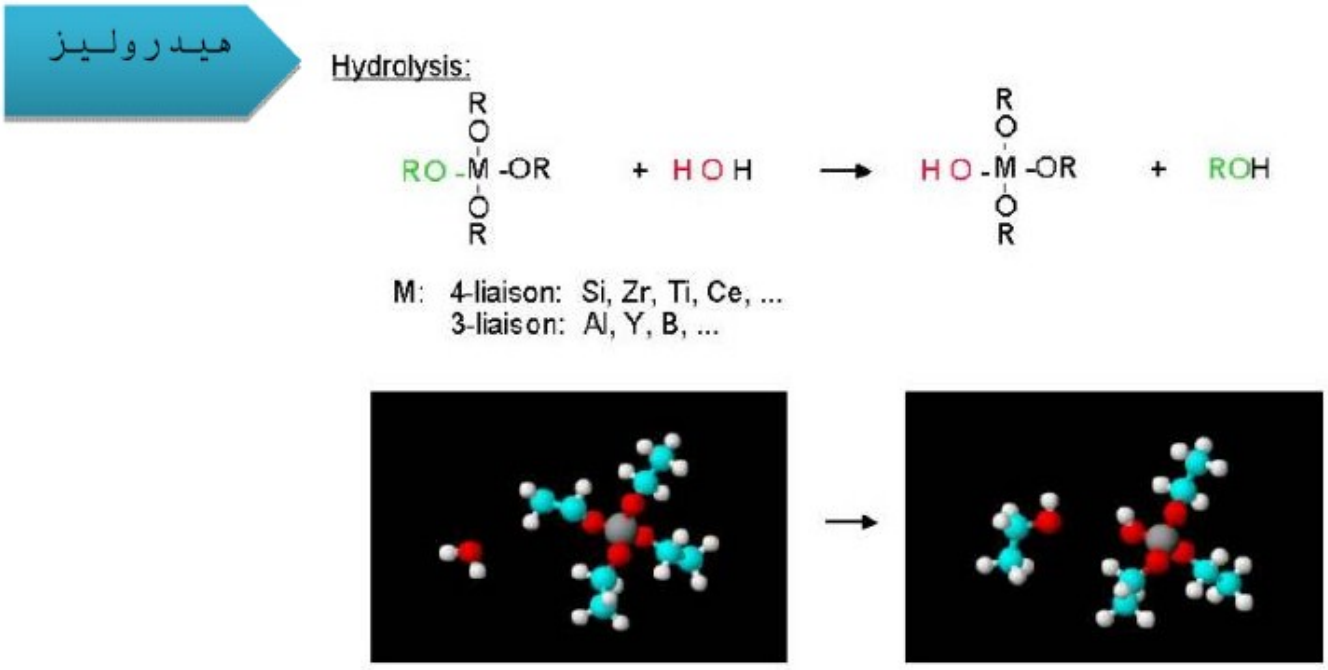
۲–۱–تهیه محلول همگن

برای این کار ابتدا حلال آب، الکل، حلال های آلی یا نسبتی از آنها و پیش ماده Precursorرا در یک ظرف حل می کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت های معین استفاده شود تا پیش ماده ها به طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به عنوان مثال برخی از پیش ماده های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود. اما در مواردی که پیش ماده مورد نظر نمک فلزی باشد به طور مستقیم در آب قابل حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد.



شکل ٤– نمای کلی از تمامی مراحل سل ژل

http://edu.nano.ir



شکل ۵– نمای کلی از واکنش هیدرولیز

پیش ماده های آلکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند اما می توان به طریق دیگری غیر از مسیر الکوکسیدی نیز روش سل – ژل را پیش برد که به آن مسیر کلوئیدی گفته می شود. راجع به مزایا و معایب هر کدام از دو مسیر بالا در مجالی دیگر به طور مفصل بحث خواهد شد.

آلکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده روش سل ژل یک دسته از خانوادهٔ ترکیبات آلی فلزی می باشند که شامل یک بنیان آلی متصل به یک عنصر فلزی یا شبه فلزی می باشند . مثالی که اخیرا بسیار مورد مطالعه قرار گرفته تترا اتوکسید سیلسیم یا $Si(OC_2H_5)_4$می باشد. این پیش ماده با نام تترا اتوکسی سیلان (TEOS) نیز شناخته می شود. در شکل زیر چند نمونه از آغازگرها متداول برای سنتز اکسید سیلسیم آورده شده است.

۲-۲-تشکیل سل

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. می توان گفت که واکنش هیدرولیزHydrolysis پایه این مرحله است. اصولا کلمه هیدرولیز از ترکیب دو کلمه هیدرو و لیز تشکیل شده و مفهوم آن تجزیه بوسیله آب است. اصطلاح تجزیه به هر موردی اطلاق می شود که یک حالت پیچیده به حالتی ساده تر تبدیل گردد. در شیمی گاهی آب می تواند مولکولی را شکسته و به مولکول های ساده تری تبدیل کند. به طور خلاصه به دسته ای از واکنشها که در آن آب مولکولی را شکسته بر اثر یک واکنش شیمیایی و به مولکول های ساده تر تبدیل می کند اصطلاحا هیدرولیز می گوییم.

واکنش هیدرولیز چندان پیچیده نیست. برای آغاز این فرآیند کمی آب به محیط واکنش افزوده می شود این در حالتی است که محلول همگن در حلالی فاقد آب تهیه شده باشد . حضور آب باعث خواهد شد تا واکنش هیدرولیز بر روی پیش ماده صورت گیرد و به نوعی آن را فعال کرده تا ذرات اکسید فلزی گرد هم آمده و تشکیل ذرات ریز و جامدی بدهند که در حلال پراکنده هستند. به چنین ترکیبی سل به عنوان یک محصول میانی فرآیند اطلاق می شود.

سل از کلمه انگلیسی Solution به معنای محلول گرفته شده و لذا محلولی است کلوئیدی از واکنش دهنده‌های مختلف، مثل پیش ماده ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی ها مورد نیاز که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل ها کمی با محلول های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل

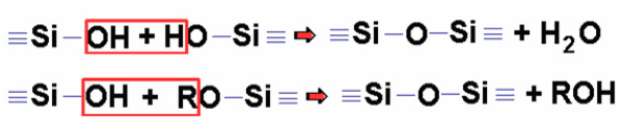
http://edu.nano.ir

شونده به صورت اتم، مولکول و یا یون درحلال به طور یک نواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ nmتجاوز نمی کند. اما اگر اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰۰ nmباشد، به تدریج ته نشین می شوند (مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ متغیر باشد، معمولا به صورت پراکنده درهمه جای مخلوط باقی می ماند که به این گونه مخلوط ها کلوییید می گویند. سل ها شامل ذرات بسیار ریز کمتر از ۱۰۰ nm پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست تر مخلوط کلوییدی را تشکیل می دهد. پس با توجه به همه توضیحات بالا می توان سل را اینگونه تعریف کرد که: سل عبارتست از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماهها) پایدار بماند و ته نشین نشود .

مهمترین نکته ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه‌ای تهیه شود تا بتواند برای ماه ها پایدار باشد و رسوب نکند .به عبارت دیگر باید اندازه ذرات آنقدر کوچک باشد که حرکات براونی (Brownian Motion) ذرات بر نیروی جاذبه زمین غلبه کرده و ذرات ته نشین نشوند و و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.

۲-۳-تشکیل ژل

برای این کار کافی است، محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرده، تا ذرات ریز پراکنده شده که هر کدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آغارگر های مربوطه هستند شروع به نوعی گردهمایی کنند. با ایجاد بر همکنش های فیزیکی و شیمیایی میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آنها به صورت واحد هایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی نهایت بزرگ می دهند که نوعا تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می دهد.



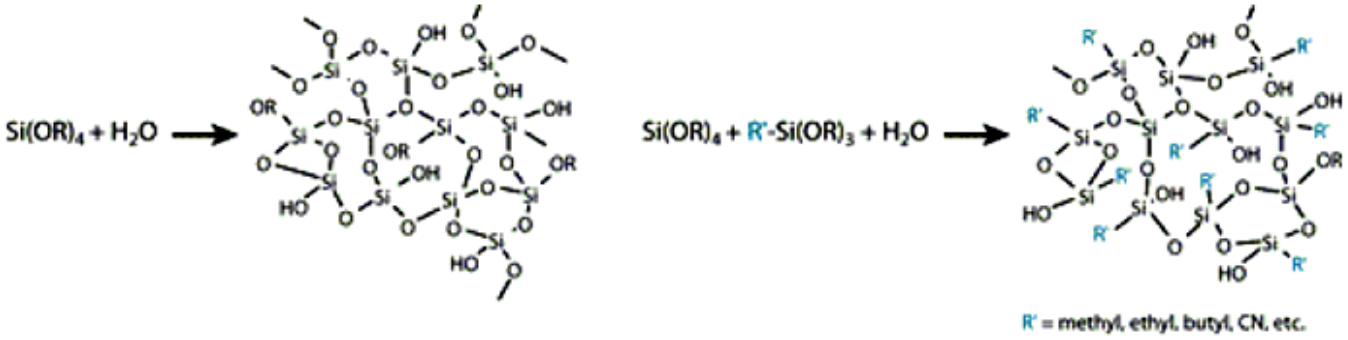
شکل ٦ – واکنش تراکم

این مولکول غول پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می اندازد، و ژل خیس Wet Gel نام دارد.

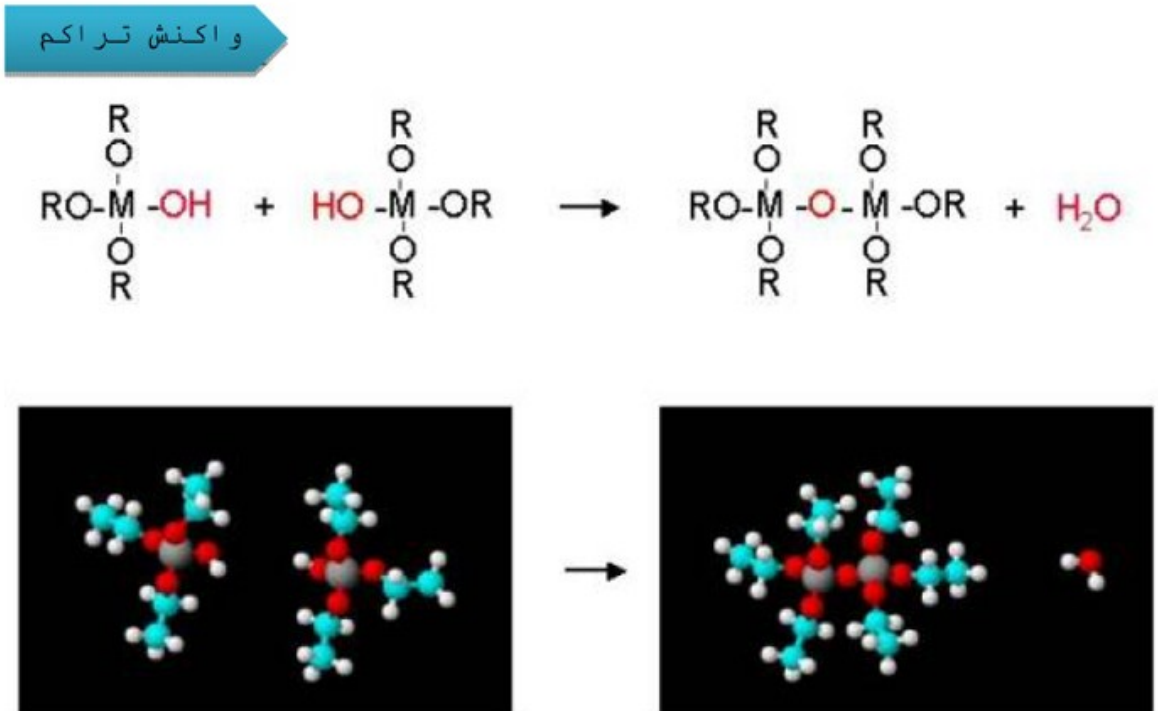
برای تولید ژل خیس نیاز به تحریک محلول سل داریم تا به ژل برسیم. این تحریک می تواند با استفاده از معرف مناسب آب خالص یا آب به همراه NaOH , HCl انجام شود. در واقع در مرحله تبدیل سل به ژل که توسط واکنش‌هایی موسوم به تراکم Condensation کنترل می شوند، یک واکنش بسپارش معدنی Inorganic Polymerization به شمار می رود که محصول نهایی آن شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزیM-O-Mاست.

واکنش تراکم دقیقا عکس واکنش هیدرولیز است. در هیدرولیز مولکولی درشت با مصرف آب به اجزاء ساده تر تبدیل می شود، اما در تراکم دو مولکول ساده به هم می پیوندند و تشکیل یک مولکلول پیچیده تر را می دهند. در حاشیه این ترکیب شدن یک مولکول کوچک مثل آب آزاد می شود. یک واکنش تراکمی وقتی انجام می شود که دو هیدروکسید یا یک هیدروکسید + یک آلکوکسید فلزی M-OR+HO-Mبا هم ترکیب می شوند تا یک اکسید فلزی M-O-Mایجاد کنند. ژل در نهایت به عنوان محلول ساخته می شود. در مرحله بعد باید به روشی حلال را از آن جدا کنیم تا فرآیند تکمیل شود .ژل ها انواع مختلفی دارند، که هر کدام خصوصیات و کاربردهای مخصوص به خود را دارند. بسته به نوع حلال مورد استفاده یا نوع روش خشک کردن، اسامی، ویژگی ها و کاربردهای آنها متفاوت خواهد بود.

http://edu.nano.ir



شکل ۷ – نمای کلی برای واکنش تراکم و تبدیل به ژل



شکل ۸ –تصویر مدل سه بعدی مربوط به واکنش تراکم

۳- بحث و نتیجه گیری

روش سل ژل، روش ارزان و قابل دسترس برای تولید در حجم صنعتی می باشد. در این روش با ساخت یک محلول سل خوب شفاف و پایدار و تبدیل آن به ژل طی فرآیند هیدرولیز و در پی آن تراکم به محصول ژل خیس رسیده و با یکی از روش هایی که برای خشک کردن ژل خیس وجود دارد، ژل را خشک کرده و به محصول نهایی که یک ساختار جامد متخلخل است می رسیم. نحوه خشک کردن بستگی مستقیم به نوع محصول و ویژگی های آن دارد. در مقاله دیگر به تفصیل به این موارد پرداخته خواهد شد.

فهرست

منابع

Niederberger M., Pinna N. “Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application (Engineering Materials and Processes)”, Springer, (2009).

http://edu.nano.ir

۵

۲

قسمت دوم: تهیه نانومواد با روش سل – ژل ۲

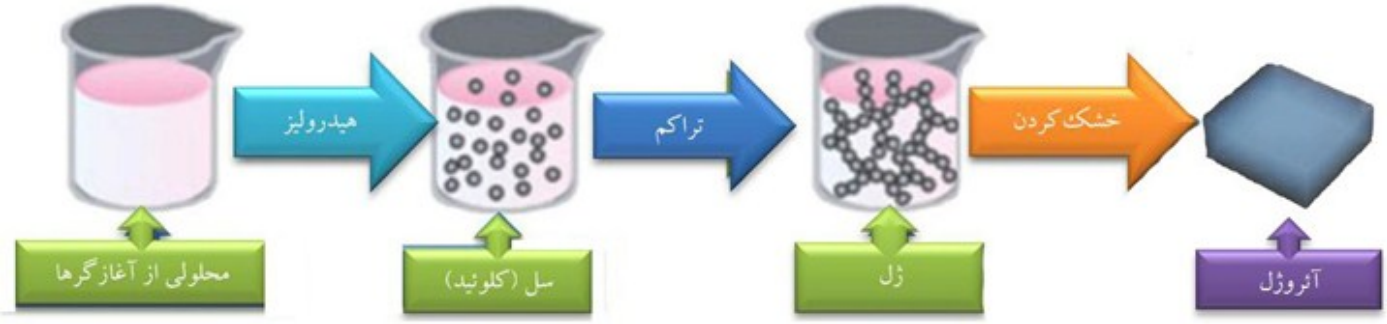
روش سل– ژل یکی از روش های متعددی است که با استفاده از آن می توان نانوذرات مختلف را سنتز نمود. این روش با ساخت یک سل همگن از مواد آغازگر شروع می شود و سپس با شک تحریک شیمیایی سل به ژل تبدیل می شود. سپس به یکی از روشهای معمول، حلال را از ساختار ژل بیرون کشیده و آن را خشک می‌کنند. بسته به نوع روش خشک کردن، محصول به دست آمده همچنین ویژگی های آن متفاوت خواهد بود. متناسب با کاربردی که ژل برای آن مقصود سنتز می شود، روش حلال زدایی می تواند متفاوت باشد. انواع این ژلهای خشک کاربردهای متنوعی در پوششدهی سطوح، عایق کاری ساختمان، لباسهای ویژه، و ... دارد. ضمناً، اگر ژل را بوسیله آسیابهای ویژه پودر کنیم، می‌توانیم به ذراتی در مقیاس نانو دست یابیم.

۱–مقدمه: روش سل ژل و محصولات آن

فرآیند سل ژل یک روش سنتز پاین به بالا است. در این فرآیند، محصول حاصل از تعدادی واکنش های شیمیایی برگشت ناپذیر است. در حقیقت این واکنش‌ها باعث تبدیل مولکولهای محلول همگن اولیه به عنوان سل، به یک مولکول نامحدود، سنگین و سه بعدی پلیمری به عنوان ژل می‌شوند. بطور نمونه می‌توان واکنش هیدرولیزی که در پی آن واکنش تراکم رخ می دهد و محصول نهایی بدست می آید را به صورت زیر خلاصه کرد.[۱] شکل ۱

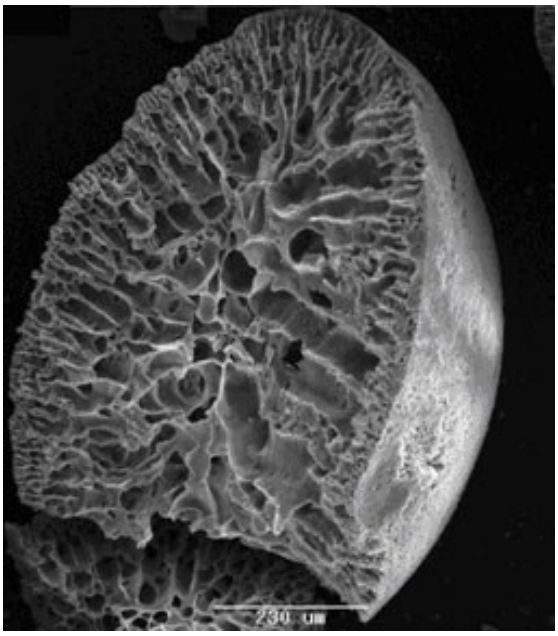
با مخلوط کردن نمک های اولیه متفاوت می توان سامانه های دوتایی یا سه تایی تولید نمود. هر کدام از نمک های اولیه دارای سرعت واکنش مربوط به خودش است که این سرعت واکنش، بستگی به شرایطی چون pH، غلظت، حلال و دما دارد. ژل پلیمری ایجاد شده به صورت یک اسکلت سه بعدی شکل می گیرد که این امر باعث بهم پیوستن حفرات شده و پس از خشک شدن با جمع شدن و انقباض، ایجاد یک جامد صلب محکم می کنند. می توان گفت که مواد نهایی و محصولات را می‌توان به صورتی طراحی کرد، که باعث بوجود آمدن تخلخل های نانو شود که در نتیجه آن، سطح ویژه بسیار بالاتری بدست خواهد آمد.

در فرآیند سل– ژل، تبدیل سل به حالت ژل اغلب به وسیله تغییر pH و یا تغییر غلظت محلول حاصل می شود. دلایل اصلی استفاده از فرآیند سل– ژل ، تولید محصولی با خلوص بالا، توزیع اندازه ذرات باریک و دست یافتن به نانو ساختاری یکنواخت در دمای پایین است. اغلب روش سل– ژل جهت سنتز نانو اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار می گیرد.



شکل ۱– نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل– ژل

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

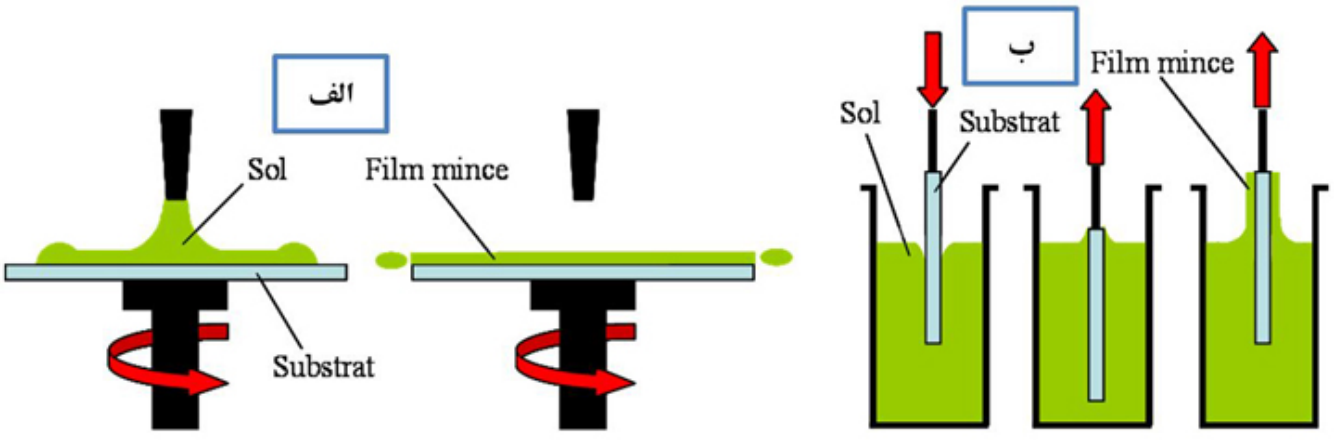


شکل ۲ – تصویر میکروسکوپ الکترونی تخلخل هایی در ابعاد نانو و افزایش سطح ویژه

فرآیند سل– ژل شامل تغییر حالت سل به ژل با استفاده از تکنیک های مختلف و متفاوت است که در اکثر آنها از خشک نمودن آهسته و ملایم برای حذف حلال استفاده می شود. باید توجه داشت که به دلیل وجود پدیده انقباض در هنگام خشک شدن ژل، باید در طول فرآیند خشک کردن، نکات لازم برای جلوگیری از به وجود آمدن ترک را رعایت نمود. ژل تولید شده قابلیت قالب ریزی Casting دارد و با استفاده از آن می‌توان قطعات قالب–گیری شده را ساخته و با خشک کردن آنها به یک قطعه یکپارچه دست یافت .قطعات که به این ترتیب بدست می آیند می توانند به عنوان صافی یا غشا مورد استفاده قرار گیرند.

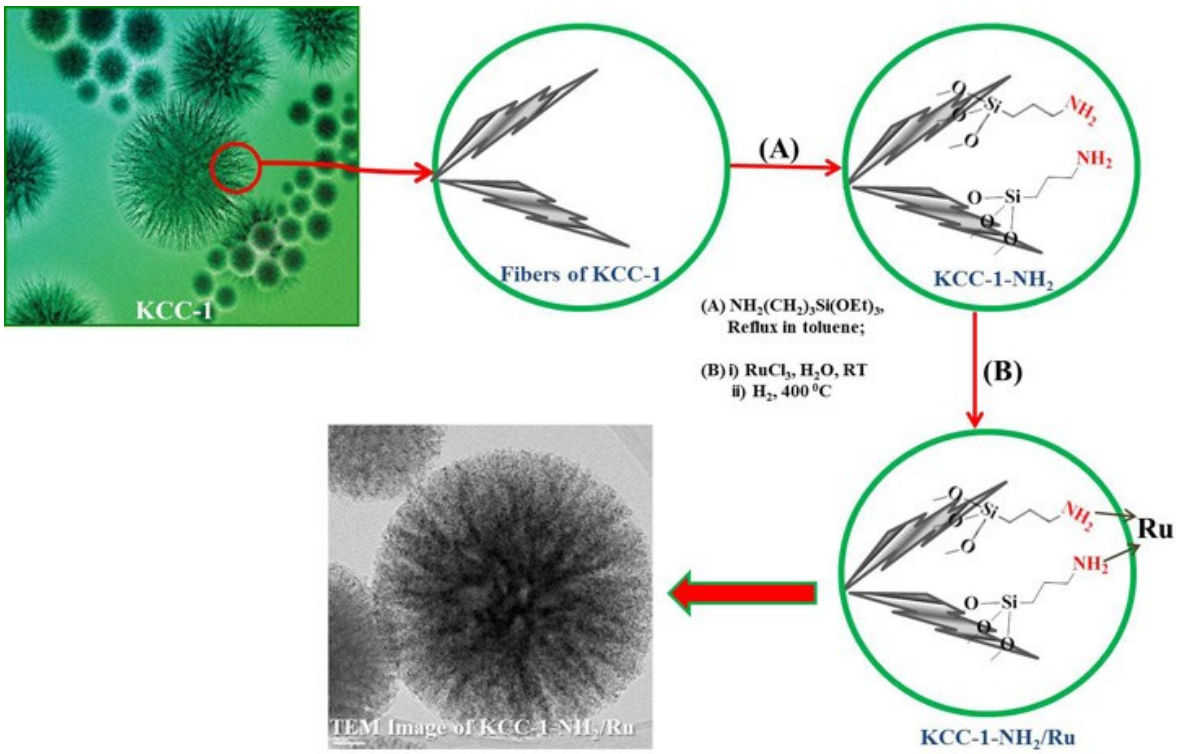
همچنین می توان با انجام فرآیندهای پوشش‌دهی چرخشی Spin Coating و یا غوطه‌وری فیلم‌های نازکی Thin Films به ضخامت ۵۰۰–۵۰ nm را بر روی یک زیر لایه تولید نمود. این فیلم های نازک تولیدشده کاربردهای وسیعی از لحاظ الکترونیکی، کاربردهای سایشی یا شیمیایی دارند و علاوه بر این بر روی خواص اپتیکی نیز می‌تواند تأثیرگذار باشند.[۱–۲]

تخلخل‌های پیوسته در مقیاس نانو می‌توانند به عنوان محلی جهت پرشدن Loading مواد ثانویه باشند.[٤] این عمل با استفاده از روش‌هایی نظیر تصفیه در فاز مذاب و یا واکنش های شیمیایی صورت می گیرد. این گونه مواد را در دسته

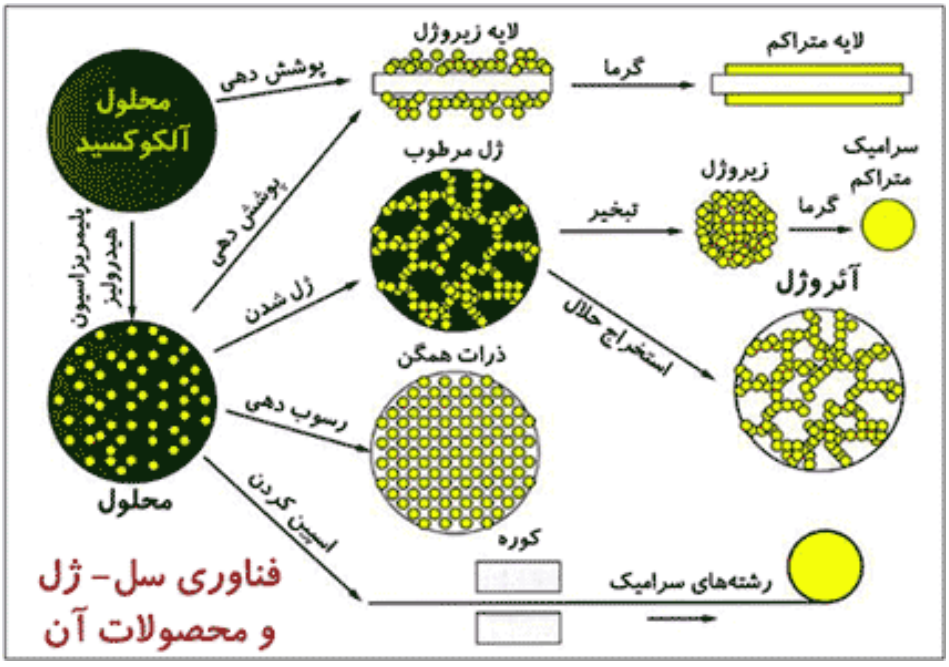


شکل ۳ – نمای کلی روش پوشش دهی الف چرخشی ب غوطه وری[۳]

http://edu.nano.ir



شکل ٤ – تصویر نانو موادمتخلخل که بعد از اصلاح سطح، کاتالیست درون حفره های آن بارگذاری می شود.[۵]



شکل ۵ – انواع فرآیندهای قابل انجام در سل– ژل و محصولات حاصل از هر فرآیند

نانوکامپوزیت ها طبقه بندی می کنند. یکی از استفاده های مفید از این مواد متخلخل این است که این خلل و فرج را با انواع کاتالیست های صنعتی پرمی کنند و بدلیل سطح فعال بسیار بالای این مواد متخلخل، بهره وری کاتالیستی بسیار افزایش یافته و موجب کاهش قیمت تمام شده محصول تولیدی می گردد.

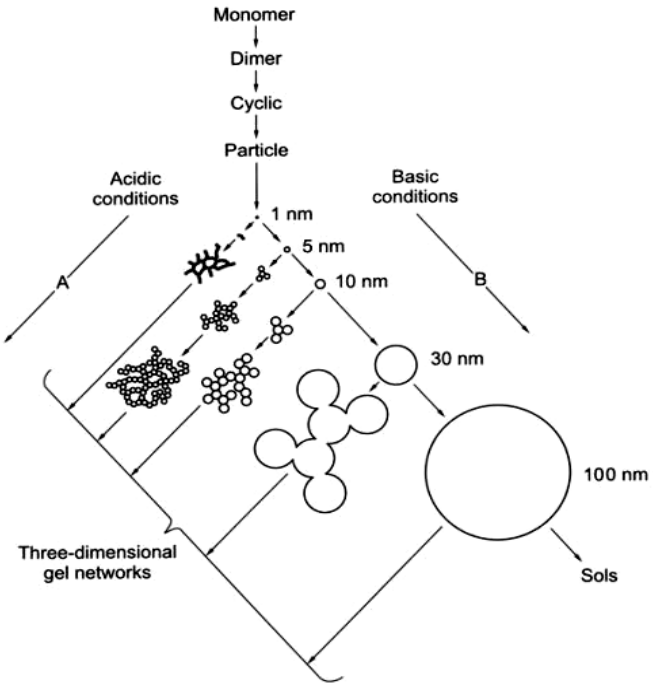
برای ایجاد قطعات نسبتا متراکم باید از عملیات حرارتی Sintering استفاده نمود. سطح ویژه زیاد، باعث افزایش سرعت فشرده شدن ساختار تراکم می‌شود، ولی باید توجه داشت که افزایش دما جهت انجام فرآیند سینترینگ درعین حال مشکل رشد دانه‌ها را نیز به همراه خواهد داشت.

۲– انتخاب کاتالیزور

واکنش دو ماده آب و آلکوکسید بسیار کُند است و با افزودن الکل، محلول رقیق‌تر هم می‌شود، در نتیجه سرعت

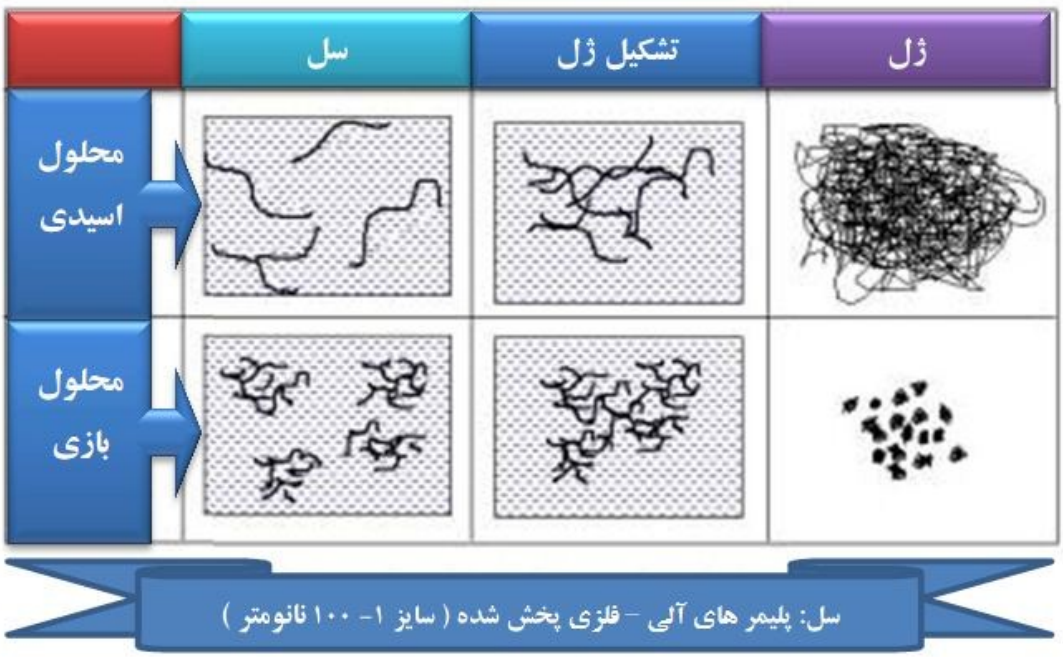
http://edu.nano.ir

واکنش باز هم کاهش می‌یابد. برای افزایش سرعت واکنش، می‌توان از کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزوری را که برای تسریع واکنش مورد استفاده قرار می دهیم باید به گونه ای باشد که بعد از انجام واکنش بتوان آن را به راحتی از محیط خارج کرد. در گزارش محققان، هم از اسیدها و هم از بازها به عنوان کاتالیزور در آماده سازی ذرات سیلیس استفاده شده است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند شکل ٦ را ببینید . در محیطی با خاصیت بازی، ذرات تا اندازهٔ ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر به سرعت رشد می‌کنند. در این حالت، نیروهای دافعه باعث می‌شود که ذرات جدا از هم باقی بمانند. در محیط اسیدی، ذرات در اندازه ۲ تا ٤ نانومتر متوقف می‌شوند، ولی در ادامه فرآیند، به سرعت به هم می‌پیوندند و ذرات بزرگتر را تشکیل می‌دهند.

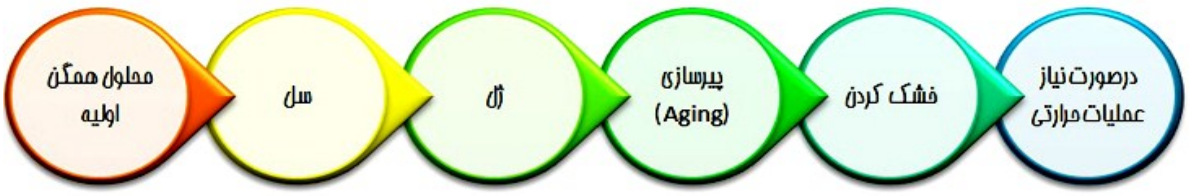


شکل٦ نمودار بستگی اندازه و شکل نانو ذرات به pH از مرجع [٦]

برای سنتز نانو ذرات سیلیس، از کاتالیزور آمونیاک استفاده می‌شود. از مزایای آمونیاک این است که نقطه جوش پایین دارد و به سرعت از سیستم بیرون می رود .ولی از



شکل ۷ – اثر pH بر شکل محصول در مراحل مختلف



شکل ۸ – مراحل مختلف سل ژل و جایگاه فرآیند Aging در آن

http://edu.nano.ir

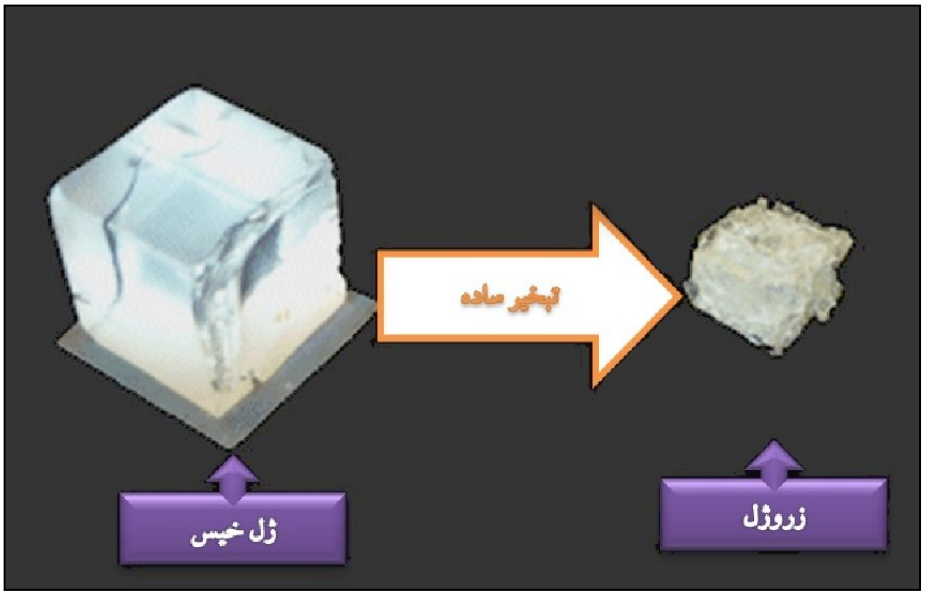
اسیدهایی چون اسید کلریدریک، نیتریک و استیک نیز می‌توان استفاده نمود که نقطه جوش بالایی دارند. اما در این حالت، خارج کردن آنها از محیط کار راحتی نیست .از معایب دیگرِ این کاتالیزورها این است که باعث به وجود آمدن محصولات جانبی می شوند و دیگر نمی‌توان محصول را با همان پیوندهای شیمیایی مورد نظر تهیه کرد.

۳–خشک کردن

از ویژگی ژل ها این است که می توانند شکل ظرفی که در آن تولید شده اند را به خود بگیرند [٦]. بسته به استحکام ساختار ژل، می توان یک تکه مستقل با حفره های بزرگ به دست آورد. از آنجا که در این وضعیت حلال یکی از اجزء داخلی ژل محسوب می شود شبکه را پابرجا نگه می دارد . حفظ ثبات ساختار حفره ها با برداشتن حلال بسیار دشوار است. معمولاً باید اجازه داد ساختار ژل قبل از خشک کردن، رسیده شود کمی بماند تا پیوندهای بین ذرات استوارتر گردد. این مرحله بین چند ساعت تا چند روز طول می کشد.به این فرآیند در اصطلاح پیرسازی Agingگفته می شود.[٦] طی فرآیند پیرسازی، ژل به تغییرات خود ادامه می دهد تا پیوندهای جدید شکل گرفته و استحکام اسکلت ژل بیش از پیش گردد.در فرآیند سل– ژل، در مرحله اولیه مواد شیمیایی ذرات نانومتری به نام سل در محلول را می سازند. در مرحله بعد، این ذرات به هم متصل می شوند و شبکه سه بعدی جامدی به نام ژل ایجاد می کنند .بعد از فرآیند پیرسازی و تهیه ژل، را جدا می کنند. بعد از تهیه ژل از راه های مختلف فاز مایع حلال را جدا می کنند[٧]

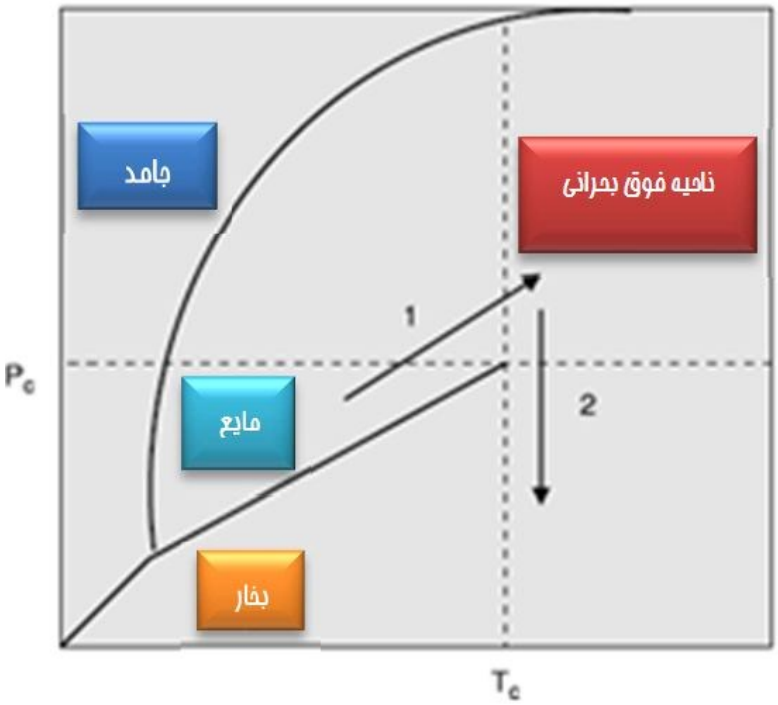
۱.ماده را در محیط قرار دهیم تا خودبه خود خشک شود. در این حالت، ماده حاصله زروژلXerogel نام می گیرد و حفره های کمتری دارد و متراکم است. زروژل به ژلی گفته می شود که تمام مایع داخل حفرات ژل خارج شده است، به گونه‌ای که ساختار کمی متراکم‌تر و فشرده‌تر شده است و چروکیدگی نسبت به وضعیت ژل خیس در آن کاملاً مشهود است. (شکل ۹ را ببینید).

۲.راه دیگر روش فوق بحرانی است که در آن تغییرات شبکه جامد به حداقل می رسد .ماده حاصل دارای شبکه متخلخل و پوکی است که آئروژلAerogel نامیده می شود. آئروژل ژل هوادار نیز نوعی ژل خشک است. لذا حلال از داخل ژل خارج شده است. در این جا خروج حلال به گونه‌ای بوده که هیچ فشردگیContraction یا تغییری در ساختار ژل ایجاد نشده است. این نوع ژل عموماً به این صورت تهیه می شود که ژل را تا دمای بحرانی حلال حرارت می‌دهند .بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار وجود ندارد، و ژل با سطح ویژه بالا، با حفظ



تصویر۹ – خشک کردن به وسیله تبخیر ساده و تولید زروژل[۸]

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰– نمودار فازی فشار– دما برای رسیدن به شرایط بحرانی

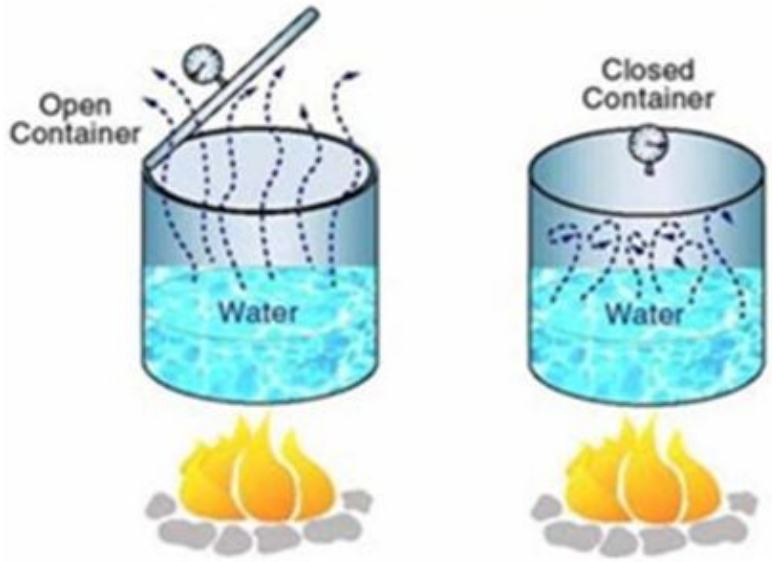
ساختار، در مقایسه با حالت ژل خیس بدست می‌آید. بر خلاف زروژل، در آئروژل تمامی خلل و فرج و ساختار حفظ شده و متراکم نمی شود.

خشک کردن با یک فرآیند ساده تبخیر، و یا با حذف حلال در خلاء امکان پذیر است .در اثر نیروهای مویینگی که از برهمکنش بین حلال و دیواره های ساختمان ماده در اثر تبخیر حلال ایجاد می شود، انتظار این است که میزان تخلخل کاهش یابد .اگر چنین باشد، بعد از خشک شدن ژل، این تغییر قابل بازگشت نیست. یک راه مقابله با این مشکل حذف سطح تماسی بین فاز گاز و مایع در سامانه است. این موضوع می تواند با برداشتن حلال ها در زمانی که در حالت فوق بحرانی شان هستند، حاصل شود. نقطه فوق بحرانی در نمودار فازی جایی است که گاز و مایع به صورت فازهای جدا از هم وجود ندارند. شکل ۱۰ را ببینید بنابراین، حلال بدون نیاز به تغییر فاز حذف می شود. یعنی، نیازی نیست حلال از فاز مایع به گاز تبدیل شده و سپس خارج شود. در این وضعیت حلال در فاز فوق بحرانی است یعنی جایی که نه مایع است و نه گاز! در شکل ۱۰پیکان ها و اعداد مسیرهای ممکن را برای رسیدن به این نقطه را نشان می دهد. ابتدا، در یک محفظه کاملاً بسته دما تا بالای نقطه بحرانیTc افزایش می یابد، که فشار را از فشار بحرانی بالاتر می برد. کمی بالاتر از Pc ، و در نتیجه حالت فوق بحرانی حاصل می شود.

در نمودار فازی فشار– دما، P_cو T_c به ترتیب به فشار و دمای بحرانی اشاره دارند. پیکان های ۱ و ۲ مسیر خشک کردن فوق بحرانی را نشان می دهند. در ابتدا، مایع با افزایش دما به سیال فوق بحرانی تبدیل می شود. فشار هم همزمان افزایش می یابد. در ادامه، با ثابت نگه داشتن دما، فشار پایین آورده می شود. بنابراین سیال فوق بحرانی به فاز گازی تبدیل می شود و از محیط خارج می گردد. در ادامه در عین حال که دما بالاتر از دمای بحرانی است، فشار کم می شود و به این ترتیب سیال فوق بحرانی مستقیماً به فاز بخار می رود و از داخل اتاقک آزاد می شود. چون فشار لازم برای این کار برای حلال های معمولی بالاتر از ٦ مگاپاسکال است، به یک اتوکلاوAutoclave نیاز است. در

http://edu.nano.ir

شکل ۱۱ – نمونه ای از دستگاه اتوکلاو– با کنترل دما و فشار می توان به شرایط ایده آل برای واکنش رسید



شکل۱۲ –دستیابی به حالت فوق بحرانی به شرایط ویژه ای نیاز دارد.

حالی که الکل به دماهای بالایی برای رسیدن به حالت بحرانی نیاز دارد، اتانول حدود ۲۴۳ درجه سانتیگراد CO_2در دمایی حدود دمای اتاق حدود ۳۱ درجه سانتیگراد بحرانی می شود.

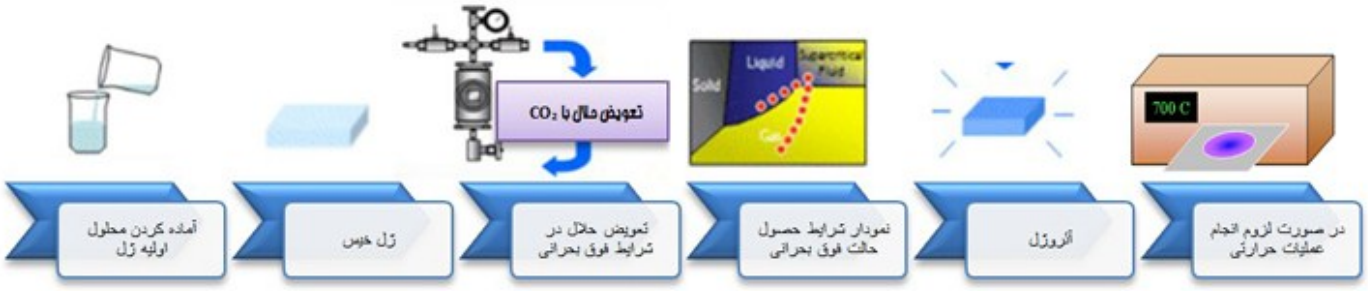
روش خشک کردن فوق بحرانی سرد روش CO_2 این مزیت را دارد که ژل حاصل شده از این فرآیند تخلخل و سطح بالاتری دارد. این در حالی است که در دماهای بالا، روش خشک کردن فوق بحرانی داغ چهارچوب اولیه ژل خیس بهتر حفظ می شود.

۳–۱– چگونه یک سیال فوق بحرانی بسازیم؟

وقتی آب در دیگی سرباز داغ شود، دمای آن از دمای جوش بالاتر نمی رود حتی اگر تمام آب تبخیر شود. اما اگر آب را در یک محفظه بدون درز و کاملاً بسته داغ کنیم دمای، آن می تواند از دمای جوش خیلی بالاتر برود.

برای حصول شرایط فوق بحرانی برای سیال، دستگاه هایی

http://edu.nano.ir



شکل ۱۳ -مروری مختصر بر فرآیند سل- ژل[۸]

بطور تجاری وجود دارد .روشهای معمول فوق بحرانی معمولاً به زمان قابل توجهی برای فرآیند پیرسازی مرحله پیش از خشک کردن و همچنین مراحل شستشو برای برداشتن محصولات جانبی ممکن نیاز دارند. همچنین در مواردی که از روش سرد استفاده می شود، برای جایگزین کردن حلال اولیه با دی اکسیدکربن این روش ها خیلی زمان بر بودند .برای سرعت دادن به فرآیند حذف حلال، چند گروه تحقیقاتی روشهای استخراج فوق بحرانی سریع RSCE را توسعه دادند.

٤- بحث و نتیجه گیری

•روش سل ژل با ساخت سل آغاز، با ژل شدن ادامه و با خشک کردن ژل پایان می-یابد.

•در این روش، محلول همگن اولیه به سل تبدیل می شود، سپس سل را با تغییر غلظت یا pH تحریک می کنند تا به ژل تبدیل شود و در نهایت با یکی از روش های حلال زدایی آن را خشک می کنند.

•نوع خشک کردن بر خواص ژل تأثیر مستقیم دارد.

•بسته به نوع کاربرد، روش های خشک کردن متفاوتی را می توان استفاده کرد.

•خشک کردن معمولی، ژلی متراکم تر و با تخلخل کمتر حاصل می کند. اما خشک کردن در حالت فوق بحرانی تخلخل ژل را حفظ کرده و سطح ویژه بالایی بوجود می آورد .

فهرست

منابع

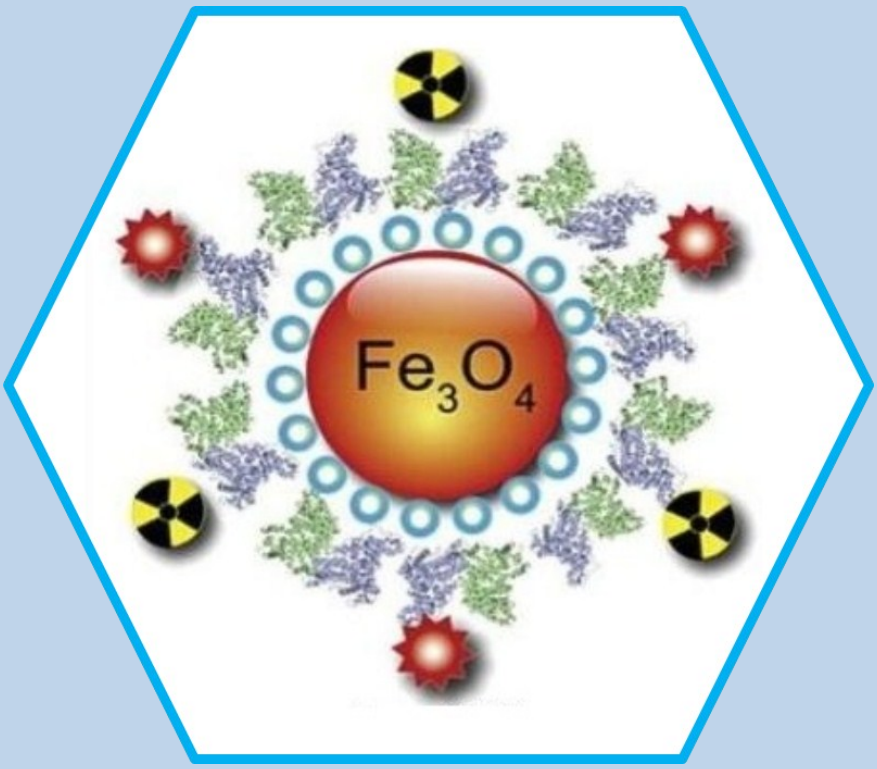
1. Y. Dimitriev, Y.Ivanova, R.Iordanova Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 2, 2008, 181-192
2. HANDBOOK of SOL–GEL SCIENCE and TECHNOLOGY Processing, Characterization and Applications edited by: Sumio Sakka Professor Emeritus of Kyoto University VOLUME I SOL–GEL PROCESSING Volume editor: Hiromitsu Kozuka Kansai University Suita, Osaka, Japa KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS NEW YORK,
3. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SpinDipSolGel.png
4. Sol–gel synthesis combined with solid–solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/SiO2–Al2O3catalysts for methane combustion Catalysis Communications 27 (2012) 109–113
5. http://nanocat.kaust.edu.sa/Pages/Nano-Catalysis.aspx
6. Sol-Gel methods
7. Markus Niederberger• Nicola Pinna Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents Synthesis, Formation, Assembly and Application
8. http://www.aerogel.org/?p=4

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

رسوب دهی از فاز مایع

۶ رسوب دهی از فاز مایع

۱ قسمت اول: اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی ۱ ۳۵۹
۲ قسمت دوم: اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی ۲ ۳۶۵
۳ قسمت سوم: اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی ۳ ۳۷۲
۴ قسمت چهارم: سنتز نانوذرات با روش‌ها تخریب ۳۷۷
۵ قسمت پنجم : روش های میکروامولسیون و مایسل معکوس ۳۸۳

قسمت اول: اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی ۱

سنتز شیمیایی نانوذرات در برگیرنده روش‌های ترسیب محصول از محلولی حاوی پیش ماده هاست .ترسیب محصول و به صورت ویژه فرآیندهای سنتز هم‌رسوبی بر پایه واکنش‌های رسوبی جانشینی ، اکسایش-کاهش، گرماکافت، آب‌کافت، بسپارش و تراکم اتفاق می‌افتد. این واکنش ها به‌صورت مختصر در این مقاله معرفی‌شده اند.

۱- مقدمه: روش های سنتز شیمیایی

در بسیاری از سنتزهای نانو ، هدف تهیه نانوذرات تک‌پخش Monodisperse است .همچنین یک روند سنتز زمانی ارزشمند است که تغییرات در اندازه Size Variation ذرات محصول کمتر از ۵٪ باشد. نانوذراتی که گستره اندازه Size Distribution محدود دارند، خصوصیات همگن و ویژه ای را از خود نشان می‌دهند. تنها چنین نانوساختارهایی این قابلیت را دارند که به طور گسترده در محصولات صنعتی به کار روند. از این رو ارائه روش های سنتز نانومواد در مقیاس بالا Large Scale که منجر به تولید ذرات تک‌پخش و همگن می‌شوند بسیار قابل توجه است .

به طور کلی سنتزهای شیمیایی روش‌هایی را در بر می‌گیرند که شامل رسوب‌گیری Precipitation از فاز مایع یا محلول است. این روش‌ها در مقابل روش‌های مکانیکی سنتز نانومواد معمولا رویکردهای بالا به پایین و روش های فیزیکی معمولا روش‌های سنتز از فاز گازی قرار می‌گیرند.

در برخی متون این روش ها با نام روش های سنتز تر یا مرطوب Wet Synthesis Methods و یا سنتز از فاز محلول Solution Phase Synthesis نام‌گذاری می‌شوند. می توان گفت که در این حالت گونه‌های محلول به فرم شیمیایی نامحلول یا کم‌محلول تبدیل می‌شوند. روش‌های شیمیایی سنتز نانومواد، از آن جهت که از رویکردهای پایین به بالا Bottom Up Method محسوب می‌شوند، توانایی مهندسی نانوساختار و همچنین اصلاح سطح Surface Modification را فراهم می‌آورند. همچنین روش‌های سنتز از فاز محلول همانند روش‌های فیزیکی و برخلاف بسیاری از روش‌های مکانیکی ، علاوه بر نانوپودرها قابلیت ساخت لایه‌نازک Thin Film با فناوری‌نانو را نیز دارا می‌باشند. این در حالی است که روش‌های شیمیایی در مقایسه با روش‌های فیزیکی اساسا به امکانات ساده‌تر و ارزانتری نیازمندند که این خود یک مزیت عمده در مقیاس تحقیقات آزمایشگاهی و همچنین تولیدات صنعتی محسوب می‌شود .

روش های تخریب حرارتی Thermal Decomposition، سولوترمال Solvothermal و هیدروترمال Hydrothermal، سنتز در میکروامولسیون Microemulsion یا مایسل معکوس Reverse Micelle، سل-ژل Sol-Gel و روش های ترسیب شیمیایی Chemical Precipitation از این دسته اند .

۲-روش ترسیب شیمیایی Chemical Precipitation Synthesis

می توان گفت که روش ترسیب شیمیایی، اصلی ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانوذرات است. این روش گاه به طور دقیق‌تر روش هم رسوبی Co-precipitation نیز نامیده می‌شود، چرا که هم رسوبی فرآیندی‌است که در آن یک‌ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می‌شود. اصول این روش سنتزی در بسیاری از روش‌های دیگر سنتز از فاز محلول نیز تکرار می‌شود. به طور عمومی، تشکیل محصولات کم‌محلول از فاز آبی اساس این روش است. فرآیند رسوب گیری

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

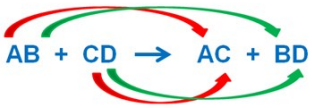
شیمیایی مراحل هسته‌زایی Nucleationو رشد Growthرا در بر دارد. کنترل همین دو مرحله است که منجر به تولید محصولات با کیفیت می گردد .بسیاری از ترکیباتی که با این روش خصوصا در دماهای پایین ایجاد می شوند ، حالت بی‌شکل Amorphousدارند. لذا برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن Calcinationیا بازپخت Post Annealingضروری است. هرچند چنین فرآیندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول شوند. از همین رو تهیه ذرات تک‌پخش با روش ترسیب شیمیایی به سختی مهیا می‌شود .

۳- واکنش‌های شیمیایی در سنتزهای نانو

اساس روش‌های شیمیایی تر جهت سنتز نانوذرات، بسیاری از واکنش‌های شیمیایی پایه‌ای است. همانگونه که ذکر شد، بسیاری از این واکنش‌ها در نهایت منجر به رسوب دادن ذرات جامد از فاز محلول می‌شوند. گاه این واکنش‌ها به صورت کلی فرآیندهای سنتزی هم رسوبی Coprecipitation نامیده می‌شود. این‌ها مواردی همچون واکنش‌های رسوبی Precipitation، اکسایش-کاهش Redoxو فرآیندهایی همچون آب کافت Hydrolysis، گرماکافت Thermolysis، بسپارش Polymerizationو تراکم Condensation را شامل می‌شود. در زیر هریک از این واکنش‌ها به‌صورت مختصر آورده شده است.

۳-۱-واکنش‌های رسوبی : Precipitation Reactions

زمانی که غلظت ترکیب از حلالیت آن فراتر می‌رود، ماده شروع به رسوب کردن می‌کند. گاه رسوب گیری در شرایط فوق اشباع صورت می‌گیرد. معمولا واکنش‌های جانشینی متقابل Metathesis Reactionمی‌توانند منجر به تولید جامد یونی کم‌محلول شوند که محصول رسوبی را ایجاد می‌کند. گاه این واکنش به‌طور ساده واکنش جانشینی دوگانه Double Displacementخوانده می‌شود. در زیر شمای کلی واکنش جانشینی دوگانه و واکنش بین نمک نیترات نقره و سدیم کلرید به عنوان یک مثال آورده شده‌است:



$$AgNO_3\,(aq) + NaCl\,(aq) \rightarrow AgCl\,(S) + NaNO_3\,(aq)$$

در اینجا کلرید نقره کم محلول است و تقریبا به محض تولید در محلول، رسوب می‌کند که با حرف Sدر معادله نمایانده شده است. محصول سدیم نیترات که باaq در معادله نمایانده شده، در محیط آبی محلول است و به صورت یون‌های مجزای Na^+و NO^{3-} وجود دارد. در اصل می‌توان گفت که این یون‌ها تنها نقش همراه Contour Ion یا ناظر Spectator Ionرا داشته‌اند و خود در واکنش شرکت نکرده اند .با حذف یون‌های ناظر می‌توان واکنش کلی را به‌صورت زیر نوشت:

$$Ag^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \rightarrow AgCl\,(S)$$

در این‌جا یون‌های نقره و کلرید بر خلاف کاتیون سدیم و نیترات تنها در غلظت بسیار پایین می‌توانند در کنار یکدیگر در محلول آبی حضور داشته باشند و سریعا تشکیل رسوب می دهند. از طرف دیگر در جهت عکس معادله بالا می‌توان گفت که رسوب کلرید نقره به‌میزان کم در محیط آبی محلول است و یون‌های نقره و کلرید آزاد کمی برا اثر انحلال ناچیز آن در محیط ایجاد می‌گردد. یک واکنش جانشینی ترسیبی ساده با در نظر گرفتن ضرایب استوکیومتری می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$xA\,(aq) + yB\,(aq) \rightleftarrows A_xB_y(s)$$

رابطه تعادل ترمودینامیکی بین محصول و اجزای تشکیل دهنده‌ی واکنش بالا بر حسب غلظت به‌جای فعالیت با عبارت حاصلضرب حلالیت Solubility Product بیان می‌گردد:

http://edu.nano.ir

$$K_{sp} = [A]^x [B]^y$$

عبارات درون براکت نشان دهنده غلظت گونه‌های A و B می باشند. مقادیر Ksp و درنتیجه حلالیت برای برخی ترکیبات از جمله هیدروکسیدها Hydroxides، کربنات ها Carbonates، اگزالاتها Oxalates و کلکوژنایدها Chalcogenides در حلال آبی کوچک می باشد. مقادیر حاصلضرب حلالیت در جداول مربوطه در کتاب‌های شیمی تجزیه آورده شده‌است.

۳-۲-واکنش‌های اکسایش-کاهش

همانگونه که در بالا ذکر شد، هرچند واکنش‌های جانشینی دوگانه می‌توانند منجر به تشکیل ترکیبات کم‌محلول شوند، اما واکنش های دیگری نیز ترکیبات کم محلول را فراهم می آورند. واکنش های اکسایش-کاهش با تغییر در عدد اکسایش اجزاء به کار رفته در واکنش همراه هستند برای مرور بر مفهوم اعداد اکسایش می توانید به کتب شیمی عمومی مراجعه نمایید. برای تهیه فرم نامحلول از یون فلزی در محیط آبی به طور معمول از واکنش کاهش Reduction استفاده می شود. نیم واکنش احیای فلز در زیر آورده شده‌است:

$$M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M^0(S)$$

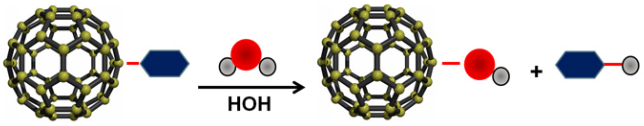
الکترون ne^- در معادله بالا می‌تواند از اکسیداسیون یک عامل کاهنده شیمیایی فراهم می شود. در اصل همیشه در یک فرآیند اکسایش-کاهش شیمیایی Redox، دو ترکیب شیمیایی در کنار یکدیگر اکسید و احیا می‌شوند. ترکیبی که اکسید می شود الکترون آزاد می کند و لذا کاهنده Reducing Agent نامیده می‌شود. در مقابل می توان گفت که ترکیب دوم در اینجا یون فلزی به عنوان اکسنده باعث اکسیداسیون عامل کاهنده می شود. اینکه دو ماده در کنار یک دیگر در طی یک فرآیند اکسید و احیا نقش الکترون دهنده و الکترون گیرنده را بازی کنند به پتانسیل استاندارد الکترودی Standard Electrode Potential – E^0 مربوط است. این کمیت E^0 در اصل شاخصی از تمایل ترکیب شیمیایی جهت گرفتن و یا آزاد کردن الکترون است که از جداول مربوطه در کتب شیمی تجزیه قابل استخراج است .

۳-۳- فرآیند آب‌کافت : Hydrolysis

در فرآیند آب‌کافت، با افزایش یک مولکول آب در ساختار مولکول شیمیایی، شکست در پیوند خاصی از مولکول اولیه اتفاق می افتد. به بیان ساده تر با دخالت یک مولکول آب، مولکول اولیه معمولا به دو بخش می شکند. در بسیاری موارد مولکول آب نیز خود می شکند و هر جزء آن به بخشی از مولکول اولیه متصل می‌شود. حتی در محیط آبی خالص نیز، آب به یون‌های هیدروکسیل Hydroxyl, OH^- و هیدرونیوم Hydronium, H_3O^+ تفکیک Dissociation می شود. گاه یون‌های هیدرونیوم به‌راحتی به صورت یون پروتون Proton, H^+ نمایش داده می شوند. واکنش تفکیک مولکول‌های آب در زیر آمده است:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

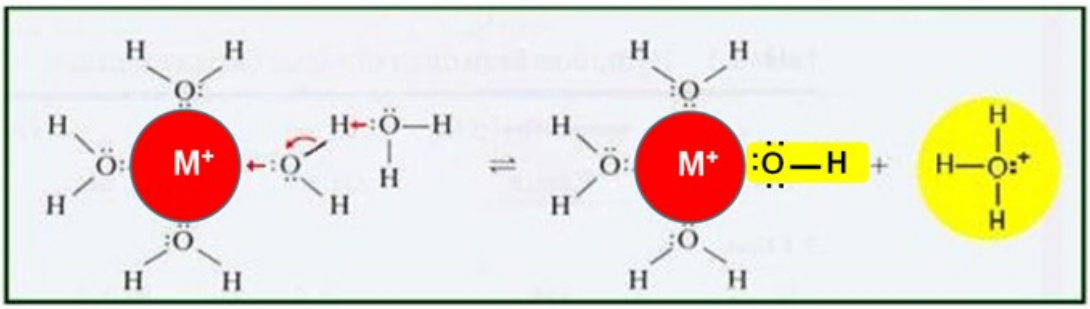
همچنین شکل ۱، فرآیند آب کافت را برای یک مولکول بزرگتر نشان می‌دهد.



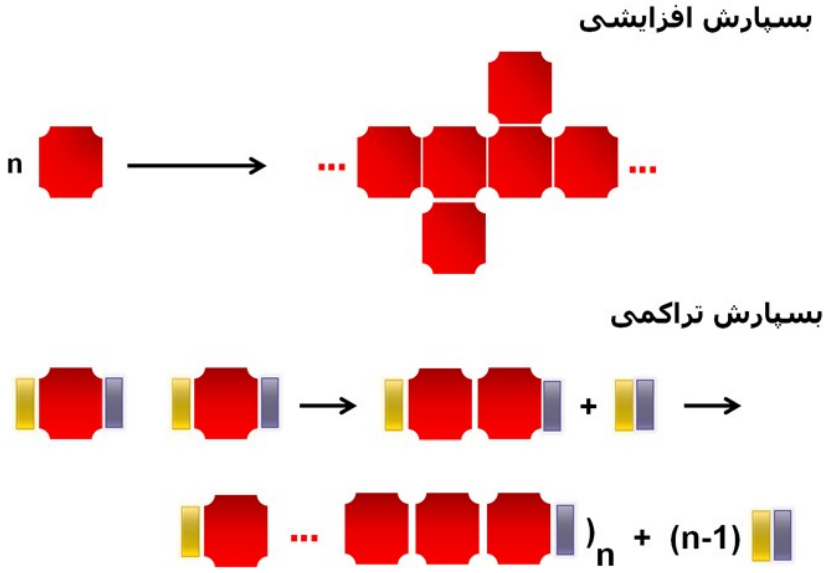
شکل ۱- شمایی از فرآیند آب‌کافت یک گروه عاملی بر سطح ابرمولکول فولرن

آب‌کافت یکی از مراحل پایه‌ای در روش سنتزی سل-ژل است. این فرآیند به طور گسترده تر در مقاله اختصاصی سنتز نانوذرات با روش سل-ژل آورده شده است. همچنین فرآیند آب کافت در بسیاری موارد در مورد کاتیون های فلزی اتفاق می افتد. شمایی از این فرآیند در شکل زیر شکل ۲ آمده است:

http://edu.nano.ir



شکل۲– فرآیند آب‌کافت برای یون‌های فلزی



شکل ۳– شمایی از واکنش‌های بسپارش افزایشی و بسپارش تراکمی

در این مورد یون فلزی آب پوشیده Hydrated معمولا در نهایت بسته به pH محیط به هیدروکسید فلز Hydroxide تبدیل می‌گردد. در بسیاری موارد، هیدروکسید فلزی پیش ماده مناسبی برای سنتز اکسیدهای فلزی است. تبدیل هیدروکسید به اکسید فلزی معمولا با فرآیندهای تخریب حرارتی صورت می‌گیرد. تبدیل مستقیم تیتانیوم کلرید $TiCl_3$ به اکسید تیتانیوم TiO_2 بر اثر آب‌کافت در حضور NH_4OH اتفاق می‌افتد.

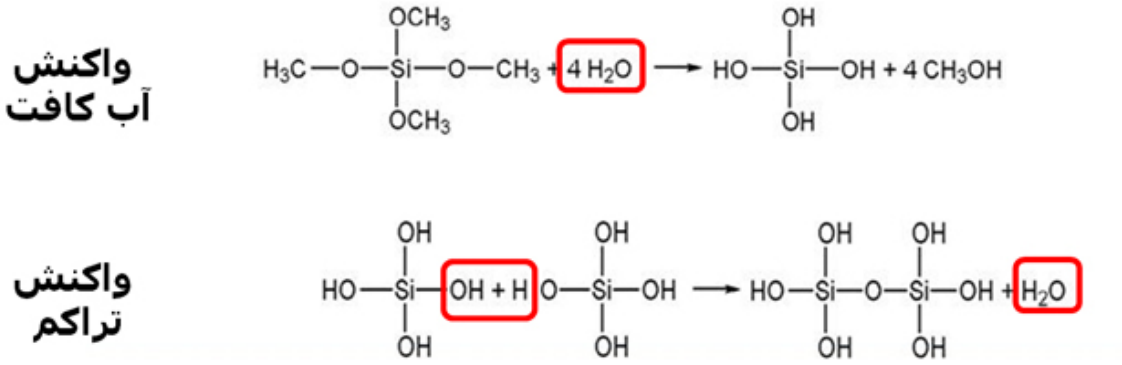
۳-٤- فرآیند گرماکافت Thermolysis

واکنش گرماکافت یا گاه تحت عنوان تخریب حرارتی، به تخریب شیمیایی و برگشت ناپذیر یک ماده در دمای بالا اطلاق می‌شود. اگر محصول باقی مانده از این فرآیند یک رسوب جامد باشد. مانند فرآیند تخریب حرارتی کمپلکس‌های فلز–آلی کربونیل فلزات ، می‌تواند به عنوان رویکردی جهت سنتز نانومواد مورد بررسی قرار گیرد. مقاله سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی به‌طور مناسبی این مبحث را پوشش داده است.

۳-۵- فرآیند بسپارش Polymerization

در طی فرآیند بسپارش پلیمریزاسیون ، مولکول‌های اولیه با پیوند شیمیایی به‌یکدیگر متصل شده و یک درشت‌مولکول را ایجاد می‌کنند. به مولکول‌های اولیه تک‌پار Monomerو به مولکول نهایی بسپار Polymer می‌گویند. فرآیندهای بسپارش می‌توانند افزایشی Addition Polymerizationو یا تراکمی Condensation Polymerizationباشند. در فرآیند بسپارش افزایشی، مولکول‌های اولیه به سادگی به یکدیگر افزوده می‌شوند اما در بسپارش تراکمی این اضافه‌شدن با از دست دادن مولکول‌های ساده مثل آب، الکل و ... همراه است. شکل ۳ هردونوع فرآیند بسپارش را نمایش می‌دهد:

http://edu.nano.ir



شکل ٤- واکنش تراکم و آب‌کافت به عنوان پایه‌ای ترین فرآیندها در روش سنتزی سل-ژل

نانوذرات پلیمری به خصوص در نانوپزشکی با استقبال فراوانی مواجه شده‌اند و این به دلیل زیست سازگاری و کاربرد گسترده آن‌ها در فرآیندهای دارورسانی می‌باشد.

۳-٦- فرآیند تراکم Condensation

به‌طور کلی در فرآیند تراکم با اتصال مولکول‌های تک‌پار به یک دیگر، مولکول هایی به عنوان محصول جانبی ایجاد می‌شوند. اگر مولکول آزاد شده آب باشد، این فرآیند عکس واکنش آب‌کافت به‌حساب می‌آید در فرآیند آب‌کافت، بر اثر جذب آب، پیوند شیمیایی در مولکول شکسته می‌شود و در فرآیند تراکم، تشکیل پیوند باعث آزادسازی مولکول آب می‌شود . این فرآیند پایه‌ای ترین مرحله در فرآیند سل-ژل است. معمولا این مرحله همزمان و یا پس از فرآیند آب کافت اتفاق می افتد و منجر به تشکیل ساختارهای درشت‌مولکول به‌عنوان محصول می‌شود. بر اثر این پدیده، محلول اولیه سل به مرور دارای گرانروی Viscosityبیشتر می‌شود و به‌سمت فاز جامد حرکت می‌کند. معمول‌ترین مثال از این روند فرآیند تراکمی گروه های سیلانول Si-OH و تشکیل شبکه SiO_2 می باشد. گروه های سیلانول خود حاصل آب‌کافت گروه‌های آلکوکسید Si-ORاست. در شکل زیر این واکنش آورده شده است.

٤- نتیجه‌گیری

سنتزهای شیمیایی از مطلوب ترین روش های ساخت نانوذرات هستند. این روش‌ها که به روش‌های سنتز تر نیز معروفند، بر پایه ترسیب ترکیبی با حلالیت کم از محلول های آبی و غیر آبی عمل می کنند. از این دسته می توان به روش های سنتزی هم رسوبی، سنتز در میکروامولسیون، سنتز با گرماکافت، روش سل -ژل و روش های سولوترمال-هیدروترمال اشاره نمود. علاوه بر واکنش های رسوبی معمول که در شیمی واکنش های جانشینی خوانده می شوند، واکنش هایی نظیر اکسایش-کاهش نیز در روند سنتز نانوذرات به‌کار گرفته می شوند. همچنین روش های شیمیایی سنتز نانوذرات می توانند فرآیندهایی همچون آب‌کافت، تراکم، بسپارش و گرماکافت مولکول های پیش ماده را در بر بگیرند. در مقالات اختصاصی مربوط به هر روش سنتزی، این مباحث به صورت مبسوط تر توضیح داده شده‌است.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Cui, H, Feng, Y., Ren, W., Zeng, T., Lv, H., Pan, Y., “Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles”, Recent Patents on Nanotechnology, Vol. 3, pp. 32-41, (2009).
2. Cushing, B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor, C.J., “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”, Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 3893-3946 (2004).
3. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., “Fundamentals of Analytical Chemistry”, 8th Edition, USA, Thomson Learning, (2004).

٤. چالز مورتیمر، شیمی عمومی ،ترجمه علی پورجوادی، احمد خواجه‌نصیر طوسی، منصور عابدینی، عبدالجلیل مستشاری، جبار نفیسی موقر، چاپ هشتم، جلد اول و دوم، تهران، مرکز نشر دانشگاهی (۱۳۸۰).
۵. عبدالرضا سیم‌چی، آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد)، چاپ اول، تهران، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷).
٦. مسعود صلواتی نیاسری، زینب فرشته، نانوشیمی، روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها، چاپ اول، تهران،انتشارات سخنوران (۱۳۹۰).

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی ۲

مکانیسم فرآیندهای رسوبی در مقاله پیش رو به صورت مختصر آورده شده‌است. کنترل متغییرهای مختلف در یک سامانه سنتزی می‌تواند نقشی عمده در کنترل اندازه ذرات ایجاد شده و حتی ریخت شناسی Morphology این ذرات داشته باشد .محصولات فرآیندهای رسوبی می‌توانند بر اساس راهکارهای مختلف سنتزی گستره‌ای از بلورهای درشت تا ذرات کلوئیدی ریز نانوساختار را در بر بگیرند.

۱- مقدمه

اندازه ذراتی که با واکنش‌های مختلف ترسیب شیمیایی به‌دست می‌آید، می‌تواند تاحد زیادی متغییر باشد. این گستره محدوده‌ای از نانوکلوئیدها تا رسوب های درشت کریستالی را در بر می‌گیرد. کلوئیدهای ریز که معمولا با چشم نیز تشخیص داده نمی شوند، تمایلی به نشست از خود نشان نمی‌دهند به دلیل حرکت براونی و در طول روزها و ماه‌ها پایدار باقی می‌مانند، اما رسوب های درشت دانه به سرعت و به‌طور خود به خودی رسوب می کنند. برخلاف رسوب‌های کلوئیدی، رسوب‌های درشت تر را می‌توان به راحتی با فرآیندهایی همچون صاف کردن Filtration، سانتریفیوژ کردن Centrifugation و سرریز کردن Decantation جداسازی نمود .

همانگونه که در مقاله پیشین از این بحث مطرح شد، فرآیندهای سنتز نانوذرات با ترسیب شیمیایی، سازوکار مکانیسم پیچیده‌ای دارند که در بسیاری موارد نیز ناشناخته مانده است. این مقاله به‌صورت اختصاصی و با زبانی ساده به بیان مکانیسم چنین فرآیندهایی می پردازد. انتخاب صحیح متغیرهای واکنش می‌تواند منجر به کنترل مراحل مختلف شده و محصولی نانوساختار با شکل و اندازه مورد انتظار را فراهم می‌آورد.

۲-مکانیسم فرآیندهای ترسیبی

هرچند مکانیسم پیچیده ترسیب از محلول هنوز به طور کلامل شناخته نشده است، اما به عنوان رویکردی پایین به بالا، مراحل هسته‌زایی Nucleation و رشد Growth دو بخش اصلی این فرآیند هستند.

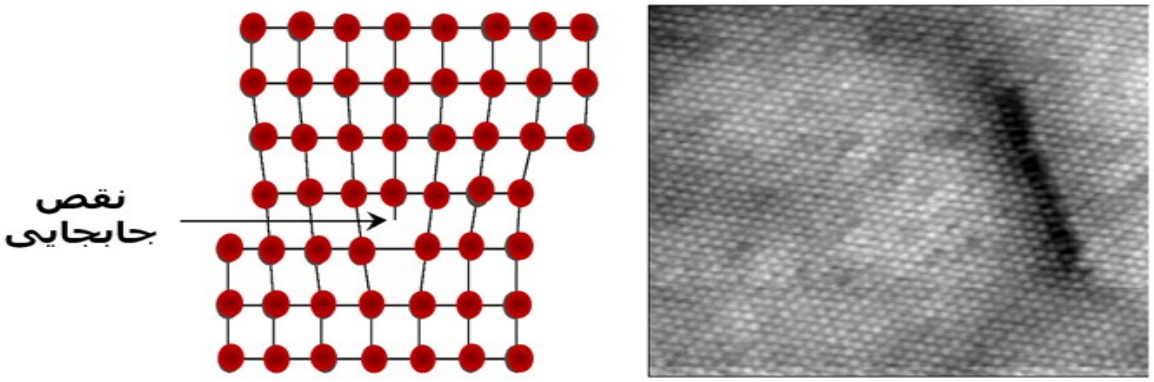
۲-۱- هسته‌زایی Nucleation

هسته‌ها اولین ذرات از فاز مشخصی از ماده هستند که طی فرآیند در اینجا فرآیندهای سنتزی ایجاد می شوند. در هسته‌زایی، تعداد کمی از یون‌ها، اتم‌ها یا ملکول ها انگشت‌شمار به‌دور یک‌دیگر جمع‌شده و هسته‌ی اولیه را تشکیل می‌دهند. این فرآیند می‌تواند از محیط گازی یا محیط محلول صورت بگیرد. در صورتی که هسته ها بر جایگاه‌های خاصی از سطوح موجود در محیط واکنش Nucleation Sites ایجاد شوند، فرآیند تحت عنوان هسته‌زایی ناهمگن Heterogeneous Nucleation شناخته می‌شود. در بسیاری موارد هسته اولیه بر سطح یک ناخالصی مثل یک ذره غبار و ... یا سطوح ناصاف ظرف واکنش تشکیل می‌شوند. در رویکرد دیگر، هسته‌زایی به جایگاه خاصی نیاز ندارد و تعداد زیادی از هسته‌های اولیه به طور همزمان بر اثر تغییرات فیزیکی شدید مثلا تغییرات دمایی به صورت توده‌ای متولد می‌شوند. به‌این فرآیند هسته زایی همگن Homogeneous Nucleation گفته می‌شود. هسته زایی ناهمگن فرآیند محتمل تری است چرا که به انرژی پایین‌تری در مقایسه با رویکرد همگن نیازمند است.

معمولا رسوب‌گیری از محلول تحت شرایط فوق اشباعیت Supersaturation بالا صورت می‌پذیرد. به عبارت دیگر

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir



شکل ۱ – نقص بلوری و تصویر میکروسکوپ الکترونی با قدرت تفکیک بالا

می‌توان گفت که فاز مایع بر اثر پیشرفت یک واکنش خاص از محصول کم محلول Sparingly Soluble اشباع می‌شود. از این نقطه به بعد، محصول ایجاد شده از فاز محلول مستقیما به فاز جامد وارد می‌شود رسوب می‌کند. در اصل می‌توان گفت که این فوق‌اشباعیت است که فرآیند هسته‌زایی را کلید می‌زند. فوق اشباعیتS نسبت غلظت حل شونده‌ها در حالت اشباع نسبت به این غلظت در حالت تعادل است. هرچه نسبت فوق بزرگتر باشد، محلول سریعتر به سمت رسوب‌گذاری پیش می‌رود. گاه نیز از مفهوم فوق‌اشباعیت نسبی Relative Supersaturation برای این منظور استفاده می‌شود. معادله کمی برای فوق اشباع نسبی در زیر آورده شده است:

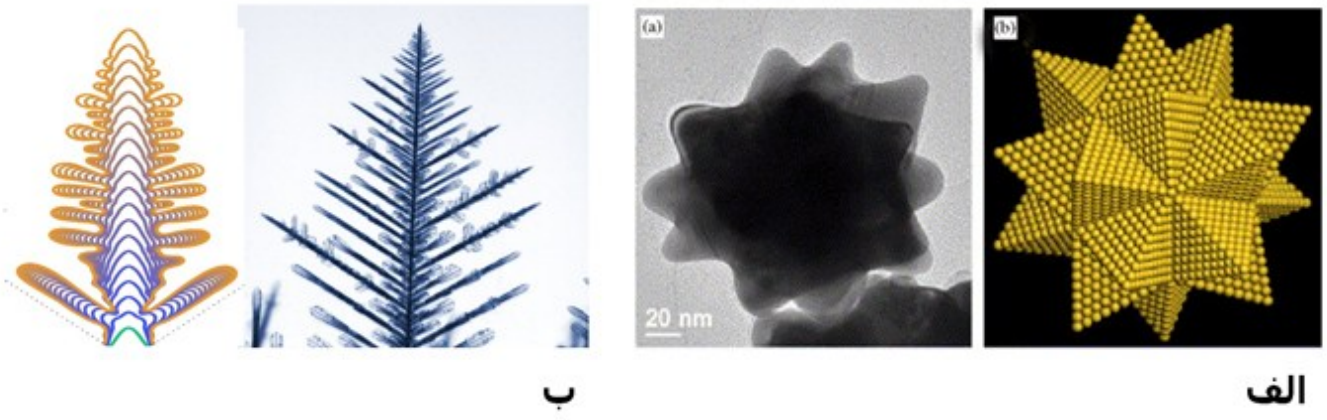
$$\text{فوق اشباع نسبی} = (Q-S)/S$$

در این معادله، Qغلظت حل شونده را در هر لحظه، و S حلالیت تعادلی آن را نشان می‌دهد. اندازه ذرات به طور معکوس با این کمیت مرتبط است. بنابراین زمانی که فوق اشباع نسبی بزرگ است، رسوب کلوئیدی است و زمانی که کوچک است، رسوب بلوری بدست می‌آید. از دیدگاه کمی، سرعت هسته زایی به صورت نمایی با فوق اشباعیت نسبی تغییر می‌کند .

۲-۲-رشد Growth

فرآیند رشد از هسته‌زایی هم پیچیده‌تر است. فرآیند رشد با افزوده شدن واحدهای ساختاری بلور به یک‌دیگر گاه اجزای ساختاری پلیمر و ... و قرارگیری آن‌ها در جایگاه مناسب با جهت‌گیری درست اتفاق می‌افتد. از آن‌جا که در بسیاری موارد رشد بلور به سرعت پیش می رود، جهت‌گیری‌ها به درستی صورت نگرفته و بلور دارای نقص‌هایی همچون نقص جابجایی Dislocation Defect می‌شود.

گاه رشد تنها در یک جهت بلور صورت می‌گیرد و لذا



شکل ۲– ساختار بلورهای چند وجهی الف و درخت‌سانی ب با درنظر گرفتن مراحل تشکیل

http://edu.nano.ir

شکل ۳- فرآیند عمل‌آوری استوالد. مصرف ذرات ریز در محصول به تولید ذرات درشت‌تر می‌انجامد.

محصول نهایی در جهات مختلف خصوصیات منحصر به‌فرد از خود نشان می‌دهدAnisotropic رشد می‌تواند با فرآیندهای انتقال جرم Mass-transfer یا با سینتیک واکنش مربوطه محدود شود فرآیندهای انتقال جرم در کل سهم مهمتری دارند. در بسیاری موارد، فرآیند رشد با پدیده نفوذ محدود می‌شود. Diffusion Controlled در این حالت، فوق‌اشباعیت در لبه‌های بلور بیش از وجوه آن است. همین مسئله به جوانه‌زنی بلور از گوشه‌ها منتهی می شود و از ایجاد ساختار چند وجهیPolyhedral منظم جلوگیری می‌کند. در حالت پیشرفته، این روند منجر به تشکیل بلورهای درختسان Dendriticمی‌شود. در شکل ۲ بلورهای چندوجهی الف و درختسانی ب نشان داده‌شده‌است.

۲-۳- عمل‌آوری استوالد Ostwald Ripening

حتی با کنترل کامل بر مراحل هسته زایی و رشد، بازهم اندازه ذرات می‌تواند دستخوش تغییراتی قرار گیرد. زمانی که محلول کلوئیدی مدت زمانی باقی می‌ماند، به مرور ذرات کوچکتر حذف شده و ذرات باقی مانده بزرگ می‌شوند. این فرآیند تحت عنوان عمل آوری استوالد Ostwald Ripening شناخته می‌شود. در اصل این ذرات کوچکترهستند که قربانی می‌شوند تا در مقدار محدودی از ماده ذرات بزرگتر قابلیت رشد را داشته باشند. اساس فرآیند هضم رسوبDigestion نیز فرآیند عمل‌آوری استوالد است.

در مواردی که بلور درشت اندازه نیاز است برخلاف رویکرد سنتزی در نانومواد ، رسوب‌های کلوئیدی را برای چند ساعت در حضور حلال و حرارت قرار می‌دهند. در شکل زیر شمایی از عمل‌آوری استوالد آورده شده‌است:

عمل‌آوری استوالد اساسا برپایه تمایل ذاتی ذرات محلول به تشکیل ساختار پایدار و با انرژی کمتر حاصل می شود. اصولا هرچه ذرات ریزتر باشند، نسبت اتم ها یا مولکول‌های سطحی نسبت به تودهBulk بالاتر است و این به‌معنی انرژی بیشتر برای کل ذرات تشکیل دهنده محلول می‌باشد. نتیجتا فرآیند عمل‌آوری استوالد که در آن ذرات در کل به‌سمت افزایش اندازه پیش می‌روند، باعث حذف برخی ذرات با اندازه‌های کوچکتر و افزایش اندازه ذرات باقی‌مانده می شود .این پدیده نه‌تنها باعث انحراف در اندازه مورد انتظار برای ذرات محصول می‌شود، بلکه می تواند گستره پخش اندازه Size Distributionذرات را تغییر دهد. در موارد پیشرفته، حتی دو گستره مجزا از ذرات با اندازه ریز و اندازه درشت از محصولات فراهم می‌آید .

۳- کنترل عملی اندازه ذرات

۳-۱-کنترل متغییرهای سنتز

در طول مرحله هسته زایی، تقریبا تمامی ذرات محصول متولد می شوند. در این مرحله است که تعداد بسیار زیادی از ذرات با اندازه بسیار کوچک تولید می‌شود. این در حالی

http://edu.nano.ir

است که کنترل بر مرحله رشد می تواند ذرات با اندازه همگن را ایجاد نماید. کنترل فرآیند هسته‌زایی نقشی اساسی در محصول نهایی دارد. همچنین فرآیندهای ثانویه ای همچون کلوخه ای شدن و عمل آوری استوالد Ostwald Ripening نیز در اندازه محصول نهایی دخیل است. به دلیل آنکه فرآیندهای پیچیده هسته‌زایی، رشد و کلوخه‌ای شدن همه تقریبا همزمان صورت می گیرند، کنترل زیادی جهت تهیه ذرات تک‌پخش مورد نیاز است .

جهت کنترل کیفیت محصول سنتزی، در بسیاری از موارد سعی می‌شود تا فرآیند هسته‌زایی به‌طور کامل پیش‌از فرآیند رشد به‌اتمام برسد. در این حالت می توان امیدوار بود که ذراتی با اندازه یکسان به دست بیاید. در صورتی که این فرآیندها بایک‌دیگر تداخل داشته باشند، اندازه ذرات گستره وسیعی خواهد داشت. برای مثال بسته به نوع سنتز طراحی شده، در ابتدا شرایط شدیدی اعمال می‌شود تا بر اثر فوق اشباعیت بالا، هسته زایی در زمان کمی به اتمام برسد .در مرحله بعد، شرایط ملایم‌تری اعمال می‌شود. در این شرایط هسته‌زایی تا حد زیادی اتفاق نیفتاده اما فرآیند رشد پدیده قالب است. هسته‌های ایجاد شده در مرحله اولیه می توانند به صورت همگن رشد کنند و در نتیجه ذراتی با اندازه‌های کمابیش مشابه تهیه می‌شود.

همانگونه که در تبیین مکانیسم واکنش های رسوبی بیان شده، فوق اشباعیت نقشی عمده را در آغاز و پیشرفت این فرآیند و همچنین کیفیت محصول نهایی بازی می کند. در سنتز نانومواد، فراهم آوردن ذرات بسیار ریز نانوکلوئیدی از واکنش رسوبی مطلوب است. اصولا هر عاملی که فوق اشباعیت را در محلول افزایش دهد، به ریز شدن محصول نهایی بدون در نظر گرفتن فرآیندهای ثانویه مثل عمل‌آوری و کلوخه‌ای شدن یاری رسانده است. به‌طور تجربی ثابت شده که عواملی همچون حلالیت رسوب Precipitate Solubility، دما، غلظت واکنش گرها، شدت بهم خوردن محلول و اختلاط واکنش گرها و همچنین حضور عوامل کمپلکس دهنده Complexing Agents و پایدار کننده Stabilizers می تواند در تعیین اندازه نهایی ذرات موثر باشد.

زمانی که محصول ذاتا یک ترکیب نامحلول در آب است با K_{sp}بسیار پایین ، فوق اشباعیت نیز عملا بالاست. در مقابل برای ترکیباتی که تاحدی در محیط آبی انحلال پذیرند، کنترل ویژه شرایط جهت نیل به محصولی با کیفیت مطلوب، ضروری به‌نظر می رسد .برای مثال گاه با کنترل pHو دما می توان حلالیت محصول را تغییر داد و لذا بهینه کردن این مقادیر در فرآیند سنتز ضروری به نظر می‌رسد. در مقادیری از pH یا دما که حلالیت کمتر است، فوق اشباعیت بالاتر بوده و ذرات ریزتری به دست می‌آیند. در مقابل گاه اعمال دماهای بالاتر واکنش تشکیل رسوب را تسریع نموده و با بالابردن فوق اشباعیت بلورهای ریزتر را فراهم می‌آورد .

هنگامی که فرآیند هسته زایی بر رشد ارجحیت دارد، تعداد زیادی از هسته‌های ریز و در شرایطی که رشد پدیده قالب است، تعداد کمی از ذرات درشت تهیه می شود. سرعت هسته زایی به طور شدید با فوق اشباع نسبی تغییر است، این در حالی است که فرآیند رشد تنها کمی با افزایش فوق اشباع نسبی افزایش می‌یابد.

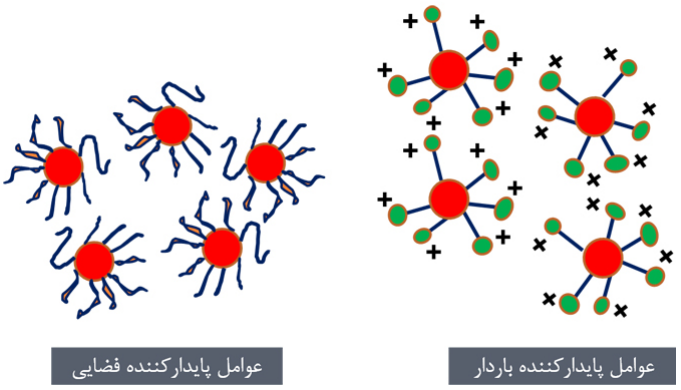
۳-۲-پایدارسازی سطح نانوذرات

نانوذرات به دلیل انرژی سطحی بسیار بالا تمایل بسیاری جهت به‌هم چسبیدن و کلوخه ای شدن Aggregation دارند. در مقابل در نانوفناوری، ما به محلول‌های کلوئیدی پایدار و همچنین نانوپودرهای جداسازی شده از محلول نیازمندیم. در حالت کلی دو رویکرد برای پایدارسازی سطح نانوذرات و درنتیجه پیشگیری از پدیده کلوخه‌ای شدن ارائه شده است. رویکرد اول ایجاد دافعه فضاییSteric Repulsion بین نانوذرات است. بر این اساس ذرات در محلول از یکدیگر مجزا مانده و کلوخه ای شدن اتفاق نمی‌افتد. جهت نیل به این هدف از ترکیبات شیمیایی مانند

http://edu.nano.ir

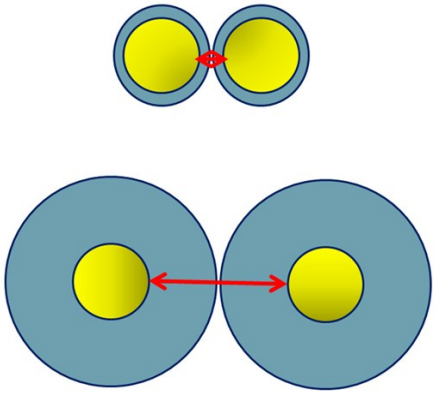
سورفکتانت‌ها Surfactants، پلیمرها یا برخی ترکیبات آلی دیگر در محیط تشکیل نانوذرات استفاده می شود. این ترکیبات معمولا تحت عنوان عوامل پوشاننده Capping Agents نیز شناخته می‌شوند. رویکرد دوم ایجاد دافعه الکترواستاتیک واندروالس در میان نانوذرات است.

در بسیاری موارد این پدیده بر اثر جذب شیمیایی Chemisorption یون‌هایی نظیر هیدروکسیل OH^- و پروتون H^+ یا دیگر عوامل باردار بر سطح نانوذرات اتفاق می‌افتد. لذا نانوذرات تشکیل شده هم‌بار بوده و یک‌دیگر را دفع می‌کنند. معمولا جذب یون‌های هیدروکسیل یا پروتون در pHهای بسیار بالا یا پایین در محلول‌های آبی اتفاق می‌افتد. شمایی از هر دو رویکرد در شکل ٤ آورده شده است. گاه نیز عامل پایدار کننده می‌تواند هر دو نقش را به صورت همزمان ایفا نماید.



شکل ٤- عوامل پایدار کننده سطح نانوذرات

حتی در عدم حضور هر عامل پایدار کننده، لایه‌ای از یون‌ها اطراف ذرات کلوئیدی را فرا می‌گیرد. از آنجا که این لایه از دوبخش لایه یون‌های اولیه و لایه یون های متقابل Counter Ion Layer تشکیل شده است، لایه دوگانه Double Layer نامیده می‌شود. لایه‌یون‌های اولیه و لایه یون‌های متقابل دارای بار ناهمنام‌اند و لایه دوگانه در کل خنثی است. لایه دوگانه به دلیل دافعه الکترواستاتیکی از نزدیک شدن ذرات به یک‌دیگر جلوگیری می‌کند و لذا مانع از کلوخه‌ای شدن می‌شود. در نتیجه می‌توان گفت که ضخیم شدن این لایه نقشی عمده را در ممانعت از الحاق نانوذرات به یک دیگر و کلوخه‌ای شدن بازی می‌کند. در حالت عکس، کاهش ضخامت لایه دوگانه احتمال کلوخه‌ای شدن را افزایش می‌دهد. شکل ٥ این مورد را نشان می‌دهد.



شکل ٥- ساختار دولایه پیرامون ذرات کلوئیدی

لایه دوگانه در محلولی با قدرت یونی Ionic Strength پایین ضخیم است. قدرت یونی یک کمیت در شیمی تجزیه است که به مقدار یون‌های آزاد در محلول بستگی دارد. در یک محلول با قدرت یونی بالا، غلظت یون‌های آزاد زیاد است و لذا این باعث می شود تا لایه دوگانه فشرده شده و ضخامت کمتری داشته باشد. به صورت عکس، در قدرت یونی پایین، لایه دوگانه چگالی کمتری داشته و ضخیم می‌شود امکان برخورد و کلوخه‌ای شدن ذرات کلوئیدی کاهش می‌یابد. معمولا لایه دوگانه ضخیم در pH های خنثی دست یافتنی است. در این مورد یون‌های H^+ یا OH^- کمی در محلول حضور دارند و لذا قدرت یونی محلول پایین است. همچنین هنگامی که در فرآیند سنتز نسبت افزودن پیش‌ماده‌ها به‌خوبی با یک‌دیگر تنظیم شده است، یون واکنشگر اضافی در محلول وجود ندارد و قدرت یونی پایین است. هرچند در این حالت نیز، هنوز یون‌های متقابل Counter Ion زیادی در محلول وجود دارند که در صورت امکان با شستشوی رسوب می‌توانند تا حد زیادی حذف شوند.

۳-۳- فرآیندهای حرارتی ثانویه

بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی خصوصا در

http://edu.nano.ir

دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل Amorphous دارند. لذا برای به‌دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن Calcination یا بازپختPost Annealing ضروری است. همچنین برای دست یابی به ساختارهای اکسیدی، معمولا رسوب بدست آمده در مراحل اولیه تحت تخریب حرارتی قرار می گیرد. چنین فرآیندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کنترل بر اندازه ذرات محصول شوند. فرآیندهایی همچون فرآیندهای هیدروترمال و سولوترمال که فاقد مراحل عمل‌آوری ثانویه هستند از این رو بر سایر روش‌ها ارجحیت دارند.

٤- نتیجه‌گیری

اندازه و شکل محصولات فرآیندهای هم‌رسوبی با کنترل متغیرهای متعددی قابل پیش بینی است. هرچند بسته به سامانه سنتزی و طبیعت محصول، شرایط بسیار متغیر است، اما اصولی به عنوان مکانیسم کلی بیان شده اند. مراحل هسته‌زایی، رشد از گام‌های اصلی سنتزهای رسوبی‌هستند. فوق اشباعیت عامل اصلی در این فرآیندهاست. همچنین فرآیندهای ثانویه ای همچون عمل‌آوری استوالد، بازپخت و کلسینه کردن می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن تجمع و رشد ناخواسته اندازه ذرات شوند. کنترل دقیق متغییرهای سنتز و همچنین استفاده از عوامل پایدار کننده می تواند کیفیت محصول نهایی را بالا ببرد.

فهرست

منابع

Cushing, B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor, C.J., "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 3893-3946 (2004).

2. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 8th Edition, USA, Thomson Learning, (2004).

۳. عبدالرضا سیم‌چی، آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد)، چاپ اول، تهران، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷).

٤. مسعود صلواتی نیاسری، زینب فرشته، نانوشیمی، روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها، چاپ اول، تهران،انتشارات سخنوران (۱۳۹۰).

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: اصول سنتز نانوذرات با روش ترسیب شیمیایی ۳

نانوذرات فلزی، اکسیدفلزی و همچنین بسیاری از ترکیبات نیمه‌رسانای فلزی می‌توانند با روش‌های شیمیایی هم‌رسوبی در شرایط متفاوت و با خصوصیات مختلف تهیه شوند . اساس این روش ها تهیه محصولات کم محلول از پیش‌ماده‌های محلول است. در این فرآیندها از سامانه‌های متفاوتی همچون تجهیزات الکتروشیمیایی، تابش ریزموج، فراصوت و پرتوهای پرانرژی نیز بهره گرفته می‌شود.

۱- مقدمه

در دو مقاله پیشین این بحث، به معرفی و بررسی تئوری واکنش‌های هم‌رسوبی به‌عنوان پایه بسیاری از فرآیندهای شیمیایی سنتز نانوذرات پرداختیم. در این مقاله به‌صورت موردی و مختصر به معرفی بسیاری از فرآیندهای عملی ساخت نانوذرات پرداخته شده است. لذا برای توضیح اصطلاحات آورده شده، مطالعه دو مقاله پیشین ضروری به‌نظر می‌رسد .

۲- سنتز نانوذرات فلزی از محلول آبی

۲-۱- سنتز با کمک کاهنده‌های شیمیایی

شاید یکی از ساده‌ترین نانوساختارهایی که امروزه در صنایع نیز به طور گسترده مورد استفاده است، نانوذرات فلزی Metal Nanoparticles - MNPs باشد .بسیاری از نمک فلزات در محیط آبی محلول هستند. در سنتز های شیمیایی به منظور دستیابی به یک ساختار جامد فلزی، یک ترکیب شیمیایی کاهنده Reducing Agent به‌کار گرفته می‌شود. گاز هیدروژن H_2 همواره به عنوان یک عامل کاهنده استاندارد در شیمی شناخته می‌شود. مقدار E^0 برای نیم‌واکنش کاهش یون پروتون به هیدروژن صفر ولت است. واکنش مربوط در زیر آورده شده‌است:

$$2H^+ + 2e^- \leftrightarrows H_2 \qquad E^\circ = 0.00\ V$$

برای ترکیباتی که مقادیر E^0 مثبت دارند، هیدروژن نقش یک کاهنده را بازی می‌کند. بسیاری از نمک‌های فلزی در محیط آبی از این دست اند. از دیگر ترکیبات کاهنده شیمیایی می توان به هیدرازین Hydrazine–N_2H_4 و نمک های بوروهیدرید با فرمول ABH_4 اشاره کرد. در یک ترکیب ABH_4، A بیانگر یک فلز قلیایی معمولا Na است. مقدار E^0 برای هیدرازین و بوروهیدرید به ترتیب ۲۳۰- و ۴۸۰- میلی‌ولت می‌باشد.

برای مثال یون $AuCl^{4-}$ که معمولا به عنوان فرم یونی محلول در آب از طلا مورد استفاده قرار می‌گیرد، با E^0 در حدود ۱+ ولت به عنوان یک اکسنده قوی محسوب می‌شود. علاوه بر عوامل کاهنده فوق، بسیاری از ترکیبات دیگر توسط نمک طلا اکسید می‌شوند و از این رو می‌توانند نمک طلا را به طلای فلزی Au^0 تبدیل کنند. بسیاری از اسیدهای آلی که با نام کربوکسیلیک اسید ها شناخته می شوند یا در برخی موارد یون‌های کربوکسیلات مربوطه و همچنین بسیاری از الکل‌ها می‌توانند نقش کاهنده را در مقابل یون طلا به عنوان یک عامل اکسنده قوی بازی کنند. به عنوان یک یون کربوکسیلاتی مرسوم، می توان از سدیم سیترات Sodium Citrate نام برد. علاوه بر نقش یک عامل کاهنده، سیترات همزمان نقش یک عامل پوشاننده پایدارکننده را نیز بازی می کند. درخصوص یون های فلزی واسطه دیگر، مقدار E^0 معمولا مقادیر منفی‌تری دارد و لذا در خصوص انتخاب عامل کاهنده باید دقت بیشتری به‌کار گرفته شود.

۲-۲- کاهش فلزات با فرآیندهای الکتروشیمیایی

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

در صورتی که الکترون مورد نیاز برای کاهش یون‌فلزی در ازای یک‌ماده شیمیایی کاهنده بر سطح یک الکترود فراهم آید، سنتز یک فرآیند الکتروشیمیایی نامیده می شود. همانگونه که ذکر شد، کاهنده‌های شیمیایی مختلف توانایی های متفاوتی برای کاهش کاتیون‌های فلزی دارند برحسب مقادیر E^0 و برای انواع مختلف سنتز باید کاهنده مناسبی انتخاب شود. در سامانه های الکتروشیمیایی، قدرت کاهندگی یک‌الکترود تابعی از پتانسیل الکتریکی اعمال‌شده بر سطح است. عاملی همچون چگالی جریان Current Density نیز در حکم غلظت عوامل کاهنده دخالت دارد و می تواند به‌طور مستقیم بر فرآیندهای هسته‌زایی و رشد اثر بگذارد. همچنین نحوه اعمال پتانسیل Waveform نیز می‌تواند اثرگذار باشد. الکترودی که فرآیند احیا بر سطح آن اتفاق می‌افتد اصطلاحا تحت عنوان کاتد Cathode شناخته می‌شود. در این روش‌ها نیز استفاده از عوامل پایدار کننده ضروری به‌نظر می‌رسد.

۲-۳- کاهش فلزات با استفاده از فرآیندهای نوری

زمانی که پرتو نور پر انرژی به محلول آبی برخورد می‌کند، می‌تواند منجر به تخریب مولکول‌های آب و درنتیجه آزاد سازی الکترون هایی به صورت ناپایدار و گذرا در محلول شود. اگر کاتیون های فلزی همزمان در محیط آبی مورد تابش حضور داشته باشند، می توانند با الکترون‌های ایجاد شده وارد واکنش شده و در نتیجه بدون حضور هیچ عامل کاهنده دیگری احیا شوند. مولکول‌های آب در این فرآیند خود به ترکیباتی مثل هیدروژن گازی، پراکسید هیدروژن H_2O_2، رادیکال هیدروکسیل OH، رادیکال پروتون H و تبدیل می شوند. هرچند در این زمینه گزارشاتی از فرآیند احیا توسط نور فرابنفش UV برای فلزاتی همچون نقره بیان شده است، پرتوهای قدرتمند تر همچون اشعه گاما برای فرآیند کاهشی مطلوب به نظر می رسد. تقریبا نانوذرات تمامی فلزات نجیب Noble Metals و برخی دیگر از فلزات الکترونگاتیو با این روش تهیه می شود. در این مورد نیز حضور عوامل پایدار کننده امری ضروری به‌نظر می رسد. همچنین افزودن الکل های کوتاه زنجیر مثل متانول نیز می‌تواند در فرآیند کاهشی نقشی موثر را بازی کند .

۳-سنتز اکسیدها از محلول آبی

در مقایسه با سنتز نانوذرات فلزی، سنتز اکسیدها فرآیندی پیچیده تر است. در یک رویکرد سنتزی، ماده اکسیدی به عنوان محصول اصلی مستقیما ایجاد می شود. در رویکرد دیگر در ابتدا نانوذرات فلزی به عنوان پیش ماده سنتز شده و در مرحله بعد تحت تاثیر فرآیندهایی به نانوساختارهای اکسیدی تبدیل می‌شوند. حضور عوامل پایدار کننده در این مورد نیز برای کنترل ساختار و همگنی در ابعاد نانو پیشگیری از کلوخه‌ای شدن ضروری است .در رویکرد دوم یا به طور کلی در مواردی که فرآیندهای دمایی Annealing, Calcination مورد نیاز است، میزانی از کلوخه ای شدن همواره دیده می شود. تهیه نانوذرات تک‌پخش با این روش به مهارت و کنترل ویژه نیاز دارد.

الف بسیاری از نانوذرات اکسید فلزی، با اعمال فرآیندهای دمایی کلسینه کردن بر ذرات هیدروکسید فلزی MOHn رسوب داده شده، سنتز می‌شوند. ب همچنین تشکیل اکسید فلزی می‌تواند بر اثر تخریب حرارتی رسوب‌های نانوساختار کربنات، بی‌کربنات و اگزالات فلز باشد. ج سنتز مستقیم اکسید های فلزی مثل TiO_2 می‌تواند بر اثر فرآیند آب‌کافت Hydrolysis برخی نمک‌ها مثل $TiCl_3$ اتفاق بیفتد. د در رویکردی متفاوت جهت تولید نانوذرات اکسید فلزی، می‌توان از کاهش نمک‌های محلول با عدد اکسایش بالاتر برای فلز مرکزی به محصول غیر محلول استفاده کرد. برای مثال نمک‌های $K_2Cr_2O_7$ و $KMnO_4$ در آب محلول می‌باشند و بر اثر کاهش به ترتیب به ترکیبات Cr_2O_3 و Mn_2O_3 تبدیل می شوند که این ترکیبات در محیط آبی کم محلول و به‌صورت رسوب هستند.

٤- سنتز کلکوژنایدهای فلزی Metal Chalcogenides

عناصر هم‌گروه گوگرد S، همچون سلنیم Se و تلوریوم Te با

http://edu.nano.ir

عنوان کلکوژن Chalcogen و ترکیبات آن‌ها با فلزات تحت عنوان کلکوژنایدهای فلزی شناخته می‌شود. ترکیبات کلکوژناید فلزی برای مثال سلنید کادمیم CdSe به دلیل خصوصیات نیمه رسانایی خود به عنوان نقاط کوانتومی امروزه از اهمیت بسیاری در مباحث اپتوالکترونیک برخوردارند. این ترکیبات به‌طور مستقیم می‌توانند از واکنش رسوبی میان نمک‌های کلکوژن مثل Na_2S با کاتیون فلزی تهیه‌شوند. برای جلوگیری از کلوخه‌ای شدن و کنترل گستره اندازه Size Distribution ذرات، می‌توان از روش‌هایی مثل میکروامولسیون استفاده نمود می‌توانید به مقاله اختصاصی در خصوص این روش سنتزی مراجعه نمایید. راهکار متفاوت برای سنتز نانوذرات کلکوژناید فلز، استفاده از واکنش بین پیش‌ماده آلی از فلز برای مثال $Cd\ CH_3{}_2$ و پیش‌ماده آلی از کلکوژن مورد نظر مثلا R_3PSe, R_3Si_2S است. معمولا واکنش‌های فلز آلی Organometallic از نوع هسته‌دوستی Nucleophile میان این دو پیش ماده اتفاق می‌افتد که منجر به سنتز کلکوژناید فلز می‌شود. برخلاف روش بالا واکنش نمک های معدنی، واکنش بین پیش‌ماده‌های آلی فلز و کلکوژن به انرژی فعال‌سازی بالا و درنتیجه اعمال حرارت نیازمند است و از همین طریق نیز سینتیک واکنش کنترل می‌شود. لذا می توان گفت که فرآیندهای هسته‌زایی و رشد با کنترل دما تنظیم می‌شوند. در این روش سنتزی معمولا از یک حلال کوئوردینه کننده قوی مثل تری‌اکتیل‌فسفین TOP و تری‌اکتیل‌فسفین اکسید TOPO استفاده می‌شود. علاوه بر کوئوردینه‌کردن فلز و کلکوژن، این حلال نقش عامل پایدار کننده را برای نانوبلورهای تشکیل‌شده بازی می‌کند.

۵- سنتز نانوذرات فلزی و اکسیدها از محلول‌های غیرآبی

در بسیاری موارد در شیمی، از حلال هایی غیر از آب در فرآیندهای مختلف از جمله سنتز استفاده می شود. این حلال ها که بیشتر ترکیبات حلالی آلی Organic Solvents هستند، در اصطلاح کلی به عنوان حلال های غیرآبی Nonaqueous Solvents شناخته می شوند. چنین حلال هایی از نظر بسیاری پارامترها مثل ثابت دی‌الکتریک، قطبیت، توانایی ایجاد پروتون Protic and Aprotic Solvents و توانایی کوئوردینه‌کردن Coordination Ability با آب متفاوت هستند. در برخی موارد این ترکیبات با نسبت مشخص با آب امتزاج‌پذیر بوده مثل الکل‌های کوتاه زنجیر، استون و ... و در بسیاری موارد نیز غیرقابل امتزاج هستند تولوئن، کلروفرم و ... براساس همین تفاوت‌های ساختاری و نقش اساسی حلال است که روند سنتز می‌تواند به کل با شرایط متفاوت پیش‌رود و محصول خاصی نیز به دست آید.

۵-۱- سنتز نانوذرات فلزی در محیط غیرآبی

در سنتز نانوذرات فلزی در محیط غیرآبی، از آنجا که معمولا نمک فلز و عامل کاهنده در محیط آبی قابل انحلال‌اند، سنتز در یک محیط دوفازی حلال آبی و آلی در کنار هم اتفاق می‌افتد. این سنتز زمانی ارزشمند است که نانوذرات اصلاح شده Modified Nanoparticles با مولکول‌های آلی غیرقابل انحلال در آب به‌عنوان محصول مورد نیاز باشد. برای مثال در سنتز نانوذرات طلا می‌توان ترکیبات پوشاننده آلکان-تیول Alkane Thiol R-SH که به‌طور معمول در آب غیرقابل انحلال‌اند را به‌کار برد. در خصوص نانوذرات طلا، روش‌های سنتز با عامل پوشاننده سیترات در فاز آبی Citrate Reduction Method و سنتز با کمک عوامل پایدار کننده تیول در حلال غیرآبی Thiol Stabilized Gold Nanoparticle دو روش استاندارد محسوب می‌شوند که به کرات مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر لیگاندهای پوشاننده تیولی، لیگاندهای آمین دار، فسفین و سیلان نیز جهت اصلاح نانوذرات در حلال‌های آلی به‌کار گرفته می شوند. گستره زیاد لیگاندهای مورد استفاده می تواند منجر به ایجاد نانوذرات مختلف با خصوصیات منحصر به فرد شود. در برخی مطالعات نیز از جابجایی لیگاندها Ligand Exchange با یکدیگر صحبت

http://edu.nano.ir

شده است.

از آنجا که فاز آبی معمولا حاوی نمک فلز یا عامل کاهنده شیمیایی و فاز آلی معمولا حاوی عامل پایدار کننده یا لیگاند اصلاح کننده سطح امتزاج ناپذیرند، واکنش ترکیبات درون دوفاز با یک دیگر با مشکل مواجه می شود. جهت ایجاد واکنش‌پذیری، معمولا از فرآیند به‌هم خوردن شدید و یا عوامل کاتالیستی انتقال فاز Phase Transfer Catalyst PTC استفاده می‌شود .کاتالیست‌های انتقال فاز مولکول‌هایی هستند که برای مثال ساختاری آلی دارند اما در مرکز مولکول فضایی آب دوست وجود دارد یا ساختار برعکس. یون فلزی در حفره مرکزی یا بخش آب‌دوست کاتالیست انتقال فاز قرار می گیرد و از آنجا که به‌دلیل ساختار آلی، مولکول کاتالیست در فاز آلی محلول است، به راحتی فلز را با خود به فاز آلی می‌برد. برای مثال ساختارهای اتر تاجی Crown Ethers از این دسته اند. در مقاله اختصاصی کاتالیست‌های انتقال فاز این ترکیبات بیشتر معرفی شده اند.

روش پلی یول Polyol Method

الکل ها نیز به عنوان حلال های غیرآبی پتانسیل کاهش بسیاری از نمک های فلزی را دارند. در این روش سنتزی، الکل به عنوان حلال و همچنین عامل کاهنده مورد استفاده قرار می گیرد. مشکل حلال های الکلی معمول، کلوخه ای شدن محصول حتی در حضور عوامل پایدار کننده است. این مشکل در خصوص ترکیبات پلی‌یول الکل با چندین گروه عاملی هیدروکسیل کمتر مشاهده می شوند. این الکل ها نقش عوامل پایدار کننده را بازی کرده و در نقش یک لیگاند کی‌لیت دهنده Chelating Agentعمل می کنند. سنتز کاهشی فلزات بر این اساس به سنتز پلی یول Polyol Synthesis Procedure معروف است. معروف ترین پلی یول که در این مورد استفاده می شود، اتیلن گلیکول Ethylene glycol است.

الکتریدها : Electrides

در مواردی که مقدار E^0 برای تبدیل کاتیون فلزی به حالت اکسایش صفر نانوذره فلزی بسیار منفی است، کاهنده قوی عملا در آب مورد استفاده نیست. دلیل آن‌است که در این حالت کاهنده با E^0 منفی‌تر از پتانسیل استاندارد احیای آب آب را به گاز هیدروژن کاهش می‌دهد و لذا فرآیند سنتز به کل مختل می شود. در مقابل برخی حلال های آلی آپروتیک Aprotic قادرند تا با حل کردن فلزات قلیایی درون خود و تفکیک آن‌ها در حضور یک عامل کی‌لیت دهنده قوی، الکترون های حلال پوشی شده e^-_sرا فراهم آورند. به چنین محلول‌هایی از حلال‌های غیرآبی که حاوی الکترون‌های حلال‌پوشی شده Solvated Electrons هستند در اصطلاح آلکالید Alkalideو الکترید Electrideگفته می‌شود. هرچند چنین محلول‌هایی بسیار ناپایدارند و باید در شرایط خلوص بالا و اتمسفر بی‌اثر تهیه شوند، اما کاهنده‌هایی بسیار قوی می‌باشند. همانگونه که ذکر شد، چنین محلول‌هایی قادرند تا بسیاری از فرآیندهای کاهشی را که در محلول آبی غیر ممکن است، به‌انجام برسانند .

۵-۲- سنتز اکسیدها در محیط غیرآبی

درخصوص اکسیدهای فلزی، می توان اکسید بسیاری از ترکیبات همچون LiOH که در محیط آبی ایجاد نمی‌شود، را با کمک حلال غیرآبی سنتز کرد. در ابتدا نمک فلز ممکن است همراه با نمک دیگر فلزات مطلوب به صورت هیدروکسید در حلال مناسب رسوب داده شده و سپس محصول تحت تخریب حرارتی قرار می‌گیرد تا Li_2O تولید شود. همچنین در فرآیندهایی که همچون فرآیند سل-ژل بر پایه آب کافت استوارند، حلال غیرآبی توانایی کنترل پیشرفت آب‌کافت و درنتیجه تشکیل ذره محصول یا ذره پیش‌ماده را فراهم می‌آورد. چنین واکنش‌هایی در حلال آبی بی‌تناسب پیش می‌روند و محصول دلخواه دست‌یافتنی نیست .

۶- تولید نانوذرات با فرآیندهای تخریب حرارتی Thermal Decomposition

سنتز با روش تخریب حرارتی برپایه واکنش‌های گرماکافت Thermolysis اتفاق می افتد. هرگاه محصول واکنش

http://edu.nano.ir

گرماکافت در محیط واکنش به صورت رسوب باشد، کل فرآیند یک واکنش هم‌رسوبی به حساب آمده و می تواند جهت سنتز نانوذرات البته در حضور عوامل پایدار کننده مورد استفاده قرار گیرد. در این مورد از ترکیبات پیش‌ماده فلز-آلی Organometallic Complexes با پایداری حرارتی پایین و یک حلال با پایداری حرارتی بالا استفاده می‌شود. با انتخاب نوع پیش‌ماده از نظر عدد اکسایش فلز مرکزی و نوع لیگاند متصل به فلز مرکزی، نوع حلال، ترکیبات افزودنی و اتمسفر مورد استفاده بر رآکتور سنتز، می‌توان به نانوذرات فلزی خالص و یا اکسیدهای فلزی دست یافت. در مقاله ی اختصاصی مربوطه این روش به صورت کامل شرح داده شده است .

۷- فرآیندهای سنتز رسوبی دستیاری شده با تابش ریزموج
Microwave Assisted Synthesis

معمولا تابش ریزموج Microwave در مواردی کاربرد دارد که از یک حلال قطبی آب، پلی الکل‌ها پلی‌یول‌ها و ... در فرآیند سنتزی استفاده می شود. این مواد قطبی به خوبی انرژی ریزموج تابیده شده را جذب می‌کنند. هرچند در این بحث تابش ریز موج به سادگی به‌عنوان یک منبع انرژی مطرح شده است، اما مکانیسم اثر این پدیده در فرآیندهای سنتزی بسیار پیچیده تر است. تابش ریز موج به عنوان یک منبع انرژی برای پیشرفت واکنش های رسوبی مزایای بسیاری را فراهم می آورد. تابش ریزموج به‌صورت فراگیر است و یک‌نواخت کل محیط واکنش را تحت تاثیر خاص خود قرار می دهد. در نتیجه فرآیند ایجاد رسوب به طور یک‌نواخت و همزمان در تمامی حجم محلول اتفاق می‌افتد. همانگونه که در بحث مکانیسم روش‌های رسوبی ذکر شد، این روند می تواند به تولید ذراتی ریز و باگستره محدود از اندازه بی‌انجامد. از مزیت‌های دیگر روش ریزموج، تسریع سرعت واکنش و در نتیجه کامل شدن فرآیند سنتز در زمان‌های بسیار کوتاه است.

علاوه بر آب که به‌دلیل خصوصیات منحصر به فرد خود یک حلال استثنائی در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی محسوب می‌شود، پلی یول‌ها نیز حلالی ویژه محسوب می شوند. همانگونه که در بالا ذکر شده، پلی یول ها، علاوه بر خاصیت حلالی، تا حدودی نقش کاهنده را بازی نموده و همچنین می توانند بر ساختار نهایی محصول اثر گذار باشند. از آن جا که پلی یول ها به دلیل قطبیت بالا جاذب خوبی برای امواج ریزموج محسوب می شوند، روش سنتزی از ادغام این دو فرآیند ابداع شده است Polyol-Microwave Synthesis این روش مزایای سنتز با روش ریزموج زمان پایین و یک نواختی محصول و همچنین مزایای روش پلی یول ساختار کنترل شده و ویژه برای محصول را داراست.

۸-فرآیندهای سنتز رسوبی دستیاری شده با تابش فراصوت
Sonication Assisted Synthesis

تابش فراصوت نیز در فرآیند سنتزی به‌عنوان یک سامانه حرارتی معرفی می شود. با ورود امواج فراصوت به‌درون محلول، حباب های بسیار ریزی ایجاد می گردد. بر اثر فروپاشی حباب های ایجاد شده، انرژی زیادی در یک بازه زمانی بسیار کوتاه در گستره نانوثانیه و حتی کمتر در حجم بسیار کوچک از محلول آزاد می شود. به این نقاط پرانرژی درون محلول در اصطلاح نقطه داغ Hotspot می‌گویند. دما به‌صورت نقطه‌ای در این موارد حتی به ۵۰۰۰ کلوین نیز می‌رسد.

پدیده ایجاد نقطه‌داغ درون محلول که با بهره‌گیری از تابش فراصوت اتفاق می‌افتد، به دلیل آزاد نمودن مقدار زیادی از انرژی در حجم و گستره زمان محدود ، می‌تواند در روند سنتزی نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. هرچند انرژی آزاد شده منجر به پیشرفت واکنش معمولا هسته‌زایی و ایجاد ذرات ریز می‌شود، انرژی درست به‌همان سرعت نیز درون محلول پخش می شود. از همین روست که محصول واکنش های سونوشیمیایی معمولا ذرات بی شکل Amorphous و غیربلوری هستند .همانگونه که در بالا نیز آورده شده، روش‌های سونوشیمیایی می‌توانند به خوبی با فرآیند های سنتزی نیازمند دما مثل فرآیندهای تخریب

http://edu.nano.ir

حرارتی Thermal Decomposition تلفیق شوند. نانوذرات اکسیدی نیز در یک اتمسفر اکسنده می توانند با استفاده از تابش فراصوت تولید شوند.

۹- نتیجه گیری

سنتزهای هم رسوبی به عنوان گونه ای از سنتز نانوذرات با روش های شیمی مرطوب شیمیایی گستره خاصی از روش ها را در بر می گیرند. استفاده از پیش ماده ها و تولید محصولاتی با خصوصیات مختلف، استفاده از حلال ها و عوامل پایدارکننده متفاوت و همچنین بهره گیری از سامانه های انرژی زای متفاوت دما دهی معمولی، ریزموج، تابش پر انرژی، سامانه های الکتروشیمیایی، فراصوت و ... این روش ها را بسیار متنوع می کند. پایه تمامی این روش ها ترسیب پیش ماده ها از فاز محلول است. هریک از انواع این روش ها به صورت پیشرفته در مقالاتی دیگر آورده اند شده اند یا در آینده ارائه خواهند شد.

فهرست

منابع

1. Cui, H, Feng, Y., Ren, W., Zeng, T., Lv, H., Pan, Y., “Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles”, Recent Patents on Nanotechnology, Vol. 3, pp. 32-41, (2009).
2. Cushing, B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor, C.J., “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”, Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 3893-3946 (2004).
3. Bang J.H., Suslick K.S., “Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials”, Advanced Materials, Vol. 22, pp. 1039-1059 (2010).
4. Polshettiwar V., Nadagouda M.N., Varma R.S. “Microwave-Assisted Chemistry: a Rapid and Sustainable Route to Synthesis of Organics and Nanomaterials”, Australian Journal of Chemistry, Vol. 62, pp. 16–26 (2009).

۵. عبدالرضا سیم‌چی، آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد) ، چاپ اول، تهران، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷).

٦. مسعود صلواتی نیاسری، زینب فرشته، نانوشیمی، روش‌های ساخت، بررسی خواص و کاربردها، چاپ اول، تهران،انتشارات سخنوران (۱۳۹۰).

http://edu.nano.ir

۶

۴

قسمت چهارم: سنتز نانوذرات با روش‌ها تخریب حرارتی

Thermal Decomposition Method

یکی از روش‌های سنتز نانوذرات، تخریب حرارتی Thermal Decomposition or Thermolysisاست. در این روش به طور معمول یک پیش‌ماده فلز–آلی که هیبریدی آلی–معدنی است تحت شرایط حرارتی معین دچار تخریب شیمیایی برگشت ناپذیر می‌شود. بر اثر شرایط اعمال شده بر محیط واکنش، تولید محصول می‌تواند در محدوده ابعاد نانو کنترل شود و نانوذرات مورد نظر سنتز می‌شوند. استفاده از پلیمرها، سورفکتانت‌ها، عوامل پوشاننده و پایدار کننده متفاوت از این دست است. این روش بخصوص در تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید فلزی مثل اکسید آهن مغناطیسی به مراتب مورد استفاده قرار گرفته است .

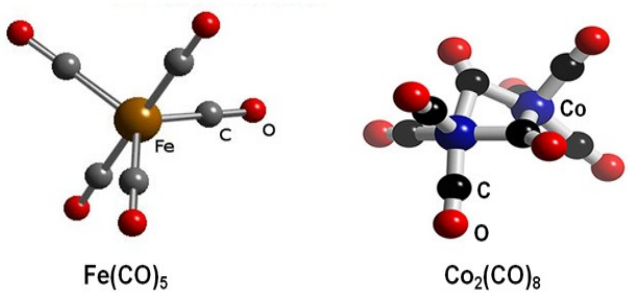
۱– مقدمه

روش تخریب حرارتی به عنوان یکی از راه های سنتز نانومواد پیشنهاد شده است .به‌طور کلی در تخریب حرارتی Thermal Decomposition، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می شود. از آن جهت که معمولا در طول تخریب حرارتی پیوندهای شیمیایی باید شکسته شوند، معمولا کل فرآیند گرماگیر Endothermic می‌باشد. این فرآیند با نام گرماکافت Thermolysis و گاه پیرولیز Pyrolysis نیز شناخته می‌شود. به طور دقیق تر، پیرولیز به واکنش‌های تخریب شیمیایی مواد شیمیایی اطلاق می‌شود که در آنها اکسیژن دخالتی ندارد. فرآیند تخریب حرارتی یک فرآیند برگشت ناپذیر Irriversible است. در روش تخریب حرارتی، از ترکیبات فلز–آلی Organometallic Compounds به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود [۱]

همانگونه که در مقالات دیگر نظیر مقالات مواد نانومتخلخل ۲ در مورد این ترکیبات صحبت شده است، ترکیبات کمپلکسی فلز–آلی از شیمی کوئوردیناسیون Coordination Chemistry تبعیت می کنند. از همین رو گاه به این ترکیبات کمپلکسهای کوئوردیناسیونی Coordination Complexes هم گفته می شود. به بیان دیگر، در ترکیبات فلز–آلی، فلزات یا یون های فلزی به طور مستقیم با گروه های مولکولی معمولا با ساختار کربنی به نام لیگاند Ligand پیوند برقرار کرده اند. لیگاند ها که جزء آلی ترکیبات کمپلکسی فلز–آلی هستند، در دمای بالا دچار تخریب حرارتی می‌شوند، که این فرآیند اساس سنتز نانوذرات با این ترکیبات است.

۲– پیش‌ماده‌های روش تخریب حرارتی

معمولا سنتز نانوذرات فلزی خالص برای مثال نانوذرات



$Fe(CO)_5$ $Co_2(CO)_8$

شکل ۱– ساختارهای کمپلکسی کربونیل آهن و کربونیل کبالت به‌عنوان پیش‌ماده‌های سنتز تخریب حرارتی

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir

فلزی Ag یا Au با استفاده از کمپلکس‌هایی انجام می شود که در آن‌ها فلز از درجه اکسیداسیون پایین و یا صفر استفاده می‌کند. زمانی که مونوکسید کربن CO به عنوان لیگاند با فلزات پیوند کوئوردیناسیونی می‌دهد، لیگاند کربونیل Carbonyl نامیده می‌شود. معمولا کمپلکس های کربونیل با فلزات مرکزی در حالت اکسایش صفر تشکیل می‌شود و از این رو برای سنتزهای تخریب حرارتی مناسب است. در زمان تخریب نیز، لیگاندهای کربونیل به راحتی به صورت مولکول‌های گاز مونوکسید کربن از محلول خارج می‌شوند.تشکیل نانوذرات آهن با حرارت دادن کمپلکس پنتاکربونیل آهن $Fe\ CO_5$ در حضور اکتیل اتر به عنوان حلال و اولئیک اسید به عنوان پایدار کننده در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سنتز شده است [۲]

همچنین بسیاری از نانوذرات همچون نانوذرات نیکل، کروم، تنگستن و کبالت نیز از این روش سنتز شده اند. از این دست گرماکافت کمپلکس کربونیلی کبالت در دمای ۱۳۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر بی‌اثر گزارش شده است. در این روش از پلیمر پلی وینیل پیرولیدون Polyvinyl Pyrolidone- PVP به عنوان پایدار کننده استفاده شده است. واکنش مربوط با این فرآیند در زیر آورده شده است.

$$Co_2(CO)_8 \rightarrow 2Co(s) + 8CO\uparrow$$

آلکن ها الفین‌ها نیز از جمله لیگاندهای کاربردی دیگر هستند. ترکیبات کمپلکسی با آلکن ها نیز در دماهای نسبتا پایین تخریب می‌شوند و فلز خالص به همراه لیگاند اولفینی را حاصل می‌کنند. لیگاندهایی مانند سیکلواکتا دی ان، سیکلواکتاتری‌ان و لیگاندهای-π آلیل به عنوان مثال ذکر می‌شوند. همچنین استفاده کمپلکس‌های ساخته شده با لیگاند استیل استونات acac نیز مرسوم است.

به طور کلی استفاده از پیش ماده‌های فلز–آلی در بسیاری موارد گران قیمت تمام می‌شود. همچنین بسیاری از این ترکیبات سمی هستند و می توانند قابلیت آتش‌گیری بالایی نیز داشته باشند. تمامی این موارد می‌توانند از معایب سنتز با این روش به‌حساب آیند .لذا گسترش این روش به مقیاس های بالا و صنعتی نیازمند مهارت ویژه در تعریف فرآیند و انتخاب پیش‌ماده‌های مناسب است. در این روند باید سعی بر آن باشد تا از پیش ماده های فلزی ساده تر نمک های فلزی در کنار عوامل کمپلکس کننده مناسب جهت سنتز استفاده شود.

۳- سنتز نانوذرات با روش تخریب حرارتی

۳-۱-انواع رویکردهای سنتزی

سنتز با استفاده از ترکیبات فلز–آلی به طور کلی می‌تواند با دو رویکرد متفاوت صورت بگیرد: در رویکرد اول، ترکیب کمپلکس به حلالی داغ با نقطه جوش بالا تزریق می شود. در این حالت به سرعت گرماکافت صورت گرفته و هسته ها در طول مرحله تزریق تشکیل می‌شوند. Nucleation به این دلیل که تشکیل هسته ها در حلال داغ به شدت صورت می گیرد، فرآیند رشد نسبت به هسته زایی محدود شده و اندازه ذرات جامد حاصل از تخریب حرارتی، در حد نانومتر خواهد بود. در رویکرد دوم، واکنش گرها Reagents که همان ترکیبات کمپلکسی هستند، در ابتدا در حلال با یکدیگر مخلوط شده و دمای حلال به مرور و به‌صورت برنامه‌ریزی شده بالا می رود. زمانی که دمای حلال به نقطه تخریب حرارتی می‌رسد، هسته ها شروع به تشکیل می کنند مرحله هسته زایی . بنابر کنترل هایی که بر دما صورت می‌گیرد، ذرات جامد بعدی می‌توانند یا به هسته‌های جدید تبدیل شوند و یا بر سطح هسته‌های اولیه قرار بگیرند که منجر به فرآیند رشد می‌شود. لذا در رویکرد دوم از سنتز نانوذرات با روش تجزیه گرمایی، فرآیند رشد با کنترل بیشتری پیش می‌رود و اندازه ذرات نهایی قابل کنترل تر است. با سرد نمودن ناگهانی ظرف واکنش، می توان به طور کامل از ادامه فرآیند رشد جلوگیری به عمل آورد. در برخی موارد نیز از دو کمپلکس متفاوت از

http://edu.nano.ir

پیش‌ماده استفاده می‌شود. هریک از این کمپلکس‌ها دمای تخریب خاص خود را دارند و لذا در محدوده دمایی خاصی شروع به تخریب می‌کنند. در این حالت هسته های اولیه معمولا بر اثر تخریب حرارتی کمپلکس اول با دمای تخریب پایین‌تر و فرآیند رشد بر اثر تخریب کمپلکس دوم پایدارتر از نظر حرارتی اتفاق می‌افتد.

معمولا محصولات حاصل از هردو رویکرد بالا می‌توانند تحت مرحله پیرسازی Aging قرار گیرند. در این مرحله ذرات محصول برای مدتی نسبتا طولانی در حضور حلال و در دمای بالا قرار می‌گیرند. این امر باعث می شود تا ذرات به مرور به‌هم بپیوندند و ذرات بزرگتری را ایجاد نمایند. به این پدیده فرآیند عمل آوری استوالد Ostwald Ripening می‌گویند.

در صورتی که پارامترهایی نظیر دما، غلظت و زمان درست تنظیم شده باشند، ذراتی با تک‌پخشی و همگنی مطلوب با این روش حاصل می‌شود. قابل ذکر است که برای به‌دست آوردن محصولات با کیفیت بالاتر، می‌توان از ترکیبات پایدار کننده نیز در محیط واکنش بهره‌برد. در برخی موارد نیز منبع حرارتی می‌تواند از منابعی متفاوت تامین شود. تخریب حرارتی با استفاده از واکنش های شیمیایی-صوتی Sonochemical در حضور تابش پر انرژی فراصوت و یا استفاده از تابش ریزموج Microwave از این دسته اند.

۳-۲- افزودنی‌های شیمیایی در روش تخریب حرارتی

همچون سایر روش‌های شیمیایی روش های تر تهیه نانومواد، افزودن ترکیبات شیمیایی خاص می‌تواند منجر به کنترل اندازه، شکل و ساختار محصول شود. این ترکیبات هرچند به‌طور مستقیم در فرآیندهای شیمیایی دخیل نمی‌شوند، اما بر اثر برهم‌کنش‌های متفاوت با ذرات محصول، اثر خود را اعمال می‌نمایند. از این دست مواد پلیمری نقشی اساسی در روند سنتز از طریق فرآیند گرماکافت دارند.

در ابتدا صرفاً از دید یک عامل پایدار کننده Stabilizing Agent به پلیمرها توجه می‌شد. تحقیقات بیشتر نشان داد که پلیمرها نقش کاتالیزوری را اعمال نموده و به عنوان جایگاهی برای هسته زایی ذرات عمل می‌کند. می‌توان گفت که در این روند پلیمرهای خاص دارای هتروواتم های Heteroatom ویژه نقش عامل هسته‌دوست Nucleophile را بازی می‌کنند. لذا گروه‌های عاملی مختلف بر سطح پلیمر می‌توانند سینتیک کل واکنش را در برهم‌کنش با فلز و حدواسط های مختلف تغییر دهند و منجر به ایجاد محصول‌های متفاوتی شوند. نوع پلیمر مورد استفاده و غلظت پیش ماده دو عامل مهم در تعیین اندازه ذرات می‌باشد. به جز پلیمرها، حضور لیگاندهای پوشاننده Capping Ligand و سورفکتانت‌ها می‌تواند فرآیند رشد را کنترل نموده و از اکسیداسیون و همچنین کلوخه ای شدن Aggregation پیش‌گیری نماید .

۳-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید فلزی با روش تخریب حرارتی

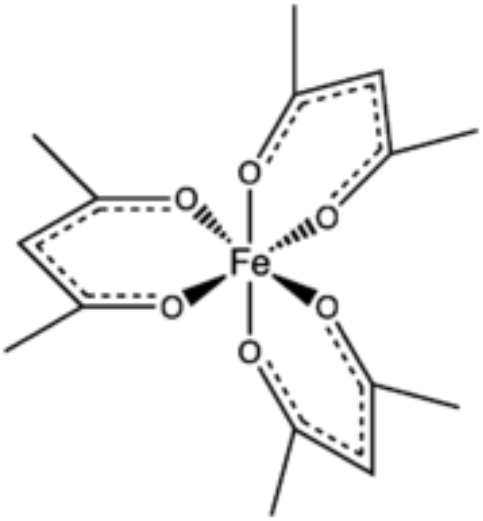
در صورتی که روند تخریب های حرارتی در دمای بالا صورت بگیرد، معمولا بخشی از محصول به فرم اکسیدی بدست می‌آید. هرچند این رویکرد می تواند برای تهیه نانوذرات خالص اکسید نشده یک عیب به حساب آید، در مقابل می‌تواند مسیری برای تهیه بسیاری از اکسیدهای فلزی باشد. فرآیند اکسیداسیون می‌تواند در حضور عوامل اکسنده مختلف از جمله هوا و یا اکسنده‌های شیمیایی صورت بگیرد.

یکی از عوامل مهم در تعیین ساختار شیمیایی محصول نهایی، انتخاب پیش‌ماده فلز-آلی اولیه است. همانگونه که در بالا نیز ذکر شده، استفاده از پیش‌ماده هایی با عدد اکسایش صفر یا پایین برای عنصر مرکزی، منجر به سنتز ذرات غیر اکسیدی می‌شود برای مثال کمپلکس های کربونیل آهن صفر. بر همین اساس، انتخاب پیش‌ماده‌هایی که در آن‌ها فلز عدد اکسایش بالا دارد فلز مرکزی یک کاتیون باشد مثل کمپلکس‌های آهن III می‌تواند منجر به

http://edu.nano.ir

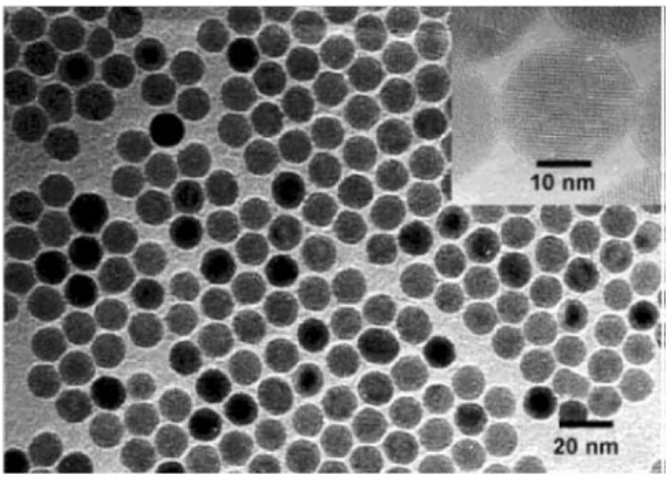
سنتز محصولات اکسید فلز شود [۵]

از جمله کمپلکس‌های مورد استفاده برای سنتز مستقیم نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن، ساختارهای فلز–آلی حاوی لیگاند استیل استونات Acetylacetonate-acac می‌باشد که به صورت $Fe\ acac_3$ نشان داده می‌شود. در این ساختار، عدد اکسایش آهن III است. ساختار این کمپلکس در شکل زیر آورده شده است:



شکل ۲– ساختار مولکولی کمپلکس $Fe\ acac_3$

همچنین می توان برای سنتز مستقیم اکسیدهای مغناطیسی آهن از تخریب حرارتی کمپلکس‌هایی از آهن با اولئیک اسید، اولیل‌آمین، اسیدهای چرب Fatty Acidsو فنول‌اتر در محلول‌های غیرآبی استفاده کرد. به طور کلی نسبت اولیه واکنش‌گرها پیش‌ماده آلی–فلزی، سورفکتانت و حلال نقش اساسی در کنترل اندازه و ریخت‌شناسی محصول نهایی دارد .تصاویر TEM مربوط به نانوذرات Fe_2O_3 سنتز شده با روش تخریب حرارتی در شکل زیر آورده شده است. همگنی در پخش اندازه Size Distribution و همچنین تک‌پخش بودنMonodispersity ذرات در شکل به وضوح مشخص است.



شکل۳– نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با روش تخریب حرارتی [٦]

۳–٤–سنتز سایر ترکیبات

علاوه بر نانوذرات فلزی خالص و همچنین نانوذرات اکسیدی، نانوذرات ترکیبات نیمه‌رسانا نقاط کوانتمی نیز می‌توانند با روش تخریب حرارتی تهیه شوند .به عنوان مثال، سنتز نانوذرات کلکوژناید کادمیم سلنید CdSe با این روش گزارش شده است[۷]. در این گزارش، از مخلوطی از پیش ماده های فلز–آلی هردوترکیب در یک حلال مناسب استفاده شده است. نانوذرات در دمای ۲۳۰ تا ۲٦۰ درجه سانتیگراد تشکیل می‌شوند.

همچنین در برخی موارد روش‌های تخریب حرارتی با روش کاهشی پلی‌اولPolyol به عنوان یکی از کاربردی ترین روش‌های سنتز نانوذرات ترکیب شده است. در این موارد علاوه بر پیش ماده فلز–آلی از یک فلز، نمکی از فلز دیگر نیز به یک ترکیب پلی‌اول مثل اتیلن گلیکول به عنوان حلال اضافه می‌شود. لذا در دماهای بالا فرآیند تخریب کمپلکس فلزی–آلی همزمان با کاهش نمک فلز دیگر اتفاق می‌افتد و ترکیبات دوفلزی با ساختار مختلف تشکیل می‌شوند. در این مورد حلال پلی‌یول به عنوان یک کاهنده ملایم در تبدیل نمک فلز یون فلزی به نانوذره فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین پلی‌یول ها معمولا دمای جوش بالایی دارند که می‌توانند به عنوان حلال در فرآیندهای گرماکافت مورد استفاده قرار گیرند .این روند سنتزی برای تهیه نانوذرات FePt مورد استفاده قرار گرفته شده است .

http://edu.nano.ir

٤- نتیجه‌گیری

روش تخریب حرارتی می‌تواند به‌عنوان یکی از رویکردهای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گیرد. اجزای اصلی در این روش سنتزی عبارت از یک یا چند پیش ماده آلی–فلزی، یک حلال با دمای جوش بالا و عوامل افزودنی مختلف همچون عوامل پایدار کننده، عوامل اکسنده یا کاهنده و ... است. جهت تولید ترکیبات خالص برای مثال نانوذرات فلزی غیراکسیدی ، معمولا از دماهای پایین‌تر و اتمسفر گاز بی اثر استفاده می شود. سنتز نانوذرات فلزی خالص، نانوذرات اکسید فلزی به خصوص نانوذرات اکسیدی مغناطیسی و نانوذرات نیمه رسانا به عنوان قابلیت های این روش ذکر شده‌اند

فهرست

منابع

Cui,H., Feng,Y., Ren,W. Zeng,T., Lv,H., Pan,Y. “Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles”, Recent Patents on Nanotechnology, Vol. 3, pp.32-41, (2009).

2. Hyeon T., US20040247503 (2004).

3. Kato, Y., Sugimoto, S., Shinohara, K., Tezuka, N., Kagotani, T., Inomata, K., “Magnetic Properties and Microwave Absorption Properties of Polymer-Protected Cobalt Nanoparticles”, Materials Transactions JIM, Vol. 43, pp. 406-409, (2002).

4. Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J., “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”, Chemical Reviews, Vol. 104, pp.3893-3946, (2004).

5. Lu A., Salabas, E.L., Schuth, F., “Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application”, Angewanted Chemistry International Edition Vol. 46, pp. 1222 – 1244, (2007).

6. Hyeon T, Lee S, Park J, Chung Y, Na H. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process”, Journal of American Chemical Society, Vol. 123 pp.12798-12801 (2001).

7. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G., “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites”, Journal of American Chemical Society, Vol, 115: pp. 8706-8715, (1993).

http://edu.nano.ir

قسمت پنجم : روش های میکروامولسیون و مایسل معکوس

استفاده از میکروامولسیون‌ها و خصوصا مایسل‌معکوس یکی از راه‌های سنتز کنترل شده نانوذرات است. بسیاری از نانوذرات در نانورآکتورهای مایسلی و تحت واکنش هایی نظیر فرآیندهای رسوبی، کاهش و هیدرولیز سنتز می‌شوند. سنتز در میکروامولسیون‌ها می‌تواند منجر به ایجاد ذرات تک‌پخش با پخش اندازه محدود شود.

۱–مقدمه

روش‌های تولید نانومواد به صورت تک پخش Monodisperse و با پخش اندازه Size distribution محدود منجر به افزایش کیفیت محصول می شوند. یکی از راه‌کارهای سنتزی جهت نیل به این هدف، استفاده از نانورآکتورها جهت سنتز نانوذرات می باشد. از جمله ساده‌ترین نانورآکتورهای مولکولی مایسل ها هستند. این اجتماعات مولکولی حاصل خودآرایی مولکول های سورفکتانت در حدفاصل فاز آبی و آلی است.

میکروامولسیون‌ها مخلوط‌های همگن و تک پخش از مایسل‌ها هستند که از مخلوط کردن فاز آلی روغنی، فاز آبی و پایدار کننده ها سورفکتانت‌ها با نسبت مشخصی تهیه می‌شوند. در این مقاله به اصول تشکیل میکروامولسیون‌ها، اصول واکنش‌های سنتزی در مایسل‌ها و راهکارهای عملی پرداخته شده است .

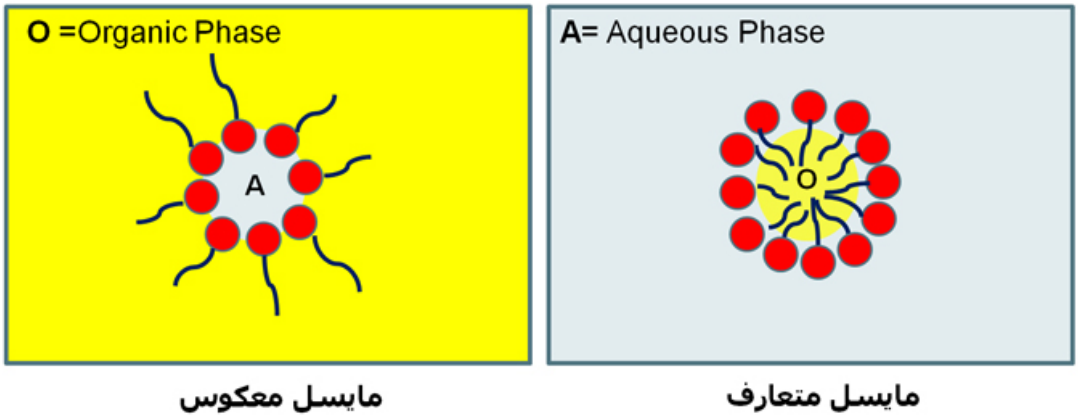
۲– تشکیل تجمع‌های مایسلی

از میان برهم‌کنش‌های متفاوتی که بین حلال Solvent و حل‌شونده Solute اتفاق می‌افتد، یک مورد برهمکنش های آب‌گریزی Hydrophobic Interactions است .این می‌تواند منجر به تشکیل ساختارهای تجمعی Aggregation از حل‌شونده‌ها در یک حلال نامتجانس شود. معمولا مولکول‌های یک حلال و به خصوص آب تمایل زیادی به یکدیگر دارند. تنها حل شونده‌هایی می‌توانند در محیط آبی حل شوند که قدرت تخریب جاذبه موجود در میان مولکول‌های آب را داشته باشند. در غیر این صورت آب، این حل‌شونده‌ها را به میان ساختار خود راه نمی دهد از پخش شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند و ساختارهای تجمعی تشکیل می‌شوند.

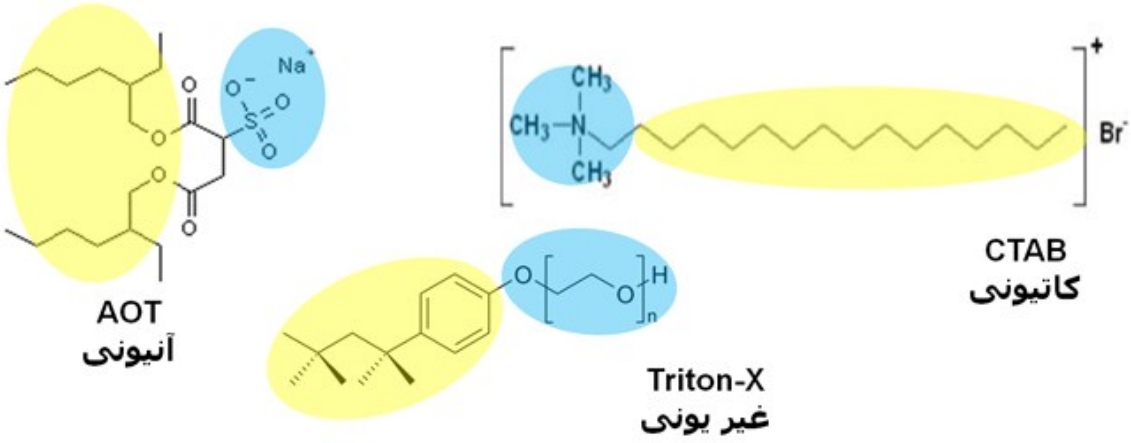
یکی از این ساختارهای تجمعی که به خصوص برای ترکیبات سورفکتانت Surfactants در حلال آبی مطرح است، ساختار مایسلی Micelle است. سورفکتانتها مولکول هایی دوگانه‌دوست می‌باشند. Amphiphilic این بدان معناست که این مولکول‌ها دارای یک بخش آب‌دوست و یک بخش آب‌گریز می‌باشند. زمانی که یک سورفکتانت در محیط آبی حل می‌شود، بخش‌های آب‌دوست معمولا سر آب‌دوست مولکول به سمت آب متمایل است و در مقابل، انتهای‌آب‌گریز مولکول توسط مولکول‌های آب به شدت رانده می‌شود. لذا در غلظت‌های مناسب از سورفکتانت، تجمع‌های مولکولی تشکیل می شود. این به نحوی است که سر آب‌دوست به سمت بیرون محیط آبی متمایل بوده و انتهای آب‌گریز مولکول‌ها به سمت یکدیگر قرار می‌گیرند. به چنین ساختاری یک مایسل متعارف Normal گفته می شود. حال اگر همین سورفکتانت ها در یک محیط حلال آلی Organic Solvents حل شوند، به دلیل قطبیت نه‌چندان بالای حلال، این بار انتهای آب‌گریز به سمت حلال جهت گیری نموده و سرهای آب‌دوست با یکدیگر مجتمع می‌شوند برای مطالعه بیشتر در این زمینه به مقاله خودآرایی مولکولی مراجعه نمایید. به چنین ساختاری که در حلال

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir



شکل ۱– شمای مایسل متعارف و مایسل معکوس



شکل ۲– مثال‌هایی از سورفکتانت‌های کاتیونی، آنیونی و خنثی

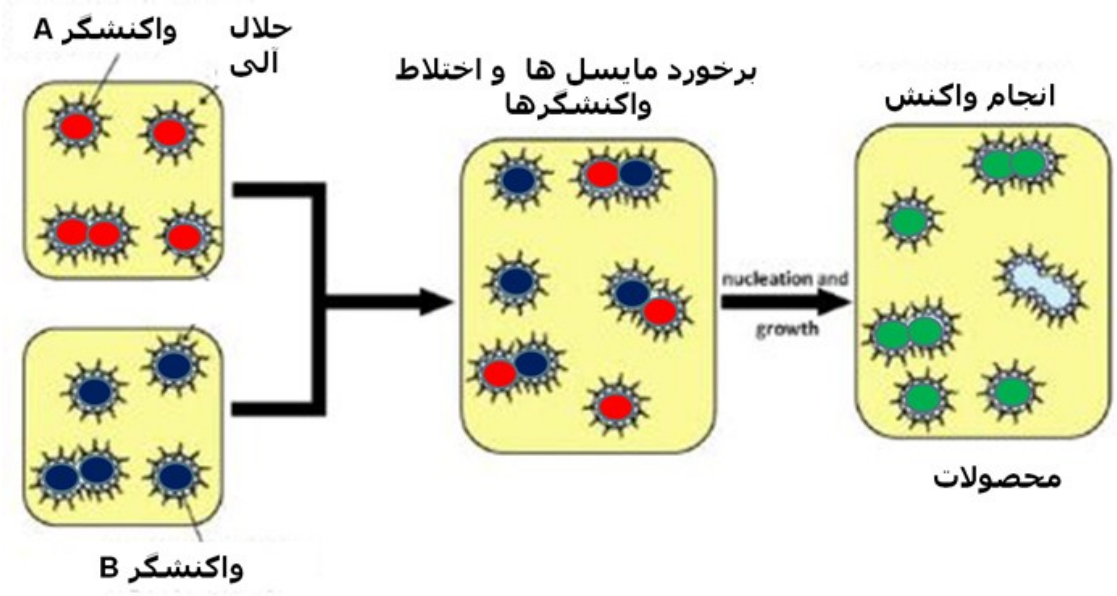
شکل ۳– شمایی از مایسل‌های کروی و استوانه ای

های آلی مشاهده میشود ساختار مایسل معکوس Reverse گفته می‌شود .تصاویر شمایی این ساختارهای تجمعی در شکل ۱ آورده شده است:

به عنوان نتیجه‌گیری از بحث بالا، زمانی که غلظت سورفکتانت از یک حد بحرانی Critical Micelle Concentration, CMC بالاتر می‌رود، اجتماعات مایسلی در حلال تشکیل می‌شوند. سورفکتانت‌ها در سه دسته ی کاتیونی، آنیونی و خنثی قرار می‌گیرند. در شکل ۲ از هریک از این سه دسته یک نمونه آورده شده است .سرهای آب دوست با رنگ آبی و انتهای آب‌گریز با رنگ زرد نمایش داده شده است.

مایسل ها به غیر از اشکال کروی می توانند ساختارهای دیگری نیز به خود بگیرند. در شکل ۳ شمایی از مایسل‌های کروی و استوانه‌ای آورده شده است.

http://edu.nano.ir



شکل ٤– شمایی از روند سنتز نانوذرات با استفاده از روش میکروامولسیون

۳-میکروامولسیون‌ها Microemulsions

هسته میانی در مایسل های معکوس مواد آب‌دوستی را که به راحتی در فاز آلی حل نمی شوند در فضای خود جای می دهد. همچنین در یک مایسل متعارف، این ترکیبات آب گریز هستند که در مرکز مایسل قرار می گیرند. از این خاصیت به فراوانی در فرآیندهای انتقال دارو و مواد زیستی به درون سلول ها بهره برده می شود .مولکول های روغن می توانند در صورت ورود به محلول آبی حاوی سورفکتانت، در هسته مایسل‌های تشکیل شده قرار گیرند و مخلوطی پایدار را ایجاد نمایند.

از این رو معمولا تشکیل میکروامولسیون با مخلوط کردن یک حلال آبی، یک حلال آلی، سورفکتانت و ماده کمکی سورفکتانت Co-surfactantصورت می پذیرد .

سورفکتانت کمکی معمولا یک الکل یا یک آمین است. با آنکه یک میکروامولسیون سرشار از ساختارهای مایسلی است، کاملا شفاف و همگن به نظر می‌رسد. این به آن دلیل است که میکروامولسیون ها در اصل یک سیستم با پخش نانو Nanodispersion هستند.در خصوص سورفکتانت‌های باردار، در قسمت‌هایی که سرهای دارای بار تجمع می‌یابند، دافعه الکترواستاتیکی میان بارهای مشابه به وجود می‌آید که منجر به ناپایداری کل ساختار مایسل می‌گردد. سورفکتانت کمکی یک عامل فضا پرکن Spacer الکترونگاتیو است. این مولکول کمکی در بین قسمت‌های باردار سورفکتانت قرار می گیرد و با خنثی نمودن بارهای الکترواستاتیکی، بر پایداری کل تجمع مولکولی می‌افزاید. میکروامولسیون‌هایی که از مقدار زیادی حلال آلی ساخته می‌شوند و در آن‌ها مایسل ها ساختار معکوس دارند با نام میکروامولسیون آب در روغن Water in Oil شناخته می شوند .

٤– سنتز نانوذرات در نانورآکتورهای مایسلی

میکروامولسیون ها از لحاظ ترمودینامیکی پایدارند و به همین دلیل نیز می توانند به عنوان نانورآکتور مورد استفاده قرار گیرند به مقاله نانورآکتورها مراجعه نمایید . همچنین نانوذرات می توانند در محیط نانورآکتورهای مایسلی سنتز شوند. شکل و پخش اندازه ذرات سنتز شده در این نانورآکتورها، به شکل، اندازه و برهم کنش های میان مایسل های مورد استفاده بستگی دارد. از آنجا که معمولا پیش ماده‌های اولیه به خصوص در تشکیل نانوذرات معدنی محلول در آب هستند، از مایسل معکوس جهت سنتز به عنوان نانورآکتور استفاده می شود [۱]

به طور عمومی سنتز نانوذرات در ساختارهای مایسلی به دو روش صورت می پذیرد .روش اول شامل مخلوط کردن دومحصول با ساختار مایسل معکوس اما حاوی

http://edu.nano.ir

واکنش‌گرهای مختلف است. واکنش با برخورد نانورآکتورها به یکدیگر، تلفیق آن ها و تبادل مواد بین دو مایسل صورت می پذیرد. در شکل ٤ شمایی از این رویکرد آورده شده است. در روش دوم، تنها از یک محلول مایسل معکوس استفاده می شود .در این حالت واکنش بین واکنش گر حل شده در مایسل و واکنشگر حل شده در حلال آلی اتفاق می‌افتد.

جذب سطحی Adsorption سورفکتانت بر سطح نانوذره از رشد بیش از حد آن درون یک میکروامولسیون جلوگیری می کند. لذا میکروامولسیون‌ها کمابیش می توانند در محدود کردن اندازه ذرات در حد مورد نیاز به‌کار روند .

٥- رویکرد عملی سنتز در میکروامولسیون

٥-١-سنتز ترکیبات در میکروامولسیون معکوس

کاهش نمک های فلزی و سنتز نانوذرات فلزی خالص به‌راحتی می تواند با روش مایسل معکوس انجام شود .در این مورد، نمک فلزی در یک محلول مایسلی و ماده کاهنده در محلول مایسلی دیگر ریخته می شود و در نهایت با یکدیگر اختلاط می یابند .عوامل کاهنده باید به صورتی انتخاب شوند که بر اجزای ساختاری مایسل بی‌اثر باشند و تنها با یون فلزی مورد نظر واکنش دهند.

همچنین نانوذراتی از اکسید فلزات، کربنات ها و سولفیدهای فلزی می توانند توسط واکنش های آبکافت Hydrolysis و ترسیب Precipitation با این روش سنتز شوند. برای مثال، نانوذره اکسید آهن Fe_2O_3 می تواند با هیدرولیز نمک $FeCl_3.6H_2O$ درون مایسل ها اتفاق بیفتد. با کنترل کردن نسبت آب به پیش‌ماده فلزی یا با تغییر نسبت آب به سورفکتانت، اندازه نانوذره حاصل متغییر است. در رویکردی متفاوت نیز می توان به‌جای افزایش مستقیم، از یک میکروامولسیون مجزا حاوی آمونیاک نیز استفاده کرد.

٥-٢- سنتز نانوذرات در میکروامولسیون‌های نرمال

به عنوان مثالی از سنتز در میکروامولسیون‌های متعارف، می‌توان تهیه نانوذرات SiO_2 را مثال زد. برای سنتز نانوذرات SiO_2از مایسل متعارف نرمال استفاده شده است [٣]. یک مایسل متعارف در اصل حاوی قطراتی Droplets از روغن فاز آلی است. پیش‌ماده Si که در فاز آلی محلول است، در محفظه مایسل‌ها حل می‌شود. همچنینی بسیاری از ترکیبات فلز–آلی در قطرات روغنی حل‌شدنی هستند. مطابق با رویکرد دوم سنتز نانوذرات در مایسل‌ها، واکنش گر دیگر آمونیاک به حلال آبی که مایسل‌ها در آن شناورند اضافه می‌شود. نفوذ تدریجی آمونیاک در مایسل‌ها باعث شروع واکنش آب کافت Hydrolysis و سپس تراکم Condensation پیش ماده Si می شود و محصول نهایی SiO_2 سنتز می‌گردد. به طور کلی تلفیق روش میکروامولسیون با روش سل–ژل می‌تواند منجر به بهبود کیفیت سرامیک‌های بدست آمده شود [٤]. روش سل–ژل منجر به کنترل بهتر استوکیومتری در محصول می‌شود اما وجود میکروامولسیون کنترل اندازه ذرات و ریزدانه ها Grainsرا مهیا می‌سازد.

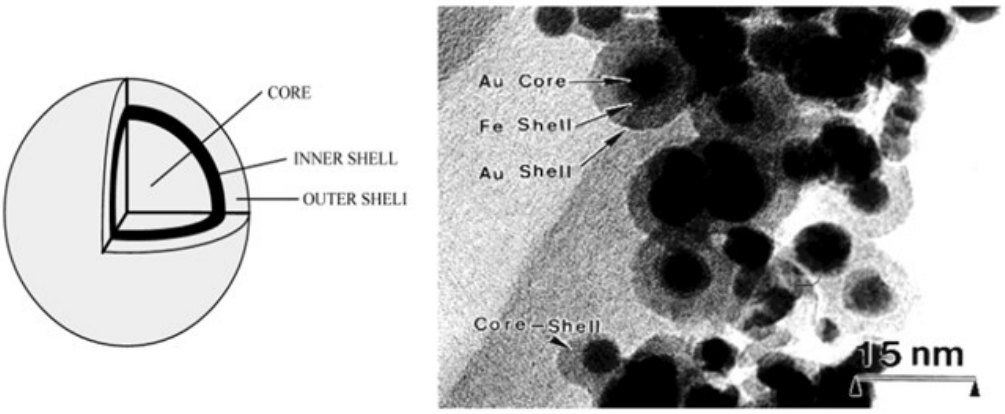
از میان مواد آلی نیز، سنتز پلیمرها به مراتب با استفاده از روش میکروامولسیون متعارف بررسی شده است [٥]

٥-٣-سنتز ساختارهای پوسته–هسته با روش میکروامولسیون

در بسیاری از موارد پوشش دادن سطح نانوذرات با لایه‌ای محافظ به خصوص در مورد نانوذرات مغناطیسی آهن مورد نیاز است. در این مورد، پس از سنتز نانوذرات اولیه در میکروامولسیون ها، میکروامولسیونی دیگر حاوی نمک محلول از فلز پوسته اضافه می‌شود. بر اثر برخورد میسل‌ها به یکدیگر، یون های محلول از فلز پوسته به مایسل های حاوی نانوذرات وارد شده و در واکنش با مایسل‌های حاوی مواد کاهنده که از مرحله سنتز اولیه باقی مانده اند یا در مراحل بعدی اضافه شده اند ، کاهش می‌یابند. لذا پوسته بر سطح نانوذره فلزی اولیه تشکیل می‌شود.

این راهکار ایجاد ساختار پوسته–هسته، از نقایصی نیز برخوردار است. درصورتی که مایسل حاوی یون‌های پوسته در ابتدا به یک مایسل حاوی مواد کاهنده برخورد کند،

http://edu.nano.ir



شکل ۵- ساختار پیازی شکل Au-Fe-Au سنتز شده با روش میکروامولسیون [٦]

نانوذره طلا به صورت خالص سریعا تشکیل می‌شود. در این حال محصول حاوی نانوذرات طلا، نانوساختارهای پوسته–هسته و برخی نانوذرات اولیه بدون پوسته است. ساختارهای پیازی شکل Onion Structures که در اصل ساختارهای پوسته–هسته چند لایه می باشند، با همین رویکرد و با تکرار مراحل بالا تشکیل می‌شوند. در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نانوساختار Au-Fe-Au برای مثال آورده شده است. ساختارهای پیازی شکل کاربرد گسترده ای در بحث های فوتونیک و تغییرپذیری Tunability در خواص نوری دارند.

با ترکیب واکنش های سنتزی رسوبی، کاهش و آب کافت ساختارهای اکسیدی با پوشش فلزی، هسته‌های اکسیدی با پوشش اکسیدی و ساختارهای متنوع دیگر از این دست سنتز می شوند. به عنوان مثال می توان از تولید نانوذرات Fe_3O_4 با پوسته SiO_2 با روش میکروامولسیون اشاره کرد [۷] گاه هدف ترسیب پوسته‌ای از جنس هسته اولیه است. این روش یک روش رشد با استفاده از بذر Seed-Mediated Growth بوده که به روش Germ-Growth معروف است.

این روش نیز مانند تمامی روش‌های مشابه منجر به تشکیل ذرات با اندازه کنترل شده و پخش اندازه محدود می شود ذرات از نظر اندازه همگن هستند.

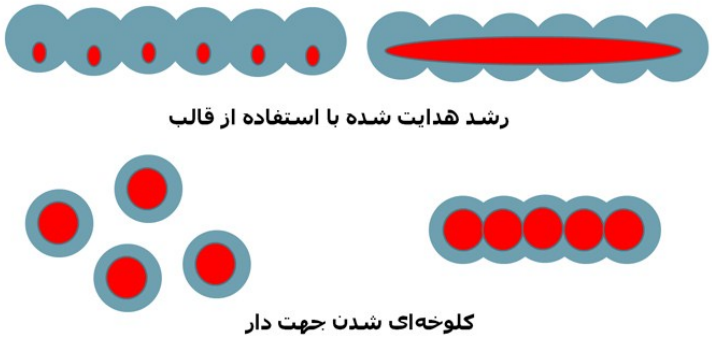
۵-٤-سنتز و خودآرایی نانوساختارهای یک‌بعدی در میکروامولسیون

کنترل شکل محصولات نانوساختار بسیار پیچیده است و به عوامل مختلفی نسبت داده می شود. در برخی موارد نیز نانوذرات تک پخش خودآرایی نموده و ساختارهای ابرشبکه‌ای Super lattice با خواص تجمعی Collective ایجاد می کنند. نانوذرات یک بعدی همچون نانوسیم ها، نانومیله ها و نانولوله ها از اهمیت زیادی در ساخت تجهیزات نانو برخوردارند. در کل دو مکانیسم جهت سنتز چنین نانوساختارهایی با روش میکروامولسیون ارائه شده است: رشد هدایت شده با استفاده از قالب Template-directed Growth و همچنین کلوخه‌ای شدن جهت دار Oriented Aggregation. در مکانیسم رشد هدایت شده با استفاده از قالب، نانوذرات آب به عنوان مایسل معکوس یک زنجیره را تشکیل می‌دهند .هسته‌زایی درون این ذرات صورت گرفته و فرآیند رشد منجر به تشکیل ساختارهای یک‌بعدی می شود. در مکانیسم دوم یعنی کلوخه‌ای شدن جهت دار، در ابتدا نانوذرات به صورت تک پخش درون مایسل ها تشکیل می شوند و در مرحله بعد بر اثر هدایت مولکول‌های سورفکتانت یا سایر افزودنی‌ها، در راستای یک بعد خودآرایی می کنند. این در نهایت منجر به ایجاد یک نانوسیم تک‌بلوری می‌شود .[۹]

۵-۵- عوامل موثر در انتخاب سورفکتانت

عوامل مختلفی در انتخاب سورفکتانت برای یک سیستم سنتزی دخیل هستند. به‌عنوان مهم‌ترین عامل، سورفکتانت ها باید نسبت به کلیه محتویات و مواد تشکیل دهنده مایسل واکنش‌ناپذیر بی‌اثر باشند. به خصوص زمانی که سیستم

http://edu.nano.ir



شکل٦– مکانیسم‌های مختلف سنتز نانوساختارهای یک‌بعدی در میکروامولسیون

حاوی عوامل اکسید یا احیا کننده قوی است، باید به این مسئله دقت شود. همچنین وجود یون‌های همراه Counter Ion در یک سورفکتانت می تواند در روند کل سنتز مزاحمت ایجاد نماید. به عنوان مثال سورفکتانت CTAB دارای یون همراه برمید Br^- است. این یون همراه می‌تواند با یون Ag^+ درون مایسل واکنش داده و رسوب ایجاد نماید.

٦– نتیجه‌گیری

میکروامولسیون ها یک ساختار سازمان یافته مناسب برای سنتز نانوذرات تک‌پخش با گستره اندازه محدود هستند.

نانوذرات فلزی به راحتی با استفاده از فرآیندهای کاهش در این نانورآکتورها سنتز می شوند. همچنین اکسیدها، کربنات ها، سولفیدها و ... نیز با این روش تهیه شده اند. همچنین نانوساختارهای پوسته–هسته، نانوساختارهای چندلایه پیازی شکل و همچنین نانوپوششهای SiO_2 می‌توانند با این روش تهیه شوند. همچنین گزارش‌های متعددی مبنی بر تهیه نانوذرات غیر کروی و خصوصا نانوساختارهای یک‌بعدی نظیر نانوسیم‌ها و نانومیله‌ها با این روش گزارش شده است.

فهرست

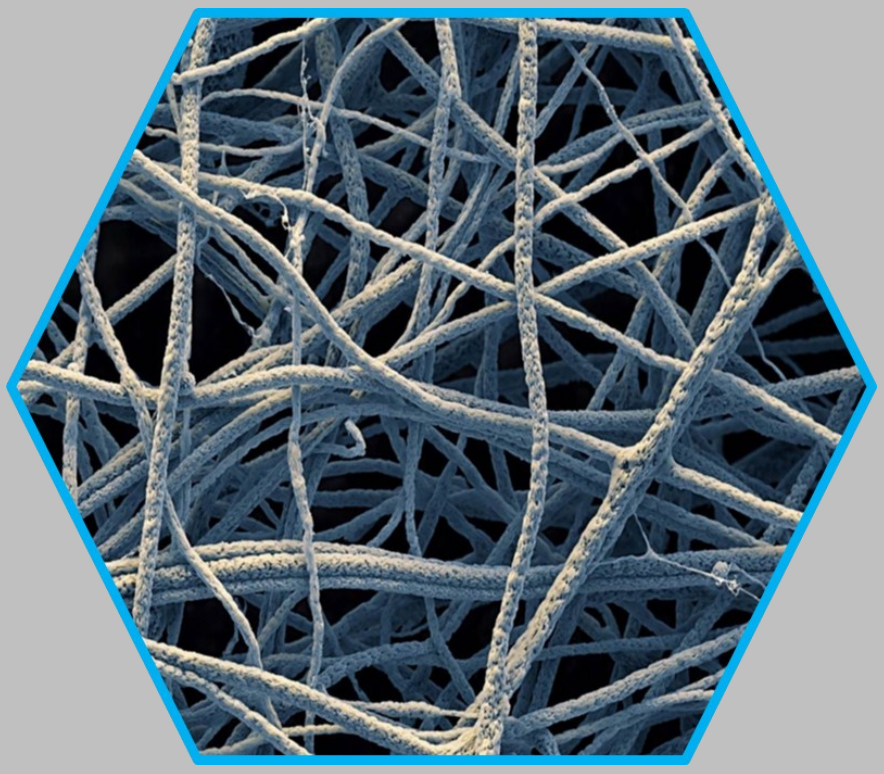
منابع

Cui,H., Feng,Y., Ren,W. Zeng,T., Lv,H., Pan,Y. “Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles”, Recent Patents on Nanotechnology, Vol. 3, pp.32-41, (2009).
2. K Woo, J Ahn, H. Lee, US20067122168 (2006).
3. P Prasad, I Roy, E. Bergey, T Ohulchansky, H Pudavar, US20087364754 (2008).
4. Arturo Lo´pez-Quintela,M. “Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control”, Current Opinion in Colloid and Interface Science, Vol. 8, pp. 137–144, (2003).
5. Destrée,C., Nagy,J. “Mechanism of formation of inorganic and organic nanoparticles from microemulsions”, Advances in Colloid and Interface Science Vol. 123–126, pp.353–367, (2006).
6. Zhou,W.L., Carpenter,E.E., Sims,J., Kumbhar,A., O’Connor,C.J. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.581, pp.107, (2000).
7. Santra,S., Tapec,R., Theodoropoulou,N., Dobson,J., Hebard,A., Tan,W. “Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants” Langmuir, Vol.17, pp. 2900-2906, (2001).
8. Cushing,B.L., Kolesnichenko,V.L., O'Connor,C.J., “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”, Chemical Reviews, Vol. 104, pp.3893-3946, (2004).
9. Qi,L. “Synthesis of Inorganic Nanostructures in Reverse Micelles”, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, DOI: 10.1081/E-ESCS-120023694, (2006).

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

تغییر شکل پلاستیک شدید

۷ تغییر شکل پلاستیک شدید

۱ قسمت اول: روش تغییر شکل پلاستیک شدید برای تولید مواد نانوساختار ۳۹۱

۲ قسمت دوم: تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیتهای زمینه فلزی ۳۹۹

۳ قسمت سوم: تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیتهای زمینه پلیمری ۴۰۶

۷

۱

قسمت اول: روش تغییر شکل پلاستیک شدید برای تولید مواد نانوساختار

روش های تغییر شکل پلاستیک شدید، از جمله روش های تولید مواد نانوساختار است که در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این فرآیندها که با توجه به شکل محصول آن دسته بندی می شوند، در اثر اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید به فلز، باعث تغییرات ریزساختاری در آن شده و ساختار ماده را تا حد نانومتری تغییر می دهند. در این مقاله پس از آشنایی با مفهوم تغییر شکل پلاستیک شدید، به معرفی برخی از مهمترین روش های تغییر شکل پلاستیک شدید برای مواد بالک، ورق و لوله ای شکل پرداخته می شود و در هر مورد، نحوه انجام فرآیند بیان خواهد شد. در پایان نیز به برخی از نکات مهم در فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید از جمله انجام فرآیند در دمای بالا و عملیات حرارتی ماده تغییر شکل پلاستیک شدید یافته اشاره خواهد شد.

۱- مقدمه

دنیای نانومواد را از یک دیدگاه میتوان به دو دسته اصلی مواد نانواندازه و مواد نانوساختار دسته‌بندی نمود. مواد نانواندازه به این معنی است که ماده مورد نظر ما دارای ابعاد نانومتری است که می تواند به صورت نانوذرات مانند نانولوله‌های کربنی یا نانوذرات سیلیس و یا نانوالیاف مانند نانو الیاف کربنی و یا نانوورقها Nano-plates مانند نانو ورقهای میکا یا نانوورقهای خاک رس باشد.

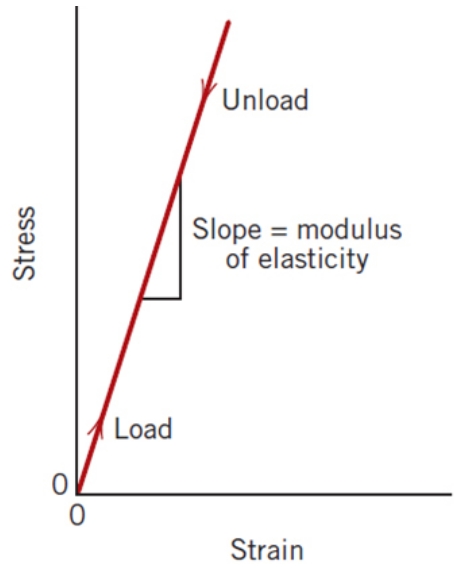
در سمت دیگر، مواد نانوساختار قرار دارند. مواد نانوساختار به موادی گفته می شود که ابعاد ظاهری آنها به صورت بالک است، ولی ساختار تشکیل دهنده آنها در ابعاد نانو قرار دارد. مواد نانوساختار با دو رویکرد اصلی بالا به پایین Top-down و پایین به بالا Bottom-Up ساخته می شوند که در اولی منظور دستکاری ساختار درشت اندازه ماده و رساندن آن به ابعاد نانومتری است و در دومی منظور این است که ماده بالک را از ابتدا به وسیله چینش اتم ها یا اجزای نانو اندازه خلق کنند [۱]

در رویکرد بالا به پایین، روش های گوناگونی وجود دارد که دسته ای از آنها، به صورت اعمال کار مکانیکی بر روی ماده هستند. یکی از روش های اصلی این دسته، روش تغییر شکل پلاستیک شدید Severe plastic deformation=SPD است.

۲- مفهوم تغییر شکل پلاستیک

هنگامی که یک فلز تغییر شکل می دهد، بسته به مقدار نیروی وارد شده، این تغییر می تواند به دو صورت در فلز اتفاق بیافتد؛ تغییر شکل الاستیک و یا تغییر شکل الاستیک به اضافه تغییر شکل پلاستیک.

تغییر شکل الاستیک آن قسمت از تغییر شکل است که قابل بازگشت می باشد و حالت فنری داشته و در صورتی که بار اعمالی برداشته شود، فلز تغییر شکل یافته به حالت اول باز



شکل ۱- نمودار شماتیک تنش-کرنش یک فلز در حالت الاستیک [۲]

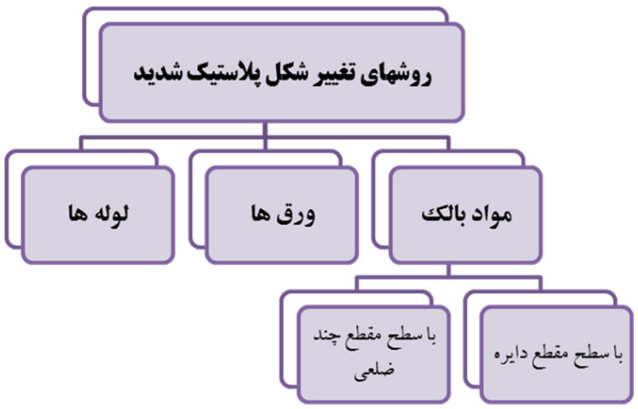
* محمد علی مصطفایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه صنعتی شریف
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

می گردد. در این نوع تغییر شکل، کرنشی که به فلز وارد می شود، متناسب با مقدار تنش وارد شده است، به این معنی که رابطه بین تنش و کرنش اعمالی به صورت خطی است که به شیب این خط، مدول الاستیک E گفته می شود [۲] شکل۱. این رابطه را می توان با قانون فنر یا همان قانون هوک معادل در نظر گرفت.

هنگامی که تنش اعمالی به فلز، از حد محدوده الاستیک فراتر رود، فرآیند تغییر شکل وارد محدوده پلاستیک می شود [۳]. تغییر شکل پلاستیک که در ادامه تغییر شکل الاستیک می آید، یک فرآیند غیر قابل بازگشت است و تغییر شکل دائمی محسوب می شود.

۳-مفهوم تغییر شکل پلاستیک شدید

هنگامی که یک فلز در دماهای نه چندان بالا، تحت تغییر شکل پلاستیک قرار می گیرد، ساختار درونی فلز شروع به مقاومت در برابر تغییر شکل بیشتر می کند؛ در نتیجه برای ادامه تغییر شکل، باید مقدار تنش بیشتری اعمال نمود. به این حالت ایجاد شده در فلز، کار سختی و یا کرنش سختی Work hardening or Strain hardening گفته می شود. در واقع، کار سختی باعث افزایش استحکام و سختی فلز در اثر تغییر شکل میشود [٤]. در مقابل این افزایش استحکام، فلز داکتیلیته Ductility خود را از دست می دهد و قابلیت تغییر شکل آن پایین می آید. بنابراین این محدودیت باعث می شود که افزایش استحکام بیشتر فلز توسط اعمال کار مکانیکی محدود شود، چرا که باعث شکست ماده خواهد شد. بسیاری از فرآیندهای شکل دهی صنعتی که بر روی فلزات انجام می گیرد، به خاطر این محدودیت فلزات، امکان افزایش استحکام فلز را تا مقدار مورد نظر ندارند [۵] در روش های مرسوم، در برخی موارد هم محدودیت ابزار وجود دارد، به این معنی که اعمال کرنش بالاتر به ماده باعث خرابی دستگاه و ابزار آلات می شود [٦]



شکل ۲– دسته بندی کلی روش های تغییر شکل پلاستیک شدید بر اساس شکل محصول.

تغییر شکل شدید، در واقع مجموعه روش هایی است که طی آن می توان کار مکانیکی نسبتاً زیادی را به فلز اعمال نمود، بدون اینکه فلز دچار شکست و ترک خوردگی شود. واژه شدید به این خاطر اطلاق می شود که با توجه به تمهیداتی که در این روش ها انجام می گیرد، تغییر شکل شدیدی را می توان به فلز در مقایسه با سایر روش های معمولی شکل دادن فلزات اعمال نمود.

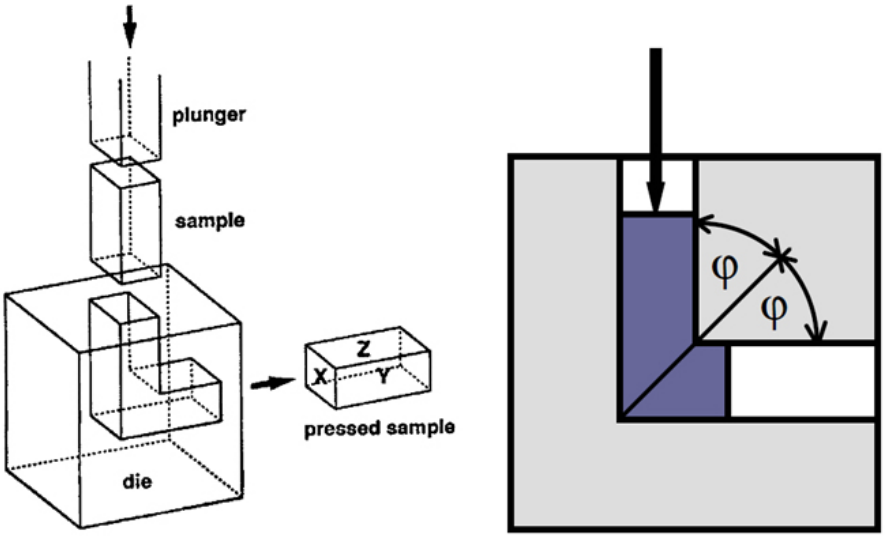
نکته جالب توجه در روش تغییر شکل پلاستیک شدید این است که نه تنها موجب افزایش استحکام فلز می شود، بلکه در بسیاری از اوقات افت داکتیلیته حذف شده و گاهی افزایش نرمی نیز مشاهده می شود. این موضوع دقیقاً وجه تمایز این روش با سایر روش های تغییر شکل پلاستیک است که علت این ویژگی خاص را باید در ساختار نانو ایجاد شده در فلز توسط روش تغییر شکل پلاستیک شدید جستجو نمود.

٤-روش های تغییر شکل پلاستیک شدید

روش های تغییر شکل شدید پلاستیک را با توجه به هندسه محصول این فرآیند، می توان به سه دسته اصلی تقسیم بندی نمود. این سه دسته شامل تغییر شکل شدید مواد بالک، ورق و تغییر شکل شدید لوله ها می باشد. شکل ۲، دسته بندی کلی از روش های تغییر شکل پلاستیک شدید را نشان می دهد.

اگرچه این فرآیندها از نظر ماهیت تغییرات ریزساختاری تفاوت چندانی با همدیگر ندارند و همگی دچار تغییر شکل پلاستیک شدید می شوند، اما از نظر نحوه توزیع میدان های

http://edu.nano.ir



شکل ۳– شکل شماتیک فرآیند ECAP با هندسه مکعبی مقطع چهارگوش و زاوی کانال ۹۰ درجه [۱], [٦]

تنش و کرنش در فلز تحت تغییر شکل متفاوت خواهند بود. در ادامه به معرفی برخی از مهمترین و پرکاربرد ترین این روش ها پرداخته می شود.

٤–۱– فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید مواد بالک

٤–۱–۱ – فرآیند پرس در کانال زاویه دار

Equal channel angular pressing =ECAP

این روش که اکستروژن در کانال زاویه دار Equal channel angular extrusion =ECAE نیز نامیده میشود، به نوعی مادر روش های SPD محسوب می گردد. قالب این روش، دارای یک کانال برای ورود قطعه مورد نظر است که در وسط مسیر کانال، دارای یک تغییر زاویه است. شکل شماتیک این روش در شکل ۳ نشان داده شده است.

در این روش، فلزی که قرار است تحت تغییر شکل پلاستیک شدید قرار بگیرد، در کانال قرار گرفته و از بالا توسط یک سنبه به داخل کانال، فشرده می شود .قطعه فلزی حین عبور از کانال، با رسیدن به محل تغییر زاویه، شروع به خم و سپس بازخم می کند. در اثر این تغییر شکل سرتاسری که در قطعه اتفاق می افتد، کل قطعه به شدت تغییر شکل یافته و از انتهای دیگر قالب خارج می شود. شدت تغییر شکل به زاویه کانال بستگی داشته و همچنین شعاع گوشه ها و انحنای رئوس کانال در محل تغییر زاویه نیز از جمله پارامتر های کنترلی این فرآیند است .در اینجا باید توجه شود که چون قطعه فلزیِ تحت فرآیند، درون قالب مقید است و تحت تنش هیدرواستاتیک فشاری بالایی قرار دارد، امکان ترک خوردن و شکست قطعه وجود ندارد که این موضوع، همان وجه تمایز روش های تغییر شکل پلاستیک شدید با روش های مرسوم شکل دهی است.

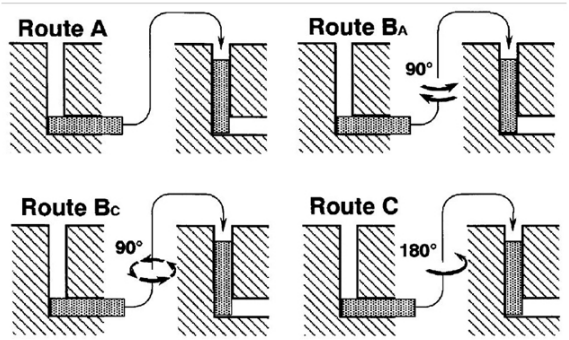
با توجه به سطح مقطع نمونه تحتECA ، می توان مسیرهای Route مختلفی برای این فرآیند انتخاب نمود .این مسیرها می تواند شامل چرخاندن نمونه برای پاس بعدی به میزان ۱۸۰ درجه حول محور اصلی نمونه و یا ۹۰ درجه در صورت وجود تقارن و همچنین شامل سر و ته کردن نمونه باشد. برخی از این مسیرها تنها برای نمونه های با مقطع چند ضلعی قابل اعمال است. شکل ٤ نمونه ای از این مسیرها را که به عنوان مسیرهای اصلی هستند، مشخص کرده است. هر کدام از این مسیرها، میدان های تنش های متفاوتی در نمونه ها ایجاد می کند.

روشECAP قابلیت اعمال بر روی ورق های ضخیم Plateرا هم دارد که در این حالت، مسئله مسیرهای مختلف، بیشتر خود را نشان می دهد شکل ۵.

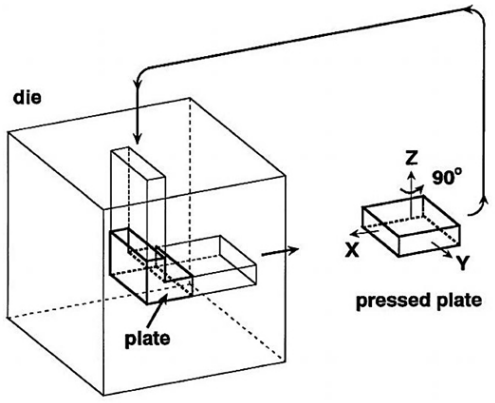
٤–۱–۲–پیچش با فشار بالا High Pressure Torsion [HPT]

در این روش که شکل شماتیک آن در شکل ٦ آمده است، یک قطعه دیسکی شکل، همزمان تحت فشار عمودی و

http://edu.nano.ir



شکل ٤- مسیرهای مختلف اصلی برای روش ECAP و [١]



شکل ٥- فرآیند ECAP برای ورق های ضخیم [١]

نیروی پیچشی قرار می گیرد. به این صورت که ابتدا دیسک فلزی درون قالب قرار گرفته، سپس یک سنبه وارد قالب شده و بر روی دیسک فشار مشخصی را وارد می کند، سپس همزمان و در حالی که فشار در حال اعمال شدن به دیسک فلزی است، سنبه شروع به چرخش خواهد نمود. البته در برخی حالت ها، به پس از اعمال فشار، سنبه ثابت بوده و در عوض، قالب می چرخد.

این فرآیند نیاز به نیروهای نسبتاً بالایی دارد. پارامتر های کنترلی اصلی در اینجا، یکی مقدار فشار اعمالی است و دیگری مقدار زاویه دوران. در اینجا باید توجه که در این فرآیند، مقدار تغییر شکلی که به ماده دیسکی شکل اعمال می شود، با حرکت از لبه ها به سمت مرکز دیسک کاهش می یابد؛ به طوری که مرکز دیسک تقریباً کرنشی را متحمل نمی شود. بنابر این باعث می شود که از نظر توزیع کرنش، به جای یکنواختی، شیب کرنشی در راستای شعاعی وجود داشته باشد.

٤-١-٣- فرآیند فورج چند جهته Multi-directional forging =MDF

در این فرآیند، یک قطعه مکعب مسطیل شکل از یک محور با مقطعی به عرض W و ارتفاع H ، درون قالبی به عرض H تا ارتفاع W فشرده می شود. شکل ٧، به طور شماتیک این فرآیند را نشان میدهد

طی این فرآیند، قطعه پس از یک تغییر شکل پلاستیک با درصد بالا، مجدداً به شکل مکعب مستطیلی با ابعاد اولیه باز می گردد. این فرآیند نیز همانند فرآیند ECAP میتواند مسیرهای مختلفی را برای پاس های بعدی تجربه کند؛ به خصوص اگر بعد سوم قطعه نیز دارای عرض W باشد. در این فرآیند باید دقت شود که نمونه به طور کامل در وسط قالب قرار بگیرد تا میزان کرنش به طور کنترل شده اعمال شود.

٤-١-٤-فرآیند اکستروژن- فشردن تناوبی Cyclic extrusion-compression =CEC

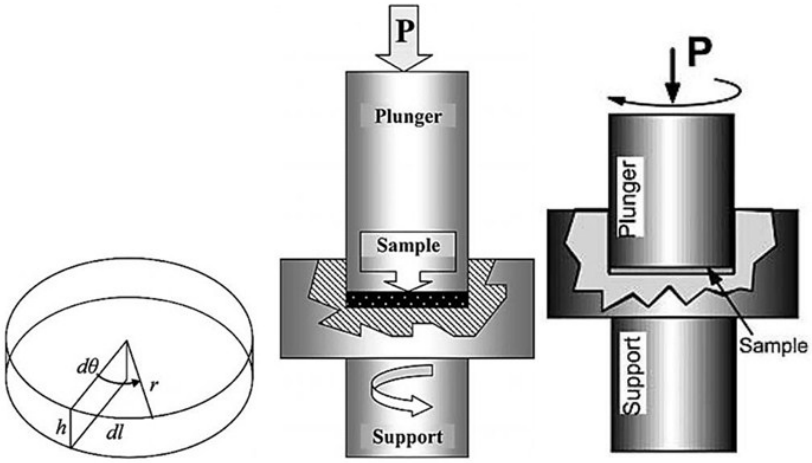
تصویر شماتیک فرآیند CEC در شکل ٨ نشان داده شده است. در این فرآیند، یک میله با قطر از قالبی که قطر داخلی آن در وسط مسیر به d کاهش می یابد توسط یک سنبه از بالا فشار داده شده تا این کانال کوچکتر اکسترود شود. بلافاصله پس از خروج ماده از کانال اکستروژن، یک سنبه با فشار، نمونه را به سمت بالا فشرده می کند ولی فشار سنبه پایین به گونه ای است که مانع از اکستروژن ماده به سمت پایین نمی شود.

این فرآیند قابلیت انجام روی میله های با مقطع مستطیلی را نیز دارد که در این حالت و به خصوص در صورت مربع بودن مقطع، باز هم می توان همانند دو فرآیند ECPA و MDF، مسیرهای مختلفی برای پاس های بعدی فرآیند تعریف نمود.

٤-٢-فرآیندهای تغییر شکل شدید برای ورق ها

ورق ها به دلیل اینکه یکی از بعدهای سطح مقطع آنها خیلی کوچکتر از بعد دیگر است، امکان اعمال فشارهای بالا از سمت مقطع را ندارند و به ناچار باید اعمال تغییر

http://edu.nano.ir



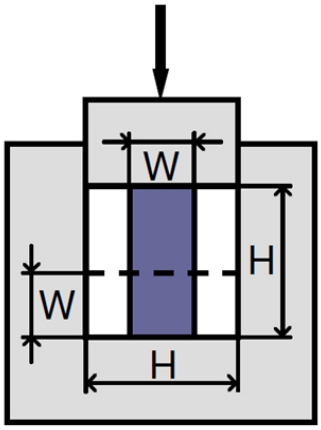
شکل ٦– فرآیند پیچش با فشار بالا، از سمت راست به ترتیب: با سنبه چرخان، با قالب چرخان، نمونه تحت فرآیند [٧]

شکل بالا از سمت بعد بزرگتر آنها انجام بگیرد.

٤-٢-١-فرآیند پیوند نوردی انباشتی Accumulative roll bonding=ARB

در این فرآیند، دو ورق با ضخامت t که یک سمت از هر کدام مقداری زبر شده است، از قسمت زبر شده روی همدیگر قرار گرفته و تحت عملیات نورد قرار می گیرند . فرآیند نورد باید به گونه ای باشد که ضخامت هر دو ورق را که روی همدیگر قرار دارندt_2، را به ضخامت t برساند یعنی میزان تغییر شکل برابر ٥٠ درصد باشد. سپس این ورق دولایه که اکنون ضخامت t دارد، از وسط نصف شده، یک سمت از هر کدام زبر شده و روی هم قرار می گیرد.

سپس مجدداً تحت فرآیند نورد به صورت ذکر شده قرار خواهند گرفت. تکرار این فرآیند باعث می شود که در هر پاس تغییر شکل نسبتاً بالای به هر لایه اعمال گردد و تغییر شکل پلاستیک شدیدی را در کل ورق سبب شود. این



شکل ٧– شکل شماتیک فرآیند فورج چند جهته [٦]

فرآیند به صورت شماتیک در شکل ٩ آورده شده است.

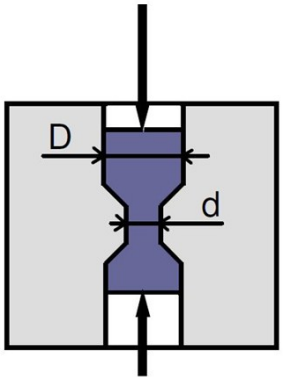
طبق این روش، اگر فرآیند تا ١٠ پاس ادامه پیدا کند، در نهایت ورقی خواهیم داشت با ساختار لایه ای متشکل از ١٠٢٤ لایه که هر کدام از این لایه ها دچار تغییر شکل پلاستیک شدید شده اند.

٤-٢-٢- روش کنگره دار کردن و صاف کردن متوالی Repetitive corrugation and straightening =RCS

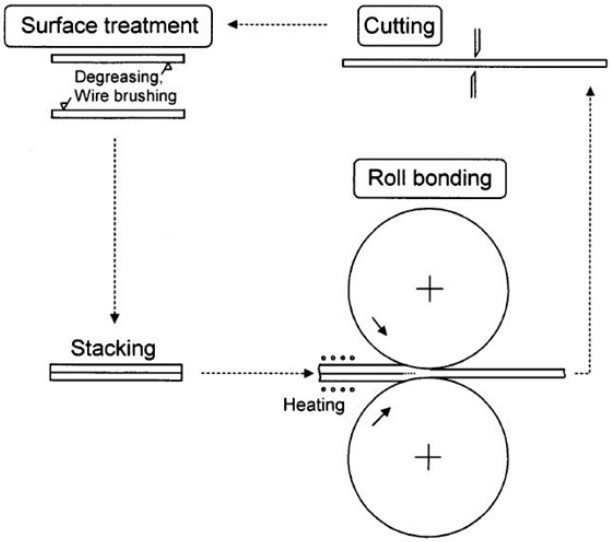
در این روش، ورق ابتدا در یک قالب قرار گرفته تا به صورت کنگره ای شکل در بیاید. سپس این ورق کنگره ای در قالب دیگری قرار داده شده و مجدداً صاف می شود. تکرار این فرآیند سبب کرنش های پلاستیک شدید در ورق می شود. شکل ١٠ این فرآیند را نشان می دهد.

این روش، همانند برخی از روش های ذکر شده در بالا، خود دارای زیر مجموعه هایی است که به نوعی مدل های اصلاح شده این فرآیند است. به طور مثال، کنگره دار شدن ورق می تواند به جای یک مرحله، در دو مرحله انجام بگیرد، یعنی در پاس اول، نوارهایی از ورق بدون تغییر شکل باقی بماند. یکی از مشکلاتی که در روش RCS وجود دارد، مقداری افزایش در طول نمونه است که منجر به کرنش ناهمگن در ورق می شود. به همین خاطر روش پرس کاری در قالب شیاردار CGP که به نوعی منتج شده از روش RCS است ابداع گردید. در این روش نیز همانند روش قبل، کنگره دار شدن ورق در دو مرحله اتفاق می افتد. شکل ١١، مقایسه ای بین دو روش RCS و CGP را از

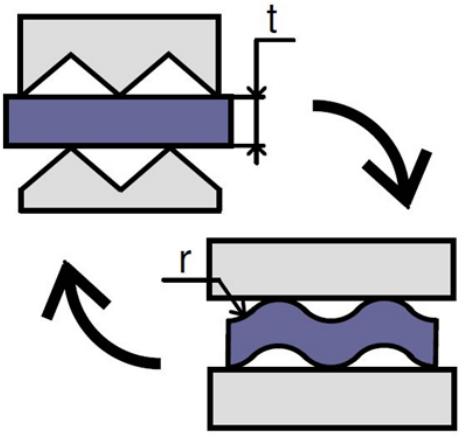
http://edu.nano.ir



شکل ۸– تصویر شماتیک فرآیند اکستروژن– فشار تناوبی [٦]



شکل ۹– تصویر شماتیک و مراحل فرآیند ARB و [۸]



شکل ۱۰– شمای کلی از فرآیند RCS و[٦]

نظر نوع قالب را نشان می دهد و همچنین نحوه فرآیند کنگره دار کردن در دو مرحله را نشان می دهد.

٤-۳- فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید برای لوله ها

روش های تغییر شکل پلاستیک شدید برای لوله ها، از جمله روش های نسبتاً جدید است و قدمت کمتری نسبت به سایر روش های SPD دارد. از جمله برخی از این روش ها می توان به پیچش لوله با فشار بالا High-pressure tube twisting از و یا روش پیوند چرخشی تجمعی Accumulative spin-bonding از [۱۲] اشاره نمود. ولی روش بهتری توسط فرجی و همکارانش [۱۳] با نام روش فشردن در کانال زاویه دار لوله ای موازی Parallel tubular channel angular pressing =PTCAP ارائه شده که به نوعی شبیه فرآیند ECAP است. تصویر این فرآیند در شکل ۱۲ آورده شده است

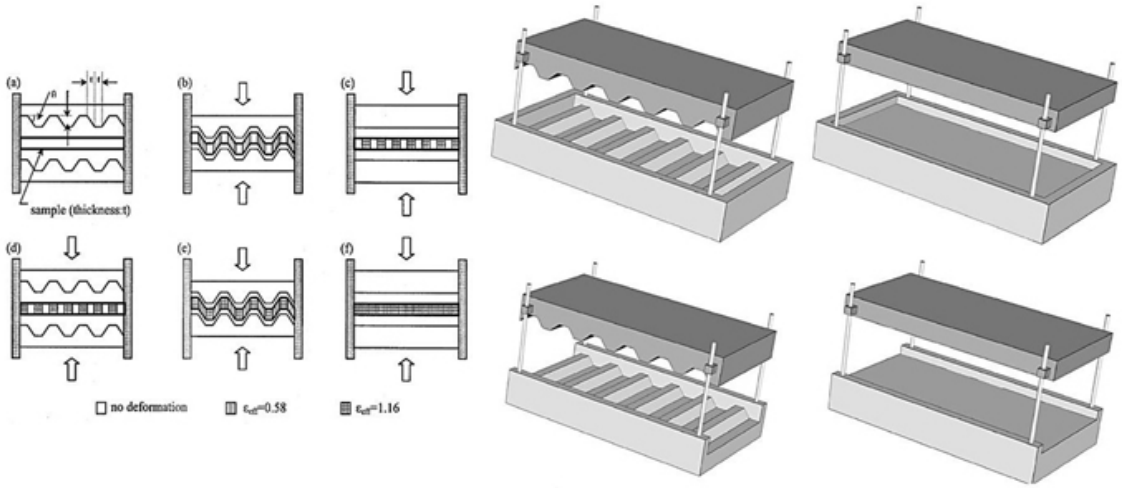
در این فرآیند دو مرحله ای، ابتدا لوله به درون منطقه با قطر بزرگتر اکسترود شده که در نتیجه آن، قطر لوله بیشتر می شود، سپس مجدداً از همان مسیر اکستروژن معکوس شده تا به قطر اولیه خود باز گردد.

دو مرحله‌ای بودن و همچنین افزایش قطر لوله در اثر این فرآیند می‌تواند یکی از عیوب این فرآیند محسوب شود. شاید بهترین روشی که اخیراً برای لوله‌ها پیشنهاد شده، روشی باشد که توسط زنگی آبادی و کاظمی نژاد [١٤] با عنوان فشردن در کانال لوله ای Tube Channel Pressing =TCP ارائه شده است. تصویر شماتیک این فرآیند در شکل ۱۳ آورده شده است.

این فرآیند شامل یک قالب با کانال استوانه ای است که در وسط مسیر کانال، دارای یک گلوگاه با قطر کمتر از قطر اولیه می باشد. قطر داخلی لوله توسط ماندرل Mandrel کنترل می شود که در وسط میله ماندرل، جایی که به گلوگاه کانال می رسد، قطر آن مشابه با گلوگاه کاهش می یابد؛ به طوری که فاصله بین گلوگاه و ماندرل همواره برابر قطر اولیه لوله است. سپس با یک سنبه لوله ای شکل هم قطر با لوله تحت فرآیند از بالا، لوله به داخل کانال فشرده می شود.

طی این فرآیند که به نوعی با فرآیند CEC برای مواد بالک مشابهت دارد ، لوله با رسیدن به گلوگاه، قطر آن کاهش یافته و با ادامه حرکت داخل کانال، مجدداً به قطر اولیه باز

http://edu.nano.ir



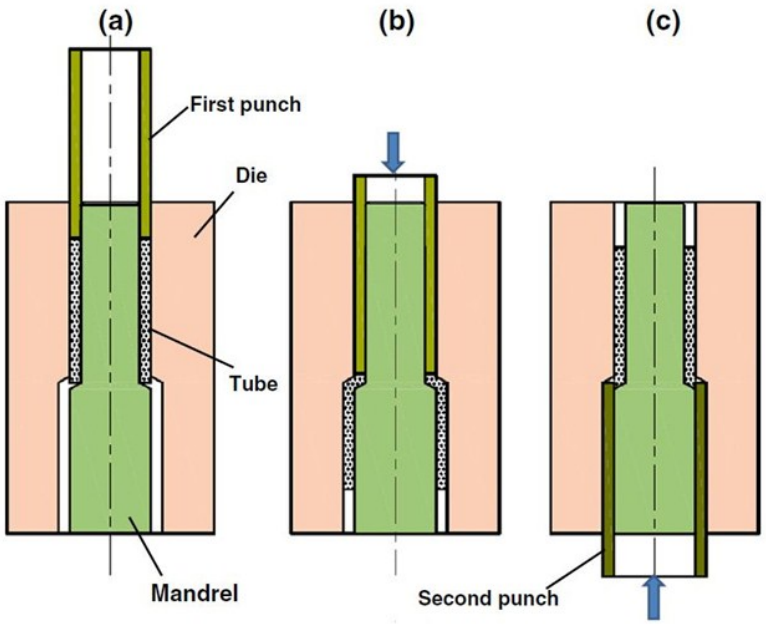
شکل ۱۱– سمت راست: مقایسه تفاوت دو روش CGPبالا و RCSپایین [۹]، سمت چپ: فرآیند کنگره دار کردن دو مرحله ای [۱۰]

می گردد. هنگامی که سنبه به گلوگاه قالب رسید شکل۱۲،b برای انجام پاس بعدی، فرآیند را می توان از سمت دیگر تکرار نمود. با توجه به ابعاد قالب، می توان از دو لوله پشت سر هم استفاده کرد تا کل لولهSPD شده از سمت دیگر بتواند خارج شود.

۵- جمع بندی

همانطور که مشاهده می شود، یکی از نکات قابل توجه در تمامی روش های تغییر شکل پلاستیک شدید، عدم تغییر ابعاد اولیه قطعه میباشد که این موضوع علاوه بر نانوساختار کردن و بهبود خواص ماده، از ویژگی های منحصر به فرد روش تغییر شکل پلاستیک شدید است. میله ای فلزی را تصور کنید که پس از انجام فرآیند SPD، استحکام آن به شدت افزایش یافته، نرمی آن تقریباً حفظ شده و در عین حال، تغییر ابعادی ندارد. حال از این موضوع می توان به اهمیت بسیار بالای این روش در کاربردهای مهندسی پی برد.

گاهی اوقات جهت کنترل خواص متالورژیکی نمونه و یا سایر خواص ماده، تغییر شکل پلاستیک شدید را در حالت گرم یا داغ انجام می دهند. برخی اوقات نیز بین پاس های مختلف فرآیند و یا پس از پاس نهایی، نمونه-هایSPD



شکل ۱۲– مراحل مختلف فرآیند PTCAPبرای ایجاد تغییر شکل پلاستیک شدید روی لوله ها [۱۳]

http://edu.nano.ir

شده را در کوره قرار داده و آنیل می کنند تا به خواص مورد نظر دست پیدا کنند. در برخی از موارد هم انجام آنیل باعث می شود که بتوان تعداد پاس های بیشتری را بدون ترک خوردن نمونه اعمال نمود .البته باید توجه شود که انجام فرآیند در دمای بالا و یا انجام آنیل های میانی و پایانی، نیاز به دقت های متالورژیکی بسیار بالایی دارد و باید طراحی بسیار دقیقی انجام بگیرد.

روش های ذکر شده در این مقاله، فرآیندهای اصلی تغییر شکل پلاستیک شدید است که بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. ولی به طور کلی روش های انجام تغییر شکل پلاستیک شدید، محدود به فرآیندهای ذکر شده نیست. روش های نسبتاً زیادی وجود دارد که به نوعی اصلاح شده روش های قدیمی تر SPDاست. روش هایی نیز در حال ابداع است که در مقالات مختلف به چاپ می رسد.

فهرست

منابع

1. R. Z. Valiev, T. G. Langdon, “Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement,” Progress in Materials Science, vol. 51, pp. 881–981, (2006).
2. W. D. Callister, “Materials Science and Engineering: An Introduction”, 7th Editon, USA: Wiley, (2007).
3. G. E. Dieter, “Mechanical Metallurgy”, 3rd Edition. USA: McGraw Hill, (1986).
4. W. F. Hosford, R. M. Caddell, “Metal Forming: Mechanics and Metallurgy”, 4th Edition. USA: Cambridge University Press, (2011).
5. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, “Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation,” Progress in Materials Science, vol. 45, pp. 103–189, (2000).
6. A. Rosochowski, “Processing Metals by Severe Plastic Deformation,” Solid State Phenomena, vol. 101–102, pp. 13–22,(2005).
7. T. Lowe, R. Valiev, “The use of severe plastic deformation techniques in grain refinement,” JOM, vol. 56, pp. 64–77, (2004).
8. Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R. G. Hong, “Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-bonding (ARB) process,” Scripta Materialia, vol. 39, pp. 1221–1227, (1998).
9. M. Kazeminezhad and E. Hosseini, “Optimum groove pressing die design to achieve desirable severely plastic deformed sheets,” Materials & Design, vol. 31, pp. 94–103, (2010).
10. D. H. Shin, J. J. Park, Y. S. Kim, K. T. Park, “Constrained groove pressing and its application to grain refinement of aluminum,” Materials Science and Engineering: A, vol. 328, no. 1–2, pp. 98–103, (2002).
11. L. Toth, M. Arzaghi, J. Fundenberger, B. Beausir, O. Bouaziz, R. Arruffatmassion, “Severe plastic deformation of metals by high-pressure tube twisting,” Scripta Materialia, vol. 60, pp. 175–177, (2009).
12. M. S. Mohebbi, A. Akbarzadeh, “Accumulative spin-bonding (ASB) as a novel SPD process for fabrication of nanostructured tubes,” Materials Science and Engineering: A, vol. 528, pp. 180–188, (2010).
13. G. Faraji, A. Babaei, M. M. Mashhadi, K. Abrinia, “Parallel tubular channel angular pressing (PTCAP) as a new severe plastic deformation method for cylindrical tubes,” Materials Letters, vol. 77, pp. 82–85, (2012).
14. A. Zangiabadi and M. Kazeminezhad, “Development of a novel severe plastic deformation method for tubular materials: Tube Channel Pressing (TCP),” Materials Science and Engineering: A, vol. 528, pp. 5066–5072, (2011).

http://edu.nano.ir

۷

۲۰

قسمت دوم: تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی

یکی از این روش های تولید مواد نانوساختار که در رده روش های بالا به پایین قرار دارد، تغییر شکل پلاستیک شدید است که در فلزات منجر به ایجاد مواد نانوساختار با خواص فوق العاده می گردد. از سوی دیگر، دستیابی به نانوکامپوزیت ها و دارا بودن خواص منحصر به فرد این دسته از مواد، استفاده از روش تغییر شکل پلاستیک شدید را برای بهبود هرچه بیشتر خواص نانوکامپوزیت ها به خصوص نوع زمینه فلزی گسترش داده است. فعالیت های انجام گرفته بر روی تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی، علاوه بر بهبود خواص، تولید آنها یعنی فشردن و تغییرشکل همزمان پودر فلزات نیز مدنظر است. تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی، در برخی مواد باعث ریزتر شدن ساختار فلز زمینه نسبت به فلز، بدون تقویت کننده، تغییر شکل شدید یافته شده و در بسیاری موارد نیز، استحکام نانوکامپوزیت را افزایش می دهد.

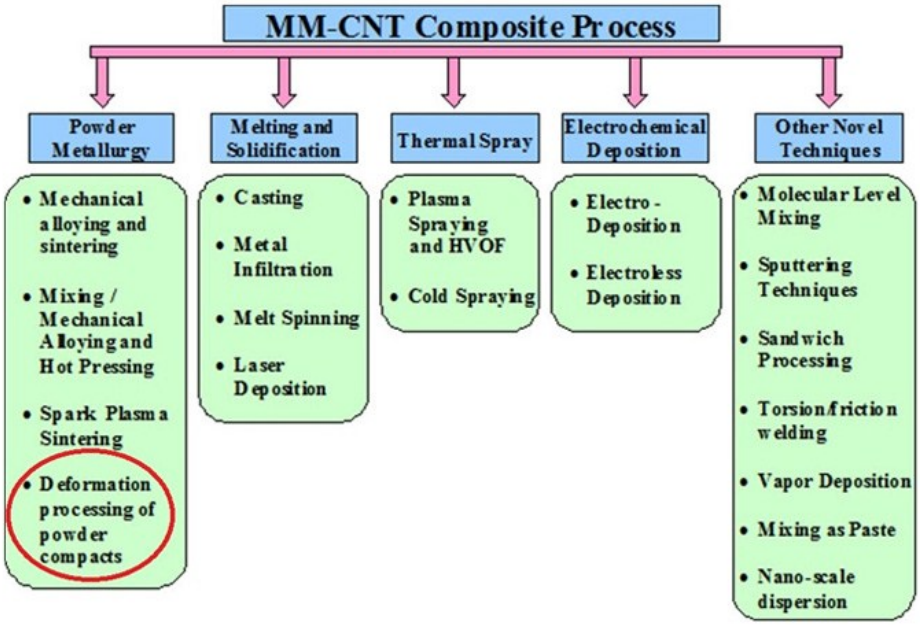
۱-مقدمه

۱-۱-تعریف نانوکامپوزیت

نانوکامپوزیت به مواد چندفازی گفته می شود که حداقل یکی از فازهای آن در یک بعد، ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد.نانوکامپوزیت ها می تواند ساختارهای جامدی با ابعاد نانومتری در نظر گرفته شوند که بین فازهای مختلف تشکیل دهنده ساختار، تکرار می شوند[۱]

۱-۲- نانوکامپوزیت های زمینه فلزی

کامپوزیت های زمینه فلزی یکی از مهمترین دسته های نانوکامپوزیت ها می باشد که به خاطر برخی خواص ویژه آن همواره مورد توجه قرار گرفته است.کامپوزیت های زمینه فلزی به منظور ترکیب انعطاف پذیری و چقرمگی زمینه فلزی و استحکام و سفتی زیاد تقویت کننده ها که



شکل ۱- روش های مختلف تولید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی [٦]

* محمد علی مصطفایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه صنعتی شریف
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

عمدتاً سرامیکی هستند توسعه داده شده اند و در کاربردهای مهندسی مهم مانند صنایع خودروسازی و هوافضا استفاده می شوند [۲]. فرآیند تولید این نوع کامپوزیت، نیازمند دما و فشار بالا و نیز کنترل دقیق اتمسفر برای جلوگیری از اکسیداسیون فلز است .در نتیجه، تولید این دسته از کامپوزیت ها، نیازمند تجهیزاتی با طراحی خاص است [۳]

واژه نانوکامپوزیت های زمینه فلزی Metal Matrix Nanocomposite =MMNC به طور وسیع به سیستم های کامپوزیتی گفته می شود که بر مبنای فلزات یا آلیاژ بنا نهاده شده که با تقویت کننده های نانومتری فلزی یا غیرفلزی ترکیب و مخلوط شده باشد [٤]

اخیراً نانوکامپوزیت های زمینه فلزی به طور وسیع مورد مطالعه قرار گرفته است به خصوص اینکه روش ها و فرآیندهای تولید این نوع کامپوزیت مقداری چالش برانگیز است. یکی از بزرگترین مزیت های نانوکامپوزیت های زمینه فلزی، کارایی مکانیکی عالی، قابلیت استفاده در دماهای بالا، مقاومت سایشی خوب و نرخ خزش پایین آنهاست. کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با ذرات بخاطر ایزوتروپ بودن، سهولت تولید و گاهی هم قیمت پایین تر، نسبت به کامپوزیت های تقویت شده با الیاف پیوسته که خواص مکانیکی بهتری در راستای الیاف دارند، بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند[۲]

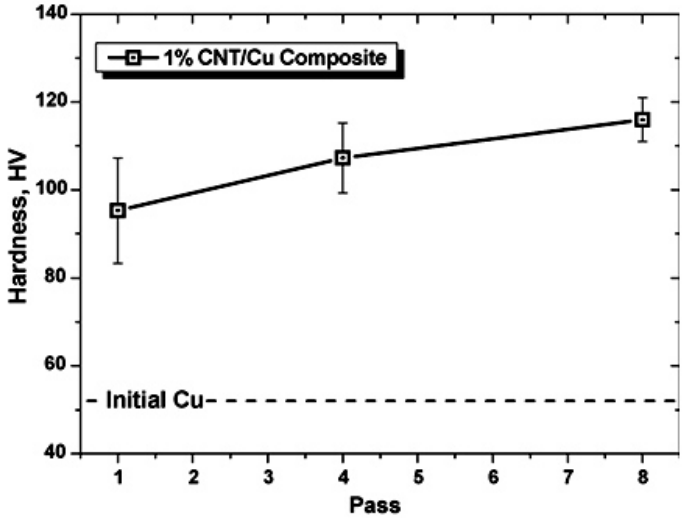
۱-۳- تغییر شکل کامپوزیت های زمینه فلزی

وسعت پژوهش های انجام شده بر روی تغییر شکل کامپوزیت های زمینه فلزی به وسعت پژوهش های مرتبط باتغییرشکل فلزات و آلیاژها است. از فرآیندهای تغییر شکل رایج مانند نورد، اکستروژن گرفته تا بررسی ها و آزمون های تغییر شکل مختلف در شرایط دما و نرخ کرنش مختلف مانند آزمون فشار داغ و کشش داغ. در پژوهش های انجام گرفته پارامترها و عوامل مختلفی مدنظر بوده است، از جمله مقاومت به خستگی، مقاومت به سایش، ایجاد خاصیت سوپر پلاستیسیته، تغییرات خواص کششی و فشاری، خواص فیزیکی و مسائلی از این دست که به وفور آنها را می توان در منابع علمی یافت.

با توجه به نتایج جالب تغییر شکل شدید فلزات و آلیاژهای مهندسی، چندسالی است که بررسی های انجام شده در حیطه تغییر شکل کامپوزیت های زمینه فلزی، متوجه این دسته از فرآیندهای شکل دادن شده است. از سوی دیگر با گسترش کاربردها و خواص منحصر به فرد نانوکامپوزیت ها، توجه پژوهشگران به سمت ترکیب این دو ویژگی معطوف شد تا اثر تغییر شکل شدید را بر روی نانوکامپوزیت های زمینه فلزی بررسی کنند که در بخش بعدی به آن پرداخته خواهد شد.

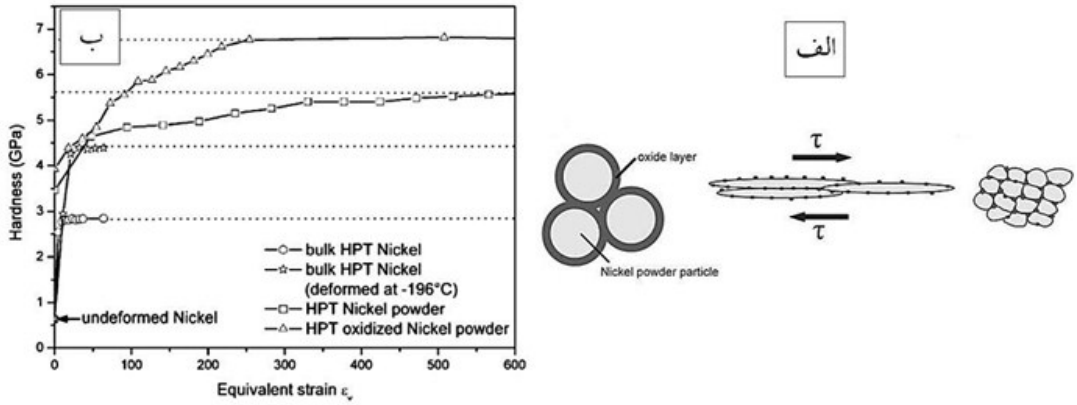
۲ -تغییر شکل شدید نانو کامپوزیت های زمینه فلزی

با بررسی پژوهش های انجام شده در زمینه تغییر شکل

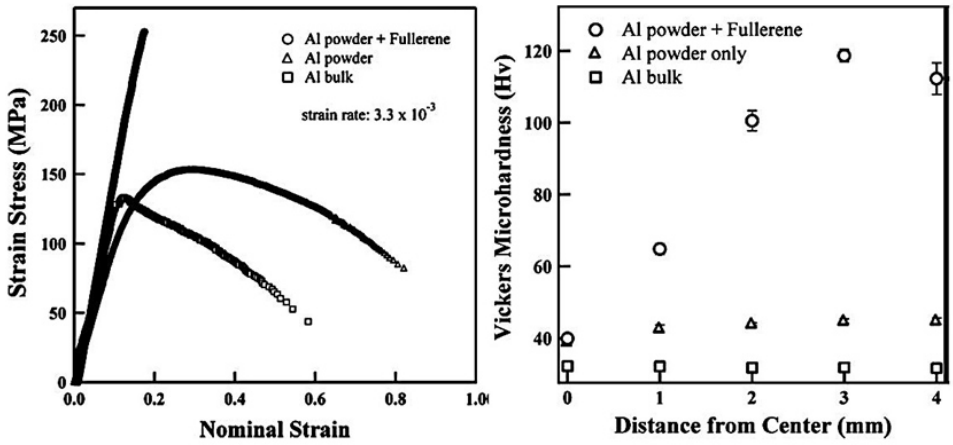


شکل ۲- تغییرات سختی نانوکامپوزیت Cu/1 %vol CNT با افزایش تعداد پاس های فرآیند ECAP و[۷]

http://edu.nano.ir



شکل۳ الف تصویر شماتیک تولید نانوکامپوزیت Ni/Ni-oxideبا استفاده از پودر اکسید شده نیکل تحت فرآیند HPTب تغییرات سختی نیکل، پودر نیکل و نانوکامپوزیت Ni/Ni-oxideبا تغییرات مقدار کرنش اعمالی در حین فرآیند HPT[۸]



شکل٤– تغییرات سختی و همچنین منحنی تنش–کرنش نانوکامپوزیت Al/Fullerenتولید شده به روش HPTدر مقایسه با نمونه های HPTشده پودری و غیر پودری فلز زمینه [۹]

شدید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی، چندین هدف اصلی از این فرآیند به چشم می خورد که به آنها پرداخته می شود.

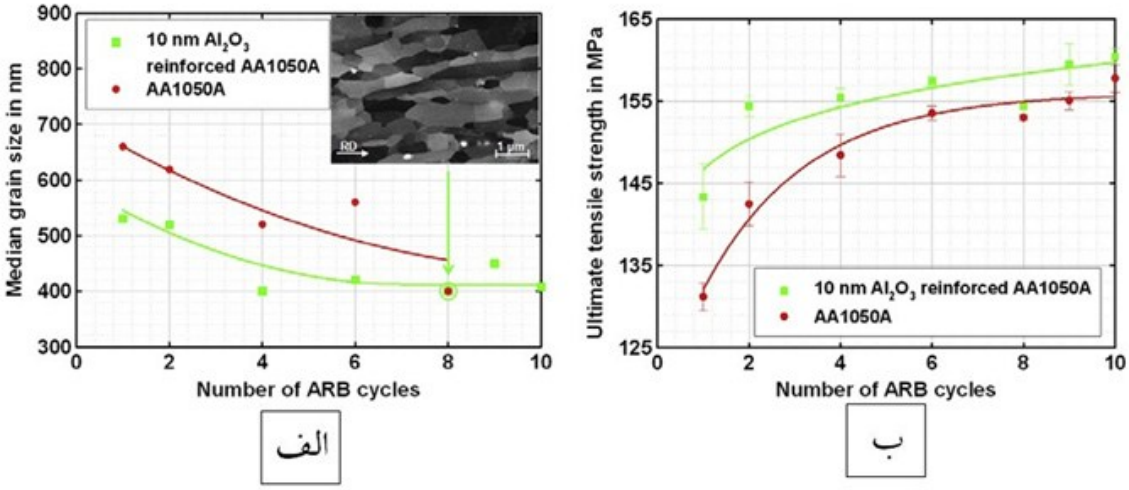
۲-۱- تغییر شکل شدید به منظور تولید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی

در بسیاری از پژوهش ها از تغییر شکل پلاستیک شدید به منظور روشی برای تولید نانو کامپوزیت زمینه فلزی و به طورهمزمان، اعمال تغییر شکل استفاده می کنند. در این شرایط مواد اولیه به صورت پودر هستند و تغییر شکل پلاستیک شدید نقش متراکم کردنConsolidation را بر عهده دارد. بدیهی است که این هدف، استفاده از روش های تغییر شکل شدیدی را که تنش فشاری حداکثر و کششی حداقل دارند مانند ECAP و HPT می طلبد.

روش تغییر شکل شدید، می تواند در تولید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی استفاده شود. نانولوله های کربنی به عنوان تقویت کننده هایی مناسب برای فلزات سبک و استحکام بالا شناخته می شوند [۵]. روش های گوناگونی برای تولید این نوع کامپوزیت ها وجود دارد شکل ۱ که تغییر شکل پودر یکی از این روش هاست.

تغییر شکل شدید پودر به منظور تولید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده بوسیله فرآیند ECAP در پژوهش های متعددی به چشم می خورد. در یکی از پژوهش ها، تولید کامپوزیت Cu/CNT بوسیله این فرآیند، محصولی با چگالی کامل Fully Density، ریزساختار همگن و استحکام بالا را نتیجه داد. استحکام مکانیکی بالای این نانوکامپوزیت

http://edu.nano.ir



شکل۵ تغییرات اندازه دانه الف) استحکام تسلیم ب)نانوکامپوزیت ذرات سرامیکی با افزایش تعداد پاسهای نورد در فرآیند ARBو [۱۱]

به علت مستحکم شدن زمینه فلزیCu و بهبود چسبندگی ذرات تقویت کننده در حین فرآیند بوده است[۵]. در این نانوکامپوزیت، افزایش تعداد پاسهای فرآیند ECAP، استحکام نانوکامپوزیت را افرایش میدهد[۷] شکل۲ تغییرات سختی نانوکامپوزیت Cu/1 %vol CNT را با افزایش تعدادپاس هایECAP نشان می دهد. به اختلاف فلز زمینه و نانوکامپوزیت توجه شود.

افزایش تعداد پاس هایECAP باعث شکسته شدن آگلومره های CNTشده و توزیع بهتری را فراهم میکند و در نتیجه افزایش استحکام مکانیکی را به دنبال دارد [۶][۳]. همچنین اعمال تغییر شکل بر روی نانوکامپوزیت های تقویت شده با CNTباعث جهتگیری خوشه های CNTدر راستای تنش برشی می شود[۳]. بنابر با توجه به جهت اعمال تنش برشی در فرآیندECAP ، انتظار جهتگیریCNT ها در راستای صفحات مشخصی وجود دارد. البته باید توجه شود که در فرآیندهای تغییر شکل شدید، به دلیل اعمال میزان تغییر شکل بالا بر روی فازهای تشکیل دهنده، احتمال آسیب به نانولوله های کربنی وجود خواهد داشت [۶]

استفاده از فرآیند HPT نیز برای تولید نانوکامپوزیت های زمینه فلزی در پژوهش های متعددی به چشم می خورد . تولید نانوکامپوزیت Ni/Ni-Oxide بوسیله این فرآیند، نانوکامپوزیتی با زمینه بسیار ریزدانه به همراه ذرات اکسید نیکل در مرزدانه ها را نتیجه داد که در مقایسه با خواص فلز خالص HPT شده، دارای استحکام بالاتری است [۸]. پودر نیکل با ابعاد تقریبی ۸۰ میکرون در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ دقیقه آنیل شد تا لایه اکسیدی با ضخامت مورد نظر بر روی آن ایجاد شود. پودرهای با لایه اکسیدی سپس در دمای محیط تحت فرآیند HPT قرار گرفتند. در حین این فرآیند مغز نیکلی پودرتحت تغییر شکل پلاستیک شدید قرار گرفته و بعد از کشیده شدن، ریزدانه شده و لایه های اکسیدی نیز خرد می شوند شکل ۳، الف . افزایش میزان تغییر شکل در نهایت نیکل ریزدانه و ذرات پراکنده اکسید نیکل را به دست خواهند داد. با توجه به ریزدانه بودن نیکل، ذرات اکسیدی در مرزدانه ها قرار می گیرند که تصاویر TEM هم آن را تایید می کند. این ذرات اکسیدی نابجایی ها و مرزدانه ها قفل نموده و از سویی جلوی رشد دانه گرفته می شود و از سوی دیگر افزایش استحکام را برای زمینه به دنبال خواهد داشت شکل ۳، ب نانوکامپوزیت زمینه فلزی Al/Fullerenبرای اولین با توسط فرآیند HPT تولید گردید که باعث حذف فرآیندهای اضافی حرارت دادن و زینترینگ برای تولید این نانوکامپوزیت شد . محصول تولید شده دارای زمینه–ی آلومینیومی با اندازه دانه ۸۰ نانومتر است[۹]. سختی حداکثر این نانوکامپوزیت نسبت به نمونه غیر پودری HPTشده آلومینیوم بیش از ۶

http://edu.nano.ir

برابر و نسبت به نمونه پودری آلومینیوم حدود ۳ برابر شده است. استحکام این نانوکامپوزیت نیز نسبت به موارد ذکر شده بالاتر بوده و دارای شکل پذیری قابل قبولی است. تغییرات سختی و نیز منحنی تنش کرنش این نانوکامپوزیت در شکل ٤ آمده است. اگر چه مقدار کرنش تا شکست این نانوکامپوزیت نسبت به نمونه های بدون Fulleren کمتر است، ولی مقدار کرنش یکنواخت این نانوکامپوزیت تقریباً ثابت مانده است.

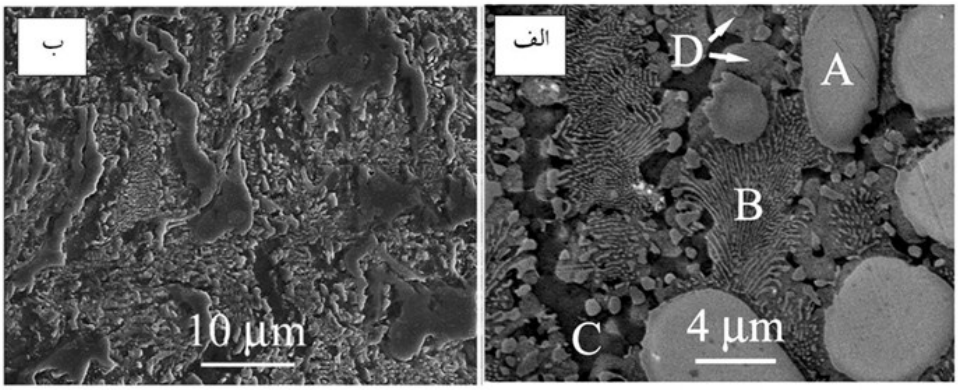
۲-۲- تغییر شکل شدید به منظور بهبود خواص نانوکامپوزیت های زمینه فلزی

اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید علاوه بر روشی برای تولید نانوکامپوزیت از مواد پودری شکل، می تواند به منظور تغییر در خواص نانوکامپوزیت ها و یا تولید نانوکامپوزیت از کامپوزیت نیز استفاده شود. همانطور که پیش تر به طور ضمنی نیز بیان شد، نانوکامپوزیت های تولید شده به این روش خواص متفاوتی نسبت به سایر روش ها دارند. بهبود و یا به طور کلی تغییر خواص نانوکامپوزیت های زمینه فلزی با اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید، دلایل گوناگونی دارد که می توان به صورت بسیار کلی به دو مورد عمده از آنها اشاره نمود.

۲-۲-۱-توزیع مناسب فاز تقویت کننده و بهبود خواص زمینه فلزی بوسیله ریزدانه کردن

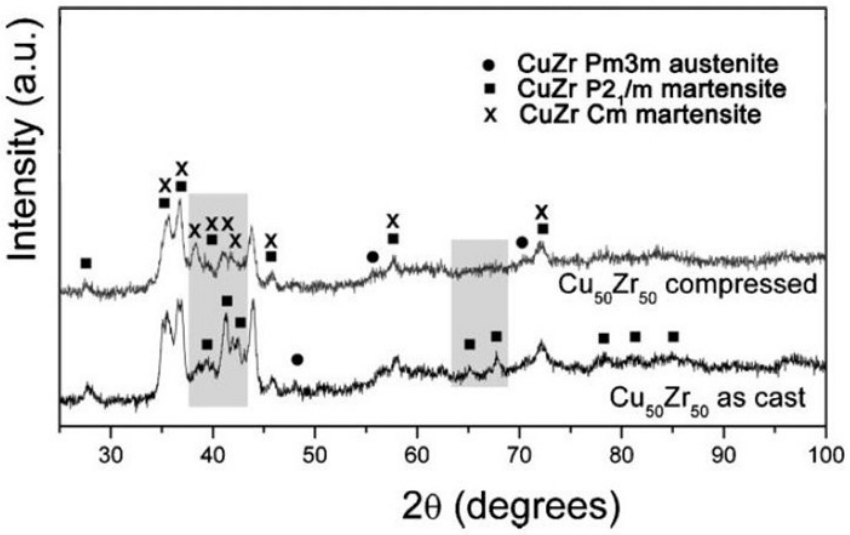
کامپوزیت زمینه فلزی$Cu/0.5\ wt.\%Al_2O_3$ که به وسیله فرآیند اکستروژن تولید شده است، توسط روش HPT تحت تغییر شکل شدید قرار گرفت.بررسی های انجام شده توسط TEM نشان دهنده یک ساختار با پراکندگی بالا Highly Dispersed و زمینه ای با اندازه دانه تقریبی ۸۰ nm است. نکته جالب توجه این است که وجود ذراتAl_2O_3 به ریزدانه تر شدن زمینه مسی کمک کرده است، چرا که HPT مس بدون ذراتAl_2O_3 در همان شرایط تغییر شکل، دارای اندازه دانه ای در حدود ۱۵۰nm است. نانوکامپوزیت $Cu/0.5\ wt.\%\ Al_2O_3$تولید شده به این روش ترکیبی از استحکام بالا در حدود ٦۸۰ MPa، میکروسختی بالا ۲۳۰۰ MPa، شکل پذیری بالا و هدایت الکتریکی بالا را از خود نشان داد که به نوبه خود تولیدی موفقیت آمیز از این نانوکامپوزیت به حساب می آید

ریزدانه تر شدن دانه‌های زمینه فلزی نانوکامپوزیت حین تغییر شکل پلاستیک شدید در اثر حضور فاز تقویت کننده، علاوه بر مرجع[۱۰]، در گزارش های دیگری نیز به چشم میخورد. استفاده از ذرات نانومتری حدود ۱۰ نانومتری سرامیکی در فرآیند ARB در بین لایه های ایجاد شده در هر مرحله، باعث ریزدانه تر شدن فلز زمینه نسبت به حالت بدون ذرات تقویت کننده در مقدار کرنش یکسان شده است [۱۱]. علاوه بر این، تولید نانوکامپوزیت به این روش، توزیع بسیار همگنی را از ذرات سرامیکی در فلز زمینه فراهم می آورد. شکل ۵ تغییرات اندازه دانه و خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت را با افزایش مقدار کرنش یا همان تعداد پاس های فرآیند نشان می دهد. این افزایش



شکل ٦- تصاویر SEMاز نانوکامپوزیت $Ti_{60}Cu_{14}Ni_{12}Sn_4Nb_{10}$الف قبل از HPT، موضع :Aدندریت ها و :Bفازهای یوتکتیکی، ب بعد از HPTهر دو تصویر مربوط به لبه نمونه قرصی شکل تغییر شکل شدید یافته است

http://edu.nano.ir



شکل ۷– الگوی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت مارتنزیتی$Cu_{50}Zn_{50}$قبل و بعد از تغییر شکل [۱۶]

ریزدانه شدن ذرات در نانوکامپوزیت نسبت به فلز زمینه بدون ذرات تقویت کننده، به علت ایجاد کرنش موضعی اضافی در اطراف نانوذرات سرامیکی و ایجاد استحکام بخشی بیشتر ذکر شده است.

همگن کردن ساختار و توزیع فاز تقویت کننده نیز از جمله اهدافی است که در برخی از پژوهش ها به چشم می خورد. در نانوکامپوزیت زمینه مسی به همراه فیلرهای الیاف آهن به ضخامت ۵۰ نانومتر از تغییر شکل پلاستیک شدید HPT به منظور همگن سازی ترکیبی بین زمینه مسی و الیاف آهن استفاده شده است [۱۲]. تغییر شکل پلاستیک شدید باعث افزایش انحلال اتم های آهن در زمینه مسی شده و یک محلول جامد فوق اشباع کاملاً همگن تا ۱۲٪ اتمی آهن را در این نانوکامپوزیت ایجاد نموده است. این انحلال سبب ایجاددانه های نانومتری با ابعاد ۱۰ تا ۵۰ نانومتر می شود. در پژوهش مشابهی با همین نوع نانوکامپوزیت و همین فرآیند، مناطقی از زمینه که دارای غلظت بیشتری از اتم های آهن است، اندازه دانه کوچکتری نسبت به مناطق با غلظت کمتر گزارش شده است۵۰ nm در مقابل ۱۵۰ نانومتر این پژوهش، این روش، نوعی آلیاژسازی مکانیکی Mechanical Alloying نیز نام برده شده است.

لازم به تذکر است که استفاده از روش تغییر شکل پلاستیک شدید در همگن کردن ساختار علاوه بر نانوکامپوزیت ها در کامپوزیت های زمینه فلزی نیز گزارش شده است که از آن جمله می‌توان به کامپوزیت با زمینه Al-6061 و با ۱۰درصد حجمی فاز تقویت کننده SiC با ابعاد تقریبی ۱ میکرون اشاره نمود[۱۴]. انجام فرآیند تغییر شکل شدید، خوشه های SiC را که در کامپوزیت تولید شده توسط فرآیند اکستروژن وجود داشته، خرد نموده و توزیع بسیار همگنی از آنها را رقم زده است. البته در پژوهش ذکر شده توضیحی در مورد خواص مکانیکی داده نشده است. در این کامپوزیت، بعد از اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید، اندازه دانه های فلز زمینه و نیز ابعاد ذرات تقویت کننده هیچ کدام در مقیاس نانومتری ظاهر نشده اند.

۲-۲-۲- دگرگونی فازی در فلز زمینه و ایجاد فازهای نانومتری

روش تغییر شکل شدید، به عنوان عاملی برای ایجاد فازهای نانومتری درجا In-situ در کامپوزیت های زمینه فلزی نیز مورد استفاده قرار گرفته است .اگر چه به طور کلی برای رسیدن به هدف ذکر شده، استفاده از این روش کمتر به چشم می خورد، ولی عمده گزارش های رسیده به جای استفاده از فاز تقویت کننده جداگانه و غیر مرتبط با ترکیب فلز زمینه، بیشتر معطوف به سیستم های آلیاژی است.

از آن جمله می توان به نانوکامپوزیت زمینه تیتانیومی $Ti_{60}Cu_{14}Ni_{12}Sn_4Nb_{10}$ اشاره کرد که فازهای یوتکتیکی و همچنین دندریت های ایجاد شده در حین انجماد آلیاژ را به

http://edu.nano.ir

وسیله تغییر شکل شدید پلاستیک شدید به روش HPT ، به ابعاد نانومتری و همچنین توزیع مناسبی رسانیده و خواص مکانیکی مطلوبی ایجاد شده است[۱۵]. پس از تغییر شکل پلاستیک شدید، دندریت ها کشیده و دچار تغییر شکل شده و فازهای یوتکتیکی نیز تغییر شکل می یابند که در شکل ٦ نشان داده شده است. در حین HPT ، به علت ظریف شدن ساختاریِ Structural Refinement تمامی فازهای تشکیل دهنده، دندریت ها و فازهای یوتکتیکی به طور مکانیکی سخت شده و استحکام کل نانوکامپوزیت را بالا می برد.

اندازه گیری استحکام فازها به وسیله روش نوین نانوسختی سنجی Nanoindentation انجام گرفته است. پس تفاوت اساسی این نانوکامپوزیت نسبت به انواع ذکر شده در بخش های قبل، افزایش استحکام خود فازهای تقویت کننده و نانومتری علاوه بر زمینه است که افزایش استحکام کل نانوکامپوزیت را به همراه دارد.

تغییر شکل شدید و یا غیر شدید همچنین می تواند باعث ایجاد دگرگونی فازی شود که البته گزارش های موجود در مورد استفاده از روش تغییر شکل در ایجاد دگرگونی فازی نانوکامپوزیت های زمینه فلزی بسیار محدود است. در نانوکامپوزیت مارتنزیتی $Cu_{50}Zn_{50}$، تغییر شکل فشاری باعث تغییر در نوع فازهای موجود می شود که ریزساختار و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت را نیز تحت تاثیر قرار می دهد[١٦]. شکل ۷ این الگوی پراش اشعه ایکس را قبل و بعد از تغییر شکل نشان می دهد. در این تصویر مشخص است که انجام تغییر شکل بر روی شدت پیک فازهای موجود اثر گذار بوده و تعدادی را نیز حذف نموده است.

استحکام و شکل پذیری ایجاد شده در این نانوکامپوزیت در حین تغییر شکل به علت تعداد زیاد مرزهای دوقلو Twin Boundaries و دگرگونی فازی القا شده توسط تغییر شکل Deformation-Induced Phase Transformation در درون فاز مارتنزیتی گزارش شده است. حال اینکه اثر تغییر شکل پلاستیک شدید بر روی دگرگونی این نانوکامپوزیت چگونه است، از موارد جالبی است که می تواند در ادامه این پژوهش انجام شود.

۳-جمع بندی

انجام تغییر شکل بر روی نانوکامپوزیت های زمینه فلزی، خواص آنها را تحت تاثیر قرار می دهد، حال در صورتی که تغییر شکل شدید روی آنها انجام گیرد، این تاثیر می تواند متفاوت باشد. استفاده از روش های تغییر شکل شدید بر روی نانوکامپوزیت های زمینه فلزی، می تواند اهداف مختلفی داشته باشد که عمده ترین آنها، تولید بوسیله پودر است که همزمان اثر تغییر شکل و نیز فشرده سازی اعمال می شود. این فرآیندها همچنین به بهبود توزیع ذرات تقویت کننده، ریزدانه کردن زمینه نانوکامپوزیت و نیز ایجاد دگرگونی فازی در سیستم های آلیاژی کمک می کند. به هر حال وسعت پژوهش های انجام شده در این حوزه در مقایسه با سایر موضوعات در زمینه نانوکامپوزیت بسیار کم است، و تحقیقات بسیار زیادی برای فهم بهتر خواص نانوکامپوزیت های زمینه فلزی و پلیمری تغییر شکل شدید یافته مورد نیاز است.

فهرست

منابع

1. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, Nanocomposite Science and Technology. WILEY-VCH Verlag, 2003.
2. S. Goussous, W. Xu, X. Wu, and K. Xia, “Al–C nanocomposites consolidated by back pressure equal channel angular pressing,” Composites Science and Technology, vol. 69, pp. 1997–2001, Sep. 2009.
3. A. Agarwal, S. R. Bakshi, and D. Lahiri, Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites. USA: CRC Press, 2011.
4. H. x Yu, “Processing Routes for Aluminum based Nano-Composites,” WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE, 2010.
5. P. Quang, Y. G. Jeong, S. C. Yoon, S. I. Hong, S. H. Hong, and H. S. Kim, “Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Nano-composites Via Equal Channel Angular Pressing,” Materials Science Forum, vol. 536, pp. 245–248, 2007.
6. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and a Agarwal, “Carbon nanotube reinforced metal matrix composites - a review,” International Materi-

http://edu.nano.ir

als Reviews, vol. 55, no. 1, pp. 41–64, Jan. 2010.
7. P. Quang, Y. Jeong, S. Yoon, S. Hong, and H. Kim, “Consolidation of 1vol.% carbon nanotube reinforced metal matrix nanocomposites via equal channel angular pressing,” Journal of Materials Processing Technology, vol. 187–188, pp. 318–320, Jun. 2007.
8. A. Bachmaier, A. Hohenwarter, and R. Pippan, “New procedure to generate stable nanocrystallites by severe plastic deformation,” Scripta Materialia, vol. 61, pp. 1016–1019, 2009.
9. T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato, and Z. Horita, “Microstructure and mechanical properties of aluminum – fullerene composite fabricated by high pressure torsion,” Acta Materialia, vol. 58, pp. 735–738, 2008.
10. R. K. Islamgaliev, W. Buchgraber, Y. R. Kolobov, and N. M. Amirkhanov, “Deformation behavior of Cu-based nanocomposite processed by severe plastic deformation,” Materials Science and Engineering A, vol. 321, pp. 872– 876, 2001.
11. C. W. Schmidt, C. Knieke, V. Maier, and W. Ho, “Accelerated grain refinement during accumulative roll bonding by nanoparticle reinforcement,” Scripta Materialia, vol. 64, pp. 245–248, 2011.
12. X. Quelennec, A. Menand, J. M. Le Breton, R. Pippan, and X. Sauvage, “Homogeneous Cu–Fe supersaturated solid solutions prepared by severe plastic deformation,” Philosophical Magazine, vol. 90, no. 9, pp. 1179–1195, Mar. 2010.
13. X. Sauvage, F. Wetscher, and P. Pareige, “Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu–Fe composite,” Acta Materialia, vol. 53, no. 7, pp. 2127–2135, Apr. 2005.
14. I. Sabirov, O. Kolednik, and R. Pippan, “Homogenization of metal matrix composites by high-pressure torsion,” Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 36, no. 10, pp. 2861–2870, 2005.
15. A. Concustell, J. Sort, S. Surinach, A. Gebert, J. Eckert, A. Zhilyaev, and M. Baró, “Severe plastic deformation of a Ti-based nanocomposite alloy studied by nanoindentation,” Intermetallics, vol. 15, pp. 1038–1045, 2007.
16. J. Fornell, M. D. Baró, S. Suriñach, A. Gebert, and J. Sort, “The Influence of Deformation-Induced Martensitic Transformations on the Mechanical Properties of Nanocomposite Cu-Zr-(Al) Systems,” Advanced Engineering Materials, no. 1, pp. 57–63, 2011.

قسمت سوم: تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری

بهبود خواص نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری که درصد بالایی از نانوکامپوزیت ها را شامل می شود، همواره یکی از اهداف اصلی پژوهشگران این حوزه می باشد. مشاهده خواص منحصر به فردفلزاتپساز تغییر شکل پلاستیک شدید، ایده استفاده از این روش را برای بهبود هرچه بیشتر خواص نانوکامپوزیت ها به خصوص نوع زمینه فلزی گسترش داده است. فعالیت های انجام گرفته بر روی تغییر شکل پلاستیک شدید نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری نیز نشان از تغییراتی در ماده از جمله انیزوتروپی و جهت گیری مولکولی، بهبود توزیع فاز تقویت کننده و نیز تغییر در میزان بلورینگی زمینه پلیمری دارد. تغییر شکل شدید هم به منظور بهبود خواص فیزیکی مانند چگالی و نفوذپذیری استفاده می شود و هم بهبود خواص مکانیکی همانند مدول الاستیک و تنش تسلیم را سبب می شود.

۱- مقدمه

۱-۱- تعریف نانوکامپوزیت

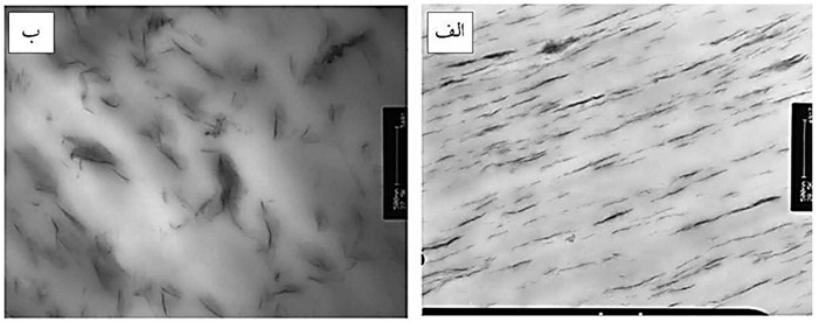
نانوکامپوزیت به مواد چندفازی گفته می شود که حداقل یکی از فازهای آن در یک بعد، ابعادی کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد.نانوکامپوزیت ها می تواند ساختارهای جامد با ابعاد نانومتری در نظر گرفته شوند که بین فازهای مختلف تشکیل دهنده ساختار، تکرار می شوند[۱]

۱-۲ -نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری

نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری، یک سیستم دوفازی شامل زمینه پلیمری و فازهای تقویت کننده که عمدتا سرامیکی مانند نانوکامپوزیت های تقویت شده با صفحات نانومتری خاک رس ، کربنی مانند نانوکامپوزیت های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی و بعضاً پلیمری مانند نانوکامپوزیت های تقویت شده با نانوذرات لاستیک است. این نوع نانوکامپوزیت ها، به دلیل سهولت تولید بیشتر نسبت به

* محمد علی مصطفایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه صنعتی شریف
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱– تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوکامپوزیت PP/Nanocaly الف قبل از تغییر شکل، ب بعد از تغییر شکل در نرخ کرنش $۳.۵ s^{-1}$ از [٤]

نانوکامپوزیت های زمینه فلزی و همچنین کاربردهای خاص، مورد توجه بیشتری نسبت به سایر نانوکامپوزیت ها قرار گرفته است.

۲– تغییر شکل کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری

در این بخش، ابتدا به طور کلی اشاره ای به تغییر شکل کامپوزیت ها و نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری خواهد شد، سپس تغییر شکل شدید در پلیمرها بررسی شده و سپس تغییر شکل شدید در نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری مورد مطالعه قرار می گیرد.

۲–۱–تغییر شکل کامپوزیت های زمینه پلیمری

به طور کلی، شاید این طور به ذهن بیاید که تغییر شکل، بیشتر مخصوص فلزات است، در حالی که تغییر شکل در پلیمر ها و به دنبال آن کامپوزیت های زمینه پلیمری نیز به چشم می خورد. همانند تغییر شکل در کامپوزیت های زمینه فلزی که بیشترین توجه و دقت های مهندسی به تغییر شکل در زمینه فلزی آن است، در کامپوزیت های زمینه پلیمری نیز توجه بیشتر به تغییرات زمینه پلیمری، می تواند به سادگی تغییر شکل در کامپوزیت های پلیمری را توجیه و تفسیر کند . لذا بررسی تاثیر تغییر شکل در پلیمرها نیز یکی از مباحث علمی جالب توجه است.

به طور مثال، در فرآیند نورد پلیمر پلی پروپیلن، برخی از تغییرات در پلیمر از جمله تغییر در ریزساختار، جهتگیریهای مولکولی و میزان بلورینگی crystallinity مشاهده شده است . همچنین، تغییر شکل باعث شده است که انیزوتروپی Anisotropy قویتری نسبت به حالت قبل از تغییر شکل، در ماده پلیمری ایجاد شود [۲]. بررسی فعالیتهای انجام گرفته نشان میدهد که تغییراتی مشابه موارد ذکر شده در ماده پلیمری، در کامپوزیتهای زمینه پلیمری نیز اتفاق می افتد و این تغییرات، جزء اهداف اصلی تغییر شکل می باشد.

تغییرشکل به خصوص تغییر شکل شدید بر روی کامپوزیتهای زمینه پلیمری با اهداف مختلفی از جمله ایجاد انیزوتروپی ناهمسانگردی و جهتگیری مولکولی از[۳، ٤] بهبود توزیع فاز تقویت کننده و نیز تغییر در میزان بلورینگی زمینه پلیمری[۵] انجام گرفته است که منجر به بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت زمینه پلیمری می شود.

۲–۲– تغییر شکل نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری

انجام تغییر شکل دومحوری Biaxial Deformation بر روی نانوکامپوزیت پلی پروپلین تقویت شده با خاک رس نانومتری Nanocaly تاثیر به سزائی بر تنش تسلیم، ازدیاد طول شکست و همچنین بر روی تورّق Exfoliation و جهتگیری صفحات خاک رس داشته است[٤]. شکل۱ جهت گیری صفحات خاک رس را قبل و بعد از این تغییر شکل نشان می دهد. پژوهشگران، علت افزایش تنش تسلیم را حاصل تورق لایه های خاک رس و در نتیجه افزایش درجه تورق در اثر تغییر شکل دو محوری دانسته اند. لازم به ذکر است که نرخ کرنش نیز در این فرآیند تأثیر گذار است. نمونه کشیده شده در نرخ کرنش بالاتر دارای مدول و تنش تسلیم بیشتری بوده است.

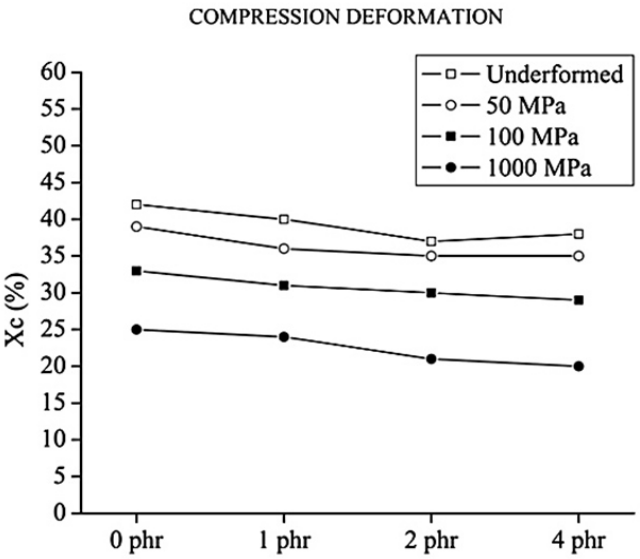
تغییر شکل همچنین بر روی میزان بلورینگی زمینه پلیمری نانوکامپوزیت تأثیرگذار است. شکل ۲ این تاثیر را برای نانوکامپوزیت i-PP/EPDM/organoclay که تحت فشار تک

http://edu.nano.ir

جدول ۱– جدول تاثیر تغییر شکل شدید برخواص مکانیکی و فیزیکی پلیمر Nylon-6از مرجع[۷]

شرایط ماده	مقدار کرنش اعمالی	چگالی (g/cm^3)	مدول الاستیک (MPa)	تنش تسلیم (MPa)	استحکام نهایی (MPa)	کرنش تسلیم (٪)	کرنش نهایی (٪)
ماده اولیه	۰	۱/۱۳۵	۹۰۰	۶۷	۶۹	۱۴/۶	۱۴۸
بعد از تغییر شکل شدید	۱/۲	۱/۱۴۱	۱۱۹۰	۱۲۹	۱۳۳	۹/۹	۱۲۸

محوری قرارگرفته است بر حسب تغییر غلظت خاک رس نشان می دهد.



شکل ۲– تغییرات درصد بلورینگی X_c بر حسب غلظت Nanocaly در فشارهای مختلف تک محوری [۵]

همانطور که مشاهده می شود، افزایش فشار تغییرشکل باعث کاهش درصد بلورینگی در زمینه پلیمری نانوکامپوزیت می شود[۵]

از دیگر مواردی که میتوان از تغییر شکل نانوکامپوزیت ها بهره جست، در مبحث سنسورها می باشد که سالهاست بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تغییر شکل نانوکامپوزیتهای زمینه پلیمری رسانای جریان الکتریکی، می تواند باعث تغییر در جریان الکتریکی عبوری از این نانوکامپوزیت شود. این ویژگی، استفاده از این نوع نانوکامپوزیتها را به عنوان سنسور تغییر شکل ممکن کرده است [۶]

۲-۳-تغییر شکل شدید در پلیمرها

آنچه بیشتر در مورد تغییر شکل پلاستیک شدید در مقالات و فعالیت های پژوهشی مختلف بیان می شود، این فرآیند را بیشتر متخصص مواد فلزی می دانند. ولی اخیراً و با توجه به نتایج جالب به دست آمده از تغییر شکل شدید بر روی فلزات، مواد پلیمری تحت تغییر شکل شدید نیز مورد توجه و بررسی های پژوهشی قرار گرفته است.

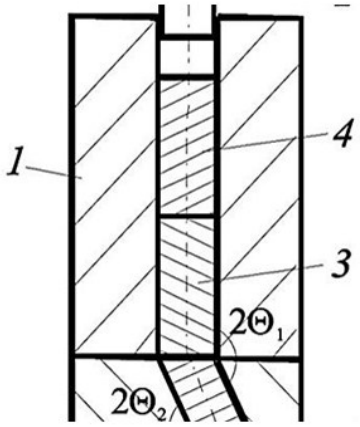
موفقیت های به دست آمده از فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید از جمله ECAP در بهبود خواص فلزات، منجر به بررسی امکان پذیر بودن این فرآیندها در بهبود خواص پلیمرها گردید. فرآیندهایی مانند ECAP یک تغییر شکل برشی یکنواخت را در حالت جامد بر روی ماده تحت فرآیند اعمال می‌کند و از آنجایی که ماده پلیمری در حالت جامد تحت چنین تغییر شکلی قرار می گیرد، میزان قابل توجهی جهت گیری مولکولی در اثر این درجه بالا از تغییر شکل پلاستیک به وسیله برش ساده ایجاد می شود که بسیار بیشتر از میزان قابل اعمال توسط اکستروژن مذاب است [۳]

جدول۱ تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر نایلون۶ را بعد از تغییر شکل شدید توسط فرآیند ECAP نشان می دهد.

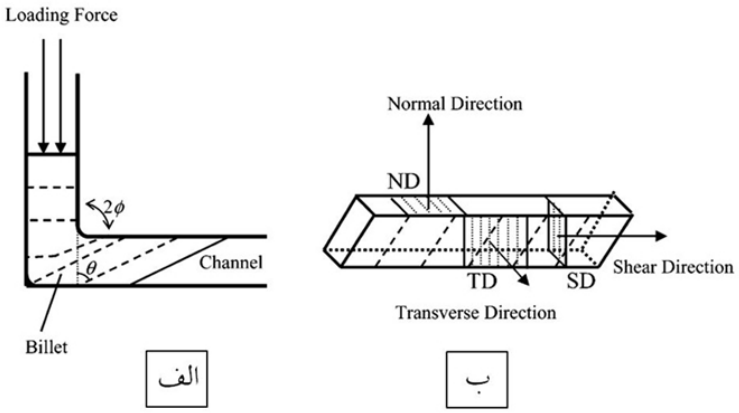
همانطور که مشاهده میشود، تغییرات قابل توجهی در مدول الاستیک و تنش تسلیم و استحکام نهایی پلیمر در اثر تغییر شکل شدید ایجاد شده است. افزایش چگالی نیز به علت فشار هیدرواستاتیک اعمالی در حین فرآیند است[۷]. باید توجه داشت که تغییر شکل پلاستیک شدید در پلیمرها در مقایسه با فلزات، نیاز به اعمال تنش بالایی ندارد، به همین خاطر روش های جدیدتری نیز برای اعمال بیشتر تغییر شکل پلاستیک در یک پاس مورد بررسی قرار گرفته

http://edu.nano.ir

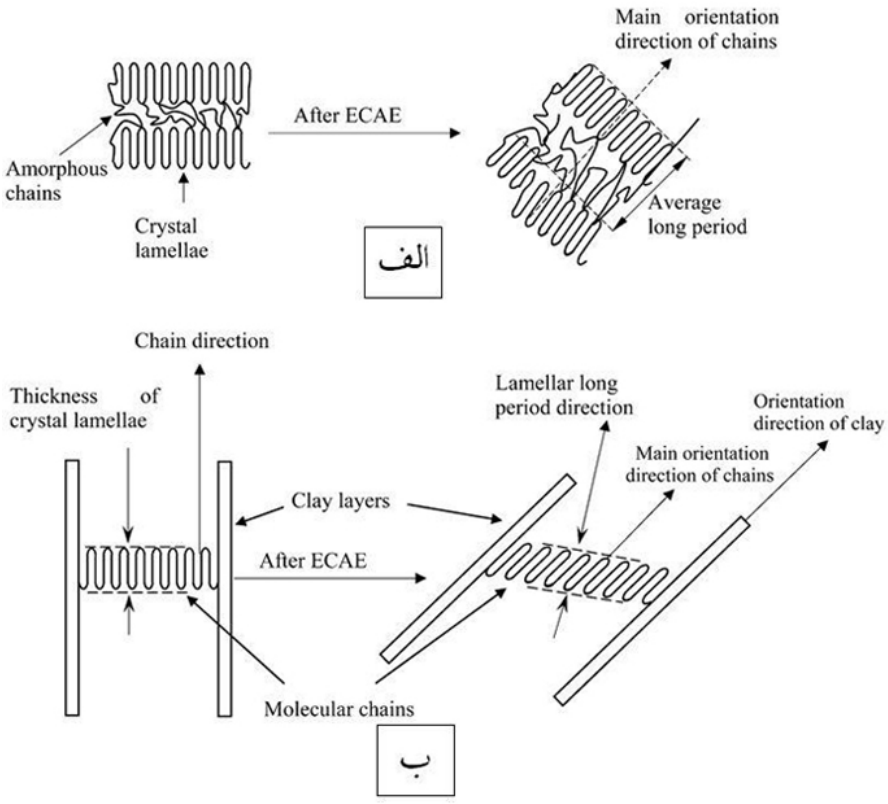
است، به خصوص اگر این روش ها، قابلیت پیوسته بودن فرآیند را فراهم کند که به روش صنعتی نزدیک تر است. به طور مثال می توان به روش ECMAE=Equal-channel multiple-angle extrusion اشاره نمود که تصویر شماتیک آن در شکل ۳ آمده است. این روش، مدول الاستیک و استحکام بالاتری نسبت به روش ECAP دارد، در حالی که همان داکتیلیتی را حفظ کرده است[۷], [۸].



شکل ۳– شمای کلی فرآیند ECMAE از مرجع[۷۸]



شکل٤ الف شکل شماتیک فرآیند ECAPو نحوه تغییرات صفحات ماده نسبت به جهت اعمال نیرو. ب مشخص کردن جهات روی ماده ECAPشده برای بررسی های بعدی[۳]



شکل۵– تصویر شماتیک مکانیزم لغزش و جهتگیری صفحات خاک رس در حین فرآیند .ECAPالف پلیمرNylon-6، ب نانوکامپوزیت Nylon-6/Nanoclayاز مرجع [۳]

http://edu.nano.ir

۲-٤- تغییر شکل شدید نانوکامپوزیت های زمینه پلیمری

پس از موفقیت های به دست آمده و نتایج جالب توجه تغییر شکل شدید پلیمرها، تحقیقات مختلف بر روی بررسی تغییر شکل شدید کامپوزیت های زمینه پلیمری به خصوص نانوکامپوزیت ها انجام گرفت. در پژوهشی که توسط یک تیم تحقیقاتی انجام شد[۳]، پلیمر Nylon-6و نانوکامپوزیت با زمینه همین پلیمر و تقویت شده با Nanocalyتوسط فرآیند ECAP تحت تغییر شکل قرار گرفت.شکل ٤ شمایی از این فرآیند و جهت گیری های صفحات را در اثر اعمال آن نشان می دهد.

برای داشتن بیشترین مقدار تنش برشی دائمی برای قالب ECAP با زاویه ۹۰ درجه، فرآیند در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. وجود صفحات Nanocaly در زمینه پلیمری Nylon-6 تغییرات جهتگیری آنها حین فرآیند ECAP باعث دستیابی به تنش برشی بیشتری در نانوکامپوزیت نسبت به ماده پلیمری بدون فیلر گردید. مکانیزم لغزش لایه های خاک رس نشان داد که نیروی برشی در حین فرآیند ECAP باعث لغزش و چرخش لایه های خاک رس در مناطق کریستالی می شود؛ این مسئله سبب ایجاد لغزش پیوسته و صاف شدن زنجیره های پلیمری می شود شکل ۵ که نسبت به حالت بدون خاک رس، جهت گیری بیشتری دارد.

نکته قابل توجه دیگر این است که ECAP این قابلیت را دارد که در قسمت خروجی دستگاه های اکستروژن رایج نصب شود و به عنوان یک فرآیند پیوسته به کار گرفته شود.

۳-جمع بندی

تغییر شکل شدید پلاستیک، به خاطر ماهیت فشاری بالا و نیز ایجاد برش های شدید در ساختار ماده، باعث تغییرات عمده ای در ریزساختار مواد و به دنبال آن خواص فیزیکی و مکانیکی مواد می کند .پلیمرها پلیمری هنگامی که تحت تغییر شکل شدید قرار می گیرند، در میزان بلورینگی و چگالی فاز پلیمری، دچار تغییرات عمده می شوند. در کامپوزیت ها و به خصوص نانوکامپوزیت ها نیز علاوه بر تغییرات ذکر شده در زمینه پلیمری، در جهتگیری و توزیع فاز زمینه نیز تغییرات قابل توجهی ایجاد می شود که منجر به تغییر و غالباً بهبود خواص مکانیکی نیز می شود. افزایش مدول الاستیک، استحکام تسلیم و استحکام نهایی از جمله مواردی است که در نانوکامپوزیت زمینه پلیمریِ تغییر شکل شدید یافته مشاهده شده است.

فهرست

منابع

1.P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, Nanocomposite Science and Technology. WILEY-VCH Verlag, 2003.

2. J. Qiu, T. Murata, X. Wu, M. Kudo, and E. Sakai, “Plastic deformation mechanism of crystalline polymer materials during the rolling process,” Journal of Materials Science, vol. 48, no. 5, pp. 1920–1931, Oct. 2012.

3. J. Ma, G. P. Simon, and G. H. Edward, “The Effect of Shear Deformation on Nylon-6 and Two Types of Nylon-6/Clay Nanocomposite,” Macromolecules, vol. 41, pp. 409–420, 2008.

4. R. Abu-zurayk, E. Harkin-jones, T. Mcnally, G. Menary, P. Martin, and C. Armstrong, “Biaxial deformation behavior and mechanical properties of a polypropylene / clay nanocomposite,” Composites Science and Technology, vol. 69, no. 10, pp. 1644 –1652, 2009.

5. A. Thompson, O. Bianchi, C. L. G. Amorim, C. Lemos, S. R. Teixeira, D. Samios, C. Giacomelli, J. S. Crespo, and G. Machado, “Uniaxial compression and stretching deformation of an i-PP / EPDM / organoclay nanocomposite,” Polymer, vol. 52, no. 4, pp. 1037–1044, 2011.

6. L. Flandin, Y. Brechet, and J. Cavaille, “Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors,” composite science and technology, vol. 61, pp. 895–901, 2001.

7. V. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, A. V. Voznyak, and Y. V. Voznyak, “Equal-channel multiangular extrusion of semicrystalline polymers,” Polymer Engineering & Science, vol. 50, no. 5, pp. 1000–1006, 2010.

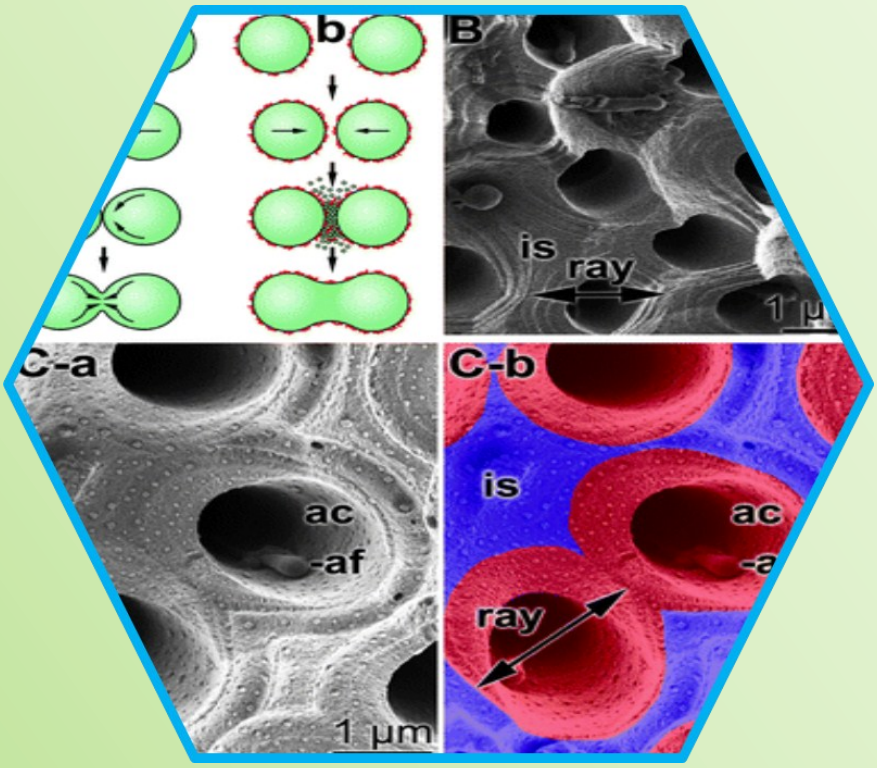
8. V. A. Beloshenko, A. V. Voznyak, Y. V. Voznyak, and G. V. Dudarenko, “Equal-channel multiple angular extrusion of polyethylene,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 127, no. 2, pp. 1377–1386, 2013.

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

روش های حرارتی

۸ روش های حرارتی

۱ قسمت اول: تفجوشی؛ تولید قطعه نانوساختار از ماده اولیه پودری ۴۱۳

۲ قسمت دوم: مکانیزم ها و مراحل تفجوشی ۴۱۸

۸

۱

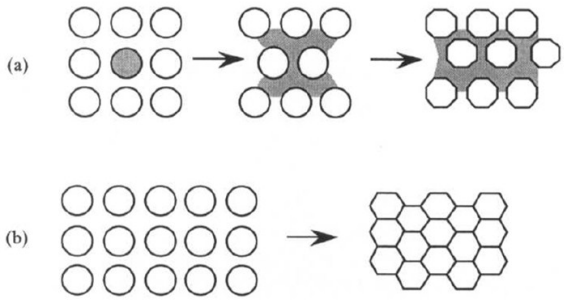
قسمت اول: تفجوشی؛ تولید قطعه نانوساختار از ماده اولیه پودری

در این مقاله به بررسی روش حرارتی تفجوشی به عنوان روشی جهت تولید مواد نانوساختار، از ماده اولیه پودری پرداخته خواهد شد. تف جوشی یا سینتر یکی از مهمترین روش‌های شکل‌دهی مواد فلزی و سرامیکی می‌باشد. در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند و در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می آید. در مبحث حاضر به بررسی انواع تفجوشی، فاکتورهای موثر بر فرآیند تفجوشی، نیروی محرکه تفجوشی و فرآیندهای چگالش در دمای بالا و با اعمال فشار پرداخته خواهد شد.

۱–مقدمه

تف‌جوشی یا سینتر یکی از روش‌های شکل‌دهی مواد فلزی و سرامیکی است. در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند .در دماهای بالای کوره، نفوذ اتمی تشدید شده و اتمهای ذرات مجاور در یکدیگر نفوذ کرده و ذرات را به هم می چسبانند. در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می‌آید. جهت ایجاد پیوند بین ذرات پودری و تهیه یک نمونه یکپارچه و رساندن دانسیته آنها به بالاترین میزان خود و بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی، انجام عملیات تفجوشی در دما و زمان بهینه از اهمیت فوق العاده ای برخوردارست. نیروی محرکه برای تفجوشی و نفوذ جهت پرکردن خلل و فرج موجود در ساختار، کاهش انرژی سطحی است.

ایجاد پیوند بین ذرات پودری، تغییر ابعاد قطعه در اثر انقباض های ناشی از کاهش اندازه و تعداد حفرات، آزاد شدن تنشهای داخلی، تغییر فاز مانند تفجوشی حالت مایع و همچنین انجام واکنشهای شیمیایی وقایعی است که در حین تفجوشی رخ خواهد داد. بطور کلی تفجوشی را می توان به دو صورت انجام داد:



شکل ۱ a -تفجوشی حالت مایع b تفجوشی حالت جامد[۱]

۲– فاکتورهای مؤثر در تفجوشی فاز جامد

عوامل مؤثر بر تفجوشی در فاز جامد عبارتند از:

۲–۱ – دما

عامل اصلی انجام فرآیند تفجوشی دماست، بالا رفتن دما موجب تسریع فرآیندهای نفوذی می گردد. اما از طرف دیگر هزینه تولید را نیز بالاتر خواهد برد. میزان فشردگی نمونه خام و همچنین مقدار و نحوه توزیع حفرات، در انتخاب بهترین دمای تفجوشی تأثیر بسزایی دارد.

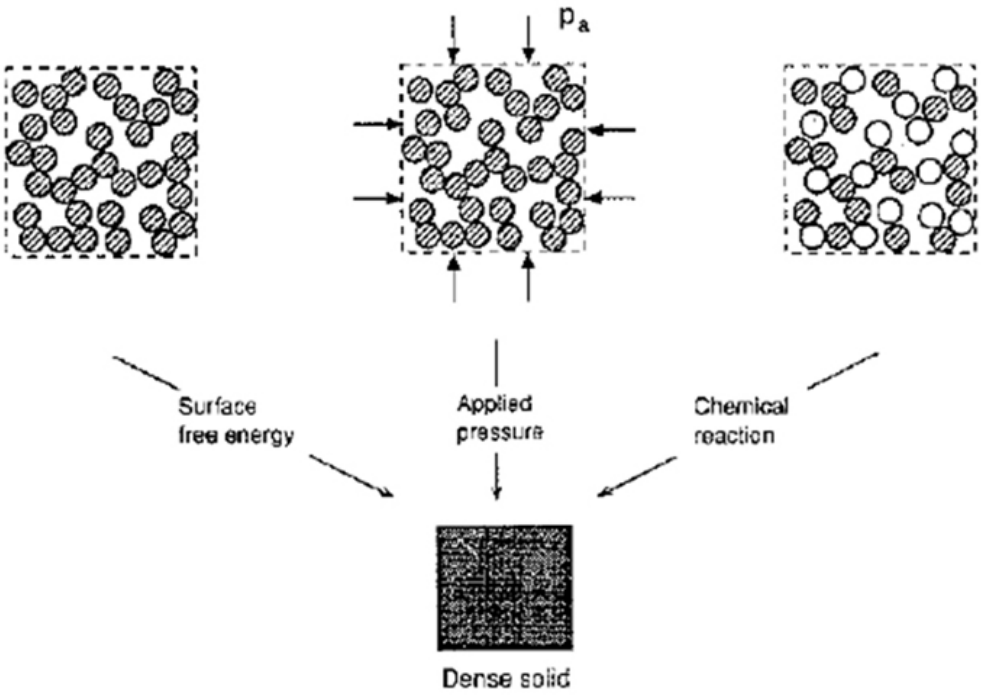
۲–۲– -زمان

زمان تفجوشی در ساختار نهایی تأثیر شدیدی دارد. کوتاه کردن زمان تفجوشی در یک حد بهینه علاوه بر پایین آوردن هزینه های تولید، همانطور که در قسمت قبل نیز توضیح داده شد، از رشد دانه جلوگیری می کند و مانع از جدا شدن حفرات از مرزدانه ها می شود

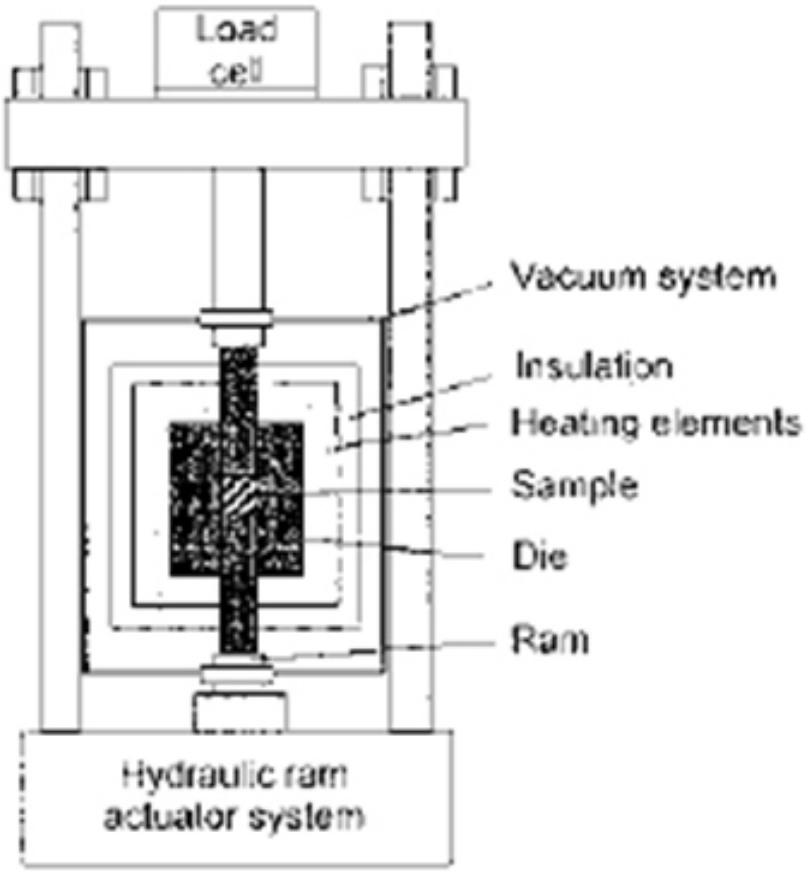
۲–۳– دانسیته خام

هرچه دانسیته خام قطعات اولیه بالاتر باشد، تفجوشی نیز در دما و زمان کمتری منجر به ایجاد قطعاتی با بهترین دانسیته نهایی می گردد. بطور کلی روش تولید در رسیدن به یک دانسیته خام بالا بسیار مؤثر است.

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۲– شماتیکی از نیروهای محرکه فرآیند تف جوشی [۳]



شکل ۳– شماتیکی از دستگاه پرس گرم[۳]

http://edu.nano.ir

۲-٤ -همگنی ساختار خام اولیه

هرچه حفرات موجود در سیستم و همچنین افزودنیهایی که به عنوان کمک سینتر به سیستم افزوده می شوند بصورت یکنواخت تر در ساختار پراکنده شوند، نتایج بهتری حاصل خواهد شد. حضور اگلومره ها می تواند یکنواختی سیستم را به شدت تحت تأثیر قرار داده و موجب بجا ماندن حفرات درشت در ساختار گردد.

۲-۵ -اتمسفر تفجوشی

اتمسفر تفجوشی را از دو جنبه فشار و ترکیب می توان مورد بررسی قرار داد. انتخاب مناسب اتمسفر کوره علاوه بر اینکه از انجام واکنشهای شیمیایی نامطلوب جلوگیری می کند و در بعضی موارد موجب خروج بعضی ناخالصیها از سیستم می شود، می تواند از لحاظ فشاری نیز فرآیند تبخیر و چگالش را درحین تفجوشی تحت تأثیرمثبت قرار داده و موجب بهبود خواص قطعه نهایی گردد. اما اتمسفرهای شامل گازهای غیر قابل حل نظیر نیتروژن یا هوا ، آرگون و یا هلیوم می تواند با ایجاد فشار داخلی در حفرات و بالا بردن فشار درونی، از نیروی محرکه انقباض آن کاسته موجب عدم توانایی در رسیدن به دانسیته های بالا شود[۲]

۲-٦-ناخالصی

درصد مناسب ناخالصی جهت جلوگیری از رشد دانه و همچنین جدایش حفرات از مرزدانه ها می تواند سودمند باشد. بسیاری از ناخالصی ها از درشت شدن حفرات نیز در مرحله آخر جلوگیری می نمایند.

۲-۷- نحوه انجام تفجوشی

از نظر اعمال یا عدم اعمال نیرو به یک قطعه جهت تولید قطعاتی با دانسیته بالا می توان روش های تفجوشی را به دو نوع تقسیم نمود

۲-۷-۱:تفجوشی بدون فشار

در این روش که بسیار ارزانقیمت نیز می باشد، هیچگونه فشار مکانیکی در حین تفجوشی به نمونه اعمال نمی شود. در این حالت نیروی محرکه جهت کاهش حفرات تنها همان کاهش انرژی سطحی است.

۲-تفجوشی تحت فشار

در این حالت در حین تفجوشی به نمونه فشاری اعمال می شود، تا فشار اعمالی نیز بعنوان نیرو محرکه، فرآیند چگالش را بهبود بخشد .

امروزه روشهای غیر مرسومی نظیرتفجوشی بکمک امواج مایکروویو تفجوشی به کمک جرقه پلاسمایی نیز وارد عرصه تفجوشی شده اند [۳]

۳- نیروی محرکه تف جوشی

همانند بسیاری از فرآیند های برگشت ناپذیر، تف جوشی نیز با کاهش انرژی آزاد سیستم همراه است. منابعی که باعث کاهش انرژی آزاد می شود را غالبا نیروی محرکه فرایند تف جوشی می نامند. سه نوع متفاوت از نیروهای محرکه موجودند که عبارتند از تقعر سطحی، فشار اعمالی و واکنش شیمیایی

۳-۱-تقعر سطحی

در غیاب نیروهای محرکه دیگر تقعر سطحی ذرات به عنوان نیروی محرکه تف جوشی شناخته می شود. برای درک بهتر مطلب یک مول از ماده که شامل ذرات کروی به شعاع a می باشد را در نظر می گیریم. تعداد ذرات عبارتند از:

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3}$$

در اینجا ρ دانسیته ذرات، Mوزن مولکولی وV_m حجم مولی می باشد. مساحت سطحی سیستمی از ذرات عبارتند از:

$$S_A = 4\pi a^2 N = \frac{3V_m}{a}$$

اگرγ_{sv} انرژی مخصوص سطحی ذرات بر واحد سطح باشد، بنابراین انرژی آزاد سطحی ذرات عبارتند از

$$E_S = \frac{3\gamma_{sv} V_m}{a}$$

در حقیقتE_sنشان دهنده میزان کاهش انرژی آزاد سطحی سیستم، هنگامی که یک جسم با دانسیته تئوری از یک مول از ذرات تشکیل می شود و نیروی محرکه ای برای تف جوشی خواهد بود. البته این محاسبات با عدم در نظر گرفتن انرژی

http://edu.nano.ir

مربوط به مرزدانه انجام شده است و در مواد چندبلور مرزدانه نیز باید در نظر گرفته شود.

۳-۲-فشار اعمالی

در غیاب واکنش های شیمیایی، فشار خارجی اعمالی عموما بزرگترین سهم را در نیروی محرکه تف جوشی، هنگامی که فشار به قسمت اعظمی از نمونه هنگامی که در دمای لازم برای تف جوشی است اعمال می شود، فراهم می کند. تقعر سطحی را نیز در این مورد می توان به عنوان نیروی محرکه حساب کرد ولی در بسیاری موارد مقدار آن بسیار کم است. برای یک مول از ذرات کار انجام شده روی سیستم با رابطه زیر تقریب زده می شود.

$$W = p_a V_m$$

در این رابطه Pa فشار اعمالی و V_m حجم مولی می باشد W . نیز به عنوان نیروی محرکه برای چگالش به دلیل اعمال نیروی خارجی مطرح می باشد.

۳-۳-واکنش شیمیایی

واکنش شیمیایی نیز می تواند به عنوان نیروی محرکه فرآیند تف جوشی به حساب آید اگر بتواند به چگالش پودر کمک کند. تغییرات انرژی آزاد هنگام انجام واکنش شیمیایی عبارتند از:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{eq}$$

در واکنش بالاR ثابت گازها ۸.۳۱٤ $JK^{-1}mol^{-1}$ و T دمای مطلق وK_{eq} ثابت تعادلی واکنش می باشد. این کاهش در انرزی آزاد به مراتب بزرگتراز حالت اعمال فشار می باشد. در عمل واکنش شیمیایی به ندرت در فرآیند چگالش پودر سرامیک های مدرن مورد استفاده قرار می گیرد و این به دلیل عدم کنترل ساختاری سرامیک ها، هنگامی که واکنش شیمیایی همراه تف جوشی اتفاق می افتد، می باشد .

در شکل ۲ شماتیکی از نیروهای محرکه فرآیند تف جوشی نشان داده شده است.

٤-چگالش در دمای بالا و با اعمال فشار

اگر چه در متراکم سازی پودرهای سرامیکی به روش های مختلف و سپس تف جوشی آنها بدون اعمال فشار حین حرارت دهی ازجمله متداولترین روشهای شکل دهی و چگالش سرامیک ها محسوب می شوند، اما در مواردی به منظور بهبود خصوصیات مکانیکی قطعات تولید شده و یا دستیابی به ریز ساختارهای خاص، مثلاً ساختارهای نانومتری، لازم است از اعمال فشار حین فرآیند تف جوشی به منظور تسهیل نمودن مکانیزم های چگالش و کاهش دما و یا زمان این فرآیند استفاده نمود. اعمال فشار حین عملیات حرارت دهی و تف جوشی قطعات متراکم شده از ذرات پودر به منظور تسهیل و کمک به مکانیزمهای چگالش و در نتیجه کاهش دمای تف جوشی و یا زمان آن برای رسیدن به ساختارهایی کاملاً چگال با اندازه دانه های کوچک صورت می پذیرد.

فرآیندهایی که در آنها تف جوشی قطعات درحضور فشار خارجی صورت می گیرد، عمدتاً به سه دسته مستقل تقسیم می شوند که عبارتند از فشردن گرم Hot Pressingیا HP ؛ فشردن هم جانبه در دمای بالا Hot Isostatic Pressing یا HIP؛ و فشردن خارج از قالب و در دمای بالا Sinter Forging یا SF در ادامه هر یک از روشهای مذکور مورد بررسی و ارزیابی قرار خواهند گرفت.

فشردن گرم Hot Pressing یا HP

در فرآیند فشردن گرم HP، فشار بصورت تک محوری بر مجموعه ذرات پودری که قبلاً به روشی شکل دهی شده اند یا در حال شکل دهی هستند، در درون قالب و حین عملیات حرارت دهی و تف جوشی اعمال می گردد. با انجام این عملیات دمای تف جوشی قطعات سرامیکی حداقل ۲۰۰-۱۰۰ درجه سانتی گراد کاهش یافته و دسترسی به دانسیته هایی کاملاً نزدیک به دانسیته تئوری در زمان کوتاه میسر می گردد. بدین ترتیب قطعاتی تولید می گردند که به مراتب دارای خصوصیات مکانیکی و فیزیکی

http://edu.nano.ir

گذردهی نور و هدایت الکتریکی برتری بوده و بخصوص برای قطعات سرامیکی درصد اطمینان به عملکرد قطعه و تواناییهای آن که در مورد سرامیکها بسیار حائز اهمیت می باشد شدیداً افزایش می یابد. در هر حال این فرآیند نیز مانند اکثر فرآیندهای صنعتی دارای معایبی نیز می باشد که از آن جمله می توان به هزینه بالای آن و محدودیت در اشکال قابل کاربرد در این فرآیند اشاره نمود .

دستگاهی که با استفاده از آن عملیات فشردن در دمای بالا انجام می پذیرد، بطور کلی شامل یک پرس اصلی و کوره ای می باشد که بازوهای پرس و قالب را احاطه کرده و بطور کامل عایق بندی و از محیط اطراف ایزوله شده است. شکل ۳ شماتیکی از دستگاه پرس گرم را نشان می‌دهد.

٤-٢- فشردن هم جانبه در دمای بالا Hot Isostatic Pressing یا HIP

در فرآیند فشردن هم جانبه در دمای بالا، نمونه خام که از قبل تحت عملیات فشرده سازی سرد، و یا حتی تحت عملیات تف جوشی اولیه بدون حضور فشار، قرار گرفته است را محکم درون یک ظرف شیشه‌ای یا فلزی و در حضور خلا قرار داده و سپس این ظرف را وارد محفظه فشار همه جانبه کرده تا تحت فشار برابر از هر سوی قرار گیرد. در حین اعمال فشار، نمونه نیز باید در دمای مناسب قرار گرفته تا همزمان با اعمال فشار نمونه تحت فرآیند تف‌جوشی نیز قرار گیرد.

٤-٣- فشردن خارج از قالب و در دمای بالا Sinter Forging

سینتر فورج یا فورج گرم (SF) مانند فرآیند فشردن گرم است با این تفاوت که نمونه خام درون هیچ قالبی قرار ندارد. مطابق انتظار باید نمونه قبلا تحت عملیات فشرده سازی سرد قرار گرفته باشد ویا حتی تحت تف‌جوشی اولیه قرار گرفته باشد و دارای استحکام خام مناسبی باشد تا در حین انجام فرایند، شکل خود راحفظ کند .در این روش کرنش های بزرگتری نسبت به پروسه فشردن گرم به نمونه وارد می شود و بنابراین جهت ایجاد ساختارهای جهت دار روش بسیار مناسبی می باشد.

٥- نتیجه‌گیری

تف‌جوشی یا سینتر یکی از مهمترین روش‌های شکل‌دهی مواد فلزی و سرامیکی می باشد و در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می گذارند و در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می‌آید.

بطور کلی تفجوشی را می توان به دو دسته تفجوشی در حالت جامد و تفجوشی در حضور فاز مایع تقسیم بندی کرد.

مهمترین پارامترهای موثر بر روی تفجوشی شامل دما، زمان، اتمسفر، حضور فشار و ... می‌باشند.

نیروی محرکه تف جوشی شامل تقعر سطحی، فشار اعمالی و واکنش شیمیایی می‌باشند.

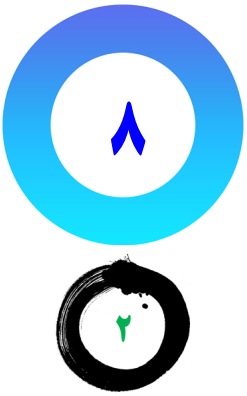
به منظور بهبود خصوصیات مکانیکی قطعات تولید شده و یا دستیابی به ریز ساختارهای خاص، مثلاً ساختارهای نانومتری، لازم است از اعمال فشار حین فرآیند تف جوشی به منظور تسهیل نمودن مکانیزم های چگالش و کاهش دما و یا زمان این فرآیند استفاده نمود. این فرآیندها شامل از فشردن گرم؛ فشردن هم جانبه در دمای بالا؛ و فشردن خارج از قالب و در دمای بالا است.

فهرست

منابع

Barsoum, M.W. (2003). Fundamentals of Ceramics, Department of Materials Engineering, Drexel University, USA.
2. Chiang, Y. M., Birnie, D. P., Kingery, W. D. (2007). Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering, New York: John Wiley & Sons, Inc.
3. Rahaman, N.M. (2008). Sintering of Ceramics, New York: Plenum Press.

http://edu.nano.ir



قسمت دوم: مکانیزم ها و مراحل تفجوشی

همانطور که در مقاله گذشته اشاره شد، تفجوشی به عنوان یک روش حرارتی فرایندی جهت تولید مواد نانوساختار، از ماده اولیه پودری می‌باشد. در این روش ابتدا ماده اولیه، که به صورت پودر است، را پرس کرده و در کوره می‌گذارند و در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می‌آید. در حین تولید قطعه چگال با قرار دادن نمونه خام در دمای بالا مکانیزم ها و مراحل مختلفی رخ می دهد که در مبحث حاضر به بررسی آن‌ها خواهیم پرداخت .

۱- مقدمه

همانطور که اشاره شد تف‌جوشی یا سینتر یکی از مهمترین روش‌های شکل‌دهی مواد فلزی و سرامیکی است که در آن ماده اولیه پودری، را پرس کرده و در کوره می‌گذارند .در دماهای بالای کوره، نفوذ اتمی تشدید شده و اتمهای ذرات مجاور در یکدیگر نفوذ کرده و ذرات را به هم می‌چسبانند. در نتیجه قطعه حجیم با استحکام مناسب از ذرات پودر بدست می‌آید. همچنین نیروی محرکه برای تفجوشی و نفوذ جهت پرکردن خلل وفرج موجود در ساختار، کاهش انرژی سطحی بیان گردید.

جهت تبدیل نمونه پودری به یک قطعه با استحکام مناسب و خواص مورد نظر، مکانیزم‌هایی در دمای بالای کوره اتفاق می‌افتد و این باعث بروز مراحلی در حین پروسه تف‌جوشی می‌شود که در این مقاله به آنها خواهیم پرداخت.

۲- مکانیزم‌های تف‌جوشی

فرایند تفجوشی مواد پلی کریستال توسط انتقال ماده از طریق مسیرهای مختلف انجام می‌شود که مکانیزم های تف‌جوشی را شامل می‌شود. مسیر انتقال ماده از نواحی با پتانسیل شیمیایی بالاتر به نواحی با پتانسیل شیمیایی خواهد بود. به طور کلی حداقل شش مکانیزم در تف‌جوشی مواد پلی کریستال وجود دارد که در شکل ۱ آورده شده است. این مکانیزم‌ها شامل نفوذ سطحی Surface Diffusion، نفوذ شبکه‌ایLattice Diffusion از مرز دانه و از سطح، انتقال گاز Vapor Transport، نفوذ مرزدانه‌ای Grain Boundary Diffusionو تغییر شکل پلاستیک Plastic Flowمی‌باشند. مکانیزم های تف جوشی باعث تشکیل اتصالات شیمیایی بین ذرات پودری شده و بنابراین استحکام نمونه خام، پودرهایی که تحت فشرده سازی سرد قرار گرفته است، در حین پروسه تف جوشی افزایش می‌یابد. با این وجود تنها تعدادی از این مکانیزم‌ها باعث انقباض یا چگالش ترکیب پودری می‌گردد. بنابراین می‌توان مکانیزم‌های تف‌جوشی را به دو دسته مکانیزم‌های چگالشی و مکانیزهای غیر چگالشی تقسیم‌بندی کرد. بر این اساس مکانیزم هایی مانند نفوذ سطحی، نفوذ شبکه‌ای از سطح و انتقال گاز که باعث اتصالات شیمیایی شده ولی نقشی در چگالش پودر ایفا نمی‌کنند در دسته مکانیزم های غیر چگالشی؛ و مکانیزم‌هایی مانند نفوذ مرزدانه ای، نفوذ شبکه ای از مرزدانه و تغییر شکل پلاستیک که هم باعث اتصالات شیمیایی شده و هم چگالش پودرها را باعث می‌شوند، در دسته مکانیزم‌های چگالشی قرار می‌گیرند

۳- مراحل تف‌جوشی

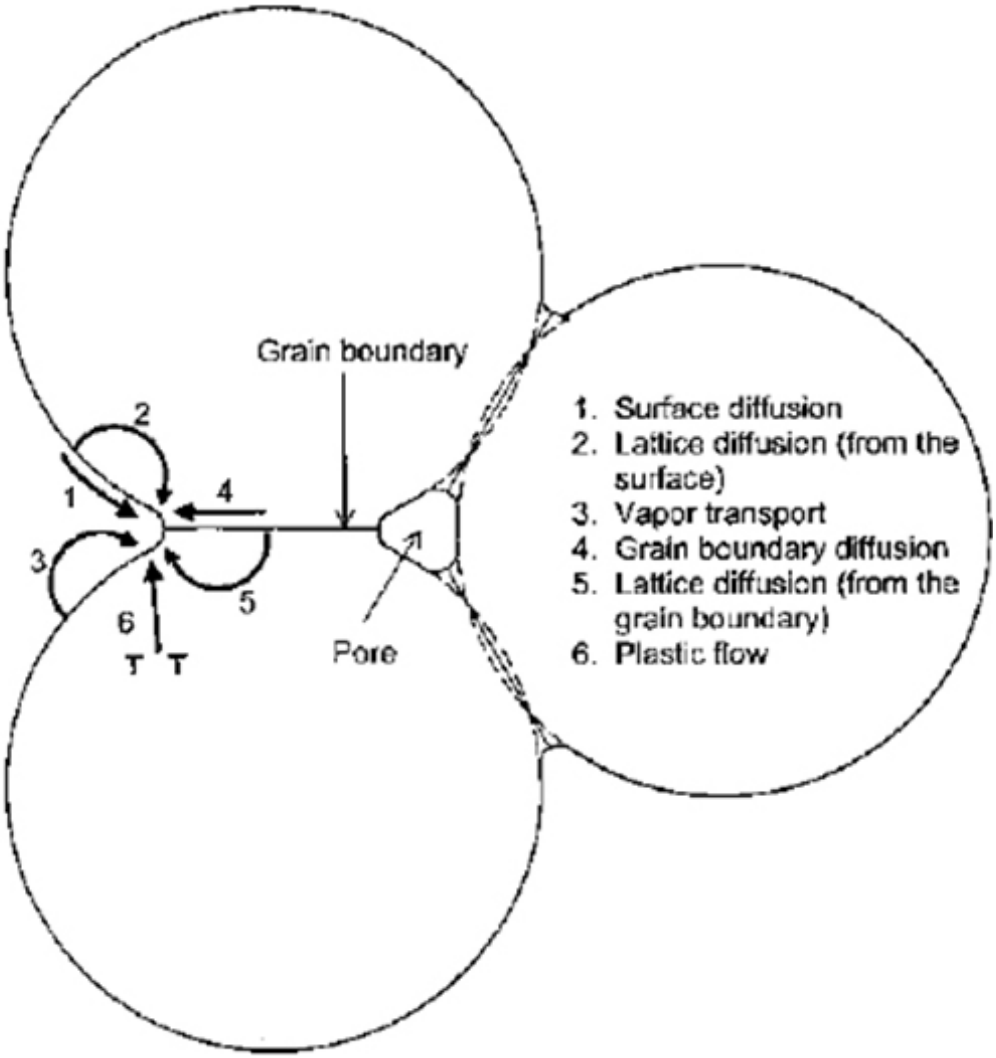
جهت تهیه یک قطعه چگال در حین فرایند تف جوشی در دمای بالا مراحلی رخ می‌دهد. مراحل تفجوشی را می توان بصورت خلاصه چنین بیان نمود:

۳-۱- ایجاد پیوند اولیه بین ذرات پودر Initial Bonding among Particles

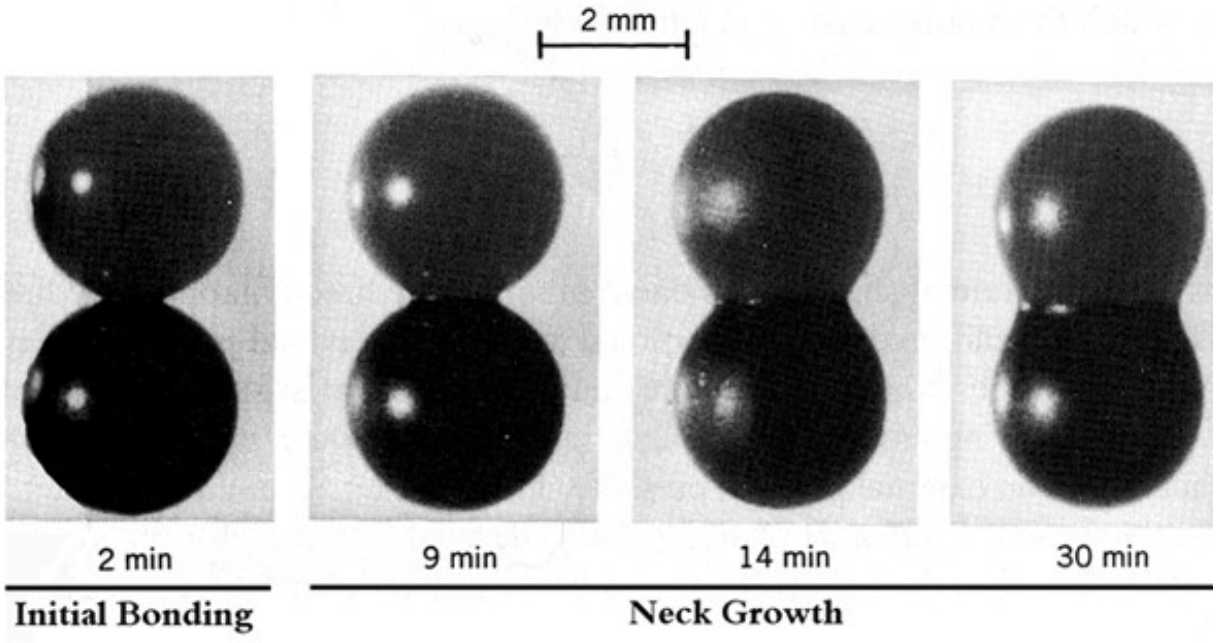
بیشترین تغییر در میزان استحکام، نه بیشترین استحکام، در این مرحله رخ می دهد، ولی انقباضی در ساختار اتفاق نمی

* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir



شکل۱– مکانیزم های فرآیند تف‌جوشی مواد پلی کریستال[۱]



شکل ۲– شبیه سازی مرحله اول و دوم تفجوشی به کمک دو گلوله شیشه ای در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد[۲]

http://edu.nano.ir

جدول۱ – مکانیزم های حاکم بر تفجوشی در مرحله رشد گلوگاه

Mechanism Number	Transport Path	Source of Matter	Sink of Matter
1	Surface diffusion	Surface	Neck
2	Lattice diffusion	Surface	Neck
3	Vapor transport	Surface	Neck
4	Boundary diffusion	Grain boundary	Neck
5	Lattice diffusion	Grain boundary	Neck
6	Lattice diffusion	Dislocations	Neck

افتد. قطعاتی که نیاز باشد دارای خلل وفرج بالا باشند فرایند تف جوشی آن ها در همین مرحله متوقف می شود. پیوند بین ذرات در این حالت در نقاطی که در تماس کامل با یکدیگر می باشند اتفاق می افتد[۲]

۳-۲- رشد گلوگاه Neck Growth

در این مرحله شعاع انحنای گلوگاه، اتصال شیمیایی بین ذرات که به صورت گلوگاه است، تشکیل شده بین ذرات شروع به افزایش می کند . شکل ۲ مراحل ۱ و ۲ تفجوشی را بصورت شماتیک نشان می دهد. در این شکل در مرحله ابتدا پیوند بین دو ذره ابتدا ایجاد می گردد، و در مرحله دوم این اتصال رشد می‌کند.

مکانیزمهای مختلفی درمورد انتقال ماده در این مرحله مورد توجه قرار گرفته است. این مکانیزم ها به صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است .

۳-۳- بسته شدن شبکه حفره ها Pore Channel Closure

بطور کلی حفرات درون ساختار را می توان به دو دسته تقسیم نمود:

حفرات مرتبط Interconnected Pores

در این حالت هنوز ارتباط بین حفرات باقیمانده در سیستم از بین نرفته است و این حفرات کماکان در ارتباط هستند.

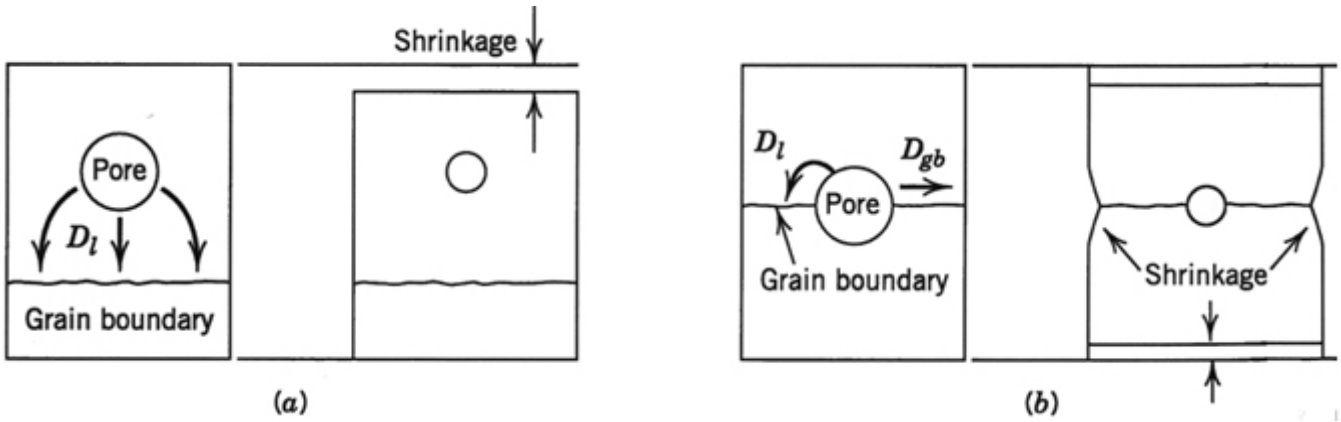
حفرات منفرد Isolated Pores

در این حالت حفرات بصورت نقاط مجزا در ساختار وجود دارد و ارتباط آن ها از بین رفته است.

در این مرحله در اثر انجام مکانیزم های نفوذی حفرات از حالت مرتبط به منفرد تبدیل می شوند.

۳-٤- مدور شدن حفرات Pore Rounding

همانطور که مشخص است حفرات با شکل های مختلف دارای انرژی های متفاوتی هستند که این موضوع به دلیل



شکل ۳– تأثیر جدا شدن یک حفره از مرزدانه و تفاوت مسیر نفوذی در انقباض آن (شکل a: حفره جدا از مرزدانه و نفوذ از درون دانه، شکل b: حفره متصل به مرزدانه و نفوذ از درون دانه و خود مرزدانه)[۲]

http://edu.nano.ir

سطح ویژه متفاوت آن ها می باشد. در این میان حفرات کروی به دلیل سطح حداقلی خود دارای کمترین انرژی می باشند. در این مرحله در اثر کاهش انرژی سطحی، شکل حفرات از حالت غیر منظم به حالت گرد تبدیل می شود.

۳-۵- چگالش یا انقباض حفره ای Densification or Pore Shrinkage

در این مرحله حفرات شروع به از بین رفتن می کنند. مسئله ای که در اینجا بسیار حایز اهمیت است، محل قرار گرفتن حفره جهت انجام فرآیند انقباض است. از سوی دیگر مرزدانه بعنوان یک مسیر مناسب جهت انجام فرآیند نفوذ مطرح می باشد و از بین رفتن حفرات در اثر فرآیند نفوذ وقتی بخوبی انجام می گیرد، که حفرات در مرزدانه حضور داشته باشند. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، وقتی حفره ای در مرزدانه قرار دارد، انتقال ماده جهت انقباض آن نه تنها از طریق مرزدانه بلکه از درون دانه نیز انجام می پذیرد. از طرف دیگر انقباض و انتقال ماده یک فرآیند هم جانبه خواهد بود. این در حالیست که در صورت حضور حفره در درون دانه، انقباض آن از هم طرف یکسان نخواهد بود. جدا شدن حفرات از مرزدانه در اثر تحرک بالای آن نه تنها موجب باقیماندن حفرات در ساختار می شود، بلکه موجب عدم رسیدن به دانسیته های بالا در پایان تفجوشی خواهد شد .

همانطور که می دانیم یکی از پدیده های مرسوم که هنگام بالا رفتن دما برای تمام مواد پلی کریستال رخ می دهد پدیده رشد دانه است. بزرگ شدن دانه ها خواص مکانیکی مواد را تضعیف می نماید. بنابراین در تمام فرآیندهای تولید جلوگیری از رشد دانه از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. بنابراین هر عاملی که بتواند تحرک مرز دانه یا Mobility آنرا کمتر نماید، می تواند با جلوگیری از رشد دانه در بهبود خواص مکانیکی سودمند باشد. وجود حفرات و همچنین ناخالصی ها با نیروی بازدارنده ای که به مرز وارد می نمایند تحرک آنرا تا حد زیادی کاهش می دهند[۲]

اگر میزان تحرک مرزدانه را با Mb نمایش دهیم و نیروی محرکه حرکت آنرا برابر F در نظر بگیریم آنگاه سرعت حرکت مرزدانه از رابطه زیر تبعیت می نماید.

$$V_b = M_b F$$

هنگامیکه تعداد N عدد حفره در واحد سطح مرزدانه به آن متصل باشند و نیرویی که به مرزدانه وارد می کنند برابر F_pباشد، آنگاه می توان در مورد سرعت حرکت مرزدانه چنین بیان نمود :

$$V_b = M_b(F - NF_p)$$

از آنجا که اتصال حفره و مرزدانه به معنی برابر بودن سرعت حرکت این دو است ، بنابراین داریم:

$$V_b = V_p = M_P F_P$$

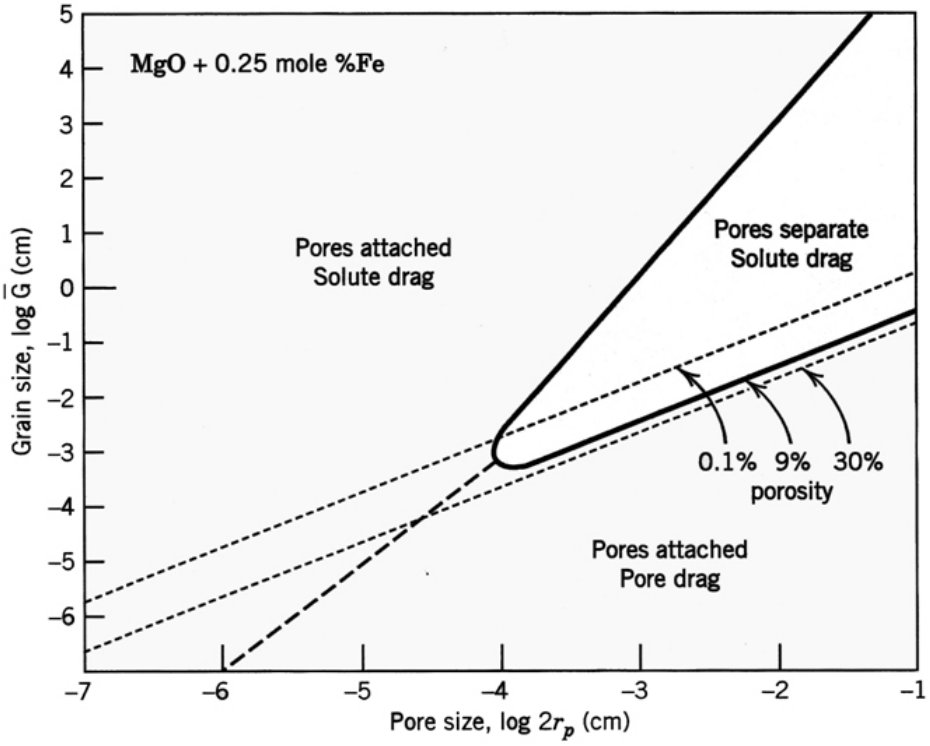
بر این اساس میزان تحرک مرزدانه بر اساس رابطه زیر کاهش می یابد:

$$M_{NET} = \frac{V_b}{F} = \frac{M_b M_P}{NM_b + M_p}$$

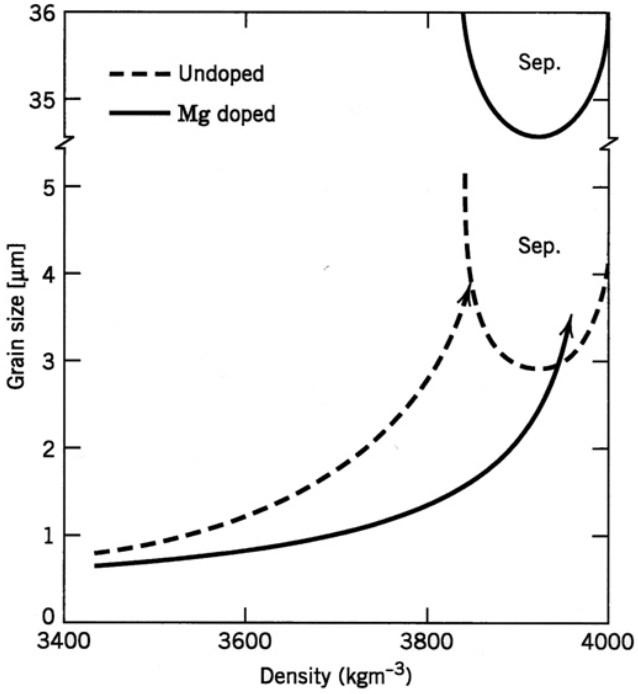
در مورد این رابطه می توان چنین اظهار نمود که اگر $NM_b >> M_p$باشد، آنگاه میزان تحرک مرزدانه از رابطه $M_{NET}=M_p/N$ تبعیت می نماید، که تابع تعداد حفرات متصل به مرز است. در حالت دیگر اگر $NM_b << M_p$نیروی اعمالی از سوی حفرات بر مرزدانه قابل صرفنظر بوده و $M_{NET}=M_b$خواهد بود. در این حالت حفرات، دیگر نقشی در تحرک مرزدانه ندارند. عامل تعیین کننده در این حالت نیروی بازدارنده ای است که از سوی اتمهای حل شده و ناخالصی ها به مرزدانه وارد می شود. حالت دیگری نیز وجود دارد که تحرک مرزدانه از حفره آنقدر بیشتر است، که مرزدانه براحتی از حفره جدا می شود و حفره بدرون دانه می رود. بر اساس مطالب گفته شده نقشه مربوط به اتصال یا عدم اتصال حفره به مرزدانه در شکل ٤ آمده است[۲]

این نقشه شدیداً تابعی از میزان حفرات و همچنین درصد ناخالصی موجود در سیستم می باشد. بر طبق این نقشه،

http://edu.nano.ir



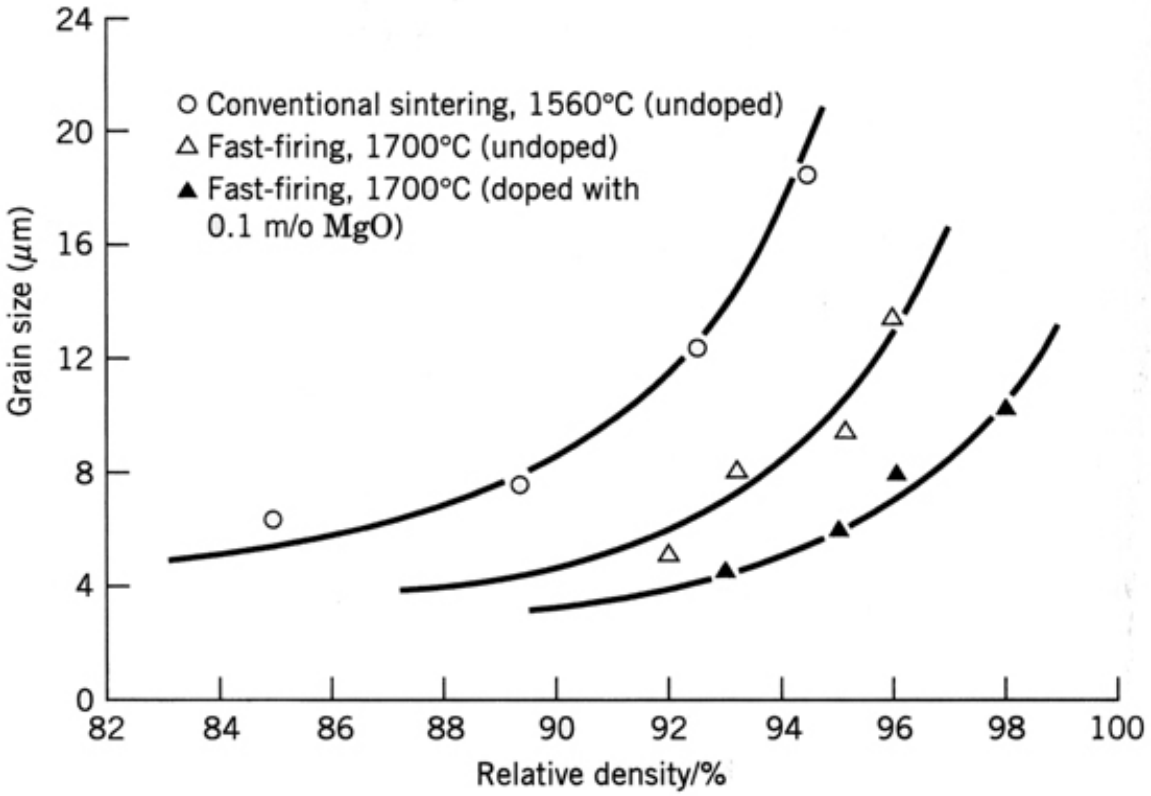
شکل ٤– نقشه حفره– مرزدانه جهت پیش بینی جدایش یا عدم جدایش حفره از مرزدانه[۲]



شکل۵ –جدا شدن حفرات از مرزدانه با زیاد شدن دانسیته و افزایش اندازه دانه ها در سیستم آلومینا با مقادیر اندکی منیزیم مسیر نشان داده شده مسیر انجام فرآیند تفجوشی است خطوط نقطه چین مربوط به عدم حضور ناخالصی در سیستم است[۲]

اساس جدایش حفرات از مرزدانه، اندازه دانه و اندازه حفره مرزدانه همان حفرات می باشد Pores attached, Pore می باشد. هنگامی که اندازه حفرات به نسبت اندازه دانه drag اما اگر حفرات به نسبت دانه کوچک باشند، آنگاه بزرگ باشد، حفرات بصورت متصل به مرز باقی می مانند و وجود یا عدم وجود این حفرات تأثیری در تحرک مرزدانه می توان اظهار نمود که عامل مؤثر در کند شدن حرکت ندارد و تنها ناخالصیهای موجود درسیستم حرکت مرز دانه

http://edu.nano.ir



شکل٦ – تأثیر افزایش سرعت گرم کردن در حین تفجوشی و رسیدن به دانسیته های بالا با دانه بندی ریز در سیستم آلومینا[۲]

را کند می کنند. در این حالت نیز حفرات بصورت متصل باقی خواهند ماندPores attached, Solute drag درحالت سوم اگر اندازه حفرات و دانه ها به یک نسبت بزرگ باشند، جدایش بین حفره و مرزدانه رخ خواهد داد، که مطلوب نیست. Pores Separate, Solute drag . اندازه حفرات و اندازه دانه نباید به این منطقه بحرانی برسد، در غیر اینصورت چگالش در حین تفجوشی بخوبی انجام نمی گیرد.

با افزایش دانسیته ماده در حین تفجوشی و افزایش اندازه دانه ها در سیستم امکان تحرک آنها افزایش یافته و امکان جدایش جدایش حفرات از دانه ها بیشتر می شود. نقشه شکل۵ رسیدن به مرز جدایش بین حفرات و مرزدانه را نشان می دهد. مسیر نشان داده شده در شکل مسیر افزایش اندازه دانه ها برحسب دانسیته می باشد[۲]

برای جلوگیری از عدم جدایش حفرات از مرزدانه دو راه وجود دارد[۲]

۱. در بسیاری از موارد برای کم کردن سرعت حرکت مرزدانه و جلوگیری از رشد دانه، ناخالصیهایی در حد ppm به سیستم افزوده می شود تا با کم کردن تحرک مرزدانه از جدایش حفرات از مرزدانه جلوگیری کنند. بعنوان مثال در مورد سیستم آلفا– آلومینا اضافه کردن مقادیر جزئی MgO، SiO_2، Y_2O_3و یا ZrO_2 می تواند علاوه بر ریز کردن دانه بندی نهایی در رسیدن به دانسیته های بالا نیز مؤثر باشد.

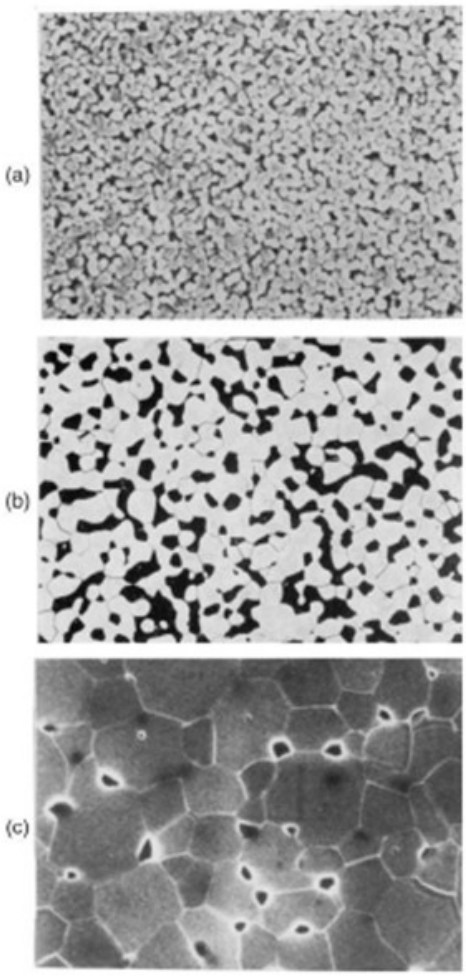
۲. با افزایش سرعت گرم کردن، پیش از افزایش نرخ رشد دانه، چگالش را در قطعات ایجاد نماییم. شکل ٦ این تأثیر را به خوبی نشان می دهد.

۳-٦- بزرگ شدن حفراتPore Coarsening

در این مرحله حفرات بزرگ به قیمت از بین رفتن حفرات کوچکتر بزرگتر شده و تعداد زیاد حفرات ریز و پراکنده به تعداد کم حفرات درشت بدل می شوند. این موضوع به دلیل تمایل ماده به کم کردن انرژی خود از طریق کاهش سطح حفرات باقی مانده می باشد.

شکل ۷ تصویر میکروسکوپی یک نمونه در مراحل اولیه، مراحل میانی و مراحل پایانی تفجوشی نشان می دهد.

http://edu.nano.ir



شکل ۷– تصویر میکروسکوپی یک نمونه در a مراحل اولیه،b مراحل میانی وc مراحل پایانی تف‌جوشی[۱]

همانطور که مشاهده می‌شود با پیشرفت فرایند تف‌جوشی، میزان تخلخل در ساختار کاهش یافته و اتصال شیمیایی بین ذرات ایجاد می‌گردد .

٤–نتیجه گیری

مکانیزم‌ها شامل نفوذ سطحی Surface Diffusion نفوذ شبکه‌ای Lattice Diffusion از مرز دانه و از سطح، انتقال گاز Vapor Transport، نفوذ مرزدانه ای Grain Boundary Diffusion و تغییر شکل پلاستیک Plastic Flow می‌باشند که برخی از آنها مکانیزم‌های چگالشی و برخی دیگر مکانیزم‌های غیر چگالشی می‌باشند.

مراحل تف جوشی شامل ایجاد پیوند اولیه بین ذرات پودر، رشد گلوگاه، بسته شدن شبکه حفره ها، مدور شدن حفرات، چگالش یا انقباض حفره ای و بزرگ شدن حفرات می‌باشد.

فهرست

منابع

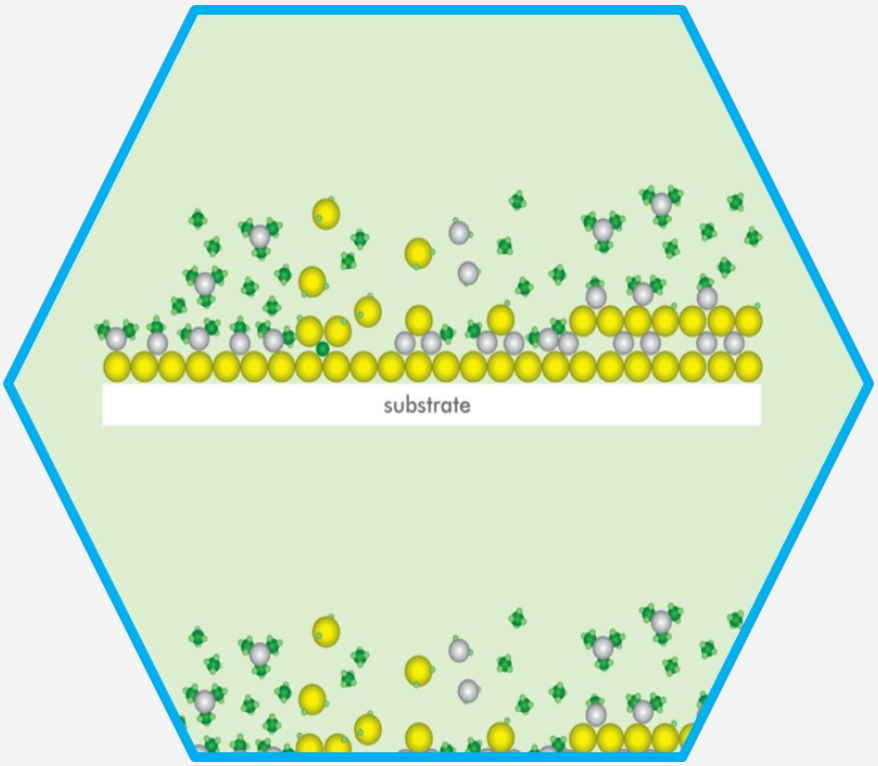
1. Rahaman, N.M. (2008). Sintering of Ceramics, New York: Plenum Press.
2. Chiang, Y. M., Birnie, D. P., Kingery, W. D. (2007). Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering, New York: John Wiley & Sons, Inc.

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۳

فصل سوم

روشهای سنتز نانوساختارها

لایه نشانی

۹ لایه نشانی

۱ قسمت اول: لایه نشانی تبخیری با باریکه الکترونی ۴۲۷

۲ قسمت دوم: لایه نشانی تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی ۴۳۱

۳ قسمت سوم: لایه نشانی به روش کندوپاش ۴۳۷

۹
۱۰

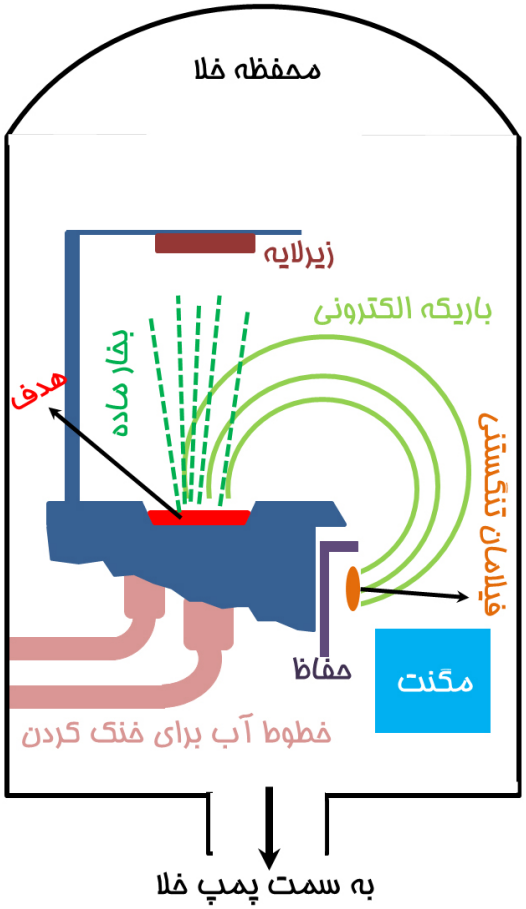
قسمت اول: لایه نشانی تبخیری با باریکه الکترونی

پوشش دهی یکی از مهمترین بخش های مهندسی سطح است که امروزه با پیشرفت صنعت لایه های نازک و پوشش دهی، این فناوری وارد بخش های گوناگون صنعت شده است که می توان به کاربرد آن در ادوات اپتیکی، میکروالکترونیک، معماری و ساختمان اشاره کرد. روش های مختلفی برای ساخت لایه های نازک به کار گرفته می شود. یکی از این روشها، لایه نشانی فیزیکی بخار Physical Vapor Deposition - PVD است که در خلا انجام می شود. یکی از روشهای لایه نشانی فیزیکی بخار، تبخیر به کمک باریکه الکترونی Electron Beam Evaporation است .

سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا شامل الف تبخیر ماده منبع؛ ب انتقال بخار از منبع به زیرلایه که می خواهیم آن را با ماده منبع پوشش دهیم و ج تشکیل لایه نازک روی زیر لایه با انباشت بخار منبع مورد نظر است که با کنترل مقدار ماده انباشت شده می توان ضخامت لایه را تنظیم کرد. در روش لایه نشانی تبخیر با استفاده از باریکه الکترونی، انرژی مورد نیاز برای تبخیر ماده منبع از انتقال انرژی الکترون ها به هدف یا ماده منبع تامین می شود.

۱–مقدمه

یکی از روش های لایه نشانی، تبخیر باریکه الکترونی Electron Beam Evaporation است که جز روش های لایه نشانی فیزیکی بخار Physical Vapor Deposition PVD محسوب می شود. از آن جایی که در فرایند لایه نشانی مبتنی بر تبخیر حرارتی گرمای بسیار بالایی برای انجام تبخیر نیاز است در صورت حضور گاز اکسیژن، چنانچه فلز تبخیر شده واکنش پذیر باشد اکسید فلزی تشکیل شود. از طرفی حضور مولکول های هوا در مسیری که ماده تبخیر شده از منبع به سمت زیرلایه حرکت می کند، نرخ لایه نشانی را کاهش می دهد و مانع از تشکیل لایه با چگالی بالا می شود. بنابراین بایستی لایه نشانی در محیط خلا که تعداد مولکول ها کاهش یافته اند و تعداد برخوردها کمتر است انجام شود .بنابراین؛ این روش معمولا در شرایط خلا بسیار بالا 10^{-9} تا 10^{-12} قابل انجام است. معمولا ابتدا از یک پمپ مکانیکی برای پیش پمپ و از پمپ توربو برای رسیدن به این مقادیر خلا استفاده می شود .



شکل ۱ طرح دستگاه لایه نشانی تبخیری به کمک باریکه الکترونی

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

در فرایند تبخیر حرارتی با استفاده از باریکه الکترونی، باریکه ای از الکترون های پرانرژی از فیلامان رشته داغ به سمت ماده منبع گسیل می شود و به این ترتیب انرژی مورد نیاز برای تبخیر ماده منبع تامین می گردد. این سیستم شامل یک آند و یک کاتد است آند به طور مثبت بایاس شده است و کاتد به زمین متصل است و یا نسبت به آند دارای بایاس منفی است. الکترون های گسیل شده از فیلامان معمولا فیلامان از جنس تنگستن است با اعمال ولتاژ بایاس ۱۰ تا ٤٠ کیلوولت DC به سمت ماده منبع هدایت می شوند. شکل۱ طرح واره ای از دستگاه لایه نشانیِ باریکه الکترونی را نشان می دهد.

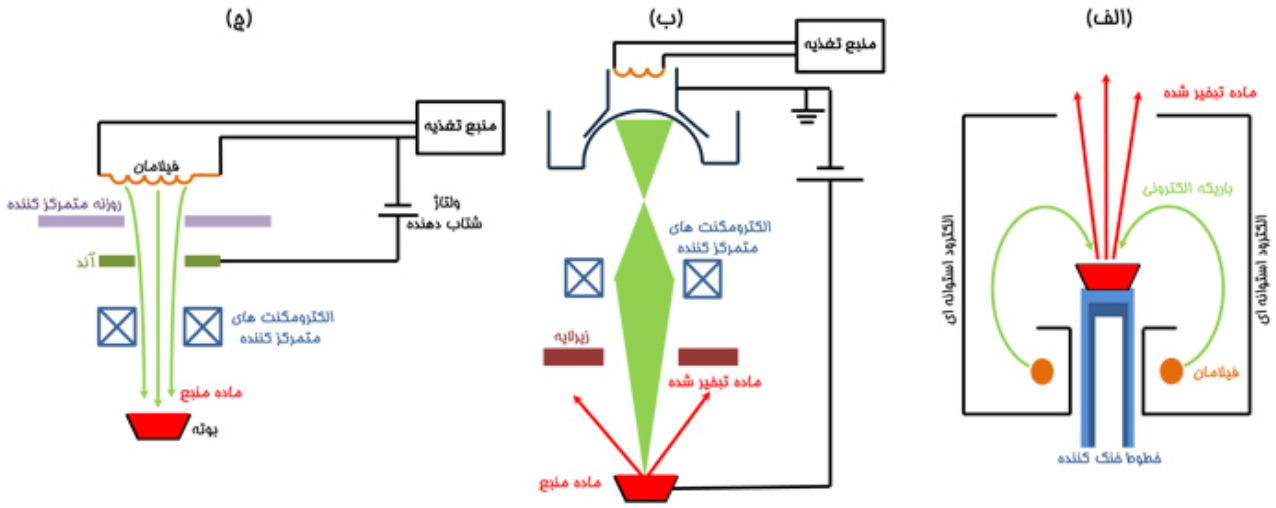
الکترون ها بعد از گسیل از فیلامان تنگستنی به صورت باریکه ای از الکترون ها به کمک میدان مغناطیسی به سمت هدف یا منبع ماده، هدایت می شوند تا انرژی مورد نیاز برای انتقال ماده منبع به فاز بخار تامین شود و در نهایت به دلیل اختلاف فشار، حرکت ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه انجام می شود و پوششی از ماده مورد نظر روی زیرلایه تشکیل می شود.

۲- پیکربندی های مختلف برای هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی

ماده تبخیر شده معمولا در یک خط راست که در راستای منبع تا زیرلایه است حرکت می کند. برای ایجاد لایه و پوشش هایی با ضخامت یکنواخت زیرلایه ها بر روی چرخاننده ای قرار داده می شوند. در داخل محفظه محافظ هایی قرار دارد که مانع از پخش ماده تبخیر شده در کل محفظه و آلوده کردن سایر بخش های دستگاه به جز زیرلایه ها می شوند.

همان طور که گفته شد یکی از روش هایی که برای گرم کردن ماده منبع مورد استفاده قرار می گیرد تا به فاز بخار تبدیل شود، گرمادهی با برخورد باریکه الکترونی به ماده منبع است. برای تولید باریکه الکترونی نیز از فیلامان استفاده می شود. از آن جایی که الکترون هایی که از محور اصلی خارج شده اند می توانند منجر به گرم شدن داخل محفظه شوند تعبیه یک روزنه برای متمرکزکردن حرارت می تواند مفید باشد. از این رو پیکربندی های مختلفی برای تبخیر کننده های باریکه الکترونی طراحی شده است .در شکل۲ الف، یک میدان الکتروستاتیک منفی به الکترود استوانه ای متمرکز کننده اعمال می شود. این میدان، الکترون هایی که از کاتد گرم شده گسیل می شوند را در یک مسیر بیضی به حرکت وا می دارد. خنک کردن بوته با استفاده از جریان آبی که در درون لوله های هم مرکز که به انتهای منبع متصل هستند، انجام می شود. ویژگی این پیکربندی در این است که ماده تبخیر شده می تواند بدون هیچ برخورد با روزنه متمرکز کننده و یا برخورد با فیلامان به سمت زیرلایه که در بالای منبع قرار داده شده است، هدایت شود. بنابراین از آن جایی که امکان تشکیل لایه ای از ماده منبع روی فیلامان و آلوده شدن آن وجود دارد، با این پیکربندی فیلامان از تشکیل پوششی از جنس ماده تبخیر شده، محفوظ می ماند. در بعضی از تبخیر کننده های الکترونی از سیم پیچ های الکترومغناطیسی برای هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی استفاده می شود که در این نوع پیکربندی کنترل و هدایت باریکه الکترونی بیشتر و بهتر انجام می شود شکل۲ب. در نتیجه یکنواختی پوشش نیز افزایش می یابد و الکترون هایی که از فیلامان گسیل می شوند به پشت کاتد برخورد می کنند و این سبب می شود که کاتد گرم شود و در نتیجه از آن الکترون گسیل می شود. معمولا کاتدها به شکل نیم دایره اند که این طراحی سبب میشود که یکنواختی در سه بعد فضایی بهبود یابد. اما روش دیگر برای تبدیل انرژی جنبشی به الکترونهای گسیل شده از فیلامان؛ استفاده از یک آند است که در واقع همان تفنگ الکترونی است. سیم پیچ های الکترومغناطیسی نیز برای خم و متمرکز کردن باریکه الکترونی به کار می روند. این کار با تغییر جریان در سیم پیچ های الکترومغناطیسی انجام می شود که منجر به حرکت الکترون ها با الگوی لیساژو

http://edu.nano.ir



شکل۲ -پیکربندی های مختلف برای انتقال باریکه الکترونی به سمت ماده منبع. الف تبخیر کننده باریکه الکترونی با الکترود استوانه ای متمرکز کننده که هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی با استفاده از میدان الکتروستاتیکی حاصل از اعمال ولتاژ به الکترود استوانه ای انجام می شود، ب تبخیرکننده باریکه الکترونی با شتاب دهنده الکترومغناطیسی به منظور هدایت و متمرکز کردن باریکه الکترونی بر روی منبع، ج تبخیر با استفاده از باریکه الکترونی خود شتاب دهنده.

منحنی های سینوسی دوبعدی می شود. شکل۲ ج، طرح واره این روش را نشان می دهد که با استفاده از چنین چیدمانی می توان مواد نارسانا مانند کلسیم فلوئورید ماده مناسب برای پوشش دهی لنز دوربین برای افزایش عملکرد نوری دوربین ها را نیز به روش تبخیر با باریکه الکترونی لایه نشانی کرد. در ضمن، در این پیکربندی ها دریچه ای shutter وجود دارد که بعد از اینکه دما به مقدار مورد نظر رسید و ماده منبع تبخیر شد با کنار کشیدن دریچه، لایه نشانی روی زیرلایه انجام می شود.

۳- فرایند تبخیر باریکه الکترونی

در اثر حرارتی که به ماده منبع منتقل می شود بخار بسیاری از ماده آزاد شود که به دلیل اختلاف فشار به سمت زیرلایه حرکت می کند. با رسیدن اتم ها و مولکول های موجود در فاز بخار به زیرلایه چگالش صورت می گیرد و با جذب گرما به وسیله زیرلایه، ماده منبع از حالت بخار به جامد، تغییر فاز می دهد .گرمای تولید شده می تواند به قدری زیاد باشد که منجر به ذوب شدن زیرلایه شود که با تنظیم فاصله میان منبع و زیرلایه می توان مانع از این اتفاق شد . در این روش نیز مانند سایر روش های تبخیر حرارتی انتخاب بوته های سرامیکی از اهمیت بالایی برخوردار است تا ماده منبع با بوته واکنش ندهد. بوته معمولا از جنس مس یا گرافیت است که هدایت حرارتی مناسبی دارند و به وسیله آب خنک می شود .ماده منبع، به دلیل رسیدن تعداد بسیاری از الکترون ها به آن، باردار شده و مانعِ رسیدن سایر الکترون ها به ماده منبع می شود .بنابراین، بایستی بوته به زمین متصل باشد تا الکترون های اضافی از بوته به زمین منتقل شوند. همچنین، باریکه الکترونی سطح ماده منبع را جاروب می کند تا به دلیل انرژی بالای الکترون ها، فقط یک نقطه از ماده منبع سوراخ نشود. از آنجایی که برای لایه نشانی، از تبخیر ماده به وسیله باریکه الکترونی استفاده می شود، این روش یک فرآیند گرمایی به شمار می آید و معمولا مناسب لایه نشانی اکسیدهای فلزی است که نقطه ذوب بالایی دارند. با این روش می توان فلزاتی مانند آلومینیوم، پالادیوم، تیتانیم، طلا، ژرمانیوم، نیکل، کرم و پلاتین را نیز لایه نشانی کرد که برای لایه نشانی هر یک از این مواد بایستی از بوته مناسب استفاده شود. بعضی از ترکیباتِ کاربید مانند تیتانیم کاربید و زیرکونیوم کاربید را بدون این که در فاز بخار تجزیه شوند، می توان با روش تبخیر باریکه الکترونی لایه نشانی کرد. بعضی از مواد مانند آلومینا Al_2O_3 تحت تاثیر باریکه الکترونی به آلومینیوم،

http://edu.nano.ir

AlO_3و Al_2O تجزیه می شود و استوکیومتری ماده موجود در منبع و لایه متفاوت می شود. یکی از روش ها برای تولید اکسیدهای فلزی با استفاده از تبخیر باریکه الکترونی تبخیر واکنشی است. در این روش، فلز در داخل بوته تبخیر می شود و اکسیژن به داخل محفظه وارد می شود و بخار فلز در مجاورت زیرلایه با اکسیژن واکنش می دهد و اکسید فلزی روی سطح تشکیل می شود. این کار برای لایه های کاربید فلزی با استفاده از استیلن قابل انجام است. همچنین برای تشکیل لایه های کاربید فلزی می توان از دو بوته مجزا که یکی حاوی فلز و دیگری حاوی کربن است، استفاده کرد. در آن با رسیدن بخار این دو منبع به زیرلایه به طور شیمیایی و تحت شرایط ترمودینامیک مناسب با یکدیگر ترکیب می شوند و کاربید فلزی تشکیل می شود.

همان طور که گفته شد در روش تبخیر حرارتی با استفاده از باریکه الکترونی، ابتدا باریکه الکترونی به وسیله فیلامان تولید و بر اساس پدیده ترمویونیک پدیده گسیل الکترون از فلز ملتهب را پدیده ترمویونیک میگویند گسیل می شود. سایر روش هایی که برای تولید الکترون در روش تبخیر حرارتی با استفاده از باریکه الکترونی، به کار گرفته می شوند، گسیل الکترون میدانیField Electron Emissionو قوس آندیAnodic Arc است. بعد از آن باریکه الکترونی شتاب داده و با استفاده از لنزهای استوانه ای متمرکز می شود. همچنین پرتاب و هدایت باریکه الکترونی به سمت منبع با استفاده از تفنگ الکترونی که مجموعه ای از لنزهای مغناطیسی است، نیز ممکن است. خم کردن باریکه الکترونی نیز با استفاده از میدان مغناطیسی انجام می شود.

٤- فرایند هسته زایی و رشد لایه

تشکیل لایه روی زیرلایه شامل فرایند هسته زایی و فرایند رشد است. در فرایند هسته سازی، اتم ها یا مولکول هایی که به سطح زیرلایه رسیده اند، انرژی گرمایی خود را با انتقال به سطح از دست می دهند و سپس با توجه به مقدار انرژی گرمایی که اتم ها دارند روی سطح زیرلایه حرکت می کنند تا انرژی گرمایی به طور کامل از بین برود. با از دست دادن تمامی انرژی، این اتم ها یا مولکول های به زیرلایه می چسبند و هسته ها روی زیرلایه شکل می گیرند. با ادامه فرایند هسته زایی، هسته ها به یکدیگر متصل می شوند و لایه هایی تشکیل می شود که سطح زیرلایه را می پوشاند.

با کنترل پارامترهایی مانند انرژی جنبشیِ اتم های فرودی، دمای زیرلایه، نرخ لایه نشانی، چگونگی پخش گاز حین انتقال ماده تبخیر شده از منبع به زیرلایه، میتوان چسبندگی، بازتاب نوری، مقاومت الکتریکی، ویژگی های مغناطیسی، چگالی و قدرت مکانیکی لایه ها را معین کرد.

٥- مزایا و معایب

با استفاد از این روش می توان لایه ها را با نرخ های متفاوت پوشش دهی از ۱ نانومتر در هر دقیقه تا چندین میکرومتر در هر دقیقه انجام داد. کنترل ساختار و مورفولوژی ریخت پوشش ها در مقایسه با سایر روش های لایه نشانی بیشتر است. این روش لایه نشانی در صنایع مختلف صنعتی مانند پوشش های نوری و الکترونیکی و پوشش های حرارتی و مکانیکی در هوا و فضا کاربرد گسترده دارد.

از آنجایی که این روش لایه نشانی در فشارهای تقریبا کمتر از $۱۰^{-٤}$ تور انجام می شود لایه نشانی بخش های داخلی زیرلایه هایی که هندسه پیچیده ای دارند دشوار است. یکی دیگر از معایب این روشِ لایه نشانی این است که با توجه به این که فیلامان ها عمر مشخصی دارند به مرور زمان با تخریب فیلامان، نرخ تبخیر، یکنواخت نخواهد بود و بایستی فیلامان تعویض شود.

فهرست

منابع

1. Milton Ohering, “Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure”, 2nd Edition, New York, Academic Press (2002).

۹
۲

قسمت دوم: لایه نشانی تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی

امروزه فناوری لایه نازک پیشرفت های چشمگیری داشته است و در بخش های مختلف صنعت استفاده می شود. می توان با استفاده از شیشه های با پوشش هایی که انتقال حرارت را در ساختمان ها کاهش می دهند، در مصرف انرژی و هزینه ها صرفه جویی کرد. همچنین می توان به روکش های لایه نازک با ویژگی های نوری مانند آنچه در لنزهای دوربین و عینک ها استفاده می شود، اشاره کرد. روش های مختلفی برای ساخت لایه های نازک به کار گرفته می شود که تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی Evaporative Deposition یکی از آن هاست و این روش جزء روش های لایه نشانی فیزیکی بخار Physical Vapor Deposition - PVD محسوب می شود.

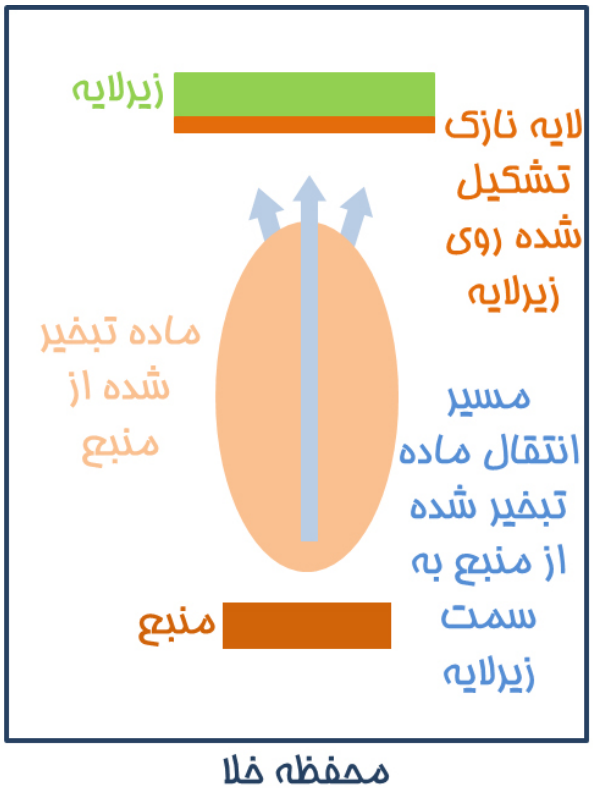
لایه نشانی فیزیکی بخار نیز به نوبه خود جزء روش های لایه نشانی در خلا به شمار می آید.

سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا وجود دارد: الف تبخیر ماده منبع؛ ب انتقال بخار از منبع به ماده ای زیرلایه که می خواهیم لایه نشانی روی آن انجام شود و ج تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع مورد نظر. با کنترل مقدار ماده انباشت شده می توان ضخامت لایه را تنظیم کرد.

۱- مقدمه

برای ایجاد پوشش هایی با کیفیت بالا از روش های لایه نشانی در خلا می توان استفاده کرد. از جمله این روش ها؛ روش های لایه نشانی فیزیکی بخار Physical Vapor Deposition =PVD است که تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی Evaporative Deposition یکی از انواع روشهای PVD محسوب می شود .

لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی فرآیندی است که در محیط خلاء و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای تبخیر ماده منبع صورت می گیرد و هدایت و انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه بر اساس اختلاف فشار میان محلی که ماده منبع و زیرلایه قرار دارد، اتفاق می افتد. این روش لایه نشانی یکی از رایج ترین انواع لایه نشانی ها در ساخت لایه های نازک به شمار می رود .پارامترهایی که در این نوع لایه نشانی بایستی کنترل شوند، فشار محفظه و دمای بوته ای است که ماده منبع در آن قرار می گیرد. در این روش، ماده



شکل ۱ -طرح واره سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی بخارPVD تبخیر از منبع؛ انتقال ماده تبخیر شده از بوته به سمت به زیرلایه به دلیل اختلاف فشار ایجاد شده؛ و انباشت ماده تبخیر شده روی زیرلایه و تشکیل لایه نازک.

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

منبع که به عنوان پوشش استفاده می شود مانند یک قطعه فلز در یک ظرف بوته که با نام قایقک یا فیلامان نیز شناخته می شود و از جنس فلزات مقاوم است، قرار می گیرد. با عبور جریان برق از قایقک یا بوته و داغ شدن ماده مورد نظر به عنوان ماده منبع و تبخیر آن در محیط خلاء، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیرلایه وجود دارد، یک لایه بسیار نازک بر روی زیرلایه قرار می گیرد. این روش پیشتر در اوایل قرن بیستم به منظور ساخت آینه های فلزی از آلومینیوم یا نقره یا قطعات ماشین آلات مورد استفاده قرار می گرفت.

همان طور که در شکل۱ نمایش داده شده است سه مرحله اصلی در هر فرایند لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا شامل الف تبخیر ماده منبع، ب انتقال بخار از منبع به زیرلایه و ج تشکیل لایه نازک روی زیرلایه است.

فرایندهای لایه نشانی باید تحت شرایط خلا انجام شوند زیرا برای تبخیر حرارتی دمای بسیار بالایی نیاز است و هر فلز واکنش پذیری، در دمای بالا در مجاورت اکسیژن، اکسید می شود. از طرف دیگر حضور و برخورد مولکول های سایر گازها در مسیر انتقال ماده تبخیر شده از منبع به زیرلایه موجب می شود که نرخ لایه نشانی کاهش یابد و مانع از تشکیل لایه های با چگالی بیشتر شود. درحالیکه در شرایط خلا تعداد مولکول ها کاهش می یابند و میزان برخورد مولکول های ماده منبع با مولکول های موجود در محفظه، کاهش می یابد.

۲-طرز کار لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی

در این روش لایه نشانی، ماده منبع حرارت داده می شود تا ماده به صورت بخار از سطح ماده منبع آزاد شود و به-دلیل اختلاف فشار محیط اطراف زیرلایه با محیط اطراف منبع، ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه حرکت می کند. هنگامی که اتم ها، مولکول ها و خوشه هایی از مولکول ها که در فاز بخار هستند به زیرلایه می رسند، چگالیده می شوند و از حالت بخار به حالت جامد تغییر فاز می دهند .گرمای چگالش به وسیله زیرلایه جذب می شود. از دیدگاه میکروسکوپی گرمایی که از این فرایند به دست می آید می تواند بسیار زیاد باشد، به طوری که اگر زیرلایه پلاستیکی باشد یا دمای ذوب آن پایین باشد، هنگام پوشش دهی و در حین لایه نشانی می تواند ذوب شود. با انجام آزمایش های مختلف و تنظیم فاصله مناسب بین منبع و زیرلایه می توان گرمای ایجاد شده را کنترل کرد تا مانع از ذوب شدن زیرلایه شد. در تبخیر حرارتی به روش مقاومت الکتریکی در واقع به ماده منبع، گرما داده می شود. این روش ساده ترین روش در میان روش های تبخیر حرارتی است که در محفظه خلا انجام می شود. با اعمال و گذر جریان الکتریکی از قایقک که در واقع یک نوع مقاومت الکتریکی است، دمای آن افزایش می یابد و درنتیجه ماده منبع که در داخل آن قرار دارد و می تواند یک عنصر فلزی یا آلیاژ مخلوط یا ترکیبی باشد، را تبخیر کند.

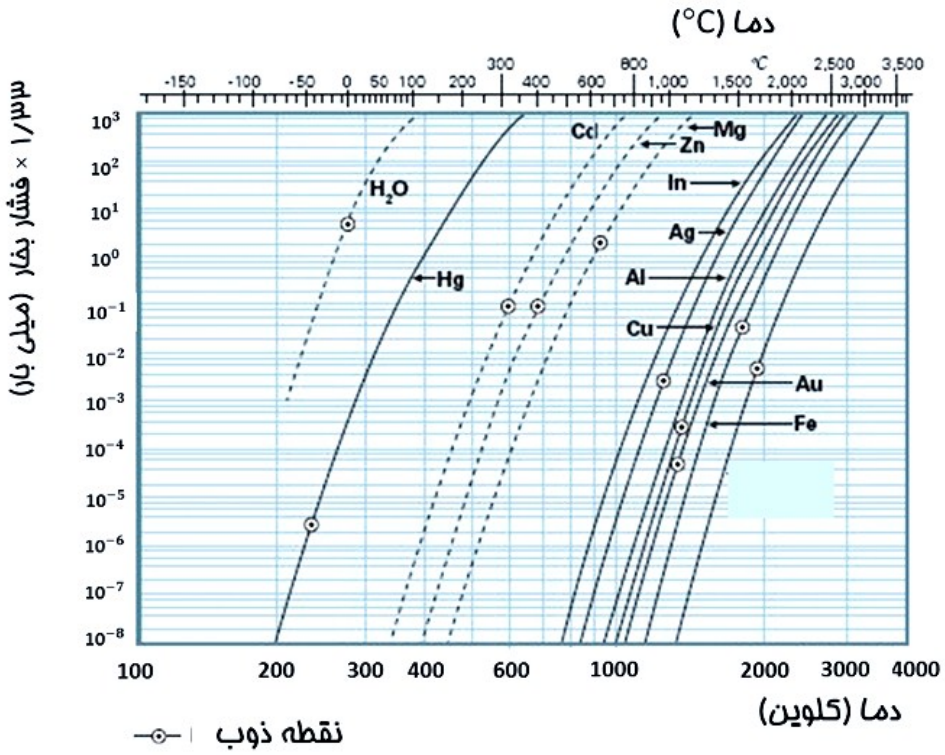
در این روش ولتاژ پایین و جریان بالا به عنوان مثال ۱۰ تا ۴۰ ولت به صورت DC و جریان الکتریکی برابر با ۱ تا ۱۰ آمپر به محفظه خلا اعمال می شود. توان الکتریکی از فیلامان یا قایقک عبور داده می شود که در تماس با ماده منبع است. فیلامان یا قایقک معمولا از ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد گرم می شود. برای تبخیر حرارتی موثر بایستی فشار بخار ماده منبع در دمایی که به فیلامان یا قایقک اعمال می شود، مقدار قابل قبولی باشد. دمای لازم برای تبخیر چند فلز درجدول۱، آورده شده است.

جدول ۱ – دمای مورد نیاز برای تبخیر چندین فلز

ماده منبع	دمای تبخیر (°C)
مس	۱۵۱۶
نیکل	۱۸۴۸
آلومینیوم	۱۳۹۰
روی	۳۲۵
کروم	۱۶۱۲

تبخیر مواد حتی در دمای اتاق نیز اتفاق می افتد که اعمال

http://edu.nano.ir



شکل ۲– فشار بخار تعادلی تعدادی از فلزات در دماهای مختلف.

گرمای بیشتر منجر به تسریع فرایند تبخیر می شود. در یک دمای خاص، فشار بخاری که از یک ماده ساطع می شود فشار بخار تعادلی نام دارد. شکل ۲ نمودار فشار بخار تعادلی بر حسب دما را برای بعضی از مواد نشان می دهد. همان طور که گفته شد ارتباط میان فشار بخار تعادلی مواد و دما از آنچه در Unknown switch argument نشان داده شده است، پیروی می کند. با توجه به شکل۲، بعد از جیوه، کادمیوم در همه دماها، فشار بخار تعادلی بالاتری را نسبت به بقیه مواد دارد و کم ترین فشار بخار تعادلی متعلق به آهن است. مقدار عددی فشار بخار برای هر فلز در یک دمای مشخص را می توان از روی چنین منحنیهایی منحنی فشار بخار مواد به دست آورد. برای مثال کادمیوم در دمای ۵۰۰ درجه کلوین فشار بخار تعادلی تقریبا برابر با 10^{-3} میلی بار دارد اما آهن حتی اگر تا دمای ۱۰۰۰ کلوین حرارت ببیند، چنین فشار بخاری را نخواهد داشت. با استفاده از منحنی فشار بخار مواد و بر اساس فشاری که در محفظه لایه نشانی ایجاد شده است، می توان مقدار دمای مورد نیاز ماده منبع را برای تبخیر شدن به دست آورد.

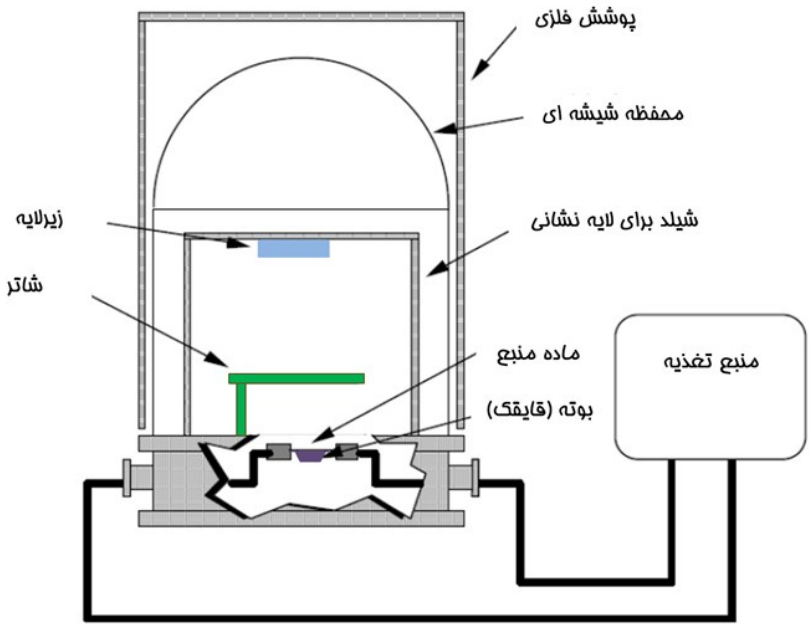
تخمین دمای فیلامان دارای اهمیت است که به طور ساده برای سیمی که طول آن L و سطح مقطع آن A است رابطه میان دمای فیلامانT و توان الکتریکی اعمال شدهP از رابطه زیر پیروی می کند:

$$P = i^2 \rho(0) \left[\frac{T}{T(0)}\right]^n \frac{L}{A_c}$$

i جریان الکتریکی اعمال شده، ρ(0) مقاومت الکتریکی در دمای مرجع، T(0)=۲۹۳ و n کمیت ثابتی است که معمولا مقدار آن نزدیک به عدد ۱ استL. طول فیلامان و A_c مساحت سطح مقطع فیلامان سیمی شکل است.

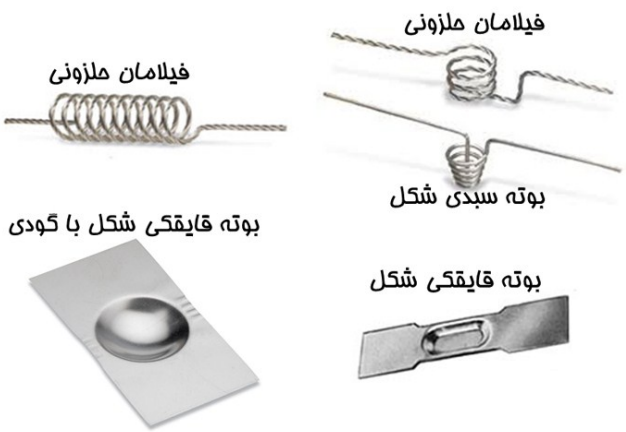
شکل۳ طرح محفظه ای را که برای ایجاد لایه های نازک به روش تبخیر حرارتی با استفاده از مقاومت الکتریکی استفاده می شود، نشان می دهد. تبخیر حرارتی معمولا در شرایط خلا بالا فشار بین 10^{-3} تا 10^{-9} میلی بار و حتی خلا بسیار بالا فشار بین 10^{-9} تا 10^{-12} میلی بار انجام می شود. محفظه هایی که برای این منظور به کار گرفته می شوند بل جار Bell Jar نام دارند که امکان طراحی های گوناگونی را فراهم می آورند و با آنها می توان فرایند تبخیر را با صرف هزینه کم مشاهده کرد.

http://edu.nano.ir



شکل ۳- طرح محفظه خلا ساخت لایه نازک به روش تبخیر حرارتی

فیلامان ها یا قایقک هایی که برای قرار دادن ماده منبع استفاده می شوند معمولا از جنس تنگستن، مولیبدن، تانتالیوم، برونیترید و سرامیک و یا آلیاژهایی از این نوع مواد است. فیلامان ها بایستی نقطه ذوب بالا داشته باشد و قابلیت حل شدن آن در ماده منبع پایین باشد تا با ماده منبع آلیاژ تشکیل ندهند. همچنین در برابر شوک های حرارتی مقاوم باشد و ماده منبع بتواند آن را مرطوب کند. به علاوه این فیلامان ها بایستی در برابر گازهای موجود در محیط غیرفعال باشند. فیلامان ها در شکل های مختلفی مانند ورق و سیم های پیچیده شده که در شکل ٤ مشاهده می شوند، ساخته می شوند.



شکل ٤- فیلامان ها و بوته های گوناگونی که در لایه نشانی به روش تبخیر حرارتی به کار گرفته می شوند.

۳-ویژگی های لایه نازک تشکیل شده به روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی

ماده تبخیر شده در هنگام رسیدن به زیرلایه روی زیر لایه انباشته می شود. مراحل تشکیل لایه روی زیرلایه شامل هسته زایی و رشد است که ویژگی های فیزیکی لایه نشانده شده بر اساس پارامترهای مختلفی که در هسته زایی و رشد موثرند، توضیح داده می شود. در مرحله هسته زایی اتم ها و مولکول هایی که به سطح زیرلایه می رسند انرژی گرمایی خود را که ناشی از حرکت جنبشی آن است روی سطح مصرف می کنند و درواقع آن را به سطح منتقل می کنند. هنگامی که این انرژی به طور کامل از بین رفت مولکول ها به زیرلایه می چسبند و هسته تشکیل می شود. با ادامه یافتن تشکیل این هسته ها، لایه هایی به صورت ورقه های پیوسته شکل می گیرد و سرانجام زیرلایه را می پوشانند و به این ترتیب در حین رشدِ لایه ریزساختار، لایه نشانده شده گسترش می یابد. این ریزساختار از نظر اندازه ذره ها، جهتگیری آنها، تخلخل، ناخالصی های موجود و گازهای به دام افتاده مورد توجه اند. برهمکنش های شیمیایی میان اتم ها و سطح، قدرت پیوند میان لایه و زیرلایه را معین می کند. برای مثال طلا یک پیوند شیمیایی با دی اکسید سیلیکون به عنوان زیرلایه تشکیل نمی دهد،

http://edu.nano.ir

زیرا چسبندگی لایه های طلا روی شیشه بسیار ضعیف است. برای بهبود بخشیدن چسبندگی طلا به شیشه دی اکسید سیلیکون می توان یک لایه نازک پیوند دهنده ۵۰۰ آنگسترومی مثلا از جنس کروم یا نایوبیوم روی شیشه نشاند و سپس لایه نشانی طلا را انجام داد .کروم و نایوبیوم با دی اکسید سیلیکون پیوندهای شیمیایی و با طلا پیوند فلزی برقرار می کنند. اصولا فرایندهای لایه نشانی تحت خلا در میان فرایندهای دیگری مانند لایه نشانی الکتروشیمیایی و پاشش شعله‌ای که برای ایجاد لایه های نازک استفاده می شود، حائز اهمیت اند. زیرا از لایه نشانی تحت خلا، خلوص شیمیایی بالا، چسبندگی خوب میان لایه نازک و زیرلایه، کنترل تنش مکانیکی لایه، ساخت لایه های بسیار نازک و چند لایه هایی از مواد مختلف و همچنین کمترین میزان به دام افتادگی گاز حاصل می شود.

انرژی جنبشی اتم های فرودی، دمای زیرلایه، نرخ لایه نشانی، انرژی که در هنگام رشد لایه به آن اعمال می شود و حضور و اثر شارش گازها در هنگام انتقال ماده تبخیر شده از منبع به زیرلایه، پارامترهایی هستند که بر ویژگی های فیزیکی و شیمیایی لایه نازک مورد نظر موثرند و با تغییر و کنترل آنها می توان لایه نازکی را که قدرت مکانیکی، چسبندگی، بازتاب نوری، مقاومت الکتریکی، ویژگی های مغناطیسی و چگالی متفاوتی داشته باشد را ساخت.

از روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی برای ساخت لایه های نازک رسانای الکتریسیته، رساناهای شفاف لایه بسیار نازکی که نور می تواند از آن بگذرد ، لایه های نازک عایق الکتریکی، لایه های نوری، لایه های نازک کنترل کننده حرارت، در صنعت بسته بندی، دکوراسیون و پوشش های تزئینی، لایه های نازک سخت و مقاوم، ادوات ضبط مغناطیسی و پوششهای ضدخوردگی استفاده می شود.

با استفاده از تبخیر حرارتی می توان پوشش های ظریف با ضخامت یکنواخت و سختی مناسب را روی گستره ای از زیرلایه ها با جنس های متفاوت از فولاد تا انواع پلاستیک ایجادکرد.

٤-مزایا و معایب

پوشش هایی که با روش تبخیر حرارتی ساخته می شوند را در گستره ای از دماهای مختلف از دمای اتاق تا دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد می توان روی قطعات گوناگون قرار داد. با این روش پوششی بسیار یکنواخت می‌توان ایجادکرد که چسبندگی پوشش یا لایه نازک به زیرلایه را در مقایسه با برخی از روش های پوشش دهی، تا بیش از شش برابر افزایش می دهد. در مقایسه با افزایش طول عمر و کیفیت بالای پوشش، هزینه آن منطقی و حتی پایین ارزیابی می شود. رنگ زیبای حاصل از اکثر پوشش ها امکان استفاده از آنها را در قطعات لوکس و دکوری نیز فراهم نموده است.

فهرست

منابع

1. Milton Ohering, “Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure”, 2nd Edition, New York, Academic Press (2002).

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: لایه نشانی به روش کندوپاش

پیشرفت های گسترده ای در فناوری لایه های نازک روی داده است که در بخش های مختلف صنعت کاربرد گسترده ای دارد. تا به امروز روش های مختلفی برای ساخت لایه های نازک معرفی شده است که روش کندوپاش Sputtering یکی از انواع روش های لایه نشانی فیزیکی بخار Physical Vapor Deposition - PVD محسوب می شودکه لایه نشانی فیزیکی بخار نیز به نوبه خود جز روش های لایه نشانی در خلا است .

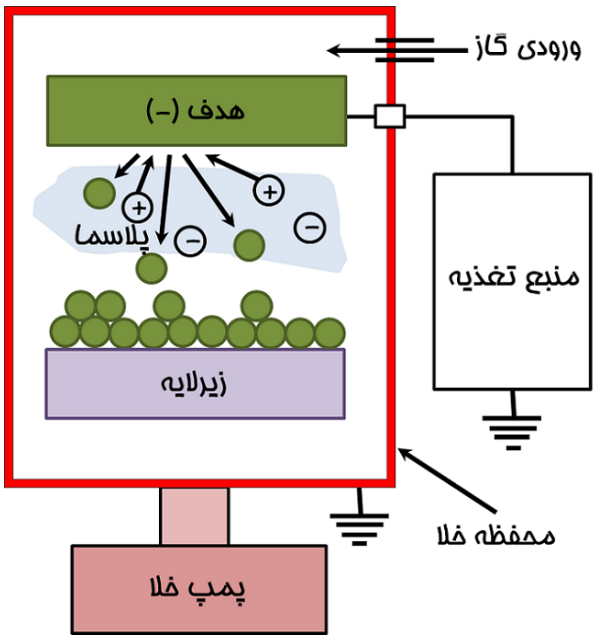
مانند سایر روش های لایه نشانی فیزیکی تحت شرایط خلا، روش کندوپاش نیز شامل الف تبخیر ماده منبع؛ ب انتقال بخار از منبع به زیرلایه و ج تشکیل لایه نازک روی زیرلایه با انباشت بخار منبع مورد نظر است. در روش کندوپاش، برای این که ماده منبع به فاز بخار خود منتقل شود، از بر هم کنش فیزیکی ذره هایی که به ماده منبع یا هدف target برخورد می کنند استفاده کرد. ماده هدف که به ولتاژ منفی متصل است، نقش کاتد را دارد. با بمباران و برخورد ذرات پر انرژی به سطح هدف، اتم ها یا مولکول های آن از سطح جدا شده و به بیرون پرتاب می شوند و درمیدان ایجاد کننده پلاسما شتاب می گیرند. زیرلایه به ولتاژ مثبت متصل است و در واقع آند است و لایه ای از جنس هدف روی آن انباشت می شود. این روش برای ایجاد پوشش و ساخت لایه های نازکی که کاربردهای مانند اپتیکی، ذخیره سازی مغناطیسی دارند، استفاده می شود.

با استفاده از ذرات با انرژی حدود ۵۰ تا ۱۰۰۰ الکترون ولت سطح هدف بمباران می شود که با برخورد ذرات پر انرژی به هدفtarget، اتم های هدف به بیرون از آن پرتاب می شوند. این فرایند، کندوپاشSputtering نامیده می شود. کاتد یا هدف که از جنس ماده پوشش دهنده است به ولتاژ منفی متصل می شود. زیرلایه نیز در موقعیت آند قرار می گیرد. ابتدا فشار اولیه محفظه کندوپاش به 10^{-6} تا 10^{-10} تور میرسد و از آن جایی که متداولترین شیوه برای فراهم کردن یون و تولید پلاسما، عبور مداوم گازی مانند آرگون است، با ورود این گاز به محفظه، فشار به ۱ تا ۱۰۰ تور افزایش می یابد و در دمای نزدیک یا بالاتر از انرژی یونیزاسیون اتمی، با برخورد الکترون به اتم های گاز؛ این اتم ها به الکترون ها با بار منفی ویون ها با بار مثبت تجزیه می شوندکه به همین ترتیب الکترون اولیه و الکترون های ثانویه ای که در اثر یونیزاسیون تولید شده اند دوباره در یونیزه کردن سایر اتم های گاز شرکت می کنند و پلاسما یا قوس درخشان که همان گاز یونیزه شده‌ای است که همه یا بخش قابل توجهی از اتم های آن یک یا چند الکترون از دست داده اند و به یون های مثبت تبدیل شده باشند، شکل می گیرد. پتانسیل منفی که به کاتد یا هدف اعمال می شود ۰.۵ تا ۵ کیلوولت است.

گاز و یا مخلوطی از گازهای مختلف با فشاری حدود چند تا چند صد میلی تور به داخل محفظه کندوپاش وارد می شود .از آن جایی که آرگون نسبت به سایر مواد کندوپاش کننده نسبتا سنگین تر است ضریب نشر ثانویه بزرگ تری دارد می تواند اتم ها یا مولکول های بیشتری را از سطح هدف جدا کند ، متداول ترین گازی است که برای تولید پلاسما در روش کندوپاش به کار برده می شود. در این روش استفاده از سایر گازهای نجیب مانند هلیوم یا نئون نیز امکان پذیر است. در صورت نیاز به واکنش حین کندوپاش می توان از گازهای اکسیژن و نیتروژن با نسبت های

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

مشخص نسبت به گاز خنثی نیز استفاده کرد که در این صورت مشکلات مربوط به استوکیومتری در کندوپاش واکنشی Reactive Sputtering یا کندوپاش ترکیبات مختلف کاهش می یابد .شکل۱، طرح واره سیستم کندوپاش را نشان می دهد.



شکل ۱ : طرح واره سیستم لایه نشانی کندوپاش

یونهای شتابدار، انرژی جنبشی بسیار بالایی دارند که رسیدن به این انرژی با حرارت دادن امکان پذیر نیست. از طرفی زیرلایه در معرض برخورد ذرات گوناگون مانند اتم های هدف و یا یون های با انرژی کم تر قرار می‌گیرد. بنابراین اندرکنش میان یون ها و سطح فقط برای سطح هدف مطرح نیست و این اندرکنش ها در سینماتیک جوانه زنی و رشد لایه ایجاد شده بر روی زیرلایه نیز اثرگذار است .کنترل بمباران یونی هدف، خواص و ریزساختار لایه تشکیل شده را تعیین می‌کند

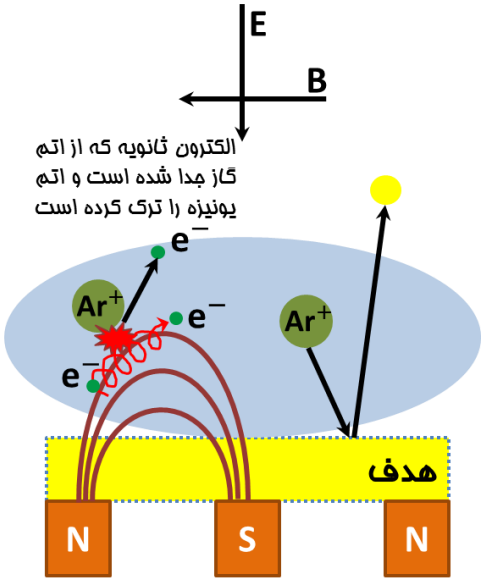
۱-فرایند کندوپاش

در فرآیند کندوپاش، در اثر تخلیه الکتریکی و یونیزاسیون گازی که به داخل محفظه کندوپاش وارد شده است، یون های مثبت ایجاد می شوند، این یون ها به سطح هدف برخورد و با انتقال انرژی و تکانه به آن، اتم هایی را از سطح هدف جدا می کنند که هدف را با مقادیر مشخصی از انرژی ترک می کنند. سپس این اتم ها در محیط خلا به سمت زیرلایه حرکت کرده و بر روی آن جمع می-شوند و در نتیجه یک لایه نازک ایجاد می شود. حد کندوپاش Sputter Yield بیانگر نسبت اتم های جدا شده از هدف به ازای هر یون برخوردی به سطح است که به عنوان مقیاسی برای بازده فرآیند کندوپاش در نظر گرفته می شود.

۲- انواع روش های کندوپاش

متداول ترین روش کندوپاش، کندوپاش مغناطیسی است که در آن میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد اعمال می شود که باعث می گردد الکترون ها در نورانی به جای طی مسیر به صورت مستقیم به صورت مارپیچی حرکت کنند و علاوه بر اینکه الکترونها پرانرژی تر می شوند مسیر بیشتری را طی و اتمهای بیشتری را یونیزه می کنند شکل ۲ .

بنابراین میدان مغناطیسی، پلاسما را در اطراف سطح هدف محدود می کند که این دام الکترونی آهنگ برخورد بین الکترون ها و مولکول های گاز که کندوپاش را به عهده دارند افزایش می دهد و سبب می شود که لایه نشانی در فشارهای پایین تر قابل انجام شود. میدان مغناطیسی با افزایش چگالی پلاسما، چگالی جریان در هدف یا کاتد را



شکل۲- نمایی از کندوپاش مغناطیسی است که در آن میدان مغناطیسی به موازات سطح کاتد است و باعث می شود الکترون ها به جای طی مسیر به صورت مستقیم به صورت مارپیچی حرکت کنند و الکترون ها پرانرژی تر می شوند و مسیر بیشتری را طی و اتمهای بیشتری را یونیزه می کنند

http://edu.nano.ir

افزایش می دهد و در نتیجه آهنگ کندوپاش افزایش می یابد. به دلیل پایین بودن فشار گاز، ذرات کنده شده فضای محفظه را بدون برخورد طی می کنند که منجر به افزایش آهنگ لایه نشانی می شود. این روش در مقایسه با سایر روش ها، قابلیت لایه نشانی درمقیاس بزرگ را داراست. بنابراین برای کاربردهای صنعتی به طورگسترده استفاده می شود و به منظورافزایش آهنگ لایه نشانی ازکندوپاش مغناطیسی استفاده می گردد

چنان چه ولتاژ منبع تغذیه DCباشد کندوپاش مستقیم نام دارد و معمولا برای لایه نشانی فلزات به کار گرفته می شود. برای لایه نشانی مواد عایق و نیمه رسانا از پتانسیل فرکانس رادیویی Radio Frequency - RF استفاده می شود .

برای برخی کاربردها به جای اینکه پلاسما، هدف را کاملاً احاطه کند، استفاده از پرتو یونی راحت تر است که کندوپاش پرتو یونی نامیده می شود. در کندوپاش واکنشی که کاربردهای الکترونیکی دارد از گازهایی مانند O_2، N_2و H_2S استفاده می شود که کندوپاش واکنشی نام دارد. بعنوان مثال برای تولیدکربن شبه الماسی از کندوپاش واکنشی استفاده می شودکه با وارد کردن منابع گازی هیدروکربنی مانند متان، استیلن و یا هیدروژن همراه با گاز آرگون به داخل محفظه خلا، کندوپاش در حضورگازهای فعال متان و ... انجام می شود.

سیستم های پیچیده تری برای لایه نشانی به روش کندوپاش وجود دارد که با آن میتوان از یک هدف که ترکیبی از مواد است استفاده کرد تا لایه ترکیبی ساخت . متداول ترین حالت سیستم کندوپاش ساخت چند لایه ای ها است که هر لایه روی لایه زیرین خود قرار می گیرد و بیش تر مصارف الکترونیکی دارد .

دستگاه کندوپاش میتواند طراحی های مختلفی داشته باشد:

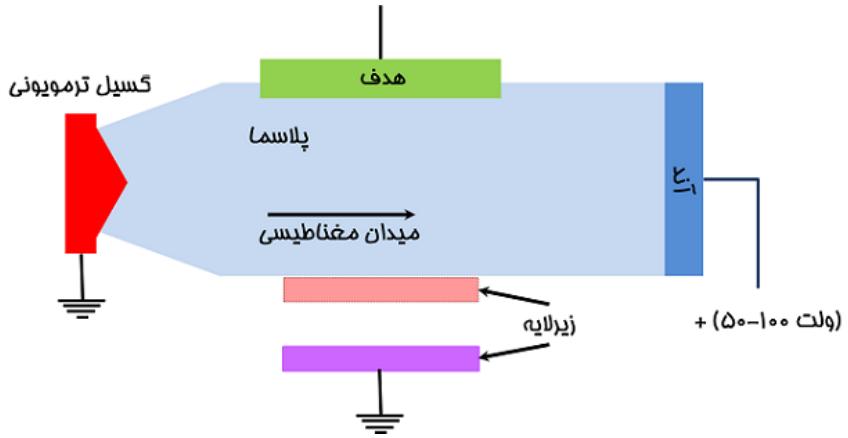
۱. در سیستم کندوپاش مغناطیسی، میدان مغناطیسی در مجاورت کاتد، تله ای را برای الکترون ها تشکیل می دهد شکل ۲ . این میدان مغناطیسی چندان قوی نیست که بتواند یون ها را تحت تاثیر قرار دهد. الکترون ها تحت تاثیر میدان یکنواخت الکتریکی دارای سرعت در جهت مستقیم می باشند اما از آن جایی که در این نوع سیستمها میدان مغناطیسی نیز وجود دارد الکترون ها در راستای میدان الکتریکی حرکت مارپیچ خواهند داشت بنابراین مسیر بیشتری را برای یونیزه کردن تعداد بیشتر اتمها می پیماید . الکترون ها در صورتی می توانند از تله خارج شوند که انرژی آن ها چند صد الکترون ولت باشد. با برخورد الکترون هایی با انرژی چند صد الکترون ولت اتمهای گاز تبدیل به یون می شوند.از مزایای این دستگاه گرم نشدن زیرلایه، نرخ بالای لایه نشانی و قابلیت لایه نشانی در سطوح بزرگ است.

۲.سیستم کندوپاش با دیود موازی که ساده ترین نوع سیستم است و در آن هدف و زیرلایه به موازات یکدیگر قرار گرفته اند مانند آن چه در شکل۱ مشاهده می شود.

۳.سیستم کندوپاش با دیود مسطح که در آن هدف و زیر لایه مجاور هم قرار می گیرند. در این نوع سیستم در حین بمباران یونی، سطح زیرلایه نیز بمباران می شود و آلودگی های آن تمیز می شود. هر چند بیش ترین چسبندگی لایه با زیر لایه در این نوع سیستم حاصل می شود که اتفاق مطلوبی است، اما در این نوع سیستم برای ایجاد پلاسما به فشارهای بالاتری نیاز است و در نتیجه حرکت بالستیک اتم های کنده شده از هدف به حرکت نفوذی تبدیل می شود. در واقع این اتم های کنده شده حین رسیدن به زیرلایه، با اتمهای محیط برخورد کرده و از مسیر خود منحرف می شوند و به دنبال آن نرخ لایه نشانی کاهش می یابد و همچنین باعث آلودگی‌زیاد محفظه می شود.

در کندوپاش از نوع دیودی، کاتد بایستی رسانای الکتریسیته باشد که برای عناصر و ترکیبات غیررسانا از سایر روش های کندوپاش می توان استفاده کرد. از طرفی در این روش نرخ کنده شدن ذرات از روی کاتد بیش تر از نرخ لایه نشانی بر روی زیرلایه است.

http://edu.nano.ir



شکل ۳: طرح دستگاه کندوپاش با سیستم تریود

٤. سیستم کندوپاش تریودی که در واقع در آن برای رفع مشکل سیستم دیود مسطح، از یک الکترود دیگر نیز استفاده شده است. در سیستم تریود، یک فیلامان داغ به داخل قوس الکترون می تابد گسیل ترمویونی و می تواند در فشار پایین پلاسمای شدید ایجاد کند. این نوع سیستم در لایه نشانی ترکیبات پیچیده مانند لایه های ابررسانا و کاربردهای نیمه صنعتی به کار می رود. شکل ۳ طرح واره ای از سیستم تریودی را نشان می دهد.

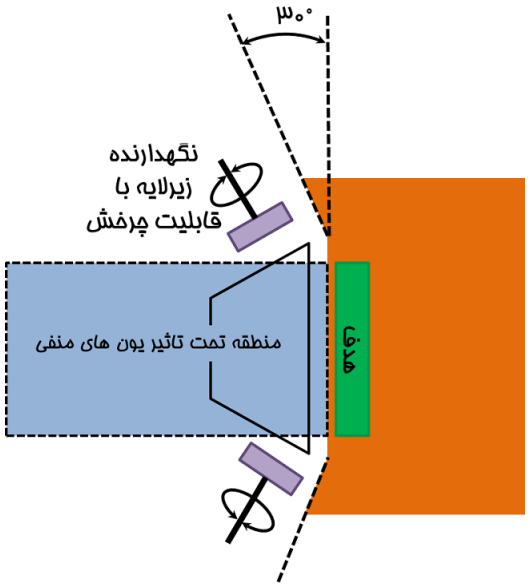
٤- مزایا و معایب

از آن جایی که در روش کندوپاش، ماده ای که به عنوان منبع لایه نشانی می باشد به جای فرایند شیمیایی یا تبخیر حرارتی، با استفاده از تغییر تکانه از سطح هدف به فاز گاز وارد می شود. از مزایای کندوپاش این است که هر ماده ای می تواند با این روش تبخیر و لایه نشانی شود. بنابراین بسیاری از مواد که طی یک فرایند شیمیایی قابل تولید نیستند و یا برای تبخیر حرارتی به حرارت زیادی نیاز دارند با استفاده از روش کندوپاش می توانند لایه نشانی شوند . برای مثال فلز تنگستن برای تبخیر به قدری حرارت نیاز دارد که به تجهیزات خلاء دمای بالا نیاز است اما با روش کندوپاش به راحتی لایه نشانی می شود .بنابراین مهمترین ویژگی و مزیت فرایند کندوپاش این است که برای گستره ای از مواد قابل استفاده است.

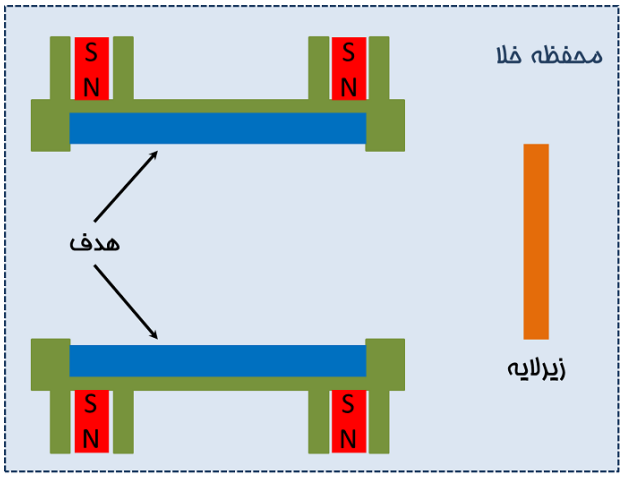
در حین لایه نشانی به روش کندوپاش، سطح لایه می تواند به وسیله یون‌های پرانرژی بمباران شود که به خاطر صدمه رساندن و یا کنده شدن اتم‌های سطحِ لایه تشکیل شده روی زیرلایه، اتفاق خوشایندی محسوب نمی شود. به منظور کاهش برخورد یون های منفی و کاهش اثر آن ها دو رهیافت وجود دارد از آن جایی که زیرلایه به عنوان آند می باشد یون های منفی به سمت آن شتاب می گیرند .

الف استفاده از فشار بالای گاز که در اثر برخوردهای ناخواسته یون های منفی با اتمها و یونهای محیط پلاسما، انرژی آنها کاهش یابد و ب کندوپاش بدون محور که زیرلایه در راستای هدف قرار ندارد. طرح واره این چیدمان درشکل٤ مشاهده می شود. این روش برای ایجاد لایه های نازک ابر رسانا در دماهای بالا به کار گرفته می شود. از معایب آن کاهش سرعت لایه نشانی و محدودیت در استفاده برای زیرلایه های بزرگ است

از آن جایی که مواد فرومغناطیس قابلیت نفوذ پذیری مغناطیسی بالایی دارند برای لایه نشانی آن ها به روش کندوپاش نمی توان از کندوپاش مغناطیسی متداول استفاده کرد که از کندوپاش هدف نما Facing Target Sputtering استفاده می شود. شکل۵ طرح واره این سیستم را نشان می دهد. در این سیستم کندوپاش، از دو هدف استفاده می‌شود که به موازات یکدیگر قرار دارند و زیرلایه در بیرون منطقه پلاسما می باشد. این چیدمان نه تنها مزایای کندوپاش مغناطیسی متداول را دارد، بلکه باعث می شود که میزان بمباران سطح لایه تشکیل شده روی زیرلایه به وسیله یون ها کاهش یابد.



شکل٤ :طرح واره سیستم کندوپاش برای کاهش میزان برخورد یون های منفی به لایه که این سیستم به منظور کاهش آسیب وارد شده به لایه، طراحی شده است



شکل٥ طرح واره سیستم کندوپاش هدف نما

٥- کاربردهای روش کندوپاش

محصولات زیادی با استفاده از کندوپاش به طور صنعتی تولید می شودکه از آن جمله می توان به لایه نوری آمورف برای ادوات نوری مجتمع، نورتاب ها در نمایشگرها، ادوات حافظه نوری، ادوات حافظه آمورف، خازن و مقاومت های لایه نازک ، دیسک های ویدئویی، الکترولیت های جامد، لیزرهای لایه نازک، تفلون در صنایع خانگی، آلومینیم و فلزات دیر گداز به عنوان رسانا و انواع عایق در صنایع ریزمدار و الکترودهای شفاف روی زیرلایه های شفاف اشاره کرد . کاربردهای کندوپاش را می توان به چهار کاربرد عمده دسته بندی کرد:

١- لایه نشانی : تمامی موادی که قابلیت لایه¬نشانی به روش فیزیکی را دارا هستند می توان با روش کندوپاش لایه نشانی کرد. البته امروزه تلاش می شود تا با کمک از نانوفناوری و تکنیک های ساده چاپ با استفاده از جوهر حاوی نانوذرات کلوئیدی و یک حرارت دهی ساده و بدون استفاده از خلاء که هزینه بسیاری را در بر می گیرد، لایه نازک تولید شود. اما گستره مواد قابل چاپ به گستردگی موادی که با روش کندوپاش لایه نشانی می شوند نیست. از طرف دیگر تکنیک هایی برای لایه نشانی لایه های نانوساختار به وسیله روش کندوپاش در حال توسعه است که در مورد طلا و پالادیم که کاربردهای کاتالیستی دارند این تکنیک ها تجاری شده است.

٢- حکاکی Etching : در صنعت نیمه رساناها برای حکاکی هدف از روش کندوپاش استفاده می شود. این روش زمانی استفاده می شود که می خواهیم حکاکی ها نامنظم و در راستای عمود بر هدف باشند.

٣- آنالیز: برای آنالیز عمقی نمونه، نمونه به عنوان هدف قرار می گیرد و با حکاکی و کندوپاش نمونه عمق های مختلف آن بررسی می شود.

٤- هر چند روش کندوپاش برای ساخت لایه در مقیاس های نانو تا میکرومتر استفاده می شود، تحت شرایط کنترل شده می توان با به کارگیری آن نانوذرات فلزی و یا نانوذرات نیمه رسانا تولید کرد.

فهرست

منابع

Milton Ohering, “Materials Science of Thin Films, Deposition and Structure”, 2nd Edition, New York, Academic Press (2002).
2.Wang. Z, Handbook of Nanophase and Nanostructured Material, Kluwer Academic, (1991).

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

میکروسکوپ های الکترونی

۱ میکروسکوپهای الکترونی ۱

۱ قسمت اول : مقدمه ای بر SEM و برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه ۴۴۵

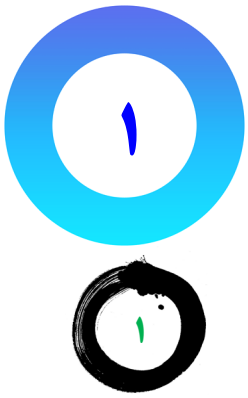
۲ قسمت دوم: اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی تفنگ الکترونی و لنزهای الکترومغناطیس ۴۵۳

۳ قسمت سوم: اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی سیستم روبشگر و آشکارسازها ۴۶۱

۴ قسمت چهارم : سیستمهای تصویرسازی و خلأ، و خطاها در میکروسکوپ الکترونی روبشی ۴۶۷

۵ قسمت پنجم : شاخص های کلیدی، آماده سازی نمونه؛و مزایا، محدودیت ها و کاربردها در SEM ۴۷۳

SEM: Scanning Electron Microscope

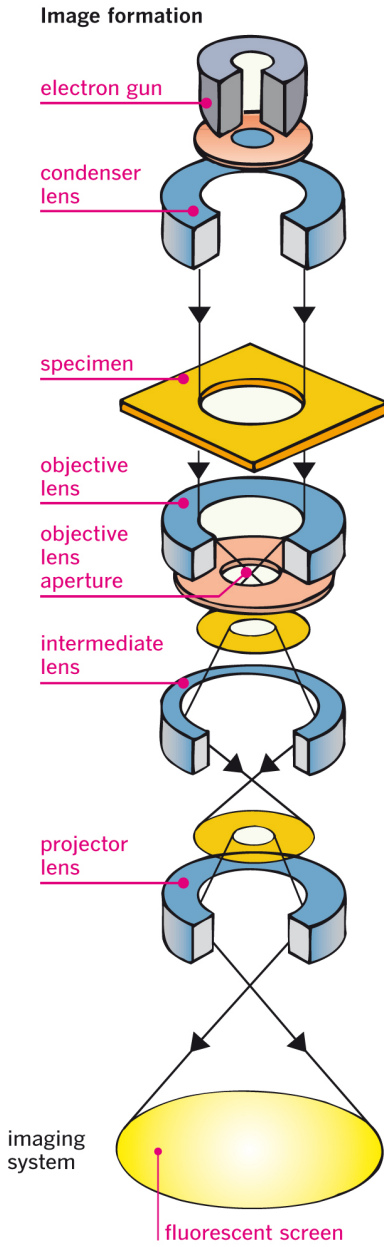


قسمت اول : مقدمه ای بر SEM و برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه

امروزه روش های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف ترین آنها، روش های میکروسکوپی می باشد. در این روش ها می توان تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه به دست آورد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM که از گروه میکروسکوپ های الکترونی است، از معروف ترین روش های میکروسکوپی به شمار می رود که علاوه بر تهیه ی تصاویر بزرگنمایی شده، در صورتی که به تجهیزات اضافی مجهز شود می تواند برای آنالیز شیمیایی و دیگر بررسی ها نیز به کار گرفته شود. مبنای عملکرد این میکروسکوپ، برهم کنش پرتوی الکترونی با ماده است. پرتوهای ساطع شده از این برهم کنش می تواند جهت بررسی ها مورد استفاده قرار گیرد.

۱-۱- مقدمه

با استفاده از روش های میکروسکوپی، تصاویر با بزرگنمایی بالا از ماده به دست می آید تا بتوان جزئیات آن را با دقت مطالعه نمود. قدرت تفکیک تصاویر میکروسکوپی با توجه به نوع پرتوی مورد استفاده مشخص می شود. به عنوان مثال، با استفاده از میکروسکوپ های نوری، قدرت تفکیکی در حدود ۱ میکرومتر یا حتی ۲۰۰ نانومتر و با استفاده از میکروسکوپ های الکترونی، STM، AFMو یونی با



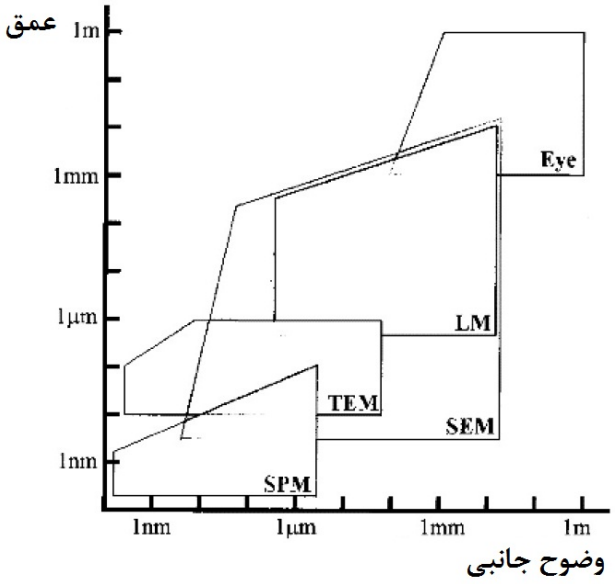
وضوح بالا در حدود یک نانومتر تا چند انگستروم قابل دسترسی است. در همین رابطه، دقت عمودی و افقی برخی از مهم ترین روش های میکروسکوپی در شکل ۱ نشان داده شده است

۱-۲- میکروسکوپ های الکترونی

میکروسکوپ های الکترونی به خاطر محدودیت میکروسکوپ های نوری توسعه پیدا کرده اند. در میکروسکوپ نوری شاید بتوان با تغییر انحنای سطح

* مهدی مشرف جوادی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱– طرحی که نشاندهنده وضوح عمودی و افقی روش های مختلف تصویربرداری است. ملاحظه می شود که بسیاری از روش ها خصوصا در محدوده ی ۱۰۰–۱۰ نانومتر هم پوشانی دارند. با اینحال این روش ها لزوما از قسمت یکسانی از نمونه تصویر تهیه نمی کنند. به عنوان مثال، SEMوTEM هر دو هم پوشانی زیادی دارند، ولی اولی از سطوح و دومی از داخل ماده تصویر تهیه می–کند

عدسی ها(میزان تقعر و تحدب) و تعداد آنها بزگنمائی تصاویر را به هر مقدار زیاد کرد، اما به علت بلند بودن طول موج نور، عملا تصاویر در بزرگنمائی های بالای ۲۰۰۰ وضوح خود را از دست می دهند. منظور از وضوح یاحد تفکیک (resolution) کمترین فاصله بین دو نقطه‌ای است که بتوان آنها را از هم تفکیک کرد. میکروسکوپ های نوری معمولی، بزرگنمایی ماکزیمم، ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر و قدرت تفکیک ۰.۲ میکرون دارند که این باعث محدودیت استفاده از این دستگاه ها می شود. به عنوان مثال، برای دیدن ساختار سلول های آلی به بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر نیاز است که به وسیله ی میکروسکوپ نوری با طول موج امواج مرئی قابل دستیابی نیست.

در میکروسکوپهای الکترونی بجای نور از پرتوی الکترونی استفاده می‌شود. از آنجایی که طول موج الکترون می تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ های الکترونی می توان به بزرگنمائی بسیار بالا دست یافت (تا حد یک میلیون برابر در بعضی از میکروسکوپ های الکترونی). در واقع میکروسکوپ های الکترونی براساس قوانین امواج الکترومغناطیس کار می کنند و مانند تمام میکروسکوپ ها از لنزهای شیئ و چشمی تشکیل شده اند، با این تفاوت که در میکروسکوپ‌های الکترونی، به جای نور از شار الکترون (پرتوهای الکترونی) پرانرژی استفاده می گردد. علاوه بر این، لنزها نیز در این نوع میکروسکوپ‌ها از نوع لنزهای الکترومغناطیس می باشند که با لنزهای نوری متفاوت می باشند. از نگاه تاریخی، اولین نوع از میکروسکوپ های الکترونی ابداع شده، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM=Transmission Electron Microscope)می باشد که مکانیزم عملکرد آن دقیقا مانند یک میکروسکوپ عبوری نوری است، با این تفاوت که در آن به جای نور از یک پرتوی الکترونی و به جای لنزهای نوری از لنزهای مغناطیسی استفاده می شود

۱–۳– میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی که به آن Scanning Elecron Microscopeیا به اختصار SEM گویند، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ های الکترونی است که خصوصا کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. نخستین تلاش ها در زمینه ی توسعه ی میکروسکوپ های روبشی به سال ۱۹۳۵ باز میگردد که ماکس نول (Max

http://edu.nano.ir

(Knollدر آلمان پژوهش هایی در زمینه ی پدیده های الکترونیک نوری انجام داد و تصویری را بر اساس کانتراست کانالی الکترونی (electron chanelling contrast) از فولاد سیلیسیمی به دست آورد. مانفرد وان آردن تحقیقات بیشتری را بر روی اصول فیزیکی SEM و برهمکنش آن با نمونه انجام داد و توانست در سال ۱۹۳۸ با اضافه کردن سیم پیچ های روبشی به یک TEM، میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی بسازد. با اینحال دستگاه او از نظر عملی مورد استقبال قرار نگرفت. استفاده از SEM برای مطالعه ی نمونه های ضخیم غیرشفاف اولین بار توسط ژورکین و همکاران در سال ۱۹۴۲ در ایالات متحده آمریکا انجام شد. توسعه بیشتر SEM توسط پروفسور چارلز اُتلی و همکارش گری استوارت در دانشگاه کمبریج بریتانیا به انجام رسید و در سال ۱۹۶۵ برای اولین بار به صورت تجاری روانه ی بازار شد

ساخت SEMسبب شد تا محققان بتوانند نمونه ها را به سادگی و با وضوح بیشتر مطالعه کنند .بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می شود تا از نمونه الکترون ها و فوتون هایی خارج و به سمت آشکارسازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه ای از سیگنال ها را فراهم می کند که بر این اساس میکروسکوپ می تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر صفحه نمایش دهد. بنابراین مکانیزم عملکرد SEM با میکروسکوپ های نوری کاملا متفاوت است.

در ابتدا مزیت اصلی دستگاه SEM، تهیه تصاویر میکروسکوپی به طور مستقیم از نمونه های جامد با وضوح و قدرت تفکیک و تمرکز بهتر در مقایسه با میکروسکوپ های نوری بود. اما بعدها قدرت اجرایی و عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به روش های تجزیه وتحلیل، نظیر اشعه ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی و کانال های الکترونی (electron channeling) جهت تشخیص وضعیت بلوری مجهز گردید. شکل ۲ نمونه ای از یک SEM مرسوم را نشان می دهد.

شکل ۲ – تصویری از یک دستگاه SEM امروزی

۱-٤- برهم کنش نمونه و پرتوی الکترونی

اصول عملکرد SEM بر سه اصل استوار است که به صورت زنجیروار با هم در ارتباط هستند :

۱. برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه؛

۲. امکان تولید و کنترل مشخصه های پرتوی الکترونی روبشگر در میدان های الکتریکی و مغناطیسی؛

۳. امکان آشکارسازی پرتوهای ساطع شده از سوی نمونه در اثر برهم کنش آن با پرتوی الکترونی ورودی.

وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می کند، بین آنها برهمکنش روی می دهد. نتیجه ی آن، ساطع شدن پرتوهایی است که با کمک آشکارسازها دریافت و شناسایی می شوند و مشخصات ماده را آشکار می سازند. شکل ۳ شماتیکی از پرتوهایی که از نمونه ساطع می شود را نشان می دهد[۵]. نوع اطلاعاتی که از این طریق به دست می آید به برهمکنش پرتو و نمونه بستگی دارد. به همین دلیل لازم است جزئیات این برهمکنش را بررسی کنیم. موارد ۲ و ۳ در بخش های بعد شرح داده خواهند شد.

در SEM، پرتوهای الکترونی ورودی به نمونه معمولا حاوی الکترون هایی با انرژی ۱ تا ۵۰ الکترون ولت هستند که هنگام برخورد با ماده، رفتارهای بسیار متفاوتی از خود نشان می دهند. در برهمکنش نمونه والکترون، الکترون می تواند

http://edu.nano.ir

۱. بی تأثیر بوده و از نمونه عبور نماید؛
۲. به طور الاستیکی پراکنده شود تغییری در انرژی آن به وجود نیامده، اما جهت آن تغییر نماید.
۳. پراش یافته و انکسار یابد در یک جهت ترجیحی که توسط ساختار بلوری نمونه تعیین می شود، پخش گردد.
٤. به طور غیرالاستیکی پراکنده شود در انرژی و جهت آن تغییر ایجاد گردد.
۵. جذب شود.

در صورت اتفاق افتادن موارد ٤ و ۵، الکترون های ثانویه یا پرتوهای الکترومغناطیسی(اشعه ی X یا نور) منتشر می شود ویا اینکه حرارت آزاد می گردد.

کانتراست (contrast) قابل رویت در هر یک از موارد مزبور، به جز در مورد شماره یک، ممکن است ایجاد شود. معمولا در نمونه های غیربلوری، کانتراست از تاثیرات ۲، ٤ و یا ۵ می باشد. مورد شماره ٤ دلخواه نیست. چون هنگامی که انرژی الکترون تغییرمی کند، طول موج آن نیز تغییر نموده و در نتیجه فاصله ی کانونی عدسی ها تغییر پیدا می کند؛ یعنی سبب می شود لنزها عیب رنگی (کروماتیک) بروز دهند.

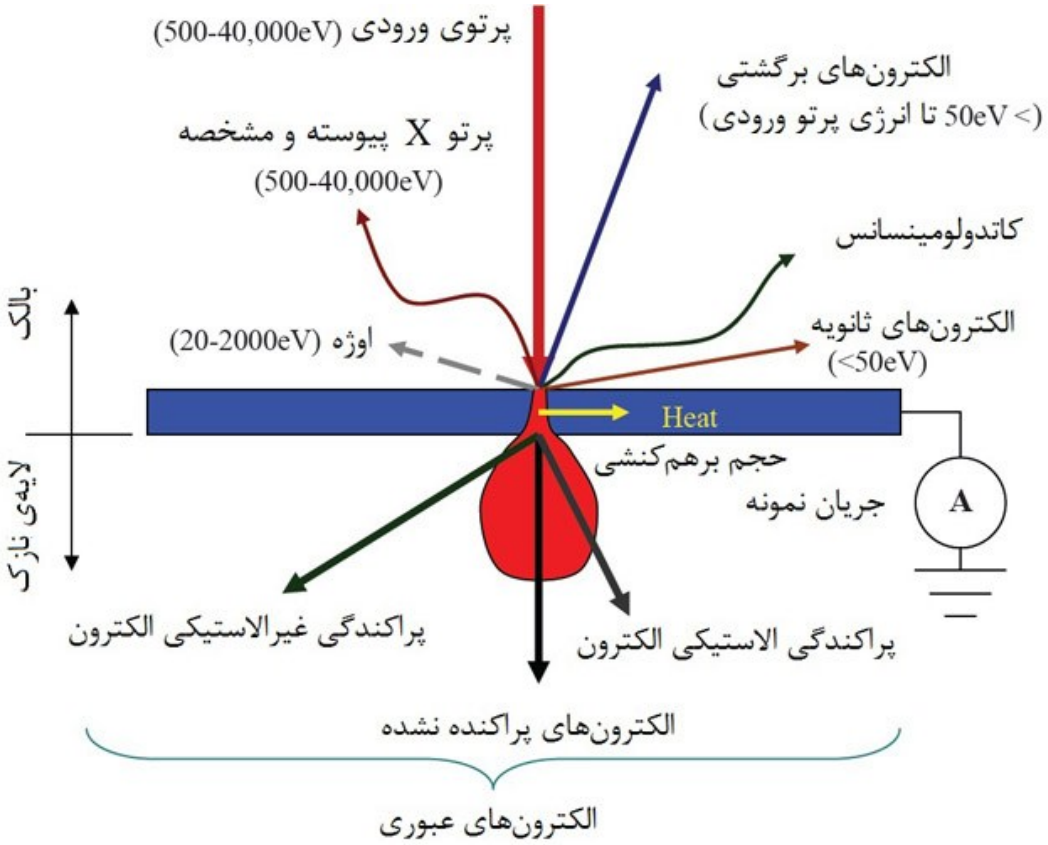
حالت۳ به طور عمده برای مقایسه و بررسی ساختارهای بلوری ورق های فلزی نازک یا ذرات رسوبی به کار می رود. این شیوه علاوه بر ایجاد کانتراست ساختاری و تمیز جهات ترجیحی پخش الکترون ها، اطلاعاتی نیز در مورد ساختار بلوری ارائه می دهد. بدین منظور می توان پراش الکترونی و الگوهای کیکوچی (Kikuchi) را ثبت نموده و تصاویر جداگانه ای با استفاده از میدان دید تاریک از پرتوهای پراکنده شده به دست آورد. برای حصول اطلاعات بیشتر، استفاده از میدان روشن و یا پرتوهای الکترونی عبور یافته مفید است

اما عمده ترین برهمکنش ها و خصوصا آن مواردی که در SEMمطرح می باشند، موارد ۲ و ٤ می باشند که به طور دقیق تر عبارتند از:

۱. پراکندگی الاستیکی: تغییرجهت حرکت پرتوی الکترونی ضمن از دست دادن مقدار قابل اغماضی انرژی. پراکندگی الاستیکی عمدتا در برخورد پرتوی الکترونی با هسته ی اتم رخ می دهد و باعث انحراف قابل توجهی در مسیر پرتوی الکترونی ورودی به ماده می شود.

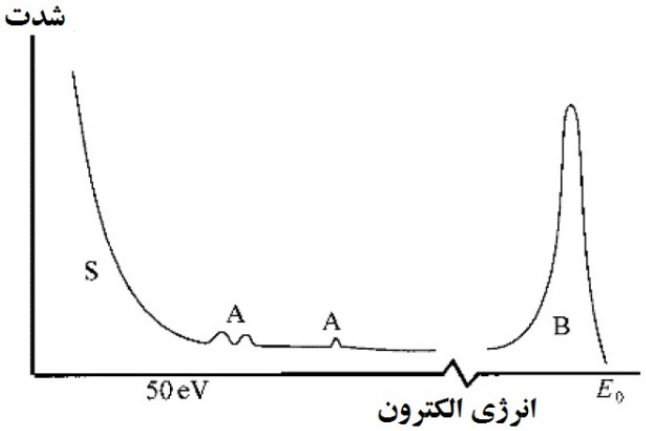
۲. پراکندگی غیر الاستیکی :از دست دادن انرژی و تغییر قابل اغماض جهت حرکت پرتوی الکترونی. پراکندگی غیر الاستیکی از طریق دو مکانیزم اتفاق می افتد: (۱) پراکندگی غیر الاستیکی در برخورد با الکترون های باندهای الکترونی اتم ماده و (۲) پراکندگی غیر الاستیکی در برخورد با هسته ی اتم. در واقع، هدف برخورد الکترون های پرتو الکترونی ورودی، اتم های ماده است که خود شامل هسته و الکترون های اطراف آن می باشند. در اثر برخورد الاستیک پرتوی الکترونی ورودی با الکترون های اتم ماده، جهت حرکت آنها تغییر نموده و امکان برخوردهای بعدی فراهم می گردد. اگر پرتوی الکترونی ورودی با الکترون های اتم برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، دو حالت وجود دارد .ممکن است پرتوی الکترونی با الکترون های لایه ی خارجی برخورد کند و انرژی پرتو به آن منتقل شود که باعث می شود الکترون آن اتم برانگیخته شود و از لایه ی الکترونی خارج گردد. طبق تعریف، انرژی الکترون خارج شده از اتم که به آن الکترون ثانویه گویند، معمولا حدود ۵۰ الکترون ولت است. با اینحال ۹۰ درصد این الکترون ها انرژی کمتر از ۱۵ الکترون ولت دارند (شکل ٤). اگر عمق ایجاد الکترون های ثانویه کمتر از ۱۰ نانومتر از سطح نمونه باشد، با توجه به اینکه انرژی سطحی جامدات حدود ۲ تا ٦ الکترون ولت است، عملا خروج آنها به عنوان پرتو الکترون های ثانویه SE=Secondary Electrons از سطح امکان پذیر خواهد بود. اما اگر الکترون های ثانویه در عمقی بیش از ۱۰ نانومتر از سطح ماده ایجاد شده باشند، با توجه به برخوردهای بی نهایتی که ممکن است در راه رسیدن به سطح، با الکترون ها و هسته های اتم

http://edu.nano.ir

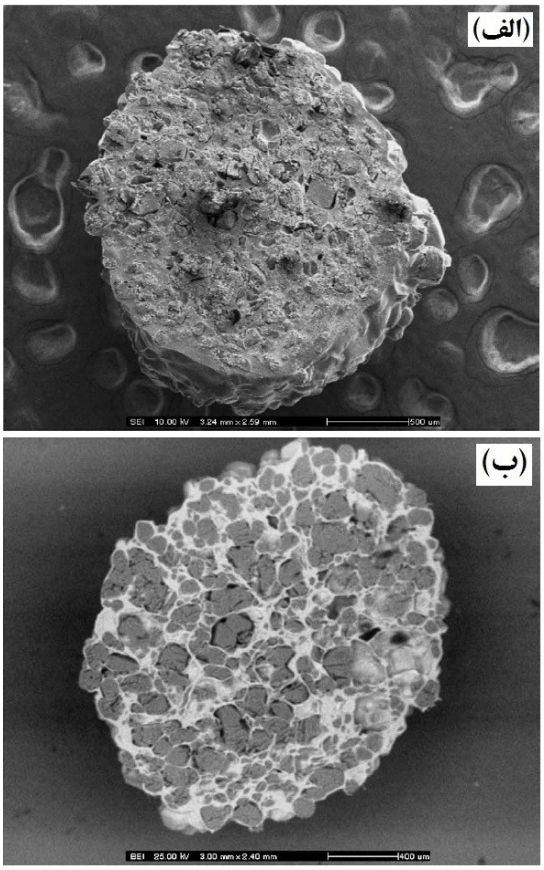


شکل ۳ – برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه[۷]

ها داشته باشند، شانس بسیار ناچیزی برای خروج از سطح خواهند داشت .کانتراست موجود در تصاویر حاصل از الکترون های ثانویه ناشی از اختلاف در انرژی، تعداد و مسیر آنها می باشد. در شکل ۵ (الف) یک تصویر SE از سطح مقطع یک نمونه ی پودر نشان داده شده است.



شکل ٤– طیف الکترونی که نشاندهنده ی فراوانی نسبی الکترون های ثانویه(S) ، اوژه (A) و برگشتی (B) بر حسب انرژی الکترون است. توجه شود که مقیاس انرژی، پیوسته نیست؛ E_0 به طور نمونه بسیار بیشتر از ۵۰ الکترون ولت است



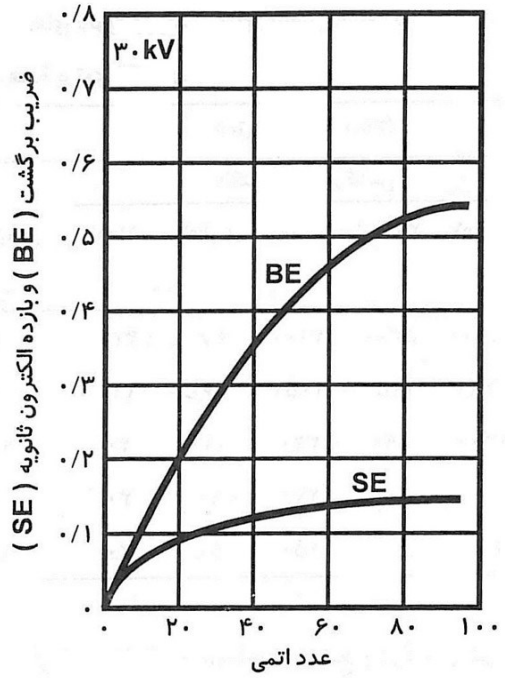
شکل ۵– تصویر (الف SE (و (ب BSE(از سطح مقطع یک ذره . SEبرای تصویربردای در حالت توپوگرافی و مورفولوژی و BSE برای کنتراست توزیع فازی مناسب است

http://edu.nano.ir

در حالت دوم پراکندگی غیرالاستیکی الکترون های پرتوی الکترونی ورودی، خطوط پرتوی X مشخصه (characteristic X-ray lines)تولید می شوند. این وضعیت وقتی رخ می دهد که جای خالی الکترون جدا شده از اتم با شرایط خاص به وسیله ی الکترون دیگر از لایه های بالا جایگزین شود. میزان انرژی از دست داده پرتوی الکترونی ورودی در برخورد غیرالاستیک با الکترون های اتم می تواند برابر با انرژی پیوند الکترون های لایه هایK ، L و M باشد و منجر به خروج الکترون لایه های مذکور و تابش اشعه ی X مشخصه شود. همچنین ممکن است به دنبال خروج یک الکترون و جایگزینی جای خالی الکترون با الکترونی از یک تراز انرژی بالاتر، به جای خروج تفاوت انرژی ترازها به صورت فوتون، انرژی به یک الکترون دیگر انتقال پیدا کند و آن را از اتم خارج کند. این الکترون خروجی به الکترون اوژه (AE=Auger Electron) معروف است.

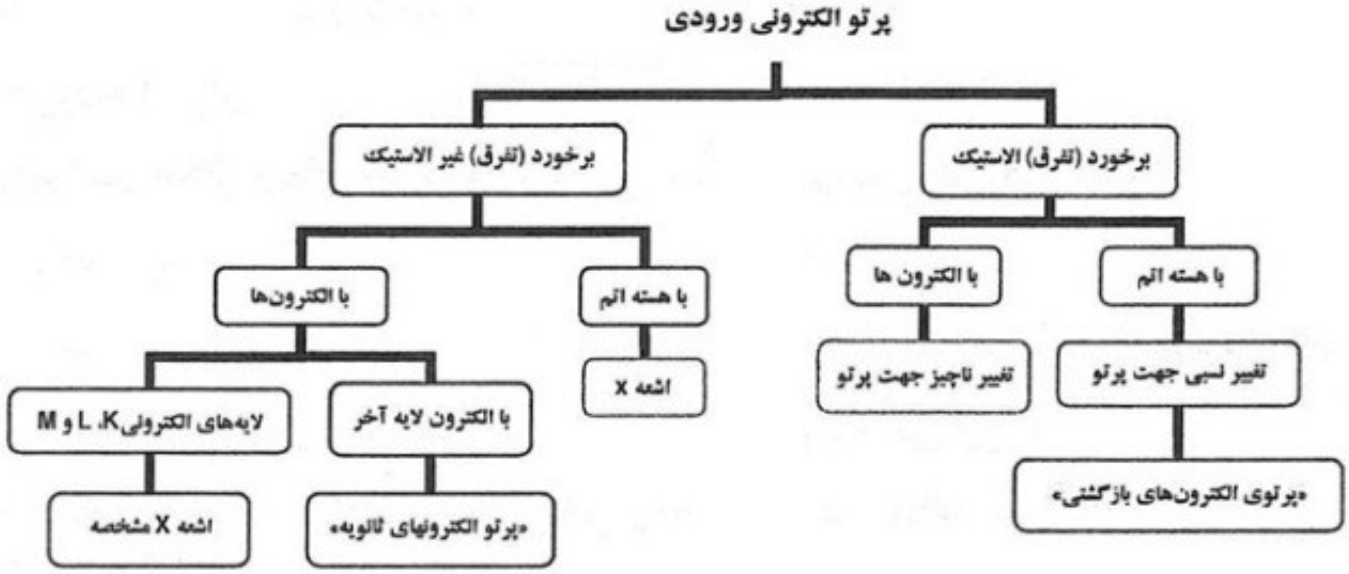
در کنار پراکندگی غیرالاستیکی، پراکندگی های الاستیکی هم می توانند اتفاق بیفتند. با پراکندگی الاستیک شدید یک پرتوی الکترونی در واکنش با هسته ی اتم، به خوبی می توان امکان تغییر جهت بیش از ۹۰ درجه در مسیر الکترون پرتوی الکترونی را متصور شد. چنین تغییر جهتی می تواند امکان بازگشت پرتو به سمت سطح را فراهم سازد. این الکترون های بازگشته از داخل نمونه را الکترون های بازگشت (BSE=Back Scattered Electrons) می نامند.

بیشتر الکترون های بازگشتی حداقل ۵۰ درصد انرژی الکترون های ورودی را دارند (شکل ٤). جالب است که تغییر زاویه در پراکندگی الاستیکی پرتوی الکترونی در برخورد با هسته ی اتم های سنگین، بیشتر از اتم های سبک است (شکل ٦). با توجه به تغییر زاویه ی کمتر پرتوی الکترونی در پراکندگی الاستیکی از هسته با عدد اتمی کمتر، احتمال (یا فراوانی) خروج الکترون های بازگشتی از مواد دارای عدد اتمی کمتر (اتم های با هسته ی سبک تر) کمتر خواهد بود. به بیان دیگر، در اتم های با عدد اتمی کمتر، قبل از اینکه پرتوی الکترونی با زوایای بیشتر از ۹۰ درجه پراکنده شود و فرصت بازگشت بیابد، به اعماق ماده نفوذ نموده و بخش عمده ای از آن جذب می شود. اما در اتم های با عدد اتمی بیشتر، امکان تغییر زاویه ی بیش از ۹۰ درجه بیشتر است. در این شرایط، مقدار الکترون های بازگشتی بسیار بیشتر از زمانی است که پرتوی الکترونی با یک هسته ی سبک، به صورت الاستیک برخورد می کند.



شکل ٦–ارتباط بین ضریب پراکنده شدن الکترون ها و بازده ی الکترون های ثانویه با عدد اتمی مواد

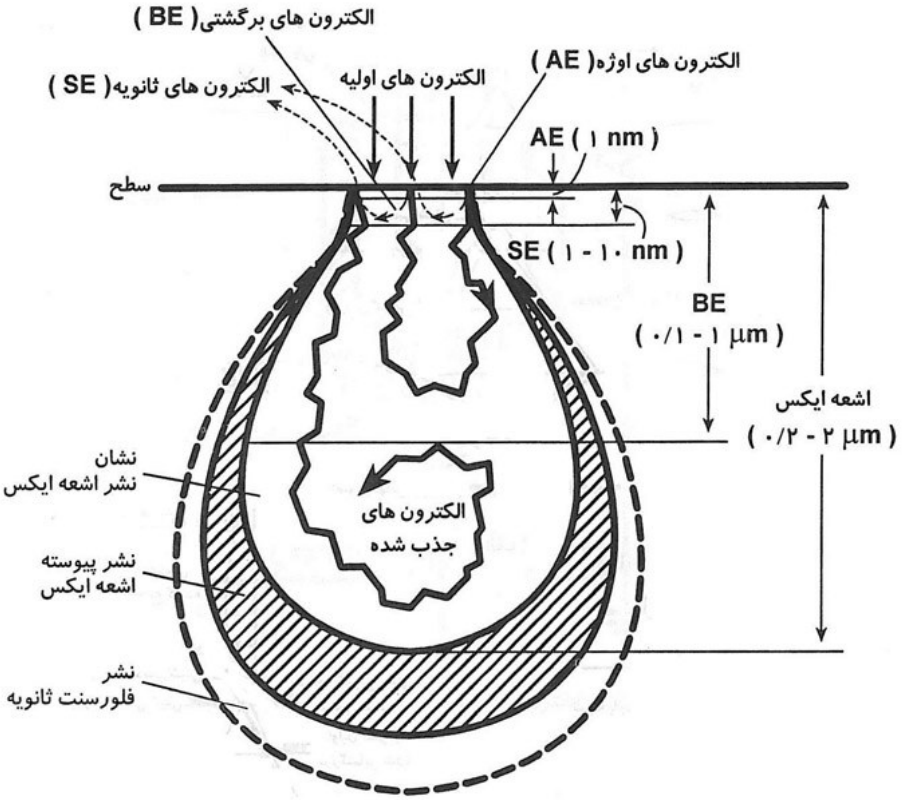
http://edu.nano.ir



شکل ۷ – خلاصه ای از برهم کنش الاستیکی و غیرالاستیکی پرتوی الکترونی ورودی و ماده[۵]

بنابراین مقدار الکترون های بازگشتی خارج شده از یک ماده به شدت متأثر از عدد اتمی ماده ای است که پرتوی الکترونی به آن وارد شده است. به بیان دقیق تر، در تصویر الکترون های برگشتی، فازهای حاوی عناصر سنگین، روشن تر و فازهای سبک تر تیره تردیده می شوند[۵]. شکل ۵ (ب) نمونه ای از تصویر BSEاز سطح مقطع یک ذره را نشان می دهد . اگر پرتوی ورودی با هسته ی اتم ماده برخورد کند و به صورت غیرالاستیکی پراکنده شود، پرتوی Xساطع می شود .شکل ۷ خلاصه ای از انواع پراکندگی های الکترون ها در اثر برهمکنش پرتوی الکترونی با نمونه را نشان می دهد.

با توجه به از دست رفتن انرژی در پراکندگی غیرالاستیک



شکل ۸– عمق نفوذ پدیده های مختلف ناشی از برهم کنش پرتوی الکترونی و نمونه

http://edu.nano.ir

پرتوی الکترونی ورودی در برخورد با الکترون های اتم، احتمال خروج الکترون های ثانویه از عمق حداکثر ۱۰ نانومتر وجود دارد. از سوی دیگر، در پراکندگی الاستیک پرتوی الکترونی ورودی با هسته ی اتم، مقدار از دست رفتن انرژی بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است. بنابراین عمق خروج الکترون های بازگشتی بیشتر و در حدود ۲ میکرومتر می باشد. البته باید به خاطر داشت که در هر دو مورد، میزان ساطع شدن الکترون های ثانویه و بازگشتی، متأثر از انرژی پرتوی الکترونی ورودی و نوع ماده است

۱-٤-۱- حجم اندرکنش

با توجه به مکانیزم های پراکندگی، می توان انتظار داشت که خروج پرتوی الکترون های ثانویه از عمق ۱۰ نانومتری و پرتوی الکترون های برگشتی از عمق ۲ میکرومتری اتفاق بیفتد .البته این اعداد بسته به شرایط پرتوی الکترونی ورودی و ماده متغیر است. به سادگی می توان تصور کرد که پرتوی الکترونی ورودی، به سطح ماده برخورد می کند و عمقی را تحت تأثیر قرار می دهد. بیان سطح و عمق در جمله ی قبل به وضوح حاکی از وجود یک حجم اندرکنشی (interaction volume) است.

شناخت حجم اندرکنشی کار پیچیده ای است که علت این پیچیدگی، تنوع و کثرت برخوردهایی است که ممکن است به وقوع بپیوندد. بهترین راه بررسی این حجم، استفاده از اصول ریاضی و آمار است. بر اساس محاسباتی که محققین به انجام رسانیده اند مشخص شده است که حجم اندرکنشی به صورت گلابی شکل است که در منطقه ی ورود پرتو به داخل ماده قابل تصور می باشد. این حجم در شکل ۸ به صورت شماتیکی نشان داده شده است. خاطر نشان می شود که عمق و گستردگی برهم-کنش به شرایط پرتوی الکترونی و ماده بستگی دارد .

۱-۵- بحث و نتیجه گیری

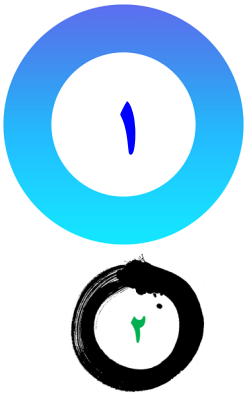
SEMاز روش های پرکاربرد میکروسکوپی محسوب می شود. همانند دیگر میکروسکوپ های الکترونی، به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی درSEM ، حد تفکیک بسیار بالایی قابل دستیابی است.این میکروسکوپ از زمان اختراع آن با پیشرفت های چشمگیری همراه بوده است. اساس عملکردSEM ، برهمکنش پرتوی الکترونی با ماده است که نشر الکترون ها و فوتون ها از ماده را به همراه دارد. از جمله مهم ترین این پرتوها که برای بررسی ماده استفاده می شوند، الکترون های ثانویه)برای بررسی مورفولوژی و توپوگرافی) و الکترون های برگشتی (با هدف بررسی توزیع فازی) می باشند.

فهرست

منابع

1. Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., “Electron Microscopy and Analysis”, 3rd Edition. London: Taylor & Francis, (2001).
۲. ی. خرازی و ا. ش. غفور،ابزار شناسایی ساختار مواد،چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۰).
۳. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری،اصول و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز – ابزار شناسایی دنیای نانو،ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۹).
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.
۵. م. کرباسی،میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو،چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان،(۱۳۸۸).
6. http://electronmicroscopy.org/images/FE_SEM_Microscope.jpg.
7. http://academic.uprm.edu/pcaceres/Courses/CHAMINA/HO5.pdf
8. Sriamornsak, P., Thirawong, N., “Use of back-scattered electron imaging as a tool for examining matrix structure of calcium pectinate”, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 267, pp. 151–156, (2003).

http://edu.nano.ir



قسمت دوم: اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی تفنگ الکترونی و لنزهای الکترومغناطیس

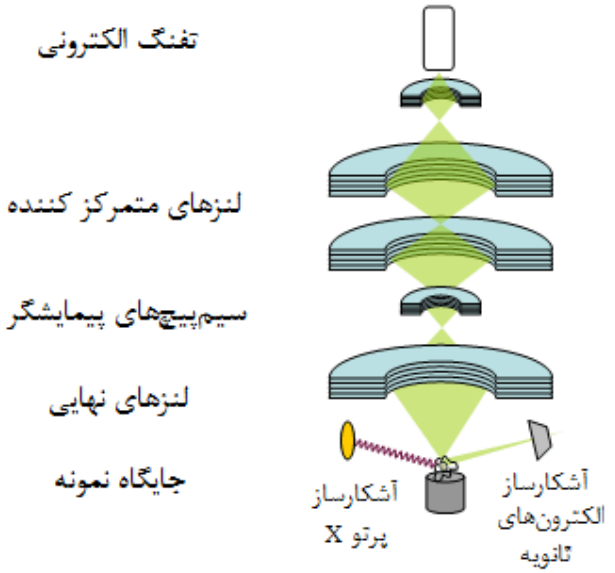
در مقاله گذشته به معرفی میکروسکوپ الکترونی روبشی به عنوان یکی از روش‌های قدرتمند آنالیز مواد پرداخته شد. در این مقاله و در ادامه بحث، به بررسی اجزاء و عملکرد این دسته از میکروسکوپ‌ها پرداخته خواهد شد. به طور کلی SEM دارای شش جزء اصلی است که عبارتند از: تفنگ الکترونی، لنزهای الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها، سیستم نمایش تصویر و سیستم خلأ. در این بخش دو مورد اول شرح داده خواهند شد. در میکروسکوپ‌های SEM ، تفنگ-های الکترونی جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می شوند. این تفنگ ها بر مبنای نشر ترمویونیک یا نشر میدانی عمل می کنند و از جنس تنگستن یا هگزا براید لانتانم می باشند. از آنجا که پرتوی مورد استفاده در SEM از نوع الکترونی است، لنزهای الکترومغناطیس جهت باریک کردن و متمرکز کردن آنها به کار می روند. لنزهایی که در SEM استفاده می شوند بر دو نوع متمرکز کننده و نهایی می باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه می شوند.

۲-۱- مقدمه

برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلأ نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ های موجود به خلأ مناسب می رسد. وقتی که خلأ موردنیاز حاصل شد، پرتوی الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می شود (scan) تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه ی برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال های مناسب تولید می شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات موردنظر تبدیل می شوند. با توجه به این خلاصه ی عملکرد، درمی یابیم که یک میکروسکوپ SEM از اجزای زیر تشکیل یافته است

۱. تفنگ الکترونی
۲. لنزهای الکترومغناطیسی
۳. سیستم روبش
٤. آشکارسازها (سیستم جمع آوری و تقویت سیگنال)
۵. سیستم نمایش تصویر
٦. سیستم خلأ

شکل ۱ اجزای یک SEM را نشان می دهد. در ادامه به شرح این اجزاء پرداخته خواهد شد که در واقع به نوعی، بیانگر نحوه ی عملکرد دستگاه نیز می باشد.

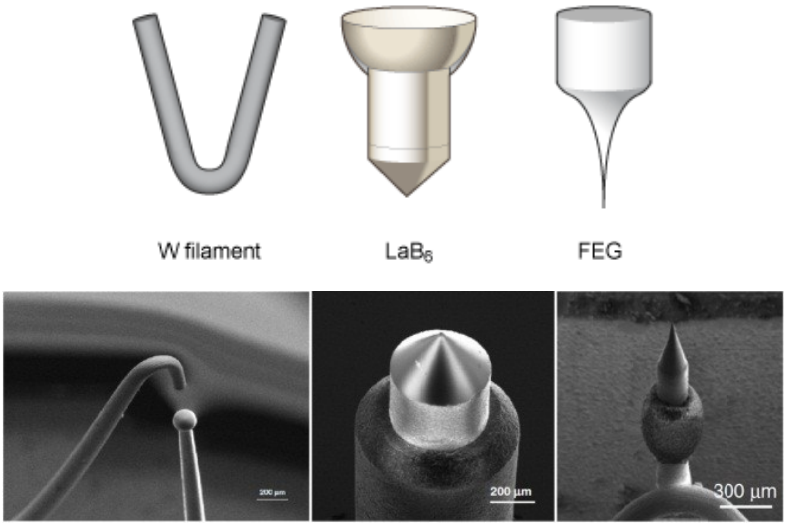


شکل ۱ طرح کلی یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از [۳]

۲-۲- جزء اول SEMتفنگ الکترونی

اولین قسمتی که مشخصات پرتوی الکترونی رقم می خورد،

* مهدی مشرف جوادی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل۲- تصویر فیلامان های تجاری رایج. ملاحظه می شود که فیلامان تنگستنی سنجاق سری به علت گرم شدن بیش از حد ذوب شده است که محل ذوب شدگی و قطره ی ذوب و منجمد شده قابل مشاهده هستند[۵،٦].

محل تولید آن، یعنی تفنگ الکترونی (Electron Gun) است. به بیان دیگر، تفنگ الکترونی منبع نسبتا پایداری از الکترون است که پرتو الکترونی را ساطع می کند. تفنگ های الکترونی از نظر مکانیزم به دو دسته تقسیم می شوند[۱،۲]

۱. تفنگ های الکترونی نشر حرارتی (Thermoionic Guns)که بر مبنای پدیده ی ترمویونی عمل می کنند. در این نوع، با گرم شدن تفنگ تا دمایی بسیار بالا، درصد معینی از الکترون های آن به سطح مشخصی از انرژی می رسند و می توانند سطح آن را ترک کنند؛

۲. تفنگ های الکترونی نشر میدانی (Field Emission Guns)که از پدیده ی تونلی جهت تولید الکترون استفاده می کنند. در این نوع تفنگ الکترونی، سطح تحت یک ولتاژ بسیار بالا قرار می گیرد و الکترون ها می توانند سطح آن را ترک کنند، بدون آنکه نیاز به اعمال انرژی تابع کاری ترمویونی باشد. قدرت تولید این فیلامان ها بسیار بیشتراز فیلامان های ترمویونی است.

بر همین مبنا، سه نوع فیلامان تجاری به عنوان تفنگ الکترونی استفاده می شوند که عبارتند از

۱. فیلامان تنگستن سنجاق سری؛

۲. فیلامان لانتانم هگزا براید(LaB_6)؛

۳. فیلامان نشر یونی.(FEG)

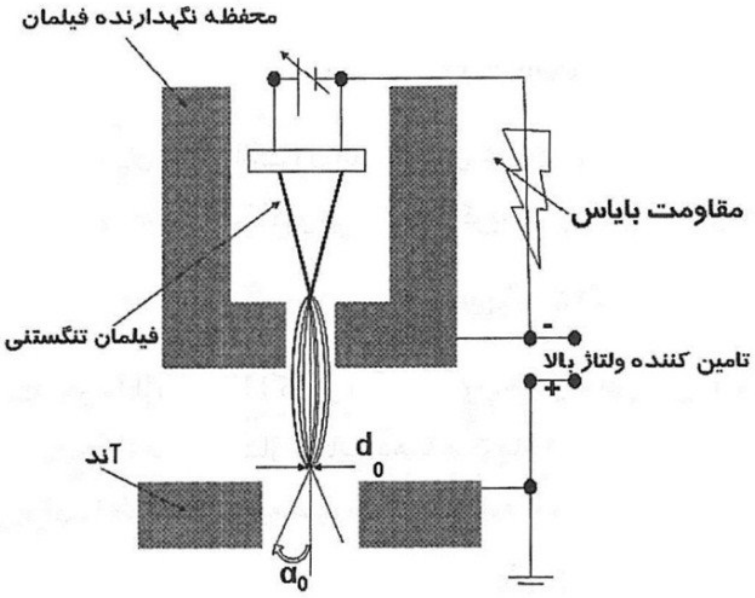
شکل ۲ تصویر این سه نوع فیلامان را نشان می دهد.

۲-۲- ۱ - تفنگ های با فیلامان تنگستنی

بهترین گزینه در استفاده از پدیده ی ترمویونی، استفاده از ماده ای است که اولا نقطه ذوب بسیار بالایی داشته باشد تا شکل و مشخصات مکانیکی خود را تا دمای انتشار الکترون حفظ کند. ثانیا، تابع کاری ترمویونی پایینی داشته باشد تا در دمای نسبتا کمتری شروع به انتشار الکترون کند. به همین دلیل از تنگستن استفاده می شود؛ تنگستن با نقطه ذوب بالا (K3653)و تابع کاری مشابه اغلب فلزاتEw (برابر با ٤.٥ الکترون ولت) رایج ترین ماده برای استفاده در سازه های تولید الکترون است. با این وجود، در صورت استفاده از هگزا براید لانتانم با تابع کاری برابر با ۰.۳ الکترون ولت قدرت تولید الکترون تا ۱۰ برابر افزایش پیدا می کند.

فیلامان تنگستن سنجاق سری به شکل V شکل و شعاع نوک آن حدود ۱۰۰ میکرومتر است که به عنوان کاتد تولید کننده الکترون در بالای ستون میکروسکوپ نصب می شود. دمای کاری فیلامان در هنگام انتشار الکترون حدود K2700 می باشد. الکترون های به دست آمده از فیلامان (کاتد)، با استفاده از اختلاف پتانسیلی معادل ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ ولت، به سمت آند شتاب داده می شوند. شماتیک این نوع تفنگ

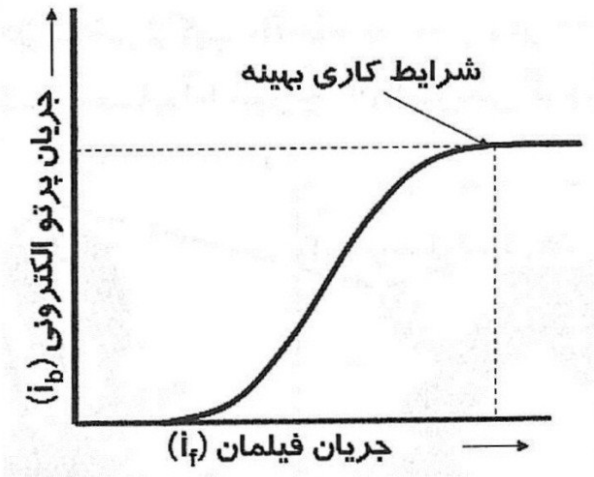
http://edu.nano.ir



شکل ۳- شماتیک تفنگ الکترونی فیلامان تنگستنی[۱]

الکترونی در شکل ۳ نشان داده شده است. قسمت در برگیرنده یا همان نگهدارنده ی فیلامان به صورت یک کلاهک شبکه ای (Grid Cap) یا به صورت استوانه ی فلزی است که به آن اصطلاحا وهنلت (Wehnelt cylinder) گفته می شود. این نگهدارنده دارای یک روزنه مرکزی است که دقیقا مقابل به نوک فیلامان قرار می گیرد. وهنلت نسبت به کاتد (= فیلامان) در یک ولتاژ منفی مختصر نگه داشته می شود تا الکترون های ایجاد شده در فیلامان را به خارج از محفظه ی نگهدارنده دفع کند. ولتاژ منفی به صورت بایاس (متغیر بر حسب شرایط) و با مقادیر صفر تا ۵۰۰ ولت اعمال می شود. با این روش، پرتو به صورت همگرا با یک نقطه ی همگرایی تولید می شود.

با افزایش جریان فیلامان(i_f) ، گرم شدن و رخداد پدیده ی ترمویونی، الکترون تولید می شود. رابطه ی جریان فیلامان با جریان انتشار الکترون) (i_b) در شرایطی که مقاومت بایاس به درستی تنظیم گردد) در شکل ٤ نمایش داده شده است.ملاحظه می گردد که با افزایش جریان فیلامان، جریان انتشار الکترون افزایش می یابد و به یک حد اشباع می رسد.دلیل این پدیده این است که با افزایش جریان فیلامان از مقدار مورد نیاز برای انتشار الکترون، ولتاژ بایاس نیز افزایش می یابد و گرادیان میدان منفی در اطراف فیلامان شدت گرفته و با بازگشت الکترون ها به سمت فیلامان، انتشار الکترون (i_b) از آن را محدود می سازد. جریان فیلامان اشباع، بهترین شرایط کاری برای فیلامان است که در آن، پرتوی الکترونی تولیدی از پایداری مناسب برخوردار است



شکل ٤- رابطه ی جریان فیلامان (i_f) با جریان انتشار الکترون (i_b) در شرایط تنظیم مناسب مقاومت بایاس

۲-۲-۲- تفنگ های با فیلامان لانتانم هگزابراید

در این نوع تفنگ ها، تک کریستالی از جنس لانتانم هگزا براید نقش کاتد را بر عهده دارد. این تک کریستال به شکل

http://edu.nano.ir

مفتولی به قطر یک میلیمتر مربع و طول ۱.٦ سانتی متر تولید و نوک آن تا قطر ۱۰ میکرون تیز می شود (شکل ۲). در این نوع کاتد، نسبت چگالی جریان انتشار الکترون به نرخ تبخیر فیلامان بسیار بالاتر از فیلامان های تنگستنی است. با اینحال کار کردن با فیلامان های LaB_6 با مشکلاتی همراه است که اصلی ترین آنها عبارتند از:

۱. نیاز به خلأ بالاتر که به حدود ۱۰ برابر خلأ کاری فیلامان های تنگستنی می رسد؛

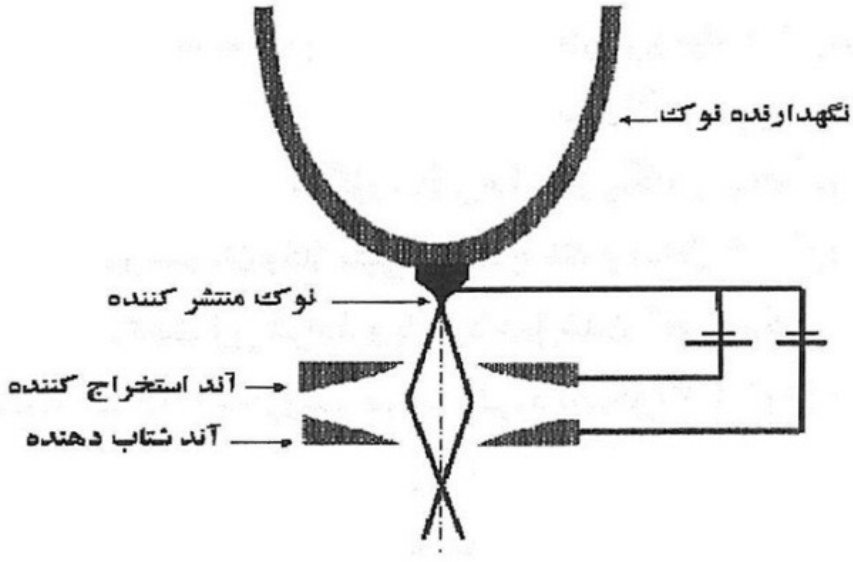
۲. عدم امکان گرم کردن مستقیم ترکیب LaB_6. این در حالیست که در فیلامان های تنگستنی، رشته-ی سیم تنگستنی مستقیما با عبور جریان الکتریکی گرم می شود.

روش های مختلفی جهت گرم کردن کاتدLaB_6 وجود دارد که از جمله معروف ترین روش های آن، قرار دادن مفتول LaB_6در لایه ای از جنس گرافیت یا لانتانم برايد است که این نوار به عنوان واسط حرارتی فیلامان عمل می کند. سپس این مجموعه به پایه های اتصال الکتریکی متصل می شوند.

روشنایی با افزایش درجه حرارت فیلامان و کاهش تابع کار ترمویونی آن افزایش می یابد. نکته ی مهم در مورد تفنگ هایLaB_6 ، تابع کار ترمویونی آنهاست که در حدود یک پانزدهم مقدار مربوط به تنگستن است. از اینروLaB_6 می تواند در دمای کاری پایین تر (حداکثر ۲۰۰۰ درجه کلوین) تا ۱۰ برابر فیلامان های تنگستنی ترمویونی، روشنایی داشته باشد. درست به همین علت است که با وجود مشکلات کاربردی موجود، هنوز اهمیت و بازار اقتصادی خود را به عنوان فیلامانی قوی تر از فیلامان-های تنگستنی حفظ کرده است. دانشمندان نشان داده اند با توجه به دمای کاری پایین تر فیلامان های$LaB6$ ، چگالی جریان انتشار بالا و تابع کار ترمویونی بسیار کم آن، امکان رسیدن به عمر کاری ۱۰۰۰ ساعت به خوبی فراهم است، در حالیکه عمر کاری فیلامان های تنگستنی به صورت تجاری حدود ۲۰۰ ساعت اعلام شده است. علاوه بر این، به دلیل ریزتر بودن شعاع نوک فیلامانLaB_6 و روشنایی و چگالی جریان انتشار بالای آن، امکان کاهش عمده شعاع نقطه ی همگرایی و در نتیجه کاهش قطر پرتوی الکترنی به ۳۰ تا ۵۰ آنگستروم وجود دارد. بنابراین این نوع تفنگ ها، در میکروسکوپ هایی که قدرت تفکیک بالا دارند و میکروآنالیز دقیق انجام می دهند، استفاده می شوند.

۲-۲-۳- تفنگ های نشر میدانی

تصویر این نوع تفنگ الکترونی در شکل ۲ و ۵ نشان داده شده است. در این نوع تفنگ، دو آند تعبیه شده است. به اولین آند (آند استخراج کننده) ولتاژ مثبت V_1 اعمال می گردد و نقش کنترل کننده جریان انتشار را ایفا می کند. به



شکل ۵- شماتیکی از تفنگ الکترونی نشر میدانی

http://edu.nano.ir

همین ترتیب، به آند دوم ولتاژ V_0 اعمال می شود که این ولتاژ تعیین کننده انرژی نهایی پرتوی الکترونی است .شکل این آندها طوری طراحی می شود که امکان گرفتن (جذب) میدان ضعیف و ناچیز اطراف روزنه الکترودها را داشته باشد. قطر پرتوی الکترونی در این تفنگ ها به شدت وابسته به نسبت ولتاژ دو آند تفنگ بوده و به صورت تئوری محاسبه می شود. به طور مثال اگر نسبت ولتاژ آند اول به آند دوم ۱۲ باشد، قطر پرتوی الکترونی معادل $۱۰^{-۲}$ میکرون به دست می‌آید که این مقدار در عمل به ۲.۵×۱۰^{-۲} میکرون می‌رسد. نشان داده شده است که پرتویی با این مشخصات، دارای روشنایی معادل صد تا هزار برابر روشنایی پرتوی تولید شده در تفنگ های ترمویونی فیلامان تنگستنی است.

پرتوی الکترونی تولید شده در یک تفنگ الکترونی نشر میدانی از کیفیت بالایی برخوردار است، اما باید در نظر داشت که این تفنگ ها به خلأ کاری بالایی نیاز دارند که کار کردن با آنها را مشکل می کند .دانشمندان برای حل این مشکل راه حلی پیشنهاد کردند که طبق آن به جای استفاده از پدیده تونلی در خلأ بالا و یا استفاده از پدیده ی گسیل ترمویونی در دمای بالا، از مجموع دو پدیده در شرایط بهینه استفاده شود. این طرح زمینه ساز تولید تفنگ هایی تحت عنوان تفنگ های نشر حرارتی-میدانی گردید. مشخص شده است که شرایط کاری بهینه برای این تفنگ ها، دمای ۱۸۰۰ درجه کلوین و فشار $۱۰^{-۹}$ تور است. این تفنگ ها با نام سازنده ی آنها یعنی تفنگ های اسکاتیک یا تفنگ های انتشار میدانی داغ شناسایی می شوند. شایان ذکر است که فیلامان تفنگ های اسکاتکی معمولا دارای پوششی از جنس اکسید زیرکونیم است که با افزایش دمای کاری شرایط محافظتی بهتری را فراهم می نماید. در جدول ۱ می توان مشخصات مختلف تفنگ های الکترونی را با هم مقایسه کرد.

جدول ۱ – مشخصات تفنگ های الکترونی

	تنگستنی گیره سری	LaB_6	نشر حرارتی- میدانی	نشر میدانی
جنس	تنگستن	LaB_6	تنگستن و ZrO_2	تنگستن
پدیده‌ی انتشار	ترمویونی	ترمویونی	تونلی - ترمویونی	تونلی
قطر پرتو (nm)	۲۰۰۰۰-۵۰۰۰۰	۱۰۰۰۰-۲۰۰۰۰	۱۰-۲۰	۳-۱۰
چگالی جریان انتشار (A/cm^2)	۲۰۰۰۰	۳	۲۰-۵۰	۵۳۰۰
محدوده‌ی انرژی الکترون‌ها (eV)	۳-۴	۱-۲	۰/۸	۰/۱-۰/۳
خلأ کاری (Torr)	$۱۰^{-۵}$	$۱۰^{-۷}$	$۱۰^{-۹}$	$۱۰^{-۱۱}$
دمای کاری (K)	۲۷۰۰	۱۹۰۰	۱۸۰۰	دمای محیط
روشنایی (نرماله)	۱	۱۰-۳۰	۲۵۰۰	بیش از ۲۵۰۰
قیمت (نرماله)	۱	۱۰	۱۰۰	بیش از ۱۰۰
عمر فیلامان (h)	کمتر از ۱۰۰	۵۰۰-۱۰۰۰	حدود ۲۰۰۰	حدود ۵۰۰۰

http://edu.nano.ir

۲-۳- جزء دوم SEM لنزهای الکترومغناطیسی

اصلی ترین اجزای ستون الکترون- اپتیک SEM، لنزهای مغناطیسی آن هستند که تحت خلأ کار میکنند. در این لنزها، بر خلاف لنزهای شیشه ای، پرتوی ورودی تحت اثر هیچ محیط مادی قرار نمی گیرد و کلیه ی تغییراتی که در آن ایجاد می شود ناشی از میدان های الکترومغناطیسی ایجاد شده توسط سیم پیچ هاست. تغییر جهت و تمرکز الکترون ها در میکروسکوپ های الکترونی تنها توسط میدان های الکترومغناطیسی سیم پیچ ها انجام می گیرد و اطلاق نام لنز به آنها تنها برای درک بهتر مطلب بوده و هیچ مشابهتی بین لنزهای صلب شیشه ای با مشخصات ثابت و سیم پیچ ها با مشخصات کاملا قابل کنترل وجود ندارد.

معمولا دو نوع لنز در ستون وجود دارد که هر یک خود می تواند شامل مجموعه ای از لنزها باشد. این لنزها عبارتند از:

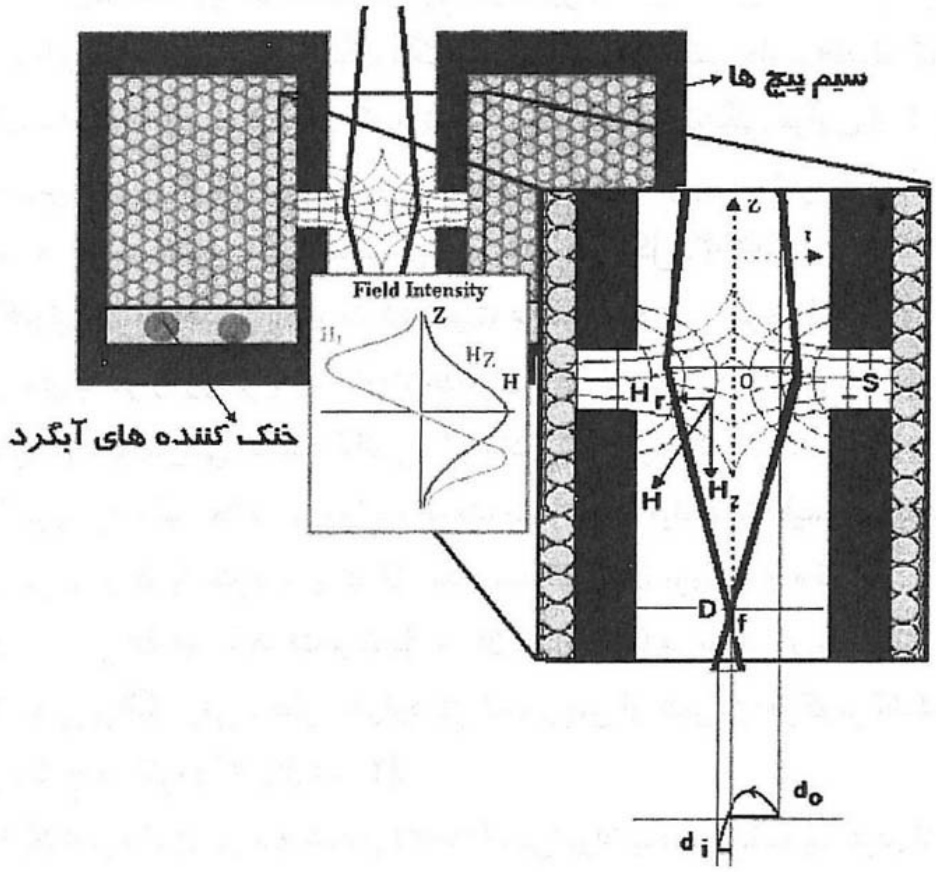
۱. لنزهای متمرکز کننده

۲. لنز نهایی

هدف اصلی از کاربرد این دو لنز در ستون اپتیکی SEM ، کاهش قطر پرتو و افزایش تراکم آن است به طوری که قطر آن از مقدار اولیه ی ۱۰۰-۲۵ میکرون (در تفنگ الکترونی) به قطر بسیار کم ۵۰ آنگستروم تا ۱ میکرومتر (بر حسب نیاز) کاهش پیدا کند.

۲-۳-۱- لنزهای مغناطیسی متمرکز کننده

برای ایجاد یک میدان مغناطیسی با قدرت، اندازه و شکل مناسب، معمولا از یک سیم پیچ تنگستنی با دورهای زیاد استفاده می شود. هسته ی سیم پیچ از آهن نرم و به شکل استوانه انتخاب می شود. هسته ی سیم پیچ، یک شکاف بسیار کوچک دارد که بسیار دقیق تراشکاری شده و میدان مغناطیسی در عرض آن تشکیل می شود. عبور جریان های متفاوت از سیم پیچ که معمولا بین صفر تا ۱ آمپر تغییر می کند منجر به تغییر قدرت میدان مغناطیسی می شود. اساس کار لنزهای مغناطیسی، یک اصل فیزیکی بسیار ساده است: اعمال نیروی میدان مغناطیسی بر الکترون باردار متحرک .



شکل۶- شماتیکی از سطح مقطع لنز مغناطیسی متمرکز کننده که به صورت استوانه ای بوده و از نظر شدت و سایر مشخصات نسبت به محور اپتیکی متقارن است

http://edu.nano.ir

بنابراین چنانچه الکترونی با سرعت v در یک میدان مغناطیسی با شدت Hحرکت کند، نیروی اعمال شده از طرف میدان برابرF خواهد بود.چون سرعت الکترون، قدرت میدان و نیروی وارد شده از طرف آن، کمیت هایی برداری هستند)یعنی علاوه بر مقدار، جهت آنها هم مهم است)، رابطه ی بین این سه کمیت به صورت برداری مطرح می گردد:

$$F = e(H \wedge v)$$

که در آنe بار الکترون، vسرعت الکترون و H قدرت میدان است. با توجه به قانون دست راست فیزیک، به راحتی می توان جهت اعمال نیرو از میدان مغناطیسی بر الکترون در حال حرکت را تعیین نمود. در شکل ٦ شماتیکی از سطح مقطع لنز مغناطیسی استوانه ای نشان داده شده است.

از شکل ٦ مشخص است که میدان مغناطیسی موازی با جهت حرکت الکترون ها و به طور دقیق تر موازی با جهت حرکت الکترون ها نزدیک به محور اپتیکی ستون الکترون - اپتیک میکروسکوپ است. قدرت میدان مغناطیسی (شدت میدان مغناطیسی) متناسب با حاصل ضرب تعداد دور سیم پیچ های القاگر (N) در جریان الکتریکی عبور کننده از لنز (I)است. »فاصله ی کانونی «لنز (f) عبارت است از فاصله ی نقطه ای که پرتوی الکترونی با محور اپتیکی موازی است تا نقطه ای که پرتو پس از عبور از لنز، محور اپتیکی را قطه می کند. فاصله ی کانونی در شکل ٦ با Of مشخص شده است. هر چه فاصله ی کانونی کمتر باشد، لنز قوی تر است و پرتوی ورودی به لنز را زودتر متمرکز می سازد. فاصله ی کانونی و میزان کاهش قطر پرتو به قدرت و شکل میدان مغناطیسی بستگی دارند.قدرت میدان مغناطیسی نیز بستگی به جریانی دارد که از سیم پیچ عبور می کند. این جریان بین صفر تا یک آمپر متغیر است. بنابراین می توان فاصله ی کانونی لنز را طبق رابطه ی زیر تنظیم نمود. این در حالیست که در میکروسکوپ های نوری، برای تغییر فاصله ی کانونی باید لنز را عوض کرد:

$$f = \frac{K.U}{(N.I)^2}$$

که در آن f فاصله ی کانونی، Kمقدار ثابت، Nتعداد حلقه های سیم پیچ و I شدت جریان عبوری از لنز می باشد. بنابراین کار کردن با لنزها بسیار ساده است، زیرا با تغییر جریان عبوری از لنز به راحتی می توان عمق تمرکز لنز را طوری تنظیم کرد که پرتوی الکترونی بر روی سطح نمونه متمرکز و به مقدار کافی نیز متمرکز شده باشد. لنزهای مغناطیسی متمرکز کننده بر حسب نیاز و قدرت میکروسکوپ الکترونی، ممکن است به صورت منفرد یا دوتایی به کار برده شوند.

۲-۳-۲- لنز نهایی

مبانی روش کار لنز نهایی مشابه اصولی است که در رابطه با لنز مغناطیسی متمرکز کننده بیان شد. بخش عمده ی کاهش قطر پرتوی الکترونی در لنز نهایی اتفاق می افتد. لنز نهایی، آخرین بخش عملگر امتداد ستون اپتیکی است و تنها قطعه ی موجود بعد از لنز نهایی در ستون، روزنه ی نهایی یا روزنه ی محدود کننده است. این روزنه، یک کنترل کننده ی قطر بوده و تغییر چندانی در پرتو به وجود نمی آورد.

لنز نهایی به صورت مخروطی طراحی می شود (شکل ۷). این نوع طراحی مزایای زیر را به همراه دارد:

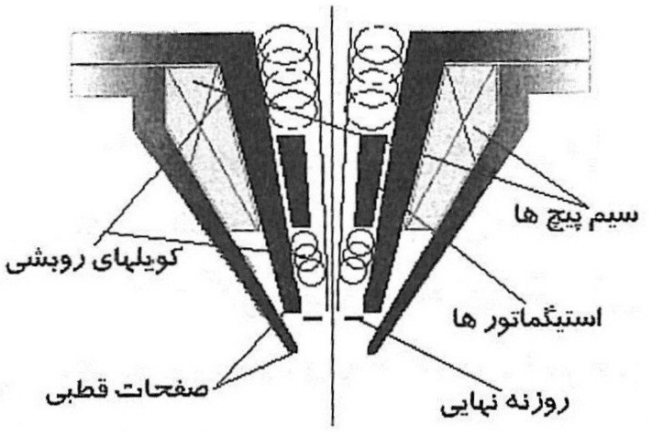
۱. پرتوهایی که پس از خروج از لنز متمرکز کننده، هنوز دور از محور اپتیکی هستند، امکان ورود به لنز نهایی را دارند. این امر منجر به افزایش قابل توجه بازده ی نهایی مخروطی، نسبت به سایر شکل های فضایی می گردد؛

۲. ناحیه ای از لنز که بر پرتوی الکترونی مؤثر است، در انتهای خارجی لنز قرار می گیرد. همین امر موجب میشود که کاهش قطر ناشی از تأثیر لنز نهایی، در پرتوی ارسال شده به سمت نمونه حفظ شود؛

۳. مسأله تأثیرگذاری میدان مغناطیسی لنز نهایی بر پرتوهای انتشار یافته از سمت نمونه (پس از برخورد پرتوی

http://edu.nano.ir

الکترونی) به حداقل خود می رسد. همچنین از قرار گرفتن قسمت هایی از بدنه ی لنز نهایی در مسیر پرتوی X جلوگیری می کند.



شکل ۷–شماتیک ساده ای از لنز نهایی

پایین تر و چگالی جریان انتشار بالاتر در تفنگ های الکترونی استفاده می شود. با این وجود، این نوع فیلامان نسبت به فیلامان تنگستنی گران تر بوده و به خلأ کاری بالاتری نیاز دارد. تفنگ های نشر میدانی از روشنایی و کیفیت بالاتری نسبت به تفنگ های نشر ترمویونیک برخوردارند.پرتوی الکترونی تولید شده در تفنگ های الکترونی با استفاده از لنزهای مغناطیسی متراکم و باریک می شود. با استفاده از مقدار جریان ورودی به این لنزها به راحتی می توان قدرت آنها را تنظیم نمود.

فهرست

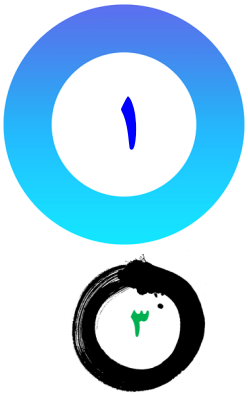
۲-٤- بحث و نتیجه گیری

تولید پرتوی الکترونی در SEM در قسمت تفنگ الکترونی اتفاق می افتد و مکانیزم عملکرد آنها می تواند نشر ترمویونی یا نشر میدانی باشد.تنگستن به دلیل نقطه ی ذوب بالا و تابع کار کم، رایج ترین فیلامان در تفنگ الکترونی است .لانتانم هگزا براید به دلیل تابع کار کمتر، دمای کاری

منابع

۱. م. کرباسی،میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو،چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان،(۱۳۸۸).
۲. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری،اصول و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز – ابزار شناسایی دنیای نانو،ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۹).
3. http://nspinosa2008.wikispaces.com/.
٤. ی. خرازی و ا. ش. غفور،ابزار شناسایی ساختار مواد،چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۰).
5. http://www.ammrf.org.au/myscope/images/sem/gun_parts.png
6. Zhou, W., Wang, Z. L. (Editors), “Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications”, New York: Springer, (2006).

http://edu.nano.ir



قسمت سوم: اجزاء و عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی

سیستم روبشگر و آشکارسازها

در مقاله قبل بررسی دو مورد از اجزاء میکروسکوپ الکترونی روبشی آغاز گردید. در این مقاله به بررسی برخی دیگر از اجزاء این میکروسکوپ پرداخته خواهد شد SEM . یک میکروسکوپ الکترونی روبشی است، بنابراین نیاز است که پرتوی الکترونی بر روی سطح نمونه روبش (حرکت) شده و نقاط مختلف آن را بررسی کند. این وظیفه بر عهده ی سیستم روبشگر در SEM است که از دو سی پیچ تشکیل یافته است. علاوه بر این، به تجهیزاتی نیاز است تا پس از برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه، پرتوهای خروجی از آن به نحوی دریافت، جمع آوری و بررسی شوند. این کار توسط آشکارساز ها انجام می شود. آشکارسازهای اورهارت تورنلی، نیمه هادی، رابینسون و درون لنزی از مهم ترین آشکارسازها در SEM می باشند. سیستم روبشگر و آشکارسازها موضوع مورد بحث این مقاله می باشد.

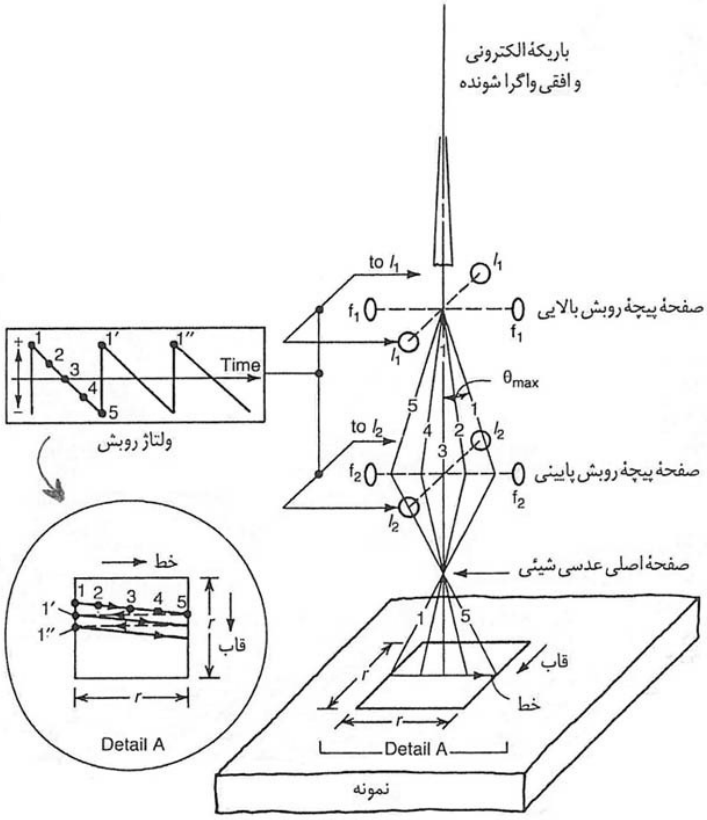
۳-۱- جزء سوم SEM سیستم روبشگر

پس از اینکه یک پرتوی موازی با قطر مناسب تولید شد، نوبت به مرحله ی روبش می رسد. عملی که در این مرحله صورت می گیرد، زاویه گرفتن یا همان کج کردن پرتوی ساطع شده از لنزها است تا بدین ترتیب امکان انجام فرایند روبش سطح فراهم گردد. این روبش به صورت نقطه به نقطه انجام می شود تا یک خط روبش شکل گیرد و این فرایند خط به خط ادامه پیدا می کند.

علاوه بر امکان کج کردن پرتو در دو جهت، یک سیستم روبش باید از قابلیت های کنترلی مناسبی برخوردار باشد تا امکان پردازش نتایج حاصل از روبش پرتو امکان پذیر باشد. پردازش موفق نتایج روبش الکترونی، تنها در سایه ی نظم در روبش امکان پذیر است که خود نتیجه ی کنترل مناسب سیستم روبش بر زوایای کج شدن پرتو می باشد.

به منظور کج کردن پرتوی الکترونی از دو سیم پیچ روبشی (scan coil)استفاده می شود که هر دو با اعمال میدان های مغناطیسی عمود بر محور اپتیکی، پرتوی الکترونی را به سمت مناسب کج می کنند. اولین سیم پیچ، زاویه ی مناسب با محور اپتیکی را ایجاد می کند و دومی آن را به سمت محور اپتیکی برمی گرداند .این عمل به نحوی انجام می شود که پرتو بتواند از روزنه ی ورودی لنز نهایی وارد منطقه-ی داخلی لنز نهایی شود (سیستم پیماشگر قبل از لنز نهایی قرار دارد). در این منطقه، قطر پرتو به طور مؤثر کاهش یافته و با ادامه دادن به مسیر خود، از محور اپتیکی زاویه می گیرد. اگر تنها یک مرحله ی کج کردن پرتو وجود داشت، با زاویه گرفتن پرتو و دور شدن آن از محور اپتیکی، امکان ورود آن از روزنه ی ورودی لنز نهایی وجود نداشت و اگر هم درصدی از پرتو می توانست به آن وارد شود، علاوه بر بازده ی ناچیز عبور پرتو، کنترلی بر امتداد پرتو و زاویه ی نهایی آن وجود نداشت. اما با استفاده از طراحی دو مرحله ای سیم پیچ های روبشی، علاوه بر تعیین دقیق و نهایی زاویه ی کج شدن پرتو، قبل از ورود به لنز نهایی، بازده ی ورود پرتو به لنز نهایی بسیار بالا خواهد بود. در شکل ۱ شماتیک کار سیم پیچ های روبش نشان داده شده است .در تصویر کوچک بالایی واقع در سمت چپ شکل می بینیم که یک ولتاژ دندانه اره ای به جفت سیم پیچ های I_1-I_1 و I_2-I_2 اعمال می شود. میدان های مغناطیسی تولید شده توسط سیم پیچ ها، نیرویی اعمال می کنند که پرتوی الکترونی را از چپ به راست و در امتداد خطی که درپایین روی نمونه رسم شده

* مهدی مشرف جوادی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل ۱- سیستم روبش دو مرحله ای .SEM وقتی سیم پیچ های روبشی بالایی(I_1-I_1) ، پرتوی الکترونی را تحت زاویه ی θ منحرف می کنند، سیم پیچ های روبش پایینی(I_2-I_2) آن را تحت زاویه ی ۲ θبرمی گرداند و الکترون ها به ترتیب در امتداد خط نشان داده شده، به نمونه برخورد می کنند. تصویر کوچک بالایی در سمت چپ شکل، ولتاژی دندانه ای را نشان می دهد که جریان عبوری از سیم پیچ های روبش I را کنترل می کند. تصویر کوچک پایینی در سمت چپ شکل، دنباله ی نقاط روی نمونه برای مسیرهای الکترونی مختلف ۱، ۲، ۳، ٤ و ٥ در امتداد میکروسکوپ را نشان می دهد. سیمپیچ های روبش f_1-f_1 و f_2-f_2 انحراف پرتو برای دنباله ی نقاط ۱، ۱′ و ۱′′ را موجب میشوند (جزئیات در شکل تکمیلی

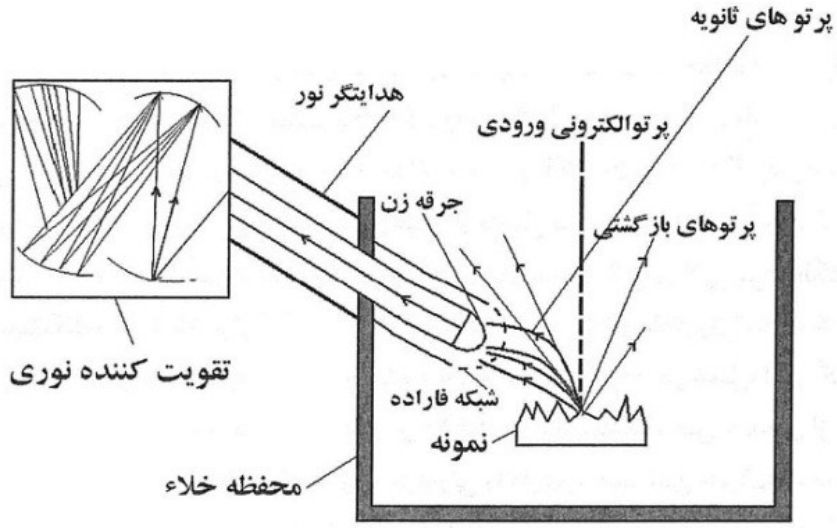
است، منحرف می کند. میدان های مغناطیسی متغیر در جفت سیم پیچ هایf_1-f_1 و f_2-f_2 انحراف های کوچک تری را از نقطه ی ۱ به ۱′ و به۱′′که با جزئیات در تصویر کوچک A نشان داده شده است، تولید می کنند. بنابراین پرتوی الکترونی به طور مکرر، پهنای نمونه را از چپ به راست و با الگوی شبکه ای روبش می کند که نهایتا کل سطح قاب r×r روی نمونه را در بر می گیرد[۱،۲]. چندرسانه ای ۱ نیز نحوه ی روبش پرتوی الکترونی بر روی سطح را نمایش می دهد.

۳-۲- جزء چهارم SEM آشکارسازها

پرتوی الکترونی تولید شده در تفنگ الکترونی با طی مسیری بسیار پیچیده از میان لنزهای متمرکز کننده، سیم پیچ های روبشی و لنز نهایی آماده سازی می شود .پرتوی نهایی به گونه ای است که نهایتا دارای قطر مناسب، توزیع تراکمی خوب و حتی الامکان متقارن و دایره ای باشد. این پرتو روی سطح روبش می شود و با برخورد آن به هر واحد از سطح نمونه، واکنش متقابل پرتوی الکترونی و ماده رخ می دهد که موجب گسیل پرتو های خاصی می گردد. برای تصویر سازی، نیاز به جمع آوری این پرتوها و ترجمه ی آنها به یک تصویر دیجیتال عموما دو بعدی است.

می توان یک فضای بزرگ (به صورت یک نیم کره را در بالای نمونه متصور شد که پرتوهای خروجی از نمونه در آن انتشار می یابند. بنابراین اگر بخواهیم از تمامی این پرتوهای خروجی استفاده کنیم، باید تمامی این فضا پوشیده از آشکارسازها باشد که این حداقل از نظر طراحی فیزیکی دستگاه امکان پذیر نیست .بنابراین جمع آوری و آشکارسازی پرتوها کار مشکلی بوده و به طور کلی بخش

http://edu.nano.ir



شکل ۲–آشکارساز اورهارت- تورنلی

کوچکی از این پرتوها برای ساخت تصویر مورد استفاده قرار می گیرند. از اینرو، برای اینکه بتوان از مقدار ناچیز پرتو جمع آوری شده، تصویر ساخت، نیاز به یک تقویت کننده ی بسیار قوی است. در این بخش انواع آشکارسازهای مورد استفاده درSEM شرح داده می شوند

۳-۲-۱ آشکارساز اورهارت- تورنلی-Everhart(E-T) Thornley

تصویر شماتیکی از این آشکارساز در شکل ۲ نشان داده شده است.جزء اصلی این آشکارسازها، یک جرقه زن (Scintillator)است. ماده ی تشکیل دهنده ی این جرقه زن به گونه ای است که در صورت اصابت یک الکترون پر انرژی، شروع به ساطع کردن نور می کند که البته شدت نور ساطع شده، متأثر از مقدار الکترون برخورد کرده به سطح جرقه زن می باشد. نور تولید شده پس از عبور از داخل یک هدایتگر نور(Light pipe) ، وارد قسمت تقویت کننده ی نور (Photomultiplier) می–شود. در اکثر جرقه زن ها، حداقل انرژی لازم برای الکترون اصابت کننده، ۱۰تا ۱۵ کیلو الکترون ولت است که البته اگر انرژی الکترون اصابت کرده از این مقدار کمتر باشد، جرقه زنی انجام نشده و نور ساطع نمی گردد.در عمل، اگر گستره ی انرژی پرتو الکترونی ورودی عمدتا بیش از ۲۰ الکترون ولت باشد، بخش عمده ای از پرتوی الکترونی بازگشت یافته از نمونه، قدرت جرقه زنی را دارد .با اینحال، معمولا الکترون های پرتوی ثانویه بسیار کم انرژی تر از ارقام مذکور هستند و بنابراین به آشکارساز این الکترون ها، ولتاژ مثبتی معادل با ۱۲ کیلو ولت اعمال می شود. در اثر این ولتاژ، الکترون ها قبل از برخورد به جرقه زن شتاب می گیرند و با انرژی کافی به آن برخورد نموده و نور تولید می کنند. جرقه زن توسط یک شبکه ی فلزی که به آن شبکه ی فاراده گفته می شود، احاطه شده است. این شبکه فلزی در ولتاژی بین ۵۰- تا ۲۵۰+ ولت نگه داشته می شود که به آن ولتاژ جمع کننده گفته می شود. وجود شبکه ی فلزی با قابلیت تغییر ولتاژ در یک بازه ی حدود ۳۰۰ ولتی می تواند دو تأثیر مهم داشته باشد(۱) از تأثیرگذاری ولتاژ بسیار بالای جرقه زن (۱۲۰۰۰ ولت جهت شتاب دهی به الکترون های ثانویه) بر پرتوی الکترونی جلوگیری کند و (۲) منجر به جذب انتخابی (ثانویه یا برگشتی) پرتوی الکترونی نمونه، به سمت جرقه زن شود. لذا با اینکه عموما آشکارساز به طور دقیق مقابل نمونه قرار نمی گیرد، اما از بازده جذب مناسبی برخوردار است.

هرچند که در آشکارساز E-T مقداری از الکترون های برگشتی نیز جمع آوری می شوند، اما بازده ی این کار بسیار کم است. بر این اساس، همه ی میکروسکوپ های الکترونی به انواع آشکارسازهای مخصوص پرتوی الکترونی برگشتی مجهز هستند که در ادامه توضیح داده می شود

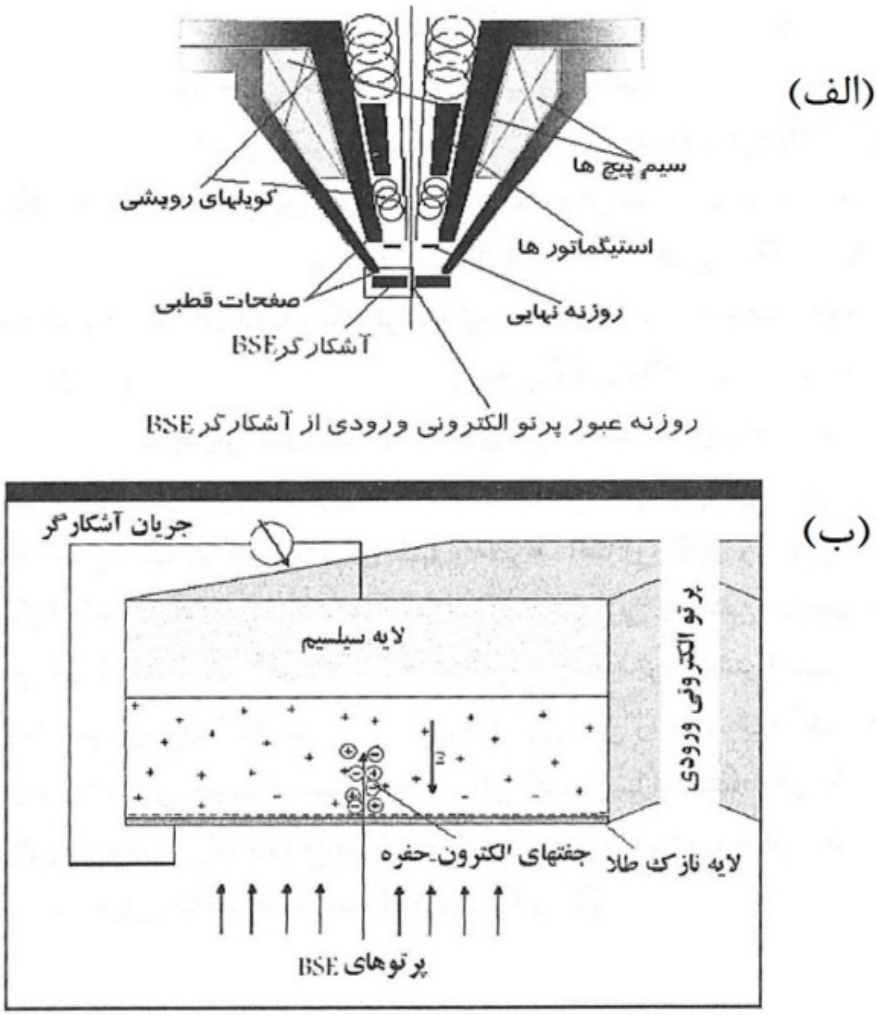
http://edu.nano.ir

۳-۲-۲- آشکارسازهای نیمه هادی

اساس کار آشکارسازهای نیمه هادی یا همان آشکارسازهای حالت جامد(Solid State Detectors) ، ایجاد تعداد بسیار زوج های الکترون- حفره با ورود یک الکترون پر انرژی به یک ماده ی نیمه هادی است. در این شرایط، اگر دو الکترود به دو طرف قطعه ی نیمه هادی وصل شده و توسط یک مدار خارجی اختلاف پتانسیلی بین دو الکترود ایجاد شود، آنگاه الکترون های آزاد به سمت الکترود مثبت جذب می شوند و همزمان با این پدیده حفره ها نیز در جهت عکس الکترون ها حرکت خواهند کرد. لذا جریانی به وجود می آید که در مدار خارجی قابل مشاهده است. اگر جریان مذکور به نحوی مناسب تقویت شود، می تواند به صورت یک سیگنال تصویری درآید.

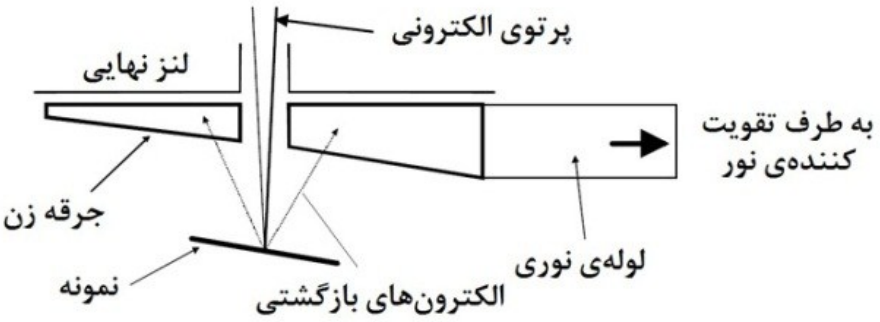
در این نوع آشکارساز، هر چه انرژی الکترون برخورد کننده بیشتر باشد، تعداد جفت های الکترون- حفره بیشتر و در نتیجه جریان ایجاد شده نیز قوی تر خواهد بود. به بیان دیگر، آشکارسازهای مذکور به مقدار انرژی الکترون های ورودی حساس هستند و به همین دلیل نمی توانند برای الکترون های کم-انرژی ثانویه مفید باشند. اثر الکترون های ثانویه در آشکارساز E-T نیز، با وجود انجام عملیات شتاب دهی، بسیار ناچیز و مستلزم حساسیت بسیار بالای آشکارساز می باشد. لذا آشکارسازهای نیمه هادی عموما در آشکارسازی الکترون های برگشتی مورد استفاده قرار می گیرند.

طرحی از آشکارسازهای نیمه هادی در شکل ۳ نشان داده شده است. در این آشکارسازها می توان از تراشه های نیمه هادی دایره ای شکل با قطر ۲۵ میلیمتر یا حتی بیشتر استفاده نمود. این تراشه ها که وسط آنها روزنه ای برای عبور پرتو



شکل ۳-شماتیک آشکارساز نیمه هادی: (الف) محل قرار گرفتن، (ب) جزئیات عملکرد و اجزای آشکارساز

http://edu.nano.ir



شکل ٤–شماتیک آشکارساز رابینسون ساده

اولیه وجود دارد، معمولا در انتهای ستون، در بالای نمونه و در نزدیک ترین جای ممکن نسبت به نمونه کار گذاشته می شوند. در چنین شرایطی، زاویه ی فضایی شکل گرفته در حین جمع آوری الکترون های برگشتی بسیار نزدیک به نیم کره خواهد بود و از این نظر، آشکارسازهای نیمه هادی از بازده ی بالاتری نسبت به آشکارسازهای E-T برخوردارند. علاوه بر این، هزینه ی ساخت و نگهداری آشکارسازهای نیمه هادی بسیار پایین تر از آشکارسازهای E-T است، زیرا اصلی ترین قطعه ی موردنیاز آن تنها یک تراشه ی نیمه هادی است. معایب آشکارسازهای نیمه هادی، نیاز به انرژی تحریک بالا و نیز موضوع کیفیت و سرعت پایین تقویت کننده های مورد استفاده برای آنهاست . در چندرسانه ای ۲، نحوه ی عملکرد این آشکارساز نمایش داده شده است.

۳-۲-۳- آشکارسازهای رابینسون

ساختار آشکارسازهای رابینسون بسیار شبیه به آشکارسازهای E-T بوده و مشابه آنها از بخش های اصلی: جرقه زن (معمولا از جنس پلاستیک)، هدایتگر نوری و تقویت کننده ی نوری تشکیل شده است. سطح آشکارگرهای مذکور، بسیار وسیع تر از آشکارسازهای حالت جامد است و اندازه ی نسبتا بزرگ این نوع آشکارسازها منجر به محدود کردن فاصله ی کاری شده و معمولا جلوی رسیدن پرتوی X به آشکارساز آنالیزگر را می گیرد (آشکارساز آنالیزگر، آنالیز شیمیایی نمونه را به عهده دارد). بنابراین معمولا برای انجام آنالیز نیاز به دور کردن آشکارساز مذکور از امتداد ستون است. مزیت آشکارساز مورد بحث (مشابه آنچه در رابطه با آشکارساز E-T گفته شد)، زمان پاسخ کوتاه آن است که تهیه ی تصاویر BSE در مد تلوزیون نیز امکان پذیر می سازد. آشکارساز رابینسون معمولا در بررسی نمونه های بیولوژیکی و به طور کلی غیرصلب (در میکروسکوپ های الکترونی روبشی محیطی (ESEM: Environmental Scanning Electron Microscope) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل٤ یک نوع آشکارساز رابینسون ساده نشان داده شده است[۱]

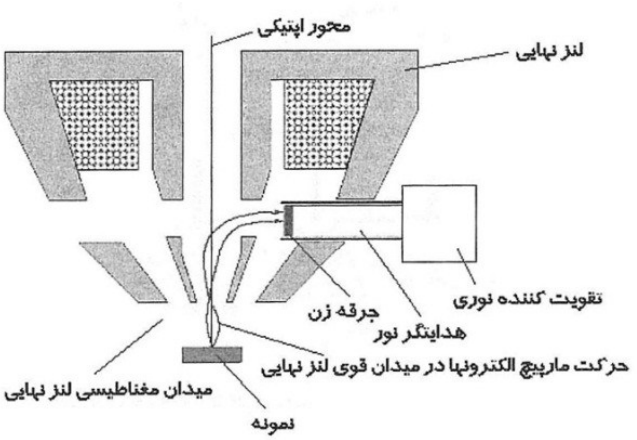
۳-۲-٤- آشکارسازهای درون لنزی (Through the Lens (TTL) detectors)

آشکارسازهای درون لنزی که شماتیک ساده ای از آنها در شکل ۵ آورده شده است، بیشتر در میکروسکوپ های الکترونی روبشی مجهز به تفنگ های الکترونی پرقدرت نشر میدانی به کار می روند. در این میکروسکوپ ها، لنز نهایی دارای میدان مغناطیسی بسیار قوی است و خطای کروی در آن به حداقل خود رسانده خواهد شد (انواع خطاها در بخش های بعد شرح داده خواهند شد

روش عملکرد این آشکارساز به این صورت است که بخش عمده ای از پرتوهای ثانویه ی ساطع شده از سوی نمونه، تحت اثر میدان مغناطیسی بسیار قوی لنز نهایی شروع به حرکت مارپیچ به سمت بالا (داخل ستون) نموده و به یک آشکارساز از نوع جرقه زن– هدایتگر نوری و تقویت کننده ی نوری که در داخل لنز کار گذاشته شده است، برخورد می کنند .این سیستم بازده ی بسیار بالایی در جمع آوری

http://edu.nano.ir

پرتوهای ثانویه دارد، اما فاصله ی کاری درآن نسبتا کم است که خود منجر به محدودیت هایی در شکل و اندازه ی نمونه می شود.



شکل ۵–شماتیک آشکارسازهای درون لنزی (TTL)

آشکارسازها استفاده می شود. علاوه بر این، تقویت پرتوهای دریافت شده، جهت دستیابی به تصویری با کیفیت بهتر، به وسیله ی تقویت کننده ها انجام می شود.آشکارساز اورهارت – تورنلی E-T که رایج ترین آشکارساز است، بیشتر برای کار با الکترون های ثانویه استفاده می شود و از دیگر آشکارسازهایی چون نوع نیمه هادی، رابینسون و درون لنزی برای الکترون های برگشتی استفاده می شود. آشکارساز E-Tو رابینسونبر مبنای سیستم جرقه زن و تقویت کننده عمل می کنند، در حالیکه اساس عملکرد آشکارساز نیمه هادی، زوج های الکترون– حفره و جریان حاصل از آنها می باشد.

۳-۳- بحث و نتیجه گیری

وظیفه ی سیستم روبشگر، حرکت دادن پرتوی الکترونی بر روی سطح نمونه است که توسط دو سیم–پیچ انجام می شود. علت استفاده از دو سیم پیچ به جای یک سیم پیچ، دستیابی به کنترل، دقت و بازده ی بالاتر است.

برای دریافت و ترجمه ی پرتوهای گسیل شده از نمونه از

فهرست

منابع

۱. م. کرباسی،میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو،چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان،(۱۳۸۸).

۲. چ. پ. پول و ف. ج. اونسز، مقدمه‌ای بر نانوفناوری، ترجمه ن. تقوی‌نیا، چاپ دوم، تهران: مؤسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف،(۱۳۸۹).

۳. ی. خرازی و ا. ش. غفور،ابزار شناسایی ساختار مواد،چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۰).

4. Egerton, R. F., “Physical Principles of Electron Microscopy-an Introduction to TEM, SEM, and AEM”, New York: Springer, (2005).

http://edu.nano.ir

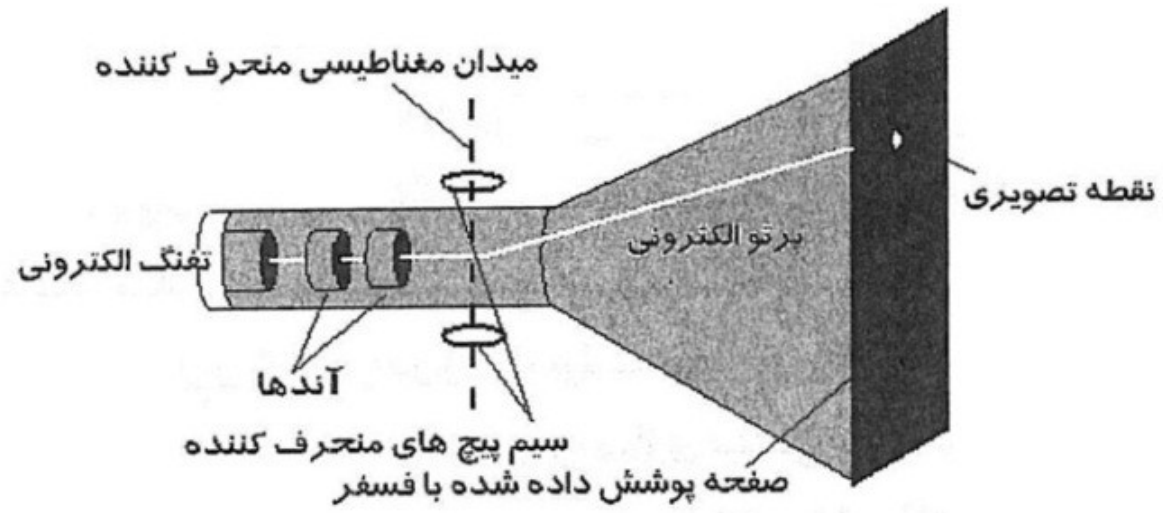
۱
۴

قسمت چهارم : سیستمهای تصویرسازی و خلأ، و خطاها در میکروسکوپ الکترونی روبشی

پس از جمع آوری پرتوهای نشر شده از نمونه توسط آشکارسازها، نوبت به تشکیل تصویر با استفاده از آنها می رسد. این کار وظیفه ی سیستم تصویرسازی است. علاوه بر این، یک بخش مهم میکروسکوپ، سیستم خلأ آن می باشد. ستون میکروسکوپ به دلایل مختلفی باید به خلأ کافی برسد که این کار توسط پمپ های مربوطه انجام می شود. همچنین یکی از موضوعات مهم در میکروسکوپ ها، خطاهایی است که باعث می شوند تصویر از آنچه که از نظر تئوری انتظار می رود انحراف داشته باشد. سیستم تصویرسازی، سیستم خلأ و خطاهای موجود در دستگاه SEM در ادامه شرح داده خواهند. شد.

٤-١- جزء پنجم SEM سیستم تصویرسازی

سیستم تصویر برداری در SEM بر استفاده از لوله ی پرتوی کاتدی Cathode Ray Tube CRT مبتنی است. تصویرسازی به این روش در کلیه سیستم های تصویری مانند انواع تلویزیون ها و مانیتورها رایج بوده است و تا قبل از ابداع تکنولوژی نمایش مبتنی بر استفاده از کریستال مایع Liquid Crystal Display LCD، از عمومیت گسترده ای برخوردار بوده است. شماتیک لوله های پرتوی کاتدی مورد استفاده در تلویزیون ها و صفحه های نمایش در شکل ۱ آورده شده است. لوله پرتوی کاتدی، یک محفظه استوانه ای تحت خلأ است که در آن، تصویر با استفاده از تهییج نقاط مختلف یک صفحه فسفرسنت با انرژی مختلف ایجاد می گردد. با دقت در شکل ۱ که نشانگر اجزای مختلف یک لوله پرتوی کاتدی تصویرساز است، به عبارت های آشنایی در مقوله میکروسکوپ الکترونی برخورد می کنیم: تفنگ الکترونی، سیم پیچ های منحرف کننده و پرتوی الکترونی .لذا به خوبی می‌توان کاربرد CRT در تصویرسازی توسط SEM را متصور شد. با اینحال یک مشکل اساسی در سر راه استفاده از CRT به طور مستقیم، در تصویرسازی درSEM ، وجود دارد و آن انرژی کم پرتوهای الکترونی به دست آمده از نمونه (خصوصا پرتوهای الکترون های ثانویه) نسبت به انرژی



شکل ۱- شماتیک لوله های پرتوی کاتدی مورد استفاده در تلویزیون ها و صفحه های نمایش

* مهدی مشرف جوادی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

مورد نیاز برای تهییج صفحه فسفرسنت (مورد استفاده در CRT است. بنابر این پیش از برخورد پرتوی الکترونی ناشی از نمونه به صفحه فسفرسنت، نیاز به مراحلی است که در ادامه شرح داده می شوند.

با برخورد پرتوی الکترونی ساطع شده از نمونه به جرقه زن، فوتون های نور تولید می شوند. انرژی هر یک از فوتون ها با انرژی پرتوی الکترونی برخورد کرده با آشکارساز متناسب است. فوتون های مذکور توسط هدایتگر نوری به داخل تقویت کننده نوری (که در خارج از محفظه ی خلأ دستگاه قرار دارد) هدایت شده و در آنجا با شدت بالایی در مراحل متعدد تقویت می شوند. پس از این مرحله، فوتون های نوری تقویت شده، با حفظ نسبت انرژی متناسب با انرژی پرتوی الکترون برخورد کرده به جرقه زن، وارد بخش تولید سیگنال الکتریکی می شود. این کار توسط یک فوتو کاتد انجام می گیرد. در این مرحله، مجددا نور به الکترون تبدیل شده و با برخورد به صفحه فسفرسنت، موجب ایجاد نقاط تصویری قابل مشاهده بر روی صفحه نمایش دستگاه می گردد.

بنابراین ایجاد یک تصویر بر روی CRT نیاز به تعیین و کنترل دو عامل دارد:

۱. شدت پرتوی الکترونی

۲. محل برخورد الکترون به صفحه ی فسفرسنت

بنابراین شدت سیگنال الکتریکی (پرتوی الکتریکی) برخورد کننده به صفحه ی فسفرسنت، بر مبنای شدت پرتوی الکترونی ساطع شده از نمونه و در آشکارساز تعیین می گردد .بعلاوه، محل این سیگنال، دقیقا منطبق بر محل ساطع شدن الکترون از نمونه در قاب تصویر بر روی نمونه است. به عبارت دیگر، متناظر با هر نقطه بر روی نمونه، نقطه ای بر روی CRT ایجاد می شود.

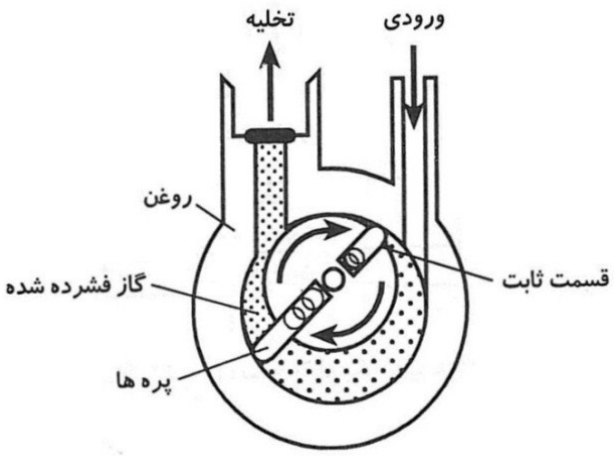
اندازه ی CRT ثابت است و از آنجا که هر نقطه بر روی نمونه، نقطه ی نظیری بر روی CRT دارد، با کاهش اندازه ی قاب تصویر یا همان مساحت روبش بر روی نمونه، می توان بزرگنمایی را افزایش داد و بالعکس. هر چه ذرات پوشش فلورسنت صفحه ی CRT ریزدانه تر باشد، قدرت تفکیک بهتر خواهد بود. همچنین برای اینکه تصویری با کیفیت مناسب حاصل شود باید افزایش زمان تقویت کننده ویدئویی چندین برابر کوچکتر از زمان لازم برای حرکت پرتوی الکترونی روی اجزای نمونه مورد بررسی باشد و نیز اندازه ی اجزای تصویر بزرگنمایی شده نباید از محدوده ی قدرت تشخیص چشم انسان (۰.۲ میلیمتر) کوچکتر باشد .

٤-۲- جزء ششم SEM سیستم خلأ

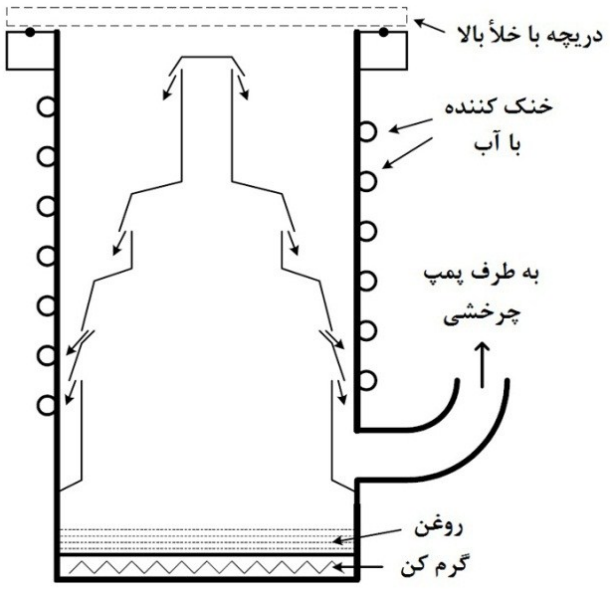
علت اصلی نیاز به برقراری خلأ در سیستم های الکترونی و به خصوص میکروسکوپ های الکترونی از یک تفاوت عمده ی نور و پرتوی الکترونی نشأت می گیرد. الکترون ها در محیط های گازی به شدت پراکنده می شوند، درحالیکه پراکنده شدن نور در محیط های مشابه، بسیار کمتر از الکترون است. شدت پراکنده شدن الکترون ها در محیط های گازی آنقدر زیاد است که لازم است تمام مسیرهای اپتیکی در میکروسکوپ الکترونی تا فشاری کمتر از $۱۰^{-۱۰}$ پاسکال خلأ شوند. پراکنده شدن الکترون ها در شرایط خلأ نامناسب باعث کاهش قدرت تفکیک و وضوح تصویر می گردد. علاوه بر این، با توجه به دمای بسیار بالای فیلامان های ترمویونی و حساسیت شدید فیلامان های نشر میدانی به حضور اکسیژن و سایر مواد گازی، نیاز به کاهش شدید فشار گاز توسط سیستم های خلأ و کنترل حضور مواد گازی اجتناب ناپذیر است. پایین بودن خلأ در میکروسکوپ های الکترونی باعث تخلیه ی الکتریکی ناگهانی در طول مسیر اپتیکی و همچنین آلودگی نمونه و تجهیزات موجود می گردد.

سیستم خلأ میکروسکوپ های الکترونی نیز با پیشرفت های زیادی همراه و یکی از ارکان مهم تجاری شدن این میکروسکوپ ها بوده است .از عمومی ترین تجهیزات ایجاد خلأ بالا در میکروسکوپ های الکترونی روبشی، پمپ های چرخشی (Rotary Pump) مکانیکی هستند که خلأ اولیه را

http://edu.nano.ir



شکل ۲– سطح مقطع یک پمپ مکانیکی چرخشی



شکل ۳– سطح مقطع یک پمپ نفوذی

ایجاد می کنند .به منظور ایجاد خلأ نهایی در سیستم، پمپ مکانیکی مذکور به همراه پمپ های قوی تر توربومولکولی (Turbo Molecular Pump) یا پمپ های نفوذی (Diffusion Pump) به کار میروند .

٤-۲-۱- پمپ های مکانیکی چرخشی

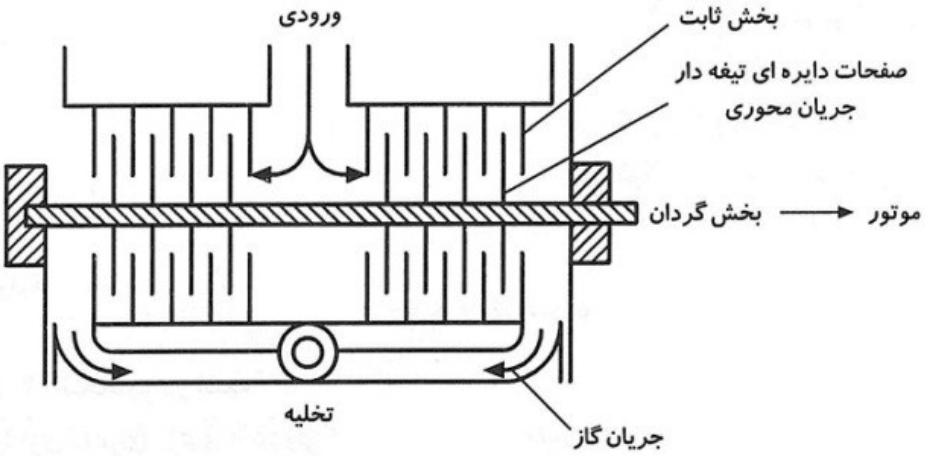
پمپ های چرخشی که به پمپ های پره ای نیز مشهورند، با اعمال فشار روغن بر یک پره ی خارج از مرکز کار می کنند که با چرخش پره ی مذکور جابجایی ساده ی هوا انجام می گیرد. نتیجه ی کار این پمپ، ایجاد خلأ ضعیفی در حدود $۱۰^{-۲}$ تور می باشد. شماتیکی مقطع این پمپ در شکل ۲ نشان داده شده است .

٤-۲-۲- پمپ های نفوذی

پمپ نفوذی مستقیما در زیر ستون SEM قرار می گیرد و مرحله ی نهایی ایجاد خلأ را به پشتیبانی پمپ مکانیکی انجام می دهد. شماتیک این پمپ در شکل ۳ نشان داده شده است. حداکثر خلأ ایجاد شده توسط پمپ های نفوذی $۱۰^{-۵}$ تور می باشد.

در پمپ های نفوذی از بخار روغن در ایجاد خلأ استفاده می‌شود که این امر منجر به باقی ماندن مقادیر بخار روغن در محفظه می شود. بخار روغن مورد استفاده در پمپ نفوذی، معمولا روی کلیه ی سطوح در تماس محفظه ی خلأ و نمونه رسوب می نماید. با انجام عملیات روبش الکترونی بر روی سطح نمونه و ایجاد امکان افزایش دما، در نواحی بسیار کوچک قاب تصویری بر روی نمونه، روغن مذکور سوخته

http://edu.nano.ir



شکل ٤– سطح مقطع یک پمپ توربومولکولی

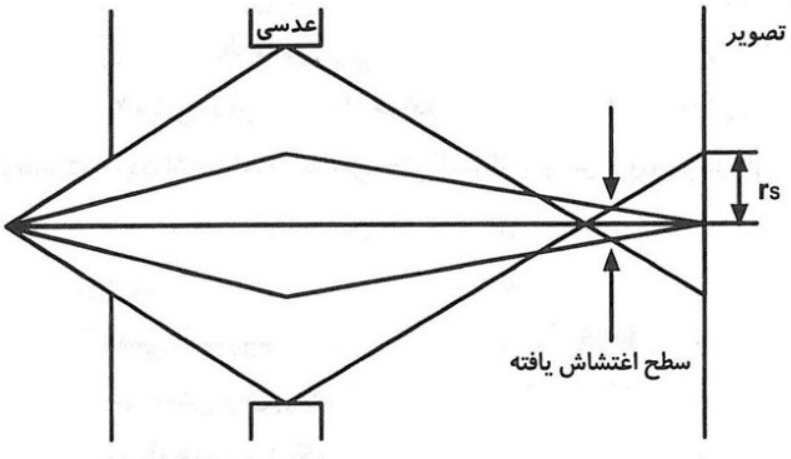
و منجر به ایجاد دوده در سطح نمونه می شود. بعلاوه، وجود روغن در محفظه، منجر به خطا در تعیین کربن نمونه توسط آنالیزگر های همراه SEM می شود

٤-٢-٣- پمپ های توربومولکولی

این نوع پمپ ها از اهمیت بالایی برخوردارند، زیرا توانایی بالایی در به حداقل رساندن آلودگی در SEM دارند. این موضوع خصوصا هنگامی که دقت بالایی در آنالیز عناصر موجود در نمونه نیاز باشد اهمیت پیدا می کند. نمونه‌ای از پمپ‌های توربومولکولی در شکل ٤ نشان داده شده است. تنها محدودیت این پمپ ها نسبت به پمپ های نفوذی، قیمت بالای آنها می باشد.

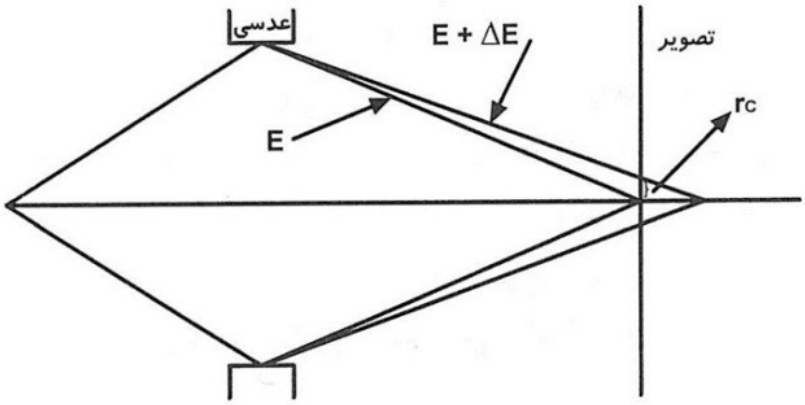
٤-٣- خطاهای لنزهای الکترونی

وقتی که از یک لنز دستی برای بزرگنمایی یک جسم خاص استفاده می شود، فرض بر این است که هر نقطه ی تصویر، به وسیله ی لنز، از یک نقطه ی جسم نشأت گرفته است .در مواجهه با بزرگنمایی هایی کم برای مقاصد عملی در چنین لنزهایی، این فرض به قوت خود باقی است. اما در میکروسکوپ های الکترونی که لنز ها با هم تلفیق شده و بزرگنمایی قابل توجهی ایجاد می نمایند، فرض«نقطه تصویر – نقطه جسم» به میزان کارکرد مناسب وابسته است. این امر نیز دور از حقیقت نیست که معمولا لنزها (شیشه ای یا مغناطیسی) دارای انحرافاتی هستند. در تصویرسازی نقطه به نقطه، خطاها کمترند، اما واقعیت تصویرسازی به صورت نقطه به صفحه (دایره ای) است. بنابراین با توجه به مقدار خطای لنز، هر نقطه از جسم به صورت یک صفحه دایره ای شکل (Disc) تصویر می شود. این صفحه به «صفحه آشفتگی» (Disc of Confusion) یا صفحه ی اغتشاش یافته معروف است. در ادامه به تشریح برخی از خطاها یا عیوب



شکل ٥–خطای کروی در یک لنز مغناطیسی

http://edu.nano.ir



شکل ٦–خطای رنگی در یک لنز مغناطیسی

لنزهای مغناطیسی با ذکر منشأ خطاها و اثر آن بر پرتوی الکترونی پرداخته می شود

٤-٣-١- خطای کروی

این خطا هنگامی بروز می نماید که قدرت میدان در عرض فاصله ی لنز متغیر باشد .همانطور که در شکل ٥ ملاحظه می شود، در صورت وجود خطای کروی، میزان کج شدن و انحراف دورترین الکترون ها نسبت به محور لنز بیشتر از الکترون های نزدیک تر است. با نصب یک صفحه ی شکاف دار یا روزنه در مقابل پرتوهای ورودی می توان خطای کروی را به حداقل رسانید. افزایش قدرت میدان نیز قادر است از میزان خطای کروی بکاهد. صرف نظر از این توضیحات، خطای کروی به عنوان یک محدودیت در استفاده از میکروسکوپ الکترونی برای ایجاد تصویر از جزئیات نمونه های بسیار ریز است[٢،٥]

٤-٣-٢- خطای رنگی

همانطور که از نام آن نیز مشخص است، خطای رنگی به امکان غیر تک رنگ شدن پرتوهای روشن کننده یا انرژی منتشر شده از الکترون ها مرتبط می شود. در صورت بروز حالت های زیر ممکن است عیب رنگی افزایش یابد.

همه الکترون ها، پرتاب کننده الکترون را با همان سرعت اولیه ترک نکنند.

وسایل پایدار کننده ولتاژ بالا ناکافی بوده و یا خوب عمل نکنند (در این صورت فاصله کانونی لنز متغیر خواهد بود).

جریان سیم پیچ ها به درستی کنترل نشوند (که باعث تغییر مقدار فاصله ی کانونی می شود).

هنگام برخورد یا عبور الکترون ها به نمونه، تلفات انرژی وجود داشته باشد.

در شکل ٦ شمایی از خطای رنگی نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود، اختلاف انرژی در پرتوها باعث ایجاد عدم تطابق و تمرکز در نقطه ی مشترک شده است. با کم شدن فاصله ی کانونی لنز نهایی و افزایش ولتاژ شتاب دهنده، ضمن افزایش توان تفکیک، خطای رنگی کاهش می یابد.

همراه با خطای رنگی، اثری به نام «اثر پر کردن فضای خالی» (Space-Charge Effect) وجود دارد و پاسخ دهنده این سؤال است که چه مقدار الکترون ها می توانند بدون رانش متقابل (Mutual Repulsion) در یک نقطه ی کانونی متمرکز شوند .وقتی چگالی پرتوی الکترونی کم است، این اثر قابل اغماض می باشد. اما در چگالی بالای الکترون ها، این امر باعث تلفات سرعت و در نتیجه تغییر طول موج می شود.

٤-٣-٣- آستیگماتیسم

در میکروسکوپ ها فرض بر این است که لنز ها با تقارن کامل تهیه شده‌اند. اما هرگونه انحراف از میدان‌های مغناطیسی متقارن کامل، باعث ایجاد تصویر یک نقطه از جسم به صورت خط یا رگه خواهد شد. بنابراین سعی سازندگان لنز بر این است که با طراحی مناسب، ماشینکاری و ساختمان صحیح لنزهای مغناطیسی و قطعات قطب های

http://edu.nano.ir

آنها، خطای آستیگماتیسم را به حداقل برسانند. هر چند به دلیل افزایش آلودگی در حین کارکرد معمولی میکروسکوپ از تکه های قطب لنز و روزنه ها ممکن است این خطا افزایش یابد. این آلودگی ها از خود نمونه و سیستم خلأسازی نیز می توانند ناشی شوند .

٤-٤- بحث و نتیجه گیری

تصویر در SEM با استفاده از لوله ی پرتوی کاتدی CRT و بر روی صفحه ی فسفرسنت تشکیل میشود. از تقویت کننده جهت تقویت شدت پرتوهای گسیل شده از نمونه استفاده می شود. محل برخورد پرتوی الکترونی به صفحه ی فسفرسنت و شدت آن، تصویر را نقطه به نقطه شکل می دهد. به عبارت دیگر، هر نقطه روی تصویر متناظر با یک نقطه روی نمونه است.

برای اینکهSEM بتواند عمل کند محیط داخل ستون اپتیکی باید کاملا خلأ باشد تا اولا پرتوی الکترونی با برخورد به مولکول های هوا و دیگر گازها دچار پراکندگی نشوند و دوما فیلامان هایی که در دمای بالا عمل می کنند اکسید نشوند. برای دستیابی به خلأهای پایین 10^{-2} تور از پمپ چرخشی و برای خلأهای بالاتر از پمپ های نفوذی و توربومولکولی استفاده می شود.

خطاها در میکروسکوپ باعث می شوند که تصویر از حالت ایده آل خارج و به طور مثال هر نقطه به یک دیسک مبدل شود. مهم ترین خطاها، خطای کروی، رنگی و آستیگماتیسم می باشند. برای کاهش هر چه بیشتر این خطاها می توان راهکارهایی چون استفاده از روزنه ی مناسب، کم کرد فاصله کانونی لنز، افزایش ولتاژ شتاب دهنده و طراحی دقیق لنز ها را به کار گرفت.

فهرست

منابع

١. م. کرباسی،میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو،چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان،(١٣٨٨).

٢. ی. خرازی و ا. ش. غفور،ابزار شناسایی ساختار مواد،چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(١٣٨٠).

3. Egerton, R. F., “Physical Principles of Electron Microscopy-an Introduction to TEM, SEM, and AEM”, New York: Springer, (2005).

٤. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری،اصول و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز – ابزار شناسایی دنیای نانو،ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(١٣٨٩).

5- Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., “Electron Microscopy and Analysis”, 3rd Edition. London: Taylor & Francis, (2001).

http://edu.nano.ir

۱
۵

قسمت پنجم : شاخص های کلیدی، آماده سازی نمونه؛و مزایا، محدودیت ها و کاربردها در میکروسکوپ الکترونی روبشی

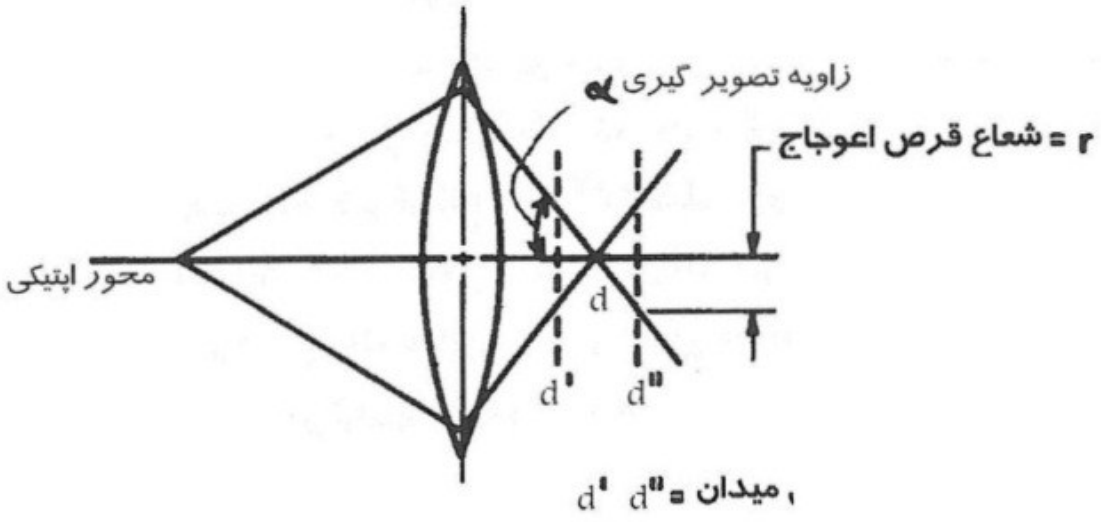
نمونه مورد مطالعه در SEM، مانند تمامی روش‌های میکروسکوپی دیگر باید ویژگی هایی داشته باشد که مهم ترین آنها ابعاد محدود و صلب بودن نمونه است. برای بررسی نمونه‌ها با میکروسکوپ SEM باید آنها را آماده سازی کرد. رسانا بودن سطح نمونه شرط لازم نمونه است تا بتوان آن را مورد بررسی قرار داد. به همین جهت، برای نمونه های نارسانا، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می شود. انجام مطالعات میکروسکوپی با SEM مزایای بسیاری چون عمق میدان بالا، بزرگنمایی و حد تفکیک زیاد، متنوع بودن نتایج، دستیابی به تصاویر سه بعدی و ... را به همراه دارد که باعث گردیده کاربردهای گسترده ای در علوم مختلف فیزیک، شیمی، زمین شناسی، کشاورزی، صنایع غذایی، پزشکی و مهندسی مواد، نساجی، عمران، مکانیک، بیوفناوری و نانوفناوری داشته باشد.

۵-۱- شاخص های کلیدی در SEM

۵-۱-۱- عمق میدان (Depth of Field)

عمق میدان بزرگ یکی از مزایای SEM می باشد. عمق میدان فاصله ای است که می توان جسم را درون آن جابجا کرد، بدون آنکه چشم، تغییری در کیفیت تصویر آن تشخیص دهد و بتوان به طور همزمان تصویر واضحی از آن تهیه نمود. در شکل ۱، عمق میدان با d′d″ مشخص شده است.

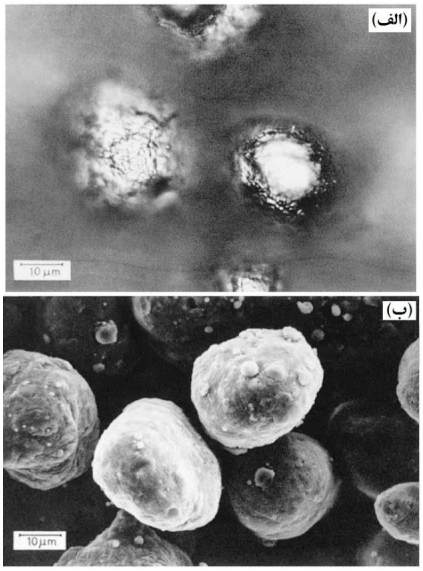
عمق میدان درSEM ها، در بزرگنمایی های کمتر، بسیار بیشتر است. به طور مثال، عمق میدان در بزرگنمایی های زیر ۲۰، حدود ۲ میلیمتر است. بعلاوه، در یک بزرگنمایی ثابت، عمق میدان یک SEM بیش از ۱۰۰ برابر عمق میدان میکروسکوپ نوری است. شکل ۲ به خوبی اثر عمق میدان بالای یک SEM را در تهیه ی تصویر نشان می دهد. جهت افزایش عمق میدان می توان از دو روش استفاده نمود: (۱) کاهش اندازه روزنه نهایی با استفاده از روزنه های ریزتر (شکل ۳) و (۲) افزایش فاصله سطح نمونه با لنز نهایی که منجر به کاهش زاویه تصویرسازی می گردد (شکل ٤)[۱].



شکل ۱– شماتیک ساده ی عمق میدان در یک لنز (نقص ها در نظر گرفته نشده اند)

* مهدی مشرف جوادی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

چندرسانه ای ۱ نیز تأثیر کاهش اندازه ی روزنه ی نهایی بر عمق میدان را نمایش می دهد.



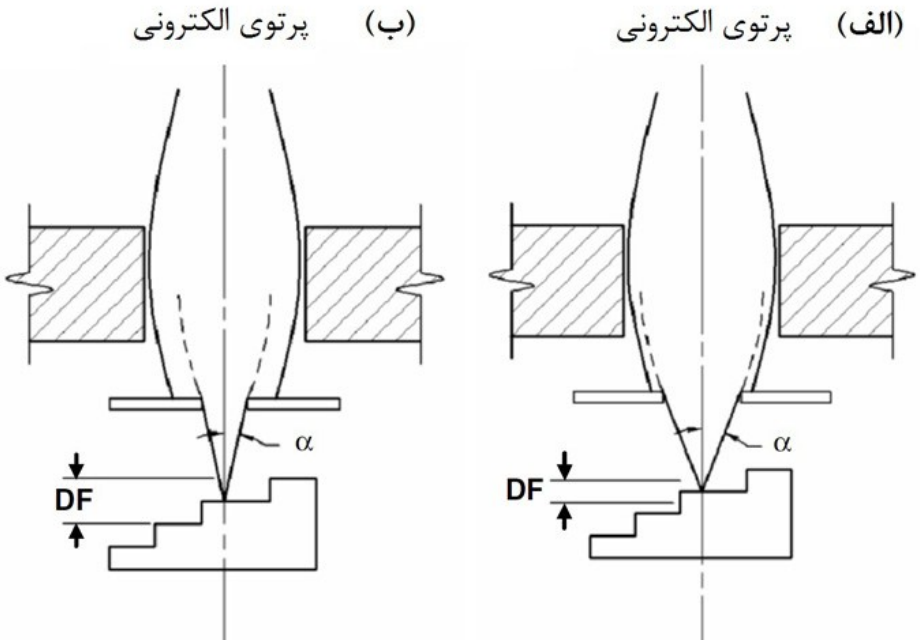
شکل۲- اثر عمق میدان در تهیه ی تصاویر در (الف) میکروسکوپ نوری و (ب . SEM(ملاحظه می شود که در SEM به دلیل عمق میدان بالاتر به تصاویر بسیار بهتری می توان دست یافت. ذرات از جنس آلیاژ آلومینیوم هستند که به روش انجماد سریع تولید شده اند

۵-۱-۲- قدرت تفکیک(Resolution)

طبق تعریف، قدرت تفکیک عبارت است از حداقل فاصله دو نقطه غیر مشابه (با خصوصیت تصویری متفاوت Separate Features از نمونه که به صورت دو نقطه متفاوت (قابل تشخیص) بر روی تصویر دیده می شود. قدرت تفکیک درمیکروسکوپ ها با رابطه زیر بیان می شود:

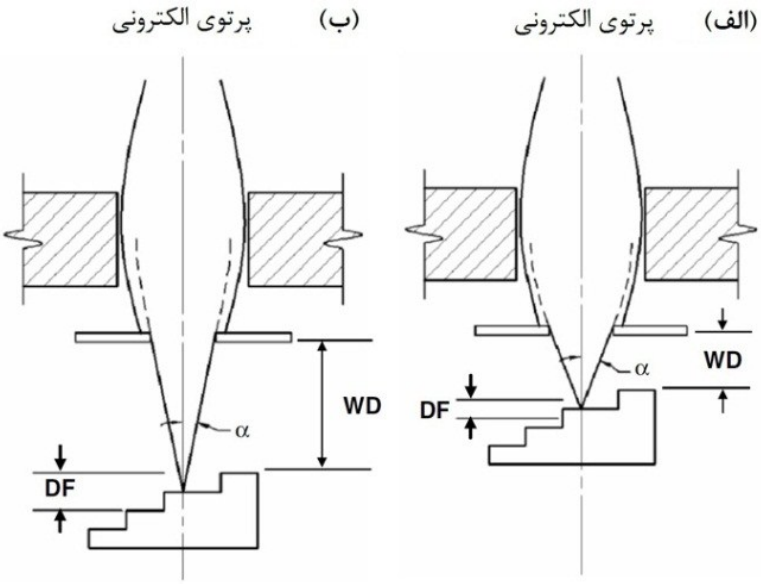
$$r = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin\alpha}$$

که در آن λ طول موج پرتوی تصویرساز، μضریب شکست محیط تصویر وα زاویه ی تصویرسازی می باشد. به کمک این رابطه به خوبی می توان قدرت تفکیک میکروسکوپ های نوری و الکترونی را مقایسه نمود. زاویه ی تصویرگیری در میکروسکوپ های الکترونی بسیار کمتر از میکروسکوپ های نوری است و از همه مهم تر طول موج پرتوهای الکترونی بسیار کمتر از پرتوهای نور مرئی می باشد (طول موج فوتون های نور مرئی ۳۹۰ تا ۷۵۰ نانومتر و طول موج رایج در میکروسکوپ های الکترونی رایج کمتر از ۰.۰۶ نانومتر است. این مقدار با افزایش ولتاژ شتاب دهنده ی ترتیب، باید سطح نمونه هایSEM با نمونه گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس اولا سطح نمونه ها باید رسانا باشد و دوما اتصال الکتریکی آن با نمونه گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون ها تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون ها می شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت هایی از تصویر



شکل۳ اثر اندازه روزنه نهایی بر عمق میدان: روزنه کوچکتر (الف) عمق میدان بیشتری را نسبت به روزنه بزرگتر (ب) فراهم می کند

http://edu.nano.ir



شکل ٤- اثر فاصله ی سطح نمونه با لنز نهایی بر عمق میدان: فاصله ی کاری کمتر (الف) عمق میدان کمتری را نسبت به فاصله ی کاری بزرگتر (ب) فراهم می کند

است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه ی سفید شده وجود نخواهد داشت. این پدیده شارژ سطحی الکترون (Electron Surface Cahrging) نام دارد. نمونه هایی که در مانت غیرهادی (Mount) قرار گرفته اند نیز باید با محل نمونه گیر اتصال الکتریکی برقرار نمایند. این کار با اتصال چسب رسانا، از نمونه ی داخل مانت به سطح زیرین انجام می شود .چندرسانه ای ۲ تأثیر وجود لایه ی رسانا بر روی نمونه ی نارسانا را نمایش می دهد.

برای رسانا کردن سطح نمونه های نارسانا معمولا از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوشش های کربنی استفاده می شود که به روش رسوب فیزیکی بخار (Physical Vapor Deposition) یا کندوپاش (Sputtering) بر سطح اعمال می شود. نمونه ی این دستگاه در شکل ۵ مشاهده می شود.

ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تأثیری بر موفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از ۵ آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ آنگستروم برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است. شکل ٦ یک عنکبوت را نشان می دهد که با طلا پوشش داده شده تا برای بررسی باSEM آماده شود.

٥-٣-٤- اچ کردن

هنگامی که از کانتراست عدد اتمی استفاده می شود، اچ کردن نیاز نیست چرا که اختلاف عدد اتمی خود باعث مشخص شدن فازها می شود. بدین صورت که فاز با عدد اتمی کمتر، تیره تر و فاز حاوی عناصر سنگین تر روشن تر ظاهر می شود. اچ کردن در هنگام استفاده از کانتراست توپوگرافی نیاز است تا بتوان پستی ها و بلندی های سطح را با اچ کردن نمایان کرد. برای این منظور می توان از اچ یونی یا الکترولیتی استفاده کرد.

٥-٤- کاربردها

SEMدر مطالعات بسیاری از مواد نظیر فلزات، آلیاژها، مواد مغناطیسی، ابررساناها، نیمه رساناها، سرامیک ها، کامپوزیت ها، دوفلزی ها، پودرها، بلورهای یونی، پلیمرها، عایق ها، لاستیک ها و پلاستیک ها به کار برده می شود. این تحقیقات در شاخه های گوناگونی چون رشد بلور و دانه، انجماد، جهات دوقلویی و بلوری، شکست، بازیابی، تبلور مجدد، خستگی، خوردگی، اکسیداسیون، سایش، فرسایش، تغییر شکل مکانیکی، اتصالات الکتریکی، مغناطیس ها، اجزای نیمه رسانا، مدارهای الکترونی و پوشش دهی صورت می

http://edu.nano.ir

شکل ۵– دستگاه کندوپاش جهت پوشش دهی نمونه ی SEM

شکل ٦–عنکبوت پوشش داده شده با طلا جهت بررسی باSEM .

گیرد. با بررسی با SEM می توان اطلاعاتی در حوزه های مورفولوژی، توپوگرافی، ترکیب و کریستالوگرافی به دست آورد.

چندین نمونه از کاربردهایSEM عبارتند :

شکست نگاری :(Fractography)

ارزیابی کلی سطح شکست و تعیین عامل شروع شکست

تعیین مکانیزم شکست

بررسی شکست های ناشی از خستگی(Fatigue)

متالوگرافی (در بزرگنمایی های بال

تعیین اندازه ی دانه

تعیین ساختار متالوگرافی در نمونه های مختلف

بررسی مرزدانه ها حتی در حالت اچ نشده

ارزیابی چگونگی حضور فازهای مختلف در ساختار، خصوصا فازهای رسوبی

ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه ها در فواصل میکرو و نانومتری

بررسی گسترش و مسیر انتشار ترک ها نسبت به اجزای ساختاری (مرزدانه ها، درون دانه، رسوبات، آخال ها و ...) در نمونه ی پولیش و اچ شده

• ریخته گری و انجماد:

بررسی ساختار دندریتی حاصل از انجماد

بررسی پدیده ی جدایش فازی در حین انجماد

بررسی ساختار کامپوزیت های ریختگی

• مهندسی سطح:

شناسایی حفره ها

بررسی ساختار پوشش ها

http://edu.nano.ir

تریبولوژی و بررسی سایش

• خوردگی:

تشخیص نوع و مکانیزم خوردگی

علاوه بر موارد ذکر شده،SEM کاربردهای بسیاری نیز در فناوری نانو دارد که از این جمله میتوان اندازه‌گیری محدوده اندازه نانوذرات و بررسی مورفولوژی آنها، بررسی ساختار نانوکامپوزیت ها، ساختار نانولوله ها، تغییرات نانوساختارها در عملیات مختلف، نانوالیاف، پوشش‌های نانوساختار، نانوساختارهای دارویی، نانوفیلترها، ساختار نانوگلها (Nano Flowers)، نمونه های بیولوژیک و بررسی پدیده ها و استحاله ها در مقیاس نانو را نام برد[۱]

۵-۵- مزایا

* امکان بررسی تقریبا تمامی انواع نمونه ها چه هادی و چه غیرهادی؛
* عدم نیاز به نمونه های شفاف (به دلیل مکانیزم عمل که بر اساس برهم کنش پرتوی الکترونی با نمونه است)؛
* امکان تصویربرداری در سه بعدX ، Y وZ ؛
* امکان برقراری ارتباط و تنوع نتایج با استفاده از آشکارسازهای مختلف؛
* راحت بودن کار با دستگاه با وجود آموزش های مناسب و پیشرفت های کامپیوتری همراه با نرم-افزارهای ویژه؛
* سریع بودن کار با دستگاه؛
* نیاز به آماده سازی اولیه ی کم برای اغلب نمونه ها.

۵-۶- محدودیت‌ها

* گران، بزرگ و نیاز به محیطی عاری از تداخل های الکتریکی، مغناطیسی و ارتعاشی؛
* وضوح پایین، معمولا در بیشتر از چند ده نانومتر؛
* سیاه- سفید بودن تصاویر به دلیل استفاده از پرتوی الکترونی (با اینحال در سیستم‌های مدرن که مجهز به نرم افزار آنالیز تصویر هستند می توان با ایجاد رنگ های مصنوعی (Pseudo-color)تصاویر نسبتا رنگی به دست آورد)؛
* نیاز به خلأ بالا در سیستم؛
* نیاز به آموزش ویژه و تجربه جهت دستیابی به نتایج عالی و تشخیص نتایج گمراه کننده.(Artifacts)

۵-۷- بحث و نتیجه گیری

عمق میدان بالا، حد تفکیک و بزرگنمایی زیاد از مزایای SEMمحسوب می شود. عمق میدان درSEM بیش از ۱۰۰ برابر میکروسکوپ نوری است که می توان با کاهش اندازه ی روزنه ی نهایی و افزایش فاصله ی کاری آن را افزایش داد. حد تفکیک و بزرگنمایی بالای دستگاه نیز به علت استفاده از پرتوی الکترونی با قطر کم و طول موج کم است. نمونه های مورد مطالعه در دستگاه باید ابعاد مشخصی داشته باشند و صلب باشند. مهم ترین مراحل آماده سازی، تمیز کردن، ثابت کردن، برقراری اتصال الکتریکی و اچ کردن است. برقراری اتصال الکتریکی برای نمونه های نارسانا با ایجاد یک لایه پوشش نازک رسانا بر روی آنها حاصل می شود. امروزه SEMبا مزایای بسیاری که دارد به یکی از مهم ترین و رایج ترین دستگاه های شناسایی مواد تبدیل شده است.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱. م. کرباسی،میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو،چاپ اول، اصفهان: جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان،(۱۳۸۸).

Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., "Electron Microscopy and Analysis", 3rd Edition. London: Taylor & Francis, (2001).

Zhou, W., Wang, Z. L. (Editors), "Scanning Microscopy for Nanotechnology - Techniques and Applications", New York: Springer, (2006).

٤. ی. خرازی و ا. ش. غفور، ابزار شناسایی ساختار مواد ،چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۰).

5. http://en.wikipedia.org/wiki/Visible_spectrum.

6. Goldstein, J. I., Newbury, D., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. R., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 3rd Edition. New York: Kluwer Academic/Plenum, (2003).

7. http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.

۸. پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری،اصول و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز – ابزار شناسایی دنیای نانو،ویرایش دوم. چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران،(۱۳۸۹).

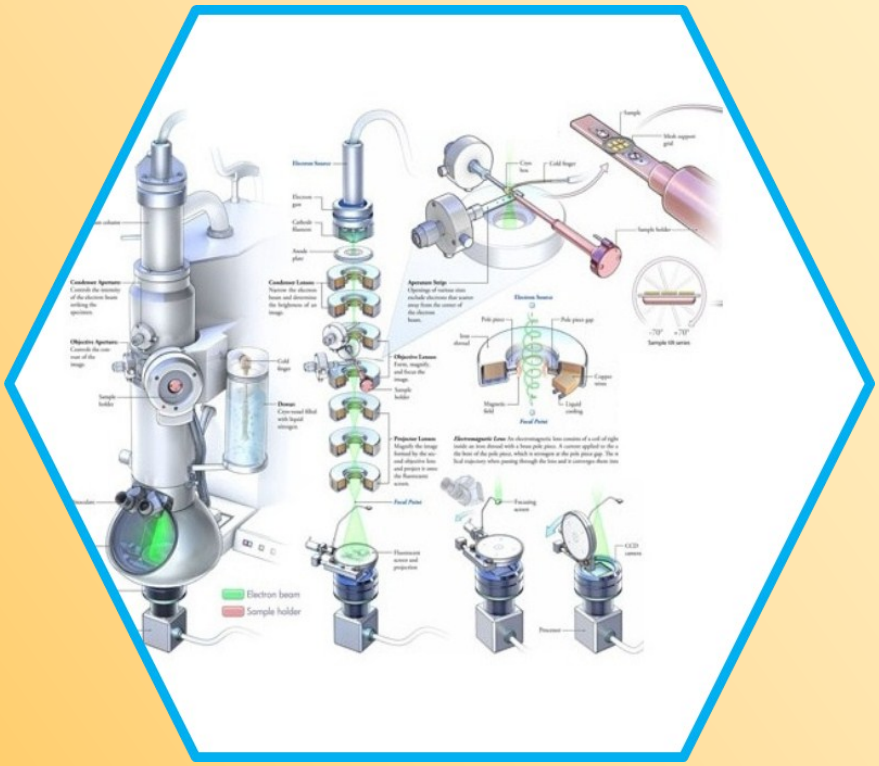
9. Echlin, P., "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", New York: Springer, (2009).

10. http://www.theanchorsite.com/wp-content/uploads/2009/06/carbon_coating.jpg.

11. www.eng.utah.edu/~lzang.

12. http://www.microscopemaster.com/scanning-electron-microscope.html.

http://edu.nano.ir



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

میکروسکوپ های الکترونی

۱ میکروسکوپهای الکترونی ۲

۶ قسمت ششم : میکروسکوپ های الکترونی عبوری TEM ۴۸۱

۷ قسمت هفتم : روش های ایجاد تصویر و الگوی پراش توسط میکروسکوپ های الکترونی عبوری TEM ۴۸۹

۸ قسمت هشتم: معرفی طیف نگار الکترونی افت انرژی (EELS) ۴۹۷

۹ قسمت نهم: تعیین اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری ۵۰۳

TEM= Transmission electron microscope

۱

۶

قسمت ششم : میکروسکوپ های الکترونی عبوریTEM

میکروسکوپهای الکترونی عبوری (TEM= Transmission electron microscope) ابزارهایی ویژه در مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می شوند که مطالعات ریزساختاری مواد با قدرت تفکیک بالا، و بزرگنمایی خیلی زیاد را امکان پذیر می‌سازند. علاوه براین از این میکروسکوپها جهت مطالعات ساختارهای بلور، تقارن، جهتگیری و نقائص بلوری می توان استفاده نمود. این موارد سبب شده است که TEM امروزه به یک ابزار بسیار مهم در بسیاری از تحقیقات پیشرفته فیزیک، شیمی، بلورشناسی، علم مواد و زیست شناسی شناخته شود .

۱- چرا باید از الکترون ها استفاده نمود؟

چرا باید از میکروسکوپ های الکترونی استفاده نمود؟ از نظر تاریخی به دلیل محدودیت قدرت تفکیک میکروسکوپ های نوری که از طول موج نور مرئی ناشی می‌شود، میکروسکوپهای الکترونی ارائه شدند. بعدها مشخص شد که دلایل محکم دیگری نیز برای استفاده از الکترون ها وجود دارد که در قابلیت این نوع میکروسکوپ نهفته است و در میکروسکوپهای جدید، اغلب آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۲- تاریخچه

اولین بار در سال ۱۹۲۵ لوئیس دی بروگلی (louis de Broglie) تئوری موجی بودن الکترون با طول موجی کمتر از نور مرئی را مطرح نمود. در سال ۱۹۳۱ نول و رسکا (knoll &Ruska) با استفاده از این اصل اولین نمونه آزمایشی میکروسکوپ الکترونی را ارائه نمودند. در سال ۱۹۳۳رسکا میکروسکوپ الکترونی ارائه نمود که وضوح آن برای اولین بار از میکروسکوپ نوری فراتر رفته بود. در سال ۱۹۳۸ نیز برای اولین بار نمونه تجاری میکروسکوپ الکترونی در دانشگاه تورنتو ساخته شد.

۳- بخش های مهم میکروسکوپ الکترونی عبوری

اگرچه دستگاه های TEM پیشرفته دارای اجزاء اصلی و فرعی فراوانی می باشند که هر کدام از عملکرد ویژه ای برخوردار هستند، اما در هر نوع TEM بخش های اصلی زیر قابل مشاهده اند. در شکل ۱ شماتیکی از بخشهای مهم ستون میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شده است.

۳-۱- تفنگ الکترونی

تفنگ الکترونی، باریکه ای از الکترون های پرقدرت ایجاد می‌کند که قادر به عبور از داخل نمونه های نازک در TEM است. این تفنگ شامل یک منبع الکترونی (معروف به کاتد) و یک سیستم شتابدهنده، تامین کننده ولتاژ پایدار است. تفنگ الکترونی در بخش فوقانی دستگاه قرار گرفته است. رایج ترین تفنگ الکترونی مورد استفاده درTEM از نوع حرارتی (thermoionic) می باشد که می تواند الکترونها را در محدوده اختلاف پتانسیل ۲۰۰-۴۰ کیلوولت شتاب دهند. اینکه انرژی الکترون ها باید چقدر باشد، به طبیعت نمونه و اطلاعات مورد نیاز بستگی دارد. در برخی کاربردها خصوصاً در ضخامت های نسبتاً زیاد نمونه و یا در مواردی که نیاز به قدرت تفکیک بالا باشد، احتیاج به انرژی های الکترونی بالاتری است. برای این منظور میکروسکوپ هایی با ولتاژ متوسط (۴۰۰-۳۰۰ کیلوولت) و یا ولتاژ بالا(۳۰۰۰-۶۰۰ کیلوولت) ساخته شده اند. امروزه از میکروسکوپ های با انرژی بسیار بالا کمتر استفاده می شود زیرا قدرت

* فاطمه احمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس
* سیده سالومه طباطبایی (نویسنده دوم) – فوق دکتری – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی امیرکبیر
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir

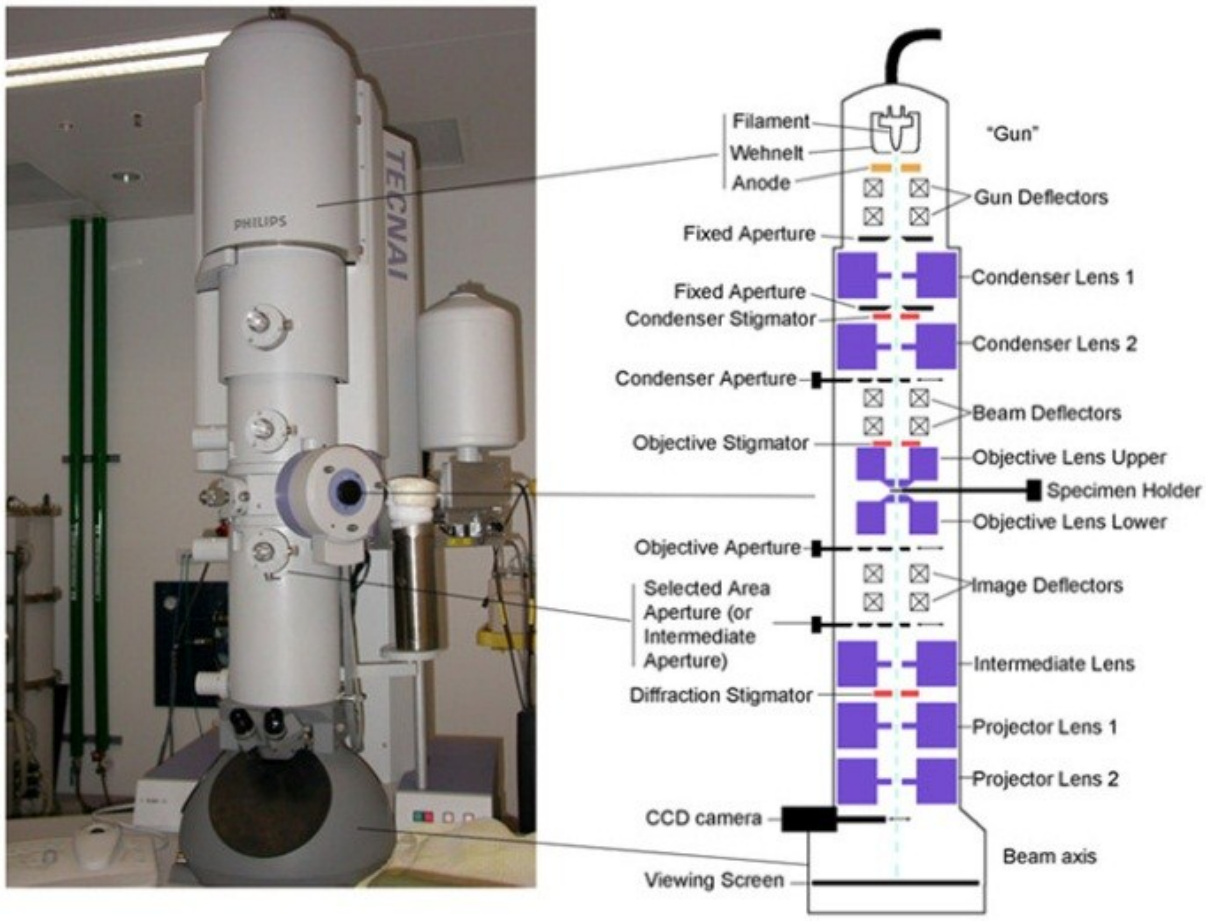
تفکیک میکروسکوپ هایی با انرژی کمتر نیز به دلیل طراحی بهتر عدسی ها بهبود یافته اند و همچنین تکنیک های موثرتری برای آماده سازی نمونه ایجاد گردیده است. علاوه براین، امروزه تفنگ های انتشار میدانی (field emission) ساخته شده اند که می توانند پرتوهای الکترونی بسیار ظریفی تولید کنند (در حد۱ نانومتر بر نمونه) و اینگونه تفنگ ها کاربرد فزاینده ای پیدا کرده است .

۳-۱-۱- سیستم گسیل گرما یونی

همانطور که عنوان شد معمولترین سیستم مورد استفاده در تفنگ الکترونی، سیستم گسیل گرمایونی از یک رشته داغ است. در تفنگ الکترونی، الکترون ها از میان اختلاف پتانسیل ده ها یا صدها شتاب داده می شوند تا پرتویی از الکترون ها با انرژی کنترل شده را ایجاد کنند، که حاصل آن ایجاد پرتوی متراکم از الکترون های پرانرژی است. در این تفنگ ها معمولاً از سیم تنگستن به عنوان کاتد استفاده شده که با عبور جریان، تا حدود ۲۸۰۰ کلوین گرم و در حالت پتانسیل منفی بالایی نسبت به آند و بقیه میکروسکوپ نگه داشته می شود. در این تفنگ ها، الکترون ها از فیلامنت داغ منتشر و به سوی آند شتاب داده می شوند. در نتیجه پرتویی از الکترون ها، از محفظه آند خارج می شود. آند صفحه مثبت است که موجب شتاب پیدا نمودن پرتوهای الکترونی می شود. فیلامنت ماده ای با نقطه ذوب بالا و تابع کار نسبتاً پایین است که امکان ساطع نمودن الکترون های بیشتری را می تواند فراهم نماید. فیلامنت معمولا از تنگستن یا لانتانیوم هگزابوراید (La_2B_6) ساخته می‌شوند .

۳-۱-۲- تفنگ گسیل میدانی

اگر سطح یک فلز تحت ولتاژ بسیار زیاد قرار گیرد و به عبارت دیگر (V/m<۱۰۰) به احتمال زیاد الکترون‌ها می توانند سطح آن را ترک کنند بدون اینکه نیازی به اعمال انرژی پیشنهادی توسط تابع باشد. این امر به دلیل اتفاق افتادن پدیده تونل زنی است که توسط مکانیک کوانتوم



شکل ۱– بخش های مهم ستون میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری

http://edu.nano.ir

جدول ۱ مقایسه سه منبع تولید کننده الکترون در ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت

	Units	Tungsten	LaB_6	Schottky FEG	Cold FEG
Work function, Φ	eV	4.5	2.4	3.0	4.5
Richardson's constant	A/m^2K^2	6×10^9	4×10^9		
Operating temperature	K	2700	1700	1700	300
Current density (at 100 kV)	A/m^2	5	10^2	10^5	10^6
Crossover size	nm	$> 10^5$	10^4	15	3
Brightness (at 100 kV)	A/m^2sr	10^{10}	5×10^{11}	5×10^{12}	10^{13}
Energy spread (at 100 kV)	eV	3	1.5	0.7	0.3
Emission current stability	%/hr	<1	<1	<1	5
Vacuum	Pa	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-9}
Lifetime	hr	100	1000	>5000	>5000

پیش بینی شده است. نتیجه این است که می توان الکترون های بسیار بیشتری نسبت به انتشار ترمیونیک از تنگستن استخراج کرد و روشنایی را هزار برابر یا بیشتر افزایش داد. جریان انتشار میدانی بر مبنای رابطه فولر-نوردلهم به میدان اعمال شده F بستگی دارد:

$$j = 6.2 \times 10^{-6} \frac{\left(E_f/\emptyset\right)^{1/2} F^2}{(E_f + \emptyset)} e^{\left(\frac{-6.8\times10^9 \emptyset^{3/2}}{F}\right)} Am^{-2}$$

که در آن E_f انرژی فرمی بوده که برای تنگستن حدود۵eV در دمای محیط است. برای میدانی بیش از حدود ۵×۱۰^۹ ولت بر متر جریانی که توسط انتشار میدانی در دمای محیط منتشر می شود بیش از آن چیزی است که به صورت ترمویونیکی می تواند منتشر شود. برای اینکه چنین میدان بالایی اعمال شود باید منتشر کننده، معمولاً تنگستن، به شکل نوک تیز تهیه شود. قطر نوک منتشر کننده حدود ۰.۱μm یعنی چندین برابر کوچکتر از نوک سوزن است. برای حفظ این نوک تیز در حین استفاده، باید محیط کاری آن حاوی یون های بسیار کمی باشد، پس باید از تکنیک خلا بسیار بالا استفاده نمود .

جدول ۱ مقایسه سه نوع منبع تولید کننده الکترون را در ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت را نشان می دهد.

۳-۲- سیستم های عدسی

هر کدام از عدسی های موجود در TEM دارای نام خاصی می‌باشند. عدسی هایی که بین منبع الکترونی و نمونه قرار می گیرند، عدسی متمرکز کننده نامیده می شود که برای کانونی نمودن پرتوهای الکترونی استفاده می شوند، به گونه ای که وقتی این پرتوها به نمونه می رسند به صورت پرتوی ظریف و پرقدرت ظاهر شوند. برای محدود نمودن پرتوهایی که برخورد می نمایند، از یک یا چند متمرکز کننده استفاده می شود. روزنه (Aperture) شیئی نیز در صفحه کانونی پشتی عدسی های شیئی قرار داده می شود تا پرتوهایی که با زاویه باز پراکنش می یابند را محدود نمایند. عدسی های شیئی از حساسترین بخشهای TEM محسوب می شوند که نمونه بین آن‌ها قرار می گیرد. بزرگنمایی اولیه، کانونی نمودن تصویر و ایجاد الگوهای پراش توسط همین عدسی ها انجام می گیرد.

در یکTEM ، عدسی های اضافی دیگری نیز وجود دارد که بین نمونه و تصویر قرار می گیرند. اولین آنها، عدسی پراش می باشد که برای ایجاد الگوی پراش مورد استفاده قرار گیرد .هر عدسی نیز تصویر حاصل از عدسی های قبلی را بزرگتر می نماید. عدسی هایی که بعد از عدسی های پراش قرار دارند، عدسی های میانی نامیده شده و آخرین عدسی، عدسی پروژکتوری می باشد. جریانی که از هر عدسی عبور می نماید، فاصله کانونی و در نتیجه بزرگنمایی را کنترل می نماید. تصویر نمونه توسط هر عدسی به طور متوالی بزرگ شده تا اینکه در نهایت تصویری با بزرگنمایی مطلوب ایجاد شود.

۳-۳- عملکرد عدسی های الکترومغناطیس

ایده کانونی شدن پرتوهای الکترونی توسط میدان مغناطیسی

http://edu.nano.ir

در سال ۱۹۲۰ عنوان شد و تاکنون نیز در میکروسکوپ های الکترونی مورد استفاده قرار می گیرد. نکته کلیدی در فهم مکانیزم کار عدسی های مغناطیسی، جهت نیرویی است که روی الکترون در حال حرکت در یک میدان مغناطیسی اعمال می شود. یک عدسی الکترومغناطیس طوری طراحی می شود که میدانی مغناطیسی تقریبا موازی با حرکت الکترون ایجاد نماید .الکترونی که به عدسی وارد می شود تحت تاثیر میدان مغناطیسی (B) به دو مولفه محوری و شعاعی تبدیل می‌شود که اولی در طول محور میکروسکوپ و دومی در جهت شعاعی قرار می گیرد. در ابتدا الکترون تحت تاثیر نیروی کوچکی از مولفه شعاعی قرار می گیرد. این نیرو باعث می شود تا الکترون در مسیر یک منحنی مارپیچ در طول عدسی حرکت نماید. به محض آنکه الکترون شروع به حرکت مارپیچ نمود، مولفه سرعتی عمود بر صفحه پیدا می نماید و تحت تاثیر نیرویی در جهت شعاعی قرار می گیرد. در نتیجه مسیر مارپیچ تنگتر و کوچکتری را می پیماید و اثر آن این است که پرتوهای الکترونی موازی وارد عدسی می شود، در یک نقطه همگرا می شوند (این دقیقا همان عملی است که یک عدسی شیشه ای در مقابل نور انجام می دهد)

با عبور جریان از میان سری سیم پیچ ها، میدان مغناطیسی قوی ایجاد می شود این میدان همانند یک عدسی، پرتوها را کانونی می نماید. در این عدسی ها، تصویر با توجه به قدرت عدسی الکترومغناطیس چند درجه ای می تواند چرخش نماید. فاصله کانونی نیز با تغییر مقدار جریان می تواند قابل تغییر باشد.

مشخصات و عملکرد عدسی های الکترومغناطیس عبارتند از:

الکترون ها با عدسی ها تماس واقعی ندارند.

الکترون ها در میدان مغناطیسی چرخش پیدا می نمایند.

الکترون ها همدیگر را دفع می نمایند.

عمل تمرکز و بزرگنمایی عدسی ها به صورت الکتریکی کنترل می شود و هیچ حرکت فیزیکی وجود ندارد.

عدسی های الکترونی می توانند همانند عدسی های همگرا عمل نمایند.

۳-٤- سیستم متمرکز کننده(condenser)

در زیر تفنگ الکترونی دو یا چند عدسی متمرکز کننده قرار دارند. این عدسی ها به کمک یکدیگر پرتوی منتشره از طریق تفنگ الکترونی را باریک نموده و قطر آن را در هنگام برخورد با نمونه کنترل می کنند. این امر باعث می شود تا اپراتور بتواند سطحی از نمونه را که در معرض پرتو قرار می گیرد و نیز شدت پرتو تابیده شده بر روی نمونه را کنترل کند. دریچه ای (aperture) بین عدسی های متمرکز کننده قرار دارد که به دریچه متمرکز کننده معروف بوده و جهت کنترل مقدار زاویه همگرایی پرتو مورد استفاده قرار می گیرد. پارامترهایی که از طریق سیستم متمرکز کننده کنترل می شود عبارتند از: میزان روشنایی، کنترل بر روی قسمتی از نمونه که تحت اثر پرتو قرار می گیرد و نوع الگوی پراشی که تشکیل می شود. بیان جزئیات بیشتر از سیستم متمرکز کننده با دو سری عدسی می تواند مفید باشد. عدسی های سری اول (C1) که اغلب به عنوان عدسی های اندازه نقطه (spot size) "معروفند، میزان پرتوی خروجی از تفنگ الکترونی را تنظیم می نماید. سری دوم عدسی ها (C2) که اغلب به عنوان عدسی های «تنظیم کننده شدت» معروفند می توانند زاویه همگرایی پرتویی که از کل سیستم متمرکز کننده خارج می شود را کنترل کنند.

۳-۵- محفظه نمونه(Specimen chamber)

محفظه نمونه یکی از قسمت های بسیار مهم میکروسکوپ می باشد که در زیر قسمت سیستم متمرکز کننده قرار دارد. باید نمونه ای بسیار کوچک به طور بسیار دقیقی در جای مناسب خود در بین عدسی های شیئی قرار گیرد. محفظه نمونه باید بتواند در حد چند میلی متر جابجا شده و به میزان زیادی بچرخد. علاوه براین اگر از میکروسکوپ برای آنالیز شیمیایی نیز استفاده شود، پرتو X باید بتواند از این

http://edu.nano.ir

محل خارج شود. برای دستیابی به این مشخصات از میله نگهدارنده نمونه استفاده می شود که می تواند نمونه ای به قطر ۳ میلی متر یا کوچکتر را که بر روس شبکه حمایتی با اندازه ۳ میلی متر قرار دارد، مابین قطب های عدسی های شیئی قرار دهد. شکل ۲، نگهدارنده نمونه در میکروسکوپ الکترونی عبوری را نشان می دهد.

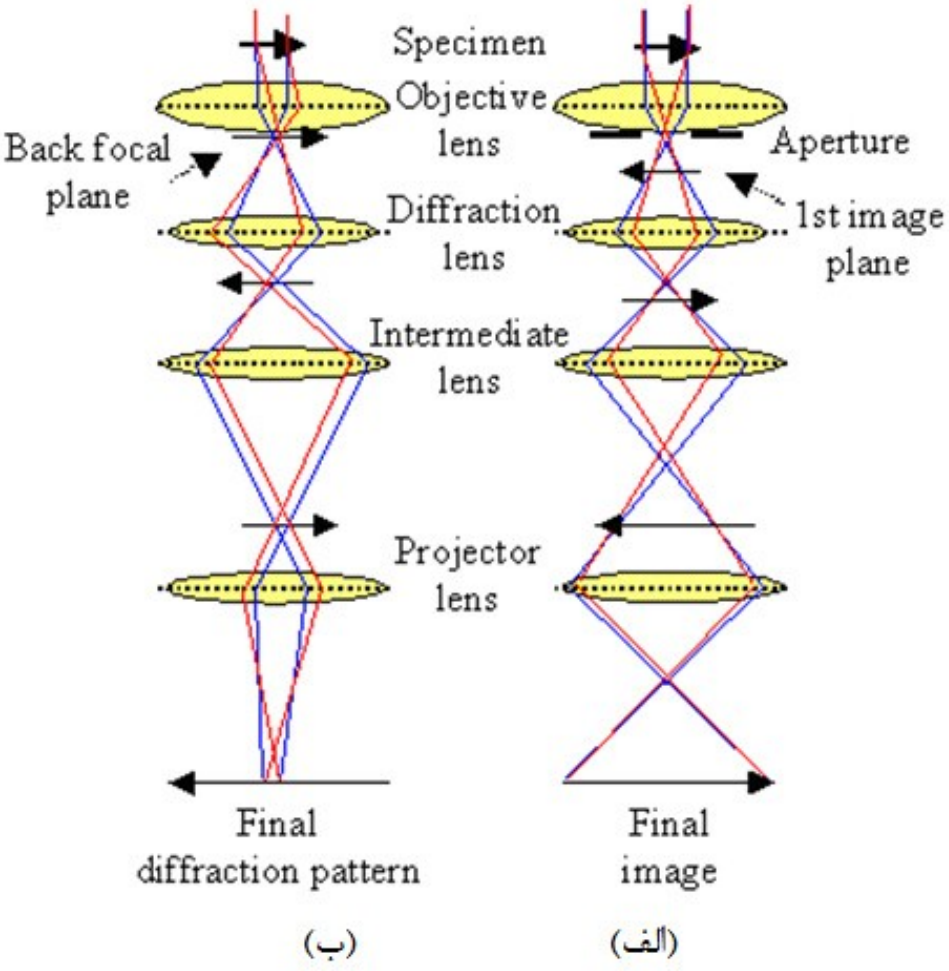
شکل ۲– نگهدارنده نمونه در میکروسکوپ الکترونی عبوری

میله نگهدارنده نمونه از طریق دریچه (airlock) به داخل ستون میکروسکوپ برده می شود. این میله می تواند در جهت های x و y تا ۲ میلی متر حرکت کند تا نمونه در محل مناسب و مورد نظرقرار گیرد. این میله همچنین می تواند در حد کسری از میلی متر در جهت z جابجا شود تا نمونه در موقعیت صفحه شیئی عدسی جای گیرد

۶-۳- عدسی های میانی و شیئی (Objective and intermediate lenses)

عدسی های شیئی آنقدر قدرت دارند که نمونه می تواند در میان قطب های آن‌ها قرار گیرد. نقش عدسی شیئی تشکیل اولین تصویر و یا الگوی پراش میانی است که بعداً توسط عدسی های تصویری بزرگ شده و بر روی صفحه نمایش نمایانده می شود.

اپتیک عدسی های شیئی در شکل ۳ نمایش داده شده است. اولین سری عدسی های شیئی که اغلب عدسیهای میانی و



شکل ۳ -عدسی شیئی و اولین عدسی میانی

http://edu.nano.ir

یا پراش نامیده می شوند به یکی از دو صورت که در قسمت الف و ب این شکل نمایش داده شده است تنظیم می گردند. در حالت تصویر (image mode)، فوکوس بر روی صفحه تصویر عدسی شیئی صورت می گیرد (شکل ۳-الف) و بزرگنمایی تصویر نهایی که بر روی صفحه نمایش دیده می شود از طریق عدسی های تصویری (projector) صورت می‌گیرد. در حالت پراش diffraction mode) عدسی های میانی بر روی صفحه کانونی پشتی عدسی های شیئی فوکوس می شوند) شکل۳- ب) و الگوی پراش بر روی صفحه نمایش، نمایانده می شود.

مشخصه اصلی سیستم شیئی، نگهدارنده دریچه (aperature) می باشد که این امکان را فراهم می آورد که یکی از سه یا چهار دریچه کوچک بتوانند در جایی که صفحه کانونی پشتی قرار دارد به درون ستون میکروسکوپ برده شود. دریچه شیئی محدوده ای را که الکترون های پراکنده شده می توانند به طرف پایین ستون میکروسکوپ حرکت و در تشکیل تصویر مشارکت کنند تعیین می کند. بنابراین قطر دریچه، قدرت تفکیک نهایی را کنترل می کند.

۳-۷- سیستم تصویری- تصویرها(Projector system-images)

اولین تصویر که توسط عدسی های شیئی ایجاد می شود، معمولاً از بزرگنمایی۱۰۰-۵۰ برابر برخوردار است. این تصویر توسط یک سری از عدسی های میانی و تصویری بزرگ شده و نهایتاً بر روی صفحه نمایش فلورسانس میکروسکوپ تابانده می شود .با استفاده از سری عدسی، که هر سری می تواند تا بیست برابر تصویر را بزرگ نماید، به راحتی بزرگنمایی نهایی تا یک میلیون قابل دستیابی خواهد بود. برای بزرگنمایی کمتر نیازی به استفاده از تمام عدسی ها نیست، لذا می توان یک یا تعداد بیشتری از عدسی های تصویری را خاموش کرد. برخی از میکروسکوپ های تخصصی از یک فیلتر انرژی در زیر نمونه بهره می برند. این فیلتر را می توان طوری تنظیم نمود که فقط الکترون هایی که به صورت الاستیکی متفرق شده اند و یا الکترون هایی که به مقدار خاصی انرژی خود را از دست داده اند از آن عبور کنند. این موضوع از مزایای قابل توجهی برخوردار است، به عنوان مثال در میکروسکوپ های با قدرت تفکیک بالا می توان از این مزیت استفاده کرد زیرا الکترون هایی که به صورت غیرالاستیک پراکنده می شوند کیفیت تصویر را کاهش می دهند.

۳-۸- سیستم تصویری- الگوهای پراش Projector system-) diffraction patterns)

غالباً بهره گیری از الگوی پراش به دست آمده از ناحیه مورد نظر در یک نمونه می تواند مفید باشد. دو روش برای انجام این کار وجود دارد. این دو روش بطور اساسی از هم مجزا و مختلف می باشند. در یکی از روش ها به نام پراش از ناحیه انتخاب شده (selected area selection) معروف است، ناحیه ای از نمونه (معمولاً به صورت دایره) انتخاب می گردد، اگرچه منطقه بزرگتری نسبت به ناحیه انتخاب شده تحت تاثیر تابش الکترونی قرار می‌گیرد. روش دوم پراش پرتو همگرا(convergent beam diffraction) نامیده می شود. این روش به ریز پراش (microdiffraction) نیز معروف است. در این روش پرتوهای الکترونی بر روی نقطه ای کوچک از نمونه متمرکز می گردد و نتیجتاً الگوی پراش ناشی از تمام ناحیه ای است که تحت تاثیر پرتوی الکترونی قرار می گیرد، البته این ناحیه کوچک است .

پراش از ناحیه انتخاب شده یا از طریق وارد نمودن یک دریچه بر صفحه ای که نمونه بر روی آن قرار دارد و یا در محلی که اولین تصویر تولید شده توسط عدسی های شیئی تشکیل می شود، بدست می آید.

۳-۹- دوربین(camera)

به طور سنتی وقتی از دوربین صحبت می شود این مفهوم به ذهن می آید که برگه ای ظریف که همان فیلم عکاسی است در زیر صفحه نمایش قرار داده می شود و از طریق شاتر تحت تاثیر پرتو قرار می گیرد. در TEM فضای کافی و وسیعی در بخش زیرین صفحه نمایش وجود دارد، لذا می توان سیستم تصویربرداری گوناگونی را در آن جای داد.

http://edu.nano.ir

بدلیل در دسترس بودن و نیز پیچیده بودن تکنولوژی تصویربرداری دیجیتالی، امروز استفاده از دوربینهای CCD =charge-coupled device camera از فراگیری بیشتری برخوردار است. ساده ترین سیستم های دیجیتالی از مورد مصرف، از یک سیستم ویدیوئی کامپیوتری که به سوی صفحه نمایش جهت گیری شده است، بهره می گیرند. اما این سیستم از محدودیت هایی نیز برخوردار است که به پایین بودن میزان نور ساطع شده از صفحه فسفری مربوط است. همچنین پایین بودن قدرت تفکیک این نوع سیستم بر محدودیت های آنها می افزاید .دوربین های بسیار پیچیده تری نیز موجود می باشند که می توانند تصاویر را با قدرت بالاتر که به معنی هزاران نقطه تصویری می باشد نشان دهند. این دوربین ها میزان نور صفحه فسفری را نیز می سنجند، اما در این حالت نور از طریق یک فیبر نوری به CCDکانالیزه و منتقل می گردد معمولاً CCD باید خنک گردد تا از میزان نویز کاسته شده و زمان های طولانی در معرض قرارگرفتن در برابر پرتو امکان پذیر گردد.

۳-۱۰- پمپ خلا

یکی از سوالاتی که در ذهن کاربران میکروسکوپ های الکترونی ایجاد می شود این است که چرا این میکروسکوپ ها به سیستم خلا بالا 10^{-4} میلی بار نیاز دارند. دلایل آن عبارتند از:

الکترون ها توسط مولکول های گاز براحتی پراکنش یافته به حدی که در شرایط اتمسفر معمولی، الکترونهایی با انرژی KeV۱۵، تنها ۱۰ cm امکان نفوذ پیدا می نمایند .

از اکسیداسیون نمونه جلوگیری می شود.

ستون میکروسکوپ تمیز باقی می ماند.

سه نوع پمپی که جهت ایجاد خلا در TEM بیشتر مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

پمپ دوران(چرخشی)Rotary pump پمپ مکانیکی ساده ای که گازها را خارج و فشار را تا حدود 10^{-1} تا 10^{-3} میلی بار تقلیل می دهد.

پمپ پخشی Diffusion pump که فشار را به 10^{-4} تا 10^{-7} میلی بار می تواند تقلیل دهد.

پمپ یونی کندوپاش Sputter ion pump ، که با جذب گازهای یونیزه شده به طرف الکترود عمل نموده و فشار را به کمتر از 10^{-7} میلی بار می تواند تقلیل دهد.

نتیجه‌گیری:

میکروسکوپ های الکترونی عبوری ابزارهایی ویژه در مشخص نمودن ساختار و مورفولوژی مواد محسوب می‌شوند. این دسته از میکروسکوپ‌ها شامل تجهیزاتی از جمله تفنگ الکترونی، عدسی‌های متمرکز کننده، عدسی های شیئی، عدسی های پراش، عدسی های حد واسط، عدسی های پروژکتوری، سیستم خلا، دوربین و ... در ستون خود می‌باشد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

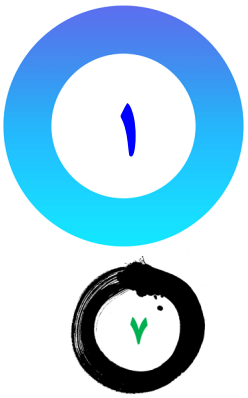
1. Transmission Electron Microscopy a Textbook for Materials Science, David B. Williams, C. Barry Carter, springer, 2009.

۲. اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالیز: ابزار شناسایی دنیای نانو ، علیرضا مرعشی، پیروز کاویانی، سعید سرپولکی،حسین ذوالفقاری، ویرایش دوم، چاپ دوم، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۹.

۳. مبانی و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای آنالیزهای پیشرفته، مرتضی رزم آرا، ارسلان، ۱۳۸٤

4. http://www.globalsino.com/

http://edu.nano.ir



قسمت هفتم : روش های ایجاد تصویر و الگوی پراش توسط میکروسکوپ های الکترونی عبوری TEM

با توجه به گوناگونی مفاهیم مرتبط با رفتار بین نمونه و الکترون، تکنیک های متعددی مرتبط با کار میکروسکوپ الکترونی عبوری وجود دارد. بر این اساس و جهت تصویرسازی درTEM ، در ابتدا یک الگو با استفاده از پرتوهای عبوری و یا پراکنده شده، که با استفاده از دریچه‌ها انتخاب می‌شوند، تهیه شده و سپس تحت تاثیر عدسی های مناسب به منظور به دست آوردن تصویری با کنتراست بالا قرار می‌گیرد. این فرایند انتخاب پرتو، تکنیک هایی مانند اندازه گیری های میدان روشن و میدان تاریک و تصویربرداری با رزلوشن بالا (HR-TEM) را از یکدیگر تفکیک می کند. در این بین پراش الکترون یکی از مهمترین پدیده های است که در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و در هنگام بررسی نمونه های بلوری اتفاق می‌افتد ، که با بررسی آن طیف وسیعی از داده ها در مورد ویژگی های ساختاری مواد نشان داده خواهد شد.

۱- تصاویر ایجاد شده در میکروسکوپ الکترونی عبوری

۱-۱- تصاویر زمینه روشن

در یک نمونه نازک در آزمونTEM ، تعدادی از الکترونهای اولیه‌ای که به نمونه برخورد می‌کنند، از آن عبور کرده، ولی با این وجود محدوده زاویه‌ای انتشار برخی از آنها به گونه‌ای است که تحت تاثیر پراکنش الاستیک و غیر الاستیک قرار دارد. تاثیر دریچه(apreture) جهت دستیابی به تصاویر زمینه روشن این است که الکترونهایی که با هر نوع مکانیزمی تحت زاویه‌های بزرگتر پراکنش یافته‌اند را متوقف می‌نمایند. هنگامی که دریچه در محور کانونی قرار گرفته و نمونه برداشته شود (در غیاب نمونه، یک زمینه روشن دیده می‌شود که به عنوان زمینه روشن معروف است. نواحی ضخیمتر یا چگالتر نمونه نیز پراکنش قویتری داشته و در تصویر به صورت تاریک، به این دلیل که روزنه اجازه عبور اینگونه پرتوها را نمی‌دهد، ظاهر میشوند. با این نوع تصاویر، کنتراست جرم و پراش در تصاویر ریزساختارهای داخلی به خوبی نمایان می شوند. حد خصوصیاتی که توسط این نوع تصاویر قابل تفکیک می باشد، ممکن است تا یک نانومتر هم برسد. لازم به ذکر است که نمونه‌های آمورف، بلورین، بیولوژیک یا فلزی، کنتراست جرم-ضخامت را به گونه‌های مختلف نشان می دهند، بنابراین از این نوع تصاویر معمولاً در بررسی حالتهای بلوری، وضعیت دانه‌ها و نقایص بلوری استفاده می‌شود.

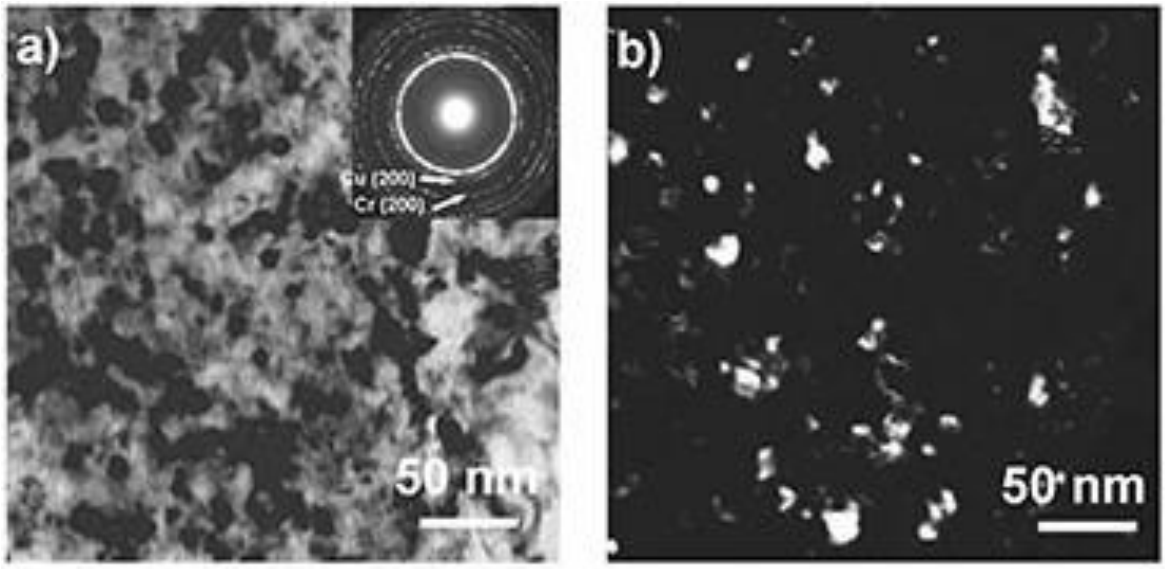
مکانیزم کنتراست ناشی از ضخامت-جرم در اغلب میکروسکوپهای مورد مصرف در بیولوژی به کار گرفته شده است. در این میکروسکوپها نمونه نازک توسط یک فلز سنگین مانند osmium آغشته می شود تا بخشهای خاصی از نمونه که مورد نظر می‌باشند از جرم بالاتری برخوردار گردیده و در تصویر از بخشهای دیگر متمایز شوند .

۱-۲- تصاویر زمینه تاریک

همانطور که ذکر شد در تصاویر زمینه روشن، دریچه شیئی برای متوقف کردن تمامی پرتوهای پراش یافته مورد استفاده قرار می‌گرفت و تنها به الکترون های انحراف نیافته اجازه می داد تا در ایجاد تصویر مشارکت نمایند. در حالت جدید اگر دهانه به گونه‌ای جابجا شود تا برای انتخاب پرتوهای پراش یافته خاص مورد استفاده قرار گیرد، تصویری حاصل می شود که به دلیل آنکه در غیاب نمونه، زمینه تاریک باقی می ماند تصویر زمینه تاریک گفته می شود. در تصاویر

* مهدی مشرف جوادی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی متالورژی و مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱ (a -زمینه روشن b) زمینه تاریک کامپوزیت CuCr

زمینه تاریک از الکترون های خاص پراش یافته براگ، برای تشکیل تصویر استفاده می شود. در این صورت امکان مرتبط شدن اطلاعات پراش با فازها و یا نواحی خاصی از نمونه، امکان پذیر می-شود. مهمترین موارد کاربرد این تصاویر در کنتراست پراش و مشخص نمودن نقایص بلوری می باشد . شکل ۱، تصویر زمینه روشن و زمینه تاریک میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت CuCr را نشان می دهد.

۲- پراش الکترون توسط ماده

تکنیک های پراش الکترون، مبنای بسیاری از تحقیقات ماده محسوب می شوند. تهیه الگوی پراش و تصاویر از الکترون های عبوری با انرژی بالا نیز از اهمیت زیادی در تعیین ساختار مواد بلوری مواد ناشناخته برخوردار است. یک پرتو الکترونی که از میان یک نمونه نازک عبور می نماید دارای سه مولفه زیر می باشد:

پراکنش الاستیک(کشسان) الکترون ها

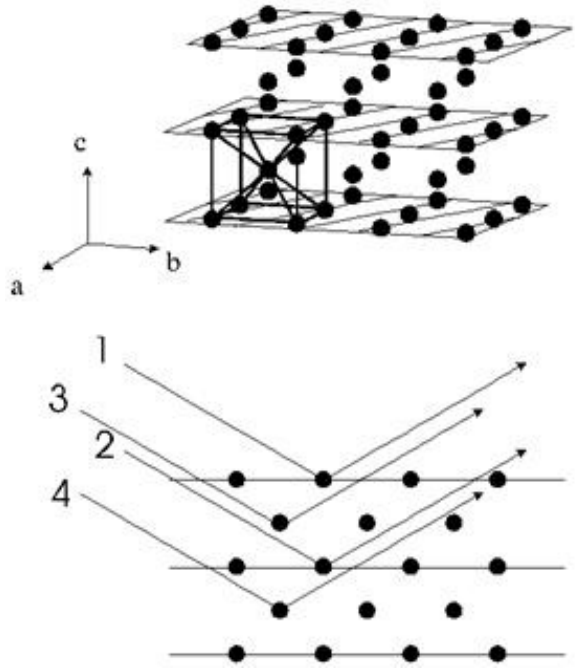
پراکنش غیرالاستیک(غیر کشسان) الکترون ها

الکترون هایی که وارد هیچ برهمکنشی با نمونه نمی شوند.

از آنالیز توزیع فضایی الکترون های پراش یافته که به عنوان الگوی پراش الکترون معروف است می توان اطلاعات با ارزشی در مورد نحوه قرارگیری اتم ها در نمونه بدست آورد. معادله احتمال پراکنش کشسان نشان می دهد که شدت پراکنش کشسان یک اتم خاص، زمانی بیشتر است که زاویه پراکنش (θ) برابر صفر باشد و با افزایش θ ، به صورت یکنواخت، شدت پراکنش کاهش می یابد. بنابراین انتظار می رود که الگوهای پراش مواد جامد با یکدیگر مشابهت هایی نشان دهد. البته الگوهای پراش مواد بلورین مختلف با یکدیگر تفاوت های زیادی را نیز نشان می دهند که به اختصار در مورد آنها بحث خواهد شد .

مقطعی از نمونه بسیار نازکی از این ماده در شکل ۲ نشان داده شده است. برهمکنشی بین یک پرتو الکترونی با یک بلور کامل، که همه اتم های آن در شبکه سیستم مکعبی قرار دارند، را در نظر می‌گیریم .اکنون اگر پرتو الکترونی به این نمونه بتابد، توسط برخی از اتم های تشکیل دهنده به طور کشسان پراکنش می یابد.

http://edu.nano.ir



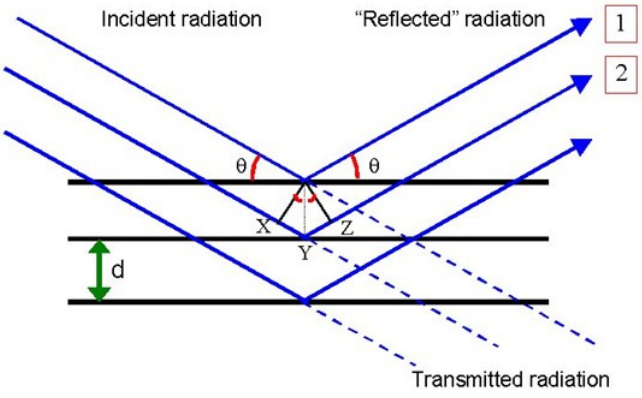
شکل ۲- پراش از صفحه (۰۰۱) یک شبکه مکعبی مرکزدار.

همانطوریکه در شکل۳ نشان داده شده است، هر موج پراکنش یافته ای که همفاز باشد با امواج دیگر تقویت و پرتو قوی تری از الکترون ها را ایجاد می نماید، در صورتیکه هر موج پراکنش یافته ناهمفاز، تقویت نخواهد شد. اگر طول مسیر برای هر دو موج پراکنش یافته یکسان و یا طول مسیر با عدد صحیحی از طول موج تفاوت پیدا نماید، امواج پراکنش یافته هم فاز خواهند بود. بنابراین اگر تفاوت مسیر (xy+yz) برابر nλ و n هم یک عدد صحیح باشد، مشخص است که xy+yz=2dsinθ و بنابراین شرایط برای تقویت به صورت زیر است:

رابطه (۱) nλ=2dsinθ

به رابطه (۱)، قانون براگ گفته می‌شود. در این رابطه d فاصله بین اتم هایی است که موجب پراکنش الکترون ها می‌شوند و در یک بلور سه بعدی فاصله بین صفحات اتمی است .عدد صحیح n در معادله براگ، نظم پراش می‌باشد و در یک صفحه بخصوص پراش زمانی رخ می دهد که n=1,2,3,... باشد. در پراش الکترون مرسوم است که مرتبه اول پراش یا n=1 مورد استفاده قرار می گیرد:

رابطه (۲) λ=2dsinθ



شکل۳- برهمکنش تشعشع و بلور با استفاده از قانون براگ

با توجه به اینکه پراش الکترون ها در زوایای کوچکی اتفاق می‌افتد، رابطه sinθ=θرا می‌توان بیان نمود و بنابراین معادله بالا به صورت زیر تبدیل می شود:

رابطه (۳) λ=2dθ

به دلیل اینکه θ خیلی کوچک می باشد در عمل یک پرتو الکترونی فقط زمانی پراش شدید از صفحات اتمی خواهد داشت که تقریباً موازی با صفحات اتمی حرکت کند. این فاکتور سبب می شود که الگوی پراش الکترون ها از الگوی پراش پرتوهای ایکس که در آنها θ بزرگ است ساده تر باشد.

برای فهم پراش الکترون ها، سیستم عدسی هایی که الگوی پراش را بزرگ می نمایند نادیده گرفته شده است. هنگامی که پرتویی از الکترون ها بر روی یک نمونه بلوری برخورد می کند، بعضی از الکترون ها بدون برهمکنش از نمونه عبور می نمایند و به صفحه یا فیلمی که در فاصله L از نمونه در نقطه O قرار دارد برخورد می نماید. دیگر الکترون ها با زاویه θ توسط سطح بلوری با فاصله d پراش پیدا کرده و این الکترون ها در نقطه A به فیلمی که به فاصله r از O قرار دارد برخورد می نماید. با استفاده از قواعد هندسی برای زاویه کوچک پراش می توان نوشت :

رابطه (٤) r/l=2θ

با ترکیب این رابطه با رابطه (۳) رابطه زیر بدست می آید:

رابطه (۵) rd=Lλ یا r/L=λ/d

http://edu.nano.ir

از آنجا که طول دوربین و طول موج پرتوی الکترونی λ مستقل از نمونه می باشد و برای دستگاه ثابت است، Lλ ثابت بوده و ثابت دوربین نامیده می شود. می توان دید که فاصله نقطه ای که توسط پرتو پراشیده بر روی صفحه ایجاد می شود تا نقطه ای که توسط پرتویی که پراش نکرده است بوجود آمده است، r، با فاصله صفحاتی که باعث ایجاد پراش شده اند، d، نسبت معکوس دارد.

۳- تکنیک های پراش

از جمله تکنیک های پراش که در TEM معمولتر است می توان به روش های زیر اشاره نمود

الگوهای پراش حلقه ای

الگوهای پراش نقطه ای

پراش الکترونی پرتوهای همگرا

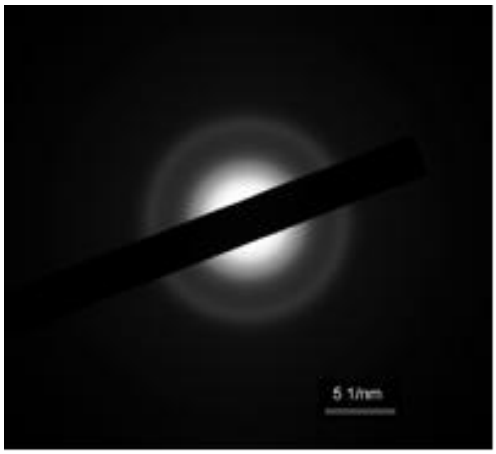
الگوهای کی کوچی

۳-۱- الگوهای پراش مواد آمورف و بی نظم

الگوهای پراش الکترونی برای گازها، مایعات و مواد جامد آمورف به صورت هاله های پخشیده می باشد. برای فازهایی با چگالی بیشتر نیز نظم اتمی اندکی به صورت آرایه بلوری در نواحی با ابعاد ۱۰ تا ۲۰ آنگستروم ممکن است وجود داشته باشد. در این حالت بخشی از الگوی پراش به صورت حلقه ای ظاهر می شود. حلقه های منفرد ممکن است به حدی پهن شوند که همپوشانی پیدا نموده و ظاهر الگو تقریباً همانند نظم و ترتیب تصادفی اتم ها شود. در این حالت الگوهای پراش نه به عنوان ساختار بلوری بلکه به عنوان احتمال رخداد فواصل بین اتمی خاص تفسیر می شوند

۳-۲- الگوهای پراش حلقه ای مواد پلی کریستال

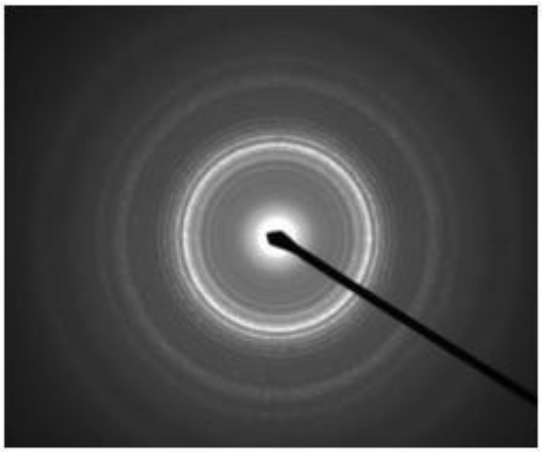
الگوهای پراش حلقه ای زمانی ایجاد می شوند که تعداد زیادی بلور با جهت‌گیری متفاوت نسبت به باریکه الکترونی تابیده شده قرار داشته باشند و پراش الکترونی نیز به طور همزمان رخ دهد که در بلورشناسی و مشخص کردن مواد ناشناخته کاربرد پیدا می کند .در شکل۵ پراش حلقه ای



شکل ٤- الگوی پراش الکترونی از یک لایه نازک SiN آمورف

نشان داده شده است. شعاع و فاصله حلقه ها از یکدیگر در این حالت از فرمول مقابل تبعیت می نماید.

رابطه ٦ $Rd=\lambda L$

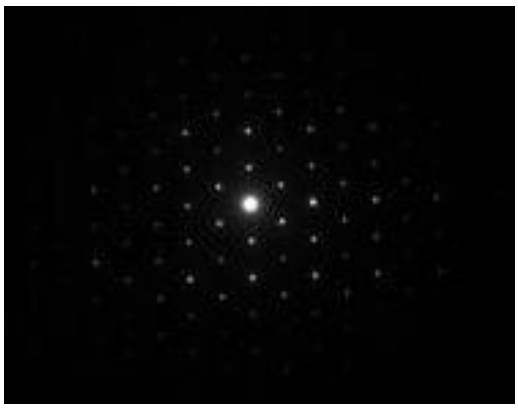


شکل ٥- الگوی پراش یک ماده پلی کریستال.

۳-۳- الگوی پراش نقطه ای: الگوی پراش تک بلورها

اگر صفحات یک بلور تقریباً موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند الکترون ها پراش خواهند یافت. بنابراین اگر یک بلور به صورتی جهت‌گیری پیدا نماید که چندین مجموعه از سطوح آن موازی با پرتو الکترونی قرار گیرند، الگوی پراشی متشکل از آرایش منظم نقاط نورانی ایجاد خواهد کرد (شکل ٦).

http://edu.nano.ir



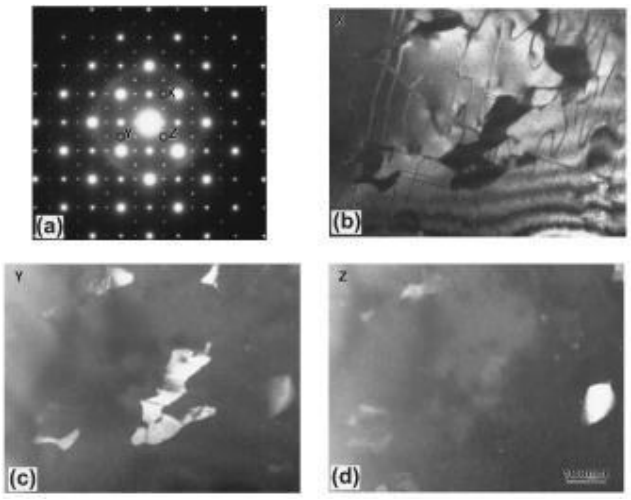
شکل ٦- الگوی پراش تک کریستال. Si

اگر نمونه حاوی چندین بلور با جهت‌گیری متفاوت باشد، الگوی پراش پیچیدگی بیشتری خواهد داشت. به دلیل اینکه پراش فقط در صفحات بلوری خاص می تواند صورت گیرد، تعداد فواصل d ممکن و بنابراین فواصل r در الگوی پراش محدود بوده و نقاط نورانی به طور تصادفی پراکنده می شوند، اما در عوض در حلقه هایی با r ثابت قرار می گیرند. در این حالت، نقاط نورانی در روی حلقه ها به قدری نزدیک به یکدیگرند که حلقه ها به صورت پیوسته است. قابل ذکر است که در بحث فوق فرض بر این بوده است که الگوی پراش از کل نمونه بدست آمده اما در عمل بدست آوردن الگوی پراش از بخش کوچکی از نمونه نیز امکان پذیر می باشد. این الگو زمانی ایجاد می شود که الکترون ها از ناحیه ای از تک بلور در نمونه مورد نظر پراش حاصل نمایند. نقطه مرکزی مربوط به باریکه الکترونی عبوری و دیگر نقاط مربوط به پراش بخش هایی از باریکه الکترونی اولیه می باشند. از الگوی پراش نقطه ای در تعیین ساختار های بلوری، جهت گیری و نیز شناسایی فازهای ناشناخته استفاده می شود.

٣-٤- پراش الکترونی ناحیه گزینشی (Selected Area Electron Diffraction)

پراش الکترونی منبع با ارزشی از داده های دقیق می باشد که برای استنتاج اطلاعات قابل اعتماد در بلورشناسی می تواند مورد استفاده قرار گیرد. البته کیفیت داده ها بستگی به نوع نمونه تحت مطالعه، تکنیک های آماده سازی و افت انرژی پرتوها دارد .

پراش الکترونی ناحیه گزینشی از سال ١٩٦٠ بطور وسیعی مورد استفاده قرار گرفت. در پراش الکترونی ناحیه گزینشی، بررسی نمونه با سیستم تابشی تقریباً موازی انجام می شود. با قرار دادن دهانه کوچکی در سیستم عدسی میکروسکوپ، در ناحیه ای که پراش رخ می دهد، الگوی پراش SAED ایجاد می شود.



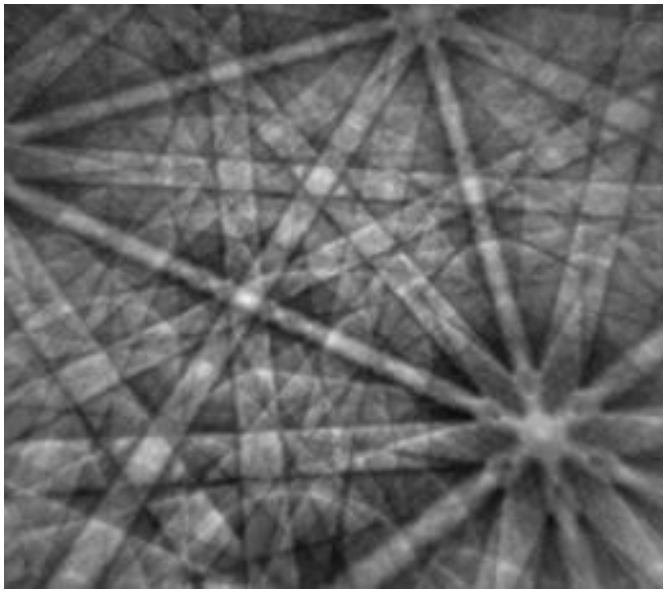
شکل ٧ (a -الگوهای پراش الکترونی ناحیه گزینشی از $SrRuO_3$ نشان دهنده منطقه و نیز c, b و d)به ترتیب با استفاده از بازتاب های X، Y و Z تصاویر زمینه تاریک گرفته شده است.

٣-٥- الگوهای خطوط کیکوچی

با افزایش ضخامت کریستال، زمینه الگوی پراش حالتی پیدا می کند که مربوط به پراش الکترون ها به صورت غیرالاستیک است. شدت الکترون هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده اند وابسته به زاویه تفرق می گردد و حداکثر آن در جهت مستقیم می باشد. در نمونه های بلورین برخی از الکترون هایی که به صورت غیرالاستیک متفرق شده اند، ممکن است دوباره به صورت الاستیک تفرق حاصل کنند و همین باعث می شود که خطوط کیکوچی به وجود آیند. بنابراین نقش خطوط کیکوچی و باندهای کیکوچی بیشتر در زمینه الگوهای پراش الکترونی تک بلورها دیده می شوند و این خطوط نقش های غالب در بلورهای نسبتاً ضخیم می باشند .نقاط نورانی پراش یافته و خطوط کیکوچی به خوبی در یک الگوی پراش ممکن است دیده شوند. البته شدت خطوط کیکوچی با زیاد شدن

http://edu.nano.ir

ضخامت نمونه افزایش می یابد ولی برعکس، شدت نقاط نورانی پراش یافته با زیاد شدن ضخامت نمونه کاهش می یابد (شکل ۸)



شکل ۸- الگوی پراش الکترون های برگشتی کیکوچی.

خطوط کیکوچی به صورت قرینه در دوطرف صفحاتی که موجب پراش شده اند قرار گرفته اند و اگر نمونه چرخانده شود، خطوط حرکت می کنند بطوری که بنظر می رسد به صورت ثابت به نمونه متصل شده اند. اگرچه خطوط کیکوچی بر اثر چرخش نمونه در عرض الگوی پراش حرکت می کنند ولی محل قرارگیری نقاط پراش ثابت باقی می ماند. از این خطوط برای تعیین جهت دانه در دوطرف مرز دانه های فرعی استفاده می شود

٤- آماده سازی نمونه برای TEM

جهت انجام مطالعات ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی عبوری باید ابتدا آماده‌سازی های لازم بر روی نمونه انجام گیرد. در این راستا باید نمونه به اندازه کافی نازک شود با ضخامت چند ده نانو که این امر کار دشواری است. از دشواری‌های موجود می‌توان به لزوم بدست آوردن یک ناحیه نماینده نمونه (یا گاهی یک ناحیه ویژه) با خواص استحکام و دوام کافی برای جابجایی نمونه، حداقل برای بررسی در میکروسکوپ اشاره نمود. تکنیک های آماده سازی نمونه را می توان به دو دسته تقسیم بندی نمود.

تکنیک های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود.

٤-١- الکتروپولیش و پولیش شیمیایی

متداولترین تکنیک برای نازک کردن مواد هادی الکتریسیته نظیر فلزات وآلیاژها، الکتروپولیش است. اساس این روش قرار دادن نمونه به صورت آند در سلول الکترولیت است. با عبور جریان، نمونه به صورت آند عمل کرده و ضخامت آن کاهش می یابد. چناچه ترکیب شیمیایی الکترولیت و ولتاژ کاری مناسب انتخاب شود نمونه نه تنها نازک تر بلکه صاف تر هم می شود. نهایتاً سوراخی در نمونه به وجود می آید و چنانچه نواحی اطراف آن به اندازه کافی صاف باشند (یعنی خوب پولیش شده باشند) برای مشاهده در TEM به اندازه کافی نازک خواهند بود. در دستگاه های الکتروپولیش اتوماتیک معمولاً از نمونه های دیسکی شکل به قطر ۳ mm که لبه های ضخیم تر آنها منطقه نازک تر مرکزی را تقویت می کند، استفاده می شود. این دیسک ها مستقیماً در نمونه گیر میکروسکوپ قرار می گیرند. معمولاً لازم است که نمونه های نازکی که تهیه شده اند با دیسک های مشبک ۳ mm ساخته شده از مس یا سایر موادی که با آنالیز تداخل نمی کنند، تقویت شوند .

اصلی ترین محدودیت الکتروپولیش عدم توانایی آن در مقابل مواد غیرهادی است .بنابراین نازک کردن شیمیایی با استفاده از مخلوط اسیدها بدون اعمال پتانسیل غالباً برای سرامیک ها، شیشه ها و نیمه هادی ها بکار می رود

٤-٢- پولیش مکانیکی

اغلب نمونه های TEM ، در اولین مرحله فرایند نمونه سازی به صورت مکانیکی ساییده یا پولیش می شوند. ساییدن معمولاً با استفاده از کاغذهایی که لایه ای از ذرات سخت (غالباً SiC) روی یک طرف آنها چسبانده شده است

http://edu.nano.ir

صورت می گیرد.

این ورق های سمباده بر مبنای اندازه ذرات، از کسری از میلیمتر تا چند میکرون درجه بندی شده اند. این کاغذهای سمباده روی صفحه چرخانی که آب کمی جهت روانسازی بر روی آن جریان دارد، نصب می شود. نمونه می تواند با چسب یا موم ترموپلاستیک روی پایه مخصوصی نصب می شود تا نرخ نازک کردن آن، کنترل شود .نمونه ابتدا با کاغذ سمباده خشن، صاف شده و در مراحل بعدی با کاغذ سمباده های نرم تر خسارت وارد شده بر نمونه توسط مرحله قبل برطرف می شود. برای آخرین مرحله پولیش از پودر الماسه با اندازه یک میکرون یا کمتر به صورت معلق در روغن یا آب نصب شده بر روی فیلم پلاستیکی، استفاده می شود. می توان با روش های مکانیکی-شیمیایی پولیش ظریف تری هم انجام داد. برای این کار غالباً از مخلوط کلوئیدی ذرات معلق سیلیکا در مایع قلیایی استفاده می شود.

روش های مختلفی بر پایه این فرایند وجود دارد. این تکنیک بطور گسترده ای برای تهیه نمونه هایی از مقاطع نیمه هادی ها به کار می رود

٤-٣- سایش یونی و اتمی

چنانچه پرتویی از یون ها یا اتم های پر انرژی به یک نمونه تابانده شود، احتمال بیرون انداختن اتم های نمونه وجود دارد. این فرایند که کند و پاش(sputtering) نامیده می شود، می تواند برای نازک کردن نمونه به کار رود .معمولاً از دو نوع تفنگ برای نازک کردن نمونه های TEM استفاده می شود، تعدادی ازاین تفنگ ها از گاز (معمولاً آرگون) استفاده می کنند و در برخی از تفنگ های یونی انتشار میدان از گالیم مایع استفاده می شود.

٤-٤- اولترامیکروتومی

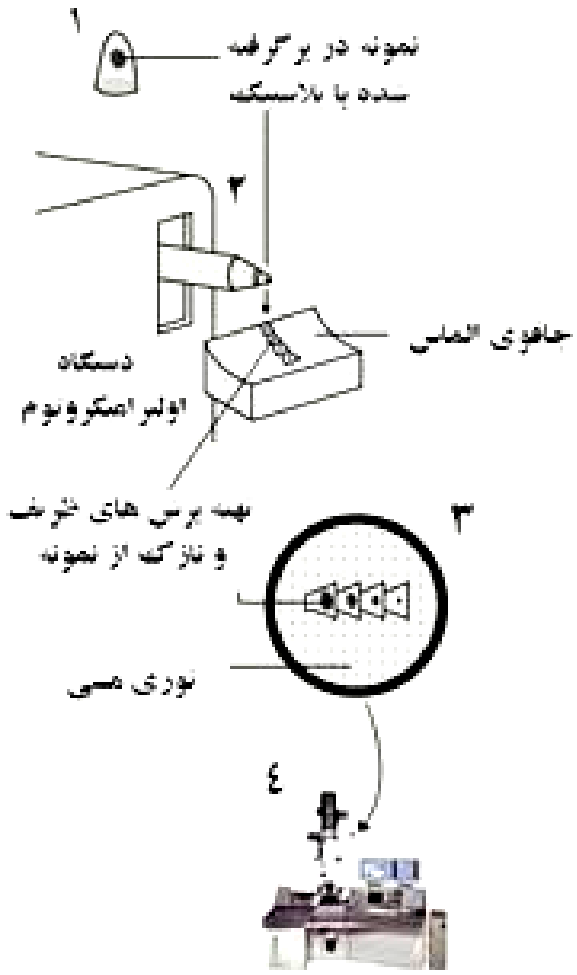
اولترامیکروتومی، دستگاه برش زنی ظریفی است که از دستگاه های مورد استفاده برای مقاطع بافت ها جهت بررسی در میکروسکوپ بیولوژِکی، توسعه یافته است. در اولترامیکروتومی نمونه ای با سطح کمتر از mm١×mm١ که کاملاً ثابت شده است از مقابل یک کارد با شیشه یا الماس ثابت عبور می کند (شکل ٩)

این روش را می توان علاوه بر مقاطع بافت، برای بسیاری دیگری از نمونه ها نیز بکار برد. این روش به صورت گسترده ای برای تهیه نمونه های پلیمری برای TEM به کار می رود و استفاده از آن برای نمونه های فلزی رو به افزایش است. به منظور تثبیت نمونه در حین برش، در بسیاری از موارد لازم است تا نمونه در رزین قرار داده شود. بنابراین ممکن است تهیه یک مقطع نازک زمان نسبتاً زیادی بگیرد

٤-٥- استفاده از رپلیکا

روش دیگری که برای بررسی نمونه های بیولوژیکی و غیربیولوژیکی در TEM وجود دارد شامل تهیه رپلیکا از سطح نمونه است. به جای اینکه تمام نمونه تا حد شفافیت در مقابل الکترون، نازک شود می توان اینکار را با نشاندن یک لایه نازک از کربن(یا چند ماده دیگر) در خلاء انجام داد. کربن اتمی را می توان از بوجود آوردن قوس الکتریکی بین دو میله کربنی یا کندوپاشی از یک بلوک کربنی، به دست آورد. کربن اتمی که به این صورت تولید شده روی تمام سطوح محفظه خلاء که در دید مستقیم منبع باشد، از جمله نمونه، نشانده می شود. پس از تشکیل یک لایه نازک، این فرایند متوقف می شود. می توان با تقسیم این لایه به قطعات حدود ١ میلیمتر مربع یا بزرگ تر و شناور کردن آن در مایع، آن را از سطح نمونه جدا کرده و برای بررسی در یک میکروسکوپ روی نگهدارنده قرار دارد. با اختلاف ضخامت کربن نشانده شده روی سطوح مختلف یا با لایه نشانی مجدد یک فلز سنگین (نظیر پلاتین) تحت زاویه نسبت به سطح، می توان ساختار نمونه را آشکار نمود. این تکنیک تقریباً به صورت کامل توسط میکروسکوپ پروبی روبشی که سطوح را سریع تر، دقیق تر و مستقیماً بررسی می کند، کنار گذاشته شده است، اما رپلیکای استخراجی که

http://edu.nano.ir



شکل ۹- آماده سازی نمونه با استفاده از اولترامیکروتوم

از مشتقات این روش است هنوز به صورت گسترده ای استفاده می شود. اگر نمونه حاوی ذرات ریز فاز ثانویه قابل آشکار شدن توسط اچ باشد، می توان این ذرات را با استفاده از نمونه بر روی رپلیکا استخراج نمود. بنابراین رپلیکای استخراجی حاوی اطلاعاتی درباره اندازه، شکل و توزیع ذرات در نمونه اصلی خواهد بود

نتیجه گیری

در مقاله حاضر به بررسی نحوه تصویر سازی و استنتاج نتایج در میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری پرداخته شده است. بر این اساس جهت تصویر سازی از روش های تصاویر زمینه روشن و تصاویر زمینه تاریک استفاده می‌گردد. همچنین جهت بررسی نتایج مربوط به الکترون‌های پراش یافته از الگوهای پراش متفاوت استفاده می‌شود. از سوی دیگر نیز باید برای دستیابی به نتایج مطلوب نمونه مورد بررسی تحت شرایط آماده‌سازی اولیه قرار گیرد که این تکنیک‌ها به دو دسته قرار می‌گیرند .

تکنیک های دسته اول شامل کاهش ضخامت نمونه توسط روش های شیمیایی یا مکانیکی تا باقی ماندن یک نمونه نازک است. تکنیک های دسته دوم شامل برش نمونه در امتداد صفحات کریستالوگرافی به گونه ای که یک نمونه بسیار نازک تا بخش بسیار نازکی از نمونه حاصل شود .

فهرست

منابع

۱. پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرپولکی و علیرضا ذوالفقاری، اصول و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو، چاپ اول، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳.

۲. مرتضی رزم آرا، مبانی و کاربرد میکروسکوپ‌های الکترونی و روش‌های آنالیز پیشرفته، مشهد، ارسلان، ۱۳۸٤.

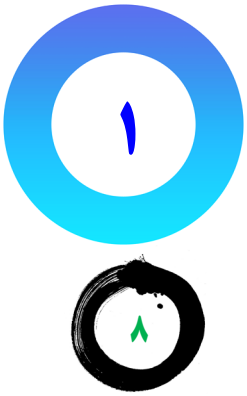
3. X. Sauvage, P. Jessner, F. Vurpillot, R. Pippan, Scripta Mater 58 (2008) 1125-1128.

4.http://homepages.abdn.ac.uk/j.skakle/pages/cdiff/indexx.htm.

5.http://www.ammrf.org.au/myscope/tem/background/concepts/imagegeneration/diffractionimages.php.

6.http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/133.

http://edu.nano.ir



قسمت هشتم: معرفی طیف نگار الکترونی افت انرژی(EELS)

طیف نگاری الکترونی افت انرژی (Electron energy loss spectroscopy) به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می شود که برای آنالیز نمونه های نازک مورد استفاده قرار می گیرد. اساس این روش بر مبنای برخوردهای غیرالاستیکی است که در طی برخورد الکترون ها به نمونه ایجاد می شود. بعضی از الکترون هایی که متحمل پراکنش غیرالاستیک می شوند بدون اینکه در مسیر حرکت آنها تغییر قابل توجهی بوجود آید، مقداری از انرژی خود را از دست می دهند. بنابراین آنها در باریکه الکترونی عبوری به همراه الکترون های پراکنش نیافته حضور خواهند داشت.

مقدار افت انرژی که الکترون ها در طی پراکنش غیرالاستیک دارند، تابعی از عمل پراکنش تحمیلی می باشد. این الکترون ها اصطلاحاً الکترون های افت انرژی EELS نامیده شده و جهت تصویر و یا میکروآنالیز شیمیایی می توانند مورد استفاده قرار گیرند. بنابراین الکترون های ورودی که مقداری از انرژی خود را در طی این فرایند از دست می دهند، منبع اطلاعات EELS می باشند. برای هر نوع اتمی که برهمکنش می دهد، مقدار مشخصی انرژی از دست می رود. با اندازه گیری انرژی الکترون پراکنش یافته و کسر آن از انرژی الکترون ورودی، مقدار انرژی از دست رفته قابل محاسبه می باشند. این افت انرژی مشخص کننده این است که چه نوع اتمی با الکترون ورودی برهمکنش داده که در نهایت امکان شناسایی نمونه فراهم می شود

مقدمه

زمانیکه الکترون ها به نمونه برخورد می کنند، با اجزای تشکیل دهنده نمونه از طریق نیروهای الکترواستاتیک کولمبی برهمکنش می کنند. در نتیجه این نیروها، برخی از الکترون ها پراکنده شده، جهت حرکت آنها تغییر نموده یا در بسیاری موارد مقداری از انرژی خود را به نمونه انتقال می دهند. براین اساس می توان پراکندگی الکترون ها را در برخورد به نمونه به دو دسته الاستیک و غیرالاستیک طبقه بندی نمود.

پراکندگی الاستیک شامل برهمکنش کولمبی الکترون با هسته اتم است. هر هسته تمرکز بالایی از بار را نشان می دهد و میدان الکتریکی در نزدیکی آن از شدت بالایی برخوردار است، در نتیجه زمانیکه الکترون برخوردی به آن نزدیک می شود با زاویه زیاد منحرف می شود. این نوع پراکندگی به پراکندگی رادرفورد معروف است زیرا توزیع زاویه ای این پراکندگی مشابه با محاسبات انجام گرفته توسط رادرفورد برای پراکندگی ذرات آلفا است.

اکثر الکترون ها در فاصله بیشتری از هسته یک اتم حرکت می کنند جایی که میدان هسته ضعیفتر است و در حقیقت هسته توسط الکترونهای اتم مورد محافظت قرار می‌گیرد. در نتیجه بیشتر الکترونهای برخوردی در زوایای کوچکتری پراکنده می شوند، عمدتاً در مورد انرژی برخوردی ۱۰۰ KeVدر حد چند درجه(۱۰۰-۱۰میلی رادیان) است. در گاز یا جامد آمورف، اتم ها یا مولکول ها به طور مستقل از یکدیگر در پراکندگی نقش دارند، اما در جامد بلوری ماهیت موجی الکترون های برخوردی نمیتواند نادیده گرفته شود و تداخل بین امواج الکترونی پراکنده شده، پیوستگی توزیع شدت پراکندگی را تغییر میدهد و در زوایایی که مشخصه فاصله اتمی است پیک های تیزی ایجاد می شود .

۱- پراکندگی غیرالاستیک

پراکندگی غیرالاستیک ناشی از برخورد بین الکترون

* فاطمه احمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

برخوردی با الکترون های اتمی اطراف هر اتم است. پراکندگی غیرالاستیک یک عبارت کلی است که به هر فرآیندی که باعث می شود الکترون اولیه مقدار محسوسی از انرژی خود ΔE را از دست بدهند اطلاق می گردد. برای تجهیزاتی که معمولاً در میکروسکوپ های الکترونی به کار می رود، ΔE باید بسیار بیشتر از ۰.۱eV بوده تا قابل مشاهده باشد. فرایندهای بسیاری وجود دارد که باعث از دست رفتن انرژی الکترون اولیه و انتقال آن به الکترون ها یا اتم های نمونه می شوند. فرایندهای تفرق غیرالاستیکی (احتمالاً به صورت ترکیبی) باعث توقف یک الکترون توسط یک جامد می شوند. تقریباً تمام انرژی سینتیک الکترون اولیه، در نمونه به حرارت تبدیل می شود. بخش کوچکی از انرژی ممکن است به صورت پرتو X، نور یا الکترون های ثانویه فرار کند .

۱-۱- پراکندگی فونون

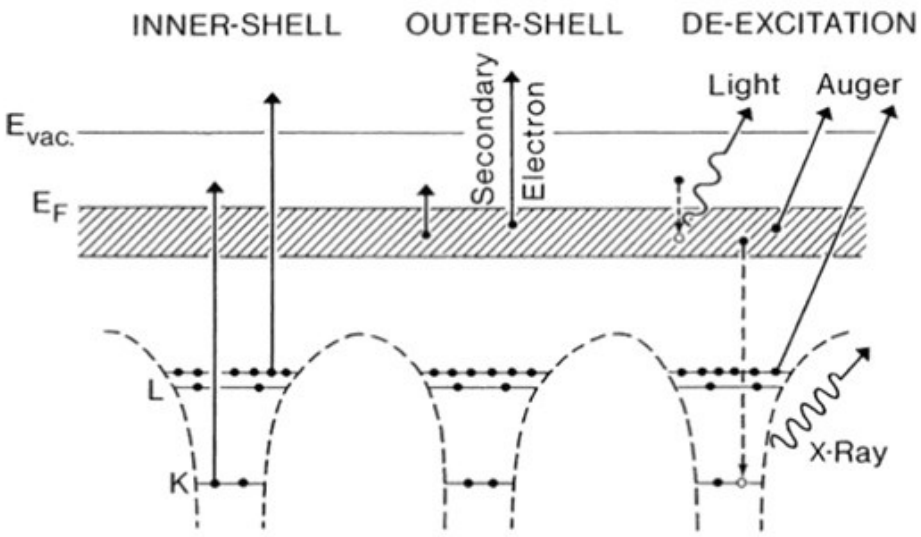
فونون ها کوانتای ارتعاشات اتمی در جسم جامد هستند. یک الکترون اولیه می تواند با تولید یک فونون، انرژی از دست داده و انرژی حرارتی به جسم وارد کند .مقدار افت انرژی در این تفرق (معمولاً کمتر از ۱eV) و پویش آزاد میانگین برای الکترون ها (معمولاً در محدوده میکرومتر) بسیار کوچک هستند .این حقیقت بدین معناست که تفرق فونون بی اهمیت بوده و قابل اندازه‌گیری نیست. باید به این نکته توجه شود که تمام الکترون هایی که در جسم باقی می مانند احتمال دارد که بعد از اینکه مقادیر بیشتری از انرژی را به روش های دیگر از دست دادند نهایتاً فونون ایجاد کنند. همچنین وقتی تفرق اتفاق می افتد الکترون متفرق شده معمولاً تحت زاویه نسبتاً بزرگی (بیش از ۱۰درجه) منحرف می شود.

۱-۲- پراکندگی پلاسمون

پلاسمون یک موج ایجاد شده توسط دریای الکترون های باند هدایت فلزات است. در غیرفلزات نیز اثرات مشابهی در الکترون های پیوندهای اتمی به وجود می‌آید. در پراکندگی پلاسمون، پرتو اولیه ۵ تا ۳۰ الکترون ولت از دست داده و پویش آزاد میانگین کوچکی (برای اغلب مواد حدود چند صد نانومتر) برای الکترون ثانویه ایجاد می‌کند. این نوع تفرق تفرق، در واکنش الکترون- جسم جامد بسیار اتفاق می افتد .

۱-۳- برانگیختگی تک الکترون ظرفیت

احتمال کمی وجود دارد که یک الکترون اولیه به جای دریای الکترون، مقداری انرژی به یک تک الکترون ظرفیت منتقل کند. پویش آزاد میانگین برای این فرایند بزرگ (در حد میکرومتر) و افت انرژی کوچک (حدود۱الکترون ولت)



شکل ۱- دیاگرام سطح انرژی یک جامد، شامل لایه L ، و K و باندهای ظرفیت حالات غیر مستقر، E_Fسطح فرمی و E_{vac} سطح خلاء است.

http://edu.nano.ir

و زاویه تفرق هم کوچک است. این فرایند در میکروسکوپ الکترونی اهمیت زیادی ندارد.

۱-٤- برانگیختگی مدار داخلی

یک شکل نادر ولی با ارزش تفرق غیرالاستیک، بیرون کردن یکی از الکترونهای مدار داخلی است. از آنجا که انرژی پیوند الکترون های مدار K و L بزرگ است، افت انرژی الکترون اولیه هم بسیار بزرگ خواهد بود. به عنوان مثال ٦٩.٥٠٨ الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون تنگستن K و ۱۱۰۰ الکترون ولت برای بیرون کردن یک الکترون مس L لازم است.

۲- طیف نگار

طیف نگار الکترونی بعد از نمونه نصب می شود و معمولاً آخرین قسمت میکروسکوپ را تشکیل می دهد. اصول کار دستگاه این است که از یک میدان مغناطیسی برای انحراف تمام الکترون ها در زاویه حدود ۹۰ درجه استفاده می شود. هرچه انرژی الکترون ها بیشتر باشد میزان انحراف آنها کمتر است. و بنابراین پرتو الکترونی به طیفی از انرژی های مختلف تقسیم می شود .

دو راه برای آشکارسازی طیف وجود دارد. اگر فقط یک آشکارساز وجود داشته باشد، می توان با تغییر دادن قدرت میدان، طیف را در مقابل شکاف آشکارساز، اسکن نموده و به این ترتیب هر انرژی به نوبت آشکار میشود. اما با استفاده از آشکارساز حساس به موقعیت می توان تمام طیف را به صورت همزمان آشکار کرد .این را طیف نگار موازی می نامند و این تکنیک به عنوان طیف نگاری موازی افت انرژی الکترون نامیده می شود. اغلب طیف نگارهای اولیه از نوع سری بودند .اگرچه امروزه طیف نگارهای موازی به دلیل راندمان بالا بسیار متداول شده اند. فرض کنید طیفی شامل یک هزار نقطه، شمارش الکترون هایی با یک هزار انرژی متفاوت لازم باشد. یک طیف نگار سری یک هزارم وقت آنالیز را صرف شمارش یک انرژی میکند، در حال که یک طیف نگار موازی تمام انرژی ها را در تمام طول زمان آنالیز می شمارد. بعضی عدم کارایی ها در آشکارساز موازی باعث می شود که مزیت آن کاملاً هزار به یک نباشد ولی به هر حال سیستم های آشکارساز موازی در حال حاضر اکثریت طیف نگارها را تشکیل می دهند.

۳- طیف آنالیز کمی

معمولاً طیف EEL از سه ناحیه تشکیل می شود:

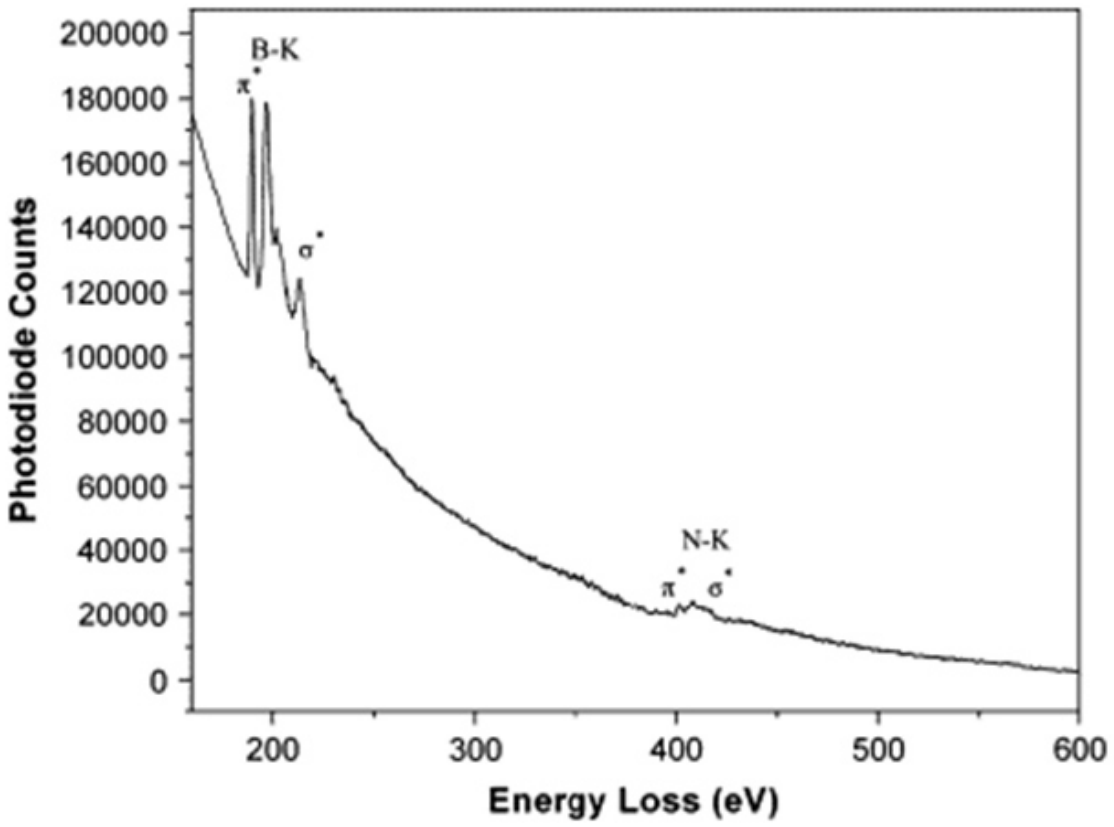
الکترون هایی که تفرق غیرالاستیک قابل توجهی ندارند. این الکترون ها که معمولاً اکثریت الکترون ها را تشکیل می‌دهند، پیک صفر را تشکیل می دهند.

ناحیه با افت انرژی کم که شامل الکترون هایی است که تا ۵۰eVانرژی از دست داده اند. این ناحیه معمولاً در اثر تفرق پلاسمون پدیدار می‌شود. همچنین ممکن است چند پیک مربوط به افت پلاسمون در طیف وجود داشته باشد. اولین پیک، مربوط به الکترون هایی است که در طی عبور از نمونه یک پلاسمون به وجود آورده اند. این در حالی است که دومین پیک پلاسمون و پیک های بعدی مربوط به الکترون هایی است که دو پلاسمون یا بیشتر را ایجاد کرده‌اند. پیک های پلاسمون چندان برای آنالیز مناسب نیستند.

برای مقاصد مشخصه‌یابی مواد، مطالعه لبه های مشخصه در مقادیر بیشتر افت انرژی مفیدتر است. تعداد الکترون‌هایی که لبه‌های مشخصه رامی‌سازد، الکترون‌هایی که انرژی زیادی از دست می دهند، کم است. اما انرژی های لبه های مربوط به تحریک لایه های داخلی، به اندازه پیک های پرتو X مشخصه، عناصر مورد بررسی هستند. این لبه ها هستند که معمولاً برای آنالیز EELS استفاده می شوند .

آنالیز کیفی با تعیین انرژی هر لبه قابل مشاهده، معمولاً ۲۰۰۰-۱۰۰ الکترون ولت، و مقایسه آنها با جداول مربوط به عناصر انجام می شود .شکل ۲ قسمتی از طیف EEL نیتریت بور را نشان می‌دهد. در این شکل لبه eV۱۸۸ از انتقال K مربوط به عنصر بور ناشی می شود. این در حالی است که لبه eV۳۹۹ مربوط به نیتروژن است.

http://edu.nano.ir



شکل ۲- قسمتی از طیف EEL از نیتریت بور که لبه های K مربوط به بور و نیتروژن را نشان می دهد.

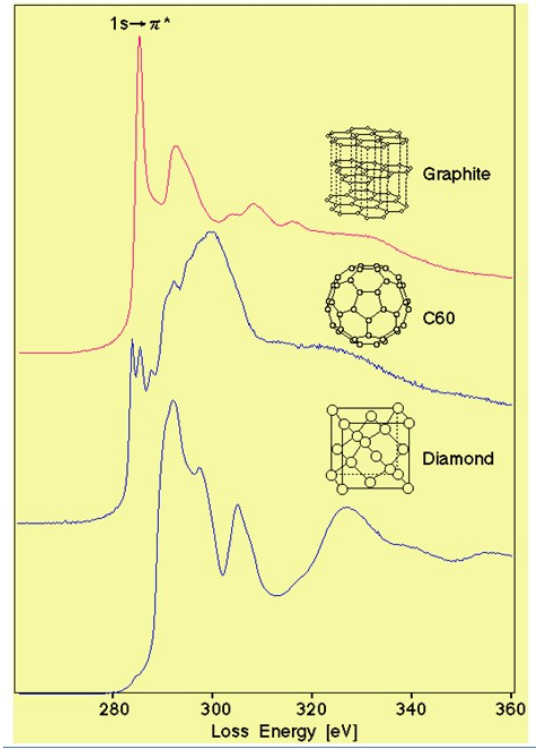
لبه های انرژی EELS و پرتو X مشخصه، به دلیل منشاء مشترک دارای انرژی های تقریبا مشابه هستند. البته اصولاً لبه های انرژی (جذب EELS (باید کمی بالاتر از پیک های (انتشار) پرتوهای Xمربوطه باشند. یکی از نقاط قوت EELS آن است که می توان از آن برای آشکارسازی لبه های عناصری که پرتو X نمی توانند آن را آشکار کنند (هلیم، لیتیم و بریلیم) استفاده کرد.

در اصل استنتاج ترکیب شیمیایی یک نمونه از روی طیف EEL انجام می پذیرد. اندازه هر لبه با تعداد اتم های آن عنصر در ناحیه آنالیز شده نمونه، متناسب است. اگر بتوان لبه هر عنصر در نمونه را شناسایی و اندازه هر لبه را اندازه گیری نمود، می توان ترکیب شیمیایی نمونه را محاسبه کرد. این اساس آنالیز کمی است اما انجام آنالیز مقداری نیز پیچیده می‌باشد.

باید ابتدا احتمال اینکه الکترون هایی با انرژی مشخص، یک اتم را تحریک کنند در نظر گرفته شود .این احتمال با استفاده از یک سطح مقطع احتمالی برای تحریک مدار داخلی استنتاج می شود. سطح مقطع لازم برای تحریک یک لایه بخصوص (معمولاً از لایه K به عنوان مثال در نظر گرفته می شود)، به نوع عنصر، محدوده زوایایی که الکترون هایی به درون طیف سنج پذیرفته می شوندβ ، و محدوده انرژی Δ که در نظر گرفته می شود بستگی دارد. سطح مقطع برای عناصر با عدد اتمی بالا کاهش می یابد. این در حالی است که با افزایش β یا Δ سطح مقطع افزایش می یابد . طیف نگاری با β ثابت، لبه های عناصر سبک را با شدت بسیار بیشتری از عناصر حتی با عدد اتمی متوسط نشان می دهد. از آنجا که لبه های عناصر با جرم اتمی متوسط، بسیار کوچک هستند، تکنیک EELS خصوصاً برای آنالیز عناصر سبک، ابزاری قدرتمند است.

یکی از محدودیت های عمده آنالیز EELS این است که هر لبه همانند ناحیه با افت انرژی کم، پهن می شود. به عبارت دیگر هر الکترونی که یک مدار داخلی را تحریک می کند،

http://edu.nano.ir



شکل ۳-مقایسه پیک های جذب (EELS) الماس، گرافیت و C_{60}

می تواند یک یا چند پلاسمون نیز ایجاد کند. این باعث می شود که لبه در طیف حاصله در افت انرژی بالاتری ظاهر شود و در نتیجه شکل ایده آل لبه از دست می رود و پهن شود. با ضخیم تر شدن نمونه این اثر شدیدتر می شود. تیزترین لبه ها توسط نواحی بسیار نازک نمونه تولید می شوند. اما معمولاً آنالیز مناطقی که آنقدر نازک باشند که پلاسمون های کمی را ایجاد کند عملی نیست. همچنین در این موارد سیگنال (یعنی تعداد شمارش های طیف) بسیار کوچک و صحت آماری هم بسیار پایین است. بنابراین در اغلب موارد آنالیز، باید شرایط بهینه ای بین قدرت و سیگنال و عدم وضوح لبه، برقرار شود.

مثالی از آنالیز EELS در شکل۳ از الماس، گرافیت و C_{60} نشان داده شده است. این مواد از نظر ترکیب شیمیایی تنها از کربن ساخته شده اند و به دلیل وجود کربن در ساختار آنها، همگی آنها با پیک های جذبی در حدود ۲۴۸eV در EELS مشخص شده‌اند. از آنالیز شکل پیک های جذب، اختلاف پیوند و وضعیت الکترونی آنها می تواند آشکار شود.

٤- اطلاعات مورد استفاده از روش:EELS

آنالیز ترکیب عنصری

اطلاعات در مورد پیوندهای شیمیایی

پراکندگی اتم های مجاور

ضخامت بلور

اطلاعات مربوط به ظرفیت

تابع دی الکتریک کمپلکس

٥- معایب روش:EELS

همراه با دستگاه TEM ساخته می شود بنابراین تکنیک پرهزینه ای است که با تخریب نمونه نیز همراه است.

آماده سازی نمونه خیلی وقت گیر است.

ابعاد نمونه کوچک می باشد.

گرچه EELS قادر به استخراج اطلاعات به کمک انرژی می باشد اما تفکیک مکانی آن توسط دستگاه TEM محدود می شود.

نتیجه‌گیری:

طیف نگاری الکترونی افت انرژی به عنوان تکنیکی با کیفیت بالا محسوب می شود که برای آنالیز نمونه های نازک مورد استفاده قرار می گیرد. از این تکنیک جهت دستیابی به اطلاعاتی نظیر آنالیز ترکیب عنصری، پیوندهای شیمیایی، پراکندگی اتم های مجاور، ضخامت بلور، ظرفیت اتم و تابع دی الکتریک کمپلکس استفاده می‌گردد.

فهرست

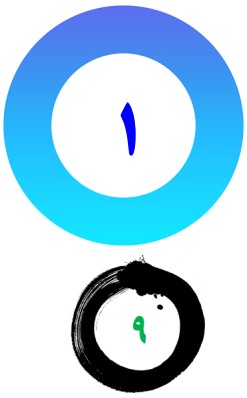
منابع

۱. پیروز مرعشی، سعید کاویانی، حسین سرپولکی و علیرضا ذوالفقاری، اصول و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز ابزار شناسایی دنیای نانو، چاپ اول، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۳.

۲. مرتضی رزم آرا، مبانی و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای آنالیز پیشرفته، مشهد، ارسلان، ۱۳۸٤.

۳. R. F. Egerton, “Electron Loss Energy Spectroscopy in Electron Microscope”, 2nd Edition, plenum press, (1996).

http://edu.nano.ir



قسمت نهم: تعیین اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری

امروزه پیشرفتهای موثری در سنتز نانوذرات حاصل شده است که به دلیل پیشرفت در روش مطالعه آنها می باشد. یکی از مواردی که در مطالعه نانوذرات نقش اساسی ایفا می‌کند، تعیین اندازه آنها می‌باشد. استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)یکی از روشهای موثر در تعیین اندازه ذرات میباشد که میتواند اطلاعات کمی و کیفی مفیدی را در اختیار ما قرار دهد .TEM روشی است که قابلیت تصویربرداری مستقیم از ذرات تا اندازه یک اتم را ایجاد میکند و این مزیت تصویر مستقیم باید در کار با میکروسکوپ در نظر گرفته شود .در مقاله حاضر به برخی از این موارد پرداخته خواهد شد. برای تعیین خاصیت ذرات نیز تعیین نوع دقیق تصویر زمینه روشن یا زمینه تاریک، بزرگنمایی و روش آنالیز(دستی یا اتوماتیک) بسیار مهم می باشد. این پارامترها در میزان وضوح تصویر و کنتراست بین ذرات و زمینه، تعداد ذرات در هر تصویر، و در نتیجه آنالیز نهایی ذرات موثر می باشد.

۲- تصویربرداری از نانوذرات

برای آنالیز ذرات تکنیک های تصویربرداری متعددی مورد استفاده قرار میگیرد که این تکنیکها شامل تصویربرداری زمینه روشن Bright fieldتصویربرداری زمینه تاریک Dark fieldو تصویربرداری تفکیک فازی Phase Contrast Imagingمی باشد. حال به مطالعه هر یک از این تکنیکها می پردازیم .

قبل از این که به بحث در مورد روش های تشکیل تصویر بپردازیم باید به این نکته اشاره کرد که به دلیل نقص اجتناب ناپذیر در ساخت لنزهای الکترومغناطیس، بیشتر میکروسکوپ‌های TEM مرسوم دارای انحراف aberration در لنزها، که باعث نقصان در وضوح تصویر می شود، است. این نقصها شامل انحراف کروی، انحراف کروماتیک و انحراف آستیگمات می باشد .شدیدترین نوع انحراف کروی می‌باشد که باعث عدم استقرار یا عدم توانایی برای تعریف مکان نقاط تصویر می‌شود که در این صورت نقاط به صورت دیسکی لکه دار مشاهده می‌شوند. این عدم استقرار یا لکه دار شدن تصاویر، باعث محدودیت در وضوح تصویر و قابلیت تفسیر تصویر می شود. جهت کاهش میزان انحراف باید تکنیک‌های خاصی را مورد استفاده قرار داد که خود بحث مفصلی را می طلبد.

۲-۱- تصویر برداری زمینه روشن

در تصویر برداری زمینه روشن از بیم الکترونی که از الکترونهای پراشیده مستقیم Direct Electron Beam تشکیل شده است، استفاده می شود. این بیم الکترونی به صورت غیر الاستیک پراکنده شده و مسیر آن موازی بیم تابیده شده است و در حقیقت شامل الکترونهایی است که از نمونه عبور کرده اند. تصویر زمینه روشن را عموما میتوان با الحاق روزنه شیئیaperture تشکیل داد. این روزنه باید به اندازه کافی کوچک باشدتا فقط اجازه عبور بیم الکترونی مستقیم را دهد. در تشکیل تصویر زمینه روشن می‌توان کنتراست بین زمینه و نمونه را با تغییر پارامترهای زیر افزایش داد:

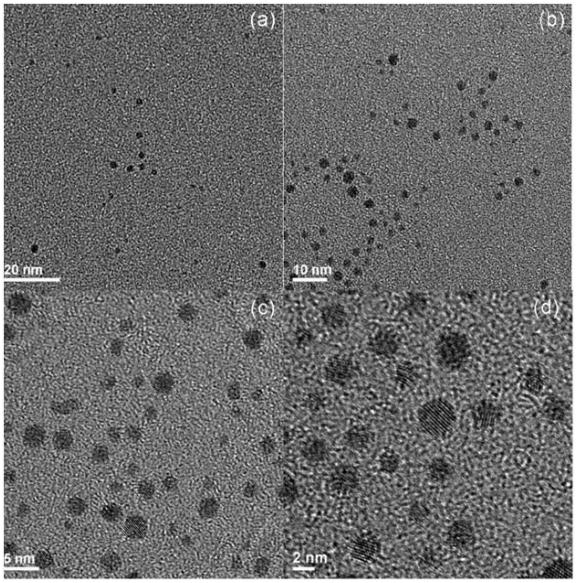
افزایش ضخامت نمونه

افزایش چگالی ماده در ضخامت ثابت

کریستالی بودن نمونه در جهتی که قانون براگ برقرار است

برای ذرات کوچکتر از ۲ نانومتر ، تمام مکانیزمهای پراکندگی منیمم می باشد و کنتراست بین زمینه (که معمولا

* سیده سالومه طباطبایی (نویسنده اول) – فوق دکتری – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی امیرکبیر
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل ۱- تصاویر ذرات طلا در بزرگنمایی های متفاوت

فیلمی از کربن آمورف است) و نانوذرات محدود می باشد و این به دلیل محدودیت تعداد مراکز پراکندگی ذرات نسبت به تعداد مراکز پراکندگی در زمینه می باشد. برای اینکه الکترون های پراشیده شده به دامنه کنتراست قابل بررسی تبدیل کنیم، باید بیم مستقیم یا بیم پراشیده شده در ناحیه پراش انتخاب شده selected area diffraction pattern را انتخاب کرده تا تصویر زمینه روشن یا تصویر زمینه تاریک به ترتیب تشکیل شود. باید به خاطر داشته باشیم اگر بدون روزنه تصویر را تشکیل دهیم، کنتراست کاهش می یابد و این به دلیل تعداد زیاد بیم‌های الکترونی است که در تشکیل تصویر شرکت می کنند. علاوه بر این انحراف الکترون های خارج از محور، تشکیل تصویر را غیر ممکن می‌سازد. دقت در انتخاب اندازه روزنه، شرکت الکترون ها در تشکیل تصویر را کنترل کرده و در نتیجه کنتراست قابل کنترل می‌گردد.

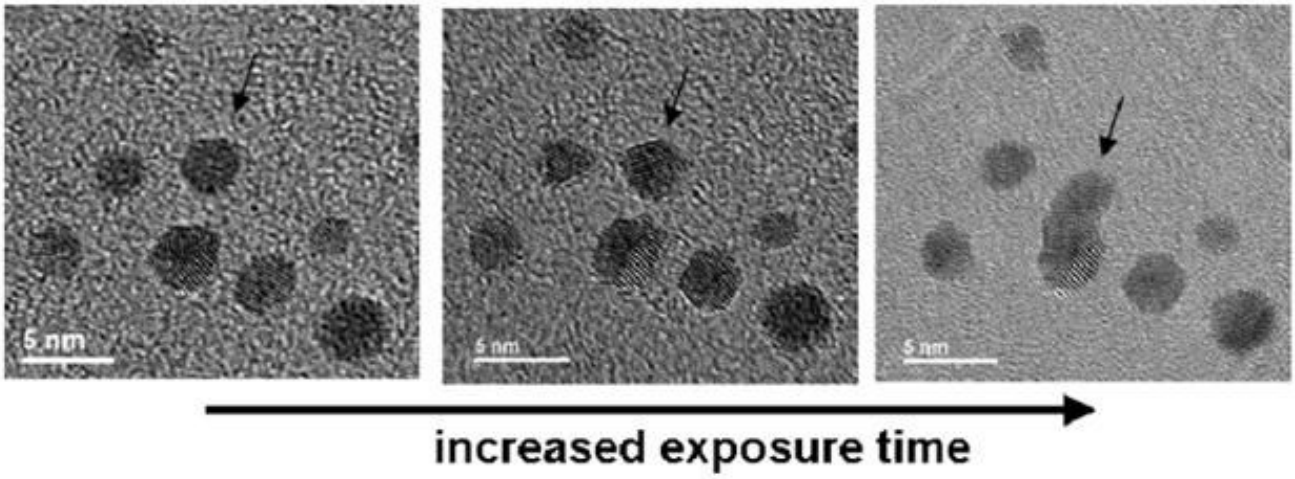
۲-۲- تصویر برداری به روش تفکیک فازی

تصویر برداری به روش تفکیک فازی مشابه روش زمینه روشن می باشد. ولی استفاده از روزنه شیئی بزرگ یا برداشتن کلی روزنه در این روش به کار می رود تا هم پرتوهای الکترونی مستقیم و هم پرتوهای الکترونی پراشیده شده براگ برای تولید تصویر بکار رود. همانطور که ذکر شد چندین نوع پرتوهای الکترونی در تشکیل تصویر استفاده می شود. روزنه بزرگ این اجازه را می دهد تا بیم پراکنده شده بیشتری در تشکیل تصویر شرکت کرده در نتیجه وضوح تصویر بیشتر شود. شکل ۱ تصاویر تفکیک فازی از ذرات طلا بر روی گریدی از کربن آمورف را در بزرگنمایی مختلف نشان می دهد .

Angle Annular Dark Field یا تصویر برداری با کانتراست در جهت z z-contrast معروف می باشد. شکل ۲ مثالی از کنتراست افزایش یافته بوسیله روش HAADF، از ذرات پلاتین بر روی کربن، نشان داده شده است.

در ادامه باید به این نکته اشاره شود که یکی دیگر از پارامترهایی که می تواند در افزایش کنتراست بین ذرات و زمینه نقش اساسی ایفا کند، ولتاژ شتاب دهنده می باشد. این موضوع در مورد عناصر سنگین تر از Z>30 دارای اهمیت بیشتری است. با افزایش ولتاژ احتمال پراکندگی کاهش می یابد که این اثر در مورد عناصر سبکتر محسوس تر می باشد. بنابراین با استفاده ازولتاژ شتاب دهنده بالا، کنتراست بالایی بین Pt و کربن حاصل می گردد که این موضوع به دلیل تقلیل یافتن پراکندگی از کربن در مقایسه با Ptمی باشد. باید توجه داشت با بالا بردن ولتاژ شتاب دهنده، امکان آسیب دیدن نمونه با بیم الکترونی پر قدرت

http://edu.nano.ir



شکل ۲– تصاویر کنتراست فازی ذرات پلاتین بر روی کربن، با در نظر گرفتن تصاویر از سمت چپ به سمت راست، ذرات پلاتین که حرکت کرده و به هم می پیوندند. این پدیده به دلیل انرژی است که توسط بیم الکترونی ایجاد می گردد.

نیز بالا می رود. امروزه میکروسکوپ های الکترونی با ولتاژ ۸۰ تا ۳۰۰ کیلوالکترون ولت اداره می شوند. در بیشتر میکروسکوپ ها بزرگنمایی نشان داده شده صوری بوده و لازم و ضروری است که بزرگنمایی به طور مناسبی برای هر مد اداره با استفاده از نمونه استاندارد کالیبره شود. این کالیبره کردن به طور تناوبی توصیه می شود. مشکل دیگر تصویر برداری در بزرگنمایی بالا این است که چه تعداد ذره باید در هر تصویر وجود داشته باشد. این موضوع معمولا توسط اپراتور دستگاه تعیین می شود. با تعداد کمتری ذره در حوزه دید می توان توجه را معطوف یک ذره در مقابل ذرات دیگر نمود. معمولا با تصویر برداری در بزرگنمایی بالا و هم در بزرگنمایی پایین اطلاعات بیشتری را در اختیار ما قرار می گیرد. یکی دیگر از مشکلات مطالعه ذرات وقتی سایز ذرات کاهش می یابد، این است که در زیر بیم الکترونی نانو ذرات پایدار کمتری دارند. این ناپایداری ذرات شامل حرکت ذرات، نوسان ساختار، تجزیه و بهم چسبیدن ذرات می باشد. شکل ۲ تصاویر کنتراست فازی پشت سر هم ذرات ناپایدار در زیربیم الکترونی را نشان می دهد. مطابق شکل مشخص است که ذرات چطور با گذشت زمان بهم می چسبند. برای مطالعه ناپایداری ذرات کافی است تصاویر پشت سر هم از نظر زمانی ثبت شود در این صورت تغییرات فیزیکی، ساختاری، مکانی به راحتی قابل مشاهده می باشد. شدت بالای پرتوهای الکترونی در تصاویر HRTEM باعث تغییر در ساختار و آسیب در موارد مطالعه می گردد. در حالت کلی شرایط تشکیل تصویر باید به نحوی انتخاب شود که تعداد مناسبی از ذرات در هر تصویر وجود داشته باشد ولی باید وضوح تصویر به گونه مناسبی انتخاب شود تا عدم قطعیت در اندازه گیری به کمترین مقدار خود برسد. هچنین باید به پایداری ذرات و آسیبی که بیم الکترونی در نمونه بوجود می آورد توجه داشت تا آنالیز درستی از اندازه ذرات و ترکیبات آن بدست آید.

تا به اکنون در مورد استراتژی های مختلف در انتخاب تصویر مطالبی ارائه شد .اکنون فرض می کنیم که تصویری در اختیار ما قرار دارد، حالا زمان آن رسیده است که تصویر تحت عملیات های ریاضی قرار گیرد. در این جا فرض ما براین است که TEM به دقت کالیبره شده و کاملا فوکوس باشد تا مقادیر اعوجاج لنزی و موانع دیگر به حداقل میزان خود رسیده باشد. عملیات ریاضی بر روی تصویر می تواند به صورت دستی، و یا اینکه با نرم افزار و به صورت کاملا اتوماتیک انجام شود. آنالیز دستی را می توان از طریق اندازه گیری مستقیم تصویر کالیبره شده انجام داد. این در حالی

http://edu.nano.ir

است که در روش اتوماتیک به کمک نرم افزارهای پردازش تصویر که آرایه ای از ابزارهای اندازه گیری را در اختیار ما قرار می دهند، می توان به صورت اتوماتیک تصاویر را آنالیز نمود

۳- آینده TEM برای آنالیز اندازه ذرات

آینده تعیین اندازه ذرات بوسیله میکروسکوپ TEM تقریبا تضمین شده می باشد .میکروسکوپ هایی با انحراف تصحیح شده (Aberration Corrected) افزایش یافته است. برای هر میکروسکوپ های TEM و STEMکه در ولتاژ Kev200کار می کنند تا سال ۲۰۰٦، وضوح تصویر در حدود یک انگستروم در هر دو مد DF و BF گزارش شده است. حتی گزارش هایی وجود دارد که وضوح تصویر برای میکروسکوپ الکترونی ۳۰۰ Kev به نیم انگستروم هم می رسد.

٤- نتیجه گیری

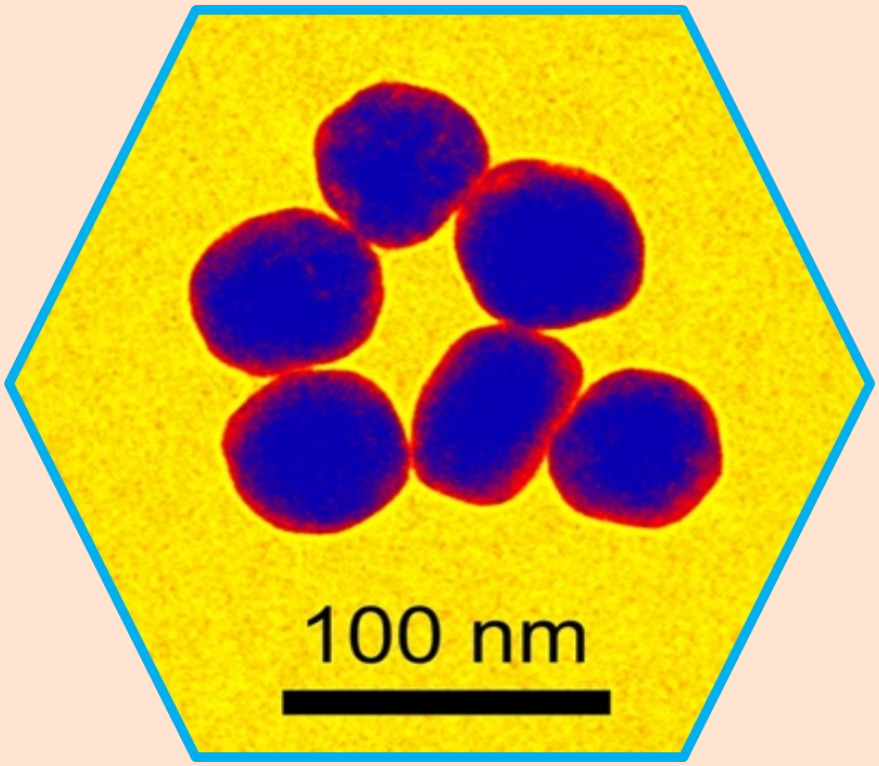
میکروسکوپ الکترونی عبوری روشی است که برای مشاهده مستقیم ریز ساختارها تا اندازه اتمی بکار می رود. آنالیز کیفی مناسب نانو ذرات نیازمند بهینه سازی انتخاب روش های مختلف تصویر برداری، بزرگنمایی و روش آنالیز دستی یا اتوماتیک می باشد که هدف آن بهینه سازی وضوح تصویر و کنتراست بین ذرات نمونه و تعداد مناسب ذرات در هر تصویر، در حالیکه کمترین آسیب به نمونه برسد، می باشد .در بزرگنمایی های پایین تصویر، امکان مطالعه توزیع ذرات وجود دارد، حال آنکه در بزرگنمایی بالا تعداد زیادی از ذرات مشاهده نمی شود و فقط اطلاعاتی در زمینه جهت‌گیری صفحات و ساختار در اختیار ما قرار می گیرد. در ضمن در بزرگنمایی بالا جریان الکترونی بالا موجب ناپایداری و آسیب دیدن ساختار مورد مطالعه می شود .

فهرست

منابع

1. William D. Pyrz and Douglas J. Buttrey, Langmuir, 24, 11350-11360, 2008

http://edu.nano.ir



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

روش‌های تعیین اندازه ذرات

۲ روش‌های تعیین اندازه ذرات

۱ قسمت اول: اندازه‌گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر SLS ۵۰۹

۲ قسمت دوم: روش پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه اندازه نانوذرات DLS ۵۱۷

۳ قسمت سوم: پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک SAXS ۵۲۵

۴ قسمت چهارم: روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح موثر BET ۵۳۱

۵ قسمت پنجم: اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی برای اندازه گیری توزیع و دینامیک ذرات معلق در یک مایع PCS ۵۴۳

SLS=Static light scattering

DLS=Dynamic light scattering

SAXS=Small Angle X-ray Scattering

BET=Bruanuer-Emmett-Teller

PCS=Photon Correlation Spectroscopy

۲۰۱

قسمت اول: اندازه‌گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزرSLS

اندازه گیری ذرات با استفاده از روش پراکندگی استاتیک نور لیزر روشی براساس الگوی نور پراکنده شده بر روی آشکارساز است. این الگوی نور پراکنده شده مجموعه ای از الگوهای پراکندگی است که توسط هر یک از ذرات ایجاد می شود. بوسیله این الگوی پراکندگی می توان اطلاعاتی از اندازه ذرات بدست آورد. این روش آنالیزی روشی سریع، نسبتاً ارزان و غیر مخرب برای اندازه گیری توزیع اندازه ذرات است .از این روش برای اندازه گیری ذراتی که اندازه آن ها بیش از ۱۰ میکرومتر است کاربرد دارد.

۱- مقدمه

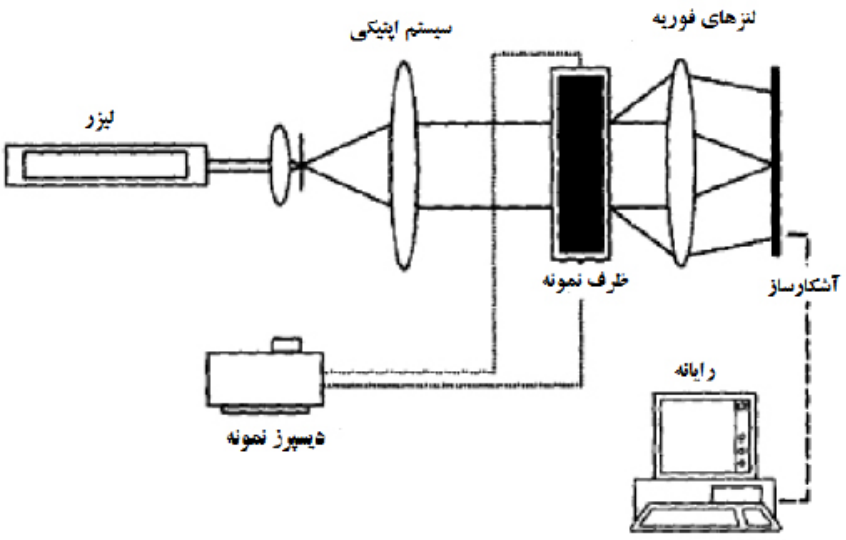
اندازه ذرات و توزیع آن ها، تاثیر بسیاری بر روی دانسیته، خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی مواد می گذارد.

روش پراش لیزر روشی است که به صورت گسترده ای برای اندازه گیری ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. روش هایی که از پرتو نور به عنوان یک پیمایشگر برای تعیین اندازه ذرات استفاده می شود به دو دسته تصویری و غیرتصویری تقسیم بندی می شوند. روش غیرتصویری براساس اصول فیزیکی است که بیان کننده برهمکنش بین نور و ذره می باشد. دستگاه اندازه گیری ذرات با استفاده از پراکندگی استاتیک نور لیزر در گروه روشهای غیرتصویری قرار می گیرد. شکل (۱) شماتیکی از این دستگاه را نشان می دهد.

۲- برهمکنش نور با ماده

نور، موج الکترومغناطیس در محدوده (مادون قرمز 10^{13} هرتز تا (ماورابنفش) 10^{17} هرتز یا محدوده ۳ تا ۳۰۰۰۰ نانومتر است. رابطه بین فرکانس و طول موج به صورت $C=\lambda\nu$ می باشد که در آن C سرعت نور در خلأ است. نور خاصیت موج و ذره دارد. نور را می توان به صورت بسته های انرژی یا فوتون در نظر گرفت که همه فوتون های نور طول موج خاصی داشته و مقدار مشخصی انرژی دارند. شدت نور در یک طول موج خاص برابر است با تعداد فوتون هایی که در واحد زمان از واحد سطح می گذرند.

در روش تعیین اندازه ذرات با پراش لیزر، از لیزر به عنوان



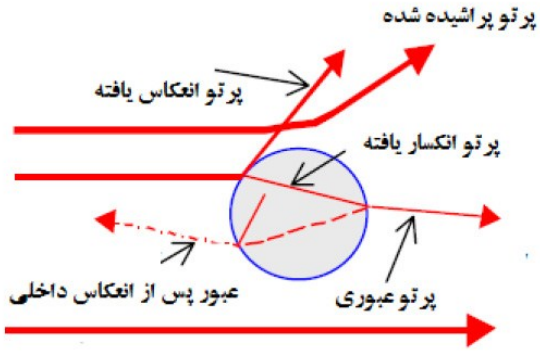
شکل ۱- شماتیکی از دستگاه اندازه گیری ذرات با روش پراکندگی استاتیک نور لیزر

* فاطمه احمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir

منبع نور استفاده می شود. در مقایسه با نور سفید که شامل طیفی از طول موج ها است، نور لیزر از یک طول موج تشکیل شده و اصطلاحاً تکفام است. نور لیزر نوری کوهرنت و جهتدار است.

با برخورد نور به ذره چهار پدیده پراش، جذب، انعکاس و انکسار رخ می دهد که مقدار هر یک از این پدیده ها به طول موج نور و ویژگی های اپتیکی ماده بستگی دارد[۳و۵]. شکل (۲) پدیده های پراش، انعکاس، جذب و انکسار نور را نشان می دهد.



شکل ۲- برهمکنش نور با ذره.

۳- پراکندگی نور

هر ساختاری دارای الکترون است و نور نیز شامل میدان های الکتریکی و مغناطیسی است. در اثر برخورد نور با ماده، میدان الکتریکی نوسان کننده نور بر روی الکترون های ذره تاثیر می گذارد و ارتعاش الکترونی در ذره ایجاد می کند .این عامل سبب می شود نور از مسیر خود منحرف شود. پراکندگی به صورت مجموعی از پراش، انکسار و انعکاس تعریف می شود. در پراکندگی نور، جذب در نظر گرفته نمی شود زیرا با جذب، انرژی دوباره نشر نمی شود و تبدیل می شود .

شدت نور پراکنده شده تابعی از طول موجλ، زاویه پراکندگی) θزاویه بین نور برخوردی و پراکنده شده)، اندازه ذره d و n ضریب شکست نسبی محیط و ذره است.

۳-۱- انواع پراکندگی نور

با توجه به فرکانس نور پراکنده شده و نور برخوردی، روشهایی که براساس پراکندگی نور هستند به سه گروه الاستیک، شبه الاستیک و غیر الاستیک تقسیم بندی میشوند .

در حالت الاستیک، سیگنال پراکندگی شناسایی شده، براساس شدت نور متوسط- زمان است و بنابراین انحراف فرکانس نور برخوردی اندازه گیری نمی شود. در پراکندگی شبه الاستیک، فرکانس نور پراکنده شده اختلاف کمی با نور برخوردی دارد و عمدتاً در محدوده چند هرتز تا چند صد هرتز است. این اختلاف فرکانس ایجاد شده ناشی از حرکت انتقالی و چرخشی ذرات است و مقدار آن رابطه مستقیمی با حرکت ذرات دارد. در پراکندگی غیر الاستیک، اختلاف فرکانس نور پراکنده شده و نور برخوردی بیش از چند صد هرتز است. در پراکندگی غیر الاستیک سیگنال های پراکندگی برای ذراتی با جرم زیاد در مقایسه با الاستیک و شبه الاستیک بسیار ضعیف است و بنابراین کاربردهایی در آنالیز ذرات ندارد .از این پراکندگی اغلب در مطالعه ساختار مولکول ها و مایعات استفاده می شود.

پراکندگی نور به صورت استاتیک یا (SLS= Static light scattering) در گروه الاستیک و پراکندگی نور به صورت دینامیکی (DLS= Dynamic light scattering) در گروه شبه الاستیک قرار دارند. در روش پراکندگی نور استاتیک، اطلاعات در مورد اندازه ذرات از ویژگی های شدت الگوی پراکندگی در زوایای مختلف حاصل می شود .در حالی که در روش پراکندگی نور دینامیکی اندازه ذرات با استفاده از ارتباط بین متغیرهای شدت نور و حرکت براونی ذرات تعیین می شود .

۳-۲- اصول کلی پراکندگی نور

دستگاه هایی که براساس پراش نور عمل می کنند بر پایه سه اصل کلی استوار هستند:

$$I = I_0 \frac{1+\cos\theta}{2R2}\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4\left(\frac{n2-1}{n2+2}\right)^2\left(\frac{d}{2}\right)^6 \qquad \text{رابطه (۱)}$$

http://edu.nano.ir

$$I(w) = E\{ k^2 A^4 [J1]^2 W^1 + [K_1 W]^1 + [K_2 W]^3 + [K_3 W]^5 + k^4 A^6 (m-1)^2 W^6 / 8\pi^2 \}$$

Fraunhofer Term — Rayleigh Term

رابطه(۲)

ذراتی که نور را پراکنده می کنند کروی هستند.

برهمکنشی بین نور پراکنده شده از ذرات مختلف وجود ندارد (به عبارت دیگر، پراکندگی مضاعف وجود ندارد

الگوی پراکندگی در آشکارساز، مجموع الگوهای پراکندگی است که توسط هر ذره در اثر برهمکنش با نور برخوردی حاصل می شود.

به منظور توضیح پراکندگی نور از ذرات کروی، مدل های اپتیکی مورد نیاز هستند .راه حل پراکندگی نور توسط ذرات کروی با اندازه های مختلف بر اساس تقسیم بندی زیر است:

* زمانی که قطر ذره از طول موج برخوردی بسیار بزرگ تر باشد ($d>>\lambda$) در این حالت از مدل Fraunhofer استفاده می شود.
* زمانی که قطر ذره قابل مقایسه با طول موج برخوردی باشد از مدل Mie استفاده می شود .
* و اگر قطر ذره از طول موج برخوردی بسیار کوچک تر باشد ($d<<\lambda$) در این حالت از مدل Rayliegh استفاده می شود (شکل ۳)
* در رابطه Rayliegh قطر ذرات ۰.۱ طول موج است. مدل Fraunhoferزمانی است که اندازه ذرات حدود ٦-٥ برابر از طول موج نور برخوردی بزرگ تر باشند. در عمل طول موج دستگاه ها ۸۰۰-٦۳۳ نانومتر است و بنابراین فقط برای ذرات بزرگ تر از ۸/٤ میکرومتر می توان از تقریب Fraunhofer استفاده نمود. ذراتی که از این مقدار کوچک تر هستند با تئوری Mie آنالیز می شوند .

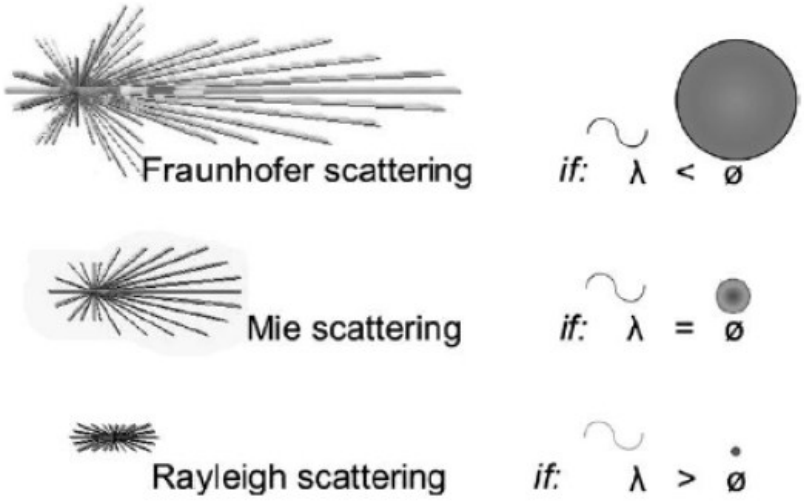
الگویی که توسط برخورد نور به ذرات و جمع شدن آن بر روی آشکارساز ایجاد می شود تنها الگوی تفرق یا پراش نیست بلکه یک الگوی پیچیده پراکندگی است. متاسفانه آشکارسازی وجود ندارد که بین نور پراشیده شده و دیگر پدیده ها تمایز قائل شود. بنابراین نیاز است که دیگر پدیده های پراکندگی نیز برای بدست آوردن نتایج یک آنالیز دقیق بکار گرفته شوند. راه حل این مشکل استفاده از فرمول Mie برای آنالیز است. این فرمول تمام پدیده هایی که در اثر برخورد نور به ذرات کروی اتفاق می افتد را در برمی گیرد. این فرمول بسیار پیچیده است که شکل ساده شده آن به صورت رابطه (۲) است.با خارج شدن پارامترهای پیچیده از آن در نهایت سه پارامتر تاثیرگذار،A شعاع ذره، W زاویه پراکندگی و پارامترهای اپتیکی و m ضریب شکست موهومی و حقیقی است. این تئوری از سه بخش تشکیل شده است، ترم اول پراکندگیFraunhofer ، ترم دوم پراکندگی Mie و ترم سوم پراکندگیRayliegh است. اگر اندازه ذرات خیلی بزرگ باشد قسمت دوم و سوم بسیار کوچک هستند و بنابراین می توان از آن ها صرفنظر نمود. و اگر ذرات بسیار ریز باشند ترم اول بسیار کوچک بوده و می توان آن را نادیده انگاشت .

در ذراتی که پراکندگی Fraunhofer را نشان می دهند، پراکندگی بسیار قوی به سمت جلو دارند و شدت نور پراکنده شده بسیار شدید است. ذرات کوچک تر که پراکندگی Mie را نشان می دهند در این حالت پراکندگی به سمت جلو و شدت نیز کاهش می یابد. ذراتی که پراکندگی Rayliegh را نشان می دهند، الگوی پراکندگی بسیار متقارنی دارند. این ذرات اطلاعات زاویه ای ندارند و بنابراین ذراتی با ویژگی Rayliegh بوسیله لیزر مورد آنالیز قرار نمی گیرند

۳-۳- پراکندگی Fraunhofer

اگر اندازه ذرات بسیار بزرگ تر از طول موج نور باشد و یا

http://edu.nano.ir



شکل ۳- الگوهای پراکندگی نور در برخورد به ذره

ماده به شدت جذب داشته باشد، ذرات مقداری از انرژی نور را به نسبت دو برابر سطح مقطع شان حذف می کنند. در این حال لبه ذرات تاثیر زیادی بر روی شدت پراکندگی می گذارند. یعنی پراش بوسیله خم شدن نور در اطراف ذرات است. در این موارد پراکندگی از قسمت داخلی ذره از اهمیت کمتری برخوردار بوده و نادیده گرفته می شود. برای ذرات بزرگ با توجه به تاثیر لبه ها تعدادی معادلات پراش برای توضیح الگوی پراکندگی در نظر گرفته می شود. ذرات به جای یک ذره سه بعدی مانند یک شی دو بعدی رفتار می کنند و فقط سطحی که در برابر نور برخوردی است اهمیت پیدا می کند. پراش یک اثر فیزیکی مهم در تمام پدیده های موجی است .دو گروه از پراکندگی با نام های Fraunhofer و Fresel وجود دارند. پراکندگی Fraunhoferزمانی است که منبع مورد استفاده شامل پرتوهای موازی (موج های صفحه ای کوهرنت) باشد. پراکندگی Freselنیز در حالتی است که منبع نور مورد استفاده منبع نقطه ای باشد .

در مواردی که ذره بسیار بزرگ تر از طول موج نور و جسم مات باشد، تئوری Fraunhofer در نظر گرفته می شود. شدت پراکندگی در این مورد در جهت جلو متمرکز می شود و عمدتاً در زوایای کمتر از ۱۰ درجه است. در این تئوری در مورد ذرات کروی، زاویه اولین مینیمم شدت پراکندگی، با اندازه ذره به صورت مقابل رابطه (۳) دارد:

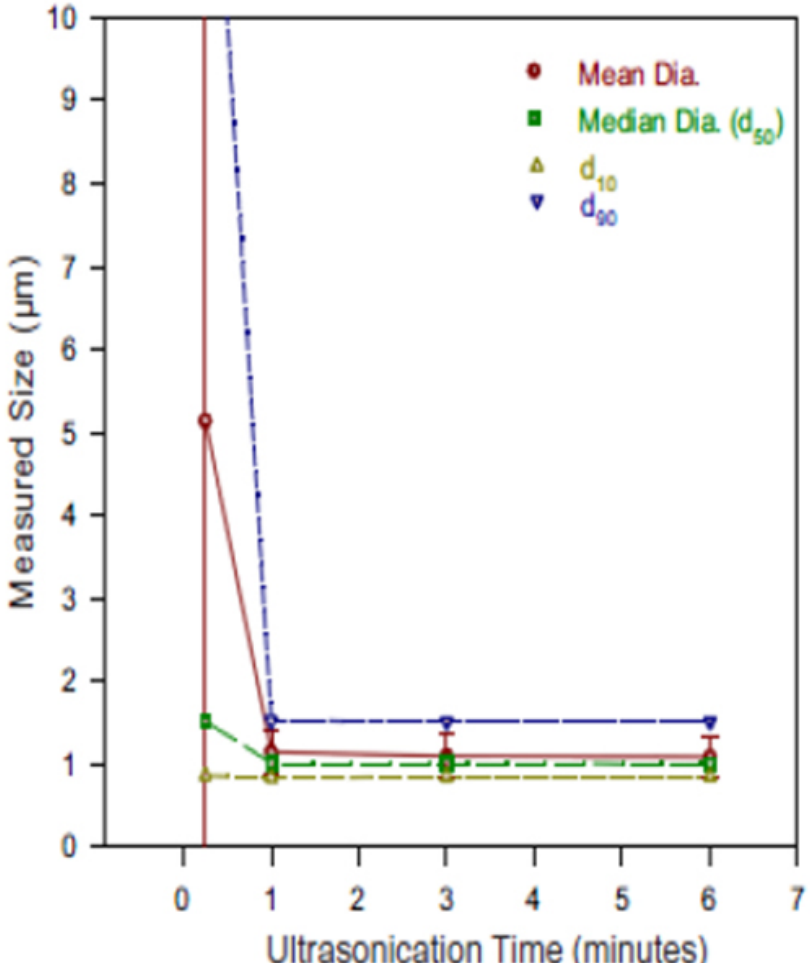
$$\sin\theta=1.22\lambda/d \qquad \text{رابطه (۳)}$$

٤- اجزای تشکیل دهنده دستگاه

٤-١- منبع نوری

از دو منبع نوری در دستگاه های پراش لیزر استفاده می شود که شامل ۱) نور سفید و ۲) نور لیزر است. منبع نور سفید لامپ تنگستن-هالوژن است که در مواقعی مورد استفاده قرار می گیرد که چندین طول موج مورد نیاز باشد و طول موجی از ۲۵۰ تا ۳۰۰ نانومتر دارد. مزیتی که نور لیزر دارد آن است که تک طول موج، جهت دار و کوهرنت است. لیزرهای مورد استفاده لیزر هلیوم-نئون و لیزرهای دیودی است. تفاوت آن ها در توان لیزر و طول موج است. در بیشتر موارد از لیزرهای هلیوم-نئون با طول موج ٦٣٢ نانومتر استفاده می شود. هرچه از طول موج های کوچکتری استفاده شود محدوده اندازه گیری اندازه ذره افزایش می یابد. برای مثال اگر λبرابر با ۳۷۵ نانومتر باشد پایین ترین محدوده اندازه گیری نصف حالتی است که از طول موج

http://edu.nano.ir



شکل ٤- تاثیر زمان اولتراسنیک بر نتایج اندازه گیری ذرات

برابر با ۷۵۰ نانومتر استفاده شود

٤-۲- نمونه

نمونه های مورد آنالیز در دستگاه های پراکندگی نورلیزر به صورت:

ذرات جامدی هستند که به صورت معلق در مایع اند.

ذرات جامد یا مایع هستند که در یک محیط گازی به صورت معلق در آمده اند

برای اینکه بتوانیم توزیع اندازه دقیقی داشته باشیم بایستی آماده سازی نمونه به دقت انجام گیرد. هرگونه تجمع و آگلومره شدن بر روی توزیع اندازه ذرات نهایی تاثیرگذار است.

در مورد ذرات جامد معلق در محیط مایع، چون دستگاه نمی تواند بین ذرات آگلومره شده و یا ذراتی که به صورت تفکیک شده از هم هستند تمایز قائل شود، بنابراین باید فرایند آماده سازی انجام شود. در این حال پراکنده کردن با روش های مختلفی مانند آلتراسونیک، اضافه نمودن پراکنده‌ساز و پایدارسازی با pH انجام می شود.

البته باید توجه نمود که فرایند پراکنده نمودن باعث ایجاد حباب نشود زیرا سبب خطا در توزیع اندازه ذرات می شود.

غلظت نمونه نیز از مواردی است که باید مورد توجه قرار گیرد .از آنجایی که این دستگاه براساس پراکندگی نور است بنابراین اگر غلظت سوسپانسیون بالا باشد پراکندگی مضاعف رخ می دهد و اگر غلظت کم باشد نور با ذره ای برخورد نمی کند. مایعات مورد استفاده در این روش، آب، ایزوپروپانول و یا دیگر مایعات کم خطر است.

شکل(٤) نشان می دهد که با افزایش زمان اولتراسنیک از ۱۵ ثانیه به یک دقیقه تغییر زیادی در اندازه ذرات مشاهده شده است. و در زمان هایی بیش از ۳ دقیقه کاهش کمی در قطر میانگین دیده می شود .

http://edu.nano.ir

٤-٣- لنز

وقتی نور به ذرات برخورد می کند بسته به ماهیت ماده، طول موج نور و اندازه ماده، نور در جهات مختلف پراکنده می شود. این الگوی پراکنده شده باید به نحوی جمع آوری شود. در این قسمت از لنز استفاده می شود. لنزهایی که بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرند لنزهای فوریه نامیده می شوند. در این جا پرتوهایی که با هم موازی هستند بر روی یک نقطه در صفحه کانونی در جایی که آشکارساز قرار گرفته است جمع می شوند. بنابراین حرکت ذره در منطقه اندازه گیری تاثیری بر روی الگوی پراکندگی آن نمی گذارد .

ماکزیمم زاویه پراکندگی که شدت پراکندگی آن توسط لنز جمع می شود طبق رابطه زیر است:

$$\theta = \tan^{-1} d_L + D/2l \qquad \text{رابطه (۴)}$$

که در آن D قطر پرتو، d_L قطر لنز و l فاصله لنز تا نمونه است.

٤-٤- آشکارساز

یکی از مهمترین و پیچیده ترین جزئی که در دستگاه های اندازه گیری ذرات با لیزر استفاده می شود آشکارساز است. تعداد آشکارسازهایی که مورد استفاده قرار می گیرد عامل تعیین کننده ای در بدست آوردن دقت بالا و توزیع اندازه صحیح است. آشکارسازهای مورد استفاده شامل:

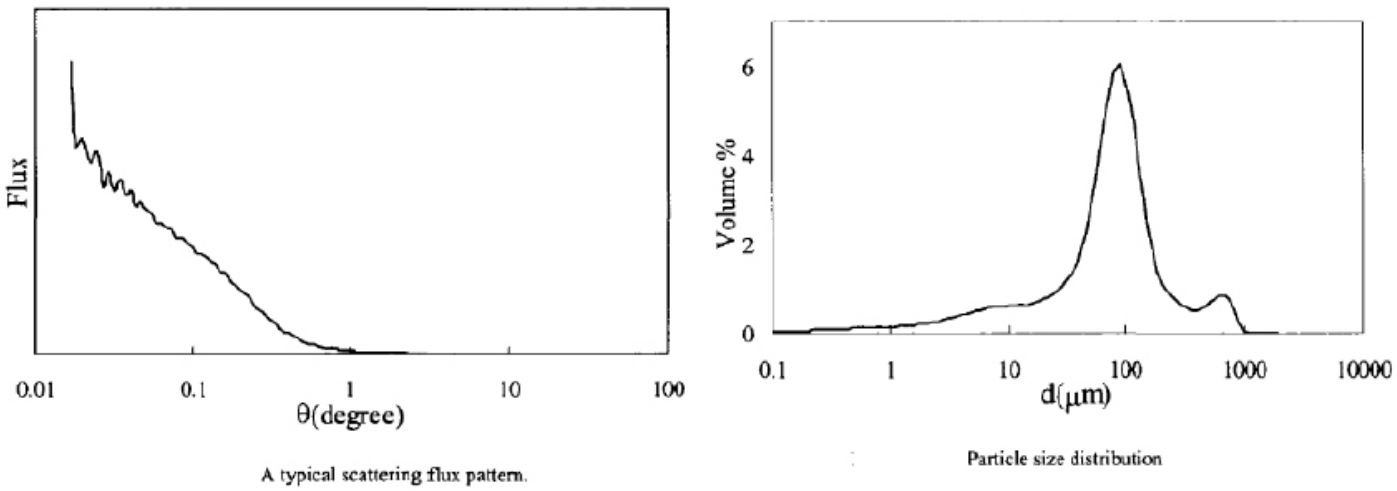
فوتودیودها: یکی از موثرترین آشکارسازهای نوری هستند که از اتصالات نیمه هادی ساخته می شوند. وقتی یک فوتون به نیمه هادی برخورد می کند در نتیجه آن یک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت منتقل شده و یک جفت الکترون–حفره ایجاد شده و سیگنال حاصل می شود.

CCD ها: عناصر حساس به نور هستند که یک جمع کننده الکترون دارد و الکترون را ذخیره می کند. همان طور که انرژی نور باعث آزاد کردن الکترون می شود، برخلاف آشکارساز نوری که جریان تولید می کند، CCDها الکترون را جمع می کنند.

آشکارسازهای حلقه ای: نور پراکنده شده توسط لنزها به حلقه های این آشکارساز برخورد می کنند. بین این حلقه ها فاصله عایقی وجود دارد که حلقه ها را از یکدیگر جدا می کند. زمانی که الگوی پراکندگی بر روی حلقه ها منطبق می شود هر حلقه عرض مشخصی داشته و محدوده خاصی از زوایا را دربرمی گیرد. سیگنال تولید شده بوسیله هر حلقه با شدت متوسط آن محدوده از زوایای حلقه، متناسب است. تعداد حلقه‌ها بر روی آشکارساز حلقه ای متغیر است .

٤-٥- بدست آوردن اطلاعات

در اثر برخورد نور با ذره، ذره شروع به پراکنده ساختن نور می کند. وقتی تعداد کافی از ذرات در ناحیه اندازه–گیری



شکل ٥- الگوی پراکندگی و توزیع اندازه منطبق با آن الگوی پراکندگی

http://edu.nano.ir

رابطه (۵) $s=qA$

$$s=\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_m \end{pmatrix}, \quad q=\begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \end{pmatrix}$$

$$A=\begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & \cdots & \cdots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & & & & & \\ \vdots & & & a_{i,j} & & \\ a_{m,1} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & a_{m,n} \end{pmatrix}$$

باشد، سیگنال مناسبی از آشکارساز نوری دریافت می شود. در طی هر اسکن، شدت نور بوسیله آشکارساز به جریان تبدیل می شود و سیگنال ها به صورت دیجیتالی به رایانه فرستاده می شود .

توزیع شدت نور پراکنده شده به اندازه ذرات بستگی دارد و از آنجایی که ذرات با اندازه های مختلفی در محیط اندازه گیری هستند بنابراین یکی از روش های بدست آوردن توزیع اندازه ذرات استفاده از ماتریس است که در آن:

s اطلاعات توزیع شدت نور پراکنده شده.

q اطلاعات توزیع اندازه ذرات که برحسب درصد بیان می شود.

A یک ماتریس ضریب است که برای تبدیل اطلاعات از توزیع اندازه به شدت نور پراکنده شده استفاده می شود .

همانطور که پیش از این بیان شد وقتی قطر ذره از طول موج بزرگ تر طول موج باشد تئوری Fraunhofer در نظر گرفته می شود. اما اگر ذره قابل مقایسه با طول موج باشد در این صورت نیاز است که از پراکندگی Mie استفاده شود بنابراین بایدویژگی های اپتیکی محیط و ذره در نظر گرفته شود، در این صورت ماتریس A پیچیده‌تر می شود. در شکل (۵) الگوی پراکندگی و توزیع اندازه منطبق با آن الگوی پراکندگی را برای نمونه ای که دارای اندازه ذرات ۰.۱ میکرومتر تا ۱ میلی متر است و در آن از روش ماتریس معکوس استفاده شده است را نشان می دهد

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Z.Ma, H. G. Merkus, J. G.A.E de Smet, C. Heffels, B. Scarlett, "New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape, powder technology", Powder Technology, Vol. 111, pp. 66–78, (2000).
2. R. Xu, “Particle Characterization: light Scattering Methods”, Kluwer Academic Publisher, (2002).
3. A. Jillavekatesa, S. J. Dapkunas, L. -S. H. Lum, “Particle size characterization”, NIST Recommended Practise Guide, (2001).
4. C. M. Keck, R. H. Müller, “Size analysis of submicron particles by laser diffractometry 90% of the published measurements are false”, Int. j. pharm.,Vol. 355,pp. 150-163, (2008).
5. Paul A.Webb, “technical workshop series: introduction to the latest ANSI/ ISO standard for laser particle size analysis”,(January 2000).

http://edu.nano.ir

۲

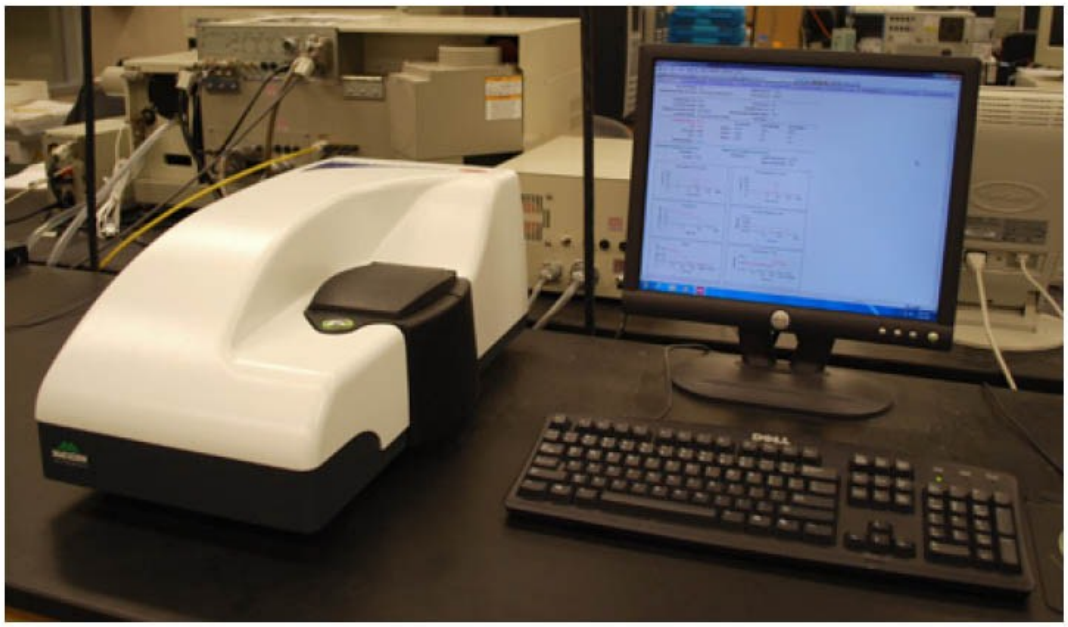
۲

قسمت دوم: روش پراکندگی نور دینامیکی برای مطالعه اندازه نانوذرات DLS

پراکندگی نور دینامیکی روشی فیزیکی است که برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول ها و سوسپانسیون استفاده می شود. این روش غیرمخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده ی چند نانومتر تا میکرون به کار می رود. در فناوری های اخیر، ذراتی با قطر کمتر از نانومتر نیز با این روش قابل اندازه گیری هستند. این روش به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد. نور پراکنده شده بوسیله نانوذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می کند که می تواند به قطر ذره ارتباط داده شود.

۱– مقدمه

نانوتکنولوژی و کاربردهای آن در زمینه های مختلف، چالش هایی را در درک و تشخیص رفتار مواد در مقیاس نانو ایجاد می کند. دانستن اندازه و توزیع اندازه ذرات، از اطلاعات پیش نیاز برای تولید و ساخت محصولات مختلف است. از آنجایی که اندازه و توزیع اندازه ذرات، تاثیر زیادی بر روی استحکام مکانیکی، دانسیته و خواص نوری و حرارتی محصول نهایی دارد، تعیین این اندازه ها بسیار ضروری اند. امروزه ابزارهایی وجود دارند که امکان تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات با استفاده از آنها امکان پذیر است. در میان این ابزارها، دستگاه هایی هستند که می توانند آنالیز پودرها را به صورت پخش شده در یک سوسپانسیون انجام دهند. نکته حائز اهمیت این است که بدانیم دستگاههای متفاوت، بر مبنای مدل های فیزیکی متفاوتی پایه گذاری شده اند، و بنابراین تفاوت هایی در ساختار اندازه گیری ابزار مختلف وجود دارد. روش تفرق دینامیک نور(DLS= Dynamic light scattering)، که طیف سنجی ارتباط فوتونی (PCS= Photon correlation spectroscopy)نیز نامیده می شود، برای اندازه گیری اندازه ذرات در محیط مایع مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۱) نمونه ای از دستگاه تفرق دینامیک نور را نشان می دهد.



شکل ۱– دستگاه تفرق دینامیک نور.

* فاطمه احمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

۲- حرکت براونی (Brownian motion)

در یک محلول، برخورد ذرات و مولکول های کوچک با مولکول های حلال، منجر به حرکت تصادفی مولکول ها می شود. حرکت ذرات کوچک در یک سیال، حرکت براونی نامیده می شود. هر ذره در سوسپانسیون، دائماً در حال حرکت است و حرکتش به ذرات دیگر مرتبط نیست. مشاهده ی ذرات بزرگ تر در مقایسه با ذرات کوچک تر نشان می دهد که در دمای ثابت، ذرات بزرگ تر بسیار آهسته تر حرکت می کنند .

اگر به یک ذره ی کوچک، یعنی ذراتی که اندازه ی آن ها در مقایسه با طول موج نور کوچک باشد (کوچک تر از ۲۵۰ نانومتر (نور لیزر تابیده شود، ذره، نور را در تمام جهات پراکنده می سازد.

هنگامی که پرتو لیزر با فرکانس معین به ذرات متحرک برخورد کند، نور با فرکانس متفاوت پخش شده و در فاز نور پخش شده نوسان ایجاد می شود. میزان تغییر در فرکانس نور پخش شده با اندازه ذرات ارتباط دارد و برای تعیین اندازه ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. در سرعت متوسط بیشتر، ذرات کوچک تر تغییر بیشتری را در فرکانس نور ایجاد می کنند.

شدت نوسان نور پخش شده با استفاده از یک آشکارساز مناسب قابل اندازه گیری است. شدت نوسان نور پخش شده مستقیماً به سرعت نفوذ مولکول در حلال بستگی دارد و با دانستن ویسکوزیته محیط، شدت این نوسانات برای تعیین قطر نمونه مورد استفاده قرار می گیرد .قطری که در این روش اندازه گیری می شود، قطر هیدرودینامیکی نمونه نامیده شده و نشان دهنده ی چگونگی نفوذ ذرات در سیال است.

قطر بدست آمده با این روش، مربوط به کره ای با ضریب انتقالی معادل ذره ی مورد اندازه گیری است .ضریب نفوذ انتقالی به اندازه ی ذره، ساختار سطحی، غلظت و نوع یون های موجود در محیط بستگی دارد، این بدین معناست که اندازه ی بدست آمده با این روش می تواند بزرگ تر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد .

در عمل ذرات در مایع هیچ گاه ساکن نیستند و بوسیله ی حرکات براونی دائماً در حرکت هستند. یکی از ویژگی های حرکت براونی آن است که ذرات کوچک، سریع و ذرات بزرگ، آهسته حرکت می کنند .

زمانی که ذرات به طور ثابت در حرکت باشند، به نظر می رسد که الگوی ایجاد شده بوسیله آن ها نیز حرکت می کند، در این حالت مناطق تاریک و روشن تقویت شده و با استفاده از شدت نوسان اندازه ی ذرات محاسبه می شود .

ارتباط بین اندازه ذرات و سرعت حرکت براونی آن ها بوسیله معادله ی استوک-انیشتین تعریف می شود. این معادله به صورت زیر است:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$ رابطه (۱)

d_Hقطر هیدرودینامیکی ذره، Kثابت بولتزمن، ηویسکوزیته حلال است که به دما وابسته بوده و به چگالی و فشار سیستم مرتبط نیست، Tدمای مطلق و D ضریب نفوذ است.

۳- برهمکنش نور با ماده

ما به ندرت نور را به صورت مستقیم مشاهده می کنیم؛ معمولاً نوری که مشاهده می شود و یا توسط دستگاه های آشکار ساز نور، شناسایی می شود، به صورت غیر مستقیم از منبع خارج می شود و با عواملی در مسیر حرکت، بر هم کنش داشته است نور در برخورد با ذرات، چهار نوع برهم کنش از خود نشان می دهد:

تفرق یاDiffraction،

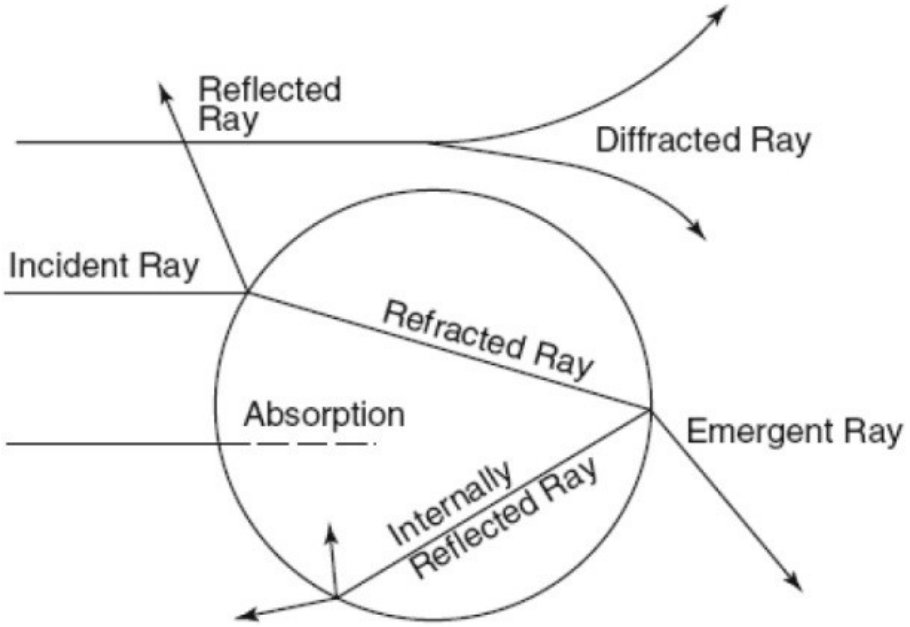
انعکاس یاReflection ،

جذب یاAbsorption ،

شکست یا.Refraction

تفرق، عبارتست از انتشار نور دورتر از لبه های هندسی یک ذره، به طوری که نور کمی از مسیر مستقیم اصلی خود دچار انحراف شده است. بنابراین تفرق پدیده ای است که

http://edu.nano.ir



شکل ۲– بر همکنش نور با ذرات

در لبه های ذره اتفاق می افتد.

انعکاس، بازگشت نور توسط سطح است بدون اینکه تغییری در فرکانس یا طول موج نور بوجود آید. بنابراین می تواند در داخل و یا خارج ذره اتفاق بیافتد.

جذب، کاهش شدت باریکه نور با عبور از یک محیط، بواسطه تبادل انرژی در آن محیط، می باشد و در نتیجه پدیده ای است که در داخل ذره اتفاق می افتد.

شکست، تغییر در جهت نور همراه با تغییر در سرعت انتشار آن می باشد هنگامی که از یک محیط وارد محیط دیگر می شود. در این زمینه بر طبق قانون اسنل داریم :

رابطه (۲) $$n_m \cdot sin\theta_m = n_p \cdot sin\theta_p$$

که در این رابطه n_m و n_p ضرایب شکست دو محیط یا به عبارتی دیگر، ضریب شکست ذره و محیطی است که در آن پخش شده، و زوایای Θ_m و Θ_p زوایای انحراف نور از مسیر اصلی اش با ورود به این دو محیط می باشند .بنابراین شکست، پدیده ایست که در فصل مشترک ذره و محیط رخ می دهد.

در اینجا نیاز به تعریف چند مدل ضریب شکست می باشد:

ضریب شکست مختلط: ضریب شکست مختلط، ضریب شکست ذره است که شامل یک قسمت حقیقی و یک قسمت موهومی است:

رابطه(۳) $$N_p = n_p - k_p \cdot i$$

قسمت حقیقی ضریب شکست یا همان n ، نسبت سرعت نوردر خلأ به سرعت نور در محیط مورد استفاده است. در حالی که قسمت موهومی ضریب شکست، K، قسمت جذب آن را نشان می دهد.

نوع دیگری از ضریب شکست ، ضریب شکست نسبی است، که نسبت ضریب شکست مختلط ذره به ضریب شکست محیطی است که ذره در آن پخش شده است.

رابطه (۴) $$m = N_p / n_m$$

از این ضریب شکست در تئوری Mie استفاده می شود.

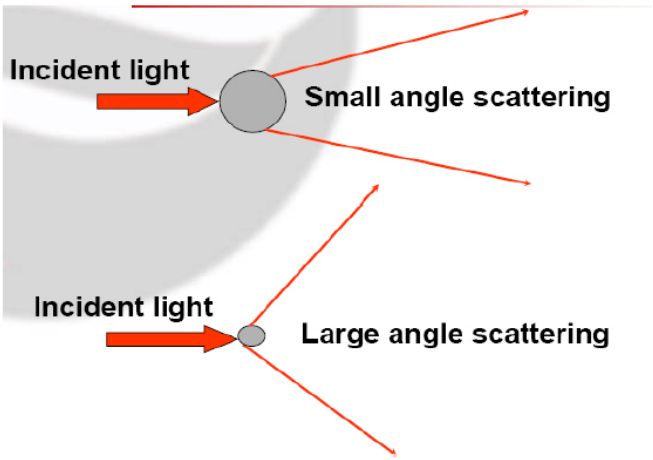
ذرات، نور را پراکنده می کنند، و این در حالی است که پراکندگی مجموعه ای از هر سه پدیده بازتابش ، شکست و تفرق می باشد و جذب از اجزای پراکندگی محسوب نمی شود.

٤– تئوری: Mie

دانشمندان در حدود یک قرن پیش کشف کردند که ذرات با اندازه های مختلف، نور را به صورتهای مختلفی پراکنده می

http://edu.nano.ir

کنند .آنها دریافتند که ذرات بزرگ تر، نور را در زوایای کوچک تری پراکنده می کنند، در حالی که ذرات کوچک تر، در محدوده زوایای وسیع تری نور را پراکنده می سازنند. بنابراین روش های پراکندگی نور تبدیل به یکی از روشهای تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات در سیستم های کلوئیدی گردید.



شکل۳- تأثیر اندازه ذره بر پراکندگی نور

در سال ۱۹۰۶،Gustav Mie معادلات امواج الکترومغناطیس ماکسول را توسعه داد و به یکسری روابط ریاضی– فیزیکی برای پراکندگی امواج الکترومغناطیس از ذرات کروی رسید. این تئوری حساسیت بیشتری نسبت به ذرات کوچک تر دارد و شدت پراکندگی را به عنوان تابعی از زوایای پراکندگی مختلف، پیش بینی می کند .همینطور این تئوری برای ذرات مات نیز قابل استفاده است.

به عبارت دیگر، تئوری Mie وقتی اتفاق می افتد که ذرات هم اندازه یا کمی بزرگتر از طول موج نوری هستند که با آنها برخورد می کند.

برای استفاده از این تئوری، کاربر نیاز به دانستن ضریب شکست ذره و محیط یا همان ضریب شکست نسبی دارد. از این رو این تئوری برخلاف تقریبFraunhofer ، برای ذرات شفاف در محدوده اندازه یک تا پنجاه میکرومتر نیز قابل استفاده است. می توان گفت که Fraunhofer نتایج خوبی برای ذرات بزرگتر از ۵۰ میکرومتر می دهد، ولی تئوری Mie ، بهترین راه حل عمومی برای ذرات کوچکتر از ۵۰ میکرومتر می باشد.

شدت نور پراکنده شده از ذرات، تابعی از طول موج نور λ ، زاویه پراکندگی Θ ، اندازه ذره d ، و ضریب شکست نسبی ذره و محیط n است. به عبارت دیگر در الگوی پراکندگی، شدت نورهای پراکنده شده در زوایای مختلف تابع اندازه ، شکل و خصوصیات نوری ذره است.

برای استفاده از تئوری Mie ، شرایطی وجود دارد، که این شرایط بدین شرح است.

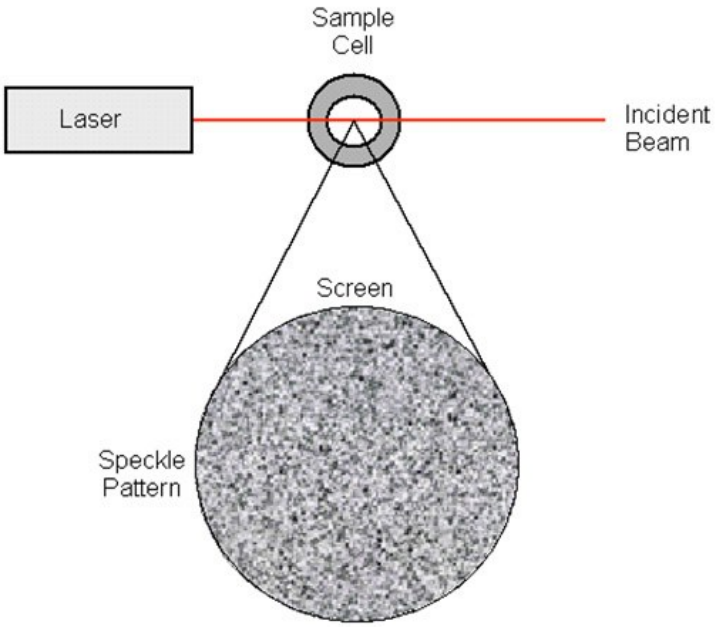
نور برخوردی به ذرات برای تعیین اندازه آنها، باید تکفام باشد. به عبارتی، تمام اشعه های نور برخوردی باید یک طول موج و یک فرکانس داشته باشند.

* ذره باید کروی باشد، چون شکل ذره بر الگوی پراکندگی اثرگذار است.
* ذرات باید ایزوتروپ و همسان باشند، اگر ذره انیزوتروپ یا غیر همسان باشد، خصوصیات نوری آن در جهات مختلف متفاوت خواهد بود.
* نور برخوردی باید به صورت امواج صفحه ای باشد (توزیع سه بعدی نداشته باشد).
* هم پراکندگی و هم جذب باید در نظر گرفته شوند.
* ضریب شکست محیط و ذره باید شناخته شده باشد.
* و بالاخره مجموعه باید همگن باشد، زیرا ناهمگنی روی الگوی پراکندگی اثر دارد.

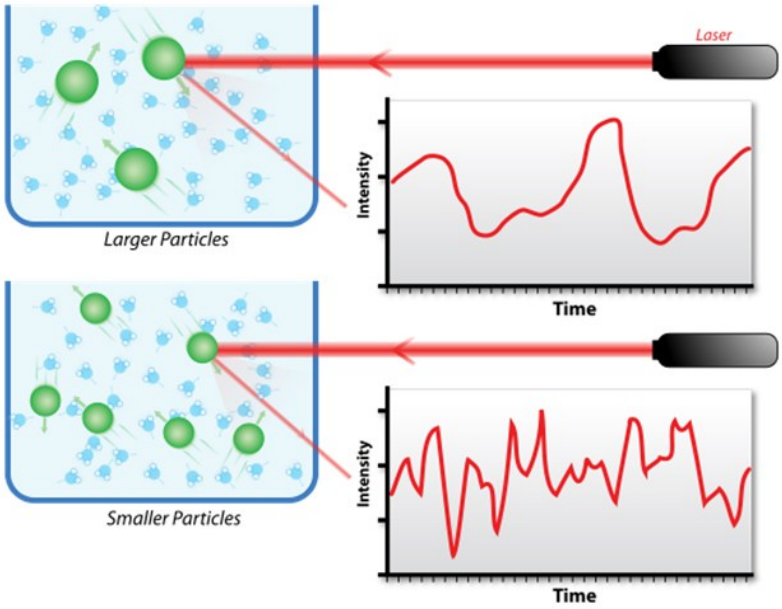
برخی از این شرایط، جزء شرایط اصلی تئوری Mie هستند، ولی برخی دیگر برای ساده سازی مسئله و تعیین اندازه به کار گرفته می شوند.

باید اشاره کنیم که منظور از الگوی پراکندگی، همان تغییرات شدت نور پراکنده شده بر حسب زاویه پراکندگی، پس از برهم کنش نور با ذره است؛ و زاویه پراکندگی، زاویه ای است که پرتو نور پراکنده شده با امتداد پرتو نور برخوردی می سازد. بنابراین، مجموعه ای از ذرات، یک الگوی نور پراکنده شده را تولید می کنند که توسط شدت و

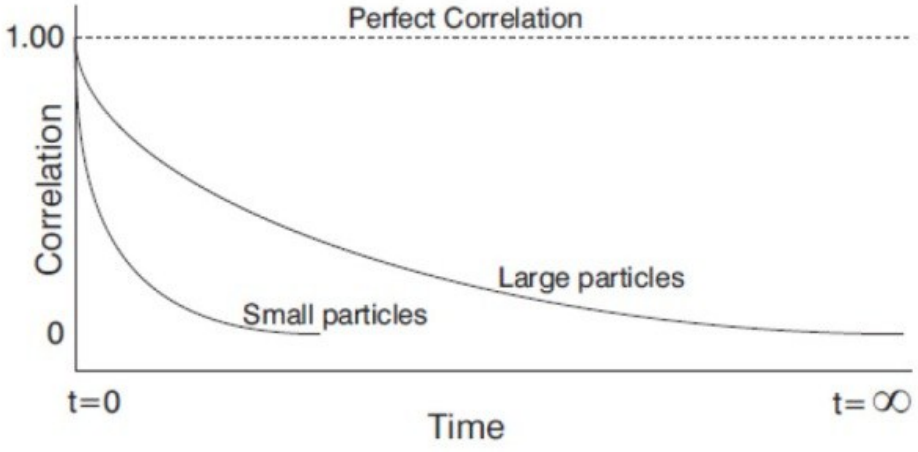
http://edu.nano.ir



شکل ٤- شماتیکی از الگوی نقطه ای



شکل ٥- شماتیکی از شدت نوسانات برای ذرات بزرگ و کوچک



شکل ٦ -منحنی توابع ارتباط برای بزرگ و کوچک

http://edu.nano.ir

زاویه تعریف می شود، و می تواند تبدیل به توزیع اندازه ذرات شود.

دامنه نور پراکنده شده در زوایای مختلف (الگوی پراکندگی)، نه تنها به غلظت و اندازه ذرات وابسته است، بلکه به نسبت ضرایب شکست ذرات، به محیطی که ذرات در آن قرار دارند نیز بستگی دارد و نسبت به تغییرات کوچک در اندازه یا مقادیر ضریب شکست، بسیار حساس است.

۵- DLS چطور کار می کند؟

اگر تصور شود که نمونه در محفظه ای قرار گرفته و ذرات موجود در نمونه ثابت باشند و همچنین از لیزر و غربالی شیشه ای برای دیدن ذرات استفاده می شود .در شکل (٤) الگوی نقطه ای برای ذرات ثابت نشان داده شده است. نقاط تیره مشخص کننده نورهای پراکنده شده به صورت غیرهم فاز است که یکدیگر را دفع می کنند. نقاط روشن حاصل تداخل سازنده نور پراکنده شده از ذرات است که با یکدیگر هم فاز هستند.

در سیستمی که ذرات حرکت براونی دارند، الگوی نقطه ای مشاهده می شود که موقعیت هر نقطه دیده شده در حرکتی ثابت است. این بدان معناست که افزایش فاز از ذرات متحرک الگوهای جدیدی را ایجاد می کند. سرعت این نوسانات شدتی به اندازه ذرات بستگی دارد. شکل (۵) شماتیکی از نوسانات شدتی ناشی از پراکندگی ذرات بزرگ و کوچک را نشان می دهد.

در دستگاه تفرق دینامیک نور، قسمتی به نام ارتباط دهنده وجود دارد. این جزء درجه تشابه دو سیگنال را در محدوده ی زمانی خاصی اندازه گیری می کند. اگر شدت سیگنال بدست آمده در یک لحظه ی زمانی t ، با شدت سیگنال حاصله در زمان کوتاه بعدی (t+δt) مقایسه شود، تشابه و ارتباط نزدیک دو سیگنال به یکدیگر مشخص می شود. ادامه ی مقایسه سیگنال اولیه در زمان های بعدی(t+2δt) ، نشان دهنده کاهش تابع ارتباط است. اگر اندازه گیری های تابع ارتباط در زمان های t+3δt ،t+4δt و t+5δt و t+6δt ادامه یابد، نهایتاً میزان ارتباط به صفر می رسد

۵-۱- تعیین اندازه ذرات با استفاده از تابع ارتباط

سرعت حرکت ذرات، نقش مهمی در رابطه ی بین تابع ارتباط و اندازه ذرات دارد. اگر ذرات بزرگ اندازه گیری شوند، آن ها به آهستگی حرکت کرده و شدت نور پخش شده به آهستگی نوسان کند. حال اگر به همان ذرات صورت ذرات کوچک اندازه گیری شوند، آن ها سریع تر حرکت می کنند و شدت نور پخش شده به سرعت نوسان می کند .شکل (٦) ارتباط بین توابع ارتباط برای ذرات بزرگ و کوچک را نشان می دهد.

همانطور که مشاهده می شود، سرعت افت تابع ارتباط، به اندازه ی ذرات بستگی دارد .سرعت افت تابع، در مورد ذرات کوچک تر سریع تر از ذرات بزرگ است[۲]. از اطلاعات به دست آمده از اندازه گیری تابع ارتباط، برای اندازه گیری ذرات در حالت پراکنده که به صورت ثابت و یا تصادفی هستند سبب می شوند که نور پراکنده شده به صورت تابعی از زمان نوسان کنند. ارتباط دهنده، تابع ارتباط G(τ)را از شدت نور پراکنده شده ایجاد می-کند. که τاختلاف زمان ارتباط دهنده است.

$$g_1(t) = \langle I(t)I(t+\tau)\rangle = \exp(-t\Gamma) \qquad \text{رابطه (۵)}$$

برای ذرات بزرگ که حرکت براونی دارند تابع ارتباط با زمان ارتباط دهنده به صورت اکسپتانسیلی کاهش می یابد . Γپهنای خط طیف است که با ضریب نفوذ رابطه دارد.

$$\Gamma = Dq^2 \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda_o}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \qquad \text{رابطه (۶)}$$

q بردار پراکندگی، nضریب شکست محیط مایع، θزاویه پراکندگی و λ_0 طول موج لیزر است. بردار پراکندگی، به صورت اختلاف بردار موج پراکنده شده و برخوردی تعریف می شود (شکل۷)

با ترکیب معادله (۱) با پهنای خط می توان معادله ای برای

http://edu.nano.ir

جدول ۱- مقایسه میان روش های مختلف ارزیابی توزیع اندازه ذرات

روش	مزایا	معایب
میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM	تصویر واقعی از شکل ذرات را نشان می‌دهد.	تخمین متوسط اندازه ذرات به دلیل تعداد زیاد ذراتدشوار استو برای ذرات کوچک تر از ۲ نانومتر تخمین توزیع ذرات نیاز به پردازشگرهای ویژه ای دارد.
پراکندگی دینامیکی نور DLS	محدوده وسیعی از اندازه ذرات از ۱ نانومتر تا ۶ میکرومتر قابل ارزیابی است.	دمای اندازه‌گیری و غلظت بر نتایج اثر می گذارد.
Laser Scattering Particle Size Analysis	محدوده وسیعی از اندازه ذرات از ۱۵ نانومتر تا ۵۰۰ میکرومتر قابل ارزیابی است.	ذرات بایستی در حلال پخش شده باشند.
Differential Mobility Analysis	نه تنها توزیع اندازه ذرات که دسته بندی اندازه ذرات نیز قابل انجام است.	ذراتی که در ماتریکس قرار داشته باشند قابل شناسایی نیستند.
Time-of-Flight Second Ion Mass Spectroscopy	تعیین تعداد اتم های تشکیل دهنده یک ذره	تنها ذرات تا چند نانومتر را می توان بررسی کرد.
SAXS	روشی غیرمخرب و هر صورتی از نمونه قابل بررسی است.	در محاسبات بایستی شکل ذرات پراکنده کننده را در نظر گرفت.

شعاع ذرات پراکنده کننده نور بدست آورد.

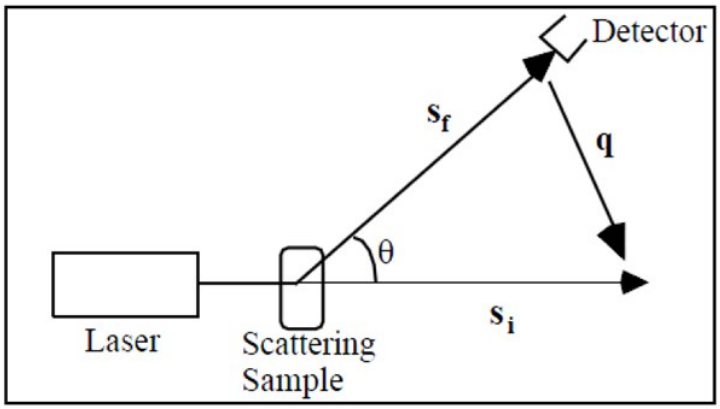
$$r = \frac{k_B T q^2}{6\pi\eta\Gamma}$$ رابطه (۷)

طیف سنجی ارتباط فوتونی به صورت دیجیتالی نوسانات شدتی سیگنال را در فوتون اندازه گیری می کند. برای هر زمانی تابع خود همبستگی بوسیله ارتباط دهنده اتوماتیک محاسبه می‌شود. زمانی که لگاریتم تابع خودهمبستگی با زمان رسم شود، شیب خط نهایی پهنای خط است ، که با استفاده از معادله (۷) اندازه ذرات پراکنده کننده تعیین می شود[۹]

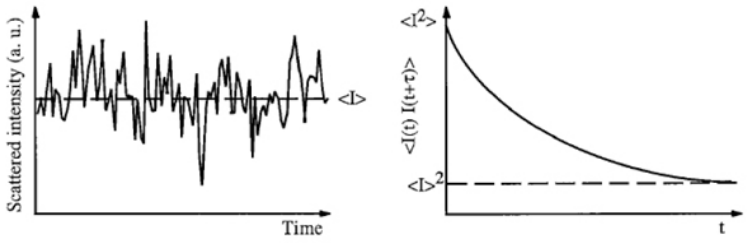
شکل(۹) توزیع اندازه ذرات بدست آمده برای آلومینا با استفاده از طیف سنجی ارتباط فوتونی یا پراکندگی نور دینامیکی را نشان می دهد. میانگین و میانه اندازه ذرات به ترتیب ۹۶ نانومتر و ۸۵ نانومتر است.

فهرست

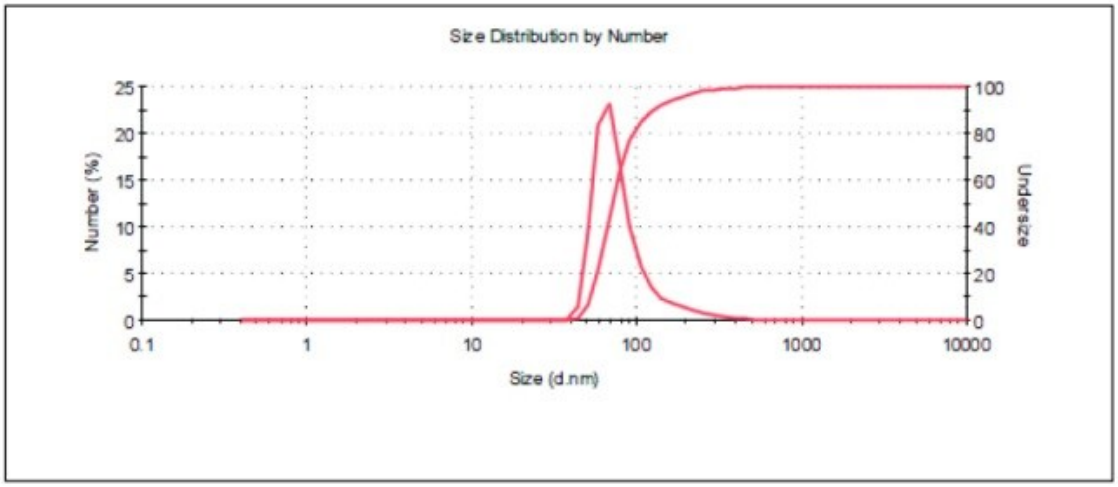
http://edu.nano.ir



شکل۷– شماتیکی از برخورد نور به ذره (بردار موج برخوردی s_i و پراکنده شده s_fو بردار پراکندگیq)



شکل ۸– محاسبه شدت تابع ارتباط از نوسانات شدت با زمان



شکل ۹– توزیع اندازه نانوذرات آلومینا با استفاده از PCS ا

منابع

1.R. XU, “Particle Characterization:Light Scattering Methods”, Kluwer Academic Publishers, 2002.
۲ . صدیقه صادق حسنی، لیلا سمیعی، روش دینامیک تفرق نوری برای مطالعه اندازه نانوذرات، ماهنامه فناوری نانو، سال هفتم، شماره ۱۳۰، مرداد ۱۳۸۷.
3. P.A Webb, “A Primer on Particle Sizing by Static Laser Light Scattering”, Technical Workshop Series, Micromeritics Instrument Corp, 2000.
4. G.Merkus, “Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality”, Springer, 2009.
5. U. Teipel, “Energetic Materials: Particle Processing and Characterization”, WILEY-VCH, 2005.
6. www.coultercounter.com
7. www.malvern.co.uk
8. www.wikipedia.com
9.R. Pecora, “Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy”, springer 1985.
10. Claus Urban, “Development of Fiber Optic Based Dynamic Light Scattering for a Characterization of Turbid Suspensions”, Herbert Utz Verlag, 1999.
11. B. Akbari1, M. Pirhadi Tavandashti, and M. Zandrahimi, “Particle Size Characterization of Nanoparticles- a Practical Application”, Iranian Journal of Materials Science & Engineering, 8, 2, (2011).

http://edu.nano.ir

۲

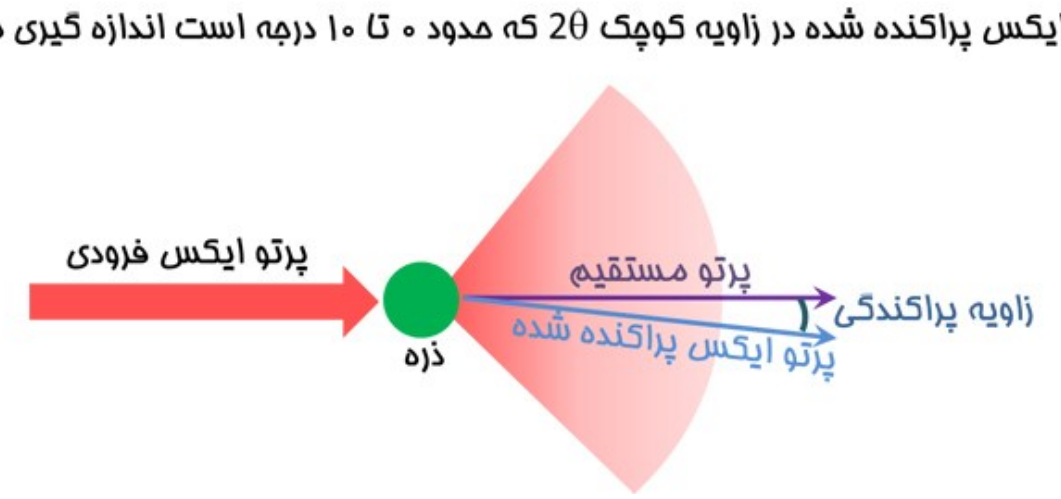
۳

قسمت سوم: پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچکSAXS

پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک Small Angle X-ray Scattering - SAXS تکنیکی غیر مخرب و سریع است که معمولا برای مشخصه یابی توزیع اندازه ذرات پخش شده در محیط مایع یا توزیع اندازه ذرات و حفره ها در نمونه هایی که به صورت لایه نازک، لایه ضخیم، توده متخلخل و پودر هستند؛ استفاده می شود. این آنالیز معمولا در پیکربندی عبوری که پرتو ایکس از میان ماده عبور می کند انجام می شود اما در نمونه های لایه نازک، به دلیل جذب به وسیله زیرلایه، سیگنال های پراکنده شده از لایه نازک ضعیف اند و شناسایی آنها دشوار است، بنابراین بایستی از پیکربندی بازتاب استفاده کرد.

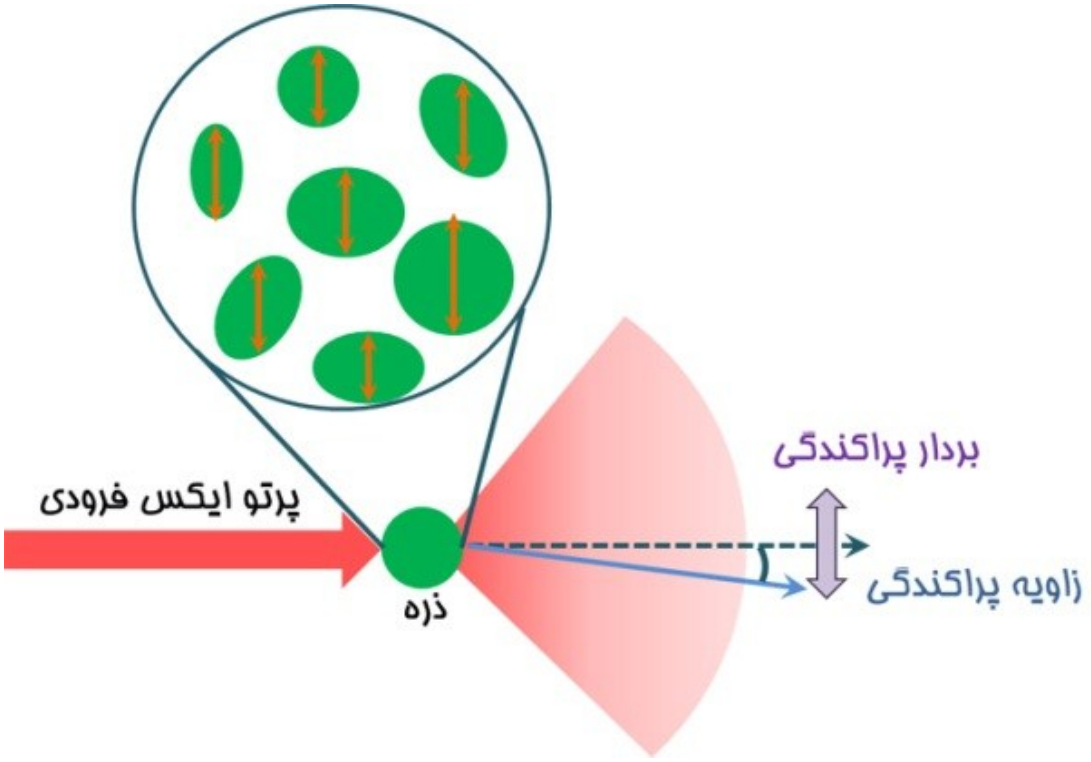
۱- مقدمه

پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering - SAXS)روشی برای ارزیابی توزیع اندازه ذرات یا حفره های نانومتری پخش شده درنمونه مورد بررسی است. با استفاده از این تکنیک می توان توزیع اندازه ذرات یاتوزیع اندازه حفره های مواد به صورت های مختلف مانند بی شکل(Amrphous materials) ؛ بلوری و ماکرومولکول هایی مانند مولکول های پلیمری را برای افت و خیزهای چگالی الکترونی که در نمونه روی می دهد، محاسبه کرد که با تجزیه و تحلیل شدت پرتو ایکس پراکنده شده در محدوده زاویه ای ۰.۱ تا حدود ۵ درجه این امر امکان پذیر است. ناهمگنی های موضعی در مواد بی شکل؛ ذرات کلوئیدی و ذرات کلوخه شده با استفاده از این تکنیک قابل شناسایی است. با استفاده ازSAXS و مدل های ساختاری می توان نظم بلند برد و فاصله میان ذرات را در مجموعه ای از مولکول های پلیمری تعیین کرد. این روش، روشی غیر مخرب است که با استفاده از آن می توان نمونه هایی را که در برابر نور مرئی شفاف نیستند را مطالعه کرد . SAXS می تواند ذرات یا حفره هایی با اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر را شناسایی کند، هر چند برای ذرات با اندازه های خارج از این بازه نیز قابل استفاده است.با استفاده از آناندازه ذرات با اندازه های ۱ تا ۱۰ نانومتر را می توان با دقت بیشتری تعیین کرد. با در نظر گرفتن شکل ذرات یا حفره ها می توان اندازه متوسط را به دست آورد. در کنار تعیین اندازه، توزیع اندازه و شکل ذرات؛ با استفاده از SAXS می



شکل ۱- طرح واره پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک(SAXS)

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل ۲- نحوه اندازه گیری اندازه ذرات در روش .SAXS فلش های دو طرفه نارنجی رنگ بعدی از ماده را نشان می دهد که به وسیله SAXSاندازه آنها ثبت می شود.

توان نسبت سطح به حجم نمونه را نیز تعیین کرد.

جدول ۱ مقایسه روش SAXS با سایر روش هایی که برای بررسی اندازه ذرات به کار گرفته می شود را نشان می دهد .

نمونه ای را در نظر می گیریم که دارای افت و خیزهای چگالی از مرتبه نانومتر در داخل زمینه ای است که معمولا ماتریس میزبان نام دارد. مانند کلوئیدها که ذرات در یک محیط آبی پخش شده اند. پرتو ایکس فرودی بعد از برخورد به ذرات در زاویه پراکندگی کوچکِ 2θ که نزدیک به صفر است، پراکنده می شود) شکل ۱.(در چنین نمونه ای، اندازه یا توزیع اندازه، شکل ذرات یا طول همبستگی بین ذرات با استفاده ازSAXS قابل اندازه گیری است. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، پهنای پرتو مستقیم فرودی؛ موقعیت کمترین 2θدر دسترس را تعیین می کند؛ بنابراین حداقل در راستای عمودی پرتو ایکس فرودی بایستی موازی شده باشد. در ضمن؛ برای آنالیز بهتر است تا جایی که امکان دارد سیگنال ناشی از ماتریکس حذف شود. اگر چنین شرطی اعمال نشود برای آنالیز بایستی داده های حاصل از نمونه مرجع که فاقد ذرات است نیز اندازه گیری شود. تنظیم ضخامت نمونه ها و غلظت ذرات برای داشتن داده با کیفیت بالاترنیز از موارد ضروری است .

مانند آنالیز بلوری درXRD ؛ در SAXS نیز اندازه گیری ها در راستایی که هم راستا با بردار پراکندگی است، اندازه گیری می شود. اگر در توزیع اندازه ذرات، ناهمسانگردی داشته باشیم، نمونه بایستی به گونه ای قرار داده شود که هم جهت با بردار پراکندگی باشد. شکل ۲ نحوه تعیین توزیع اندازه ذرات را با استفاده از SAXS نشان می دهد. برای تعیین توزیع اندازه ذرات، می توان پروفایلی که در آنالیز مشاهده می شود را با پروفایل هایی که بر اساس اندازه و شکل ذرات محاسبه شده اند برازش (Fitting) کرد.

چنانچه نمونه ای که برای آنالیز با استفاده ازSAXSبه کارگرفته می شود، به صورت لایه نازک روی زیرلایه باشد و تعداد پراکنده کننده ها کافی نباشد یا نتوان با استفاده از چیدمان عبوری اندازه گیری را انجام داد، از چیدمان بازتاب

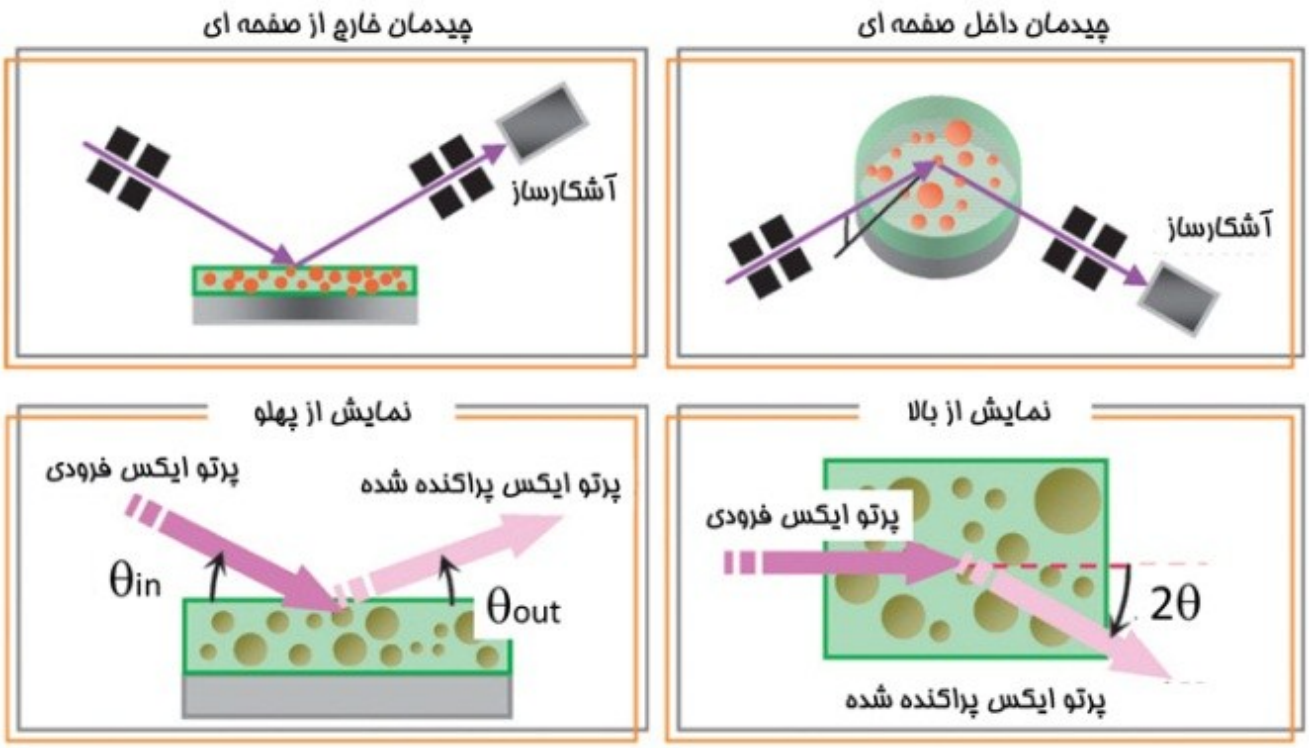
http://edu.nano.ir

استفاده می شود که در آن برای بررسی سطح ساختارها و با توجه به ضخامت اندک نمونه ها، بایستی سیگنال ضعیف دریافتی به طور موثر جمع آوری شود. از طرفی مساحتی که تحت تابش قرار می گیرد متناسب با$1/\sin\theta$ است که θ زاویه پرتو ایکس فرودی است و بنابراین پرتو ایکس بایستی به طور خراشان Grazing یعنی تقریبا موازی با سطح) و نزدیک به زاویه ای که بازتاب کلی رخ می دهد، به سطح نمونه بتابد تا سهم پراکندگی افزایش یابد. از طرفیدر چیدمان خراشان، سهم بزرگی از پرتو ایکس به وسیله زیرلایه جذب نمی شود. به عبارت دیگر در چیدمان بازتاب، پرتو ایکس فرودی تحت تاثیر بازتاب های چندگانه و پدیده شکست در سطح لایه و فصل مشترک است که تصحیح شدت اندازه گرفته شده با استفاده از تقریب موج بورن ناهموار شده Distorted Wave Born) (Approximation=DWBA انجام می شود. به این روش در آنالیز SAXS؛ روش پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک و فرودی خراشان Grazing-Incident Small-Angle X-ray Scattering GI-SAXS گفته می شود.

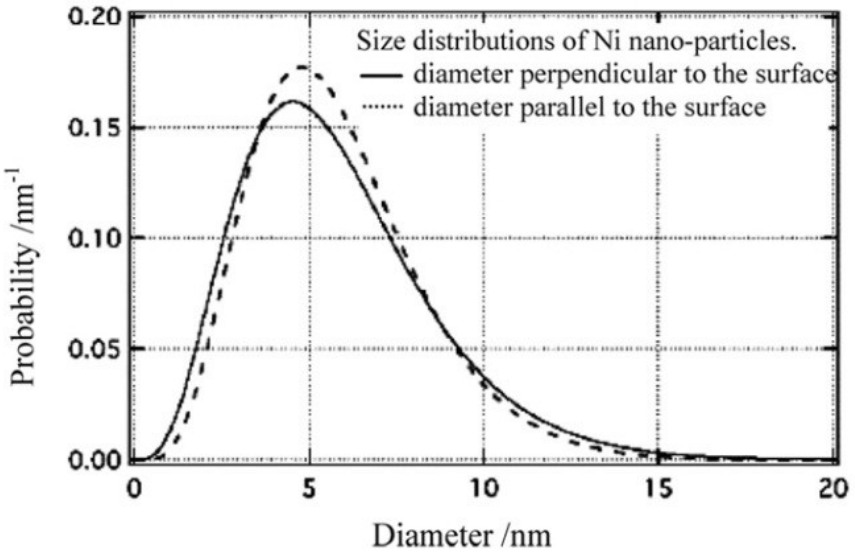
چیدمان هایی که در روشGI-SAXS به کار گرفته می شود در شکل ۳ نمایش داده شده است. برای انجام آنالیز GI-SAXS دانستن مقادیر دقیق پارامترهای فیزیکی مانند ضخامت لایه، چگالی، زبری سطح و زبری فصل مشترک نیاز است. بنابراین انجام آنالیزی مانند X-ray Reflectivity =XRR قبل از انجام آنالیز GI-SAXS ضروری است. در چیدمان خارج از صفحه در آنالیزGI-SAXS که در ستون سمت چپ شکل ۳ نمایش داده شده است، زاویه فرودی با زاویه خروجی برابر است و بازتاب آینه ای رخ می دهد که این چیدمان مشابه چیدمان روش X-ray Reflectivity (XRR) است؛ اما شدت سیگنال آنالیزSAXS در مقایسه با XRR معمولا ضعیف است. بنابراین در چیدمان بازتاب آینه ای سیگنال SAXS در مقایسه با سایر سیگنال های تولید شده ناچیز است که حذف سیگنال های مزاحم حاصل از بازتاب آینه ای با ایجاد شرایطی که تساوی زاویه فرودی و خروجی در آن از بین رود؛ انجام می شود. چیدمان داخل صفحه ای در GI-SAXS در ستون سمت راست Error! Unknown switch argument.نشان داده شده است. از آن جایی که آشکارساز در جهت عمود بر بازتاب آینه ای قرار می گیرد؛ بخش قابل ملاحظه ای از سیگنال بازتاب آینه ای با سیگنال SAXS هم پوشانی ندارد. در عوض اثر پرتو ایکس فرود آمده بر سطح نمونه مشاهده می شود .در شکل سمت چپ؛ پرتو ایکس فرودی بایستی در راستای عمودی (در امتداد عمود بر سطح) موازی شده باشد که در چیدمان داخل صفحه ای علاوه بر موازی شدن پرتو ایکس در راستای عمود بر سطح باید در راستای سطح (یعنی در امتداد عمود بر تصویر سمت راست شکل۳) نیز پرتو ایکس موازی شده داشته باشیم که به این منظور از آینه های خاص (confocal-type double parabolic multilayered mirror) استفاده می شود.

نتایج تحلیلی توزیع اندازه ذرات دانه‌ای (Granular Particles) نیکل در شکل ٤، مشاهده می شود. منحنی خط چین حاصل از تحلیل GI-SAXS با چیدمان داخل صفحه ای است که اندازه در راستای سطح نمونه را نشان می دهد و منحنی دیگر حاصل تحلیل داده های به دست آمده از چیدمان خارج از صفحه ای است که اندازه را در راستای عمود بر سطح نمونه را نشان می دهد. بنابراین، نانوذرات دانه ای نیکل، اندازه و توزیع اندازه همسانگرد با قطر متوسط ۵ نانومتر دارند.

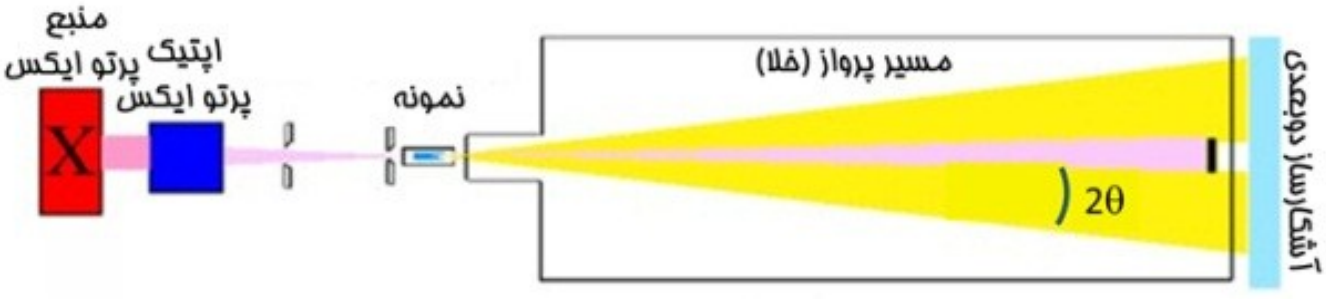
نمونه هایی که ساختارهای روی سطح آنها به صورت خطوط یا فضاهایی است که به طور متناوب تکرار می شوند و در ادوات الکترونیکی، نوری یا مغناطیسی به کار گرفته می شوند را می توان با استفاده GI-SAXS مطالعه کرد تا پهنای خطوط، فاصله بین خطوط؛ ارتفاع و عمق ساختارهای متناوب ایجاد شده را به طور دقیق اندازه گیری کرد. هر چند این نوع مطالعه با استفاده از میکروسکوپ



شکل ۳- دو چیدمان مختلف (سمت راست) داخل صفحه ای و (سمت چپ) خارج از صفحه در روش GI-SAXS.



شکل٤- توزیع اندازه ذرات نیکل با استفاده از آنالیز GI-SAXS) خط چین) چیدمان داخل صفحه ای و (خط ممتد) چیدمان خارج از صفحه ای.



شکل ۵- طرح واره دستگاه SAXS که شامل منبع تولید پرتو ایکس، اپتیک پرتو ایکس به منظور موازی و تکفام کردن پرتو ایکس و آشکارساز دوبعدی است.

http://edu.nano.ir

نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) امکان پذیر است اما با استفاده از GI-SAXS می توان متوسط اندازه و یا توزیع اندازه را برای محدوده وسیعی از سطح نمونه به دست آورد.

از آن جایی که پرتو ایکس در کنار حفره های باز؛ حفره های بسته را نیز ارزیابی می کند با استفاده از SAXS می توان تخلخل مواد را تعیین کرد. اگر SAXSدر آنالیز مواد نانومتخلخل به کار گرفته شود دقت کمی خواهد داشت.

۲- اجزای تشکیل دهنده سیستم پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک و نحوه عملکرد آن

دستگاه SAXSشامل منبع تولید پرتو ایکس، تکفام کننده ها و آشکارساز است. در SAXS پرتو ایکس تکفام شده به نمونه می تابد. در حالی که بخشی از پرتو بدون برهمکنش با نمونه از آن می گذرد و خارج می شود، بخشی از پرتو ایکس پراکنده می گردد. پرتوهای پراکنده شده در موقعیت آشکارساز، طرح پراکنده شده ای از پرتو ایکس را تشکیل می دهند. آشکارساز دو بعدی پرتو ایکس معمولا در پشت نمونه در راستای عمود بر راستای پرتو ایکس اولیه که بر نمونه می تابد، قرار گرفته است.

طرح پراکندگی شامل اطلاعات ساختاری نمونه است. مساله اساسی درSAXS ، جداسازی شدت ضعیف پرتو ایکس پراکنده شده از پرتو اصلی است که شدت قوی دارد. هر چه زاویه کوچکتر باشد، این جداسازی دشوارتر است زیرا باید مانع از رسیدن پرتوهای پراکنده نشده ای که از نمونه عبور می کنند نیز شود بدون این که پرتوهای پراکنده شده مجاور آنها حذف شوند. از طرفی واگرایی پرتو ایکس در بیشترِ منابع پرتو ایکس رخ می دهد که با متمرکز کردن پرتو، این مشکل بر طرف می شود اما در مورد پرتو ایکس این متمرکز کردن به آسانی قابل انجام نیست. بنابراین موازی سازی در SAXS دارای اهمیت است. دو نوع موازی کننده وجود دارد. (الف) موازی کننده نقطه ای که شکل پرتو ایکس را به صورت نقطه ای روی نمونه می تاباند که پرتوهای پراکنده شده به طور متقارن و مخروطی حول پرتو ایکس اولیه توزیع می شوند و در صفحه آشکارساز به صورت دایره حول پرتو اولیه ظاهر می گردند. (ب) موازی کننده خطی که پرتو ایکس فرودی را در یک بعد محدود می کند که پروفایل پرتو طویل اما به صورت خطی باریک است. حجمی از نمونه که در این حالت تحت تابش قرار می گیرد بسیار بزرگتر از حالتی است که موازی کننده نقطه ای استفاده شود، بنابراین شدت پراکنده شده بیشتر است که سبب می شود زمان اندازه گیری در صورتی که موازی کننده خطی استفاده شود کوتاه تر از حالتی باشد که موازی کننده نقطه ای به کار گرفته می شود.

۳- اصول اندازه گیری توزیع ذرات

هنگامی که چگالی الکترونی ذرات؛ متفاوت از چگالی الکترونی محیط در بردارنده آنها باشد، پدیده پراکندگی رخ می دهد. پروفایل پراکندگی، I(q)، برابر با مربع قدرمطلق تبدیل فوریه افت و خیزهای چگالی الکترونی،F(q)، است.

$$I(q) = |F(q)|^2, \quad F(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{-iqr}\, dV$$

که برای ذرات کروی با قطر D و تفاوت چگالی الکترونی Δρبا محیط دربردارنده آن و بردار پراکندگی q داریم:

$$|F(q,D)|^2 = |\Delta\rho|^2 \left|\frac{4\pi}{q^3}\left(\sin\left[\frac{qD}{2}\right] - \frac{qD}{2}\cos\left[\frac{qD}{2}\right]\right)\right|^2, \quad q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$$

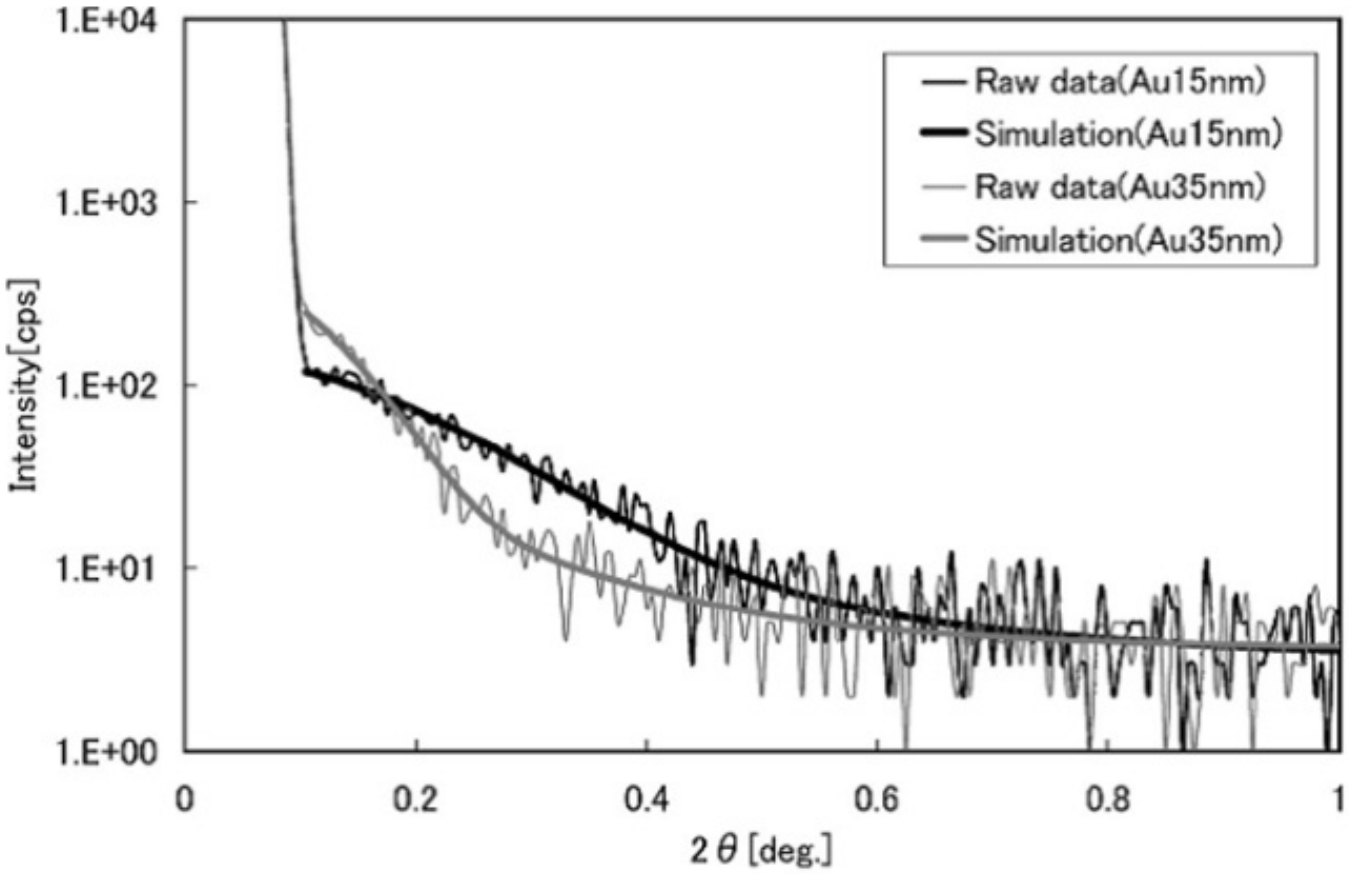
θزاویه پراکندگی و λبردار موج پرتو ایکس است. برای هر نمونه ای توزیعی از اندازه ذرات وجود دارد که اثر این توزیع به صورت تابعی در تابع F(q) ضرب می شود.

شکل ٦ طرح پراکندگی پرتو ایکس با زاویه کوچک را نشان می دهد که به صورت شدت پراکندگی بر حسب زاویه پراکندگی است. با استفاده از این طرح، اندازه ذرات دو نمونه مختلف شامل نانوذره های طلا اندازه گیری شده است.

٤- آماده سازی نمونه

مواد مورد مطالعه در SAXS می توانند جامد، مایع یا موادی باشند که شامل حوزه های جامد، مایع یا گاز هستند. نه تنها ذرات،بلکه ساختارهای منظم را نیز می توان با استفاده از آن

http://edu.nano.ir



شکل ٦–شدت پراکندگی پرتو ایکس بر حسب زوایای کوچک که با استفاده از آن اندازه ذراتی با اندازه ۱۵ و ۳۵ نانومتر اندازه گیری شده.

بررسی کرد. تکنیک SAXS نیاز به آماده سازی خاصی ندارد و در دمای اتاق قابل انجام است و در مورد نمونه هایی که به صورت لایه هستند می توان آنها را به طور مستقیم در دستگاه قرار داد و ارزیابی کرد.همچنین این آنالیز در مدت کوتاهی در حد چند دقیقه پایان می یابد. با استفاده از SAXS می توان هم نمونه هایی که توزیع اندازه باریک (monodisperse) و هم نمونه هایی که توزیع اندازه آنها مختلف (polydisperse) است را بررسی کرد. در نمونه های با توزیع باریک اندازه، شکل و ساختار داخلی ذرات قابل تعیین است و در نمونه های با توزیع اندازه مختلف (polydisperse) با فرض هم شکل بودن تمامی ذرات؛ توزیع اندازه قابل محاسبه است.

فهرست

منابع

1. AyaOgi and Katsuhiko Inaba, “X-ray thin-film measurement techniques: Small Angle X-ray Scattering”, The Rigaku Journal, 27(1), 2011, 1-5.
2. Akito Sasaki, “Size Distribution Analysis of Nanoparticles Using Small Angle X-Ray Scattering Technique”, The Rigaku Journal, 22(1), 2005, 31-38.
3. K. Omote, Y. Ito and S. Kawamura, Appl. Phys. Lett.,82 (2003) 544.

۲
۴

قسمت چهارم: روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح موثر BET

اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح و تخلخل در بسیاری از کاربردها مانند کاتالیست‌ها، نانو جاذب‌ها، ترکیبات و افزودنی‌ها، مواد دارویی و صنایع غذایی و همچنین در نانو ساختارهایی نظیر نانو ذرات فلزی، نانو لوله‌ها، نانوالیاف و غیره از اهمیت بالایی برخوردار است. از بین روش های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل، روش BET که مبتنی بر جذب می‌باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته است .در این روش یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود می‌آید .با دانستن ضخامت متوسط یک مولکول می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه نمود و براساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری کرد.

۱- مقدمه

اندازه گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش ها و نانو لوله‌ها می‌باشد. از این رو روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های مبتنی بر جذب اشاره نمود. اگر یک ماده جامد غیر قابل نفوذ بوده و شکل کاملاً پایداری داشته باشد مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش BET می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی سطح آن‌ها استوار است. با توجه به اهمیت تعیین میزان مساحت کل و تخلخل در نانومواد ابتدا لازم است تا با مفاهیم اولیه نظیر تخلخل، اندازه تخلخل، سطح ویژه و حجم ویژه تخلخل آشنا شد.

۱-۱- مفهوم تخلخل

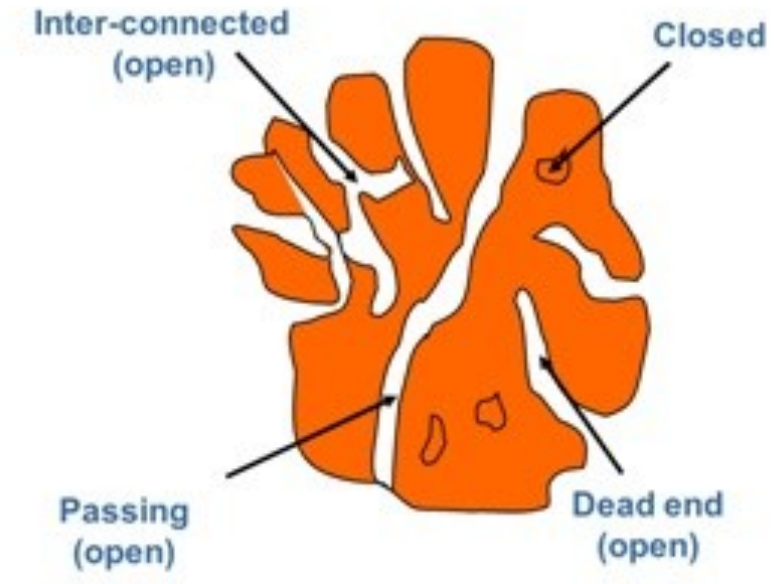
اکثر مواد جامد در داخل ساختار خود دارای حفراتی می‌باشند که تحت عنوان تخلخل شناخته شده و بر اساس اندازه، نوع و شکل خود تقسیم‌بندی می‌گردند.

اندازه تخلخل

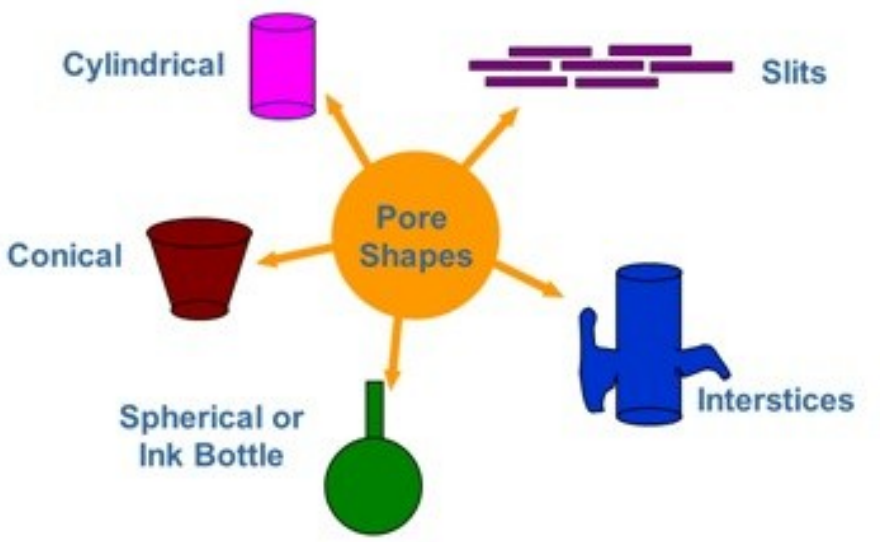
براساس دسته‌بندی که توسط آیوپاک (IUPAC) صورت

شکل ۱- دسته‌بندی آیوپاک بر اساس اندازه حفره

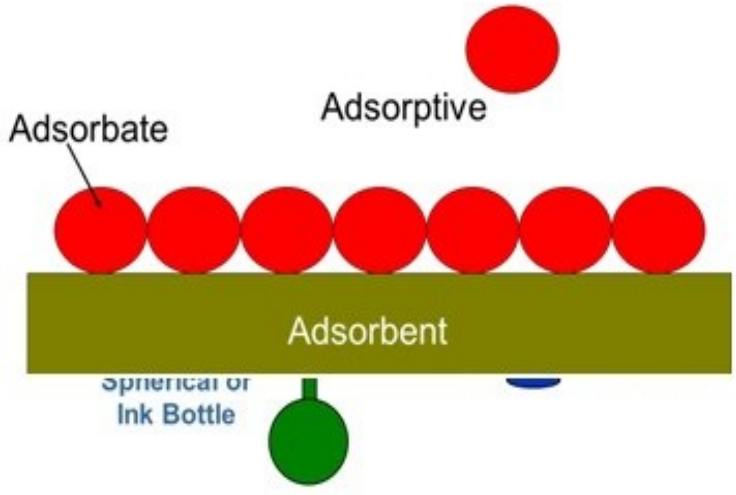
* زهرا باقری (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل ۲– نوع تخلخل‌ها بر اساس شکل و موقعیت شکل تخلخل



شکل ۳– شکل تخلخل براساس هندسه



شکل ٤– جذب تک لایه

گرفته است، ساختار محیط متخلخل با توجه به میانگین ابعاد حفره‌ها، می‌تواند حاوی حفره‌هایی کوچکتر از ۲ نانومتر با نام میکروحفره، حفره‌هایی بین ۲ تا ۵۰ نانومتر با نام مزوحفره و حفره‌هایی بزرگتر از ۵۰ نانومتر با نام ماکروحفره باشد[۱].

نوع تخلخل

بر اساس شکل و موقعیت حفره‌ها نسبت به یکدیگر در داخل مواد متخلخل، حفره‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شوند:

حفره‌های راه به در(passing pores)، حفره‌های کور (dead end pores)، حفره‌های بسته (closed pores)، حفره های متصل به هم.(inter-connected pores) در شکل زیر به صورت شماتیک این حفره‌ها نشان داده شده‌اند.

شکل تخلخل براساس هندسه آن به ٦ دسته استوانه‌ای، مخروط ناقص، لایه ای، قطره‌ای و چاهکی شکل طبقه‌بندی می‌شود که در شکل زیر به صورت شماتیک نشان داده شده است.

۱-۲- اندازه‌گیری تخلخل

در تعریف و بررسی تخلخل سه پارامتر سطح ویژه، حجم ویژه تخلخل و درصد تخلخل مطرح می‌گردد که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

سطح ویژه

عبارتست از مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن:

$$\text{سطح ویژه}, m^2/g = \frac{\text{سطح کل}, m^2}{\text{جرم جسم}, g}$$

درصد تخلخل

عبارتست از درصد حجم مجموع حفرات تقسیم بر حجم کل جسم

$$\text{تخلخل}, \% = \frac{\text{حجم حفرات}}{\text{حجم کل جسم(شامل حفرات)}} \times 100$$

۲- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر تصویر

پس از آشنایی با مفاهیم اولیه، به معرفی روش‌های مورد نظر جهت تعیین سطح ویژه و تخلخل پرداخته می شود. روش های مختلفی جهت تعیین میزان تخلخل و سطح ویژه وجود دارد که هر یک بر اساس یک خاصیت فیزیکی خاص استوار می‌باشد. در این میان می‌توان به روش های مبتنی بر جذب، تفرق و روش‌های تصویری اشاره کرد .در ادامه به معرفی مختصر هر یک از این روش‌ها پرداخته می‌شود.

۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی

Scanning Electrons Microscope

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک پرتوهای الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر را برای مطالعه تهیه می‌کند .SEM اطلاعاتی از جمله توپوگرافی نمونه شامل خصوصیات سطح؛ مورفولوژی شامل شکل، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم؛ و ترکیب شامل اجزایی که نمونه را می‌سازند در خصوص نمونه در اختیار می‌گذارد. با توجه به موارد اشاره شده، مشاهده سطح به وسیله میکروسکوپ یک روش وقت‌گیر محسوب می‌شود. اگر یک ماده جامد، غیر قابل نفوذ باشد، شکل پایداری دارد و مساحت سطح آن به صورت تقریبی قابل اندازه‌گیری است، ولی بسیاری از نمونه‌ها دارای ساختار متخلخل هستند و تعیین دقیق سطح و میزان تخلخل در آنها با این روش ممکن نیست.

۲-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری

Transmission Electron Microscope

این روش به ندرت جهت اندازه‌گیری تخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرد و در اندازه‌گیری تخلخل‌های متصل به هم محدودیت دارد. این روش تنها در مورد تعیین میزان تخلخل مواد با حفرات منظم و هم جهت، کارایی دارد.

۳- روش‌های اندازه‌گیری مبتنی بر پراش

تفرق نوترون زاویه کوچک (Small Angle Neutron Scattering) و تفرق پرتو X زاویه کوچک (Small Angle X-ray Scattering) از جمله‌ی آنالیزهای غیر مخربی هستند

http://edu.nano.ir

که اطلاعاتی پیرامون پارامترهای ساختاری نظیر توزیع اندازه دانه (یا تخلخل)، سطح ویژه و درجه پراکندگی (degree of dispersion) در نانو پودرها، نانوکامپوزیت‌ها و سیستم‌های متخلخل در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر ارائه می‌دهند. چون این روش‌ها قادر به آنالیز حفرات باز و حفرات بسته می‌باشند، اندازه‌گیری تخلخل مواد با نفوذپذیری ضعیف هم از جمله کاربردهای آن‌ها به حساب می‌آید. البته وقتی SAXS جهت مواد نانومتخلخل به کار رود دقت پایینی خواهد داشت. از جمله محدودیت های این دو روش می‌توان به قیمت بالا و همچنین دشواری تحلیل نتایج اشاره نمود که استفاده از آنها جهت تعیین میزان تخلخل را محدود ساخته است.

٤- تخلخل سنجی جیوه‌ای (Mercury Porosimetry):

این تکنیک یک روش بررسی تخلخل مواد مانند اندازه تخلخل‌ها، حجم تخلخل در سطح و حجم ماده و چگالی مطلق ماده است. اساس اندازه‌گیری تخلخل با این روش به این صورت است که جیوه با فشار بالا وارد تخلخل های نمونه شده و با اندازه‌گیری میزان فشار لازم برای مقابله با کشش سطحی مایع و ورود آن به تخلخل می‌توان اندازه تخلخل را محاسبه نمود. به کمک این روش نه تنها میزان تخلخل بلکه توزیع خلل و فرج‌ها را نیز می‌توان تعیین نمود.

٥- روش‌های مبتنی بر جذب

اساس کار اندازه‌گیری تخلخل و سطح در این روش‌ها بر پایه جذب سطحی ماده جذب شده می‌باشد. اگر شرایط به گونه‌ای اتخاذ شود که در آن یک لایه کامل از مولکول‌های ماده جذب شونده روی سطح بوجود آید، باتعیین ضخامت متوسط یک مولکول، می‌توان سطحی که یک مولکول اشغال می‌کند را محاسبه کرد و بنابراین براساس میزان ماده جذب شده، می‌توان مساحت سطح کل نمونه را اندازه‌گیری نمود. مناسب‌ترین مواد برای این منظور، گازها یا بخار برخی از مواد هستند که ابعاد مولکولی کوچک دارند و می‌توانند به داخل منافذی با ابعاد چند ده نانومتر نفوذ کنند. از مزایای این روش‌ها می‌توان به اندازه‌گیری تخلخل‌های باز در اندازه ٠.٤–٥٠ nm و همچنین سهولت اندازه‌گیری و قیمت پایین آن اشاره نمود.

جذب(Adsorption) بنا به تعریف عبارتست از چسبیدن اتم، یون و یا مولکول‌های گاز، مایع و یا جامد حل شده به سطح یک جامد که در اثر آن یک لایه از ماده جذب شونده (Adsorbate) بر روی سطح ماده جاذب (Adsorbent)شکل می‌گیرد. این واژه اولین بار توسط Heinrich Kayser فیزیکدان آلمانی و در سال ۱۸۸۱ بیان گردید.

مشابه تنش سطحی، جذب نیز ناشی از انرژی سطحی می‌باشد. به طور کلی در یک حجم از جسم، اتم‌های سازنده بوسیله پیوندهای مختلف به یکدیگر مربوط هستند. اما اتم‌های واقع در سطح از آنجا که به طور کامل با اتم های دیگر احاطه نشده‌اند، قادرند تا مواد جذب شونده را جذب نمایند. ماهیت دقیق این پیوند بستگی به مواد جاذب و جذب شونده دارد، ولی به طور کلی فرآیند جذب به دو دسته کلی جذب فیزیکی(physisorption) و جذب شیمیایی(chemisorption) تقسیم می‌گردد. نیروی پیوند در جذب فیزیکی از نوع واندروالس و در جذب شیمیایی از نوع پیوند قوی کووالانسی می‌باشد.

با توجه به کاربرد و مزایای بالای روش‌های مبتنی بر جذب در تعیین میزان تخلخل، در ادامه به معرفی بیشتر این روش‌ها و همچنین اصول حاکم بر آن پرداخته می‌شود.

٦- تئوری جذب لانگمیر

تئوری لانگمیر توسط Irvin Langmuir در سال ۱۹۱٦ در ارتباط با جذب تک لایه‌ای مولکول‌های گاز بر روی سطح یک جامد بیان شده است که به نام خود او شناخته می‌شود. این تئوری از قانون جذب فیزیکی مولکول گاز روی سطح جامد بدست آمده است که فرضیات زیر در رابطه با آن لحاظ شده است :سطح جسم جامد یک سطح کاملا یکنواخت و همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل

http://edu.nano.ir

شده و مکان ترجیحی برای جذب در سطح آن وجود نداشته و تمام مکان‌ها اولویت یکسان برای جذب دارند.

هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکول‌ها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد.

مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده آل دارند یعنی هیچ بر همکنشی بین مولکول‌های گاز باهم و با سطح جاذب وجود ندارد.

تمام مولکول‌ها با مکانیزمی مشابه هم جذب سطح می‌شوند.

باید توجه داشت که در عمل این چهار شرط به ندرت عملی شده و در واقع سطحی که جذب در آن رخ می‌دهد پر از نقایص و غیر یکنواختی است، دیگر اینکه مولکول‌های جذب شونده خنثی نبوده و با یکدیگر و با سطح واکنش میدهند، مکانیزم جذب برای مولکول‌هایی که در ابتدای فرآیند جذب سطح می‌شوند با مولکول‌هایی که در انتها جذب می‌شوند متفاوت می‌باشد. و در نهایت اینکه در عمل شرایط تشکیل تک لایه از اتم‌های جذب شده مشکل بوده و معمولا جذب به صورت چند لایه صورت می‌گیرد.

از این رو تئوری جذب BET برای شرایط جذب چند لایه جهت رفع نقص تئوری لانگمیر ارائه گردید که در ادامه توضیح داده می‌شود.

لانگمیر در تئوری جذب خود پیشنهاد نمود که جذب از طریق واکنش زیر انجام می‌شود:

$$A_g + S \leftrightarrow AS$$

که در آن A_gمولکول‌های گاز و Sمکان‌های جذب می‌باشد. ثابت تعادل مربوط به واکنش رفت و برگشت نیز به صورت KوK_{-1} بیان می‌گردد. اگر میزان سطح پر شده با θ نشان داده شود که بیانگر درصد مکان‌های جذب پر شده می‌باشد، در آن صورت:

$$\theta = \frac{KP}{1+KP}$$

که در این رابطه P بیانگر فشار جزئی گاز می‌باشد.

محاسبه و اندازه‌گیری در شرایط آزمایشگاهی مشکل می‌باشد و در عمل برای فشار گاز بسیارکم $\theta \approx KP$ و برای فشار گاز بالا $\theta \approx 1$ می‌باشد.

اگر میزان حجم گاز مصرفی برای تشکیل یک لایه در شرایط استاندارد از لحاظ دما و فشار (STP) را با V_{mon}، و حجم گاز جذب شده در فشارP با V نشان داده شود، میزان سطح پر شده θ برابر است با:

$$\theta = \frac{V}{V_{mon}}$$

که در این حالت رابطه خطی لانگمیر به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K\,V_{mon}}\frac{1}{P} + \frac{1}{V_{mon}}$$

از طریق مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رابطه فوق میتوان K و V_{mon}را بدست آورد.

مقدار محاسبه شده V_{mon} مربوط به میزان مکان‌های پر شده توسط گاز می‌باشد. به این صورت که با دانستن تعداد مولکول‌های جذب شده و دانستن سطح اشغال شده توسط هر مولکول می‌توان به راحتی سطح کل را محاسبه نمود .

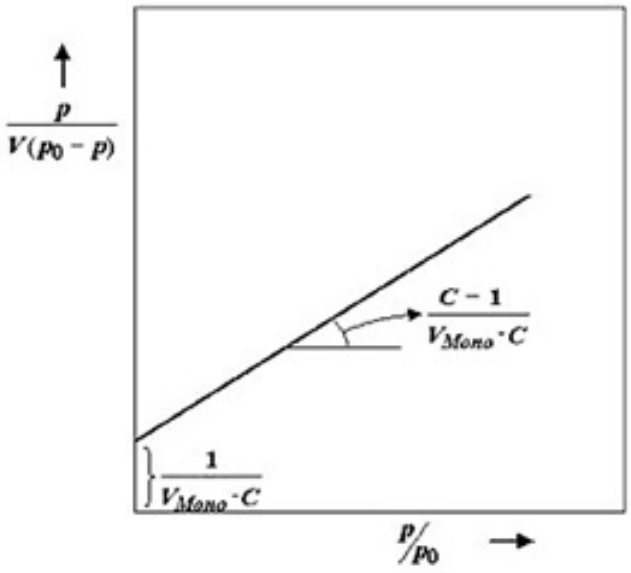
۷- تئوری جذب BET

BET از حرف اول نام سه دانشمند به نام هایبرونر (StephenBrunauer)، امت(Paul Hug Emmett) و تلر (Edward Teller)که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است. این تئوری که گسترده شده تئوری لانگمیر است، بر اسا س جذب چند لایه‌ای مولکول های گاز توسط ماده استوار است.

سیستم BET بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع (۷۷ درجه کلوین) کار می‌کند. پس از قرار گرفتن سلول حاوی نمونه مورد نظر در مخزن نیتروژن مایع، با افزایش تدریجی فشار گاز نیتروژن در هر مرحله میزان حجم گاز

http://edu.nano.ir

جذب شده توسط ماده محاسبه می‌شود. سپس با کاهش تدریجی فشار گاز، میزان واجذب ماده اندازه‌گیری می‌شود و در نهایت نمودار حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط ماده براساس فشار نسبی در دمای ثابت رسم می‌شود. نمودار BET که نمودارجذب و واجذب همدما (Adsorption/Desorption Isotherm) نیز نامیده می شود یک نمودار خطی است که میزان سطح موثر ماده از آن استخراج می‌شود .



شکل ۵- نمودار BET

معادله BET به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{1}{\left[V_a\left(\frac{P_0}{P}-1\right)\right]}=\frac{C-1}{V_mC}\times\frac{P}{P_0}+\frac{1}{V_mC}$$

P= فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای k ٤/٧٧ بر حسب پاسکال

Po=فشار جزئی گاز جذب شده بر حسب پاسکال

Va= حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد (T=273.15K, P=1.013×105)بر حسب میلی لیتر

Vm= حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی لیتر

C= مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد

مقدار پارامترC بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$c=exp\left(\frac{E_1-E_L}{RT}\right)$$

در این رابطه E_1 گرمای جذب برای تشکیل تک لایه اول و E_L گرمای جذب برای ایجاد لایه دوم و لایه های بالاتر است و معادل گرمای مایع شدن گاز جذب شونده، در دیگر لایه ها است. مقدار ثابت c برای گاز نیتروژن بین ۲۰۰-۱۰۰ قرار دارد. رابطه BET در بازه ۰.۰۵ برای بدست آوردن حجم گاز نیتروژن که به صورت تک مولکولی در شرایط استاندارد جذب سطحی شده است از معادله زیر استفاده می‌شود:

$$V_m=\frac{1}{A+I}$$

$$c=1+\frac{A}{I}$$

I= عرض از مبدا نمودار BET

A= شیب نمودار BET

Vm بدست آمده از رابطه بالا را روش چند نقطه‌ای (Multi Point BET) می‌نامند.

می‌توان طبق معادله زیر به شیوه‌ای ساده‌تر که روش تک نقطه‌ای (Single Point BET)نامیده می‌شود Vmرا بدست آورد اما دقت کمی کاهش می‌یابد.

$$V_m=V_a(1-p/p^o)\quad i.e.\ V_m=1/slope$$

اگر فشار نسبی ۰/۳ باشد، نتیجه بدست آمده از روش تک نقطه‌ای و روش چند نقطه ای تطابق خوبی خواهند داشت.

سطح ویژه ماده(SBET) توسط معادله زیر تعریف می‌شود.

$$S=\frac{V_mNa}{m\times22400}$$

N=عدد آووگادرو $٦.٠٢٢\times١٠^{٢٣}\ mol^{-١}$

a=سطح مقطع موثر یک مولکول جذب شده بر حسب میلی‌متر مربع

m=جرم نمونه تست شدهبر حسب گرم

۲۲٤۰۰= حجم اشغال شده توسط ۱ مول گاز جذب شده در حالت استاندارد بر حسب میلی لیتر

http://edu.nano.ir

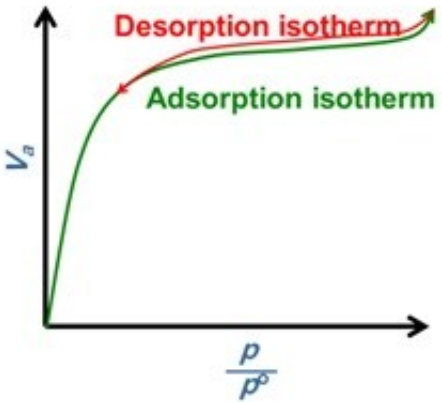
جدول۱ -گازهای مختلف در فرایند جذب .

Gas	Temperature	Cross sectional area (nm^2)
N_2	➢-195.8 °C (liquid nitrogen) ➢-183 °C (liquid argon).	0.162
Ar	➢-183 °C (liquid argon). ➢-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.142
CO_2	➢-78 °C, -25 °C, 0 °C	0.195
CO	➢-183 °C (liquid argon)	0.163
Kr	➢-195.8 °C (liquid nitrogen)	0.205
O_2	➢-183 °C (liquid argon)	0.141
C_4H_{10}	➢0 °C, 25 °C	0.469

مقدارa برای گازهای مختلف در جدول زیر آمده است:

۷-۱ ایزوترم جذب

جذب معمولا از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌گردد که معادل میزان ماده جذب شونده بر روی سطح جاذب است که تابعی از میزان فشار (در مورد گازها) و یا غلظت (در مورد مایعات) ماده جذب شونده در شرایط دمای ثابت می‌باشد. بلعکس ایزوترم واجذب بوسیله اندازه‌گیری مقدار گاز واجذب شده حاصل می‌شود. در شکل زیر به صورت شماتیک یک نمودار ایزوترم نشان داده شده است

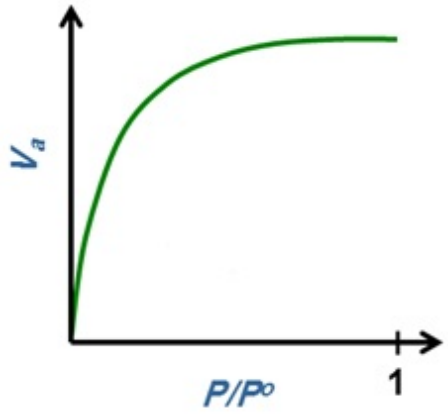


شکل ٦- ایزوترم جذب و واجذب

ایزوترم‌های جذب را می‌توان به شش گروه طبقه‌بندی کرد. در همه انواع ایزوترم‌های جذب، با افزایش فشار جزئی بخار ماده جذب شونده، مقدار ماده‌ای که جذب می شود افزایش می یابد تا زمانی که یک تک لایه روی سطح بوجود آید. افزایش فشار پس از این نقطه باعث بوجود آمدن بیش از یک لایه روی سطح می‌شود.

۷-۲- ایزوترم جذب نوع I

این نوع ایزوترم که اغلب با نام لانگمیر خوانده می‌شود به ندرت در مواد غیر متخلخل دیده می‌شود و برای ترکیباتی که دارای حفره‌های بسیار ریزی هستند(< 2 nm)، مناسب است.

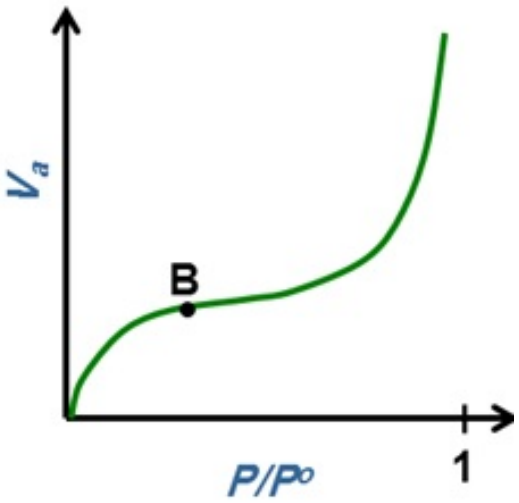


شکل ۷- ایزوترم ایزوترم جذب نوعI

۷-۳- ایزوترم جذب نوع II

این نوع ایزوترم برای ترکیبات غیر متخلخل قابل استفاده است. در نقطه‌ای که با حرف B مشخص شده است، تشکیل تک لایه روی سطح، کامل می‌شود.

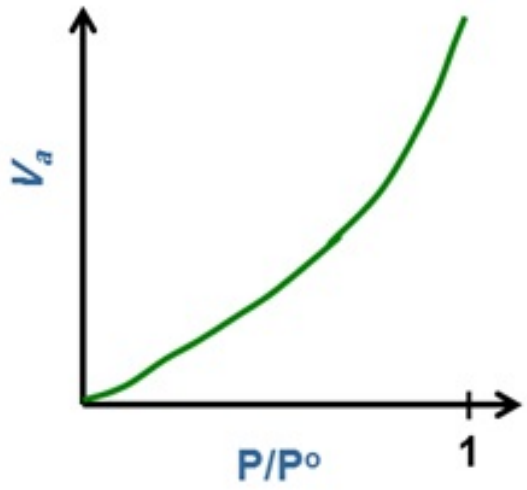
http://edu.nano.ir



شکل ۸- ایزوترم جذب نوع II

۷-٤- ایزوترم جذب نوعIII

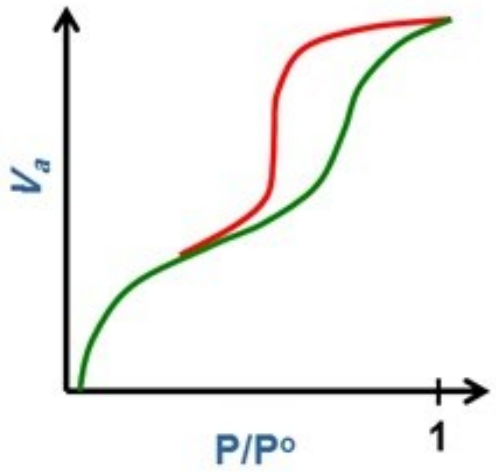
نوع نمایش داده شده در شکل زیر همواره یک خمیدگی رو به بیرون دارد و نقطه ای نظیرB در آن دیده نمی‌شود. این نوع ایزوترم بسیار کم مشاهده می شود و متعلق به سامانه‌هایی است که متخلخل نبوده ونیروی جذب در آن‌ها خیلی ضعیف است .هنگامی که سطح جذب با ماده جذب شونده مرطوب نمی‌شود این نوع ایزوترم را می‌توان مشاهده کرد.



شکل ۹- ایزوترم جذب نوعIII

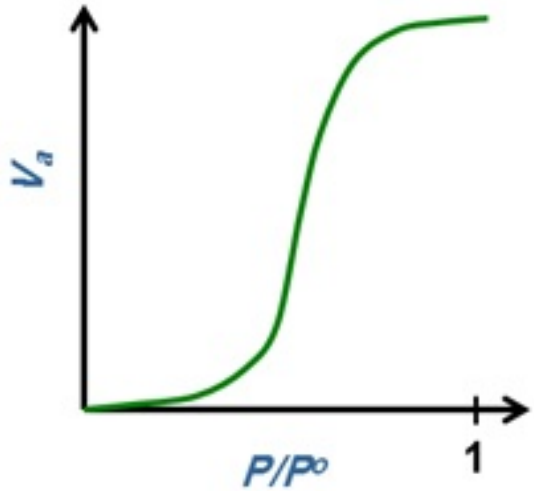
۷-۵- ایزوترم جذب نوع VI

این نوع ایزوترم برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P_0، شبیه ایزوترم نوع II است ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است که در این حالت میزان جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده روی سطح متراکم می‌شود. این نوع ایزوترم اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود و منحنی مربوط برای تعیین توزیع اندازه‌ی منافذ استفاده می‌گردد.



شکل ۱۰- ایزوترم جذب نوع VI.

این نوع ایزوترم بسیار شبیه نوعIII است، با این تفاوت که در مواد متخلخل حاوی مزوحفره دیده می‌شود و جهش منحنی در مقادیرP/P_0 بسیار بالاتر روی می‌دهد. این حالت به ندرت مشاهده می‌شود.

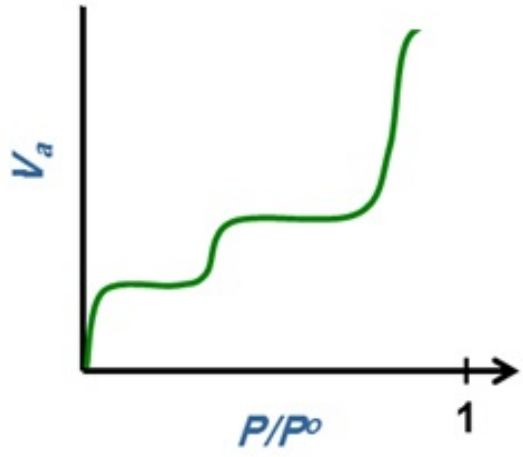


شکل ۱۱- ایزوترم جذب نوع V

۷-۷- ایزوترم جذب نوعVI

این نوع ایزوترم پله‌ای است که در مواد غیرمتخلخل با سطح کاملاً یکنواخت دیده می‌شود و شکل منحنی نشان دهنده جذب چند لایه روی سطح است

http://edu.nano.ir



شکل ۱۲– ایزوترم جذب نوع VI

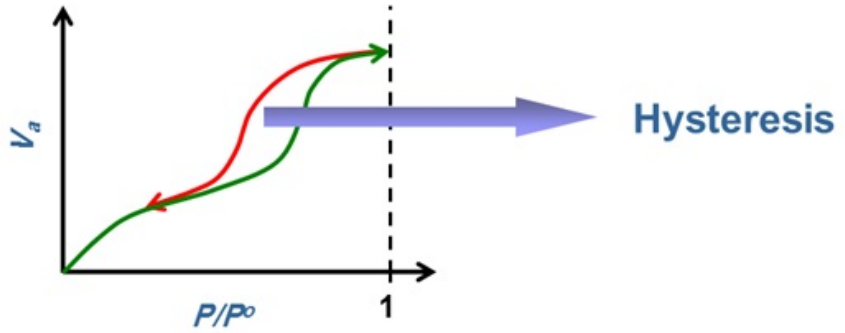
ایزوترم‌های نوع I ، IIو IIIمعمولاً برگشت‌پذیر می‌باشند اما نوع I می‌تواند یک هیسترسیس داشته باشد. در نوع VIو V نیز هیسترسیس دیده می‌شود.

هیسترسیس نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها بدست آورد. در شکل زیر ۵ نوع هیسترسیس با توجه به شکل حفره نشان داده شده است

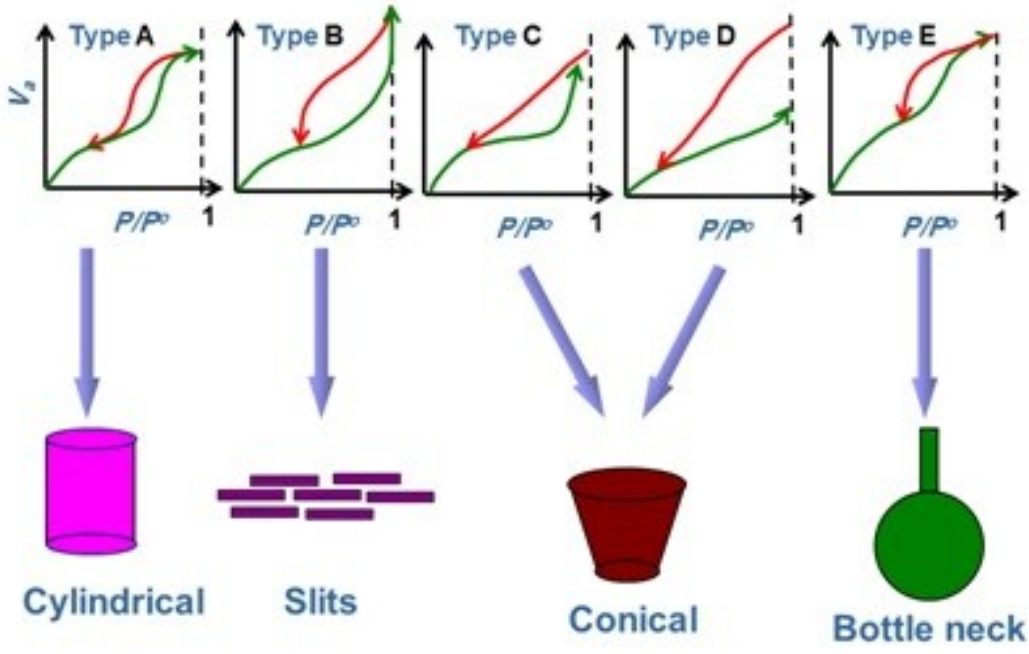
۹- ماده‌سازی نمونه

نمونه‌ها جهت آنالیز معمولاً به صورت پودر با ابعاد نانومتری بوده و این روش قادر به اندازه‌گیری ابعاد حفره ۰.۵ تا ۲۰۰ نانومتر و سطوح ویژه حداقل ۱ مترمربع برگرم می‌باشد. مقدار ماده مورد نیاز به اندازه‌ای است که سطح کل آن بیش از ۱ متر مربع شود. به طور معمول ۰.۱ گرم از ماده جهت آنالیز استفاده شده و برای نمونه‌های با سطح کم در حدود ۰.۲ گرم از ماده مورد نیاز است .

آماده‌سازی نمونه‌ها شامل خشک‌کردن وگاز زدایی بوده که

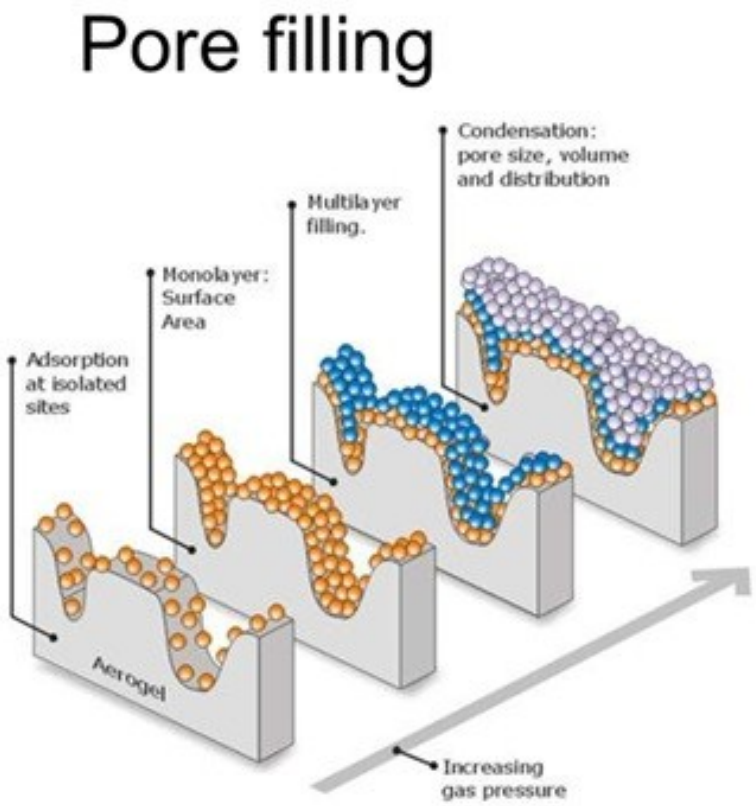


شکل۱۳– هیسترسیس جذب و واجذب .



شکل ١٤– انواع هیسترسییس با توجه به هندسه حفره .

http://edu.nano.ir



شکل ۱۵– شماتیکی از فرایند جذب با افزایش فشار گاز

برای این منظور می‌بایست نمونه‌ها در دمای ۱۸۰ تا ۱۹۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه در خلا حرارت داده شوند تا بخارآب،دی‌اکسیدکربن و یا سایر مولکول‌هایی که ممکن است حجم حفره‌های ماده را اشغال کرده باشند، حذف گردند. سپس نمونه‌ها تا دمای مایع شدن گاز نیتروژن خنک می‌شوند. البته میزان دما و زمان لازم جهت آماده‌سازی به نوع و مشخصات نمونه بستگی دارد .در مرحله‌ی بعد، نمونه در معرض مقدار مشخصی از گاز نیتروژن قرار می‌گیرد و فرصت برقراری تعادل ایجاد می‌شود. با توجه به فشار گاز به هنگام تعادل و با استفاده از رابطه گازها، مقدار گاز جذب شده محاسبه می‌شود. این فرایند چندین بار تکرار می‌شود تا مجموعه‌ای از داده های مربوط به حجم گاز جذب شده در فشارهای تعادلی مختلف بدست آید. سطح مقطع مولکول گاز جذب شده (A_m)را می‌توان از چگالی مایع آن گاز حدس تخمین زد. با شروع آزمایش، در مرحله اول ابتدا گاز بر روی ماده جامد به صورت تک لایه می‌نشیند که در این مرحله ماده به ٪۳۰ حالت اشباع می‌رسد. در مرحله دوم گازها به صورت چند لایه بر روی هم رسوب می‌کنند. همچنین بعضی از تخلخل‌ها در این مرحله شروع به پر شدن می‌کنند که در این حالت ٪۷۰ حجم ماده پر شده است. در مرحله آخر گاز به طور کامل سطح ماده را پوشانده و همچنین تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. در اینجا ٪۱۰۰ ماده به حالت اشباع رسیده و پر می‌شود.

در مرحله آماده‌سازی نمونه، برای محاسبه سطح ویژه جسم لازم است وزن نمونه اندازه‌گیری شود. به این منظور مراحل زیر انجام می‌گیرد.

یکی از لوله‌های آزمایش را همراه با قفسه و چوب پنبه آن وزن کرده و وزن آن یادداشت می شود.(W_T)

-مقداری پودر به لوله آزمایش اضافه می‌شود و لوله آزمایش حاوی پودر وزن می‌شود.(W_B)

-لوله آزمایش بعد از گاز زدایی و خنک شدن دوباره وزن می‌شود.(W_C)

وزن پودر وارد شده به سیستم از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$W_P=W_C-W_T$$

http://edu.nano.ir

شکل ١٦ -دستگاه آنالیز تخلخل

١٠- روش انجام آنالیز

ابتدا سه لوله‌ی آزمایش به مدت ١ ساعت تحت گاز نیتروژن قرار داده می‌شوند تا خشک گردند. سپس لوله های آزمایش از آون خارج شده و به مدت ٥ دقیقه در هوای آزاد قرار داده می گیرند. یکی از لوله ها برای آنالیز و دو لوله ی دیگر برای کالیبره کردن فشار P_0 به کار برده می‌شوند. لوله آزمایش حاوی نمونه در محفظه گاز زدایی قرار داده می‌شود. سپس با گذشت ٥ دقیقه و خنک شدن نمونه، از محفظه خارج می شود. دو لوله آزمایش دیگر با قرارگیری در دستگاه تحت گاز P_0 قرار می گیرند. محفظه‌ای که عایق شده‌است، از گاز نیتروژن پر می‌شودو لوله آزمایش حاوی نمونه و لوله ی دیگر در آن قرار داده می شود. سطح نیتروژن باید به طور مرتب چک شود و در صورت نیاز نیتروژن مایع اضافه گردد. قبل از شروع آزمایش لازم است نوع ماده، فشار اشباع (738.52 mmHg) ونرخ خلا به دستگاه داده‌شود. بعد از اتمام تست، پودر داخل لوله آزمایش خارج می‌شود. سپس لوله با آب و حمام آلتراسونیک شستشو داده شده و در آون با دمای ٦٠ درجه سانتیگراد شک می گردد. در شکل زیر دستگاه نشان داده شده است.

در روش BET می‌توان از هر نوع گاز خنثی که قابلیت متراکم شدن دارد، استفاده نمود ولی برای انجام یک اندازه‌گیری قابل اطمینان، باید از گازهایی استفاده کرد که اندازه‌ی مولکول های آن کوچک و کروی شکل باشد و در دمای آزمایش به راحتی کنترل شود.

گازهای کریپتون، آرگون و نیتروژن انتخاب های مناسبی برای این منظور هستند. گاز نیتروژن متداول‌ترین گاز مورد استفاده است زیرا دسترسی به آن معمولاً راحت است در صورتی که آرگون و کریپتون گران قیمت هستند، همچنین میزان خلوص نیتروژن بیشتر از آرگون و کریپتون است.در مواردی که ماده حفرات ریزتری دارد از گاز آرگون استفاده می‌شود زیرا نفوذ آن بهتر است و دقت اندازه گیری میکروحفره‌ها افزایش می‌یابد. اگر ماده مورد آزمایش کربن فعال باشد از گاز دی اکسید کربن استفاده می‌شود. آنالیز توسط گاز دی اکسید کربن زمان کم‌تری می‌برد و محدود به میکرو حفره است.

١١- محدودیت‌های روش BET

روش BET یک روش تخمینی است و از این جهت که در

http://edu.nano.ir

آن فرض می‌شود جذب در لایه n ام، هنگامی روی می‌دهد که لایه n-1 کاملاً پر شده باشد، مورد انتقاد جدی است .از این رو برای رفع این ایراد، لازم است ثابت C با توجه به برخی از پارامترهای تجربی، تصحیح شود. البته انجام این اصلاحات، میزان مساحت سطح محاسبه شده را چندان دچار تغییر نمی‌کند، زیرا هنگامی که نسبت p/p_0 در محدوده ۰.۰۵ و ۰.۳ قرار دارد، در بیشتر موارد، جذب چند لایه‌ای اتفاق نمی‌افتد. هنگامی که فشار نسبی p/p_0 بین ۰.۰۵ و ۰.۳ است، داده‌های جذب، تطابق خوبی با معادله BET نشان می‌دهند و در این هنگام معمولاً می توان اندازه‌گیری مساحت سطح را با دقت انجام داد. ولی هنگامی که مقدار p/p_0 بالاتر از حد فوق باشد، پیچیدگی‌هایی ناشی از انجام جذب در بیش از یک لایه و یا انجام تراکم مشاهده می‌شود. هنگامی که نسبت p/p_0 کمتر از حد فوق باشد، در بیشتر موارد، مقدار جذب آنقدر کم می‌شود که نمی توان اندازه‌گیری را با دقت انجام داد[٦].

در مواد متخلخل فقط حفره‌های راه به در اجازه عبور گاز را می‌دهند. اما روش BET سطح حفره های راه به در و حفره‌های بسته را اندازه‌گیری می‌کند. اگر نمونه حاوی مقادیر قابل توجهی حفره بسته باشد، روش BET مقدار سطح بیشتری اندازه‌گیری می‌کند که عملاً از مقداری از آن گاز عبور نمی‌کند. پس خطای اندازه‌گیری در این روش بالا است[۱۵].همچنین این روش یک روش زمان بر است و به اندازه کافی برای اندازه‌گیری سطوح کم دقیق نیست و این تکنیک برای نمونه‌های پودری با سایز ذره میکرومتری مناسب نمی‌باشد

بحث و نتیجه گیری

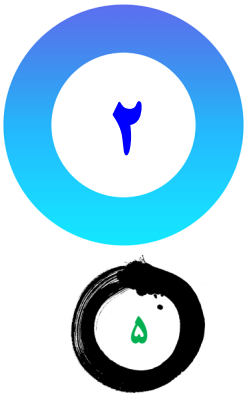
از بین روش های مورد استفاده در تعیین میزان تخلخل و سطح، روش های مبتنی بر جذب بویژه روش BET قابلیت اندازه گیری تخلخل های باز در اندازه ٤/۰ تا ۵۰ نانومتر را داشته و همچنین سهولت اندازه گیری و قیمت پایین آن از مزایای آن محسوب می گردد. همچنین این روش این امکان را می دهد که از روی نوع ایزوترم جذب حاصل، به نوع، میزان و شکل تخلخل موجود در ماده پی برد. از محدودیت های این روش می توان به زمان بر بودن، دقت پایین این روش برای سطوح کم و نیاز به نمونه های پودری اشاره نمود.

فهرست

منابع

1. Sing, K. S. W. et al. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System", Pure & Appl. Chem. 57, 603-619(1985).
2.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
3.F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, "Adsorption by Powder and Porous Solids", Academic press, 1-25, (1999).
4.Langmuir,TheAdsorptionofGaseson PlaneSurfacesof Glass, MicaAndPlatium, Journal of the American Chemical Society, Vol. 40 p 1361-1403(1918).
5.International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division: Commission on Colloid and Surface Chemistry, Manual ofSymbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminolgy and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis, Pure and Applied Chemistry, Vol. 46 ,pp. 71—90(1976).
6.Seminar and Practical Training Short Course, "BET Surface Area Analyzer", Rice University, Houston TX,October 18-19, (2006). 11-S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309(1938).
7.http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/
8.S. Lowell & J. E. Shields, "Powder Surface Area and Porosity", 3rd Ed. Chapman & Hall, New York, (1991).
۹. فاطمه اهری هاشمی، سعید فتوره چیان، بررسی و مطالعه غیر مستقیم تعیین درصد تخلخل با استفاده از انواع چگالی‌ها در ساختار گرافیت، مجله علوم و فنون مهندسی، شماره ۳۸، صفحات ٤۲–٤۸، (۱۳۸۵).
۱۰.صدیقه صادق حسنی، مجتبی نسب اندازه‌گیری سطح فعال و حجم منافذ در نانو مواد، ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، اردیبهشت ۹۰، شماره ۲، پیاپی ۱۶۳.
۱۱.مهدی مشرف جوادی، محمد هادی مقیم. مقدمه ای بر SEM و بر هم کنش پرتوی الکترونی با نمونه

http://edu.nano.ir



قسمت پنجم: اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی برای اندازه گیری توزیع و دینامیک ذرات معلق در یک مایع PCS

در این مقاله به معرفی روش اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی پرداخته شده است. در ابتدا تاریخچه ای از این روش و نحوه ی کاربرد آن بیان شده است در ادامه تئوری این روش به تفصیل بحث و بررسی شده است بیشترین کاربرد این روش در اندازه گیری دینامیک ذرات معلق در یک مایع می باشد که برای نمونه، روش تجربی انجام این آزمایش بیان شده است. در انتها به بیان روشهای جدید با استفاده از این تئوری پرداخته شده است. در این مقاله معایب و مزایای این روش برای نتیجه گیری از جایگاه اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی در بین روشهای اندازه گیری بیان شده است.

۱- مقدمه

روش اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی PCS (Photon Correlation Spectroscopy) به معنای امروزی در اواسط قرن بیستم با بسط و گسترش مفاهیم کوانتومی نور شروع شد ولی کاربردهای آن در بررسی دینامیک ذرات معلق مانند روش DLS (Dynamic Light Spectroscopy) به قرن نوزدهم برمی گردد تئوری DLS برپایه تئوری پراکندگی ریلی می باشد. ریلی در سال ۱۸۷۱ پراکندگی نور را از یک تک ذره که ابعاد آن در مقایسه با طول موج نور فرودی کوچکتر بود، بررسی کرد. البته به پراکندگی نور از ذرات دارای ابعاد بزرگتر از طول موج نور فرودی، پراکندگی می (Mie Scattering) گفته می شود که برای ذرات کروی با هر شعاعی، کاملا حل شده است. با این حال شروع استفاده از این روش به اوایل ۱۹۰۸ برمی گردد که در آن زمان، نوسانات زمانی مربوط به میانگین شدت نور پراکنده شده با توجه به حرکت ذرات و ضریب پخش آنها فرمولبندی شد. البته انیشتین قبل از آن رابطه بین حرکت و ضریب پخش را پیدا کرده بود و تنها وارد کردن آن در این فرمولبندی کافی بود تا این روش از لحاظ تئوری تکمیل شود. با این وجود این روش بصورت عملی با اختراع لیزر شروع شد. در دهه ۱۹۶۰ پکروا (Pecora) با بررسی پراکندگی متغیر با زمان نور نشان داد که با آنالیز توزیع فرکانسی مربوط به نوسانات شدت نور پراکنده شده از سوسپانسیون ماکرومولکول ها، می توان اطلاعات مربوط به ضرایب پخش حرکتهای چرخشی و لرزشی ماکرومولکول ها را بدست آورد. در ابتدا روش DLS برای اندازه گیری ضریب پخش ماکرومولکول ها استفاده می شد که از این طریق ابعاد هیدرودینامیکی ذرات را محاسبه میکردند در نیمه دوم دهه ۱۹۷۰ تلاش عمده بر روی بهبود وسایل اندازه گیری مانند کورلیتور که در واقع دستگاه آنالیز سیگنال دیجیتال می باشد و الگوریتم های لازم برای آنالیز توزیع زمان واهلش انجام شد تا مدت زمان اندازه گیری در یک آزمایش کاهش داده شود. همچنین برترو و همکارانش در سال ۱۹۸٤ رابطه ای برای بهترین تفکیک ممکن را بدست آوردند. با ورود کورلیتورهای با کیفیت بالا و افزایش سرعت رایانه ها برای آنالیز داده ها رشد فزاینده ای در کاربرد این روش دیده می شود.

۲- تئوری

اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی برپایه ارتباط موجود بین طیف فرکانسی اندازه گیری شده توسط آشکارساز در خروجی و طیف شدت نور فرودی است. نور فرودی بر آشکارساز می تواند ناشی از نور لیزر و یا نور پراکنده شده

* امیر خبازی اسکوئی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شهید بهشتی پژوهشکده پلاسما و لیزر
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

توسط ذرات متحرک مانند ذرات گرد و غبار و یا میکروب ها باشد (هوموداین اسپکتروسکوپی). در برخی موارد تداخل بین نور لیزر فرودی و نور پراکنده شده بر روی آشکار ساز ایجاد می شود و طیف تداخل همدوس، آشکارسازی می شود (هیترودایین اسپکتروسکوپی). از نگاه دیگر اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی را می توان به این صورت بیان کرد که روشی است برای اندازه گیری نوسانات شدت در حالتی که تعداد فوتون های شمارش شده با آشکارساز در بازه های زمانی مشخصی بیان شود.

تابع خود همبستگی زمانی برای شدت اندازه گیری شده به وسیله کورلیتور محاسبه می شد. به دلیل پیشرفت در افزایش سرعت مدارهای الکترونیکی در سالهای اخیر مدت زمان لازم برای انجام اندازه گیری تا حد باور نکردنی کاهش یافته است[۷]

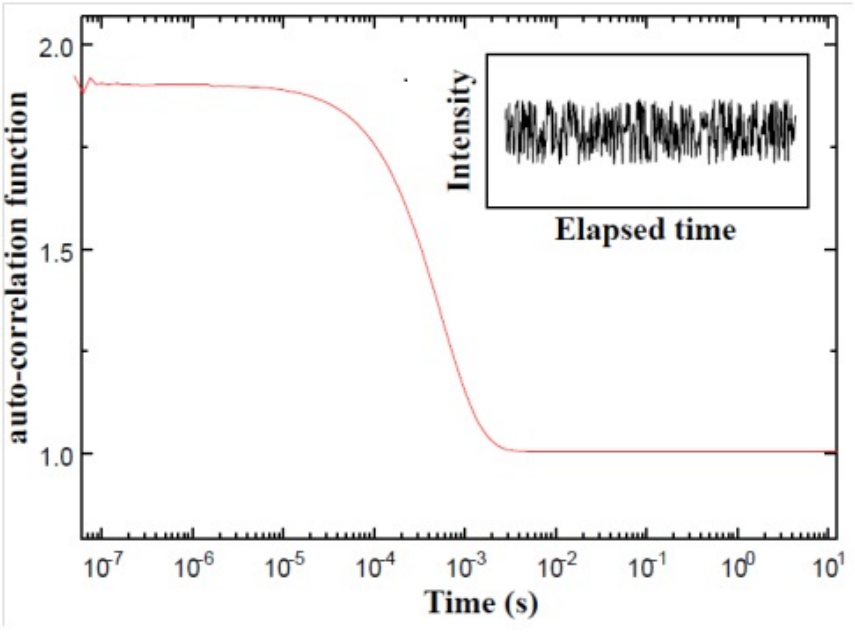
در روش PCS نور لیزر با شدت، قطبش و طول موج مشخص بر روی نمونه کانونی می شود. سپس مولکولهای تحت تابش در یک میدان الکتریکی متناوب قرار داده می شوند. در این حالت نور پراکنده به غیر از جهت قطبش نور فرودی در همه جهات پراکنده می شود. بیشتر نور پراکنده شده دارای همان قطبش نور اولیه می باشد، البته به دلیل راستای مولکولها، نورهای غیرقطبشی نیز در زمینه نور پراکنده وجود خواهند داشت.

یک مایع کاملا همگن، نور را فقط در راستای مستقیم ولی مایع ناهمگن، نور را در راستاهای مختلف پراکنده می کند. در مایع، حرکت گرمایی مولکولها و اتمها باعث نوسانات چگالی می شود که منجر به تغییر در نوسانات ضریب شکست و شدت نور پراکنده، می گردد. در واقع دلیل اصلی در پراکندگی نور در یک مایع دارای چند نوع مولکول، نوسانات در چگالی این مایع می باشد.

نور پراکنده از یک حجم کوچک پراکنده کننده بصورت یک سیگنال (شبیه به اختلال(noise)) حول یک مقدار مشخصی نوسان می کند که این حجم پراکنده کننده براساس بخشی از نور آشکارشده و شعاع حجم، مشخص می شود. این اختلال در سیگنال آشکار شده در واقع نشانگر دینامیک حرکت مولکولهای موجود در مایع و نحوه همبستگی آنها با یکدیگر است. برای استخراج این اطلاعات بایستی تابع همبستگی شدت آشکارشده را محاسبه کرد:

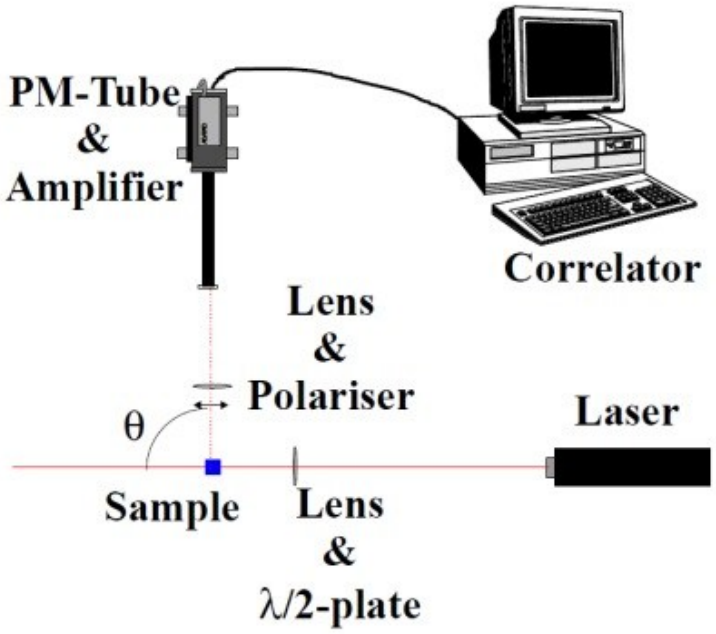
$$\langle I(t)I(t+\tau)\rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} I(t_i)I(t_i+\tau) \quad (۱)$$

که سمت چپ تساوی نشانگر میانگین زمانی و τ زمان تاخیر و N تعداد اندازه گیری ها می باشد. برای زمانهای تاخیر طولانی، شدت ها دیگر همبسته نیستند به بیان



شکل ۱– نمودار تابع خودهمبستگی برحسب زمان

http://edu.nano.ir



شکل ۲- چیدمان اپتیکی اندازه گیری تابع خودهمبستگی

ریاضی در داخل براکت میانگین زمانی هیچ ترم تداخلی وجود ندارد که بتواند در میانگین گیری زمانی از داخل براکت بیرون آید در نتیجه:

$$\lim_{\tau\to\infty}\langle I(t)I(t+\tau)\rangle = \langle I(t)\rangle^2 \quad (۲)$$

که سمت راست تساوی نشانگر میانگین مربع شدت می باشد. پس $\langle I(t)I(t+\tau)\rangle$ از $\langle I^2(t)\rangle$ به $\langle I(t)\rangle^2$ تبدیل می شود. به دلیل اینکه تابع همبستگی به زمان اولیه بستگی ندارد می توان آنرا بصورت $\langle I(t)I(t+\tau)\rangle = \langle I(0)I(t)\rangle$ نوشت.

تابع نرمالایز شده شدت خودهمبستگی بصورت زیر تعریف می شود:

$$\langle I(t)I(t+\tau)\rangle = \langle I(0)I(t)\rangle \quad (۳)$$

یک مثال از تابع خود همبستگی شدت در شکل ۱ نشان داده شده است.

کمیتی که بطور مستقیم به دینامیک پراکنده کننده ربط دارد تابع همبستگی میدان الکتریکی $g_1(t)$ است:

$$g_1(t) = \frac{\langle E^*(0)E(t)\rangle}{\langle E^2\rangle} \quad (٤)$$

تابع همبستگی میدان با تابع خود همبستگی در یک آزمایش همودایین و با آمار گاوسی پراکنده کننده می توان بصورت زیر بیان کرد:

$$g_2(t) = 1 + \sigma|g_1(t)|^2 \quad (٥)$$

که در آن σ یک فاکتور همدوسی وسیله است که بوسیله تعداد مساحتهای همدوسی در سطح آشکارساز مشخص می شود. مساحت همدوسی بصورت زیر تعریف می شود:

$$A_{coherence} = \frac{\lambda^2 R^2}{\pi a^2} \quad (٦)$$

که R فاصله بین آشکارساز و حجم پراکنده کننده با شعاع a است و λ طول موج نور فرودی می باشد. چیدمان اپتیکی برای PCS بایستی طوری باشد که σ تقریبا برابر یک شود.

۳- تجربی

در شکل ۲ یک چیدمان اپتیکی شماتیک از نحوه انجام آزمایش نشان داده شده است. لیزر هلیوم-نئون با طول موج ۶۳۲.۸ nm با توان خروجی ۶۰mW به عنوان منبع نور و تیغه ربع موج نیز برای تغییر قطبش به حالت عمودی

http://edu.nano.ir

استفاده شده است. سپس نور با استفاده از یک عدسی بر روی نمونه کانونی شده است دمای نمونه با استفاده از یک منبع گرمایی-سرمایی قابل کنترل می باشد. زاویه پراکندگی را می توان تغییر داد تا وابستگی بردار موج را بررسی کرد. نور پراکنده بوسیله یک عدسی جمع آوری می شود و سپس به کمک یک قطبشگر، هندسه پراکندگی را مشخص می کنند. سپس نور پراکنده شده از یک لوله با طول ۵۰ cm با قطر ۱mm عبور داده میشود، این کار منجر به آشکارسازی یک مساحت همدوسی در فوتوکاتد (در فوتوکاتد انرژی فوتونها به الکترونها منتقل می شود و جریان در مدار ایجاد می شود) می گردد.

در فوتوکاتد، تابع همبستگی جریان فوتوالکتریک در دو حالت قابل تشخیص است:

فرایند آماری نشر الکترون از کاتد منجر به نوسانات آماری جریان الکتریکی می شود حتی در حالتی که موج نور فرودی شامل شار فوتونی منظم و بدون اختلال باشد.

نوسانات دامنه موج نور فرودی وابسته به مشخصات منبع نور و یا ذرات پراکنده کننده نور باشد.

پس از آشکارسازی نور پراکنده شده بوسیله PM-tube و با استفاده از یک تقویت کننده مجزاگر پالسی، سیگنال به یک پالس دیجیتال تبدیل می شود. خروجی قطار پالس های دیجیتال به کورلیتور انتقال داده شده که در این بخش تابع خودهمبستگی پالسهای ورودی (شدت آشکارسازی شده) نرمالیزه می شود .

٤- مقایسه با روشهای دیگر اندازه گیری ذرات

روشهای مختلف اندازه گیری برای یک ذره مشخص به دلیل فیزیک متفاوت آنها، نتایج متفاوتی نسبت به هم دارند. در روش DLS تنها می توان تعداد اندکی ذرات بزرگ را در بین تعداد زیادی ذره کوچک تشخیص داد. با این حال، این روش، یک روش مطلق است و نیازی به کالیبراسیون ندارد. در هر اندازه گیری بایستی چیدمان اپتیکی و کالیبراسیون ثابت باشد و داده های بدست آمده از اندازه گیری برای این آزمایش صدق می کند. روش DLS محدوده بزرگی از اندازه از ۱ نانومتر تا ۳ میکرومتر را پوشش می دهد در حالی که در روشهای دیگر محدوده اندازه گیری اینقدر وسیع نیست. اندازه گیری زمانی، دقیق می باشد و به پهنای توزیع ذرات معلق، اندازه مطلق و مشخصات فیزیکی آنها وابسته است. دستگاههای پراکندگی فرانهوفر (روشی دیگر برای اندازه گیری ذرات) قادر به تعیینِ اندازه ذرات از ۲۰ نانومتر تا چندین میلیمتر می باشند. این دستگاهها از دو بخش تشکیل شده اند که بخش اول بر پایه تئوری پراش (پراکندگی با زاویه کوچک (با پیمانه $d(d^2$اندازه قطر ذرات می باشد که با توان ۲ زاویه پراکندگی رابطه دارد) و بخش دیگر بر پایه پراکندگی می با پیمانه $d(d^6$ اندازه قطر ذرات می باشد که با توان ٦ زاویه پراکندگی رابطه دارد) می باشند که این دو بخوبی نشانگر دلیل اندازه گیری پراکندگی با این محدوده وسیع اندازه ذرات می باشند ولی بخاطر پیمانه های مختلف و تفکیک پایین امکان بدست آوردن توزیع جرمی صحیح ممکن نیست به همین دلیل روش DLS، نسبت به این روش پرکاربرد ارجحیت دارد.

٥- پیشرفتهای جدید

٥-١- گسترش کورلیتورهای جدید

در سالهای اخیر پیشرفت کورلیتورها تغییرات قابل توجهی در اندازه و همچنین قابلیت اندازه گیری با محدوده زمانی وسیعتری جهت شمارش نمونه ایجاد کرده اند که نتیجه رشد مدارهای مجتمع با سرعتهای بالا و روشهای جدید در محاسبه تابع خودهمبستگی شده است. همانطور که قبلا نیز اشاره شد کورلیتورها دستگاههای آنالیز سیگنال دیجیتال (DSP) می باشند. به پشتوانه پیشرفتهای فزاینده در صنعت نیمه هادیها مانند سرعت محاسبه، چگالی مدارهای مجتمع و توان مصرفی کمتر و حجم کوچکتر و چگالی گیتهای بیشتر، رشد قابل توجهی در ساخت DSP ها انجام و منجر به استفاده بیشتر از کورلیتورها در کاربردهای DLS شده است.

http://edu.nano.ir

۵-۲- لیزرهای حالت جامد

در روش DLS بیشتر از لیزر دیودها به دلیل پایداری شدت خوب آنها استفاده می شود البته در صورت نیاز به توانهای بالاتر برای مثال روش DPSS از لیزر آرگون و برای طول موجهای بلندتر از ۷۸۰ نانومتر از لیزرهای APD استفاده می شود.

۵-۳- روشهای کابردی جدید

به دلیل اینکه اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی کاربردهای فراوان و گسترده در زمینه های مختلف مانند زیست (اندازه گیری مولکولهای آلی)، شیمی(اندازه گیری ذرات معلق در حلالها)، مکانیک سیالات(توزیع سرعت گرادیانی ذرات در یک شاره) و غیره دارد ، به روشهای جدید با انعطاف پذیری لازم جهت استفاده در حوزه‌های مختلف نیاز است. در ادامه به برخی از این روشها اشاره می شود .مثلاً روش اسپکتروسکوپی پخش موجی(DWS) که در آن امکان انجام DLS در چگالی های بزرگتر میسر شده است. در روشی دیگر از فیبرهای تک مد استفاده می شود که این امکان را فراهم می آورد تا نور پراکنده شده فقط ناشی از یک اسپکل (محدوده‌های پرشدت و یکدست که بصورت جزیره در محدوده تابشی نور لیزر بر روی پرده دیده می شوند) باشد که از تابع همبستگی تقاطعی Cross Correlation Function سیگنالهای ناشی از دو آشکارساز، اندازه ذرات با دقت بالا محاسبه شود. یک روش دیگر در واقع یک دستگاه تجاری بنام FOQELS می باشد که از دو فیبر تک مد استفاده می کند که راستای محور آنها با زاویه مشخصی قرار می گیرند. تلاشهای فعلی در راستای تولید دستگاههای ثابت مانند اسپکترومترهای معمولی می باشد تا بتوان آنها را بصورت یک سیستم مجزا به بازار عرضه کرد

۶- نتیجه گیری

در این مقاله سعی بر این بود تا روش اسپکتروسکوپی همبستگی فوتونی با توجه به کاربرد آن معرفی و بحث شود که با توجه به مطالب ذکر شده این روش در اندازه گیری اندازه ذرات و حرکت دینامیکی آنها بسیار کارامد می باشد. با این حال، هر روشی دارای مزایا و معایبی می باشد در این نتیجه گیری برای مقایسه و نشان دادن جایگاه این روش مزایا و معایب آن بیان شده است؛

۶-۱ معایب

* این روش، هیستوگرام (نمودار گرافیکی از توزیع شدت در یک عکس دیجیتالی) تفکیکی بالایی از توزیع ذرات را ایجاد نمی کند.
* شکل ذرات بصورت کره فرض شده و قطر این کره را می توان بدست آورد ولی در حالت واقعی ذرات دارای شکل های متفاوتی می باشند
* در اندازه گیری، بیشتر مواقع توزیع ذرات بر حسب عکس میانگین یک محور برای مثال z بدست می آید و قابلیت اندازه گیری مستقیم اندازه ذرات را ندارد.
* آلودگی محیط مانند گرد و غبار، آنالیز داده ها را مشکل می کند.

۶-۲- مزایا

* اندازه گیری ها در بازه های زمانی کوتاه بین چند ثانیه تا چند دقیقه صورت می‌گیرد.
* روش اندازه گیری آن مطلق می باشد و نیازی به کالیبراسیون ندارد.
* حتی تعداد بسیار اندکی از ذرات در مایع، قابل اندازه گیری هستند.
* در هر سوسپانسیونی که شرایطی مانند غیرجذبی بودن، شفافیت و چسبندگی برقرار باشد، اندازه ذرات قابل اندازه گیری می باشد.
* اندازه ذرات را می توان از ۱ نانومتر تا چند میکرون اندازه گیری کرد.
* دستگاههای اندازه گیری با این روش بطور تجاری در بازار موجود می باشد.

فهرست

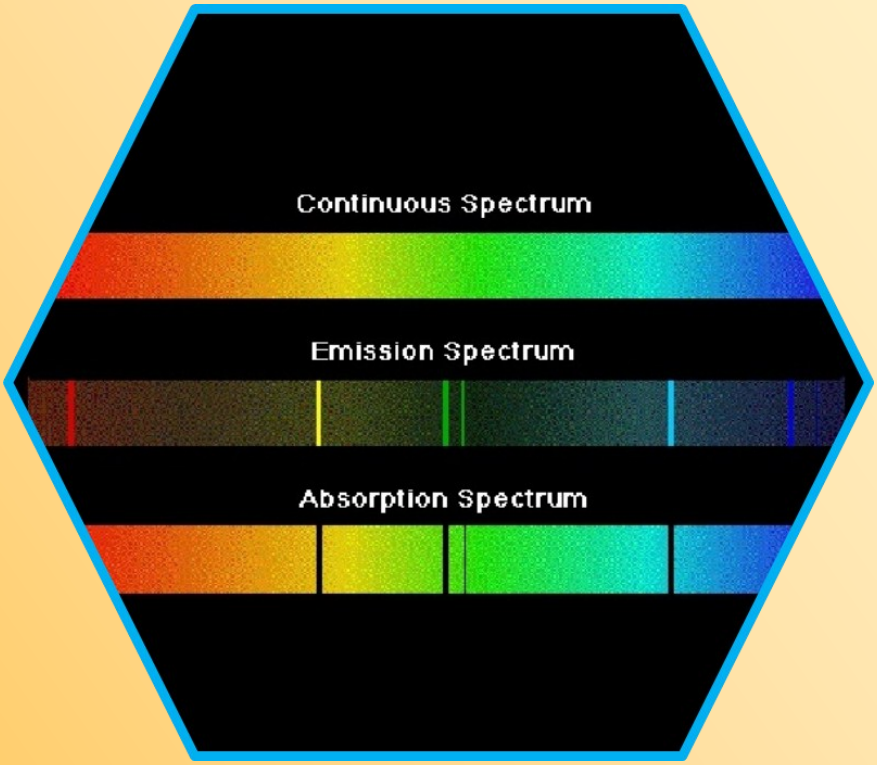
http://edu.nano.ir

منابع

1.Pecora, R. "Doppler Shifts in Light Scattering from Pure Liquids and Polymer Solutions" , J. Chem. Phys., Vol40 , pp.1604–1614, (1964).
2.Berne, B.J., Pecora, R. " Dynamic Light Scattering" , Wiley-Interscience, New York, (1976).
3.Cummins, H.Z., Pike, E.R. " Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy" , Plenum Press, New York, (1974).
4.Cummins, H.Z., Pike, E.R. "Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry" , Plenum Press, New York, (1977).
5.Tscharnuter, W. "Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing" , Encyclopedia of Analytical Chemistry ,R.A. Meyers (Ed.), pp. 5469–5485, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (2000).
6.Svanberg, C., Bergman, R. "Photon Correlation Spectroscopy" , Chalmers University of Technology, (2005).
7.Demtroder, "Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation" , 3rd edition , Springer, New York, (2002).
8.Gun'ko, M.V., Klyueva, A.V., Levchuk, Y.N., Lebodac, R. " Photon correlation spectroscopy investigations of proteins" , Advances in Colloid and Interface Science, Vol 105, pp. 201–328, (2003).
9.Williams, C.A. "Application of photon correlation spectroscopy to a macromolecular system" , Physics Department, The College of Wooster, Wooster, Ohio (1998).
10.Salerno, D., Brogioli, D., Croccolo, F., Ziano, R., Mantegazza, F. "Photon correlation spectroscopy with incoherent light" , OPTICS EXPRESS Vol. 19, No. 27 (2011).
11.Trott, W.M. "Investigation of Jet Fuel Thermal Stability Using Photon Correlation Spectroscopy and a Quartz Crystal Microbalance" Energetic and Multiphase Processes Department 1512, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185-0834.
12.http://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh_scattering

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

روش های طیف سنجی

۳ روش های طیف سنجی

۱ قسمت اول: طیف سنجی جذب اتمی AAS ۵۵۱

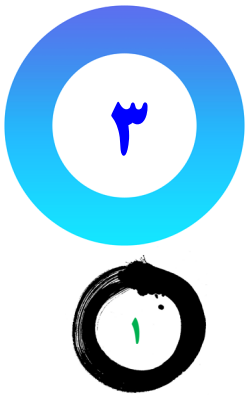
۲ قسمت دوم: آشنایی با دستگاه طیف سنجی جذب اتمی AAS ۵۵۷

۳ قسمت سوم: تجزیه با روش طیف سنجی جذب اتمی AAS ۵۶۳

۴ قسمت چهارم: طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و ترکیب آن با طیف سنج جرمی (ICP-MS) ۵۶۹

۵ قسمت پنجم: طیف نگاری الکترون های اوژه : AES ۵۷۵

۶ قسمت ششم: بیضی سنجی Ellipsometry ۵۸۳



قسمت اول: طیف سنجی جذب اتمیAAS

در این مقاله به بررسی طیف سنجی به روش جذب اتمی می پردازیم. در این روشِ طیف سنجی، با عبور پرتوی تک رنگ از نمونه مورد بررسی می توان غلظت نمونه را تعیین نمود. اساس این روش بر این اصل استوار است که میزان پرتوی جذب شده هنگام عبور از نمونه، متناسب با غلظت عنصر مورد نظر است. این روش توانایی آنالیز حدود ۷۵ عنصر فلزی و شبه فلزی را دارا است. ولی توانایی آنالیز مواد غیر فلزی را بصورت مناسب ندارد.

آشنایی با طیف سنجی جذب اتمی

طیف‌سنجی (یا طیف‌نمایی یا اسپکتروسکوپی) مطالعه ماده و خواص آن، با بررسی نور، صوت و ذرات گسیل شده، جذب شده یا پراکنده شده از ماده مورد نظر است. طیف‌سنجی به عنوان مطالعه برهمکنش بین نور و ماده نیز تعریف می‌شود. از لحاظ تاریخی طیف‌سنجی به شاخه‌ای از علم برمی‌گردد که برای مطالعات نظری در ساختار ماده و آنالیزهای کیفی و کمی از نور مرئی استفاده می‌شد. در حال حاضر طیف سنجی به عنوان یک تکنیک جدید نه فقط برای نور مرئی بلکه برای بسیاری از تابش ها با طول موجهای متفاوت به کار برده می‌شود. طیف سنجی جذب اتمی یکی از روشهای طیف سنجی است که به وسیله آن می توان با دقت بالایی غلظت عناصر فلزی موجود در یک نمونه را تعیین نمود.

۱- طیف های جذب اتمی

طیف جذبی یک عنصر در شکل گازی و اتمی آن یک سری خطوط باریک کاملا مشخص است که از جهش های الکترونی بیرونی ترین الکترونها بوجود می آیند. الکترونهای لایه ظرفیت اتم، تابش الکترومغناطیس در گستره فوق بنفش و مرئی را جذب یا نشر می کند. در اتمهای آزاد، بر خلاف مولکولها که دارای ترازهای انرژی ارتعاشی و چرخشی است، فقط جهش های الکترونی صورت می گیرد. به همین دلیل وقتی که انرژی توسط اتمها جذب یا نشر می‌شود، خطوط طیفی مجزا مشاهده می شود، که اساس روشهای طیف بینی اتمی است .مولکولها و یونهای چند اتمی دارای نوارهای جذبی پهن هستند، درحالی که اتمها دارای خطوط جذبی باریک (معمولاً با پهنای ۰.۰۰۱ الی ۰.۰۱ نانومتر) هستند؛ با این حال دو اثر زیر تمایل دارند که خطوط جذبی اتمها را ۰.۰۲ تا ۰.۰۵ انگستروم پهن کنند.

۱. تعریض داپلر

از حرکت سریع ذرات جذب کننده، نسبت به منبع ناشی می شود .برای اتمهایی که به طرف منبع حرکت می کنند طول موج تابش بطور موثری توسط اثر داپلر کم می شود؛ بنابراین، در واقع طول موج های قدری بلندتر جذب می شوند. عکس این مسئله، درباره اتمهایی که از منبع دور می شوند، نیز صادق است. (اثر داپلر بیان می کند که با توجه به اینکه ناظر به سمت چشمه حرکت می کند یا از آن دور می شود، فرکانسی (یا به عبارتی دیگر طول موجی) که از منبع ساطع می شود را بیشتر یا کمتر دریافت میکند.)

۲- تعریض فشاری:

برخوردهای بین اتمها سبب تغییرات کوچکی در ترازهای انرژی حالت عادی می شود و در نتیجه پیکها پهن می شوند.

پیکهای جذبی یا نشری باریک که هنگام طیف بینی جذب یا نشر اتمی مشاهده می‌شوند، طیف خطی نامیده می شوند .

* مهدیه هاشمی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه

۲– ۱– اصول پایه طیف سنجی جذب اتمی

۱. همه اتم ها می توانند نور جذب کنند

۲. طول موج نوری که جذب می شود برای هر عنصر متفاوت بوده و مختص همان عنصر است

۱. میزان نور جذب شده مستقیما به غلظت اتمهای جذب کننده نور یا به عبارتی به غلظت عنصر مورد نظر در نمونه محلول، بستگی دارد. در تجزیه جذب اتمی، ماده مورد اندازه گیری باید به حالت عنصری کاهش یابد، تبخیر شود و سر راه شعاع تابش منبع، قرارگیرد. در این فرایند نمونه ها باید بصورت محلول باشند. در اولین قدم آزمایش، محلولِ حاوی عنصر مورد نظر، بوسیله یک شعله که به عنوان مثال با هوا و استلین می سوزد در دمای ۲۰۰۰ درجه سلسیوس (درجه حرارتی پایین تر از طیف تابشی) بخار می‌شود. در اثر بخار شدن، قسمت اعظم عناصر موجود در محلول به حالت خنثی در می آید و پرتوی تابش شده از لامپهای کاتدی (لامپ مخصوص برای هر عنصر (توسط اتم های خنثی شده، جذب می شود. در این حالت شدت اشعه تابش اولیه کمتر می شود. تفاوت شدت دو پرتوی تابشی و خروجی معیار غلظت عناصر موجود در محلول است .

عیب اصلی این تکنیک، وجود نیاز به یک لامپ منبع جداگانه برای هر عنصر مورد تجزیه است. برای رفع این نقیصه کوشش هایی به عمل آمده است تا یک منبع پیوسته به همراه یک تکفام ساز (تکفام ساز، جلوی منبع نور قرار می گیرد و طول موج مورد نظر را عبور می‌دهد.) با قدرت جداکنندگی بسیار بالا به کارگرفته شود. اما این تکنیک به اندازه به کارگیری یک لامپ مخصوص برای هر عنصر رضایت بخش نیست.

۳– کاربردهای جذب اتمی

طیف سنجی جذب اتمی یک روش فوق العاده با کاربرد چندمنظوره در شیمی تجزیه است. غلظت عناصر کمیاب سمی موجود در آب آشامیدنی و چند عنصر معمول دیگر، مانند کلسیم، سدیم و همچنین مقادیر بسیار ناچیز غلظت فلزات دیگر توسط این روش، قابل اندازه گیری است. طیف سنج های جذب اتمی همچنین برای تعیین اینکه آیا سطح درمانی داروهایی نظیر لیتیم در خون، تامین شده است یا خیر و همچنین برای تعیین تراکم آهن در هوای محیط کار، مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله کاربردهای دیگر آن عبارتند از: سنجش سرب یا کادمیوم در یک قطره خون ، سنجش نقره در آب باران مصنوعی، جستجوی ناخالصی در آلیاژها و فعال کردن واکنش–گرها، آنالیز آب، آنالیز مستقیم هوا، آنالیز مستقیم سنگ معدن فلزات و فلزهای تصفیه شده، سنجش عناصر آلیاژی در فولاد همانند منگنز، منیزیم، کروم، مس، نیکل، مولیبدن، وانادیم، کبالت، تیتانیوم، قلع، آلومینیوم و سرب.

٤– مزایای دستگاه

دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی دارای مزایایی است که در زیر آورده شده است:

۱. حساسیت خوب آن برای عناصر مختلف

۲. ساده بودن دستگاه

۳. تعیین غلظت عناصر مختلف بوسیله یک محلول

٤. دقت، صحت، تکرارپذیری خوب و سرعت بالا

۵. مزاحمتها

مزاحمتهای رایج در طیف نورسنجی چهار نوع هستند که عبارتنداز: شیمیایی، یونش، طیفی و زمینه ای. مزاحمتهای شیمیایی از واکنشهای اتفاق افتاده ناشی می شوند. چون در شعله مقداری از عنصر مورد تجزیه، مصرف می شود، لذا تعداد آنها که باید تابش را جذب کنند کاهش و در نتیجه جذب کاهش می یابد.

از جمله مزاحمتهای شیمیایی، تشکیل اکسیدهای دیرگداز درون شعله با حضور اکسیژن است. مثل تبدیل آلومینیوم و آهن به اکسیدهای دیرگداز Al_2O_3 و Fe_2O_3 در حضور اکسیژن. یک راه برای کاهش مزاحمت شیمیایی استفاده از شعله های با دمای زیاد، مانند شعله نیتروز اکسید و استیلن به جای شعله هوا استیلن است.در این شعله علاوه بر دمای

http://edu.nano.ir

زیاد، با کاهش غلظت اکسیژن در حذف مزاحمت شیمیایی موثراست. راه دیگر برای حذف مزاحمت شیمیایی، افزایش یک ماده رهاساز (بافر طیف بینی) به نمونه مورد تجزیه است. عامل رهاساز ماده ای است که با یک یا چند عوامل مزاحم واکنش می دهد و ترکیبات غیر دیرگداز ایجاد می کند و از تشکیل اکسیدهای دیرگداز جلوگیری می کند.

برای مثال، جهت اندازه گیری کلسیم در حضور فسفات، نمک لانتانیم با فسفات ترکیب شده و از تشکیل ترکیب دیرگداز جلوگیری می کند.

مزاحمت یونش زمانی اتفاق می افتد که تعداد زیادی از اتمها درون شعله یونیده شوند و باعث کاهش اتمهای جذب کننده تابش شود. ازآنجا که یونها در طول موج مورد آزمایش برای عنصر مورد تجزیه، جذب ندارند، جذب کم می شود. معمولاً یونش توسط دمای خیلی زیاد شعله اتفاق می افتد و انرژی یونش توسط گرمای شعله تامین شود.

مزاحمت طیفی، زمانی اتفاق می افتد که دو عنصر یا یک عنصر و یا یک ترکیب چند اتمی درون سلول، در طول موج مورد نظر، جذب یا نشر داشته باشند. در صورتی که ترکیب مزاحم، تابش را جذب کند منجر به خطای مثبت و اگر تابش را نشرکند، سبب خطای منفی می شود.

مزاحمت زمینه ای، معمولاً توسط جذب گونه های چند اتمی یا پراکندگی تابش درون سلول ایجاد می شود و برای حذف آن از روش افزایش استاندارد نمی توان استفاده کرد.

برای حذف مزاحمت زمینه ای، ضروری است که مقدار جذب مربوط به زمینه تعیین و از جذب کل کم شود، تا جذب تصحیح شده مربوط به آنالیز بدست آید.

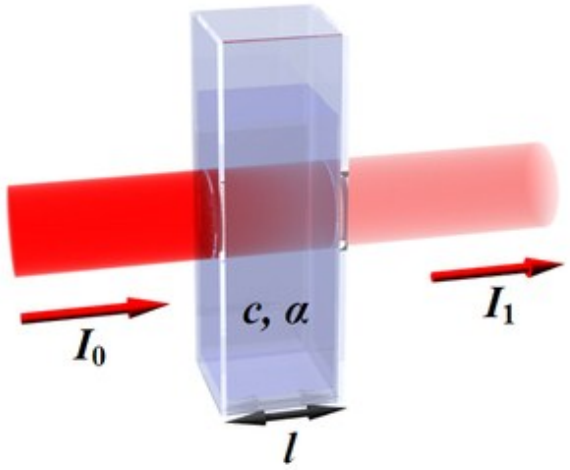
٦- قانون بیر لامبرت

برای به دست آوردن غلظت نمونه مورد بررسی در طیف سنجی، نیازمند رابطه ای میان میزان نور جذب شده توسط نمونه و غلظت نمونه هستیم که همان قانون بیر لامبرت است .وقتی یک دسته امواج نورانی تکرنگ ازمحیطی وارد محیط یکنواخت دیگر می شود، قسمتی از آن منعکس و قسمتی جذب محیط دوم و قسمتی هم ازمحیط دوم خارج می شود. رابطه بین شدت نور تابش و خارج شده از محیط، توسط لامبرت (Lambert) در سال ۱۷٦۰ به دست آمد. و بیر (Bear) در سال ۱۷٦۲ درستی آن را درباره محلول ها بررسی نمود و نتیجه گرفت که این قانون درباره محلول ها هم صادق است.

قانون بیر لامبرت یکی از قوانین اصلی در اپتیک است. این قانون تجربی ارتباط شدت نور جذب شده در اثر عبور از ماده همگن بدون پراکندگی را با خصوصیات ماده بیان می کند .این قانون بطورکلی به صورت زیر بیان می شود (رابطه ۱)

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha l c \qquad (۱)$$

که در آن I_0 شدت نور اولیه، I شدت نور عبوری و A مقدار جذب ماده، α ضریب خاموشی، l ضخامت سلول و c غلظت ماده است (شکل ۱.)



شکل ۱ - اثر جذب ماده در هنگام برخورد نور به آن I_0 .شدت نور اولیه، Iشدت نور عبوری و A مقدار جذب ماده، αضریب جذب ماده، lضخامت و c غلظت آن است.

چنانچه پرتو جذب شده هنگام عبور از نمونه با dI_z و پرتو فرودی با I_z نشان داده شود؛ رابطه زیر بین پرتو جذب شده و فرودی هنگام عبور از قطعه ای از نمونه به طول dz برقرار است (رابطه ۲)

http://edu.nano.ir

$$dI_z = -\sigma N I_z dz \qquad (۲)$$

چنانچه از رابطه (۲) در فاصله L=0 و L=L انتگرال بگیریم، خواهیم داشت (رابطه ۳)

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma l N} \qquad (۳)$$

که در آن T جزئی از نور تابیده شده است که ازمحیط جاذب خارج شده است، l ضخامت سلول، σ سطح مقطع جذب پرتو (رابطه٤) و N چگالی اتمهای نمونه می باشد.

اغلب اوقات میزان عبور را برحسب درصد عبور (T%) معرفی می نمایند.

$$(\alpha = \frac{\sigma N}{2.303}) \qquad (۴)$$

٦-١- حدود اعتبار قانون بیر

قانون بیر، منحصراً در شرایط ایده آل زیر اعتبار دارد:

۱. نور عبور کرده ازمحیط جاذب، به مقدار کافی تکرنگ باشد.

C.۲ یعنی مولاریته جسم حل شده، نمی تواند به طور دلخواه، هر مقداری درمحلول داشته باشد. قانون بیر–لامبرت غالباً در مورد محلولهای رقیق تر از ۰.۰۱ مولار، به خوبی صادق است.

۳. نباید تصور شود که انحلال و حضور اجسام بی رنگ در محلول، اگرچه واکنشی شیمیایی هم با جسم جاذب ندهد، برمیزان جذب بی تأثیر است، گاهی اتفاق می افتد که این تأثیر شدید می باشد.

٤. قانون بیر–لامبرت در مورد محلولهای کولوئیدی صادق نمی باشد، چون قسمتی ازامواج نورانی به علت برخورد و پخش، از بین می رود.

۵. قانون جذب، برای امواج IR و UV و همچنین امواج با انرژی خیلی بالا مانند اشعه X و اشعه گاما صادق است.

٦. محیطی که نور را جذب می کند، باید یکنواخت باشد.

۷. طرز تعیین غلظت یک ماده توسط طیف سنجی جذب اتمی

برای اینکه غلظت ماده مورد نظر توسط طیف سنجی جذب اتمی معین شود، باید مراحل زیر را انجام داد:

۱. تهیه محلول بلانک (یا محلولی که دارای تمامی گونه‌ها غیر از گونه مورد نظراست.)

۲. تهیه نمونه‌های استاندارد از گونه موردنظر با غلظت های مشخص

۳.قرائت جذب محلول های استاندارد

٤. رسم جذب برحسب غلظت های استاندارد و بدست آوردن نمودار کالیبراسیون

۵ . اندازه گیری جذب محلول مجهول و بدست آوردن غلظت مجهول از روی نمودار.

ابتدا بایستی محلول بلانک را در سلول قرار داد و شکاف منبع تابش را بست تا ۱۰۰٪ جذب یا صفر درصد عبور را تنظیم کرد. سپس شکاف منبع تابش، باز شده تا ۱۰۰٪ عبور یا صفر درصد جذب تنظیم شود. بعد از تنظیم صفر و ۱۰۰، جذب محلولهای استاندارد و همچنین محلول مجهول اندازه‌گیری می‌شود.

دو روش در تجزیه کمی رایج است که عبارتند از: روش نمودار کار (یا روش نمودار درجه بندی) و روش افزایش استاندارد. در روش نمودار کار، ابتدا محلولهای استانداردی با غلظت های مناسب و خطی از آنالیت، دقیقاً به همان روش که محلول نمونه تهیه شده است، تهیه می شود. سپس بعد از تنظیم جذب صفر توسط محلول بلانک، جذب محلولهای استاندارد به ترتیب از رقیق به غلیظ توسط دستگاه خوانده وثبت می شود. در پایان، جذب محلول مجهول نیز در همان شرایط ثبت می شود. سپس نمودار جذب برحسب غلظت، برای محلولهای استاندارد رسم می شود و جذب مربوط به محلول مجهول روی آن مشخص کرده و غلظت آن تعیین می شود. دراین حالت دقت نتایج بین دو الی پنج درصد و صحّت آنها در محدوده ۰.۱ الی ۲.۰ درصد است. روش دیگر که صحّت بیشتری دارد افزایش استاندارد متعدد است. در روش افزایش استاندارد متعدد، به

http://edu.nano.ir

حجم معینی از محلول مجهول (به غلظت x) حجمهای مختلفی از یک محلول استاندارد افزوده، سپس جذب این محلولها بر حسب غلظت رسم می شود و از طریق آن غلظت محلول مجهول بدست می آید. حساسیت در طیف سنجی جذبی عبارت است از مقدار ppm یک عنصر که بتواند مقدار جذبی برابر با ۰.۰۰٤٤ تولید کند. حد تشخیص یک عنصر برابر مقداری از آن عنصر است، که بتواند پاسخی معادل دو برابر انحراف استاندارد زمینه در آشکار ساز ایجادکند، یا به عبارت دیگر با کمترین مقدار حساسیت برابر است. مقدار حساسیت برای عناصر مختلف در روش جذب اتمی در حدود ۰.۰۰۰۳ الی ۲۰ ppm است.

نتیجه گیری

روش طیف سنجی جذب اتمی یک روش ساده و بادقت بالا برای اندازه گیری غلظت عناصر فلزی بر مبنای میزان جذب طیف عبوری از نمونه در شرایطی که عنصر مورد نظر به صورت اتمی درآمده، می باشد. به دلیل حساسیت بالای این روش می توان از آن برای اندازه گیری عناصر کمیاب سمی موجود در آب آشامیدنی، تعیین اینکه آیا سطح درمانی داروهایی نظیر لیتیم در خون تامین شده است یا خیر و همچنین برای تعیین تراکم آهن در هوای محیط کار، مورد استفاده قرار می‌گیرد.

فهرست

منابع

۱. مبانی طیف سنجی مولکولی، سی ان نبول ، ترجمه : دکتر رضا اسلامپور، دکتر مسعود حسن پور.
۲. اصول تجزیه دستگاهی ،جلد اول، اسکوگ ،هالر، نیمس.
3. L. Ebdon, «An Introduction to Atomic Adsorption Spectroscopy», Heyden, 1982.
4. Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, W. Demtröder, springer, 1996

۳
۲

قسمت دوم: آشنایی با دستگاه طیف سنجی جذب اتمیAAS

در این مقاله به بررسی نحوه کار یک دستگاه طیف سنج جذب اتمی می پردازیم. در یک طیف سنج جذب اتمی ابتدا توسط لامپهای کاتدی توخالی یا تخلیه الکتریکی پرتو تک رنگ تولید می شود. از طرفی نمونه مورد نظر نیز در حلال خاصی بصورت محلول درآمده و توسط وسیله ای به داخل شعله پاشیده می شود و در آنجا بصورت اتم آزاد در می آید، پس از عبور پرتوی تک رنگ، مقداری از این پرتو توسط این اتم های آزاد جذب می شود و از شدت آن کاسته می گردد. سپس با محاسبه مقدار پرتوی جذب شده توسط آشکارساز و به وسیله منحنی های کالیبراسیون می توان غلظت عنصر مجهول را در محلول محاسبه کرد.

مقدمه: اجزاء دستگاه جذب اتمی

یک دستگاه طیف سنج جذب اتمی شامل اجزای زیر می باشد:

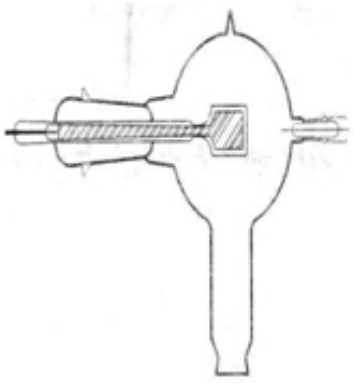
منبع اولیه تابش – یک طول موج گزین برای تولید تابش تکفام – یک وسیله برای افشاندن محلول به درون شعله و تولید بخار اتمی –یک آشکارساز– وسیله ای برای خواندن داده ها.

۱– منابع تابش

لامپ های کاتدی توخالی و لامپ های تخلیه بدون الکترود به طور عمده برای تامین تابش اولیه در طیف سنجی جذب اتمی بکار می روند.

۱-۱ لامپ کاتدی توخالی

یک لامپ کاتدی توخالی شامل یک کاتد استوانه ای توخالی به قطر ۲۰–۱۰ میلی متر است که ازجنس فلز مورد نظر می باشد (هر فلز طول موج مشخصی را از خود ساتع می کند). این کاتد استوانه ای همراه یک سیم تنگستنی به عنوان آند در یک شیشه حاوی گاز نادری در فشار ۱ تا ۲ میلیمتر جیوه قرار داده شده است .الکترودها بوسیله ی پتانسیلی در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ ولت انرژی داده می شوند و در جریانهایی تا حدود ۱۰۰ mAکار می کنند. گاز نادر که اساسا شامل نئون یا آرگون است به یونهای مثبت، یونیده شده و یونها پس از شتاب گرفتن به دیواره داخلی کاتد استوانه ای برخورد می کنند. اگر پتانسیل به اندازه کافی بزرگ باشد این یونهای نئون و یا آرگون انرژی جنبشی کافی برای کندن تعدادی از اتم های فلزی را از سطح کاتد پیدا می کنند و سپس اتمهای کنده شده بوسیله این یونها برانگیخته می شوند. پیکر بندی استوانه ای کاتد باعث می شود تا تابش را در یک ناحیه محدود از لوله متمرکز سازد، این طرح همچنین احتمال اینکه رسوب دادن مجدد اتمهای فلزی، روی کاتد را نسبت به رسوب دادن روی دیواره های شیشه ای را افزایش می دهد. عموما کاتد بیشتر لامپ ها فقط شامل یک عنصراست. اما گاهی ازعناصری مناسب برای ساخت یک آلیاژ کاتدی استفاده می



شکل ۱– نمایی از یک لامپ کاتدی توخالی

شود. بنابراین، یک لامپ برای اندازه گیری دویا چند عنصر به کار برده می شود (شکل ۱)

* مهدیه هاشمی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه

۱-۲- لامپ تخلیه بدون الکترود

در میان منابع تابش خطی، لامپهای تخلیه بدون الکترود بیشترین تابش و باریکترین پهنای خطوط نشری را دارند. این لامپها هم در جذب اتمی و هم در فلوئورسان اتمی به کار رفته و شدت تابش آنها می تواند چندین برابر لامپ های کاتد توخالی باشد. این لامپ ها متشکل از یک محفظه شیشه ای ازجنس کوارتز می باشد که توسط گاز بی اثر با فشار چند تور (تور واحد فشار است) پرشده است .داخل این لامپ ها یک قطعه ازفلز مورد نظر یا نمک آن قرار می گیرد و اطراف آن، سیم پیچی قرارمی گیرد که امواج رادیویی یا میکروویو ازآن عبورمی کند .بر اثر امواج رادیویی،گاز آرگون یونیده شده و تحت میدان مغناطیسی ایجاد شده با سرعت بسیار زیادی حرکت می کند و به سطح فلز و یا نمک فلز برخوردکرده و موجب ایجاد اتمهای زیادی درحالت برانگیخته می شود. این اتمها در هنگام برگشت به حالت پایه، خط نشری مورد نظر را تولید می کنند(شکل ۲)

شکل ۲-نمایی از یک لامپ تخلیه بدون الکترود

از آنجایی که آسیب پذیرترین قسمت یک لامپ، الکترود است و در اغلب موارد عامل اصلی خرابی و پایان عمر لامپ، از بین رفتن الکترود است؛ با حذف الکترود در این لامپ ها، طول عمر آنها نسبت به بقیه لامپ ها، بسیار بالا است، مگراینکه لامپ دچار شکستگی شود.

۲- تکفام سازها یا صافی ها

این قسمت از دستگاه، پرتو چند فام را به پرتو تکفام تبدیل می کند. در واقع دستگاه باید قادر به ایجاد یک پهنای نوار باریک باشد تا خط انتخاب شده برای اندازه گیری را از خطوط طیفی دیگری که ممکن است مزاحمت ایجاد کنند یا حساسیت را کاهش دهند، جدا سازد. انتخاب گرهای طول موج به دو دسته صافی ها و تکفام سازها تقسیم می شوند. صافی ها خود به دو دسته صافی های تداخلی و صافی های جذبی طبقه بندی می‌شوند.

۲-۱- صافی ها

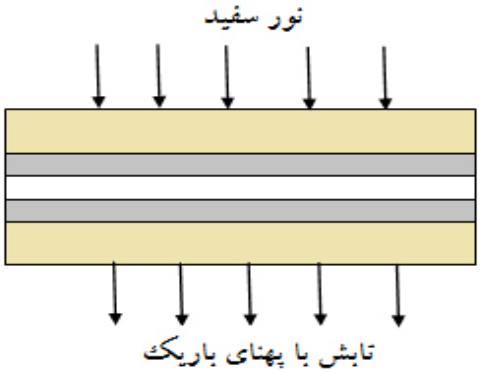
۲-۱-۱- صافی های جذبی

این صافی ها که عموما نسبت به صافی های تداخلی بهای کمتری دارند استفاده گسترده ای برای انتخاب طیف در ناحیه مرئی را دارند و با جذب بخش مشخصی از طیف، کار می کنند. معروف ترین نوع آن، از شیشه های رنگی یا تک رنگ که به صورت معلق در ژلاتین درآمده و بین صفحات شیشه ای قرارداده شده، تشکیل گردیده است. پهنای موثر نوار در مورد این صافی ها، بین ۳۰ تا ۳۰۰ نانومتر است (پهنای پیک در نصف ارتفاع را پهنای موثر باند می گویند . این پهنا برای معرفی صافی ها استفاده می شود و هرچه پهنای موثر کوچکتر باشد، محدوده عبوری نور کمتر خواهد بود). صافی هایی می توانند باریک ترین پهنا را تولید کنند که قسمت قابل توجهی از تابش دلخواه را جذب کنند. این صافی ها ممکن است شدت عبوری در حدود ۱۰ درصد یا کمتر در پیک های نوار خودشان داشته باشند. خصوصیات عملی صافی های جذبی بطور قابل ملاحظه ای نسبت به صافی های نوع تداخلی برتری دارد.

۲-۱-۲- صافی تداخلی

در صافیهای تداخلی، از یک باریکه موازی، تنها طول موج خاصی از آن عبور می کند و بقیه طول موجها، بازتابیده می شود و همان طور که از اسم آن مشخص است صافی های نوری متکی به تداخل نوری هستند تا نوارهای باریک تابشی. این صافی ها در نواحی فرابنفش، مرئی و مادون قرمز، کاربرد دارند. نمایی از این نوع صافی در شکل ۳ نشان داده شده است.

http://edu.nano.ir



شکل ۳– نمایی از یک صافی تداخلی

یک صافی تداخلی از دو لایه نیمه شفاف فلزی (لایه های کرمی رنگ در شکل ۳) و از دو لایه شفاف (قسمت خاکستری رنگ شکل ۳) تشکیل شده است . قسمت سفید، لایه دی الکتریک است که ضخامت آن طول موج این تابش عبوری را تعیین می کند. وقتی یک پرتو عمودی از تابش با این آرایش برخورد می کند یک قسمت از آن، از میان نخستین لایه فلزی عبور کرده در حالی که قسمت باقی مانده، منعکس می شود .بخشی از نور عبوری وقتی به لایه بعدی فلز برخورد می کند بازتاب می شود. اگر قسمت بازتابیده، تداخل سازنده با نور فرودی داشته باشد در این طول موج خاص، نور تقویت می شود در حالیکه اغلب طول موج های دیگر با طول موج بازتابیده هم فاز نبوده و دستخوش تداخل مخرب می شود. صافی های تداخلی با پیک های قابل عبور در سراسر ناحیه فرابنش و مرئی و تا حدود ۱٤ میکرومتر در مادون قرمز در دسترس می باشند. بطور کلی پهنای نوار موثر ۱.۵ درصد از طول موج عبوری پیک است. با این وجود در این حالت در بعضی از صافی ها نوار باریک تا ۰.۱۵ درصد از طول موج عبوری کاهش می یابد. این صافی ها دارای ماکسیمم شدت عبوری برابر ۱۰ درصداند.

۲-۲- تکفام سازها

تکفام ساز وسیله ای است که تابش را به اجزا سازنده آن تفکیک کرده و هر قسمت دلخواهی از طیف را از باقیمانده آن جدا می کند. قطعات یک تکفام ساز: ۱- یک شکاف ورودی، ۲ -یک عدسی محدب یا آینه که یک پرتو موازی از تابش تولید می نماید، ۳- یک قطعه اپتیکی مانند منشور که تابش را به طول موج های تفکیک شده تبدیل می کند، ٤- یک عنصر جمع کننده که تصویر پرتو را روی سطح تختی جمع می کند که صفحه جمع کننده نام دارد، ۵ - یک منفذ خروجی در صفحه جمع کننده که باند طیفی دلخواه را جدا می نماید. در تکفام ساز منشوری، نوری که از درون یک شکاف ورودی وارد می شود توسط یک عدسی موازی شده و سپس با زاویه ای به سطح منشور برخورد می کند. برای نور در هر دو سطح منشور شکست اتفاق می افتد و پس از آن بر روی سطحی که کمی خمیده است و حاوی شکاف خروجی است متمرکز می شود. با چرخاندن منشور می توان از شکاف تابش با طول موج های مورد نظر داشت. تکفام سازهای منشوری، برای پراکنده کردن تابش فرابنفش، مرئی و مادون قرمز مورد استفاده قرار می گیرند .مواد مورد استفاده برای ساختن آنها اگرچه به طول موج بستگی دارد، متفاوت است.

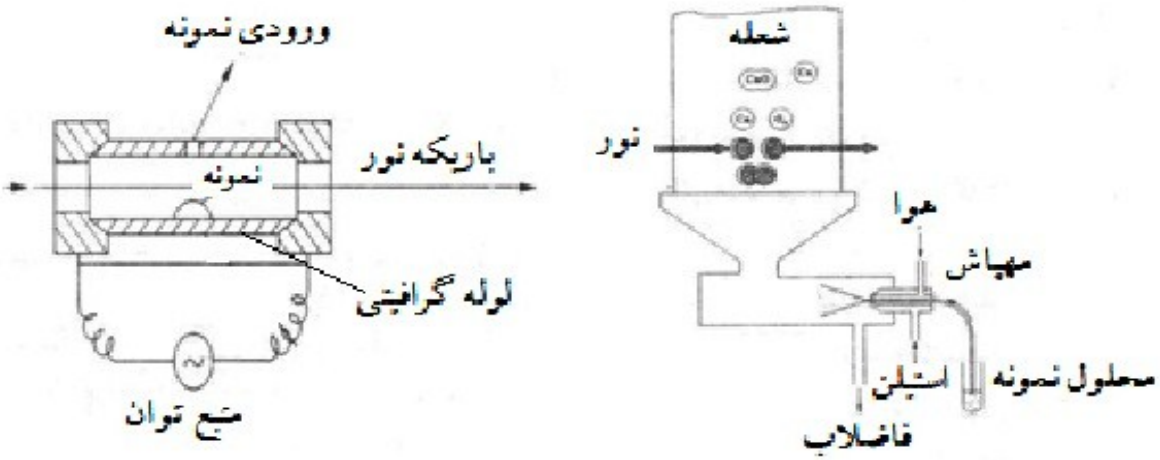
۳- وسایل لازم برای تشکیل بخارهای اتمی

هدف ازاتم سازی نمونه، تولید اتم های آزاد است. اتمهای آزاد اتم هایی هستند که با اتم های دیگر ترکیب نمی شوند. هیچ اتمی به حالت آزاد وجود ندارد بجز اتم گازهای نادر که با هم به صورت مولکولی در می‌آیند. بنابراین برای ایجاد اتم‌های آزاد ضروری است که مولکول ها شکسته شوند. این فرایند را اتم سازی گویند. بهترین روش برای اتمی کردن مولکولها، تفکیک آنها به وسیله گرماست. برای آنالیز محلول ها، از شعله به عنوان منبع گرما استفاده می شود و نمونه برای تبدیل به اتم های آزاد در دمای زیاد گرم می شود. این روش را روش اتم سازی شعله ای می گویند (شکل ٤ الف). در روش غیرشعله ای کوره گرافیتی برای اتم سازی محلول ها، محلولهای آبکی و نمونه‌های جامد مورد استفاده قرار می گیرد (شکل ٤ ب)

۳-۱- روش شعله

در این حالت، تمام یا قسمتی از محلول یک نمونه به

http://edu.nano.ir



شکل ٤- الف) نمایی از یک دستگاه اتم ساز نوعی در حضور شعله ای از جنس هوا-استیلن (شکل سمت راست) ب) نمایی از دستگاه اتم سازی بدون شعله(شکل سمت چپ.)

صورت مه رقیقی به داخل شعله ای که در مسیر تابش از منبع قرار دارد، افشانده می شود (مهپاش). نواحی مهم شعله از پایین به بالا عبارتند از پایه، مخروط داخلی، منطقه واکنش و پوشش بیرونی (شکل ٥)

شکل ٥- نواحی مهم یک شعله

محلول نمونه به صورت قطره های ریز به درون شعله پاشیده و به علت گرمای زیاد شعله، حلال موجود درمحلول با سرعت زیاد تبخیر می-شود. ذرات جامد مواد حل شده که پس از تبخیر حلال باقی می مانند، ذوب شده و به مایع تبدیل می شوند، سپس به حالت گازی درآمده و در پایان به اتم تفکیک می شوند. در این منطقه است که فرایند های تحریک و جذب نیز شروع می شوند و قسمتی از تابش لامپ که از درون شعله می گذرد، توسط اتم های نمونه جذب می گردد. با وارد شدن به منطقه واکنش، اتمها به اکسید تبدیل می شوند. این اکسیدها سپس از داخل پوشش بیرونی عبور می کنند و متعاقبا از شعله دفع می شوند. هر قطره ای که به داخل شعله کشیده می شود نباید الزاما این تسلسل را طی کند. در حقیقت بسته به اندازه قطرات و سرعت عبور جریان، قسمتی از نمونه ممکن است اساسا بدون تغییر از داخل شعله عبور کند. سوخت های بکار رفته برای تولید شعله عبارتند از گاز طبیعی، پروپان، بوتان، هیدروژن و استلین که پر مصرف ترین آن استیلن می باشد. اکسنده های معمولی عبارتند از هوا، هوای غنی شده با اکسیژن، اکسیژن و نیتروس اکسید .شعله هوا-استیلن در گستره وسیعی به کار برده می شود و حدود ۳۰ عنصر با این شعله اندازه گیری می شوند. شعله نیتروس اکسید-استیلن بالاترین دما را در طیف بینی جذب اتمی تولید می کند .این شعله به طور موثری برای تجزیه عناصری مانند Ti ,V ,Al که تشکیل مولکول های اکسیدی خیلی پایدار می دهند و به سختی در دماهای معمولی مثلا در شعله هوا-استیلن به اتم تبدیل می شوند، به کار برده می شود. مخلوط نیتروس اکسید و استیلن به علت خطر انفجار کمتر آن در مواقع نیاز به یک شعله داغ ارجحیت دارد. شعله هایی که

http://edu.nano.ir

هیدروژن را به عنوان سوخت به کار می برند مانند هوا–هیدروژن این مزیت را دارند که جذب تابش به وسیله شعله، در گستره طول موج کوتاه، بی نهایت کم است. این شعله ها در مقایسه با شعله ی هوا–اکسیژن نوسان کمتری دارند .بنابراین، تجزیه عناصری مانند Sn, Pb, Zn, Se, As با خطوط تجزیه–ای با طول موج کوتاه در این شعله ها صورت می گیرد. یکی از معایب شعله های هیدروژنی این است که دمای شعله کم است. ناحیه ای از شعله که در آن حداکثر جذب یا نشر اتفاق می افتد به متغیرهایی نظیر اندازه قطرات، نوع شعله بکار رفته، نسبت اکسنده به سوخت و تمایل گونه ها به وارد شدن در تشکیل اکسید، بستگی دارد.

۳-۲-روش غیرشعله ای

روش اتم سازی بدون شعله توسط لوف توسعه یافت. او یک لوله گرافیتی گرم شده را که حساسیتی حدود ۱۰ تا ۱۰۰ برابر روش اتم سازی با شعله داشت به کار برد .کوره گرافیتی در مقایسه با شعله از مزایای بیشتری برخوردار است. در این وسیله نمونه ها مستقیماً درون کوره گرافیتی قرار می گیرند و کوره طی چند مرحله به صورت الکتریکی گرم شده و نمونه را خشک می کند. دمای لوله گرافیتی به طور آزادانه منطبق با تغییر جریان به کار برده شده به داخل لوله است و لوله گرافیتی به آهستگی گرم می شود تا اینکه نمونه در داخل لوله حرکت داده شود .بعد از گرم کردن، عمل تبخیر ترکیبات اصلی صورت می گیرد. در نهایت، لوله تا دمایی حدود ۳۰۰۰ درجه سانتیگراد گرم می گردد تا ترکیبات اتمی شوند .در این حین گاز نیتروژن و گاز بی اثری مانند آرگون از میان لوله گرافیتی جریان پیدا می کند تا لوله را از هوا تخلیه کند و از اکسایش جلوگیری شود .

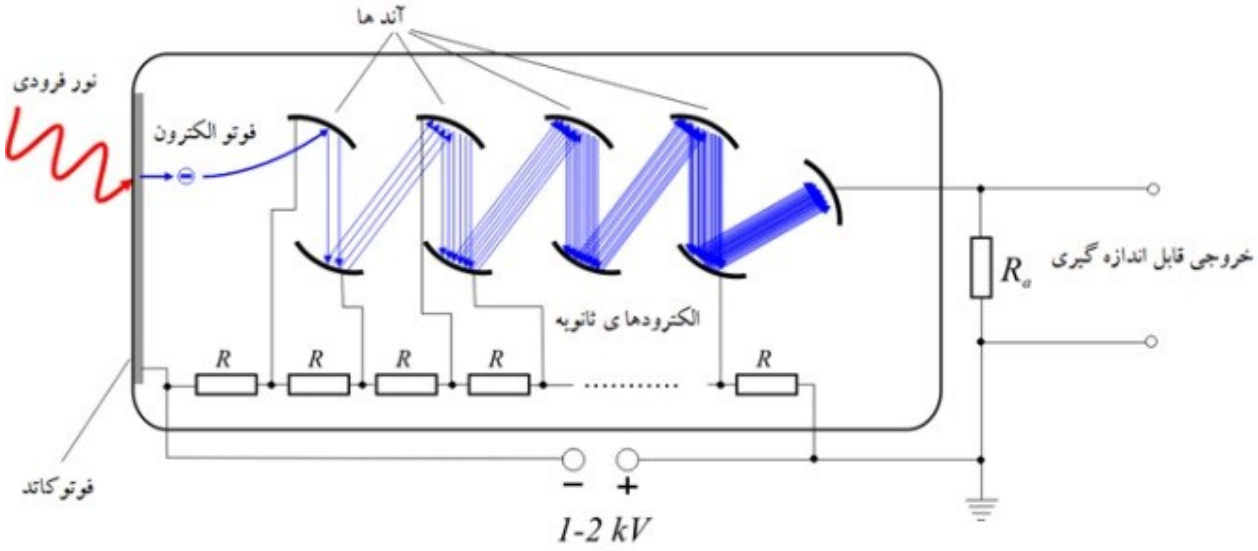
۳-۳- روش های شیمیایی

در تجزیه ارسنیک، سلنیم، جیوه و بعضی از عناصر خاص دیگر، اغلب روش های اتم سازی مختلفی که حساسیت بیشتری از روش های اتم سازی شعله ای یا بدون شعله دارند، به کار برده می شود. در این روش ها، بعضی از واکنش های شیمیایی ر ا برای اتم سازی به کار می برند، به طوری که نمونه در حالت مولکولی ساده بتواند تبخیرگردد . مثلا در مورد ارسنیک، یون های ارسنیک یا پتاسیم یدید و استانوکلرید به یون های سه ظرفیتی کاهیده می شوند. سپس پودر روی به یونهای در حالت اسیدی اضافه می گردد. اسید و روی واکنش داده و هیدروژن آزاد می شود. ارسنیک با هیدروژن ترکیب و ASH تولید می شود که کاملا فرار است و بلافاصله تبخیر می گردد. این گاز به داخل شعله آرگون–هیدروژن فرستاده و به سادگی شکسته می شود و اتم های ارسنیک به صورت آزاد تولید می گردند. در مورد جیوه که در یک محلول به صورت یونهای مثبت وجود دارد، وقتی که یونها در حالت طبیعی کاهیده می شوند، به صورت اتم های آزاد تحت شرایط دمای طبیعی تبخیر خواهند شد .استانوکلرید به عنوان عامل کاهنده به کار برده می شود و اتم های جیوه به صورت آزاد از میان یک سلول گازی شکل که طول مسیر نوری آن ۱۰ تا ۳۰ سانتی متر است، جریان می یابند.

٤- آشکارسازها و شناساگرها

دستگاه‌هایی هستند که یک نوع از انرژی را به نوع دیگری تبدیل می کنند و معمولا به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند: ۱–فتوالکتریک ۲–فتوشیمیایی و ۳–حرارتی. رایج ترین آنها، دستگاه فوتوتکثیرکننده است که انرژی تابشی را با بهره گیری از پدیده فوتوالکتریک به علامت الکتریکی تبدیل می کند و توانایی آشکارسازی نور مرئی، ماوراءبنفش و فرکانس های نزدیک مادون قرمز را دارد. این آشکارسازها می توانند نور تابشی را تا صد برابر تقویت کرده و حتی در شرایطی که شار فرودی خیلی کم است آن را آشکارسازی کند. یک فوتوتکثیرکننده، شامل یک فوتوکاتد و چندین کاتد ثانویه و یک آند است. فوتوکاتد با ماده‌ای نظیر آلیاژ سزیم–آنتیموان که به سهولت یونیده می گردد، پوشیده می شود. چنانچه فوتون فرودی برای یونش ماده، به قدر

http://edu.nano.ir



شکل ٦– نمایی از یک فوتو تکثیرکننده

کافی پرانرژی باشد موجب کنده شدن الکترون می شود و بدین ترتیب پرتو نور به سیگنال الکتریکی تبدیل می شود . اگر لوله های فوتو تکثیرکننده بسیار کارآمد هم باشند، جریان تولید شده توسط این فرایند کوچک است و سیگنال با استفاده از فرآیند نشر ثانوی که در زیر توضیح داده می شود، تقویت می‌شود:

همانطور که در شکل ٦ دیده می شود تکثیرکننده الکترون از تعدادی الکترود تشکیل شده است که کاتد ثانویه نامیده می‌شوند. تمامی این کاتدهای ثانویه در ولتاژی مثبت تر از کاتد ثانویه قبل از خود قرار داده می‌شوند. نخستین الکترون کنده شده از فوتوکاتد، مقداری انرژی از فوتون‌های وارده دارد و وقتی وارد اولین کاتد ثانویه می‌شود به‌وسیله میدان الکتریکی شتاب می‌گیرد و به انرژی بالاتر می‌رسد. سپس الکترون‌ها به سمت دومین کاتد ثانویه شتاب می‌گیرند. کاتد ثانویه‌ها به صورت سری به یکدیگر متصل شده‌اند و در هر صورت در هر مرحله تعداد الکترون‌های تولید شده افزایش می‌یابد و در آخر به آند می‌رسند جایی که انباشتگی بارها یک جریان زیاد را نتیجه می‌دهد. لامپ‌های تکثیرکننده نور برای کارکرد درست به ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ولت اختلاف پتانسیل اعمالی احتیاج دارند.

۵– دستگاه نمایش خروجی

این قسمت، می تواند یک گالوانومتر، صفحه ثبات، اسیلسکوپ یا صفحه نمایشگرکامپیوتر با نرم افزارهای متنوع باشد.

نتیجه گیری

درطیف سنجی جذب اتمی، عنصر مورد اندازه گیری باید به حالت اتمی کاهش یابد و سپس سر راه پرتو فرودی از منبع تابش مناسب قرارگیرد. با توجه به میزان جذب طیف عبوری از نمونه می توان مقادیر عناصر فلزی و شبهه فلزی در ترکیبات معدنی طبیعی و سنتزی، فلزات و آلیاژها را اندازه گیری نمود. از مزایای عمدهٔ طیف سنجی جذب اتم، ارزان بودن هزینهٔ دستگاه و آنالیز است.

فهرست

منابع

۱. مبانی طیف سنجی مولکولی، سی ان نبول ، ترجمه : دکتر رضا اسلامپور، دکتر مسعود حسن پور.
۲. اصول تجزیه دستگاهی ،جلد اول، اسکوگ ،هالر، نیمس.
3. L. Ebdon, «An Introduction to Atomic Adsorption Spectroscopy», Heyden, 1982.
4. Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, W. Demtröder, springer, 1996
5- Fundamentals of Photonics, Bahaa E. A. Saleh, M. C. Taich, Wiley, 2007

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: تجزیه با روش طیف سنجی جذب اتمیAAS

طیف سنجی(Spectroscopy) حوزه های جذب، نشر و پخش امواج الکترومغناطیس در برخورد با ماده را در بر می گیرد. طیف سنجی جذب اتمی به مطالعه جذب نور توسط اتم ها در طول موج ویژه هر عنصر می پردازد و امکان به دست آوردن اطلاعات کیفی و به ویژه کمی از حضور گونه تجزیه‌ای (آنالیت) موردنظر در نمونه را فراهم می آورد.

طول موج فوتون جذب شده برای تحریک الکترون در گونه تجزیه‌ای متناسب با اختلاف انرژی سطوح الکترونی درگیر می باشد. دستگاه طیف‌سنج دارای اجزای اصلی منبع تابش، اتمساز(Atomizer)، چاپر(Chopper)، تکفام ساز (Monochromator)، آشکارساز(Detector) و ثبات (Readout) می باشد. محاسبات در این تکنیک بر قانون بیر –لامبرت استوار است.

طیف‌سنجی، جذب (Absorption) و نشر(Emission) و پخش(Scattering) امواج الکترومغناطیس طی برهمکنش با ماده را در بر می گیرد که جهت مطالعات کیفی یا کمی ماده و یا فرایند های فیزیکی کاربرد دارد. ماده می‌تواند اتم، مولکول، یون های مولکولی یا اتمی جامد و یا مایع باشد. برهمکنش تشعشع با ماده سبب تغییر تابش و یا انتقال ماده بین سطوح مختلف انرژی می گردد.

-جذب: انتقال از سطح انرژی پایین به سطح انرژی بالاتر با انتقال انرژی از پرتو تابش به یک جاذب است.

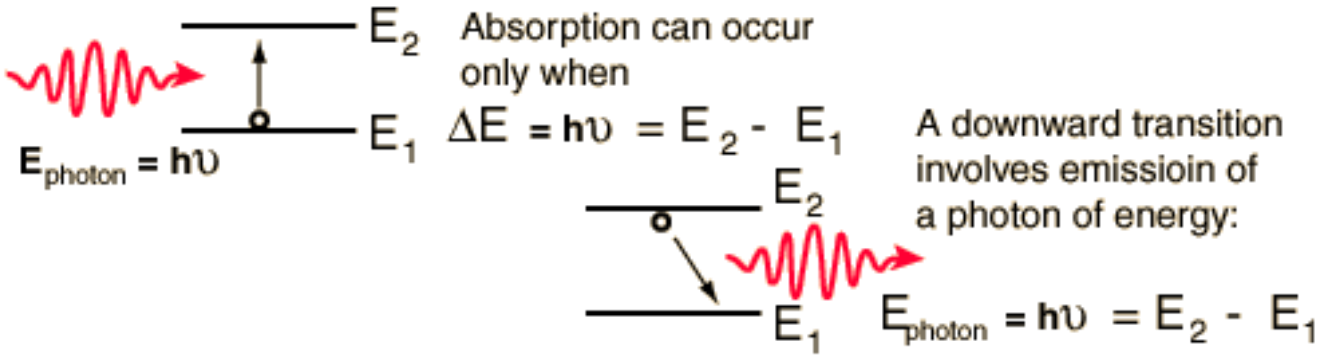
-نشر: انتقال از سطح بالاتر انرژی به پایین تر با انتقال انرژی از یک نشر کننده تابش است. اگر در انتقال از سطح بالا به پایین هیچ تشعشعی نشر نیابد فرایند خاموشی غیر تابشی نامیده می شود.

-پخش: تغییر جهت نور تابشی می‌باشد که ناشی از بر همکنش با ماده است. پخش ممکن است همراه با انتقال انرژی (Inelastic) یا بدون انتقال انرژی (Elastic)باشد. به این معنا که در تشعشع پخش شده طول موج نور تابش یافته ممکن است تغییر یافته یا ثابت بماند

۲- طیف‌سنجی جذب اتمی Atomic Absorption Spectroscopy

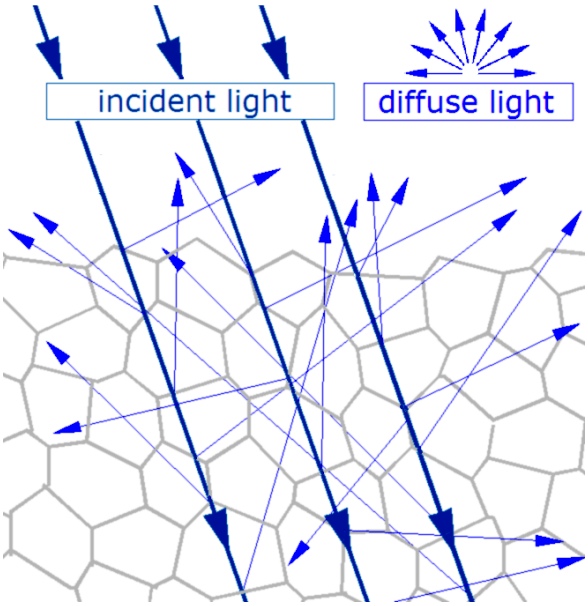
۲- ۱ - تئوری طیف‌سنجی جذب اتمی

در تکنیک طیف‌سنجی جذب اتمی(AAS)، برهمکنش نور با اتم های آزاد در فاز گازی مطالعه می شود و بنابراین روش یکی از شاخه های طیف سنجی اتمی به شمار می رود. الکترون در حالت‌های انرژی کوانتیده، با انرژی تعیین شده به دور هسته می چرخد. الکترون ها می توانند بین این



شکل ۱– جذب و نشر فوتون در لایه های الکترونی

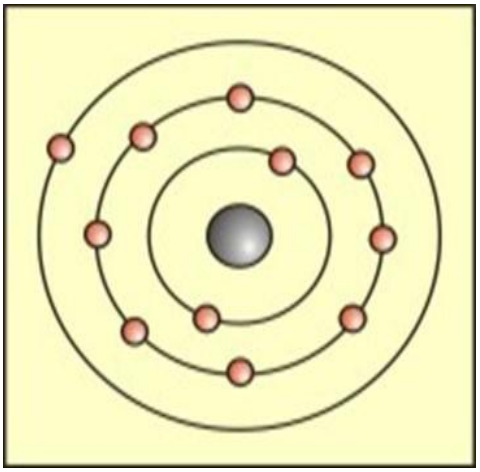
* شبنم هاشم زاده (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل۲- پخش نور

حالت‌ها یا مدارها با نشر یا جذب فوتون‌ها در فرکانس‌های خاص، انتقال یابند. انتقال الکترون از لایه های پایین به لایه های بالا مستلزم جذب فوتون می باشد و فرکانس یا فرکانس های جذبی جهت انتقال برای هر عنصر اختصاصی می باشد. با جذب نور توسط اتم ها الکترون های حالت پایه ی آنها به سطح انرژی بالاتر منتقل می شود.

اتم های آزاد طیف خطی (Line Spectra) دارند. این بدان معناست که آنها می توانند انرژی نور را در سطحی انرژی (یا طول موج متناظر آن) که با انرژی لازم جهت تحریک الکترون از عنصر مورد نظر مطابق است جذب کنند (این جذب برای گستره ای از طول موج‌ها اتفاق نمی‌افتد و لذا



شکل۳- نمایش شماتیک مدارهای الکترونی در ساختار اتم

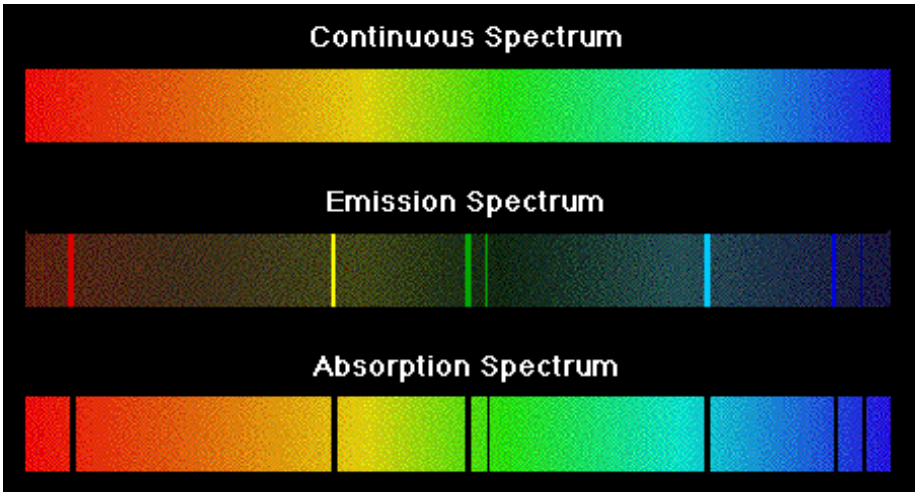
منجر به یک طیف پهن نمی‌شود)

انرژی تحریک از اختلاف بین سطح انرژی حالت پایه و حالت تحریک الکترون تعیین می شود.

$$\Delta E=h\nu$$

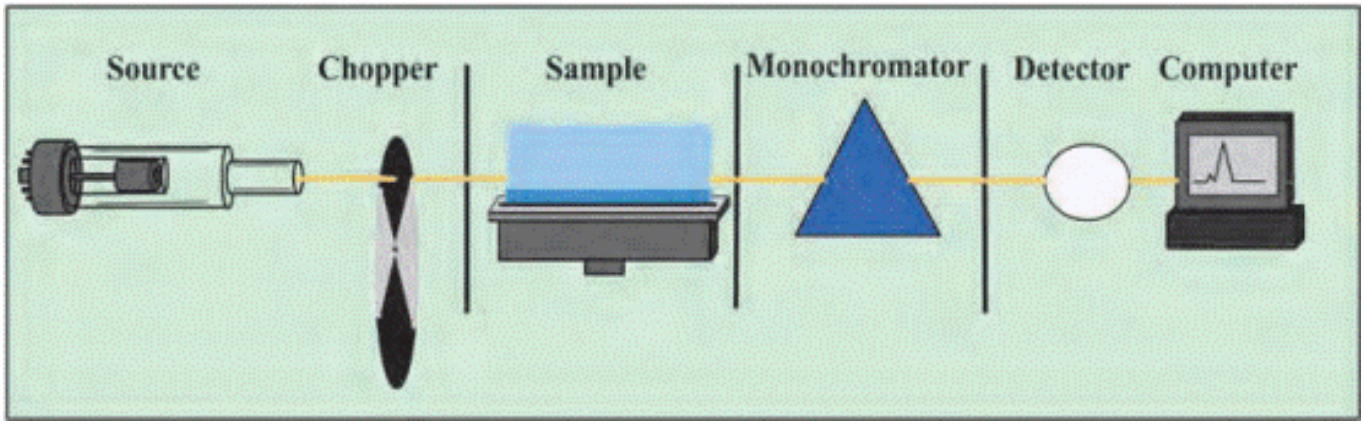
در این رابطه ΔE انرژی تحریک یا اختلاف انرژی سطوح پایه و تحریک شده، h ثابت پلانک برابر ۶.۶۲×۱۰^{-۳۴} و ν فرکانس فوتون جذب شده است. تنها طول موج(های) خاص از نور به انرژی تحریک الکترون در عنصر مورد نظر تعلق دارد و زمانی که این عنصر در معرض طیف پیوسته (نور سفید که دربرگیرنده طول موج های طیف مرئی است) قرار می گیرد، این طول موج از طیف پیوسته بواسطه جذب شدن توسط عنصر حذف می شود و یک خط تیره در طیف جذبی اتم مشاهده می شود.

برای هر فلز طول موج(های) مشخصی وجود دارد که



شکل٤- طیف های جذب و نشر اتمی در برابر طیف پیوسته

http://edu.nano.ir



شکل۵– اجزای دستگاه جذب اتمی

توسط آن فلز جذب می شود. برای هر فلز خاص نور با طول موج معین از منبع تابش اختصاصی تابیده و به آشکارساز Detector می رسد.

طیف‌سنجی جذب اتمی به عنوان یک روش قوی در تجزیه بر اساس جذب فوتون در طول موج مربوط استوار است. از آنجایی که تحریک غیرفلزات به انرژی بسیار بالایی نیاز دارد این روش عمدتا برای فلزات بکار می رود .این گونه های تجزیه‌ای آسانتر و با تابش در فرکانس های نسبتا پایین ماوراءبنفش یا مرئی تحریک می‌شوند. در اسپکترومتری جذب اتمی هدف تجزیه کمی و کیفی مقادیر عناصر می باشد.

۲-۲- اجزای دستگاه جذب اتمی

۱. منبع تابش (Radiation Source) که طیف خطی تیز (Sharp) مخصوص عنصر گونه تجزیه‌ای را نشر می کند که معمولا از نوع لامپ کاتد حفره ای (Hollow Cathode Lamp-HCL) یا لامپ تخلیه بدون الکترود (Electroless Discharge Lamp-EDL) است .

۲. اتمساز (Atomizer) برای تبخیر و اتمیزه کردن گونه تجزیه‌ای(ماده مورد تجزیه) به کار می‌رود که شعله یا کوره گرافیتی (Graphite Furnace) است.

۳. چاپر (Chopper) یا مدوله کننده مکانیکی یا الکتریکی، این قسمت بین منبع تابش و اتمساز قرار گرفته و تابش حاصل از منبع را مدوله می کند. آشکارساز فقط تابش مدوله را تشخیص می دهد. بنابراین مزاحمت نورهای نشر شده از اتمساز در طول موج منبع تابش حذف می شود.

٤.تکفامساز (Monochromator) که طول موج موردنظر را به آشکارساز هدایت کرده و با ممانعت از عبور طول موج های دیگر مزاحمت ناشی از آنها را رفع می کند.

۵. آشکارساز(Detector)

٦. ثبات(Readout)

۲-۳- عملکرد

اسپکترومتری جذب اتمی روشی برای تعیین حضور (آنالیز کیفی) و غلظت (آنالیز کمی) عنصر فلزی خاص در یک نمونه می باشد .

روش های اتمی شدن شامل موارد زیر می‌باشد:

-اتمیزاسیون شعله ای

در استفاده از اتمساز شعله ای، نمونه باید ابتدا جهت آنالیز بصورت محلول درآید و انتخاب روش انحلال مناسب برای هر نمونه و عنصر حائز اهمیت می باشد. نمونه پس از انحلال، جهت اتمی شدن توسط مهپاش (Nebulizer) وسیله ای برای پاشیدن قطرات محلول نمونه به شعله) به اتمساز تزریق می گردد. در دمای بالای اتمساز(۳۰۰۰-۲۵۰۰) حلال تبخیر شده و گونه تجزیه‌ای به اتم های آزاد تبدیل می شود .

-اتمی شدن با کوره ی گرافیتی

روش کوره گرافیتی شرایط نسبتا مطلوبی را برای تجزیه

http://edu.nano.ir

مستقیم نمونه های جامد فراهم می آورد. این روش اتمی شدن جدیدتری است که حساسیت بیشتری نسبت به شعله ایجاد می کند. در این روش نمونه داخل کوره گرافیتی اتمی شده و در مسیر عبور نور قرار می گیرد .این روش به دلیل حذف مرحله انحلال نمونه باعث صرفه جویی در زمان و سادگی روش شده و به دلیل عدم نیاز به رقیق سازی منجر به افزایش حساسیت می گردد .

-تولید هیدرید فرار :(Hydride Generation Technique) فقط در مورد عناصر آرسنیک، بیسموت، ژرمانیوم، آنتیموان، سلنیوم، قلع، تلوریوم و سرب که هیدید فرار تشکیل می دهند کاربرد دارد. در این روش گونه به صورت هیدرید آزاد می‌شود و در مرحله بعد در شعله اتمی میگردد.

-روش بخار سرد :(Cold Vapor) در مورد عنصر جیوه و به خاطر قابلیت تولید بخار در دمای اتاق بکار می رود. در این روش و روش تولید هیدرید، منبع اتم سازی معمولا شعله است این بدان معناست که بخار جیوه یا بخار هیدریدی برای اتمی شدن باید وارد شعله شود.

منبع تابش درAAS HCL (لامپ کاتد حفره ای) یا EDL (لامپ تخلیه بدون الکترود) است که برای هر عنصر اختصاصی و از جنس خود عنصر ساخته می شود و طول موج(های) مورد نظر را ساطع می کند. این طول موج به نمونه اتمی شده در اتمساز برخورد کرده و آن را تحریک می کند و بسته به غلظت عنصر مورد آنالیز (تعداد اتم جاذب طول موج)جذب می شود که به صورت کاهش در شدت نور وابسته به غلظت آشکارسازی می گردد. بدین ترتیب حضور و میزان غلظت گونه تجزیه ای از روی تغییرات جذب تعیین می شود. علت ترجیح منبع تابش خطی در برابر منبع پیوسته تبعیت بهتر از قانون بیر-لامبرت (Beer-Lambert Law) و افزایش حساسیت اندازه گیری در طول موج مربوطه است که در آن ضریب جذب (Absorption Coefficient) حداکثر است. تکنیک از حساسیت بالایی بر خور دار بوده و وجود مقادیر بسیار کم از نمونه جهت آنالیز کافی است. با افزایش غلظت جذب نیز بالاتر می رود.

نور بعد از منبع تابش یک چاپر (Chopper) قرار می گیرد که نور خارج شده از لامپ را مدوله می کند. دتکتور این نور مدوله شده را از نور با طول موج برابر که از فرآیند نشر (Emission) در اتمساز سر چشمه می گیرد و به جذب مربوط نمی شود تفکیک کند.

جزء بعدی تکفام‌ساز است که نور را پس از عبور از شعله به صورت تک‌رنگ به آشکارساز هدایت می کند. جزء اصلی آشکارساز معمولا یک شبکه (Grating) یا منشور (Prism) می‌باشند .شبکه بر اساس تداخل (Optical Interference) عمل کرده و پاشیدگی خطی (Linear Dispersion) ایجاد می کند و منشور از طریق پاشیدگی زاویه ای (Angular Dispersion) طول موج ها را از هم تفکیک می کند .

آشکارساز سیگنال الکتریکی متناسب با شدت نور دریافت شده تولید کرده و در نهایت جذب به صورت جذب (Absorbance) قرائت می شود

در طیف‌سنجی جذب اتمی شعله ای حساسیت در محدوده ppm (part / milion-10^{-6})-ppb(part / bilion-10^{-9}) و در اسپکترومتری جذب اتمی با اتمایزر کوره گرافیتی در محدوده ppb – ppt (part / trilion-10^{-12}) به دست می آید.

طیف‌سنجی جذب اتمی برای تعیین بیشتر عناصر فلزی و عناصر غیر فلزی سیلسیم و فسفر که بیش از ۶۰ عنصر شیمیایی را در بر می گیرد بکار می رود. برای هر عنصر یک منبع تابش متناسب لازم می باشد

۲-٤- روابط و محاسبات

روابط جذب توسط قانون بیر –لامبرت (Beer-Lambert Law) تشریح می شود.

$A=\log I_0/I=\alpha bc$

A: میزان جذب α: ضریب جذب مولی وابسته به نوع گونه تجزیه‌ای و طول موج b:طول سل ثابت ۱cm c:غلظت نمونه I_0: شدت نور تابیده شده به نمونه

http://edu.nano.ir

I: شدت نور خروجی از نمونه

با ترسیم منحنی کالیبراسیون برای نمونه های استاندارد و با غلظت های مختلف(جذب در برابر غلظت) غلظت نمونه های مجهول با اندازه گیری جذب آنها و استفاده از نمودار کالیبراسیون قابل محاسبه است. هر چه شیب نمودار کالیبراسیون بیشتر باشد، حساسیت (تغییرات جذب نسبت به غلظت) بیشتر می شود .شیب غلظت توسط ضریب جذب تعیین می گردد.

۳- پهن شدگی خطوط طیفی(Line Broadening)

همان طور که ذکر گردید، مطابق تئوری، طیف های جذب اتمی باید به صورت خطی و تیز (Sharp) باشند؛ اما در طیف های بدست آمده اندکی پهن شدگی (Broadening) مشاهده می شود. این پهن شدگی دلایل متعددی دارد .

پهن شدن طبیعی خط که از عمر محدود یک اتم در هر حالت برانگیخته حاصل می شود

پهن شدگی داپلر : (Doppler Broadening) از حرکات حرارتی اتم های نشر کننده و جذب کننده ایجاد می شود.

تحت شرایطی که نوعا اندازه گیری هایی طیف‌سنجی انجام می گیرند، سرعت اتم ها در حدود ۱ تا ۱۰۰ ms^{-1} می باشد. اتم هایی که با این سرعت در حد فاصل منبع تابش و آشکارساز حرکت می کنند، بسته به دور و نزدیک شدن به منبع یا آشکارساز طول موج های متفاوتی را جذب می کنند که این عامل سبب پهن شدگی طیف می گردد(این پدیده همان اثری است که سبب می گردد برخی ستارگان به رنگ سرخ و برخی به رنگ آبی مشاهده شوند زیرا یک دسته در حال نزدیک شدن به زمین و دسته دیگر در حال دور شدن می باشند و در نتیجه طول موجی که از آنها به ناظر زمینی می رسد متفاوت خواهد بود

پهن شدگی فشاری :(Pressure Broadening) برخورد یک اتم نشر کننده یا جذب کننده با سایر اتمها یا مولکولها در پهن شدگی، جابجایی و عدم تقارن نمایه خط موثر است. پهن شدن فشاری را پهن شدن تصادفی یا لورنتزی (Lorentzian Broadening)نیز می گویند. براساس این نظریه وقتی یک اتم نشر کننده یا جذب کننده با ذرات دیگر بر خورد می کند یک وقفه ای در ارتعاش الکترون داخل اتم که مسئول خط طیفی است بوجود می آید. این وقفه بصورت پهن شدن خط ظاهر می شود که نسبت مستقیم با تعداد برخوردها در ثانیه به ازای هر اتم دارد. وجود مولکول های بیگانه با غلظت های نسبتا زیاد در AAS شعله‌ای منجر به پهن شدگی لورنتزی خط می شود.

٤- کاربرد نانوساختارها در جذب اتمی

طیف‌سنجی اتمی ارتباط دوسویه ای با نانوساختارها دارد؛ بطوری که نانو مواد در آنالیز نمونه های مختلف با اسپکترومتری اتمی کاربردهای متعددی داشته و همچنین با استفاده از اسپکترومتری جذب اتمی می توان به مطالعه کمی و کیفی)آنالیز عنصری) برخی نانومواد پرداخت .

این ارتباط دو سویه در مواردی چون کاربرد نانومواد در آنالیزهای زیستی ، پیش تغلیظ و استخراج آنالیز کمی و کیفی نانومواد مشاهده می شود.

٥- نتیجه گیری

طیف‌سنجی جذب اتمی روشی کارآمد، سریع و اقتصادی در اندازه گیری بیش از ٦٠ عنصر شیمیایی بوده و از پتانسیل بالایی در آنالیز نمونه های جامد و محلول برخوردار است. منابع تابش خطی به افزایش حساسیت کمک می کنند. نمونه ها در اتمساز شعله به صورت محلول و در کوره گرافیتی جامدند و نیازی به مراحل انحلال و رقیق سازی ندارند. هشت عنصر تولید کننده هیدرید فرار و جیوه به دلیل تولید بخار در دمای معمولی همچنین می توانند به روش های اختصاصی به اتمساز انتقال داده شوند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. J. Ansell, H. Rauscher, Currently Available Methods for Characterization of Nanomaterials, ec.europa.eu/consumers/sectors/cosmetics/.../iccr5_char_nano_en.pdf

2. H. J. I. Filho, R. F. d. S. Salazar, Atomic Absorption Spectrometry, In Tech, 2012

۳. لوری اچ.جی.لاژونن، تجزیه اسپکتروشیمیایی بوسیله جذب و نشر اتمی، جمشید منظوری لشکر، تبریز، دانشگاه تبریز، ۱۳۷٦

4.Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), www.standardbase.com /tech /FinalHUTechAAS.pdf

5. D. Jao, T. Duda, A. Gillespie, L.Yu and C. F. Yang, Direct Determination of Gold Nanoparticle in Biomacromolecular Matrix with Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, Nanomedic Biotherapeu Discover, 1, 2011

6. X. Jiang, K. Huang, D. Deng, H. Xia, X. Hou, C. Zheng, Nanomaterials in analytical atomic Spectrometry, Trends in Analytical Chemistry, Vol. xxx, No. x, 2012

7. O. M. KALFA, ¨O. YALCINKAYA, A. R. T¨URKER, MWCNT/nano-ZrO2 as a new solid phase extractor: its synthesis, characterization, and application to atomic absorption spectrometric determination of lead, Turk J Chem, 1, 2012

8. C. L. Brown, G. Bushell, M. W. Whitehouse, D.S. Agrawal, S.G. Tupe, K.M. Paknikar, and E. R.T. Tiekink, Nanogoldpharmaceutics, Gold Bulletin, 245, 2007

http://edu.nano.ir

۳

۴

قسمت چهارم: طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) و ترکیب آن با طیف سنج جرمی(ICP-MS)

طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی از جمله روشهای طیف سنجی اتمی است که در آن اتمی شدن عناصر (Atomization) به کمک محیط گرم پلاسما صورت میپذیرد. این روش در مقایسه با روشهای دیگر، روشی حساستر، با حد تشخیص بهتر و تکرارپذیری بالاتر است. از تلفیق این روش با طیف سنج جرمی (MS) میتوان برای افزایش قابلیتهای این روش استفاده کرد. از جمله کاربردهای روش طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی در نانوفناوری، تعیین اندازه نانوذرات است. تکنیکها و روشهای مختلفی بدین منظور مورد استفاده قرار میگیرد از جمله روش تک ذره، روش کروماتوگرافی و روش های ژل الکتروفورز.

۱- مقدمه: طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی(ICP)

پلاسمای جفت شده القایی(Inductively Coupled Plasma) ، از جمله روشهای طیف سنجی نشری (Emission) است که اتم سازی در آن به کمک پلاسمای تولید شده توسط یک گاز بی اثر که عمدتاً آرگون (Ar) است صورت می¬پذیرد. از این روش برای آنالیز عنصری (Elemental Analysis) بیشتر عناصر بجز آرگون (گاز بی اثر (استفاده می شود. به مجموعه‌ای از الکترون‌ها و یون‌های مثبت گازی (بی اثر)که دارای انرژی و دمایی بالا هستند پلاسما گفته می شود، هرچند به دلیل بالا بودن غلظت این دو جزء (کاتیون و الکترون) در کل بار کلی پلاسما تقریبا صفر است.

۱-۲- تجهیزات دستگاهی

پلاسمای جفت شده القایی از یک مشعل با سه لوله متحد المرکز از جنس کوارتز تشکیل شده است. درون هر لوله گاز آرگون (با سرعت جریان های متفاوت) جهت خنک کردن و همچنین انتقال نمونه به درون پلاسما جریان دارد. نمایی از مشعل و سایر اجزاء ICP در شکل ۱ آورده شده است. در بالای یکی از لوله های مشعل (بلندترین لوله) یک سیم پیچ القایی وجود دارد که نیروی آن توسط یک جنراتور امواج رادیویی تامین می شود.

جرقه تولید شده به کمک سیم پیچ تسلا (القایی) سبب یونیزه شدن گاز آرگون می شود. یون ها و الکترون های حاصل از یونیزاسیون با میدان مغناطیسی تولید شده توسط سیم پیچ القایی برهمکنش می دهند و در نهایت سبب ایجاد جریان الکترون و یونها در مسیرهای مدور و مشخصی درسیستم می شوند. اتم‌های یونیزه نشده آرگون در درون پلاسما دراثر برخورد با ذرات باردار، یونیزه شده و بدین ترتیب محیط پلاسما در طول آزمایش پایدار باقی می ماند. دمای پلاسما بسیار بالا و در حد K۱۰۰۰۰ و دانسیته جریان الکترون در حد $۱۰^{۱۵}$ cm^{-3} است.

نمونه به کمک گاز آرگون (که در لوله کوارتز مرکزی با فشار ۱ l/min جریان دارد) به قسمت بالای لوله ها که حاوی پلاسمای داغ است هدایت می شود. نمونه می تواند به فرم بخار گرم متمرکز (Aerosel) و یا پودر بسیار ریز وارد مشعل شود. پس از تبخیر، تحت تاثیر انرژی الکترون و یون های محیط به اتم های تشکیل دهنده خود تبدیل و در نهایت در محیط بسیار گرم پلاسما برانگیخته می شوند. پرتوهای نور ساطع شده از عناصر پس از عبور از یک تکفام ساز (Monochromator)به آشکارساز تکثیر کننده فوتون (Photomultiplier)می رسند تا شدت آن اندازه گیری شود. بدین ترتیب امکان تشخیص و اندازه گیری غلظت عنصر مورد نظر را فراهم می آورد .

* فاطمه اسفندیاری بیات (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

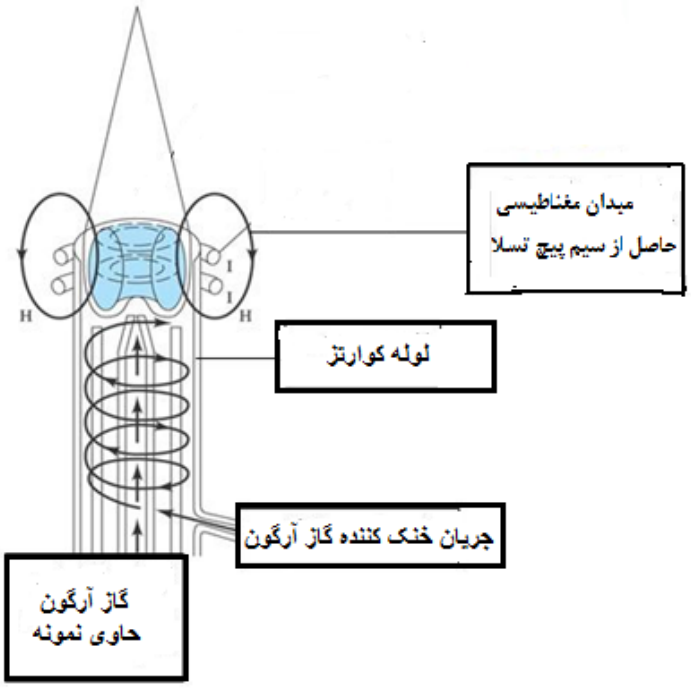
با رسم منحنی شدت خطوط طیفی حاصل از دستگاه، بر حسب غلظت عنصر مورد نظر(منحنی کالیبراسیون) می توان غلظت عناصر را به راحتی تعیین کرد. این منحنی خطی بوده و به دلیل نشر زمینه کم (Low Background) دارای حد تشخیص بسیار پایینی است، به طوریکه برای بیشتر عناصر در محدوده یک تا صد میکروگرم در لیتر (ppb) است.

در مقایسه با روشهای نشری دیگر از جمله شعله، در این روش اتمی شدن کاملتر و همچنین مشکل مزاحمت های شیمیایی نیز به مراتب کمتر است. نکته جالب دیگر این است که به دلیل غلظت بالای الکترون آزاد در پلاسما، مزاحمت ناشی از یونیزاسیون اتم ها در این روش بسیار ناچیز است (نشر از یون با نشر از اتم خنثی می‌تواند متفاوت باشد). از مزیتهای دیگر این روش این است که اتمی شدن عناصر در یک محیط خنثی شیمیایی انجام می گیرد در نتیجه با ممانعت از اکسیداسیون آنالیت (گونه مورد تجزیه)، زمان ماندگاری (Lifetime) بالاتر و حساسیت اندازه گیری نیز بیشتر می شود. عدم توزیع یکسان دمایی در روش هایی مثل جرقه، قوس و شعله سبب ایجاد مشکلاتی مثل خودجذبی Self Absorption و خود وارونگی Self Reversalمی شود. در حالی که یکسان بودن دمای قسمت های مختلف پلاسما سبب حل این مشکلات و افزایش دامنه خطی Linear Range این روش را تا چند برابر می شود و در کل کارآیی تکنیک را بالا می برد.

۲- طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی-(ICP-MASS)

طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی، نوعی از طیف سنجی جرمی است که برای تعیین فلزات و تعدادی از نافلزات در غلظت های پایینی در حد $۱۰^{-۱۲}$ کاربرد دارد. در مقایسه با روشهای دیگر ICP-MS دارای سرعت و حساسیت بالاتری است.

در روش ICP-MS پلاسمای آرگون با دمای بالا ۶۰۰۰-۸۰۰۰ K به عنوان منبع تولید یون عمل می کند. به این منظور ابتدا پلاسما در مشعلی ازجنس کوارتز تشکیل می شود سپس نمونه به داخل پلاسما مهپاشی شده (Nebulizing) و در دمای بالای پلاسما، تبخیر، اتمی و یونیزه می شود. به منظور برقراری ارتباط ICP با طیف سنجی جرمی (MS) یونهای خارج شده از پلاسما از طریق یک سری فیلتر به درون طیف سنج جرمی (که معمولا چهار قطبی (Quadropole)است) وارد می شود. در ادامه به



شکل ۱- نمایی از مشعل ICP و اجزاء جانبی آن

http://edu.nano.ir

مراحل مختلف انجام آنالیز اشاره می شود .

اولین مرحله در اندازه گیری، وارد کردن نمونه است. که به روش هایی مختلفی انجام می شود. مرسوم ترین روش ورود نمونه، استفاده از یک مهپاش (Nebulizer) است. وسیله ای که به کمک آن محلولها را به Aerosol تبدیل می کنند و سپس ائورسل تولید شده به محیط پلاسما انتقال می یابد و یون تولید می شود. روش دیگر ورود نمونه، استفاده از لیزر است. در این روش با استفاده از لیزر نمونه به شکل ابر پر مانندی در آمده و به درون پلاسما وارد می شود. معمولا برای نمونه های جامد از این روش استفاده می شود هر چند که استفاده از این روش مشکلاتی از جمله تهیه استاندارد در آنالیزهای کمی را در بر دارد. روشهای دیگری مثل تبخیر الکترودمایی Electrothermal vaporization (ETV)و تبخیر درون مشعل in Torch Vaporization (ITV)نیز وجود دارند که درآن از یک سطح داغ برای تبخیر و ورود نمونه استفاده می شود.

مرحله دوم اندازه گیری، شامل تولید پلاسما و در نهایت ایجاد یون در آن محیط است .گاز آرگون توسط جریان الکتریکی موجود در سیم هایی که اطراف آن را گرفته)سیم پیچ تسلا) یونیزه می شود و پلاسما را تولید می کند. بعد از ورود نمونه دمای بالای پلاسما سبب ایجاد اتم در محیط و در نهایت تولید یون فلزی می شود:

$(M \rightarrow M^{+} + e^{-})$

استفاده از گاز آرگون برای تولید پلاسما چندین مزیت دارد که از آن جمله میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. به دلیل فراوان بودن گاز آرگون، استفاده از آن ارزان تر از بقیه گازهای نجیب است. (مثلا در جو از واکنش کاهش رادیواکتیوی پتاسیم تولید می شود)

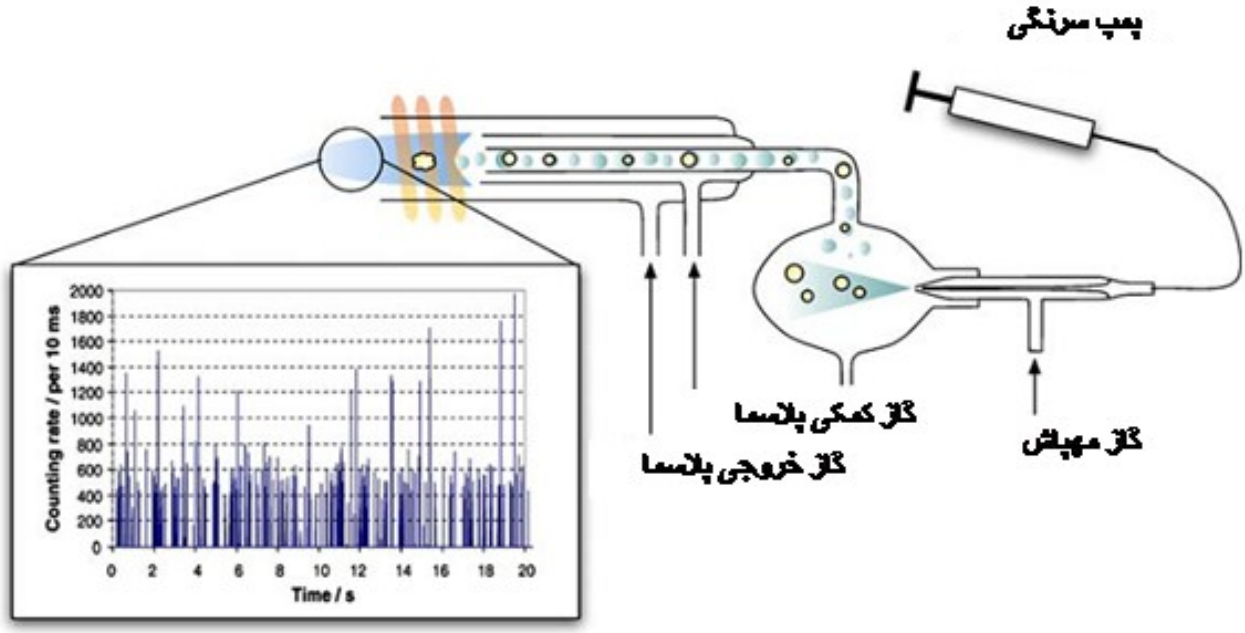
۲. اولین پتانسیل یونش آن بالاتر از عناصری مانند هلیوم، فلئور و نئون است بنابراین واکنش الکترون گیری آرگون $(Ar^{+} + e^{-} \rightarrow Ar)$راحت تر از الکترون گیری عنصر مورد نظر $(M^{+} + e^{-} \rightarrow M)$ انجام می شود در نتیجه یون فلزی مورد نظر، بیشتر در محیط می ماند.

البته در مواردی محدودی از گاز هلیوم نیز استفاده می شود ولی به دلیل مزایای یاد شده گاز آرگون بیشترین کاربرد را دارد.

گاز آرگون از لوله مرکزی وارد محیط گرم پلاسما می شود. دمای بالای پلاسما شرایط لازم را برای تبدیل درصد بالایی از نمونه به یون، فراهم می کند. این درصد تبدیل، برای ترکیباتی مانند سدیم به ۱۰۰ درصد نیز میرسد و به پتانسیل یونیزاسیون بستگی دارد. با عبور درصدی از یون های تولید شده از درون دو حفره با قطرهای به اندازه ۱ و ۰.٤ میلیمتر، خلاء لازم برای ورود نمونه به طیف سنج جرمی فراهم می شود .

مرحله سوم، ورود یون های آنالیت به طیف سنج جرمی: قبل از جداسازی جرمی باید باریکه ای از یون های مثبت خارج شده از پلاسما (یون های آنالیت) را از سایر اجزاء مزاحم، از جمله یون های خنثی و ذرات جامد (ذرات ناخواسته وارد شده از ICP) جداکرد. شرکت های تجاری مختلف از تکنیک های متفاوتی به این منظور بهره می برند برای مثال شرکت اجیلنت (Agilent)از لنز امگا (Omega Lens) استفاده می کند. تکنیک‌های مرسوم دیگری از جمله استفاده از هدایت گرهای یونی (چهار قطبی، شش قطبی و...) نیز مورد استفاده قرار می گیرند. به منظور جدا کردن یون های مزاحم، از دو روش کلی استفاده می کنند : روش اول استفاده از سل واکنش های برخوردی (Collision/ Reaction cell) است که با نامهای تجاری مختلفی در بازار موجود است. برای مثال شرکت پرکین المر– (Perkin Elmer) از این نوع سل قبل از جرم سنج چهار قطبی استفاده می کند. روش دوم، استفاده از فضایی برای واکنش های برخوردی است (Collisional Reaction Interface CRI) در این روش یون های مزاحم با ورود گاز برخوردی (مثل هلیوم) و یا گاز واکنش دهنده (مثل هیدروژن) و یا مخلوطی از این دو، تخریب و مزاحمت آنها حذف می

http://edu.nano.ir



شکل۲- نمایی کلی از ساختار ICP-MS

گردد.

مرحله چهارم اندازه گیری: پس از حذف مزاحمت ها یونها براساس نسبت جرم به بار (m/z) جداسازی و توسط آشکارساز فوتون افزای ثانویه شناسایی می شوند. برای تجزیه وتحلیل کمی، مقدار فراوانی بدست آمده برای یون خاص را به غلظت آنگونه نسبت می دهند. آنالیز داده ها در یک مجموعه سیستمهای کامپیوتری انجام می گیرد.

۲-۱- کاربردهای ICP-MS در نانوفناوری

یکی از مراحل اساسی در آنالیز نانو ذرات، تعیین دقیق اندازه و همچنین غلظت این ذرات است. تکنیک های مختلفی از جمله پراکندگی دینامیک نور (Dynamic Light Scattering DLS)، اسپکتروسکوپیUV/Vis، میکروسکوپی الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy TEM)، برای اندازه گیری اندازه نانو ذرات مورد استفاده قرار می گیرند ولی کار با این روش ها دارای مشکلاتی مختلفی از جمله وقت گیر بودن، گران بودن و همچنین عدم ارائه اطلاعات کافی درباره ساختار نانو مواد است.

طیف سنجی جرمی توسط پلاسمای جفت شده القایی یکی از روشهای استاندارد در آزمایشگاههای تجزیه است که برای آنالیز بیشتر عناصر مورد استفاده قرار می گیرد-ICP .

MSبا خواص متفاوتی از جمله آنالیز همزمانی چند عنصر، حد تشخیص پایین و دامنه خطی زیاد، روش مناسبی برای اندازه گیری نانو ذرات مختلف از جمله نانو ذرات معدنی است.

مقالات و گزارش های زیادی در مورد استفاده از روش ICP-MSدر اندازه گیری اندازه نانو ذرات منتشر شده است برای مثال دگیولدر و همکارانش از مدل تک ذره برای تعیین اندازه نانو ذرات طلا استفاده کرده اند. یونیزاسیون توسط این روش در پلاسما، سبب تولید ابرهای یونی شده و با نشر نور توسط این یون ها سیگنالی قوی تولید می کند که متناسب است با اندازه نانو ذرات. با استفاده از این روش ذراتی با اندازه ۸۰ تا ۲۵۰ نانومتر را مورد بررسی قرار داده اند. شکل زیر نمایی از دستگاه ICP-MS و مدل تک ذره را برای اندازه گیری اندازه کلوئیدهای طلا نشان می دهد.

همچنین گزارشات دیگری نیز از تلفیق ICP-MS با روشهایی مثل ژل الکتروفورز (Gel Electrophoresis) و کروماتوگرافی مایع معکوس برای تعیین توزیع اندازه ذرات وجود دارد. برای مثال برای تعیین اندازه نانو ذرات طلا از تلفیق ICP-MS با کرواتوگرافی مایع بالا با ستون C18 استفاده شده است در این روش هر چه اندازه ذرات

http://edu.nano.ir

کوچکتر باشد زمان بازداری (Retention Time) بیشتر می شود. با تعیین زمان بازداری نمونه های استاندارد حاوی نانو ذرات با اندازه مشخص ، می توان اندازه ذرات مجهول را تعیین کرد. همچنین در تلفیق با ژل الکتروفروز هر چه اندازه ذرات بیشتر باشد زمان مهاجرت نیز بیشتر می شود .

برای مطالعه بیشتر در زمینه روش کروماتوگرافی مایع با کارآیی بالا می‌توانید به مقاله تحت همین نام مراجعه فرمایید.

۳- نتیجه گیری

روش طیف سنجی پلاسمای کوپل شده القایی از جمله بهترین روش های طیف سنجی برای تعیین نوع و غلظت عناصر مختلف است. این روش دارای حساسیت، حد تشخیص و مزاحمت های طیفی و شیمیایی کمتری نسبت به سایر روش های نشری است. از گاز آرگون برای تولید پلاسما و یونیزاسیون عناصراستفاده می شود. از تلفیق این روش با طیف سنج جرمی روشی با قابلیت های بالا ایجاد می شود، از این روش جهت تعیین اندازه نانو ذرات استفاده می شود.

فهرست

منابع

1. Skoog, D.A. "Principle of Instrumental Analysis", 3nd Edition, USA: Saunders College Publishing, (1985).
2. http://edu.nano.ir/index.php/articles/show/61
3. Sakata, K. "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer and Method", US patent 6265717 B1.
4. Tanner, S., Baranov, V. "A Dynamic Reaction Cell for ICP-MS. Part 2: Reduction of interferences produced within the cell", J. Am. Soc. Mass Spectrom, Vol. 10, pp. 1083(1999).
5. Mitrano, D., Ranville, J. F. "ICP-Mass Spectrometry". Department of Chemistry and Geochemistry Colorado School of Mines Golden, CO USA.
6. Degueldre, C., Favarger, P.Y., Bitea, C. "Zirconia colloid analysis by single particle inductively coupled plasma–mass spectrometry ", Anal Chim Acta, Vol. 518, pp 137, (2004).
7. Scheffer, A., Engelhard, C., Sperling, M., Buscher, W. "Anal Bioanal Chem. ", Vol. 390, pp. 249, (2008)

۳
۵

قسمت پنجم: طیف نگاری الکترون های اوژه AES :

از آن جایی که برهمکنش الکترون با اتم های ماده زیاد است و عمق نفوذ الکترون در ماده اندک است، آنالیزهایی که مبتنی بر فرود الکترون بر سطح ماده است مانند طیف نگاری الکترونی اوژه (AES)برای مطالعه سطح مواد، به کار برده می شود. الکترون های اوژه برای عنصرسنجی و تعیین ترکیب سطح ماده استفاده می شوند. طیف نگاری الکترونی اوژه بر اساس اثر اوژه است. اثر اوژه، به فرایند بدون تابشی گفته می شود که در آن اتم یا یونی که قبلا با از دست دادن یکی از الکترون های پوسته ی داخلی یونیزه شده است، جای خالی لایه داخلی را با یک الکترون لایه خارجی پر می کند و همزمان یکی دیگر از الکترون های لایه خارجی را به بیرون از اتم می فرستد.

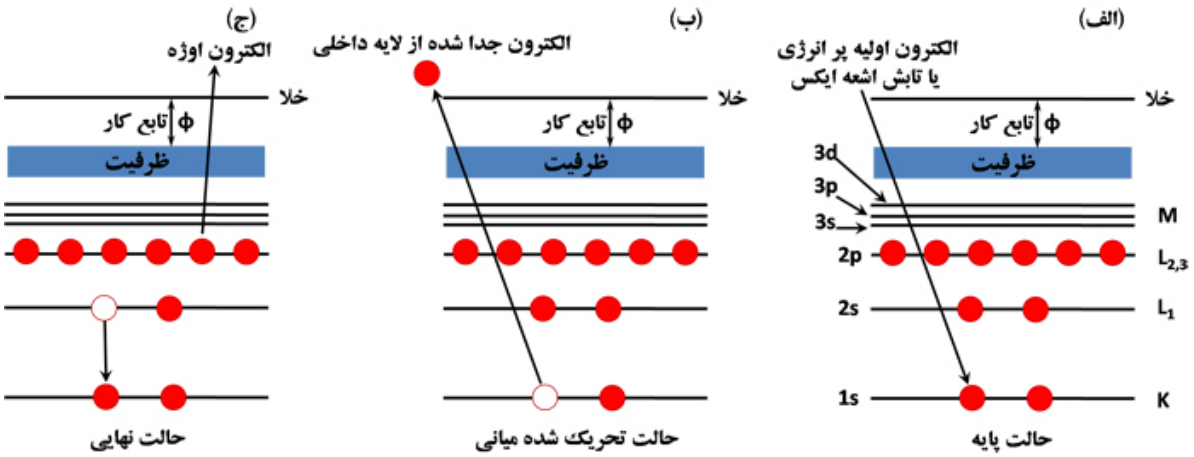
این الکترون ها پس از ارسال به تحلیلگر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آنها، به آشکارساز هدایت می شوند تا تعداد الکترون های اوژه تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت با توجه به این که سیگنال اوژه ضعیف است، مشتق شدت الکترون های اوژه بر حسب انرژی جنبشی الکترون اوژه رسم می شود.

۱- مقدمه:

طیف نگاری الکترونی اوژه Auger Electron Spectroscopy (AES)بر اساس اثر اوژه است .در این اثر، الکترونی از لایه های درونی اتم با اعمال انرژی ۲ تا ۵۰ الکترون‌ولت، جدا می شود. با ترک الکترون از اتم، جای خالی الکترون در این لایه از اتم بر جای می ماند. الکترون های لایه های بالاتر که پرانرژی‌ترند می توانند به جای خالی الکترون بروند و انرژی آزاد کنند. انرژی آزاد شده می‌تواند یا به صورت فوتون تابش شود و یا به الکترون دیگری منتقل گردد و آن الکترون را به بیرون از اتم پرتاب کند. الکترونی که به این صورت از اتم خارج می‌شود، الکترون اوژه می نامند.

بنابراین، با سقوط یک الکترون از لایه بالاتر به جای خالی الکترون در لایه پایینتر، الکترون دیگری گسیل می شود که الکترون اوژه نام دارد و در طیف نگاری الکترونی اوژه به کار برده می شود.

در طیف نگاری الکترون اوژه، فرایند تحریک الکترون ها به



شکل ۱- طرح واره مکانیزم یونیزه شدن اتم، بازآرایی اتم و تولید الکترون اوژه الف) برخورد الکترون پر انرژی به اتم و تحریک الکترون لایه داخلی اتم (۱s) ب)یونیزه شدن اتم با پرتاب شدن الکترون لایه داخلی (۱s)به خارج اتم. (ج) پر شدن جای خالی لایه داخلی(۱s) با یک الکترون از لایه خارجی(۲s) و پرتاب همزمان یکی دیگر از الکترون های لایه خارجی(۲p) به بیرون از اتم که همان الکترون اوژه است.

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

وسیله باریکه ای از الکترون‌های فرودی که از یک تفنگ الکترونی بیرون می‌آیند انجام می‌شود و شدت الکترون‌های اوژه بر حسب انرژی جنبشی آنها اندازه‌گیری می‌شود. مقدار انرژی جنبشی الکترون گسیل شده (الکترون اوژه)، به کمک انرژی یونش لایه‌ای که الکترون اوژه در آن لایه قرار دارد و انرژی انتقال الکترون، تعیین می شود. بنابراین انرژی الکترون اوژه با تغییر انرژی باریکه الکترون های فرودی، تغییر نمی کند. توزیع انرژی الکترون های اوژه نسبتا تیز است که انرژی آن ها به وسیله تحلیل گرها، آشکارسازی می شود. از آن جایی که انرژی های الکترون های اوژه به اندازه ای است که عمق فرار این الکترون‌ها را محدود می کند، این طیف نگاری یک آنالیز حساس به سطح است که با استفاده از آن می توان عمق ۱۰ تا ۳۰ آنگستروم را مطالعه کرد. الکترون های اوژ ای که از عمق ۱۵ آنگستروم سطح به تحلیل گر می‌رسند، انرژی برابر با ۱۰۰۰ الکترون ولت دارند.

با کنده شدن الکترون از لایه داخلی و پرتاب آن به بیرون از اتم، اتم یونیزه می شود . از بازآرایی الکترونی اتم یونیزه، الکترون دوم که انرژی آن معین است آزاد می شود و انرژی آن یکی از مشخصه های اتم یونیزه است. بازآرایی نتیجه رقابت میان نیروی دافعه ناشی از برهم کنش الکترون- الکترون و نیروی جاذبه ناشی از برهمکنش الکترون – هسته است که در نهایت نیروی دافعه بر جاذبه غلبه می کند.

اصول فرایند اوژه در شکل ۱ نشان داده شده است. الکترون فرودی اولیه که انرژی ۲ تا ۵ کیلوالکترون ولت دارد، با یونیزه کردن لایه K یا L و پرتاب یک الکترون به بیرون از اتم، یک جای خالی (حفره) در آن لایه ایجاد می کند. الکترون فرودی و الکترون جدا شده از اتم، اتم را با انرژی نامعلومی ترک می‌کنند. بنابراین ساختار الکترونی اتم یونیزه شده بازآرایی می شود که در این بازآرایی یک الکترون از لایه با انرژی بالاتر این حفره را پر می‌کند. این گذار با آزاد شدن انرژی همراه است که می‌تواند به صورت تابش فوتون اشعه ایکس باشد یا این که به صورت انرژی جنبشی به یکی از الکترون‌ها منتقل شود. این الکترون ثانویه، می‌تواند در همان لایه انرژی یا لایه با انرژی بالاتری باشد. در نتیجه این الکترون انرژی کاملاً مشخصی به نام انرژی اوژه دارد. با توجه به این که انرژی الکترون اوژه خروجی، به اختلاف انرژی لایه های اتم بستگی دارد، با اندازه گیری انرژی الکترون اوژه می توان نوع اتم را مشخص کرد .چنان چه حفرهٔ اولیه در لایه K ایجاد شده باشد، یک الکترون از تراز L_1این حفره، جای خالی را پر می کند و الکترون لایه $L_{2,3}$ به صورت الکترون اوژه از سطح خارج می شود. انرژی الکترون اوژه به صورت زیر مشخص می‌شود:

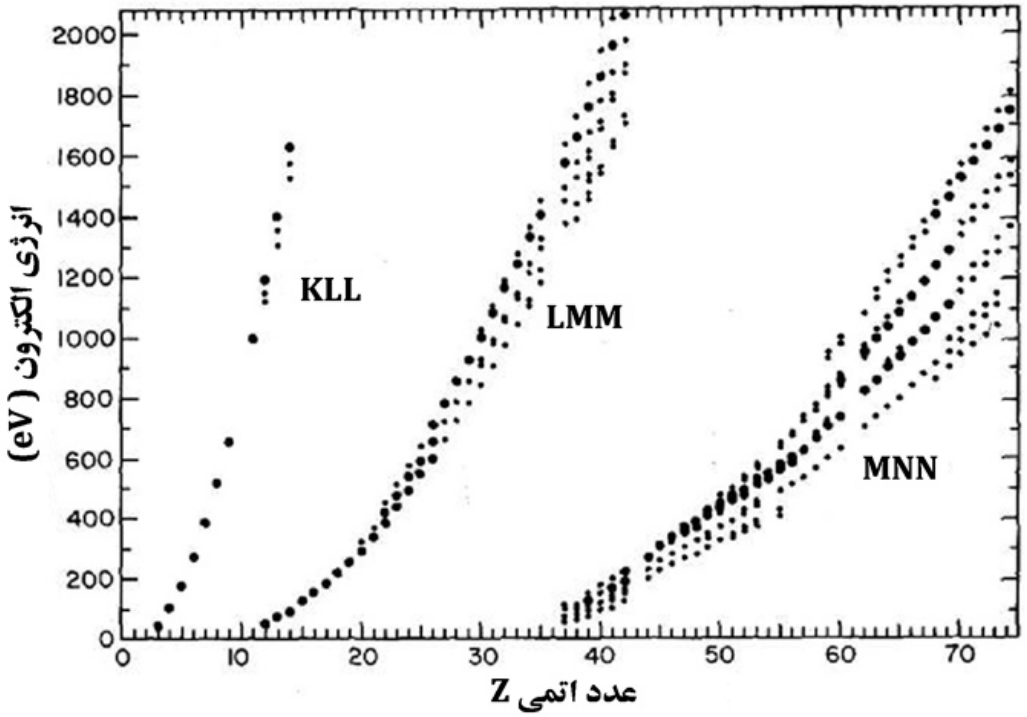
$$E_{kin} \sim E_k - E_{L1} - E_{L2,3}$$

که در آن E_{kin} انرژی الکترون اوژه، E_kانرژی لایهk ، E_{L1} انرژی لایه L_1و $E_{L2,3}$ انرژی لایه $L_{2,3}$ است.

برای هر اتمی، تعدادی گذار های اوژه اتفاق می افتد که گذاری با بیشترین احتمال بیشترین شدت را دارد. بنابراین در طیف نگاری الکترونی اوژه، هر اتم یک انرژی اوژه اصلی و انرژی های اوژه فرعی دارد که به شناسایی اتم کمک می کنند. در فرایند اوژه همواره دو حفره نهایی بر جای می‌ماند، وقتی اتم در یک جامد قرار داشته باشد، این دو حفره می توانند در نوار ظرفیت ایجاد شوند. در حالت کلی بیشترین شدت که در فرایند اوژه مشاهده می شود مربوط به وضعیتی است که دو حفره نهایی در ناحیه‌ای با بیشترین چگالی حالت در نوار ظرفیت بوجود آمده باشد. در شکل ۲ انرژی های اصلی اوژه برحسب عدد اتمی مشخص شده است.

شکل۳ طرح واره ی طیف نگاری الکترون اوژه را نشان می دهد که شامل یک تفنگ الکترونی است که باریکه الکترونی با انرژی ۲ تا ۵ کیلوالکترون ولت تولید می کند. یک تحلیل‌گر آینه‌ای استوانه‌ای (Cylindrical Mirror Analyzer =CMA)برای تعیین انرژی الکترون‌های اوژه و تعداد آن‌ها به کار برده می شود. تفنگ الکترونی معمولاً به صورت

http://edu.nano.ir



شکل ۲– انرژی های اصلی الکترون اوژه بر حسب عدد اتمی برای گذارهای مختلفKLL ، LMMو .MNN گذار KLL نشان می دهد که حفرهٔ اولیه در لایه K ایجاد شده است، یک الکترون از تراز L این حفره یا جای خالی را پر کرده است و الکترون لایه Lبه صورت الکترون اوژه از سطح خارج شده است.

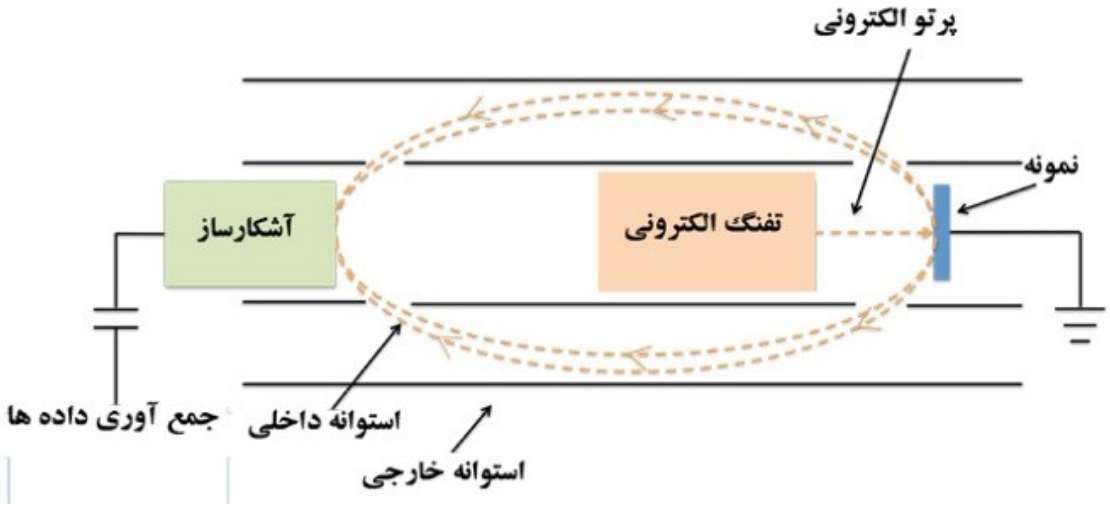
هم‌محور با CMA نصب می‌شود که میدان قوی بین دو استوانهٔ هم‌محور درCMA، الکترون‌های اوژه را به سمت آشکارساز هدایت می‌کند. به کمک یک تبدیل‌کننده تعداد الکترون‌ها در واحد انرژی یعنیdN/dE مشخص می‌شود.

۲– اجزای تشکیل دهنده طیف نگار الکترون اوژه

در این بخش، قسمتهای مختلف دستگاه طیف نگار الکترون اوژه توضیح داده می‌شود که شامل منبع تولید الکترون، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

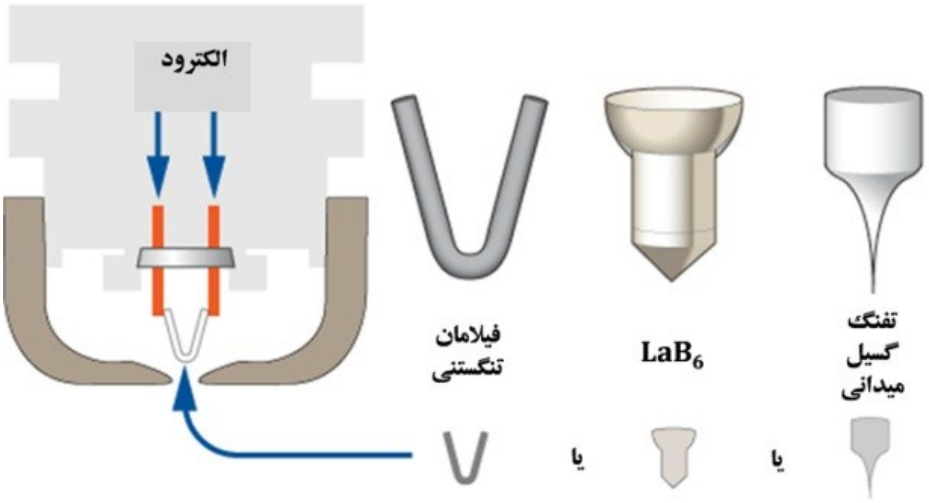
۲–۱– منابع تولید الکترون

برای تولید الکترون از تفنگ الکترونی استفاده می شود که از منبع تولید الکترون و لنزهای الکترومغناطیسی تشکیل شده است (شکل٤). تولید الکترون می تواند بر اساس پدیده ترمویونیک باشد که با عبور جریان، فیلامان آن قدر گرم می شودکه الکترون انرژی کافی برای غلبه بر تابع کار فلز را پیدا می کند و گسیل الکترون از فلز رخ می دهد. برای این منظور معمولا از فلز تنگستن استفاده می شود که



شکل ۳ – طرح واره یک سیستم طیف نگار الکترون اوژه با تحلیلگر .CMA

http://edu.nano.ir



شکل ٤- طرح واره تولید الکترون با استفاده از (۱) فیلامان تنگستنی بر اساس پدیده ترمویونیک، (۲) هگزا بوراید لانتانیم (LaB6) بر اساس پدیده ترمویونیک و (۳) تفنگ گسیل میدانی بر اساس پدیده تونل زنی.

تابع کار آن ٤.٥ الکترون ولت است که دمای مورد نیاز برای گسیل الکترون از آن نیز ۲۳۰۰ کلوین است. ترکیب دیگری که برای گسیل الکترون به دمای کمتری (۱۸۰۰ کلوین) نیاز دارد که ناشی از تابع کار اندک آن (۲.٦ الکترون ولت) است، هگزا بوراید لانتانیم (LaB_6) است. روش دیگر برای تولید الکترون استفاده از پدیده گسیل میدانی است که معمولا تنگستن تک کریستال به صورت سوزنی با قطر حدود ۵۰ نانومتر در میدان الکتریکی قرار می گیرد که بر اساس تابع کار فلز و میدان الکتریکی اعمال شده الکترون ها از فلز به بیرون تونل می زنند. از لنزهای الکترومغناطیسی برای متمرکز کردن، شکل دادن پرتو الکترونی گسیل شده استفاده می شود.

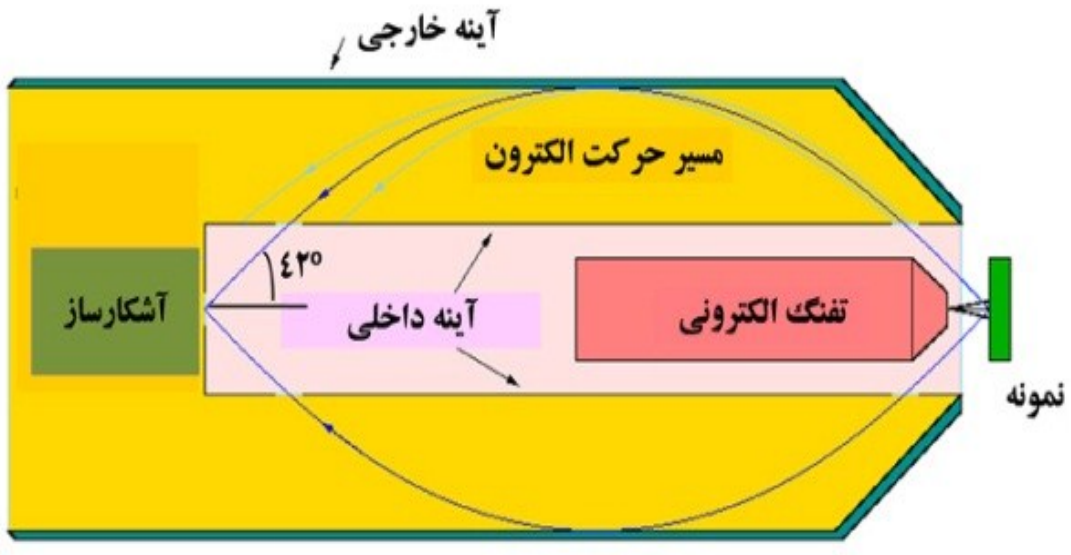
۲-۲-تحلیلگر انرژی

تحلیلگرهای انرژی، الکترون ها را بر اساس انرژی آنها با قدرت تفکیک مناسب (dE/E≅0.5-1%)جدا می کند. یعنی فقط الکترون ها با انرژی خاص را از خود عبور می دهد. از آن جایی که تفکیک انرژی در میدان الکتریکی انجام می شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کمترین حساسیت را به میدان های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین و یا سایر میدان های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولا تحلیلگرهای انرژی مانند (CHA=Concentric Hemispherical Analyzer)و (Cylindrical Mirror Analyzer =CMA) در AES استفاده می شود. شکل ۵ تحلیلگر آینه‌ای استوانه‌ای، CMAرا نشان میدهد که متشکل از دو استوانه هم مرکز است که تفنگ الکترونی درون تحلیلگر قرار گرفته است. با تغییر پتانسیل اعمال شده به استوانه خارجی، تعداد الکترون ها بر حسب انرژی جنبشی آنها شمارش می شود و شدت آنها تعیین می شود dE .به اندازه روزنه های تعبیه شده روی استوانه داخلی بستگی دارد که اگرdE بسیار کوچک باشد تعداد الکترون کمتری از آن عبور می کند و در نتیجه سیگنال ضعیفی داریم و اگر dE بسیار بزرگ باشد قدرت تفکیک کاهش می یابد. با توجه به این که سیگنال الکترون اوژه ضعیف است، چنان چه زاویه محور استوانه با روزنه های تعبیه شده روی استوانه داخلی ٤۲ درجه باشد، بیشترین تعداد الکترون به آشکارساز می رسد.

۲-۳- آشکارساز

الکترون هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می کنند در نهایت به آشکارساز برخورد می کنند. به علت تعداد کمِ الکترون ها، برای تقویت و افزایش تعدادِ آنها، از تقویت کننده ها (ضرب کننده ها) استفاده می شود. یک نوع از ضرب کننده ها، فوتوضرب کننده های (Photo Multiplier) معمولی است

http://edu.nano.ir



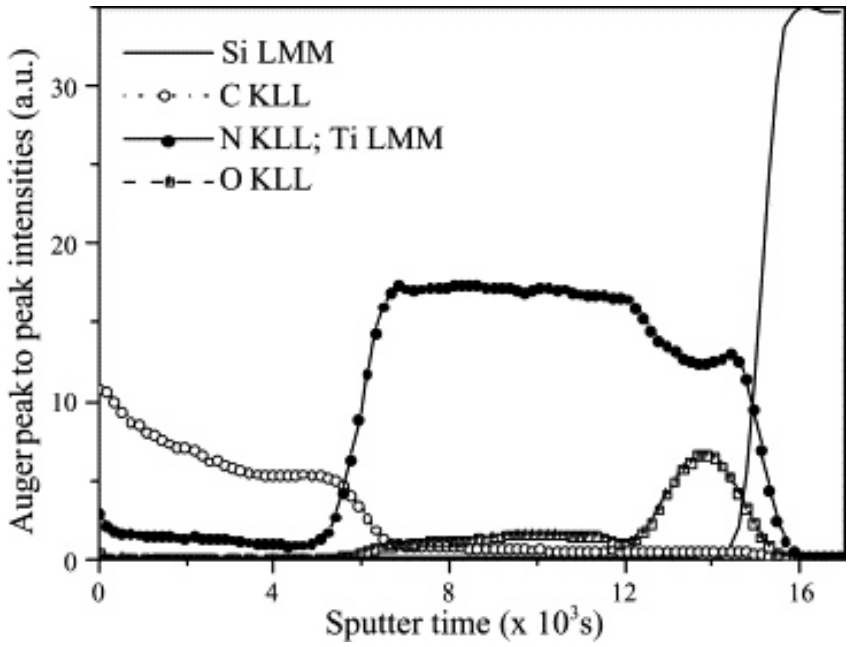
شکل ۵ – تحلیلگر آینه‌ای استوانه‌ای، CMA

که به صورت صفحه های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می کند و هر یک از الکترون های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون های بیشتری را تولید می کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه ای از الکترون ها ایجاد می شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون ها صفحات فلوئورسان استفاده می شود که برخورد الکترون ها را به تابش نور تبدیل می کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون ها را در هر انرژی ثبت می کند .

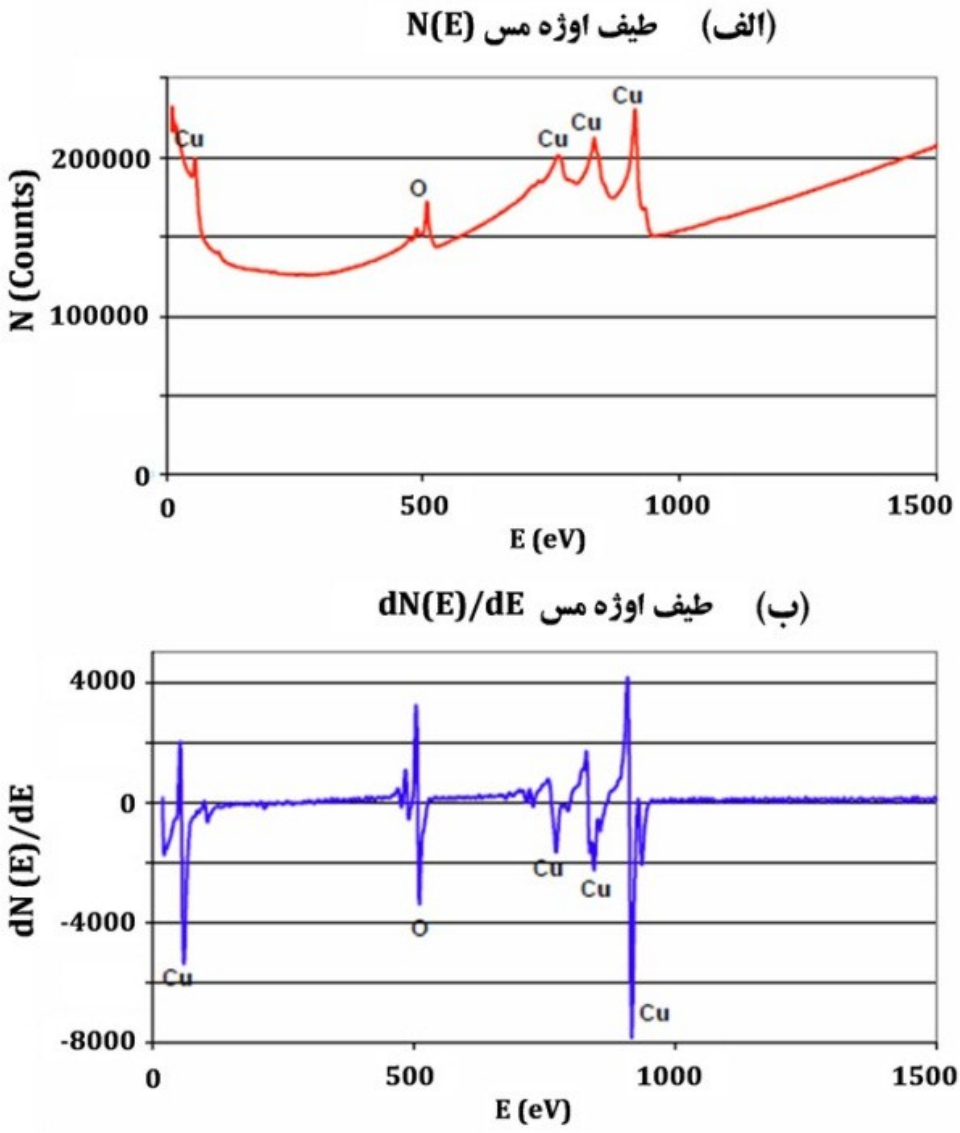
۳- نمونه

نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی قرار می گیرد تا الکترون های خروجی از سطح در ابتدای ورود به تحلیلگر در اثر اعمال میدان الکتریکی به میان استوانه ها هدایت شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند. از آن جایی که در این آنالیز سطح نمونه ها بررسی می شود بنابراین به خلا بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) نیاز است تا سطح با مولکول های آب و مولکول های دیگر پوشیده نشود .

نمونه ها می توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آن ها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج الکترون وجود دارد که در اثر باردار شدن نمونه، پیک ها حرکت می کنند. می توان موقعیت پیک ها را با طلا که فلزی پایدار است و به راحتی در واکنش های شیمیایی شرکت نمی کند، کالیبره کرد زیرا جابه جایی پیک های طلا فقط می تواند به دلیل باردار شدن نمونه باشد. در بعضی موارد می توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد و یا در مواد جامد و رسانا با اتصال مناسب نمونه به زمین می توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. در عمل بیشتر نمونه ها جامد اند که می‌توانند به صورت پودر یا غیر پودری باشند. در مورد نمونه های پودری، می توان آنها را تحت فشار به صورت قرص درست کرد و یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. از آن جایی که اکسیدهای فلزی در خلا بسیار بالا Ultra High Vacuum UHV) اکسیژن سطحی خود را از دست می دهند بایستی مدت زمان آزمایش آنها کوتاه باشد. در دستگاه AES امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتویی از یون‌های گاز نجیب مانند آرگون وجود دارد. در این حالت هم زمان با لایه‌برداری از سطح، آنالیز اوژه در عمق نمونه انجام می شود و با ثبت فاصله قله تا قله پیک هر عنصر بر حسب زمان (یا محاسبه عمق نمونه با در دست داشتن سرعت و زمان کندوپاش) رفتار هر عنصر بر حسب عمق مشخص می شود (شکل ٦)

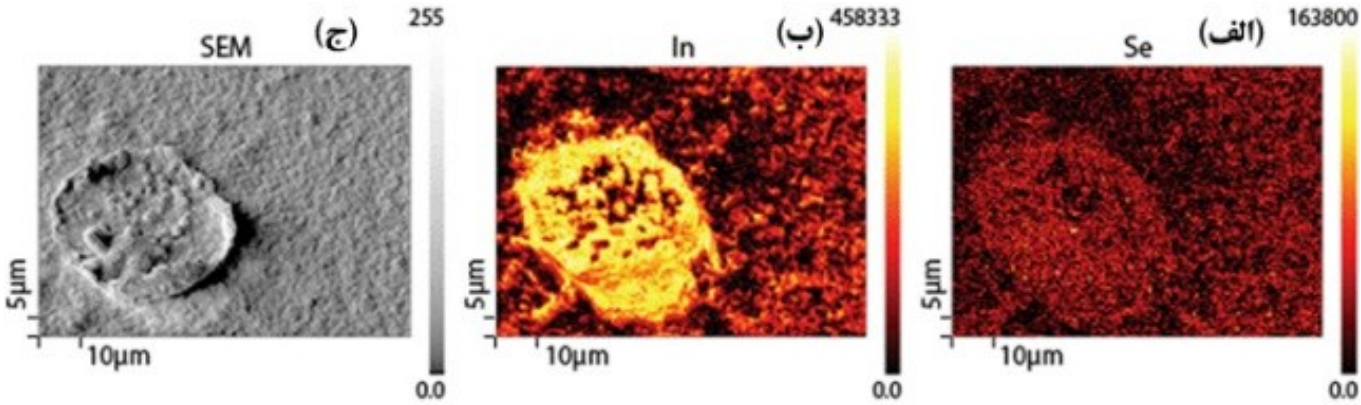


شکل ٦– تحلیل عمقی اوژه. طیف شدت قله تا قله پیک اوژه بر حسب زمان کندوپاش که غلظت سیلیکون، کربن، نیتروژن و اکسیژن را در نمونه مورد بررسی، نشان می دهد.



شکل ۷– مقایسه (الف) طیف مستقیم شدت الکترون های اوژه و (ب) مشتق طیف شدت الکترون های اوژه برای وضوح بیشتر پیک های اوژه برای عنصر مس.

http://edu.nano.ir



شکل ۸ -الگوی پیک اوژه برای (الف) سلنیم و (ب) ایندیوم و تصویر میکروسکوپ روبشی (SEM) نمونه Cu(In,Ga)SeS

٤- طیف الکترون اوژه

طیف اوژه بر حسب انرژی جنبشی نمایش داده می شود (شکل ۷). الکترون های ثانویه جدا شده، یک طیف زمینه نسبتاً بزرگ دارند و الکترون‌های اوژه به صورت قله‌های نه چندان بزرگی روی این طیف زمینه قرار می گیرند. همان طور که در شکل ۷ ب نمایش داده شده است برای وضوح بیشتر پیک ها، از طیف شدت الکترون های اوژه، مشتق گرفته می شود.

٥- میکروسکوپی روبشی اوژه (Scanning Auger Microscopy SAM)

با استفاده از طیف نگاری الکترون اوژه می‌توان توزیع اتم ها در سطح را به صورت یک تصویر مشخص کرد. برای این منظور باریکهٔ الکترون فرودی سطح نمونه را جاروب می‌کند و در هر نقطه خاص، نوع و غلظت عنصر موردنظر را مشخص می‌کند .شکل ۸ الف و ب تصاویر اوژه روبش شده و شکل ۸ ج تصویر الکترون روبشی (SEM) نمونه Cu(In,Ga)SeS را نشان می دهد.

فهرست

منابع

1. Watts, J. F., Wolstenholme, J. “An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES”, 2nd Edition, New York, Wiley (2003).
2. Prutton, M. “Surface Physics”, 2nd Edition, New York, Oxford University Press (1985).

۳
۶

قسمت ششم: بیضی سنجی Ellipsometry

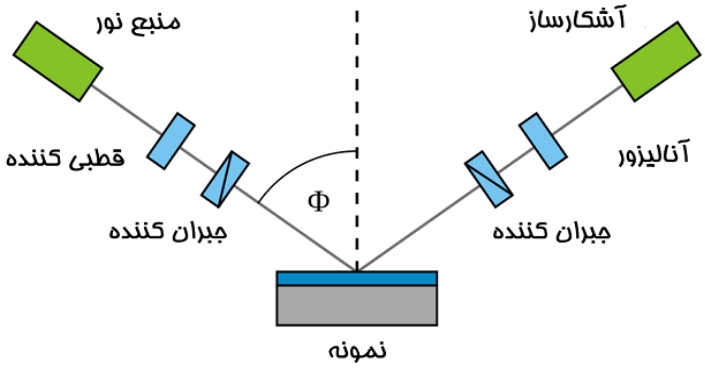
بیضی سنجی Ellipsometry روشی نوری است که برای مطالعه و بررسی لایه های نازک، ویژگی های نوری (ضریب شکست، ضریب جذب و توابع دی الکتریک) سطوح و فصل مشترک مواد استفاده می شود و می توان با استفاده از آن ضخامت، مورفولوژی، یکنواختی سطح، ریخت‌شناسی(morphology) ، کیفیت بلور، ترکیب شیمیایی و رسانایی مواد را ارزیابی کرد. در بیضی سنجی، معمولا شکست نور بررسی می شود و ویژگی هایی مانند ضخامت نمونه، ضریب شکست و ویژگی های دی الکتریک، موجب تغییرات در حالت نور قطبیده می شود. در بیضی سنجی تغییراتی که نور قطبیده پس از بازتاب یا عبور متحمل می شود مورد مطالعه قرار می گیرد که با بررسی تغییرات قطبش نور بازتاب شده از نمونه، می‌توان در مورد لایه‌هایی که ضخامت کم تر ازطول موج نور دارند، اطلاعاتی مانند ترکیب شیمیایی و رسانایی نیز به دست آورد.

بیضی سنجی یک روش توانمند و غیرمخرب برای آنالیز لایه های بسیار نازک است. این روش قادر به اندازه گیری ضریب شکست، ضریب جذب و ضخامت لایه های نازک است. این وسیله بر این اساس کار می کند که بازتاب از فصل مشترک (سطح) دی الکتریک می تواند قطبش و فاز موج ورودی را تغییر دهد. این تغییرات به ضریب شکست ماده بستگی دارد. این روش می تواند خواص مختلفی از قبیل ضخامت، خواص نوری، مورفولوژی و حتی ترکیبات شیمیایی لایه را نیز مشخص کند. همچنین بیضی سنجی می تواند برای اندازه گیری ضخامت لایه هایی با ضخامت نانومتری که روی زیرلایه های مختلف قرار دارند، استفاده شود. حتی به کمک این روش می توان نمونه های چندلایه ای (Multilayer) را نیز بررسی و مطالعه نمود.

بیضی سنجی در حوزه هایی از قبیل زیست شناسی و پزشکی نیز روز به روز بیش تر مورد توجه قرار می گیرد. بیضی سنجی یک روش اپتیکی بسیار حساس است. این حساسیت به دلیل تغییر فاز نسبی نور قطبیده‌ای است که از یک لایه نازک منعکس می‌شود و یا از میان آن عبور می‌کند. اندازه گیری این تغییر فاز را می توان در یک طول موج یا چندین طول موج و در یک زاویه برخورد یا در زوایای برخورد متفاوت انجام داد .

اساس کار بیضی سنجی

در این روش نور منبع به عنوان موج الکترومغناطیسی و غیرقطبی، به وسیله قطبی کننده polarizer، خطی و قطبیده



شکل ۱- طرح واره بیضی سنج که شامل منبع نور، قطبی کننده، جبران کننده، آنالیزور و آشکارساز است.

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

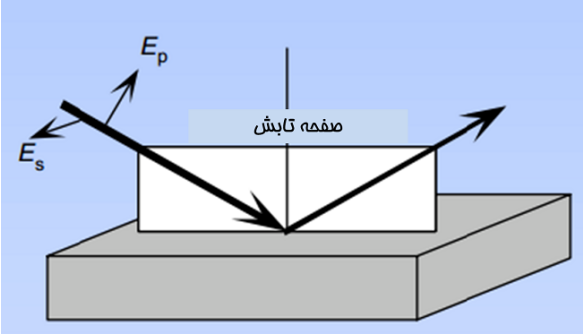
می‌شود. سپس توسط یک جبران‌کننده compensator ، قطبش خطی به قطبش دایره‌ای تبدیل می‌گردد. سپس نور حاصل به نمونه می رسد. بعد از برخورد نور قطبیده شده به نمونه و بازتاب از سطح نمونه و به ترتیب پس از عبور از جبران کننده دیگر و همچنین عبور از قطبی کننده دوم که آنالیزور نامیده می شود، به آشکارساز می رسد تا شدت آن تعیین شود. در نهایت متغیرهای بیضی‌سنجی(Δوψ) از رابطه اصلی بیضی‌سنجی محاسبه می‌گردند و با مدل‌سازی این توابع به وسیله بانک اطلاعاتی، می‌توان به خواص نوری لایه پی برد. نقشه خواص در یک ناحیه مشخص سطح با استفاده از بیضی سنجی نیز امکان پذیر است. به جای جبران کننده می توان از مدوله کننده فاز Phase-modulator نیز استفاده کرد. شکل ۱ طرح واره ای از دستگاه بیضی سنج را نشان می دهد. در بیضی سنجی، زاویه تابش برابر با زاویه بازتاب است. نور با قطبش موازی یا عمود بر صفحه تابش (صفحه تابش عمود بر نمونه است) به ترتیب نور قطبیده p و s نامیده می شود (شکل ۲). دو تابش تقویت شده s و p بعد از بازتاب از سطح به حالت اولیه خود بر می گردند که به ترتیب دارای دامنه های r_s و r_p هستند و نسبت r_p به r_s بر اساس معادله زیر اندازه گیری می شود.

$$P=r_p / r_s =\tan(\psi)\, e^{i\Delta}$$

P تغییرات قطبش، $(\tan\psi)$نسبت دامنه بازتاب است که نسبت تغییرات برای نور با قطبش s و p را نشان می دهد و Δبیانگر جابه جایی نسبی فاز است که در بیضی سنجی این دو کمیت $(\tan\psi)$ و (Δ اندازه گیری می شود .r_p بیانگر مولفه نوسانی در صفحه فرود و r_s مولفه نوسانی عمود بر صفحه فرود است (شکل ۲). با توجه به این نسبت دو مقدار اندازه گیری می شود. بیضی سنجی روشی دقیق و تکرارپذیر است. بیضی سنجی به پخش نور حساس نیست و در آن نیازی به نمونه مرجع برای تصحیح روش وجود ندارد. در نمونه هایی که لایه از نظر نوری کاملا یکنواخت، همگن و همسانگرد باشد، با استفاده از داده های ψ و Δ به طور مستقیم می توان خواص مواد را به دست آورد. اما در نمونه های پیچیده تر، با در نظر گرفتن ثابت های نور مانند تابع دی الکتریک یا ضریب شکست و پارامترهای ضخامتِ هر یک از لایه ها بایستی یک مدل طراحی شود.

در بیضی سنجی برای هر طول موج طیف، حداقل دو کمیت اندازه گیری می شود و در این روش نسبت شدت ها به جای شدت اندازه گیری می شود. بنابراین این روش کم تر تحت تأثیر شرایط محیط، تغییر شدت نور منبع است. بیضی سنجی بی نیاز از اندازه گیری مرجع است.

از جمله مدل هایی که برای محاسبه توابع دی الکتریک در بیضی سنجی به کار گرفته می شود، مدل نوسانی لورنتس (Lorentz Oscillator Model) است. معادله سلمیر(Sellmeier) که در محاسبه توابع دی الکتریک در مواد عایق استفاده می شود، و معادله کوشی(Cauchy Equation) نیز مدل های دیگری هستند. مدل درود (Drude) نیز در مورد فلزات به کار گرفته می شود. برای محاسبه توابع دی الکتریک در مواد بی شکل از معادله Tauc-Lorentz و در مواد بلوری از تئوری محیط موثر (Effective Medium Theory) استفاده می شود.



شکل ۲- نمایش صفحه تابش، نور با قطبش p و .s صفحه تابش شامل پرتو فرودی و بردار عمود بر سطح نمونه و پرتو بازتاب شده است.
نور با قطبش p موازی صفحه تابش و نور با قطبش sعمود بر صفحه تابش است.

http://edu.nano.ir

۳- انواع دستگاه های بیضی سنج و کاربردهای آن ها

بعضی از دستگاه های بیضی سنج دارای آنالیزور چرخان اند که در آن ها از سیستم چرخش هم زمانِ آنالیزور برای شناساییِ نورِ قطبیده شده پس از بازتاب از سطح استفاده می شود. با اعمال اصلاحات به گونه ای که آنالیزور به کمک موتور حول محور تابش چرخانده شود، می توان بیضی سنج های معمولی را به بیضی سنج با آنالیزور چرخان تبدیل کرد. سرعت این نوع آنالیزور سریع است و جمع آوری داده ها، آنالیز آن ها و تعیین ضخامت در حدود ۵ ثانیه قابل انجام است. دقت اندازه گیریِ ضخامت در حدود یک آنگستروم است. بیضی سنج با آنالیزور چرخان به دلیل دقت و سرعت بالا در بررسی واکنش ها به ویژه واکنش هایی که در لایه نازکی بر روی سطح روی می دهد، استفاده می شود.

در بعضی دیگر از بیضی سنج ها از یک مدولاتور قطبیده استفاده می شود که دقت آن در اندازه گیری زوایا ۰.۰۰۱ درجه است و حدود ۳۰ ثانیه زمان نیاز است تا ثابت های نوری n و k در یک طول موج تعیین شود.

در بیضی سنج های هم زمان (In Situ) که روشی دینامیکی است برای ثبت تغییرات نمونه در حین فرایندهایی مانند رشد لایه نازک، تمیز شدن نمونه، اثر اسیدشویی ها، ایجاد خراش در شرایط ویژه استفاده می شود. در بیضی سنج های هم زمان می توان سرعت رشد یا سرعت فرایندی که مطالعه می شود را تعیین کرد و همچنین تغییرات خواص نوری نسبت به زمان اندازه گیری می شود. در این روش وسایل جانبی مانند آینه عدسی و منشور برای متمرکز کردن نور روی نمونه نیاز است. می توان بیضی سنجی را در گستره ای از طول موج و با استفاده از آشکارسازهای چند کانال مانند CCD و یا در تک طول موج، انجام داد .

در دستگاه های بیضی سنج با قابلیت تخلخل سنجی، تغییرات ویژگی های نوری و ضخامت، در حین فرایند جذب و یا واجذب مواد فرار در فشاراتمسفر یا فشارهای پایین اندازه گیری می شود. این دستگاه می تواند اندازه حفره ها و توزیع آن ها در لایه های بسیار نازک با ضخامت کم تر از ۱۰ نانومتر را نیز شناسایی کند .

در نوع دیگری از بیضی سنج از طیف سنجی مادون قرمز استفاده می شود که در مطالعه نمونه های رسانا به کار گرفته می شود که با تلفیق بیضی سنج با یک میدان مغناطیسی خارجی می توان چگالی، تحرک نوری، بارهای آزاد و جرم مؤثر را بررسی کرد.

در دستگاه های بیضی سنج با یک طول موج از یک منبع نور تک طول موج استفاده می شود که در بیضی سنج‌های لیزری معمولا یک لیزر در ناحیه مرئی (مانند لیزرHe-Ne با طول موج ۶۳۲ نانومتر) به کار گرفته می شود. این نوع بیضی‌سنج، پرتو لیزر را روی یک نقطه متمرکز می کند و از آن جایی که قدرت لیزر نسبت به منابع با گستره ای از طول موج ها بسیار بیشتر است از این نوع بیضی سنج می توان برای تصویر برداری استفاده کرد.

در بیضی سنج طیف سنج، گستره ای از طول موج ها، فرابنفش، مرئی و مادون قرمز به نمونه تابیده می شود و میتوان ضریب شکست و یا توابع دی الکتریک را در گستره طول موج به دست آورد و با داشتن این کمیت ها سایر ویژگی های فیزیک مواد را بررسی کرد. بیضی سنج مادون قرمز ویژگی های ارتعاشات شبکه و بار نمونه را تعیین می کند و در سایر نواحی طیف برای بررسی ضریب شکست و خواص الکترونی مواد مورد استفاده قرار می گیرد.

چنان چه امکان تبدیل نور پلاریزه s و p به یکدیگر وجود نداشته باشد از بیضی سنج های معمولی استفاده می‌شود که می تواند برای نمونه های بی شکل و مواد بلوری با ساختار مکعبی به کار برده شود .

در دستگاه بیضی سنج، با استفاده از CCD به عنوان آشکارساز می توان به طور لحظه ای تصویر تهیه کرد که اطلاعات مفیدی درباره ضخامت لایه و ضریب شکست نمونه ارائه می کند. در بیضی سنج های لیزری، نور لیزر بعد

http://edu.nano.ir

از عبور از قطبی کننده و سایر قسمت های بیضی سنج به صورت بیضوی قطبیده می شود و سپس این نور قطبیده از سطح نمونه بازتاب می شود و پس از عبور از آنالیزور، در CCD تصویر تشکیل می شود.

٤- نمونه های مورد مطالعه در بیضی سنج

با استفاده از این بیضی سنج حتی لایه هایی که ضخامت آن ها کمتر از ضخامت یک اتم منفرد است را نیز می توان بررسی کرد. نمونه مورد مطالعه بایستی متشکل از تعدادی لایه مشخص باشد و از نظر نوری یکنواخت، ایزوتروپ (دارای خواص فیزیکی مشابه) و غیر جاذب باشد. چنان چه نمونه ای این ویژگی ها را نداشته باشد باید از تکنیکهای پیشرفته تر بیضی سنجی استفاده کرد.

٥- کاربردهای بیضی سنجی

بیضی سنجی کاربردهای گوناگونی در علوم مختلف دارد که معمولا برای شناسایی سطح مشترک و لایه های نازک استفاده می شود. همان طور که گفته شد تغییر شکل حالت قطبش نور در اثر بازتاب، اساس کار بیضی سنج در تعیین خواص نوری مواد است که با آن می توان تفاوت نمونه های لایه نازک و توده و نمونه هایی که در برابر نور ایزوتروپ یا غیر ایزوتروپ هستند را بررسی کرد.

بیضی سنجی لایه های نازکی که بین زیرلایه و محیط تشکیل شده اند منجر به تعیین ضخامت و خواص نوری لایه می شود. اندازه گیری ها معمولا به صورت تابعی از طول موج انجام می شود. در واقع بیضی سنجی روشی مناسب برای بررسی لایه های نازک به شمار می‌آید.

جذب گونه های مولکولی و یا اتمی روی سطح نمونه هایی که در محیط مایع یا گاز قرار گرفته اند، به کمک بیضی سنجی که تکنیکی غیر مخرب است مطالعه می شود. در بعضی از واکنش ها، فرایند جذب به طور مثال با اعمال حرارت برگشت پذیر است (که به آن واجذب گفته می شود) و با استفاده از بیضی سنج واکنش هایی از این نوع را نیز می توان مطالعه و بررسی قرار داد. بایستی اشاره کرد که این گونه فرایندها متفاوت از تشکیل لایه های دائمی اکسیدی است که امکان مطالعه آن ها با استفاده از بیضی سنج ممکن نیست.

از روش بیضی سنجی در مطالعه اکسیداسیون نیمه‌رساناها و فلزات در محیط های مختلف می توان استفاده کرد که می توان رشد لایه اکسید روی سطح را در محیط های گازی یا محیط های مایع بررسی کرد. این بررسی در مورد لایه های نیتریدی و یا سولفیدی روی سطح نیمه رسانا و فلزات در دماهای مختلف امکان پذیر است. این روش در مطالعه فرایند الکتروشیمی نیز استفاده می شود که با استفاده از بیضی سنج می توان فصل مشترک الکترود- الکترولیت را به طور هم زمان بررسی کرد. می توان بیضی سنجی را هم زمان با سایر روش های اندازه-گیری الکتروشیمیایی (مانند ولتاژ – جریان و ظرفیت) انجام داد. فرایندهای الکتروشیمیایی مانند جذب یونی، اکسیداسیون آندی، خوردگی، غیر فعال سازی و جلا دادن الکتریکی را می توان با استفاده از بیضی سنج مطالعه و بررسی کرد. در صنعت نیمه رسانا، برای اندازه گیری ضخامت لایه هایی مانند اکسیدها و نیتریدها روی سیلیکون به خصوص با ضخامت های کم تر از ۵۰۰ آنگستروم از روش بیضی سنجی استفاده می شود.

یکی از کاربردهای بیضی سنجی در داروسازی و پزشکی است که واکنش آنتی ژن–آنتی بادی در لایه های نازک قابل بررسی است. از طرفی بیضی سنجی برای مطالعه آسیب های ناشی از تشعشع در جامدات، آسیب دیدگی مکانیکی سطوح نیمه رسانا و دی الکتریک کاربرد دارد.

فهرست

منابع

1. R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier Science Pub Co (1987) ISBN 0-444-87016-4.
2.H.G. Tompkins, spectroscopic ellipsometry andreflectometry, John Wiley and sons Inc (1999)

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

روش‌های جداسازی

۴ روش های جداسازی

۱ قسمت اول: طیف سنجی جذب اتمی AAS ۵۸۹

a. Agilent Series 1100

c. Waters Alliance

b. JASCO L-P Mixing System

d. Shimadzu 2010

۴

۱

مروری بر روش کرماتوگرافی مایع با کارایی بالا(HPLC)

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) از جمله تکنیک های جداسازی (Separation) مرسوم در بسیاری از علوم است. در این مقاله ابتدا به تاریخچه ای از کروماتوگرافی، اصطلاحات و روابط آن اشاره می شود و در ادامه به نحوه انتخاب دقیق پارامترهای دستگاهی وآزمایشگاهی به منظور انجام یک جداسازی کارآمد اشاره می شود. پارامترهایی از قبیل انتخاب نوع ستون و انتخاب فاز متحرک که به قطبیت آنالیت بستگی دارد و یا انتخاب آشکارساز مناسب که به ساختار و ویژگی های شیمیایی نمونه بستگی دارد. و در نهایت به نحوه آنالیز کمی و کیفی کروماتوگرام اشاره می شود.

۱- مقدمه : تاریخچه کروماتوگرافی

بدون شک مهمترین و پرکاربردترین روش جداسازی، روش کروماتوگرافی است.

کروماتوگرافی Chromatography به وسیله یک گیاه شناس روسی به نام تسوت، در اوایل قرن بیستم (۱۹۰۳) کشف شد. او از این تکنیک برای جداسازی رنگدانه های مختلف گیاهی مانند کلروفیل‌ها و گزانتوفیل‌ها استفاده کرد.

روشهای کروماتوگرافی بر پایه دو مفهوم کلی دسته بندی می‌شوند: در روش اول، جداسازی بر اساس مفاهیم فیزیکی صورت گرفته و شامل دو گروه کروماتوگرافی ستونی Column و کروماتوگرافی سطحی است.

اساس نام گذاری در دسته بندی دوم که مرسوم تر است، نوع فاز متحرک، فاز ساکن و همچنین نوع تعادل ایجاد شده بین دو فاز است. این دسته شامل دو گروه کلی کروماتوگرافی مایع (فاز متحرک مایع می‌باشد) و کروماتوگرافی گازی (فاز متحرک گاز) است.

۲- مفاهیم کلیدی در کروماتوگرافی

درتمامی روشهای کروماتوگرافی، جداسازی بر پایه تفاوت مقداری آنالیت (ماده مورد جداسازی) در دو فاز ساکن Stationary Phase و متحرک Mobile Phase انجام می شود. این تفاوت مقدار، در نهایت منجر به تشکیل تعادلی می گردد که آن را با پارامتری به نام ثابت توزیع (K) بیان می کنند. در این رابطه C_m و C_s به ترتیب نشان دهنده غلظت مولی آنالیت در فازمتحرک و فاز ساکن است.

$$K = \frac{C_s}{C_m} \qquad (1)$$

نتایج تحقیقات نشان می دهند که پدیده های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی بر روی سرعت جداسازی و همچنین پهنای باند دیده شده برای هر آنالیت تاثیر دارند. از بین تئوری های موجود که به توجیه و محاسبه این عوامل می پردازند، تئوری بشقابک های فرضی (Plates) کاربرد بیشتری دارد. در این تئوری فرض می شود که هرستون از یک سری لایه های باریک، افقی وکاملا مجزا از هم، که به طور متوالی قرار گرفته اند، تشکیل شده است. به هر یک از این لایه ها، بشقابک گفته می شود .در هرکدام از این بشقابکها آنالیت در تعادلی بین فاز متحرک و ساکن قرار دارد و در نهایت با انتقال بین بشقابک‌ها عمل جداسازی صورت می پذیرد .کارایی هر ستون به تعداد بشقابک های موجود درستون و یا به عبارت دیگر به تعداد تعادل های ایجاد شده در ستون بستگی دارد. بنابراین برای بررسی کارایی ستون تعداد بشقابک های فرض(N) را از رابطه

* فاطمه اسفندیاری بیات (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* روح الله میرزایی (نویسنده دوم) – کارشناسی ارشد – شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

زیرمحاسبه می کنند. در این رابطه H نشان دهنده ارتفاع هر بشقابک و L طول ستون را به نمایش می گذارد.

$$N = \frac{L}{H} \qquad (2)$$

در این مباحث پارامترها و تعاریف مختلف دیگری به منظور محاسبه کارایی ، شرایط آزمایشگاهی و در نهایت اندازه گیری کمی آنالیت وجود دارند. برای اطلاعات بیشتر به منبع شماره ۱ مراجعه شود.

۳- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

از میان تکنیک های جداسازی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالاHPLC High Performance Liquid Chromatography بیشترین رشد و کارایی را داشته است و سالیانه میلیونها دلار صرف خرید و فروش دستگاههای HPLC در دنیا می شود. علت این رشد را می توان به حساسیت بالا، تعیین مقدار کمی با صحت بالا، قابلیت آنالیز نمونه های غیرفرار و حساس به دما که با تکنیکGC (کروماتوگرافی گازی) امکانپذیر نیستند، نسبت داد.

۳-۱- فاز ساکن و فاز متحرک

در مورد قطبیت فاز های ساکن و متحرک یک قاعده کلی وجود دارد. طبق این قاعده، قطبیت حل شونده و فاز متحرک باید نزدیک به هم باشد، ولی با فاز ساکن اختلاف داشته باشد. ترتیب قطبیت گروه‌های عاملی در ترکیبات به صورت زیر است:

هیدروکربن>اترها>استرها>کتون‌ها>آلدئیدها>آمیدها>آمین‌ها>الکل‌ها

خصوصیات فاز متحرک در HPLC در زیر آمده است:

*درصد خلوص بالا(حلالهایی با درصد خلوص بسیار بالا، HPLC Grade، در بازار موجود است که قیمت بالایی نیز دارد.

*نقطه جوش بالاتر از دمای ستون (به خصوص در مواردی که با گرمکن (Oven) کار می شود).

*واکنش پذیری کم(Inertness)

* قابلیت تطابق با آشکارساز

۳-۲- اجزاء و قسمتهای مختلف دستگاهHPLC

دستگاه و تجهیزات HPLC شامل قسمت های مختلفی است که در ادامه به آنها اشاره می شود:

۱- مخازن حلال: که در آنها فاز متحرک و یا حلالهای شستشو دهنده ستون ریخته شده است.

۲- موتور یا پمپ: به منظور انتقال حلال و همچنین نمونه در فضای نسبتا طویل ستون نیاز به ایجاد فشاری در سیستم است که برای ایجاد آن حداقل از یک پمپ یا موتور استفاده می شود. حلال (فاز متحرک) توسط پمپ با سرعت و جریان ثابتی بر روی فاز ساکن حرکت داده می شود. فشار سیستم به اندازه (سایز) ذرات موجود در ستون، گرانروی (Viscosity)و سرعت جریان فاز متحرک بستگی دارد .بسته به نوع جداسازی، میزان سرعت جریان فاز متحرک تعیین می گردد. در مواردی که با تعددی از آنالیت‌ها مواجه هستیم، هر گونه جدا شده خود را به صورت یک پیک در کروماتوگرام نهایی نشان می دهد. در سرعت جریان کمتر فاز متحرک ، فاصله بین پیک ها افزایش یافته و جداسازی بهتری خواهیم داشت. معمولا گفته می شود که در ستون هایی با قطر مرسوم (کمتر از mm۵) سرعت جریان نباید بالاتر از ۲.۵ ml/minباشد چرا که باعث صدمه زدن به ستون و کاهش عمر مفید آن می شود.

به عنوان فاز متحرک، مخلوطی از حلال ها در ازای یک حلال خالص می تواند به کار گرفته شود. نسبت اجزاء فاز متحرک در طی یک تزریق ممکن است ثابت باشد که در این صورت به آن روش ایزوکراتیک (Isocratic) گفته می شود. در حالتی دیگر که به آن روش گرادیانت Gradientگفته می شود، طی یک تزریق و با پیشرفت زمان، طبق برنامه ای که از قبل برای سیستم تعریف شده است، درصد متفاوتی از دو یا چند حلال مخلوط شده و در سیستم توسط پمپ جریان می یابد .

۳- تزریق کننده :(Injector)تزریق نمونه، بسته به نوع دستگاه، به دو شکل دستی و یا خودکار انجام می گیرد. در

http://edu.nano.ir

روش خودکار، نمونه در ظروف مخصوصی ریخته شده و در محل تعبیه شده در دستگاه قرار می گیرد. پس از اینکه اپراتور دستور تزریق را (از طریق نرم افزار) می دهد، نمونه توسط یک سرنگ به سیستم منتقل می شود. در روش دستی، از سرنگ هایی با ظرفیت های مختلف برای تزریق نمونه استفاده می شود. حجم نمونه تزریق شده (در هر دو روش)، به حجم حلقه نمونه بردار(Loop) بستگی دارد و مقدار آن معمولا در حد ۵ تا ۵۰۰ میکرولیتر است. نمونه ابتدا وارد این حلقه شده و پس ازآماده شدن سیستم به همراه فاز متحرک وارد ستون می شود .

٤- ستون: پس از تزریق، نمونه ابتدا وارد قسمتی به نام پیش ستون (pre-column) یا ستون محافظ Guard column می شود. نقش این ستون محافظت از ستون اصلی است. طول این ستون معمولا در حد سانتی متر است و جنس آن از فولاد ضد زنگ است. ماده پرکننده Packing ستون محافظ از جنسی مشابه ماده پرکننده ستون اصلی است .هم جنس بودن نوع پرکننده این مزیت را دارد که اگر ماده ای که با ذرات ستون وارد واکنش شود در نمونه موجود باشد، در ابتدا در ستون محافظ به دام افتاده وستون اصلی را دچار آسیب نمی کند. طول ستونهای اصلی دستگاه معمولا حدود ۱۰-۳۰سانتی متر بوده و درون ستون را با موادی که به یکی از دو فرم پوسته دار و یا متخلخل است، پر کرده اند. سایز این مواد پرکننده که بر کیفیت جداسازی تاثیر فراوانی دارد متفاوت بوده و معمولا در حد ۳ تا ۵ میکرومتر است.

ستون می تواند قطبی و یا غیرقطبی باشد. از مرسوم ترین ستون های غیرقطبی میتوان به C_{18}، اکتادسیل سیلان ODS اشاره کرد. جنس ستونها از فولاد ضد زنگ است. پس از ورود نمونه به ستون، بر اساس تفاوت قطبیت، اجزاء مختلف نمونه در زمان های متفاوتی با نام زمان بازداری Retention Time از یکدیگر جدا شده و برای تشخیص نوع ماده به سمت آشکار سازDetector هدایت می شوند.

در نهایت پس از اتمام کار باید ستون را شستشو دهیم .برای شستشو، بسته به نوع ستون، حلال متفاوتی را با ترتیب خاص انتخاب می کنیم. برای مثال در ستون های غیرقطبی پس از اتمام کار، ابتدا ستون را با یک حلال قطبی (معمولا آب) و سپس با یک حلال غیرقطبی (معمولا متانول) شستشو می دهند .

۵- آشکارساز :(Detector) آشکارساز بر اساس نوع آنالیت انتخاب می شود. به طور کل یک آشکارساز خوب باید دارای ویژگی های زیر باشد:

*حساسیت بالا

*غیر مخرب بودن(Nondestructive): در طول روند شناسایی نمونه را تخریب نکند.

*پاسخ خطی به غلظت در دامنه وسیع (برای سهولت در محاسبات)

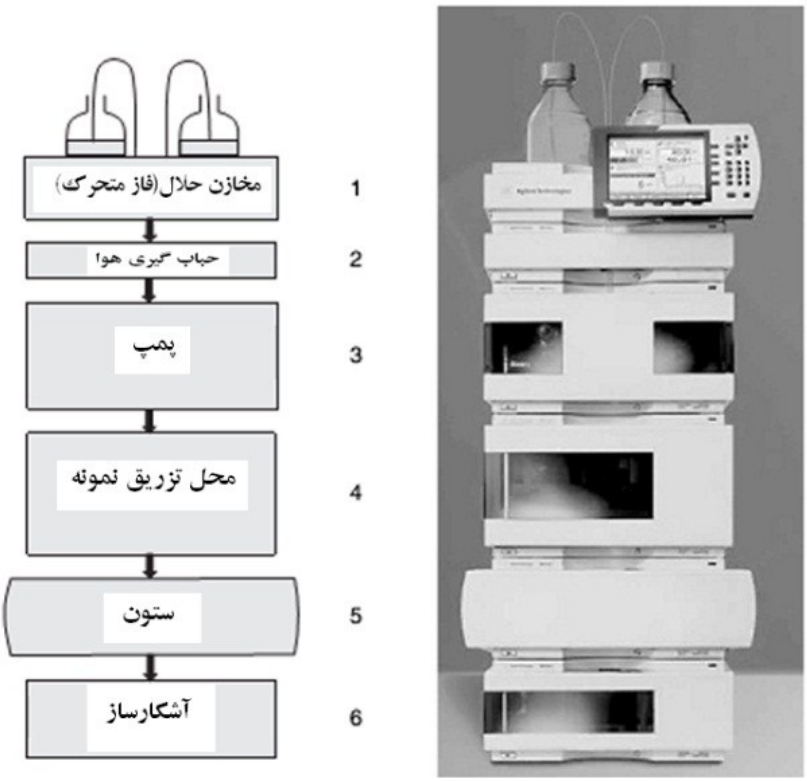
درادامه به تعدادی ازآشکارسازهای مرسوم اشاره می شود

الف -از پر کاربردترین انواع آشکارساز، طیف‌سنج UV-Vis است که برای اجسامی که در این ناحیه جذب داشته باشند مورد استفاده قرار می گیرد. در این آشکارساز با استفاده از تفاوت میزان جذب نمونه با منبع نوری اولیه و در نهایت با استفاده از قانون بیر لامبرت غلظت نمونه اندازه گیری می شود. در مواردی که از این آشکارساز استفاده می شود انتخاب طول موج مناسب یکی از مواردی است که می بایست مد نظر قرار بگیرد، در طول موج انتخابی، نباید مزاحم های موجود در نمونه و همچنین حلال جذب داشته باشند.

ب -آشکارساز ضریب شکست، اساس کار این آشکارساز بر مبنای تغییراتی است که در ضریب شکست سیستم حلال به تنهایی و سیستم حلال همراه با نمونه، ایجاد می شود.پاسخ این آشکارساز به حرارت وابسته بوده و به همین دلیل معمولا به ندرت ازآن استفاده می–شود .

ج -آشکارساز فلورسانس، حساس تر از آشکارسازUV/Vis است ولی ترکیبات کمی موجودند که خاصیت فلورسانس داشته باشند درنتیجه کاربرد این آشکارساز نیز محدود است.

http://edu.nano.ir



شکل ۱- نمایی از دستگاهHPLC

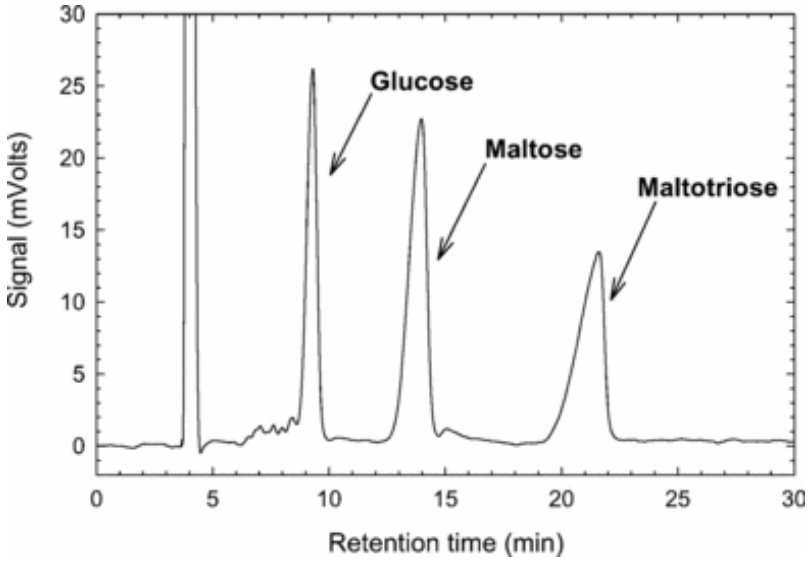
د -آشکارساز الکتروشیمیایی، که عملکرد آن بر پایه واکنش های اکسید و احیا می باشد و شامل روشهای آمپرومتری Amperometry، پلاروگرافی Polarography، کلون سنجی Coulometry و هدایت‌سنجیConductometry است.

-آشکارساز طیف سنج جرمی(MS): این مورد امروزه به دلیل مزایای زیادی که دارد به طور وسیعی مورد استفاده قرار می گیرد.از این جمله می‌توان به حد تشخیص (LOD) بسیار پایین، حساسیت و انتخابگریSelectivity بالاو امکان بررسی نمونه در حضور مزاحم‌های شیمیایی اشاره کرد.

در صورتیکه از هیچ کدام از این موارد نتوان استفاده کرد، از مشتق سازی(ایجاد تغییرات شیمیایی روی نمونه) جهت ایجاد نمونه فعال در هر یک از این آشکارسازهای ذکر شده استفاده می شود. شکل زیر نمایی از یک دستگاه HPLC را به همراه اجزاء مختلف آن به تصویر کشیده است.

٤- اطلاعات حاصل از یک کروماتوگرام

یک نمونه کروماتوگرام در شکل ۲ نشان داده شده است که



شکل ۲- نمونه‌ای از یک کروماتوگرام

http://edu.nano.ir

در آن سه نوع قند از یکدیگر جدا شده اند. اطلاعات کمی، نیمه کمی و کیفی از ولتاموگرام قابل استخراج است.

٤-١- کاربردهای کیفی

آنالیز کیفی، برای تشخیص و شناسایی نوع ترکیبات انجام می شود. از آنجایی که زمان بازداری Retention Time برای هر ماده در یک سیستم و شرایط خاص آزمایشگاهی ثابت و مشخص می باشد، می توان از آن جهت تعیین نوع آنالیت استفاده کرد. به این منظور کروماتوگرام آنالیت را با کروماتوگرام به دست آمده از استاندارد آن آنالیت مقایسه می کنند. در صورت یکسان بودن زمان بازداری می توان با قطعیت نوع ماده را تعیین کرد. ذکر این نکته لازم است که این مقایسه این دو کروماتوگرام تنها در شرایط آزمایشگاهی و دستگاهی کاملاً یکسان معتبر است.

٤-٢- آنالیز کمی

به منظور تعیین کمی مقدار آنالیت، سطح زیر پیک و یا ارتفاع پیک ترکیب مجهول را با نمونه استاندارد مقایسه می-کنند. در مواردی که پیک ها باریک و متقارن باشند، اندازه گیری ارتفاع پیک از صحت و سرعت بیشتری برخوردار است. هر چند که امروزه به راحتی می توان ارتفاع و سطح زیر پیک را به کمک دستگاه های الکترونیک با دقت و صحت بالایی محاسبه کرد. روشهای مختلفی جهت محاسبه مقدار مجهول وجود دارد که در ادامه به برخی از این روشها اشاره می شود.

٤-٢-١- روش استاندارد خارجی External Standard

در این روش، محلول‌هایی با غلظت های مختلف از استاندارد (استاندارد آنالیت مورد نظر) ساخته شده و سپس بر اساس ارتفاع یا سطح زیر پیک بدست آمده از کروماتوگرام این استانداردها، منحنی کالیبراسیون (منحنی ارتفاع و یا سطح زیر پیک، بر حسب غلظت) رسم می شود. با استفاده از معادله خط بدست آمده، مقدار ارتفاع و یا سطح زیر پیک نمونه مجهول، مقدار دقیق آنالیت محاسبه می شود.

٤-٢-٢- روش افزایش استاندارد Standard Addition

در این روش ابتدا ماده مجهول، آنالیز می شود، سپس به چند ظرف که حاوی مقدار یکسانی از نمونه است، حجم های مشخصی از استاندارد اضافه می شود و کروماتوگرام مربوط به هر مرحله را آنالیز و در نهایت ارتفاع یا سطح زیر پیک نمونه ها را بر اساس حجم استاندارد اضافه شده رسم می کنند. در نهایت با استفاده از روابط موجود می توان غلظت نمونه را محاسبه کرد. استفاده از این روش سبب حفظ بافت و ماتریس نمونه ها می شود در نتیجه با این روش احتمال مزاحمت بافت Matrix Interference نمونه از بین برده می شود.

٤-٢-٣- استاندارد داخلی Internal Standard

دو نوع خطا (سیستماتیک و تصادفی) در سیستم موجود است. برخی از این منابع ثابت را می توان با اضافه کردن یک استاندارد داخلی به نمونه ها و تقسیم ارتفاع پیک یا سطح زیر پیک مربوط به هر آنالیت بر همین مقادیر مربوط به استاندارد داخلی، حذف کرد. در انتخاب استاندارد داخلی باید به شباهت های ساختاری آنالیت با جزء انتخابی، نزدیک بودن زمان بازداری پیک آن به پیک نمونه و.. ، توجه کرد. با انتخاب یک استاندارد داخلی مناسب می توان خطا را از ۱ تا ۲ درصد به ۰.۵ تا ۱ درصد کاهش داد.

٥- نتیجه گیری

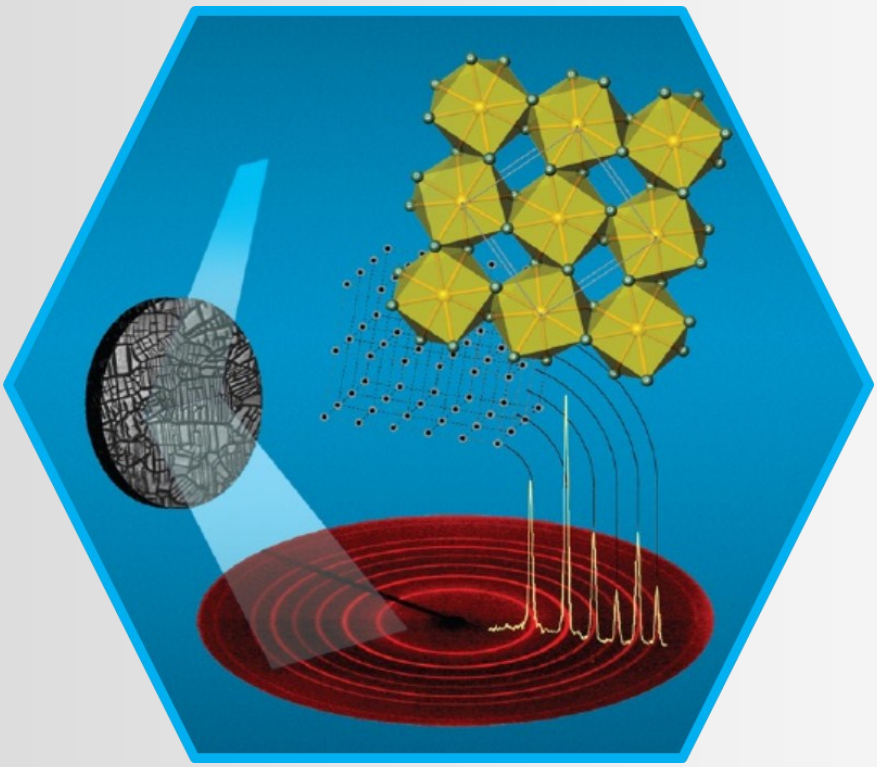
کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، روشی مناسب جهت جداسازی، اندازه گیری، و تعیین نوع مواد است. این تکنیک با تلفیق با روشهای دیگر و آشکارسازهای پیشرفته ای مانند طیف سنج جرمی کاربرد های زیادی در علوم مختلف دارد. انتخاب فاز متحرک و ثابت، انتخاب آشکارساز و تعیین سرعت جریان فاز متحرک از جمله موارد اساسی در تنظیمات یک روش مناسب HPLC است.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Skoog, D.A. "Principle of Instrumental Analysis", 3nd Edition, USA: Saunders College Publishing, (1985).
2. Rouessac, F, Rouessac, A. "Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques" 2nd Edition, England, John Wiley & Sons Ltd, (2007).
۳. اسگوگ، هالر، نیمن، اصول تجزیه دستگاهی ترجمه: عبدالرضا سلاجقه، چاپ اول، تـهـران، مرکز نشر دانشگاهی،جلد اول (۱۳۸۲)



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

روش های مبتنی بر اشعه X

۵ روش های مبتنی بر اشعه X

۱ قسمت اول: اصول و اجزاء در پراش اشعه X (XRD) ۵۹۷

۲ قسمت دوم: تکنیک‌ها و کاربردهای پراش اشعه X (XRD) ۶۰۵

۳ قسمت سوم: طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس XPS ۶۱۱

۴ قسمت چهارم: طیف سنجی فوتوالکترونی ماورا بنفش UPS ۶۱۷

۵ قسمت پنجم: : طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس XRF ۶۲۳

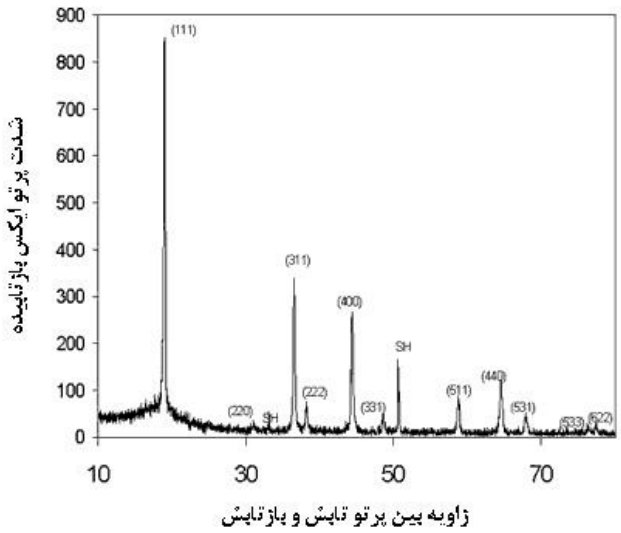
۶ قسمت ششم: بازتاب سنج پرتو ایکس XRR ۶۲۹

۵
۱

قسمت اول: اصول و اجزاء در پراش اشعه X (XRD)

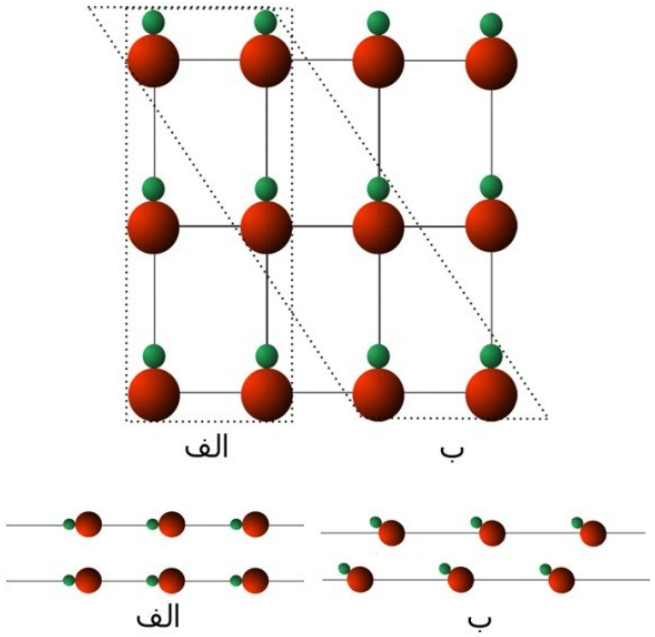
۱- مقدمه

در پراش اشعه ایکس توسط کریستال مشاهده می شود که شدت اشعه ایکس باز تابیده از کریستال، که در هر اتم بصورت الاستیک پراکنده شده‌اند (بدون تغییر طول موج)، در زوایای خاصی ماکسیمم خواهد بود و در بقیه زوایا، شدت اشعه پرا شیده شده مقدار قابل ملاحظه ای ندارد. منظور از پراش همین رفتار اشعه ایکس می‌باشد.



شکل۱–نمونه اطلاعات ثبت شده از پراش یک نمونه در روش پودری

شکل۱ نمودار شدت اشعه ایکس بازتابیده از یک نمونه را بصورت تابعی از زاویه نشان می دهد. توضیح این امر مربوط به خاصیت موجی اشعه ایکس و آرایش تناوبی کریستال می باشد. در شکل دیده می شود که برای یک نمونه ی کریستالی قله های متعددی در زوایای متفاوت و باشدت های متفاوت وجود دارد. هر کدام از این قله ها مربوط به صفحه‌ای خاص از نمونه می باشد. همانطور که درادامه توضیح داده خواهد شد زاویه‌ی هر قله وابسته به فاصله بین صفحه وشدت قله مربوط به آرایش اتم ها در صفحات می باشد. شکل دو بعدی زیر تفاوت دو صفحه‌ی خاص از یک کریستال را در فاصله بین صفحه‌ای و آرایش اتم‌ها در هر صفحه را نشان می‌دهد. دو صفحه‌ی الف و ب از نمونه بریده شده و به صورت افقی نمایش داده شده‌اند.



شکل۲–فاصله صفحه‌ای متفاوت و آرایش مختلف اتم‌ها در دو صفحه از یک کریستال

۱-۱- برهمکنش اشعه ایکس و اتم‌ها

برخورد اشعه ایکس به یک اتم یا مولکول، باعث تحریک و نوسان الکترون های اتم یا مولکول می شود. همانطور که می دانیم ذرات باردار شتابدار، از خود موج الکترومغناطیسی ساطع می کنند. بنا براین، این نوسان ها خود باعث تابش امواج جدیدی خواهند شد. اگر فرکانس نور بازتابیده با فرکانس نور ابتدایی یکی باشد، این پدیده را پراکندگی رایلی Rayleigh scattering می نامند.

از دیدگاه کوانتومی امواج الکترو مغناطیسی از فوتون

* محمدحسن حقیقی فرد (نویسنده اول) – کارشناسی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

تشکیل شده‌اند. انرژی فوتون مرتبط موج الکترومغناطیسی طبق رابطه

$$E = h\nu \qquad (۱)$$

به فرکانس وابسته می باشد .فرکانس موج و ثابت پلانک می باشد. با توجه به اینکه فرکانس نور در پراکندگی رایلی تغییر نمی‌کند، طبق رابطه ۱ انرژی تک فوتون‌ها نیز تغییر نمی کنند. اساس کارXRD، پراکندگی رایلی از صفحات کریستال می باشد.

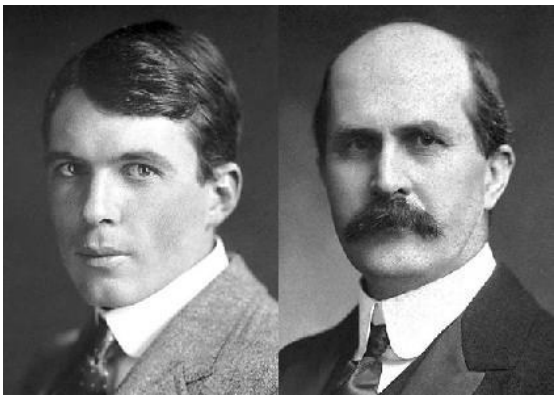
علاوه بر پراکندگی رایلی، اتم‌ها تابش فلورسانس نیز دارند. در تابش فلورسانس، اتم فوتون را جذب می‌کند و فوتونی با فرکانس پایین‌تر (طول موج بلند تر) ساتع می‌کند. گرچه در پراش اشعه ایکس تابش فلورسانس نیز وجود دارد و حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد، توسط فیلترهای اپتیکی حذف می شود. در واقع تابش فلورسانس اساس تکنیک XRF است.

۲- اصولXRD

اطلاعات بدست آمده از پراش یک کریستال شامل زاویه‌ی قله‌ی ماکسیمم، شدت نسبی ماکسیمم‌ها و همچنین پهنای هر قله می باشد. این اطلاعات اساس XRD را تشکیل می دهند وبا استفاده از همین اطلاعات کاربردهای زیادی برای XRDوجود دارد. در ادامه این اطلاعات را بررسی می‌کنیم.

۲-۱- -قانون براگ

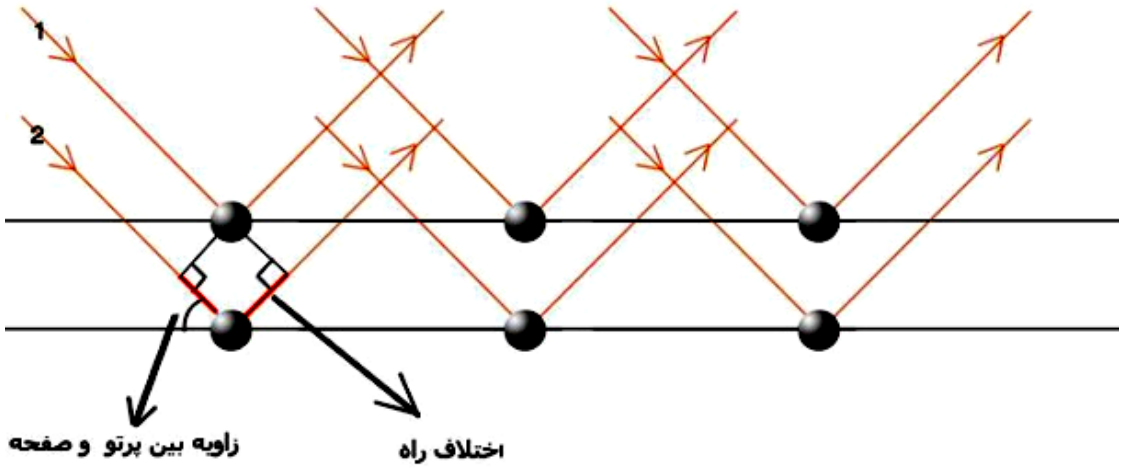
پراش اشعه ایکس، نخستین بار توسط ویلیام هنری براگ و پسرش ویلیام لورنس براگ جهت بررسی خواص ساختاری کریستال ها مورد استفاده قرار گرفت که جایزه نوبل فیزیک در سال ۱۹۱۵ را برای آن‌ها به همراه داشت.



شکل۳–ویلیام هنری براگ (راست) ولورنس هنری براگ (چپ)

همانطور که در شکل٤ مشاهده می شود اشعه ایکس به صفحات کریستال برخورد کرده و بازتاب می شود. اشعه ۱ که از سطح بالایی و اشعه ۲ که از سطح زیرین منعکس می شوند، دارای اختلاف راه می باشند که این اختلاف راه به زاویه تابش و فاصله دو صفحه وابسته است و از فرمول زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta x = 2d\sin(\theta) \qquad (۲)$$



شکل٤– پراش اشعه ایکس توسط آرایه منظم از اتم‌ها. قسمت قرمز رنگ اختلاف راه دو اشعه می‌باشد.

http://edu.nano.ir

Δx اختلاف راه، dفاصله دو صفحه و θزاویه بین اشعه و صفحه می‌باشد.

این امر منجربه اختلاف فاز بین دو اشعه می شود که از فرمول زیر تعیین می‌شود:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta x \qquad (۳)$$

$\Delta\Phi$ اختلاف فاز،λ طول موج اشعه وΔx اختلاف راه دو اشعه می‌باشد.

حال در صورتیکه این اختلاف فاز مضرب صحیحی 2π از باشد دو اشعه بصورت سازنده با هم جمع می شوند. در واقع هر وسیله اپتیکی اشعه های ۱ و۲ را با وجود فاصله بینشان، بصورت مجموع یا به بیان بهتر میانگینی از آنها دریافت می‌کند. این جمع شدن همفاز دقیقاً مربوط به شدت ماکسیمم اشعه ایکس بازتابیده در شکل ۱ می باشد. این الگوی برهمنهی در تمام طول دو صفحه تکرار می شود. همچنین این الگو بین صفحات پایین تر هم تکرار می شود. این شرط را می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:

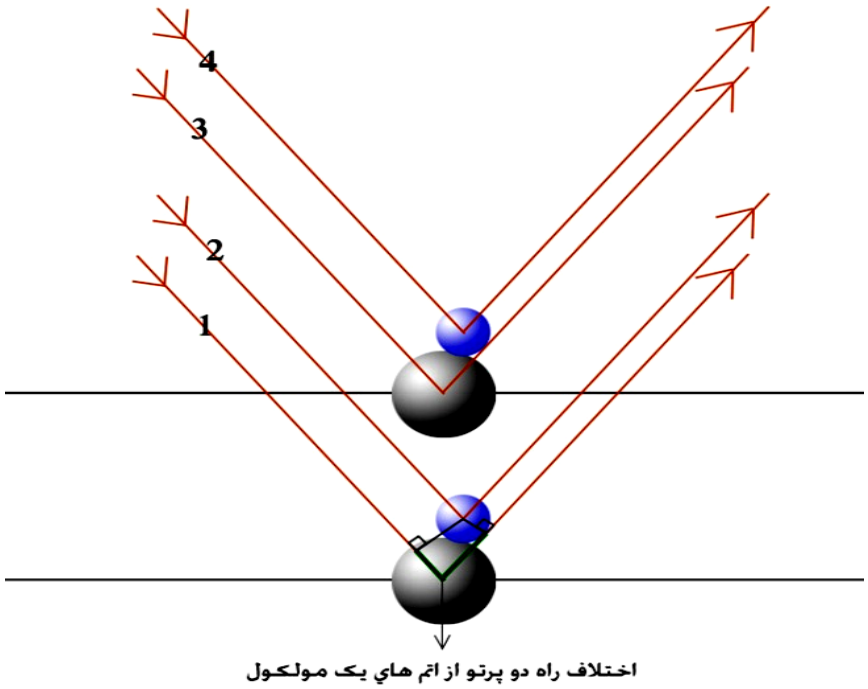
$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \qquad n \text{ عدد صحیح} \qquad (۴)$$

رابطه ٤ قانون براگ می‌باشد که علت ماکسیمم‌های شکل ۱ را توضیح می دهد. برای هر کریستال می توان صفحات متعددی در نظر گرفت. این صفحات در فاصله بین صفحه ای با هم متفاوت هستند. شرایط براگ برای هر صفحه در زاویه خاصی اتفاق می‌افتد (با فرض ثابت بودن طول موج اشعه ایکس). در شکل ۱ هر ماکسیمم مربوط به یک صفحه می باشد. در کریستالوگرافی صفحات را با اندیس های میلر(Miller indices) مشخص می کنند. در شکل ۱ اندیس های میلر هر ماکسیمم در بالای آن نوشته شده است.

۲-۲- تفاوت شدت ماکسیمم‌ها

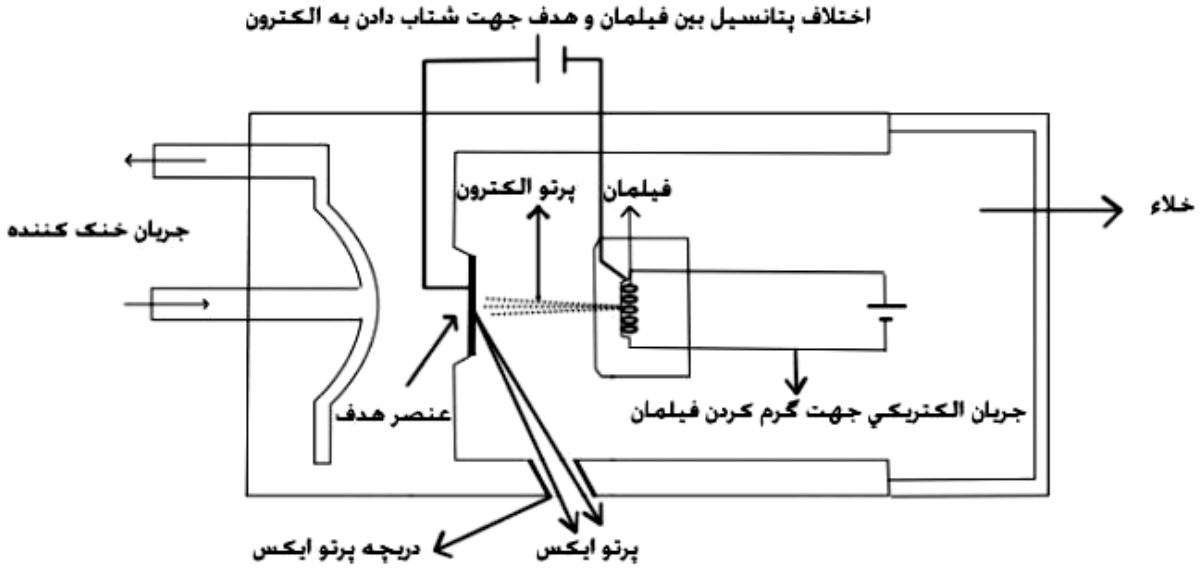
همانطور که قبلاً گفته شد صفحات نه تنها در زاویه براگ (فاصله‌ی صفحه‌ای) بلکه در شدت نسبی اشعه بازتابیده نیز با هم متفاوت هستند. شدت اشعه پراشیده وابسته به جنس، تعداد ونحوه توزیع اتم‌ها در صفحات نمونه می‌باشد. برای روشن شدن نحوه تأثیر آرایش اتم ها در شدت اشعه بازتابیده به شکل زیر توجه کنید.

فرض کنید در شکل ۵، اشعه‌های ۱ و ۳ و همچنین ۲ و ٤ نسبت به هم، در شرایط براگ صدق می کنند. اختلاف راه برای آن ها مضرب صحیحی از طول موج می باشد وآن‌ها بطور سازنده با هم جمع می شوند. شرایط برای اشعه های



شکل۵– تأثیر آرایش اتم‌ها در شدت اشعه بازتابیده. قسمت سبز رنگ اختلاف راه دو اشعه ۱ و۲ می‌باشد.

http://edu.nano.ir



شکل٦ -لوله اشعه ایکس

۱و۲ و همچنین ۳ و٤ اینطور نیست. اشعه های ۱ و ۲ و همچنین ۳ و٤ دارای اختلاف راه (قسمت سبز رنگ در شکل ۵) می باشند که الزاماً مضرب صحیحی از طول موج نیست و این جفت اشعه ها در حالت کلی بطور سازنده با هم جمع نمی شوند. این امر باعث کاهش شدت اشعه بازتابیده می شود. با توجه به تفاوت آرایش اتم ها در صفحه ها این تأثیر در هر صفحه متفاوت بوده و باعث تفاوت در شدت ماکسیمم صفحه‌ها نسبت به هم می‌شود. از زاویه براگ و شدت نسبی ماکسیمم‌ها اطلاعات ساختاری زیادی استخراج می‌شود

۳-۲- پهنای قله‌ها

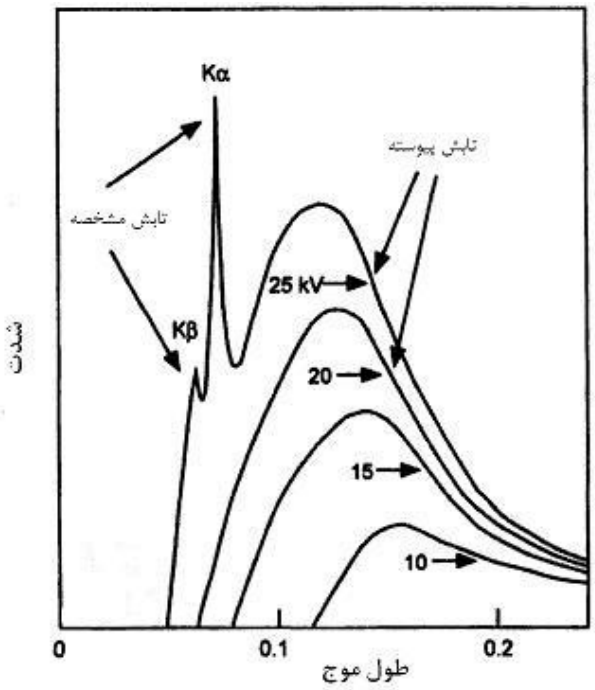
پهنای هر قله نیز حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. موارد زیادی در پهن شدگی قله ها تأثیر دارد. مواردی مانند تأثیر تجهیزات آزمایشگاهی، میکرو کرنش ها، اندازه حوزه های کریستالی، اثرات گرمایی وناهمگنی محلول جامد اشاره کرد .جهت اطلاعات بیشتر پیرامون نحوه تأثیرگزاری و کاربرد این موارد به مقاله پراش اشعه ایکس، تکنیک ها وکاربردها مراجعه کنید.

۳- قسمت‌های دستگاه

پیکربندی و اجزا XRD متنوع می باشد و بسته به کاربرد تفاوت می‌کند. در حالت کلی اجزا یک دستگاه XRD شامل منبع اشعه ایکس، نمونه، آشکارساز واپتیک اشعه ایکس (فیلترهای اشعه ایکس) می‌باشد.

۳-۱- منبع اشعه ایکس

در XRD معمولا به یک منبع اشعه ایکس تکفام نیاز است که در شیوه های متداول از لوله اشعه ایکس (x-ray tube)



شکل۷- نمودار شدت تابش هدف بمباران شده توسط اشعه الکترونی بر حسب طول موج

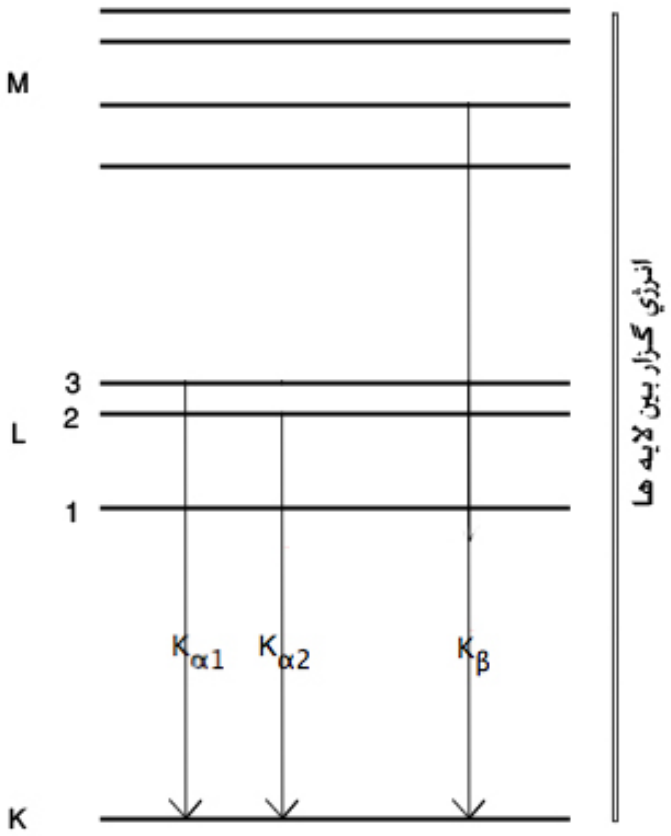
http://edu.nano.ir

استفاده می شود. در شکل زیر لوله اشعه ایکس نشان داده شده است.

اشعه ایکس توسط برخورد الکترون های پر انرژی که در یک پتانسیل الکتریکی شتاب گرفته‌اند، با هدفی معین تولید می شود. در عمل در صورتیکه هدفی خاص، بوسیله الکترون‌های پر انرژی بمباران شود، هدف از خود یک طیف مشخص از امواج الکترومغناطیسی، همانند تصویر زیر، گسیل می دهد. این طیف دو قسمت اساسی دارد. منحنی هموار وقله ها. در بمباران بوسیله اشعه الکترونی کم انرژی این طیف پیوسته و هموار می باشد، همانند سه نمودار زیر که به ترتیب از پایین به بالا معرف بمباران بوسیله اشعه‌های الکترونی با انرژی ۱۰، ۱۵و۲۰ کیلو الکترون ولت می‌باشند.

هنگامیکه انرژی اشعه الکترونی افزایش می یابد قله‌هایی در نمودار بوجود می‌آید .همانند بالاترین نمودار در شکل ٦ که بمباران توسط اشعه الکترونی با انرژی ۲۵کیلو الکترون ولت می باشد . این قله ها برای هر عنصر در طول موج معینی اتفاق می‌افتد و مشخصه عنصر هدف می باشد. این قله ها در اثر گذار الکترون بین لایه های داخلی اتم اتفاق می‌افتد. برای این گذار در ابتدا لازم است یک جای خالی در لایه داخلی ایجاد شود که این امر بوسیله برخورد الکترون های شتاب گرفته در میدان الکتریکی با اتم هدف صورت می گیرد. این جای خالی می تواند توسط گذار الکترون لایه‌های بالاتر که انرژی بیشتری دارند به این لایه‌ی خالی پر شود .

در شکل ۸ سه تابش به لایه K که خالی می‌باشد نشان داده شده است (حرف K بیانگر تابش به لایه Kمی باشد). تابش‌های K_α بر اثر گذار الکترون لایه L به K و تابشK_β بر اثر گذار الکترون لایه M به K می‌باشد. تابش K_α خود از دو طول موج بسیار نزیک (در حدود چند ده‌هزارم آنگستروم) تشکیل شده که نتیجه گذار از زیر لایه های لایه L به K می‌باشد. در XRD از تابش K_α که میانگینی از $K_{\alpha1}$ و $K_{\alpha2}$



شکل۸–ترازهای انرژی اتمی و گذارهای مرتبط

http://edu.nano.ir

جدول ۱– مشخصه اشعه ایکس

عنصر	ولتاژ مورد نیاز (کیلو ولت)	طول موج (آنگستروم)			
		$k_{\alpha 1}$	$k_{\alpha 2}$	k_{β}	$k_{\bar{\alpha}}$
آهن	25-30	1.93597	1.93991	1.75653	1.93728
مس	40-25	1.54051	1.54433	1.39217	1.54178
کروم	25	2.28962	2.29351	2.08480	2.29092
مولیبدنوم	50-55	0.70926	0.713543	0.632253	0.71069

می باشد استفاده می شود. برای دست یافتن به طیف تکفام (تک فرکانس) تابش K_{β}حاصل از هدف، بوسیله فیلترهای مخصوص از طیف حذف می شود. در جدول زیر طول موج های تابش اشعه ایکس و ولتاژ مورد نیاز عناصر مختلف آورده شده است.

از آنجاییکه طول موج K_{α} برای هدفهای مختلف تفاوت دارد، ولتاژ موردنیاز باید به گونه ای انتخاب شودکه اشعه الکترونی انرژی لازم جهت ایجاد تابش K_{α} در عنصر هدف را داشته باشد.

باید به این نکته توجه کرد که در این روش حدوداً ۱ درصد از انرژی اشعه الکترونی به تابش اشعه ایکس تبدیل می‌شود و بقیه انرژی باعث گرم شدن عنصر هدف می‌شود .از این رو عنصر هدف باید پیوسته خنک شود.

در تکنیک پراش اشعه ایکس با قدرت تفکیک بالا (HRXRD) تابش$K_{\alpha 2}$ نیز از$K_{\alpha 1}$ حذف می شود. این امر موجب بالا رفتن رزلوشن می‌شود. تکنیک HRXRD برای بررسی لایه‌های نازک با رشد همبافت Epitaxial Growth کاربرد فراوان دارد.

روش دیگر برای تولید اشعه ایکس استفاده از تابش سینکروترونsynchrotron می‌باشد. سینکروترون یک شتاب دهنده ذرات می باشد که ذرات را به سرعت بسیار بالا (نزدیک به سرعت نور) می رساند. سینکروترون از طریق آهنرباهای خود ذرات باردار را در مسیر دایره‌ای قرار داده و بوسیله میدان الکتریکی در این مسیر بسته، به آن‌ها شتاب می دهد. همانطور که می دانیم ذرات باردار شتابدر از خود موج الکترو مغناطیسی ساتع می کنند. پدیده تابش سینکروترون بعلت شتابدار بودن حرکت ذرات باردار در سینکروترون اتفاق می افتد. با استفاده از منبع اشعه ایکس سینکروترون می توان به اشعه ایکس با شدتی به مراتب بالاتر از شیوه لوله اشعه ایکس دست یافت. علاوه بر این در تابش سینکروترون ا مکان تنظیم طول موج نور براحتی وجود دارد.

۳-۲- نمونه

در XRD نمونه می تواند به صورت لایه یا ورقه نازک یا پودر نمونه باشد. به طور کل XRD نیاز به آماده سازی سخت و پیچیده ندارد. معمولا در آزمایش XRD از پودر نمونه استفاده می‌شود. نمونه پودری، شامل صفحات نمونه می باشد که به صورت تصادفی در نمونه وجود دارند. این امر باعث افزایش سرعت بررسی نمونه می‌شود.

ذرات این پودر باید کوچکتر از ۵۰ میکرومتر باشند. نمونه ای با ذرات کوچکتر منجر به پهن‌شدگی قله ها در نمودار پراش می‌شود. این مسئله خود منشا تکنیک‌هایی در XRD می‌باشد. در نمونه ای با ذرات بزرگتر ما شاهد برجسته تر شدن جهتی خاص از صفحات هستیم که این امر نیز منشأ تکنیک‌هایی در XRD می باشد. باید توجه کرد که برجسته شدن جهتی خاص در نمونه باعث افزایش شدت اشعه

http://edu.nano.ir

پراشیده نسبت به حالت کاملا تصادفی، برای برخی از صفحات می‌شود.

۳-۳- اپتیک

منظور از اپتیک در XRD استفاده از ادوات اپتیکی، جهت کنترل و بهبود اشعه ایکس می باشد. بخشی از این ادوات بین منبع اشعه ایکس و نمونه قرار می گیرند که هدف آنها، حذف فرکانس های نا مطلوب از تابش اشعه ایکس جهت تشکیل اشعه تکفام (تک فرکانس) ، همسو کردن اشعه و کنترل واگرایی اشعه می‌باشد. قسمت دوم ادوات بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرند. هدف عمده این ادوات حذف تابش های زمینه در اشعه ایکس پراشیده می باشد. در روش های جدید از کریستال گرافیت استفاده می شود. این کریستال، بین نمونه و آشکارساز قرار می گیرد که هم فرکانس‌های نا خواسته در تابش منبع و هم تابش های زمینه حاصل از پراش از کریستال را حذف می کند. از آنجاییکه این کریستال جایگزین ادوات اپتیکی بین منبع اشعه و نمونه و همچنین بین نمونه و آشکارساز است، استفاده از آن باعث کاهش هزینه ها می شود.

۳-٤- آشکارساز

آشکارساز تأثیر بسیاری در کیفیت اطلاعات ثبت شده دارد. متداول ترین آشکارساز، آشکارساز تناسبی proportional detector است. در این نوع آشکار ساز اشعه ایکس وارد محفظه‌ای شیشه‌ای شده و اتم های گاز موجود در آن را یونیزه می کند .الکترون های حاصل از یونیزه شدن اتم ها بوسیله اشعه، درون محفظه، به سمت رسانای متصل به اختلاف پتانسیل حرکت می کنند و جریانی را در آن ایجاد می کنند. شدت این جریان نشان دهنده شدت اشعه ایکس می‌باشد.

همچنین در XRD از آشکارساز CCD استفاده می شود که بازده بالاتری دارد ولی به علت قیمت بالاتر آن نسبت به آشکارساز تناسبی، کمتر مورد استفاده قرار می گیرد.

٤- مزایا و معایب XRD

XRD تکنیکی کم هزینه و پر کاربرد می‌باشد. علت این امر اصول فیزیکی ساده این شیوه می باشد. اطلاعات بدست آمده از پراش اشعه ایکس که شامل زاویه ماکسیمم شدت اشعه پراشیده شده، شدت اشعه پراشیده شده در هر زاویه و پهنای هر ماکسیمم می باشد وابسته به طیف وسیعی از خصوصیات و کمیات کریستال ها می باشد. این امر کاربرد فراوان XRD را به همراه دارد. از جمله محاسن XRD عدم نیاز به خلاء می‌باشد که باعث کاهش هزینه ساخت می‌شود و آن را در مکانی برتر نسبت به تکنیک‌های الکترونی قرار می‌دهد. همچنین XRD تکنیکی غیر تماسی و غیر مخرب می‌باشد و نیاز به آماده سازی سخت و مشکل ندارد.

از معایب XRD می‌توان به رزلوشن وتفکیک پایین وشدت کم اشعه پراشیده شده نسبت به پراش الکترونی نام برد.

شدت اشعه الکترونی پراشیده شده درحدود $۱۰^{۸}$ بار بزرگتر از اشعه XRD می‌باشد. نتیجه این امر نیاز به استفاده از نمونه بزرگتر و در نتیجه تعیین اطلاعات به صورت میانگین در XRD می‌باشد.

شدت اشعه پراشیده شده در XRD وابسته به عدد اتمی می باشد. برای عناصر سبکتر این شدت کمتر بوده و کار را برای XRD مشکل می کند. به عنوان مثال هنگامیکه که نمونه از یک اتم سنگین در کنار اتمی سبک تشکیل شده باشد،XRD به خوبی توان تفکیک این دو را ندارد. تکنیک پراش نوترونی راه جایگزینی برای این مشکل می‌باشد. اگر چند XRD برای عناصر سنگینتر کارایی بهتری دارد اما برای ترکیبات مواد از هر عنصری قابل استفاده است.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. C. ,Suryanarayana, M. Grant Norton. "X-Ray Diffraction: A Practical Approach", New york, Plenum press,(1998).
2. Dr. A. K. Singh."Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry",IOS Press,(2005).
3. Guozhong Cao, Ying Wang."Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications", Edition,World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd,(2011).
4. Leonid V.A Azarof,"Elements of X-Ray Crystallography",McGraw-Hill Book Companies, (1986).
5. http://www.wikipedia.org
6. http://www.polycrystallography.com/XRDanalysis.html
7. http://epswww.unm.edu/xrd/xrd-course-info.html

۵

۲

قسمت دوم: تکنیک‌ها و کاربردهای پراش اشعه X(XRD)

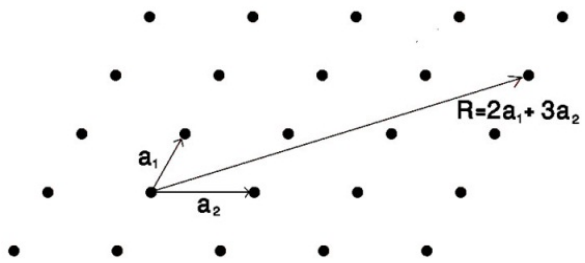
پراش اشعه ایکس دارای اصولی ساده ولی با کاربردهای فراوان است. آشنایی بیشتر با این روش مستلزم آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی و ریاضیات پیشرفته تر دارد. ما در این مقاله با بیانی ساده برخی روش های آزمایشگاهی وچندین کاربرد پراش اشعه ایکس را توضیح می دهیم. اما برای درک بهتر در ابتدا شبکه‌ی وارون را بررسی می کنیم.

۱- شبکه وارون و شرایط براگ

برای هر شبکه منظم و متناوب می توان سه بردار پایه تعریف کرد که معرف تناوب این شبکه باشند. این سه بردار پایه را با $(\vec{a}_1,\vec{a}_2,\vec{a}_3)$ نشان می دهند وآن‌ها را از آن جهت پایه می نامند که کوچکترین بردار های ممکن برای بیان تناوب شبکه می‌باشند. هر بردار در شبکه بین نقاط شبکه را می‌توان به صورت زیر نشان داد:

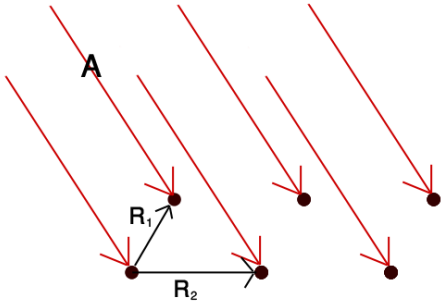
$$R = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \qquad n_1,n_2,n_3 = 0,\pm1,\pm2,\pm3,... \qquad (۱)$$

در شکل دو بعدی زیر این بردارها نشان داده شده است.



شکل ۱– بردارهای پایه در یک شبکه دو بعدی

برای هر شبکه، شبکه‌ای بنام شبکه‌ی وارون یا شبکه‌ی تکانه (مومنتوم) یا شبکه‌ی بردار موج می توان تعریف کرد. این شبکه در تحلیل برهمکنش شبکه با امواج کاربرد زیادی دارد. فرض کنید اشعه بطور یکسانی با نقاط شبکه برخورد می‌کند .همانند شکل زیر در حالت دو بعدی.



شکل ۲ -برخورد اشعه با شبکه با تناوبی همانند تاوب شبکه

این حالت را می توان با متناوب بودن بردار A با تناوبی همانند بردارهای یا بیان کرد. با فرض اینکه A موج تخت باشد:

$$A = e^{ik.r}$$
$$e^{ik.r} = e^{ik.(r+R)} \Rightarrow e^{ik.R} = 1 \qquad R = n_1a_1 + n_2a_2 + n_3a_3 \qquad n_1,n_2,n_3 = 0,\pm1,...$$
$$\Rightarrow k\cdot r = 2n\pi \qquad (۲)$$

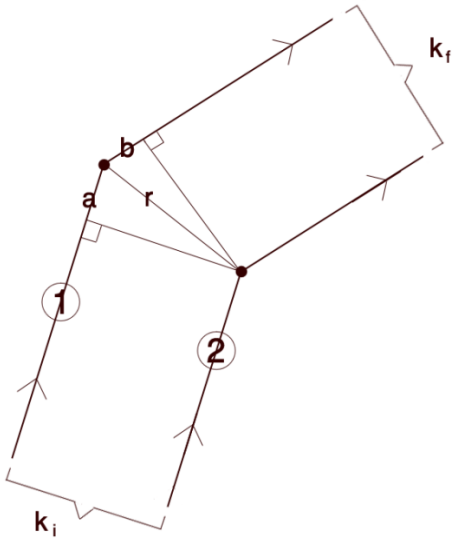
بنابر این برای K با توجه به تناوب R شرایط خاصی وجود دارد K.های متعددی در این شرایط صدق می کنند و همانطور که بردار های R یک شبکه را تعیین می کردند، بردارهای k نیز یک شبکه را تعیین می کنند. این شبکه، شبکه وارون می باشد. بردارهای پایه در شبکه وارون بر حسب بردار های شبکه کریستالی بصورت زیر تعریف می شوند:

$$b_1 = 2\pi\frac{a_2\times a_3}{a_1.(a_2\times a_3)}$$
$$b_2 = 2\pi\frac{a_3\times a_1}{a_1.(a_2\times a_3)} \qquad (۳)$$
$$b_3 = 2\pi\frac{a_1\times a_2}{a_1.(a_2\times a_3)}$$

برای روشن شدن رابطه شرط براگ و شبکه وارون به شکل زیر توجه کنید.

* محمدحسن حقیقی فرد (نویسنده اول) – کارشناسی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

http://edu.nano.ir

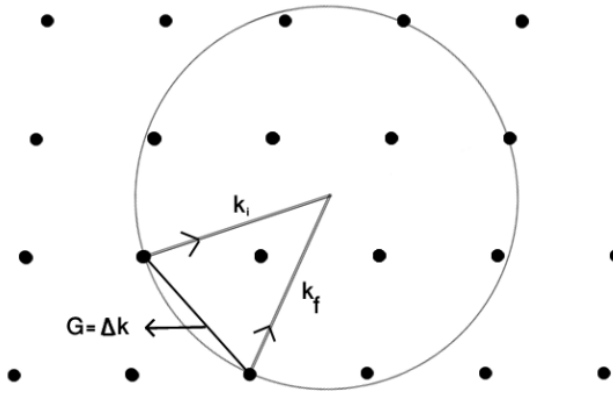


شکل ۳ -اختلاف راه دو اشعه ۱ و۲ در پدیده پراش

بردار موج K_i به نقاط شبکه برخورد می‌کند و با بردار K_f پراشیده می شود. فرض کنید طول موج در این برخورد تغییر نمی‌کند (برخورد الاستیک) و $|K_i| = |K_f|$ اختلاف راه در شکل با a و b نشان داده شده است. برای اینکه دو اشعه ۱ و۲ بطور سازنده با هم جمع شوند اختلاف فاز ایجاد شده باید مضرب صحیحی از ۲π باشد.

$$k_i \cdot r - k_f \cdot r = 2n\pi \quad \text{یا} \quad \Delta k \cdot r = 2n\pi \qquad (۴)$$

با توجه به اینکه r یکی از بردارهای تناوب شبکه می‌باشد، تنها راه برقراری شرط بالا اینست که یکی از بردارهای شبکه ی وارون باشد. شکل زیر نحوه برقراری تساوی بالا در شبکه وارون را نشان می‌دهد.



شکل ٤ -نمای دو بعدی از کره اوالد و شرط براگ در شبکه‌ی وارون

شکل بالا بردارهایK_i و K_f را در شبکه وارون نشان می دهد. جهت دو بردار متفاوت اما اندازه دو بردار برابر می باشد که نشان دهنده‌ی طول موج برابر می باشد. برای بردار K_iتمام نقاط روی دایره در شرایط براگ صدق می کنند. این شکل راهی برای پیدا کردن بردارهای مختلف که در شرط براگ صدق می‌کنند را نشان می‌دهد .

در عمل برای پیدا کردن اشعه‌های ممکن پراشیده شده‌ی حاصل از اشعه K_i، بردار K_iرا در شبکه وارون با توجه به اندازه (وابسته به طول موج) وجهت برخورد رسم می‌کنیم. کره‌ای به شعاع K_iرسم می‌کنیم. (کره اوالد Ewald) تمام نقاط روی کره در شرایط براگ صدق می‌کنند. در صورتی که نقطه ای روی کره نبود می توان با جابجا کردن یا چرخاندن بردار نقاطی را روی کره قرار داد. این کار در عمل با تغییر زاویه و محل برخورد اشعه با کریستال یا چرخاندن کریستال اتفاق میافتد.

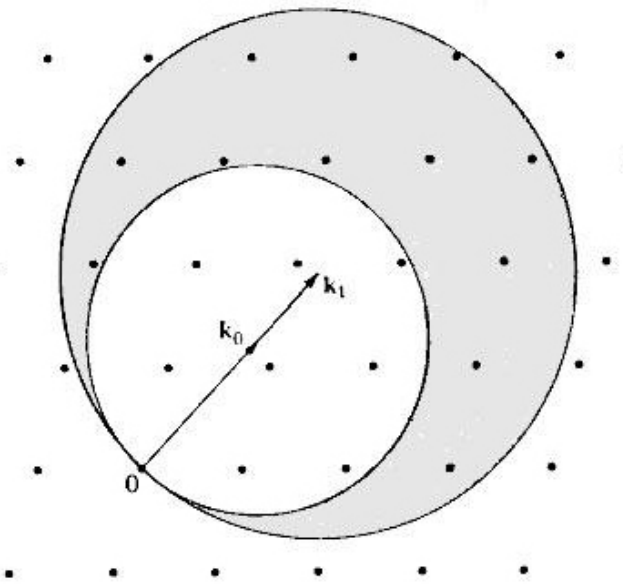
۲- تکنیک‌های XRD

همانطور که می دانیم متغیرهای قابل تغییر در شرط براگ زاویه تابش و طول موج اشعه ایکس ومرتبه ی پراش می‌باشند. برای یک صفحه‌ی خاص شرط براگ به سختی قرار می‌شود. از این رو تکنیک‌های متفاوت XRD بدنبال بررسی سریع تر و دقیق تر نمونه می باشند. این روش ها اصولا با تغییر دادن یکی از متغییر های شرط براگ به این هدف می‌رسند.

۲-۱- روش لاوه(Laue method)

این روش نخستین بار توسط فون لاوه و همکارانش مورد استفاده قرار گرفت و قدیمیترین تکنیک XRD برای بررسی کریستال ها می باشد. دراین روش با استفاده از طول موج های متعدد امکان بررسی سریع تر و آسان تر نمونه فراهم می‌شود. در این روش از اشعه نور سفید (غیر تکفام) که از طول موج‌هایی بین λ_{min} وλ_{max}تشکیل شده استفاده می‌شود. این اشعه به کریستال ثابت برخورد کرده و هر طول موج توسط صفحات خاصی پراشیده می شود. برای درک بهتر این روش به تصویر زیر توجه کنید.

http://edu.nano.ir

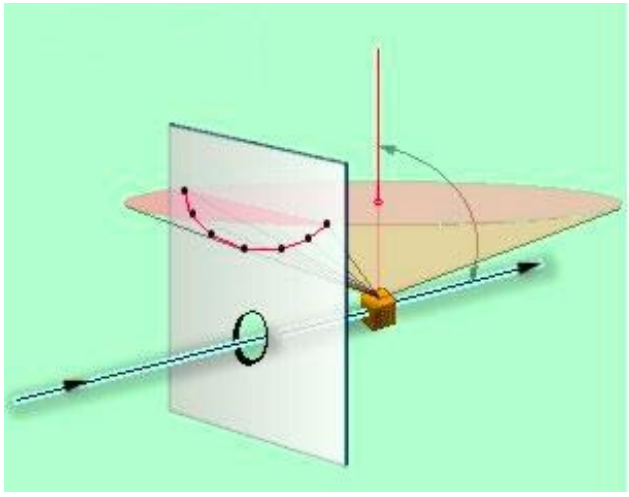


شکل ۵ -روش لاوه در شبکه وارون. تمام نقاط در قسمت تیره رنگ توسط طول موج‌های نور سفید تابیده شده در شرط براگ قرار می‌گیرند.

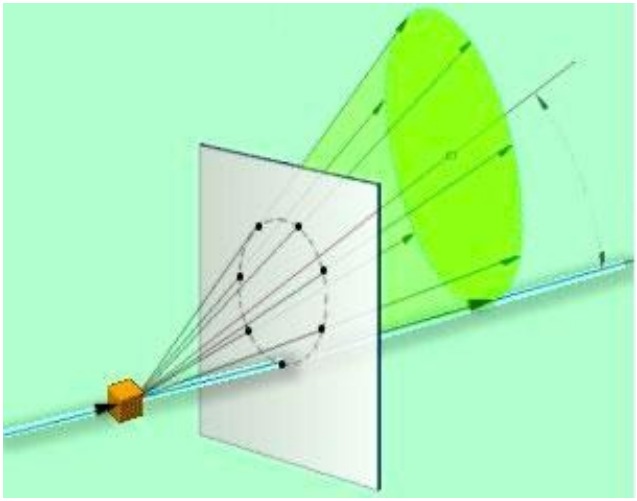
در این شکل که مربوط به شبکه وارون کریستال می‌باشد دو بردار موج هم جهت مشخص شده است که معرف طول موج های λ_{min} و λ_{max}در اشعه سفید می باشند. دایره های مربوط به هر طول موج رسم شده است. هر نقطه درون ناحیه تیره توسط دایره‌ای با طول موج بین λ_{min} و λ_{max} در شرایط براگ قرار می‌گیرد. در عمل، اشعههای پراشیده شده معمولا برروی یک مخروط قرار می گیرند (شکل ٦) واز صفحه‌ای تخت عمود بر اشعه تابش جهت ثبت اشعه های پراشیده شده استفاده می‌شود. هر اشعه بر روی صفحه نقطه ای را مشخص می‌کند. از بررسی این نقاط می‌توان به جهت گیری کریستال وتقارن شبکه پی‌برد. در شکل زیر نمایی از دو حالت انعکاسی و عبوری روش لاوه نشان داده شده است.

۲-۲- روش کریستال چرخان(Rotating crystal)

در روش کریستال چرخان، کریستال بر خلاف روش لاوه، تحت تابش اشعه تکفام قرار می گیرد. کریستال حول محوری عمود بر اشعه می چرخد و در حین چرخش صفحات متفاوتی در شرایط براگ قرار می‌گیرند. این اشعهها برروی صفحات مخروطی قرار می گیرند. کریستال درون



شکل ٦ -روش لاوه در حالت انعکاسی. صفحه‌ی بین منبع اشعه ایکس و نمونه، اشعه‌های انعکاسی را ثبت می‌کند.

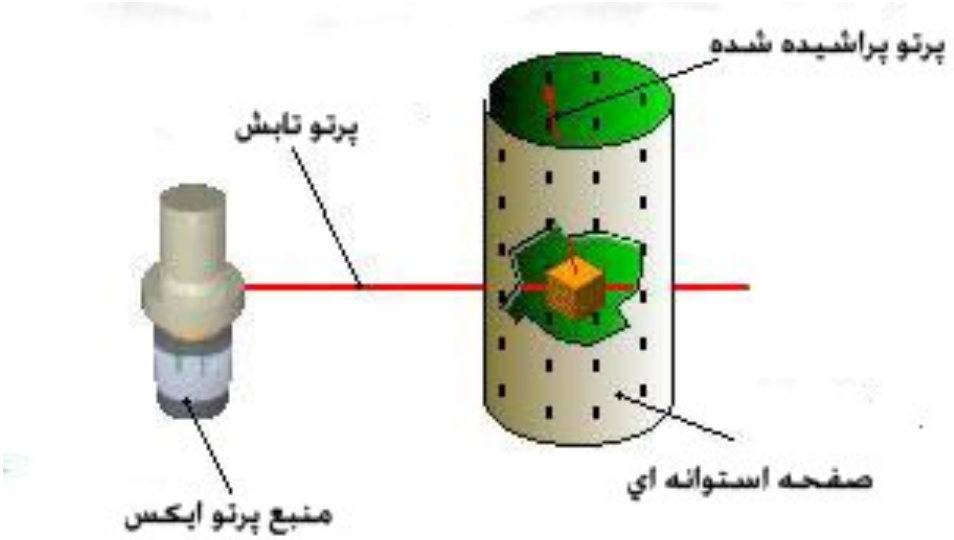


شکل ۷ -روش لاوه در حالت عبوری. صفحه‌ی عدد از کریستال قرار می‌گیرد و اشعه‌های عبوری را ثبت می‌کند.

استوانه قرار دارد و استوانه اشعه های پراشیده شده را ثبت می کند. هنگامیکه این صفحه استوانه‌ای باز می شود، نقاط مربوط به اشعه های هر مخروط روی یک خط قرار می گیرند. عمده کاربرد این روش تعیین ساختار های کریستالی نامشخص می باشد.در شکل زیر نمایی از روش کریستال چرخان نشان داده شده است.

درXRD از پودر نمونه استفاده می شود. این امر امکان حضور صفحات مختلف با احتمال یکسان در نمونه را فراهم می کند. از آنجا که این صفحات مختلف مشخصه نمونه می باشند با بررسی آن ها می توان به بررسی نمونه پرداخت.

http://edu.nano.ir



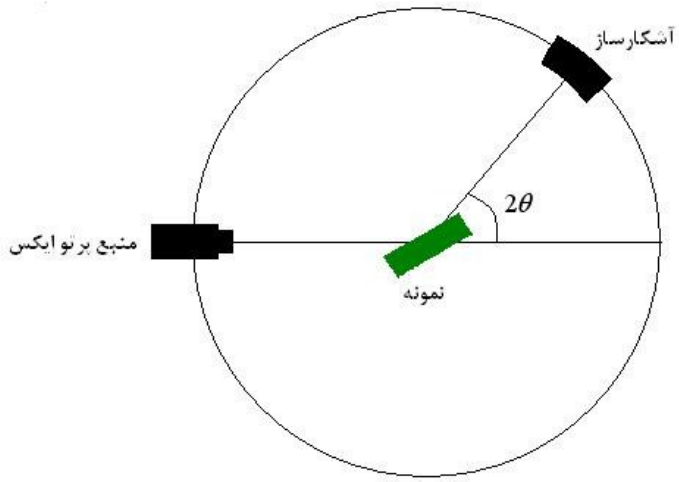
شکل ۸ -روش کریستال چرخان

۲-۳-۱- روش پودری

همانطور که در دو روش پیش مشاهده شد شرایط براگ به سختی برای یک اشعه تکفام برقرار می‌شود. در روشی پودر ی با استفداه از پودر نمونه این امکان بوجود می آید که اشعه با صفحات متفاوتی که بصورت تصادفی در نمونه قرار دارند برخورد کند.بدین ترتیب صفحات زیادی به راحتی امکان قرار گرفتن در شرایط براگ را پیدا می کنند. این روش امکان بررسی دقیق نمونه و تعیین بردار های پایه شبکه و کمیات مرتبط را می دهد. روش پودری پر کاربردترین روش XRD می‌باشد.

۲-۳-۲- هندسه و نحوه کارکرد روش پودری

در متداول ترین حالت پودری ، منبع و آشکار ساز بر روی محیط دایره ای با شعاع ثابت و نمونه در مرکز دایره قرار می گیرد. نمونه و منبع ثابت بوده و آشکار ساز بوسیله بازوی مکانیکی حرکت می‌کند.



شکل ۹- پیکربندی XRD در حالت پودری

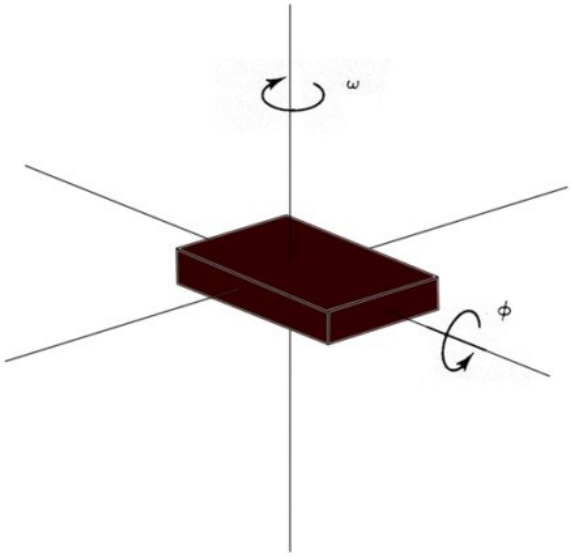
همانطور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود امتداد منبع–نمونه و امتداد نمونه آشکارساز با هم زاویه ۲θ می سازند که θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه‌ی نمونه می‌باشد. از این رو این پیکربندی XRD معروف θ-2θ می‌باشد. بازوی مکانیکی جهت پویش (Scan) نمونه از زاویه ای ۰ درجه تا ۱۷۰ درجه می تواند تغییر کند. انتخاب بازه‌ی پویش با توجه به خصوصیات نمونه، توسط کاربر تعیین می شود. در عمل بیشتر از بازه ۳۰ درجه تا ۱۴۰ درجه استفاده می‌شود. این بازه به چندین گام کوچک تقسیم شده و آشکار ساز با توقف در هر گام شدت اشعه ایکس را در طول مسیر ثبت می کند. اندازه گام ها و زمان توقف در هر گام درکیفیت نمودار حاصل تأثیر دارد و توسط کاربر قابل تنظیم می‌باشد . همچنین از هندسه θ-θ نیز در XRD استفاده می‌شود.در این حالت منبع وآشکارساز همزمان بر روی دایره حرکت می‌کنند و نمونه ثابت می‌باشد.

در حالتی دیگر نمونه حول محوری خاص (محور عمود بر یکی از صفحات) توسط پایه دوار ۳۶۰ درجه می چرخد. منبع و آشکارساز نیز برای وفق دادن خود با چرخش نمونه حرکت می‌کنند. به این نوع پویش ،امگا (ω) می گویند. این

http://edu.nano.ir

شیوه بیشتر برای بررسی تنش و کرنش مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در حالتی دیگر نمونه حول محور عمود بر صفحه می‌چرخد. این نوع پویش موسوم به پویش فی (Φ-scan) بوده و بیشتر برای بررسی لایه های نازک چند کریستالی مورد استفاده قرار می‌گیرد.در شکل زیر زوایای ωو Φو دوران حول آن‌ها مشخص شده است.



شکل ۱۰ -محورهای دوران پویش Φوω

۳- کاربردهای XRD

امروزه متداول ترین و پرکاربرد ترین روشXRD، روش پودری می‌باشد. بررسی پودر جامدات کاربردهای زیادی در صنعت و تکنولوژی دارد. همچنین در علوم زمین شناسی، داروسازی، پزشکی، مهندسی مواد وغیره کاربرد فراوانی دارد. در ادامه به بعضی از تکنیک های مورد استفاده در پراش پودر جامدات اشاره می‌کنیم.

۳-۱- تعیین فاز (phase identification)

این تکنیک که کاربرد فراوانی در صنعت دارد، اساسی ترین کابرد XRD می باشد. همانطور که قبلاً گفته شد هم مکان قله‌ها (زاویه قله ها) وهم شدت قله ها حاوی اطلاعاتی از نمونه می باشد. با استفاده از این اطلاعات می توان ساختار اتمی و فاز صفحات پراش کننده را تعیین کرد و از این طریق به جنس و ساختار نمونه پی برد. این کار از طریق مقایسه نمودار حاصل با استاندارد های موجود انجام می شود. استاندارد نمونه های متعددی در مرکز بین المللی اطلاعات پراش ICDD (International center for diffraction data) تهیه شده و در اختیار محققین قرار می‌گیرد.

۳-۲- بلورینگی (crystallinity)

در تمام مواد خصوصیات ساختاری کریستالی، یا همان نظم کریستالی، به طور کامل در ماده وجود ندارد و مواد بصورت ترکیبی از حالت آمورف (بی نظم) وکریستالی می باشند. حوزه های آمورف قله های پهن و حوزه های کریستالی قله‌های تیز در نمودار تشکیل می‌دهند. از نسبت شدت این قله‌ها می‌توان برای تعیین بلورینگی استفاده کرد.

۳-۳- اندازه‌گیری حوزه‌های کریستالی (measuring crystalline size)

پهنای قله‌ها خود حاوی اطلاعاتی از نمونه می‌باشد. اندازه حوزه کریستالی و میکرو کرنش (کرنش کوتاه برد که در اثر عیوب شبکه ایجاد می‌شود) عوامل مؤثر در پهنای قله‌ها می باشند. بدیهی است که هرچه حوزه کریستالی بزرگتر و عیوب شبکه کمتر باشد پهنای قله‌ها کمتر است. با استفاده از روابط موجود و تجزیه و تحلیل نمونه می توان به اندازه حوزه کریستالی پی برد. به عنوان مثال میکروکرنش باعث تغییر شبکه واروون می‌شود. با اندازه گیری وتعیین شبکه واروون توسط XRD وسپس تبدیل واروون می‌توان ساختار شبکه را تعیین کرد و به میکروکرنش پی برد. ازجمله کاربرد های این تکنیک می توان به بررسی کلوخ شدن (sintering) کاتالیست و تعیین اندازه ذرات اشاره کرد.

تأثیر اندازه ذرات برروی پهنای قله ها با رابطه ی شرر (Scherrer) تعیین می‌شود.

$$B = \frac{k\lambda}{L\cos(\theta)} \qquad (۵)$$

Bپهنای قله (پهنای کامل در نصف ماکسیمم)، λ طول موج اشعه ایکس، L اندازه ذره، θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه (ذره) و K ثابت می باشد.

http://edu.nano.ir

۳-٤- تانسور انبساط (expansion tensor)

برای تعیین خصوصیات نمونه به عنوان تابعی از دما ویا فشار می توان نمونه را در معرض دمایا فشار کنترل شده قرار داد و همزمان اطلاعات حاصل از XRD را بررسی کرد. در این حالت در XRD تجهیزات مورد نظر گرمایی یا تغییر فشار اضافه می‌شوند و نمونه در حین پراش و بررسی تحت گرما یا فشار قرار می‌گیرد .با بررسی نمونه در زوایا و شرایط متفاوت می‌توان تانسور انبساط را تعیین کرد .

۳-٥- تحلیل بافت (Texture analysis)

توزیع غیر تصادفی صفحات و ارجحیت جهتی خاص در نمونه باعث تغییر شدت قله‌ها می‌شود. به این توزیع غیر تصادغی صفحات، بافت (texture) می گویند. با مقایسه شدت قله‌ها با حالت کاملاً تصادفی می‌توان به توزیع غیر تصادفی صفحات دست یافت. بافت در خصوصیات مکانیکی همچون کشش ومقاومت تاثیر زیادی دارد.

۳-٦- تنش پسماند (residual stress)

یکی از پر کابرد ترین تکنیک‌ها جهت بررسی تنش پسماند، به علت غیر مخرب بودن، XRD می باشد. تنش پسماند باعث تغییر فاصله صفحات ودر نتیجه زاویه پراش می‌شود. اثر تنش هم برروی زاویه پراش و هم پهنای قله‌ها می‌باشد. با بررسی و تحلیل نمودار می توان تنش پسماند را تعیین کرد .

٤- نتیجه‌گیری

همانطور که گفته شد XRD تکنیکی سریع و پرکاربرد است. پیکر بندی و تجهیزات نه چندان پیچیده سرعت ثبت اطلاعات بالا را در XRD باعث می شود. همچنین روابط ساده ولی عام، امکان استفاده از XRD در موارد متفاوتی را می‌دهد. اکثر کاربردهای XRD با تعیین پارامترهای موثر در کمیت‌های اساسی مثل زاویه‌ی براگ، شدت قله‌ها و پهنای قله ها که توسط XRD قابل اندازه گیری می باشند تعریف شده‌اند.

فهرست

منابع

1. B. D.Cullity. "Elements of X Ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co., 1978.
2. C. Suryanarayana, M. Grant Norton. "X-Ray Diffraction: A Practical Approach",New york,Plenum press,(1998).
3. Dr. A. K. Singh."Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry",IOS Press, (2005).
4. Guozhong Cao, Ying Wang."Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications", Edition,World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd,(2011).
5. Leonid V.A Azarof,"Elements of X-Ray Crystallography",McGraw-Hill Book Companies, (1986).
6. http://www.wikipedia.org
7. http://www.polycrystallography.com/XRDanalysis.html
8. http://epswww.unm.edu/xrd/xrd-course-info.html
9. http://prism.mit.edu/xray

۵
۳۰

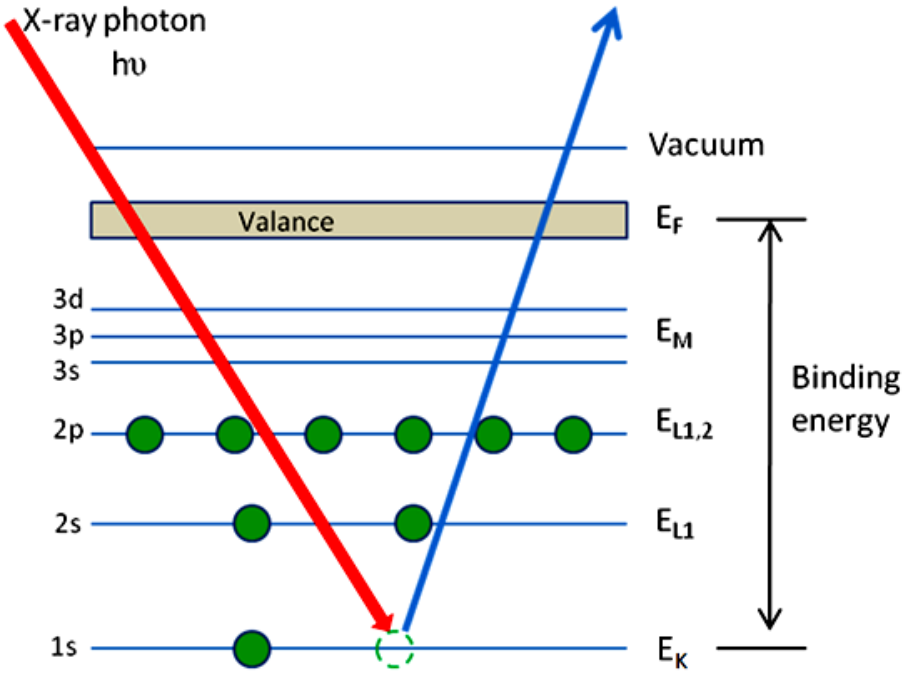
قسمت سوم: طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکسXPS

طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)، روش آنالیزی برای بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. در این روش، سطح نمونه با اشعه ی ایکسِ تک انرژی بمباران می شود و فوتوالکترون های پر انرژی ترِ تولید شده موفق به فرار از ماده می شوند. این فوتوالکترون ها پس از ارسال به تحلیل گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آنها، به آشکارساز هدایت می شوند تا تعداد فوتوالکترون های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترون ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می شوند. از آن جایی که انرژی فوتوالکترون های داخلی، مشخصه هر اتم است؛ تعیین عناصر موجود در نمونه، با اندازه گیری انرژی های جنبشی فوتوالکترون های خارج شده از نمونه، امکان پذیر است. حالت شیمیایی عناصر موجود در نمونه، از انحرافات مختصر در انرژی های جنبشی و غلظت های نسبی آن عناصر با توجه به شدت های فوتوالکترون های مربوط به هر عنصر قابل اندازه گیری است.

۱– مقدمه

الکترون هایی که در مدارهای داخلیِ اتم ها قرار گرفته اند؛ با انرژی برابر با انرژی فوتون های پرتو اشعه ایکس به هسته مقید شده اند. وقتی ماده ی جامدی انرژی برابر با انرژی اتصال یک الکترون جذب می کند؛ یک فوتوالکترون ساطع می کند که انرژی جنبشی آن وابسته به انرژی فوتون تابیده است که انرژی الکترون های داخلی که از اتم ها جدا می شوند؛ مشخصه آن اتم محسوب می شود.

طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس، XPS=X-ray



شکل ۱ – طرح واره مکانیزم تولید فوتوالکترون در اثرتابش اشعه ایکس درXPS

* نفیسه شریفی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه صنعتی شریف پژوهشکده علوم و فناوری نانو
* فهیمه بهزادی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

http://edu.nano.ir

Photoelectron Spectroscopy به معنای طیف نگاری الکترونهای جدا شده از ماده در اثر تابش فوتون های اشعه ایکس است. این تکنیک در میان شیمیدان ها به نام ESCA =Electron Spectroscopy for Chemical Analysis شناخته می شود. در این روش، فوتون های تک انرژی اشعه ایکس به اتم های ماده برخورد می کنند و الکترون ها از سطوح مختلف انرژیِ ماده کنده می شوند .بنابراین، طیفی از الکترون ها با انرژی های گوناگون خواهیم داشت .به علت تکفام بودن اشعه ایکس و قرار داشتن الکترون ها در سطوح گسسته انرژی، انرژی الکترون های جدا شده نیز مقادیر گسسته ای دارند. الکترون هایی که از سطح ماده خارج می شوند؛ در برخوردهای متوالی بخشی از انرژی خود را از دست می دهند و طیف کلی این آنالیز، مجموعه ای از پیک هاست که روی یک زمینه قرار گرفته اند. معمولا انرژی فوتون های اشعه ایکس ۱.۵–۱ کیلوالکترون ولت است .این فوتون ها تک انرژی نیستند و پهنای انرژی آن ها بین ۰.۵ تا ۱ الکترون ولت است. شکل ۱ طرح واره ای است که نشان می دهد با برخورد اشعه ایکس با انرژی کافی به سطح نمونه، الکترون از مدارهای داخلی (مدارK) خارج می شود. انرژی فوتوالکترون های خارج شده در اثر برخورد فوتون اشعه ایکس با انرژی hν برابر با $E_{kin} = h\nu - E_{binding}$ است که E_{kin} انرژی جنبشی فوتوالکترون خروجی و Ebinding انرژی پیوندی الکترون در مدار مربوط است. اگرچه عمق نفوذ اشعه ایکس حدود ۰.۵ میکرومتر است؛ فوتوالکترون های تولید شده در عمق های بیشتر به دلیل برهمکنش های متوالی انرژی خود را از دست می دهند و فقط فوتوالکترون هایی که تا ۵۰ آنگسترومی سطح نمونه تولید شده اند؛ شانس خروج از نمونه را پیدا میکنند اگرچه این فوتوالکترون ها نیز در برخوردها، مقداری از انرژی خود را از دست داده اند.پس میتوان گفت که پیک ها در آنالیزXPS فقط حاوی اطلاعاتی از حدود ۱۰ لایه سطحی‌اند و بنابراین از موقعیت و شکل آنها می توان اطلاعات دقیقی از سطح نمونه به دست آورد. علاوه بر اندازه گیری طیف انرژی فوتوالکترون، به دو گونه دیگر نیز می توان از آنالیز XPS اطلاعات به دست آورد. (۱) آنالیز زاویه ای که در آن طیفِ جامدهای بلوری در زاویه های مختلف اندازه گیری می شود و (۲) بررسی قطبش اسپینی الکترون است. گرچه این نوع تحلیل ها کم و بیش مورد استفاده قرار گرفته اند اما معمولا منظور از طیف نگاری فوتوالکترون اشعه ایکس، همان اندازه گیری طیف انرژی فوتوالکترون هاست که به تنهایی اطلاعات وسیعی در مورد سطح مواد می دهد. از طرفی انرژی فوتوالکترون ها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده اند؛ بستگی دارد که حالت های پیوندی مانند حالت های اکسیدی عناصر قابل تشخیص است. بنابراین، با استفاده از XPS می توان اطلاعاتی در مورد نوع اتم ها، میزان آنها و این که اتمها در چه حالت شیمیایی قرار دارند؛ به دست آورد .اگرچه این تکنیک برای تعیین ترکیبات شیمیایی و حالت پیوندی لایه های نزدیک سطحِ نمونه نیز مناسب است اما از آن جایی که پرتو ایکس منطقه وسیعی را می پوشاند قدرت تفکیک جانبی مناسبی ندارد.

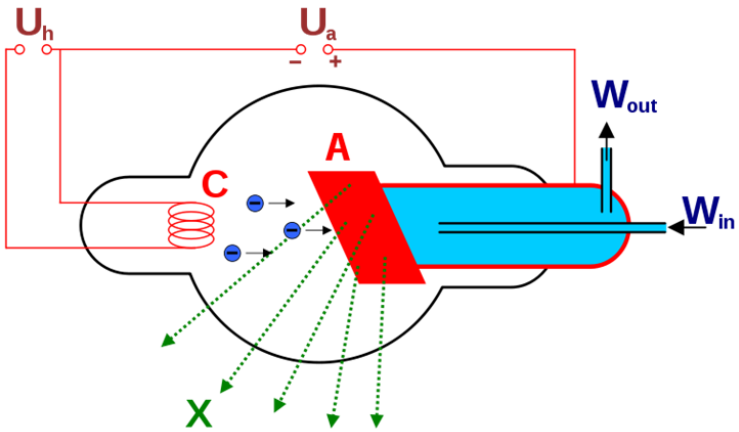
۲- اجزای تشکیل دهنده طیف نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس

در این بخش، قسمتهای مختلف دستگاه طیف نگار فوتوالکترونی اشعه ایکس توضیح داده می شود که شامل منبع تولید اشعه ایکس، تحلیلگر انرژی و آشکارساز است.

۲-۱- منابع اشعه ایکس

اشعه ایکس با بمباران یک جامد به وسیله الکترون هایی با انرژی ۵-٤ کیلوالکترون ولت تولید می شود. تولید اشعه ایکس، بر اساس مکانیزم تابشی ترمزی که باعث تابش طیف پیوسته ای از فوتون های اشعه ایکس می شود. اشعه ایکس مشخصه نیز در اثر کنده شدن یک الکترون از لایه های پایین اتم و پر شدن آن به وسیله الکترون های لایه های بالاتر تولید می شود .اشعه ایکس مشخصه نسبت به طیف پیوسته معمولا شدت بیشتری دارد و تقریبا تکفام است. به طور کلی اشعه ایکس پس از خروج از لوله پدید

http://edu.nano.ir



شکل ۲–طرح واره تولید اشعه ایکسα

آورنده و پراش از یک بلور، به صورت تک طول موج به سطح نمونه می تابد و الکترون مدار داخلی اتم های نمونه را جدا می کند و به داخل طیف نگار الکترونی هدایت می کند .شکل ۲ طرح واره ای از چگونگی تولید اشعه ایکس که الکترون ها (دایره های آبی با بار منفی) از منبع تولید الکترون (کاتد) که با حرف C نشان داده شده است؛ گسیل می شوند و به آند (A) که معمولا آلومینیوم و منیزیم است و گاهی از سدیم و سیلیکون نیز استفاده می شود برخورد می کنند.

در همه این مواد، پیک $k_{\alpha 1}$ و $k_{\alpha 2}$ اشعه ایکس مشخصه ناشی از سقوط الکترون ها به لایه k بر هم منطبق اند و به صورت $k_{\alpha 1,2}$ نمایش داده می شوند که انرژی آنها برای الف) Al $K_{\alpha 1,2}$، ب) Mg $K_{\alpha 1,2}$ ج) Na $K_{\alpha 1,2}$ د) Si $K_{\alpha 1,2}$ به ترتیب برابر با۱۴۸۶.۶، ۱۲۵۳.۶، ۱۰۴۱.۰ و ۱۷۳۹.۵ الکترون ولت است. محفظه پیرامون این مجموعه نیز معمولا از جنس آلومینیوم است تا مانع از خروج الکترون ها شود در حالی که این محفظه اشعه ایکس را به خوبی از خود عبور می دهد.

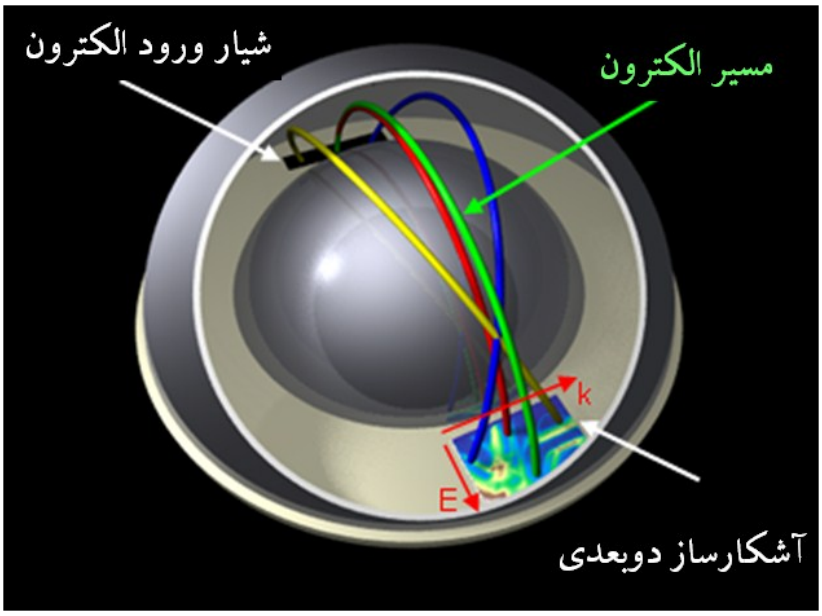
۲-۲- تحلیلگر انرژی

یک تحلیلگر انرژی، الکترون ها را بر اساس انرژی آن ها با قدرت تفکیک مناسب ($\Delta E/E \cong 0.01\%$) جدا میکند یعنی یک تحلیلگر انرژی مانند فیلتری عمل می کند که فقط الکترون ها با انرژی خاص را از خود عبور می دهد. با افزایش تعداد الکترون های تحلیل شده، میزان حساسیت نیز افزایش می یابد. از آن جایی که تفکیک انرژی ها در میدان الکتریکی انجام می شود؛ یک تحلیلگر خوب تحلیلگری است که کم ترین حساسیت را به میدان های خارجی مانند میدان مغناطیسی زمین و یا سایر میدان های مغناطیسی موجود در آزمایشگاه داشته باشد. معمولا تحلیلگرهای انرژی مانند (CHA=Concentric Hemispherical Analyzer و CMA=Cylindrical Mirror Analyzer در XPS استفاده می شود. شکل ۳ تحلیلگر CHA را نشان می دهد متشکل از دونیم کره هم مرکز است که با استفاده از لنزهای الکتروستاتیکی باریکه الکترونی به داخل آن هدایت می شود. با اعمال پتانسیل مثبت و منفی به ترتیب به سطح پایینی و بالایی نیم کره ها و تولید میدان الکتریکی، الکترون ها با انرژی های جنبشی متفاوت، مسیرهای حرکت مختلفی خواهند داشت که الکترون ها با انرژی کمتر مسیر کوتاه تر و الکترون ها با انرژی بیشتر مسیر بلندتری طی می کنند به گونه ای که با دیواره نیم کره ها برخورد نداشته باشند که به این ترتیب قبل از رسیدن به آشکارساز، مقدار انرژی هر فوتوالکترون بر اساس شدت میدان الکتروستاتیکی اعمالی برای گذر از مسیر نیم کره محاسبه می شود و فوتوالکترون ها از نظر انرژی تفکیک می شوند.

۲-۳- آشکارساز

الکترون هایی که از تحلیلگر انرژی عبور می کنند در نهایت

http://edu.nano.ir



شکل ۳– تحلیلگر نیمکره ای هم مرکز .(CHA) الکترون هایی که مسیر قرمز و سبز را می پیمایند تکانه یکسان و انرژی های متفاوتی دارند. محور k نماد تکانه و محور Eنماد انرژی است.

به آشکارساز برخورد می کنند. به علت تعداد کمِ الکترون ها، برای تقویت و افزایش تعدادِ آنها، از تقویت کننده ها (ضرب کننده ها) استفاده می شود. یک نوع از ضرب کننده ها، فوتوضرب کننده های (Photo Multiplier) معمولی است که به صورت صفحه های متوالی یا به صورت شیپوری ساخته می شود. هر الکترون پس از برخورد، چند الکترون تولید می کند و هر یک از الکترون‌های تولید شده نیز به نوبه خود الکترون های بیشتری را تولید می کنند و به این ترتیب جریان قابل ملاحظه ای از الکترون ها ایجاد می شود. گاهی نیز برای شمارش الکترون‌ها صفحات فلوئورسان استفاده می شود که برخورد الکترون ها را به تابش نور تبدیل می کند و یک دوربین در پشت این صفحات، تعداد الکترون ها را در هر انرژی ثبت می کند .

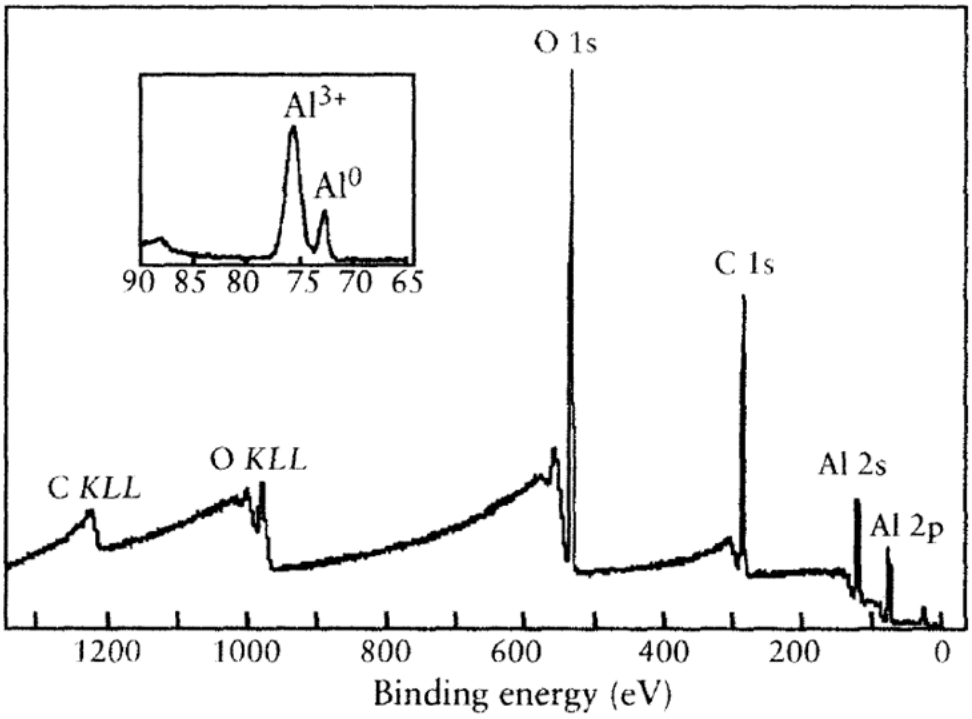
۳– آماده سازی نمونه

مقدار نمونه مورد نیاز در حدود ۱ میلی گرم است و موقعیت قرار گرفتن نمونه در نزدیکی ورودی تحلیلگر انرژی است تا الکترون های خروجی از سطح در ابتدای ورود به تحلیلگر در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیمکره الکتروستاتیکی جمع شوند و پیش از رسیدن به آشکارساز از نظر مقدار انرژی تفکیک شوند.

کمینه فشار مورد نیاز برای آنالیز XPS ، 10^{-4} تور است که در این فشار پویش آزاد میانگین برای الکترون ها حدود ۱ متر است و الکترون ها تقریبا بدون برخورد با یکدیگر آنالیز می شوند اما در این فشار سطح به سرعت با لایه ای از مولکول های آب و مولکول های دیگر پوشیده می شود و این آنالیز سطح را مشکل می سازد. بنابراین استفاده از خلا بسیار بالا (Ultra High Vacuum UHV) نیاز است .

نمونه ها می توانند جامد، مایع و گاز باشند که در تمامی آنها مشکل باردار شدن نمونه بر اثر خروج فوتوالکترون وجود دارد. در بعضی موارد می توان با پرتاب الکترون، بار مثبت نمونه را جبران کرد. اما این کار می تواند منجر به باردار شدن نمونه به صورت منفی نیز شود. در مواد جامد با اتصال مناسب نمونه به زمین می توان بر مشکل باردار شدن نمونه فائق آمد. روش دیگر نیز بمباران یونی سطح نمونه است. در مواد گازی شکل و مایعات، گاز و مایع در یک محفظه قرار دارد و اشعه ایکس از یک پنجره شفاف در برابر اشعه ایکس، به آن می تابد. برای خروج الکترون، سوراخ بسیار کوچکی تعبیه شده است و فشار داخل محفظه برای گازها بین ۱ تا 10^{-2} تور است. مشکلی که در آنالیز مواد مایع وجود دارد این است که فشار بخار نسبتا بالای

http://edu.nano.ir



شکل ٤ – طیف XPS ضبط شده با تابش تکفام $Al\ K_\alpha$ به فویل آلومینیومی اکسید شده

مایعات است که نیاز به پمپ کردن چندمرحله ای است. اما در عمل بیشتر نمونه ها جامداند که می توانند به صورت پودر یا غیر پودری باشند. در مورد نمونه‌های پودری، می توان آن ها را تحت فشار به صورت قرص درست کرد و یا بر روی یک سطح آغشته به یک ماده چسبنده (مانند چسب کربن) ثابت نگه داشت. تکنیک XPS جز روش های غیرمخرب محسوب می شود که آسیبی به نمونه وارد نمی کند و برای آنالیز مواد مختلف از مواد بیولوژیکی تا متالورژیکی قابل استفاده است.

در دستگاه XPS امکان بمباران سطح نمونه و لایه‌برداری به کمک تاباندن پرتوی از یون‌های یک گاز مثل آرگون وجود دارد. در این حالت با لایه‌برداری از سطح، آنالیز در عمق نمونه انجام پذیر خواهد شد و تغییر ترکیب شیمیایی از سطح به عمق را می‌توان بررسی کرد.

٤– طیف فوتوالکترون اشعه ایکس

الگو یا طیفی که به وسیله قسمت ثبت کننده دستگاه رسم می شود تغییر شدت (تعداد فوتوالکترون) برحسب انرژی جنبشی یا انرژی پیوندی است که در آن پیک‌های مربوط به حضور فوتوالکترون هایی که انرژی ویژه دارند؛ مشاهده می شود. شکل ۴، طیف فوتوالکترون اشعه ایکس سطح آلومینیوم را نشان می دهد که با فوتون های ۱٤۸۷ الکترون ولت بمباران شده است.

همان طور که دیده می شود علاوه بر پیک های آلومینیوم، پیک های متعلق به کربن و اکسیژن نیز مشاهده می شود. از آن جایی که کربن بسیار سطحی است و الکترون های آزاد شده از آن به سادگی از سطح جامد فرار می کنند؛ پیک کربن ساده و بدون ساختار است. در آنالیز XPS ، پیک های اوژه) اتمی که در اثر تابش اشعه ایکس یا تابش الکترون های پر انرژی، الکترونِ لایه ی داخلی آن از قید هسته جدا شده است تمایل دارد تا به حالت پایدارتری برسد بنابراین، الکترون از لایه های بالاتر اتم به این لایه ی داخلی منتقل می شود و همراه با این انتقال، انرژی آزاد می شود که می تواند الکترون های بیرونی را از قید اتم رها کند که این الکترون و پیکی که نماینده انرژی آن است را اوژه نامند) نیز ظاهر می شوند که اگرچه حاوی اطلاعات زیادی اند اما ممکن است که با پیکهای XPS ، اشتباه گرفته شوند که

http://edu.nano.ir

برای تمایز آنها از یکدیگر می توان انرژی فوتون فرودی را تغییر داد که با تغییر انرژی فوتون فرودی، محل پیک اوژه تغییر نمی کند اما محل پیک XPS جابه جا می شود که از نظر عملی این کار میسر نیست بنابراین مناسب ترین کار برای تمایز این دو نوع پیک، مقایسه موقعیت پیک ها با موقعیت استاندارد آن هاست .

در طیف نشان داده شده پیک های آلومینیوم مربوط به لایه های $2s$ و $2p$ نیز دیده می شوند. پیک های بسیار کوچکی پشت این پیک ها در انرژی های کمتر وجود دارد که ناشی از جذب انرژی به وسیله پلاسمون هاست که انرژی آنها حدود چند الکترون ولت است. در کنار پیک های Al (2s) و Al (2p) ، پیک های کوچکی وجود دارند که مربوط به آلومینیوم اکسید شده است که موقعیت مربوط به Al^0 و Al^{3+} در داخل شکل ٤ مشاهده می شود.

انرژی پیوندی الکترونِ مدارهای داخلی یک اتم بستگی به محیط شیمیایی اطراف آن یا پیوند اتمی دارد. در کنار آنالیز سطح و آنالیز عنصری مواد به کمک XPS ، با استفاده از اثر جابه جایی شیمیایی می توان اطلاعاتی در مورد محیط شیمیایی اطراف اتم به دست آورد. مقدار جابجایی شیمیایی در مواد گوناگون متفاوت است و می تواند از ۱۵–۰.۵ الکترون ولت تغییر کند.

فهرست

منابع

Watts, J. F., Wolstenholme, J. “An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES”, 2nd Edition, New York, Wiley (2003).
2. Crist, B.V. “Handbooks of Monochromatic XPS Spectra”, USA, published by XPS International LLC (2004) .

http://edu.nano.ir

قسمت چهارم: طیف سنجی فوتوالکترونی ماورا بنفش UPS

طیف سنجی فوتوالکترون ماورا بنفش(UPS) یکی از روش‌های آنالیز سطح می باشد.اصول عملکرد این روش کاملا شبیه به روش طیف سنجی فوتوالکترون پرتوایکس (XPS) می باشد با این تفاوت که در این روش بجای استفاده از پرتو ایکس از پرتوماورابنفش استفاده می شود . این روش نسبت به XPS بسیار حساستر می باشد به طوریکه وجود کمترین ناخالصی یا آلودگی برروی سطح، طیف اتمی را تغییر می دهد. در UPS سطح ماده با استفاده از پرتوماورا بنفش بمباران می شود. از آنجایی که انرژی پرتوها در این حالت از XPS کمتر است بنابراین فقط الکترون های لایه ظرفیت/رسانش، قابلیت فرار از ماده را پیدا می‌کنند. این فوتوالکترون‌ها با استفاده از یک طیف‌سنجی الکترونی مورد بررسی قرار می گیرند. از آنجایی که بیشتر خواص مواد با استفاده از چگالی این الکترون ها قابل توجیه می باشد، بنابراین با استفاده از اطلاعات بدست آمده از این روش بسیاری از خواص مواد را می توان پیش‌بینی و توجیه کرد.

۱- مقدمه

امروزه تکنیک ها و ابزار بسیاری جهت مطالعه سطح و سطح مشترک مواد به وجود آمده است. یک دسته از این روش ها، روش های مبتنی بر طیف سنجی نشر الکترونی می باشد. در این دسته، مجموعه روش‌هایی قرار می‌گیرند که آنالیز ماده توسط اندازه‌گیری توزیع انرژی الکترون‌های نشرشده از سطح انجام می‌شود. این روش‌ها برای تعیین اجزای تشکیل دهنده‌ی ماده و یا ترکیبات شیمیایی کاربرد دارند و از آنجا که الکترون ها تنها از اعماق بسیار کم سطحی حدود۵nm خارج می‌شوند آن‌ها را می‌توان در دسته روش‌های آنالیز سطحی قرار داد .

از تکنیک‌هایی که در این گروه قرار می‌گیرند می توان به روش‌های طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوایکس(XPS,X-ray Photoelectron Spectroscopy)، طیف‌سنجی الکترونی اوژه (AES, Auger Electron Spectroscopy) و طیف سنجی فوتوالکترون ماورا بنفش (UPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) اشاره کرد (شکل۱) ناحیه‌ی هاشور خورده که با حرف V نشان داده شده است نمایانگر لایه ظرفیت اتم است EF، انرژی سطح فرمی است و EVAC، نمایانگر انرژی سطح فضای تهی است Vacuum level.

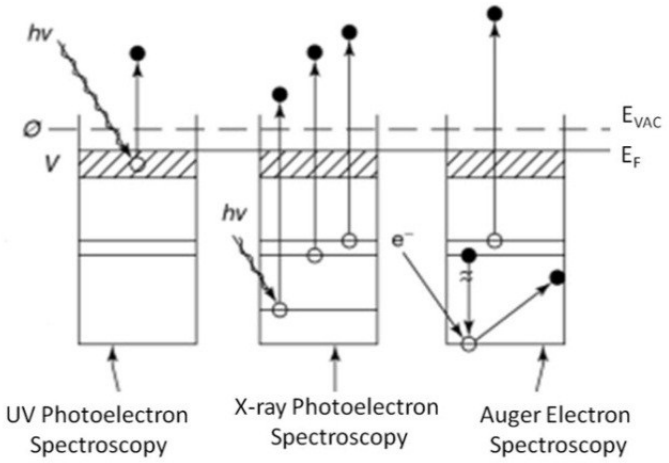
در مقایسه با XPS یا AES، UPS به طور کلی به عنوان یک روش تحلیلی برای شناسایی سطح مواد مطرح نمی شود. اما به هر حال این روش یک روش بسیار حساس به سطح می باشد، به‌طوریکه حتی وجود یک پوشش تک لایه Monolayer از مواد جذب شده یا آلودگی برای دگرگون کردن سیگنال های سطحی کافیست .

مزیت اصلی روش UPS، توانایی منحصر به فرد این روش در مطالعه ساختار الکترونی طیف وسیعی از جامدات در ناحیه باند ظرفیت/ رسانش است. از دیگر ویژگی‌های این روش حساسیت سطحی بیشتر، قدرت تفکیک بهتر و امکان افزایش قدرت تفکیک فضایی است. اغلب سازندگان دستگاه‌های AES یا XPS، UPS را به عنوان یگ گزینه اضافی در کنار این دستگاه‌ها عرضه می‌کنند .

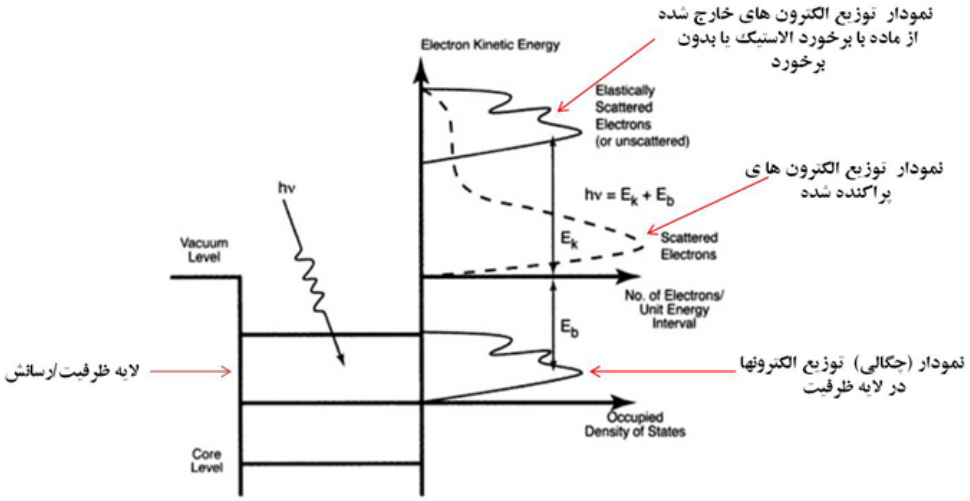
۲- تاریخچه

بعد از توسعه روش XPS ، توسط فیزیکدان سوئدی کای

* محمدحسن حقیقی فرد (نویسنده اول) – کارشناسی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل ۱– تصویر شماتیک دیاگرام سطوح انرژی نواری در سه روش مهم طیف سنجی



شکل ۲– تصویر شماتیک نشر فوتوالکترون از لایه ظرفیت/ رسانش ناشی از برخورد فوتونی با انرژی hυ.

سیگبان (Kai Siegbahn) و همکارانش در سال ۱۹۵۶ که منجر به دریافت جایزه نوبل در سال ۱۹۸۱ گردید، مطالعات یک شیمی فیزیکدان به نام دیوید وارن ترنر (David Warren Turner)باعث گسترش روش UPS گردید. او در کالج سلطنتی لندن (Imperial College) و بعد از آن در دانشگاه آکسفورد روی طیف فوتوالکترونی مولکول های آزاد در فاز گازی بین سالهای ۱۹۶۲ تا ۱۹۶۷، مطالعه کرد و روش UPS را ارائه داد. پس از سال ۱۹۶۷، UPSبه عنوان یک روش تجاری در دسترس عموم قرار گرفت

۳- عملکرد

اصول عملکرد تکنیک UPS کاملا شبیه XPS است. با این تفاوت که در این روش از پرتوهایی با انرژی کمتر برای تولید فوتوالکترون ها استفاده می شود. تولید پرتوها معمولا توسط لامپ تخلیه ی الکتریکی هلیم یا نئون انجام می شود تا پرتوهایی با انرژی Ne(16.86ev)، He1(۲۱.۲ev)، He11 (۴۰.۸ev) و در صورت استفاده از تجهیزات ویژه، انرژی ۲۰۰ev تولید شود .

به دلیل اینکه پهنای باند ظرفیت/رسانش مواد به طور معمول در محدوده $۱۰^{-۵}$ ev قرار می‌گیرد این انرژی فوتونی برای کاوش ساختار درونی نوار ظرفیت/رسانش بسیاری از مواد کافیست. شکل۲ تصویر شماتیکی از نشر فوتوالکترونی از لایه ظرفیت/رسانش، ناشی از برخورد فوتونی با انرژی hυ را نشان می دهد .فوتوالکترون های تولید شده به طور معمول در دو گروه اصلی قرار می گیرند. گروه اول الکترون هایی هستند که از بالاترین لایه اتمی خارج شده و هنگام خروج از اتم هیچ برخورد غیر الاستیکی انجام نداده اند بنابراین انرژی از دست نمی دهند. در واقع با برخورد فوتون به الکترون های لایه ظرفیت مقداری از

http://edu.nano.ir

انرژی صرف کنده شدن الکترونها می گردد (انرژی وابستگی) و از آنجا که الکترون ها برخورد غیر الاستیکی انجام نمی دهند تمام انرژی باقیمانده به صورت انرژی جنبشی ظاهر می گردد بنابراین انرژی وابستگی binding energy هر الکترون با استفاده از فرمول اینشتین و تقریب مرتبه اول به صورت زیر به انرژی جنبشی وابسته می‌گردد .

$$E_b = h\upsilon - E_k \qquad (۱)$$

این رابطه ممکن است به صورت کاملتری نیز بیان گردد. که w یا Ø تابع کار طیف سنج می‌باشد .

$$E_b = h\upsilon - E_k - w\,(\emptyset) \qquad (۲)$$

گروه دوم الکترون هایی که در طیف UPS مشاهده می‌گردند، الکترون‌های هستند که دارای یک یا چند برخورد غیرالاستیک بوده‌اند (به احتمال زیاد با الکترون‌های دیگر لایه‌ی ظرفیت) یا الکترون های ثانویه‌ای می‌باشند که انرژی کافی در حین برخورد را برای فرار از ماده کسب کرده‌اند. در بسیاری از طیف های UPS اثر این الکترون‌ها به صورت پیک هایی کم انرژی شبیه به توزیع ماکسول در زمینه مشاهده می گردد. متاسفانه در حال حاضر روش ثابت و مشخصی برای کاهش اثر پیک های ناشی از برخوردهای غیر الاستیک در زمینه وجود ندارد .اثر این پیک ها برای فوتون‌هایی با انرژی کمتر به مراتب بیشتر است. به این دلیل در برخی از آزمایشگاه‌ها از He 11 با انرژی ۴۰.۸ ev یا یک منبع تابش سینکروترونی برای آزمایش UPS استفاده می‌شود .

هدف کلی بسیاری از آزمایش های UPS جمع آوری اطلاعات در مورد توزیع الکترون‌ها در لایه ظرفیت/رسانش مواد می‌باشد. از آنجایی که این الکترون‌ها مسئول بسیاری از خواص شیمیایی، مغناطیسی، اپتیکی و مکانیکی مواد می باشند با جمع آوری اطلاعات کافی در مورد نوار الکترونی آنها، می توان موادی با خاصیت های ویژه را تولیدکرد. همانند کاری که در مهندسی ساختار نواری (Band Structure Engineering) در صنعت میکروالکترونیک انجام می گیرد [۳] می دانیم که به نیمه رساناها در حالت خالص، نیمه رسانای ذاتی می‌گویند که به دلیل هدایت الکتریکی پایین کاربرد چندانی در ساخت قطعات الکترونیکی ندارند در مهندسی ساختار نواری می توان با اضافه کردن اتم های ناخالصی، نیمه رسانا را ناخالص کرد یا اصطلاحا آلایید (به طور مثال افزودن آرسنیک یا بور به نیم رساناهای ژرمانیم یا سیلیسیم، (نیم رسانای نوع n و p این کار معمولا برای افزایش رسانایی الکتریکی انجام می‌شود. در واقع در این روش با افزودن اتم ناخالصی، توزیع الکترون ها در لایه ظرفیت/ رسانش تغییر می‌کند و خاصیت مطلوب از ماده کسب می‌گردد

٤- روش

کمترین ابزار لازم برای انجام یک آزمایش UPS عبارتند از: الف) یک لامپ تخلیه الکتریکی ب) یک آنالیزور انرژی الکترون (طیف سنج الکترونی) با قابلیت کار در محدوده الکترون هایی با انرژی ۵ تا ۱۵۰ev و قدرت تفکیک بالا (حدود ۰.۰۲ ev) ج) نمونه با سطحی تمیز در حد اتمی در محیط خلا بالا (به دلیل اینکه الکترون‌ها با انرژی حدود ۲۰ ev دارای طول پویش آزاد میانگین در حدود ۰.۵ nm می‌باشند این آزمایش به خلا بالا حدود ($۱۰^{-۷}$ تا $۱۰^{-۱۰}$) تور نیاز دارد .

آنالیزورهای انرژی الکترون که به طور معمول برای XPS دستگاه استفاده می‌شود بر دو نوع است:

CMA= Cylindrical Mirror Analyzer

HSA= Hemispherical Sector Analyzer

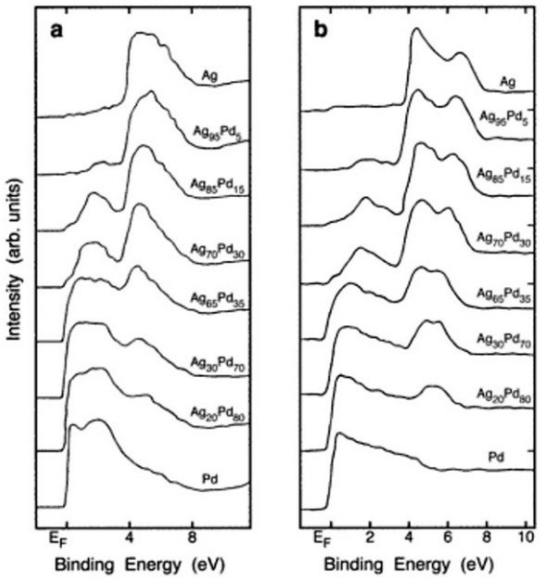
تحلیل‌گر انرژی CMA دارای قدرت تفکیکی کمتر از HSA می‌باشد. از آنجایی‌که انرژی پرتو ماورا بنفش از پرتو ایکس کمتر است بنابراین قدرت تفکیک انرژی در طیف UPS از اهمیت بیشتری برخوردار است. لذا در دستگاه‌های UPS از تحلیل‌گر انرژی HSA استفاده می‌شود. این تحلیلگر انرژی با دیگر نام های CHA =Concentric Hemispherical

http://edu.nano.ir

Analyzer یا SSA =Spherical Sector Analyzer نیز شناخته می‌شود .

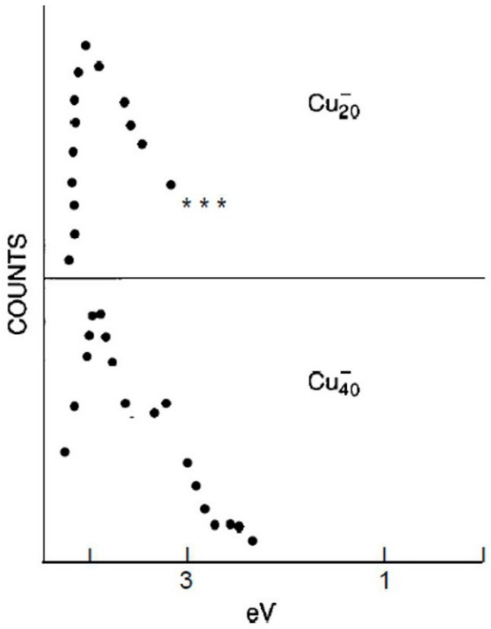
شکل ۳ تصویر شماتیک دستگاهUPS ، که کاملا شبیه دستگاه XPS است را نشان می دهد. تحلیلگر انرژی که در تصویر نشان داده شده است از نوع HSA می باشد. این تحلیل گر انرژی شامل یک جفت نیم‌کره هم‌مرکز با فاصله ای برای عبور الکترون می‌باشد .بین نمونه و تحلیگر به طور معمول لنز یا لنزهایی به مقاصد خاص قرار داده می‌شود [۵]. در اثر برخورد پرتو ماورا بنفش به اتم های نمونه الکترون های لایه ی ظرفیت/ رسانش ماده کنده شده و به داخل طیف سنج الکترونی هدایت می شوند. محل قرار گرفتن نمونه مجهول در نزدیکی ورودی طیف سنج الکترونی است و الکترون‌های خروجی از سطح در ابتدای ورود به طیف سنج در اثر اعمال میدان الکتریکی به درون نیم کره الکترواستاتیکی جمع می شوند. هدف از این کار جمع کردنِ فضاییِ الکترون‌هایی با انرژی‌های گوناگون در نقاط ورودی بخش نیم کره یا تفکیک کننده انرژی است. الکترون های خروجی از نمونه و در پی آن الکترون های جمع شده در قسمت ورودی دستگاه تفکیک کننده دارای انرژی های جنبشی گوناگون بوده و باید پیش از آنکه به آشکارساز الکترونی هدایت شوند از نظر مقدار انرژی تفکیک گردند. در بخش نیم کره ی طیف سنج الکترونی با اعمال میدان الکترواستاتیکی و تغییر شدت آن برحسب مقدار انرژی جنبشی اولیه الکترون، انرژی کافی اضافی به الکترون داده می شود تا امکان رسیدن آن به آشکارساز، فراهم گردد .به عبارت ساده تر، الکترون های ورودی به نیم‌کره که دارای انرژی های گوناگونی هستند در یک میدان که به صورت مثبت در سطح پایینی نیم کره و به صورت منفی در سطح بالایی آن اعمال می شود(بین دو نیمکره اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال می گردد که پتانسیل نیمکره بالایی از نیمکره پایین منفی‌تر است) امکان نجات و رسیدن به آشکارساز را بدون برخورد به دیواره نیم‌کره پیدا می کنند. بنابراین مقدار انرژی هر الکترون در طیف سنج الکترونی براساس شدت میدان الکترواستاتیکی اعمال شده برای گذر از مسیر نیم کره محاسبه می شود. آشکارساز در انتهای نیم کره قرار دارد و شدت یا جمعیت الکترون‌ها را تعیین می کند. الگو یا طیفی را که قسمت ثبت کننده دستگاه رسم می کند، تغییر شدت بر حسب انرژی جنبشی خواهد بود که در آن پیک‌های مربوط به حضور الکترون‌هایی که انرژی ویژه دارند دیده می‌شود .

احتمال فرایندUPS، به تعداد الکترون ها در حالت اولیه خود $|i>$ (چگالی حالت‌های اشغال شده) و تعداد جاهای



شکل ٤– طیف UPS از سری آلیاژ Ag/Pdعکس چپ (a) 21.2ev (He 1) و عکس راست (b) 40.8ev (He 11) .

http://edu.nano.ir



شکل ۵– طیف فوتوالکترون UV در ناحیه‌ی نوار ظرفیت برای نانوذرات مس دارای ۲۰ و ۴۰ اتم .

خالی قابل دسترس در حالت انرژی برانگیخته($\langle f|$) وابسته می‌باشد و به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$|< f|r|i >|^2 \qquad (۳)$$

شکل ٤، طیف های مربوط به آلیاژ Ag/Pd است. همانگونه که مشاهده می شود این شکل نمایش خوبی از پهنا (bandwidth)و چگالی حالت های نوار رسانش را ارائه می‌دهد. با توجه به مطالب بیان شده طیف مربوط به He 11 با انرژی ٤٠.٨ evبرای مطالعه مناسب‌تر است. به‌عنوان یک کاربرد ساده مشاهده می گردد که با تغییر ترکیب آلیاژ Ag/Pd، انرژی نشر قوی فوتوالکترونی ناشی از لایه d تغییر می کند و با کاهش درصد Ag ، انرژی این نشر قوی، به سمت لبه‌ی انرژی فرمی حرکت می کند بنابراین با توجه به همین جابجایی طیف الکترونی، می‌توان بسیاری از تغییرات رنگ و جذب اپتیکی ماده را با تغییر ترکیب در آلیاژ توجیه کرد .

از روش UPS برای مطالعه ساختار الکترونی نانوذرات نیز استفاده می شود. به دلیل اینکه خوشه ها Cluster دارای تراز های انرژی گسسته اند، نتایج حاصل از UPS شامل مجموعه‌ای از قله هایی خواهد بود که فواصل آنها از هم متناظر با فاصله ی ترازهای انرژی خوشه است. شکل ۵ طیف UPS برای ترازهای خارجی خوشه های ۲۰ و ٤٠ اتمیِ فلز مس را نشان می دهد. واضح است که ساختار الکترونی در ناحیه ظرفیت با اندازه خوشه تغییر می کند. انرژی کوتاه ترین قله، الکترون خواهی Electron affinity خوشه است (الکترون خواهی، به صورت افزایش انرژی الکترونی خوشه، وقتی که یک الکترون به آن افزوده می شود، تعریف می‌گردد) شکل٦ نموداری از الکترون‌خواهی اندازه‌گیری شده بر حسب اندازه خوشه‌های مس است که ماکزیمم هایی را در برخی اندازه ها نشان می‌دهد .

همانگونه که بیان شد، روش UPS روش بسیار حساسی می‌باشد لذا از این روش به منظور مطالعه فصل مشترک در پوشش ها نیز می توان استفاده کرد. به طور مثال در طیفUPS شکل۷، تغییرات قابل توجه پهنای HOMO یا (Highest Occupied Molecular Orbital) نیمه رسانای آلی CuPC روی زیر لایه‌های مختلف طلا به وضوح قابل تشخیص است.

در پایان می‌توان گفت از آن جهت که ساختار الکترونی لایه ظرفیت مواد، عامل بسیاری از رفتار مواد می باشد، روش UPSطیف های بسیار دقیق و حساسی برای مطالعه این ساختارها و خصوصیات مواد در اختیار ما قرار می‌دهد.

۵– کاربردها

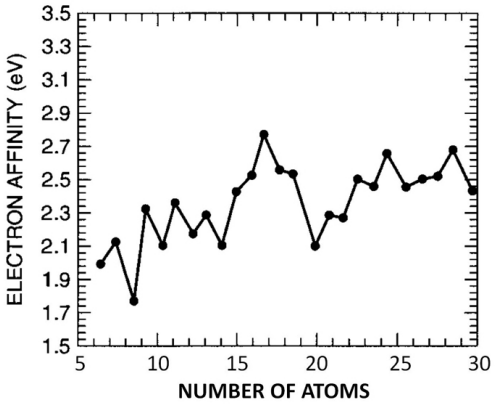
*اندازه گیری آزمایشگاهی میزان انرژی اوربیتال مولکولی و مقایسه آن با میزان محاسبه شده ی تئوری با استفاده از شیمی کوانتومی.

*مطالعه مواد جذب سطحی شده (پوشش‌ها و آلودگی‌ها) و بررسی پیوند آنها.

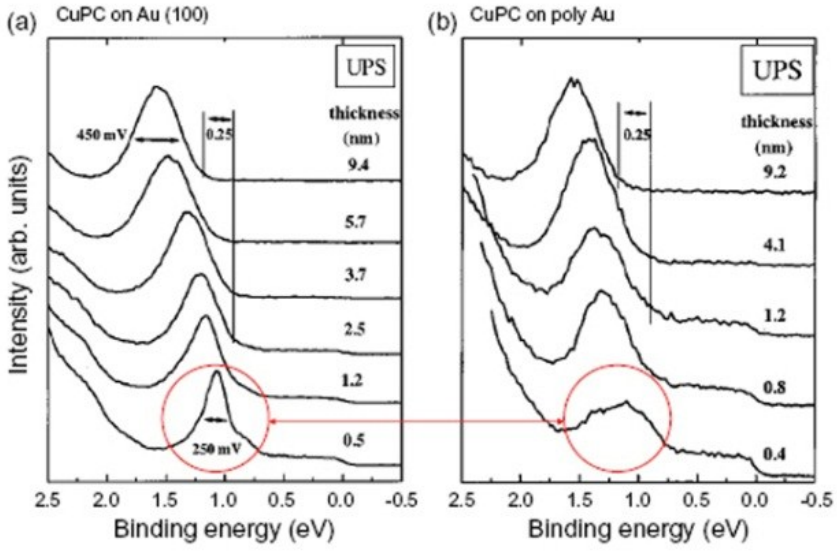
*اندازه گیری تابع کار مواد.

*بررسی توزیع الکترون‌ها در لایه‌ی ظرفیت/رسانش مواد و بررسی خواص مواد.

http://edu.nano.ir



شکل ٦– نمودار اندازه‌گیری شده‌ی الکترون‌خواهی مس، بر حسب اندازه‌ی نانوذره.



شکل ۷– تغییرات پهنای HOMOنیم‌رسانای CuPC روی زیر لایه‌های متفاوت طلا .

فهرست

منابع

۱. عبدالرضاسیم‌چی،آشنایی با نانوذرات (خواص، روش های تولید و کاربرد). چاپ اول، تهران، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۸۷).

2. Leonard J. Brillson., " Surfaces and Interfaces of Electronic Materials" Germany, Wiley-Vch Verlag GmbH &Co, (2010).

3. DJ. O'Connor, B.A. Sexton, R.St.C. Smart., " Surface Analysis Methods in Materials Science",2nd Edition, Germany, Springer, (2003).

4. http://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet_photoelectron_spectroscopy

5. John F. Watts, John Wolstenholme., "An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES" England, John Wiley & Sons Ltd, (2003).

6. http://www.ounqpi.org/fellowship-win-funds-thin-film-research

۷. فرهاد گلستانی فرد، محمد علی بهره ور، اسماعیل صلاحی، روش‌های شناسایی و آنالیز مواد چاپ چهارم، تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۸۹).

8. Charles P. Poole, Jr., Frank J. Owens., " Introduction to Nanotechnology" USA, John Wiley & Sons, (2003).

9. H. Peisert, M. Knupfer, T. Schwieger, J.M. Auerhammer, M.S. Golden and J. Fink. "Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold.", Journal of Applied Physics, vol. 91, pp.4872-4878, (2002).

http://edu.nano.ir

۵

۵

قسمت پنجم: طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکسXRF

در طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس XRF=X-ray Fluorescence Spectroscopy از روش طیف نشری اشعه ایکس برای تجزیه لایه‌های سطحی استفاده می شود. این تکنیک توانایی انجام آنالیز عنصری به‌صورت کیفی و نیمه کمی نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های معدنی را داراست. در اثر تابش اشعه ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه‌های مختلف اتم انجام می‌شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی اشعه ایکس است. طول موج خطوط طیفی نشر شده مبنای تجزیه کیفی عناصر و شدت پرتوها، متناسب با فراوانی یا کمیت عناصر موجود در نمونه است.

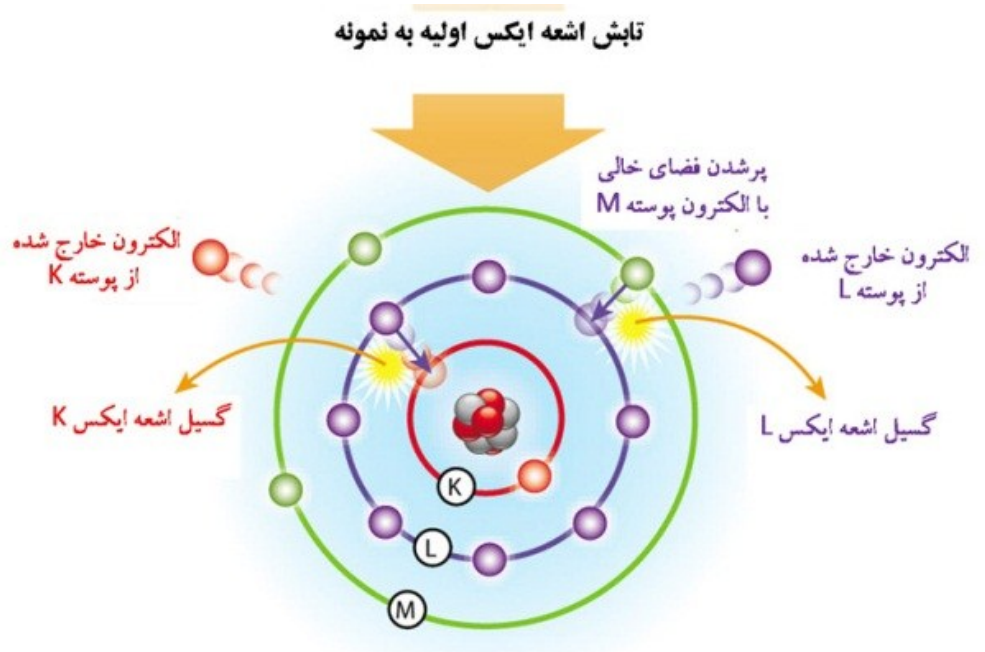
۱- مقدمه

طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس، از روش های آنالیز عنصری است که به دلیل سرعت بالای آنالیز در بعضی از صنایع دارای اهمیت است. در این روش، اشعه ایکس به نمونه می تابد و در اثر برانگیختن اتم ها و انتقال الکترونی در لایه های مختلفِ اتم، اشعه ایکس ثانویه، تولید می شود که با تعیین طول موج (انرژی) اشعه ایکس ثانویه که مشخصه اتم است؛ می توان عناصر موجود در نمونه مورد نظر را شناسایی کرد.

با استفاده از این تکنیک، می توان آنالیز عنصری را به صورت کیفی و تا حدودی کمی به خصوص در مورد نمونه های معدنی، باستانی، زمین‌شناسی، کانی‌ها، سنگ‌ها، شیشه، سیمان، سرامیک ها و آلیاژهای فلزی انجام داد که ردیابی عناصر از سدیم تا اورانیوم را ممکن می سازد که دقت آن برای عناصر سنگین بیشتر است.

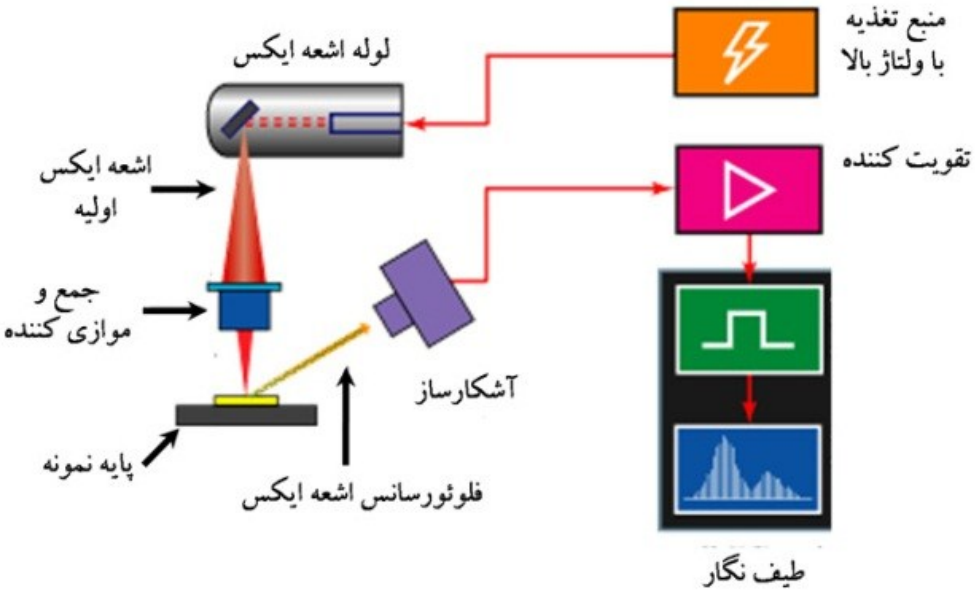
۲- اساس کار طیف نگاری فلوئورسانس اشعه ایکس

در XRF، اشعه ایکس اولیه در لوله تنگستن – مولیبدن یا کروم تولید می شود .اشعه ایکس خروجی از لوله، در اثر برخورد با نمونه و بمباران آن، الکترون های مدارهای

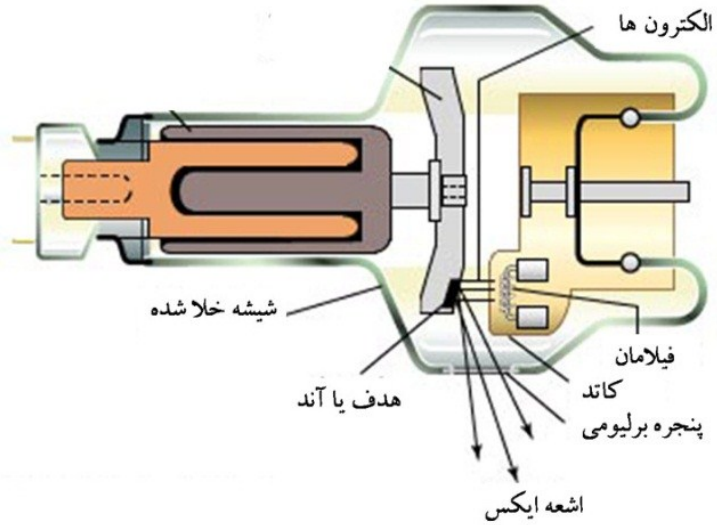


شکل ۱ – طرح واره تولید اشعه ایکس ثانویه در اثر انتقال الکترونی (راست) از M به L و (چپ) از L به K

* محمدحسن حقیقی فرد (نویسنده اول) – کارشناسی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل ۲ – طرح واره دستگاهXRF



شکل ۳ –طرح واره لوله تولید اشعه ایکس اولیه

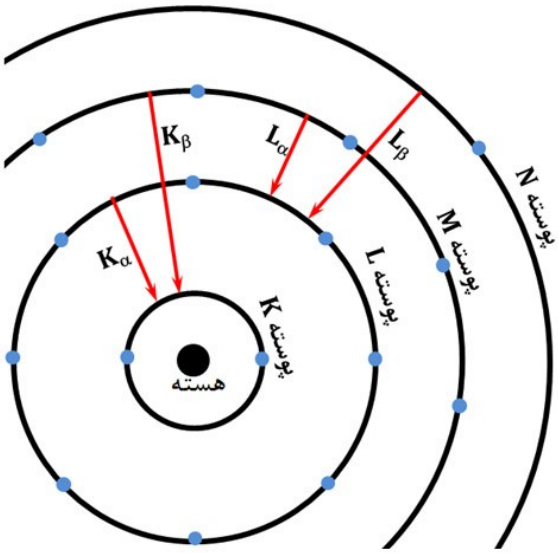
داخلی اتم را آزاد می کند و فضاهای خالی در پوسته الکترونی اتم ها ایجاد می شود که این فضاهای خالی معمولا با الکترون هایی که در سطح انرژی بالاتر قرار گرفته اند؛ پر می شوند. در اثر گذار الکترون از سطح انرژی بالاتر به سطح انرژی پایین تر، اشعه ایکس ثانویه (فلوئورسانس) تولید می شود که مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است و به این ترتیب شناسایی عناصر مختلف صورت می گیرد. شکل ۱ تولید اشعه ایکس ثانویه k و L را در اثر انتقال الکترونی نشان می دهد.

۳- اجزای تشکیل دهنده طیف نگار فلوئورسانس اشعه ایکس

دستگاه XRFمعمولا از منبع انرژی با ولتاژ بالا، لوله تولید کننده اشعه ایکس، نگهدارنده نمونه، توازن دهنده های طیف های تابشی حاصل از نمونه، بلور فلوئورسدیم یا بلورهای دیگر، توازن دهنده های طیفی بعد از عبور از بلور فلوئورسدیم، دستگاه شمارش برای اندازه گیری شدت اشعه ایکس با طول موج های مختلف برای عناصر گوناگون، ثبت کننده قوی و تقویت کننده الکترونی تشکیل شده است. شکل ۲ طرح واره ای از دستگاه فلوئورسانس اشعه ایکس را نشان می دهد.

نمونه با استفاده از اشعه ایکس اولیه ی تولید شده در لوله اشعه ایکس، بمباران می شود و انتقال الکترونی انجام و اشعه ایکس ثانویه که پرتو مشخصه عنصرهای موجود در

http://edu.nano.ir



شکل ٤ – انتقال های الکترونی گوناگون که منجر به تابش اشعه ایکس ثانویه می شود.

نمونه مجهول است؛ تولید می شود. این اشعه ایکس ثانویه، پس از عبور از جمع کننده(Collimator) ، به سمت بلوری که در بخش آشکارساز قرار دارد؛ هدایت می–شود. جمع کننده متشکل از چند ورقه ی موازی است که با جمع و موازی کردن اشعه ایکس، آن را وادار به حرکت موازی و برخورد با زاویه ی مشخص به بلور می کند. اشعه برخوردکننده به بلور در واقع گستره ای از طول موج ها را داراست که هر یک به یک عنصر تعلق دارد. بنابراین، پیش از ارسال گستره طول موج ها به آشکارساز بایستی با استفاده از بلور، تفکیک شوند. بلور آنالیزکننده، بر اساس رابطه براگ منجر به پراش هر یک از طول موج ها در زاویه ی مشخصی می شود و سپس این طول موج های پراشیده، به آشکارساز فرستاده می شوند. از آن جایی که در هر زاویه، یک طول موج ویژه در رابطه براگ صدق می کند؛ با پراش یک طول موج ، بقیه ی طول موج ها در فضای اطراف بلور پخش شده و از بین می روند. سپس، اشعه ایکس تفکیک شده، پس از عبور از جمع کننده ی ثانویه، به داخل آشکارساز هدایت می شود. آشکارساز و جمع کننده بر روی یک دایره هستند و بلور در مرکز آن قرار دارد. در آشکارساز، شدت اشعه ایکس ثانویه برای هر طول موج تعیین می شود و در نهایت اطلاعات به دست آمده به قسمت ثبت کننده فرستاده می شود.

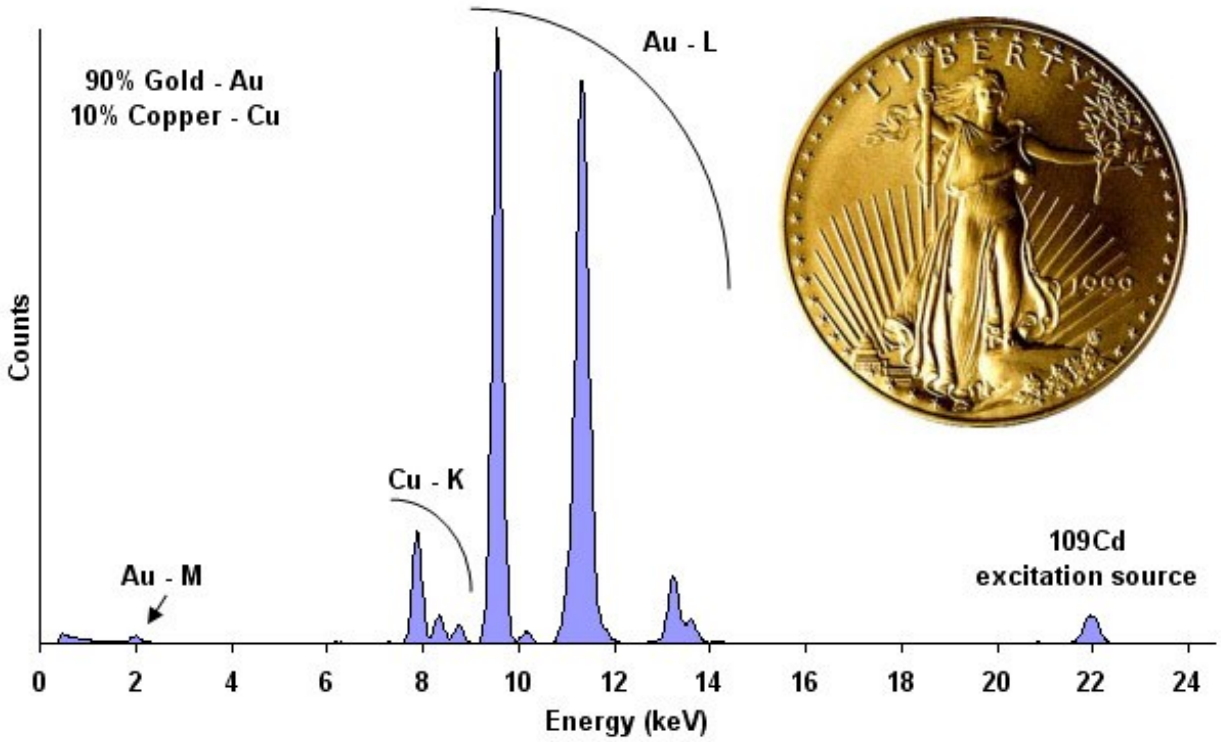
۳–۱ - منابع اشعه ایکس

در XRF، از لوله های گوناگونی استفاده می شود تا اشعه ایکس با شدت زیاد برای برانگیختگی همه عنصرهای موجود در نمونه مجهول را تولید کند. تفاوت این لوله ها در توانِ استفاده شده در لوله، نوع سرمایش و محل قرار گرفتن پنجره برلیومی است. این پنجره از جنسِ برلیوم ساخته می شود که در برابر اشعه ایکس شفاف است و اشعه ایکس تولید شده می تواند از آن عبور کند. این پنجره ی خروجی می تواند در دیواره و یا در انتهای لوله قرار داشته باشد. آند به صورت یک لایه ی نازک بر روی پنجره ی برلیومی قرار دارد. جنس آند یا هدف(Target) معمولا تنگستن، کُرُم، مولیبدن یا رنیوم است. شکل ۳، طرح واره ای از لوله اشعه ایکس را نشان می دهد.

۳–۲– تحلیلگر انرژی

اشعه ایکس ثانویه گستره ای از فوتون ها با انرژی های گوناگون را شامل می شود که برای تفکیک فوتون ها بر حسب انرژی آنها، از بلورهای تحلیلگر و پدیده ی پراش اشعه ایکس استفاده می‌شود تا بر اساس رابطه براگ، $n.\lambda=2d.\sin\theta$ (نماد n عددی صحیح، λ طول موج، d فاصله بین صفحات بلور تحلیلگر و θ زاویه پراش است) فوتون

http://edu.nano.ir



شکل ۵ – طیف XRF سکه طلا نمایش داده شده

های هم انرژی در زاویه های مشخصی پراشیده و از یکدیگر جدا شوند. معمولا بلورهای تحلیلگر از جنس فلورید سدیم اند و برای شناسایی عناصر از پتاسیم تا اورانیوم به کار برده می شوند. از بلور تحلیلگر ژرمانیوم نیز برای شناسایی عناصر، از فسفر تا کلر استفاده می شود.

٤- نمونه مجهول

در کارهای پژوهشی، استفاده از دستگاه XRF برای انجام آنالیزهای کیفی که بی نیاز از نمونه های استاندارد است؛ پیشنهاد می شود. نمونه استاندارد نمونه ای است که عناصر تشکیل دهنده و مقدار آنها مشخص و معین است. نمونه مورد مطالعه و نمونه استاندارد بایستی از نظر روش آماده سازی و یکنواخت و مسطح بودن سطح یکسان باشند تا نتایج XRF از دقت لازم برخوردار باشد. مهم ترین عناصری که به وسیله XRF اندازه گیری می شود عبارتند از آلومینیوم، کلسیم، سدیم، پتاسیم، آهن، کرم، تیتانیم، منگنز، سیلیکون و گوگرد است که نتایج حاصل از سنجش عناصر به صورت اکسیدهای عناصر بیان می شود. در XRF های متداول، عناصر سبکتر از سدیم با عدد اتمی ۱۱ قابل شناسایی نیستند .

اشعه ایکس ثانویه ای که از هر عنصر گسیل می شود؛ بر اساس انتقال های الکترونی می تواند به صورت طول موج های مختلفی با نمایش K_α، K_β، L_α، L_β ظاهر شود که مشخص کننده سطوح الکترونی حاصل از جابه جایی الکترون ها است (شکل ٤). خطوط طیفی K_α و K_β معمولا بهترین خطوط برای سنجش عیار عناصر است در حالی که برای عناصر سنگین مانند مس، روی و سرب از خطوط L_α و L_β استفاده می شود.

بخشی از اشعه مشخصه (فلوئورسانس) که از نمونه گسیل شده است؛ در مسیر حرکت خود به وسیله اتم های دیگر نمونه، بلور تحلیلگر انرژی (طول موج)، پنجره ورودی آشکارساز و یا مولکول های هوا جذب خواهد شد که شناسایی عناصر سبک که فلوئورسانس مشخصه آنها طول موج بلند دارد را با مشکل مواجه می کند (جذب اشعه ایکس متناسب با توان سوم طول موج است). خروج هوا از

http://edu.nano.ir

فضای طیف نگار، استفاده از بلورهایی که میزان جذب اندک دارند و استفاده از آشکارسازهایی که پنجره ی نازک آنها برلیومی است؛ به کاهش میزان جذب فلوئورسانس کمک می کند .امروزه به کمک دستگاه های XRF اصلاح شده و فراهم آوردن شرایط مناسب می–توان عناصر تا عدد اتمی ۵ را نیز شناسایی کرد.

۵- طیف فلوئورسانس اشعه ایکس

آنچه دستگاه XRF به عنوان طیف رسم می کند، تغییر شدت بر حسب انرژی است که طیف فلورسانس اشعه ایکس سکه نمایش داده شده، در شکل ۵ مشاهده می شود. پیک ها مربوط به فلوئورسانس مشخصه عنصرهای گوناگون موجود در نمونه است که نشان می دهد این سکه از عنصرهای طلا و مس تشکیل شده است و آنالیز کمی که انجام شده است بیانگر حضور ۹۰٪ طلا در این سکه است. به طور معمول برای هر عنصر ، پیک K و برای عنصرهای سنگین K و L در الگو مشخص می شود.

٦- کاربردها

روش XRF به دلیل سرعت بالا، دقت زیاد و استقلال از وابستگی به شخص آنالیز کننده، جایگزین مناسبی برای سایر روش های آنالیز شیمی در شناسایی مواد است .کاربرد اصلی دستگاه XRF در صنایعی مانند فولاد و سیمان است. در این صنایع، سرعت بالای آنالیز برای تنظیم ترکیب؛ و قرار گرفتن عنصرهای موجود در نمونه در گستره ی کوچک و مشخص، استفاده از XRF را سودمند کرده است. زیرا محدود بودن عناصر موجود در نمونه–ی مجهول و گستره تغییر آنها، باعث می شود که بتوان از منحنی های کالیبراسیون با اطمینان بیشتری استفاده کرد. این روش به عنوان مکمل مطالعات کانی شناسی و متالوگرافی در بررسی های باستان شناسی و حفاظت از آثار استفاده می شود.

در لایه های نازک، رابطه میان شدت، ترکیب و ضخامت از قوانین تئوری محاسبه شده اند که از XRFمی توان برای تعیین دقیق ترکیب و ضخامت لایه نازک استفاده کرد.

فهرست

منابع

1. Ron Jenkins, “X-Ray Fluorescence Spectrometry”, New York, Wiley (1999).
2. Potts, P. J., West, M. “Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis”, UK, Royal Society of Chemistry (2008).

قسمت ششم: بازتاب سنج پرتو ایکسXRR

با پیشرفت روش هایی در جهت ساخت لایه های نازک و ساختارهای چندلایه ای، چنین ساختارهایی کاربردهای گسترده ای پیدا کرده اند. بنابراین کنترل دقیق لایه های نازک به منظور ساخت ادوات کارآمد و تکرارپذیر ضروری است. بررسی پارامترهای مربوط به لایه ها مانند ضخامت و چگالی آنها به دلیل اثر قابل ملاحظه کیفیت فصل مشترک لایه ها روی آنها، ضروری است. در میان آنالیزهای گوناگون برای مطالعه ساختار و مورفولوژی، بازتاب پرتو ایکس(X-Ray Reflectivity - XRR) کاربرد گسترده ای در لایه های نازک دارد. این تکنیک، آنالیزی غیر مخرب محسوب می شود که اطلاعاتی در مورد چگالی، ضخامت و زبری سطح و فصل مشترک لایه ها می دهد. مشابه امواج الکترومغناطیس در منطقه مرئی، در طول موج های پرتو ایکس، با توجه به این که ضریب شکست مواد اندکی کم تر از واحد است؛ بنابراین بازتاب کلی می تواند رخ دهد که همراه با ظاهر شدن فریزها در طیف بازتاب پرتو ایکس است. فاصله میان دو بیشینه در نوسان هایی که در طیف مشاهده می شود به ضخامت لایه بستگی دارد و زاویه بحرانی به چگالی لایه وابسته است. زبری سطح لایه و یا زبری فصل مشترک لایه ها نیز با استفاده از سیگنال پس زمینه تعیین می شود. امروزه XRR برای مطالعه محدوده وسیعی از مواد، از ساختارهای چندلایه ای در ادوات اپتوالکتریکی تا لایه های نازک برای کاربردهای مغناطیسی، آینه های پرتو ایکس و لایه های پلیمری استفاده می شود.

بازتاب پرتو ایکس یا بازتاب سنج پرتوایکس در مطالعه علم سطح بسیار مورد توجه است، زیرا این تکنیک برای تعیین مشخصه های سطح ازجمله ضخامت، چگالی و زبری لایه های نازک و ساختارهای چندلایه ای به کار گرفته می شود. این تکنیک براین اساس است که پرتویی از پرتوها یا یکساز سطح صاف و همواری بازتاب می شود و سپس شدت پرتوهای بازتاب شده X-ray Specular Reflectivity XSR - اندازه گیری می شود .

زبری سطح در رفتار فیزیک فصل مشترک مواد در نمونه های چندلایه ای اهمیت زیادی دارد. سطح زبر میزان بازتاب آینه ای پرتو ایکس را کاهش می دهد و منجر به پراکندگی پخشی پرتو ایکس می شود که با تمامی روش های مبتنی بر پراکندگی پرتو ایکس حساس به سطح مانند XRR قابل مطالعه است.اگر سطح کاملا صاف نباشد، شدت پرتوهای بازتابی نسبت به آن چه که با قانون بازتاب فرنل (معادلاتی که رفتار امواج الکترومغناطیسی را حین حرکت بین دو محیط که ضرایب شکست متفاوتی دارند، توصیف می کند) پیش بینی می شود،منحرف می گردد که این انحراف را می توان برای به دست آوردن مشخصه های سطح، تحلیل و بررسی آن ها استفاده کرد. بنابراین با زبر شدن سطح، میزان بازتاب آینه ای به خصوص برای طول موج های پرتو ایکس کاهش و میزان پراکندگی پخشی افزایش می یابد .زبری روی ویژگی هایی مانند مغناطش، خوردگی و سختی مواد موثر است و می تواند ساختار نوار الکترونیکی در نیمه رسانا را مختل کند. از طرفی زبری در فصل مشترک لایه ها منجر به ایجاد نقص های بلوری می شود و روی کیفیت لایه ها موثر است.

همچنین برای ساختارهای چندلایه ای، در منحنی بازتاب پرتو ایکس، نوساناتی مشاهده می شود که مشابه اثر فابری– پرو، این نوسانات درتعیین ضخامت لایه و دیگر خواص آن

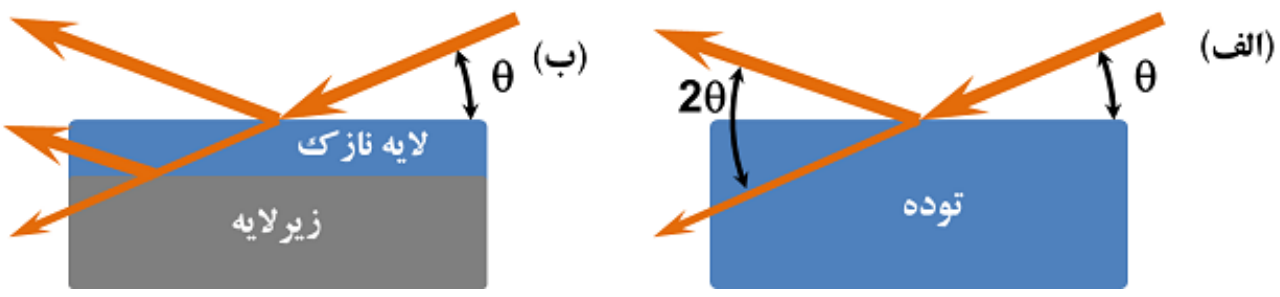
* محمدحسن حقیقی فرد (نویسنده اول) – کارشناسی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

استفاده می گردد.تداخل سنج فابری–پرو شامل دو آینه بازتاب کننده موازی است که با استفاده از آن طرح های تداخلی تشکیل می شود. یکی از مهم ترین کاربردهای پرتو ایکس، مشخص کردن چگالی لایه های نازک در داخل لایه و بین سطوح است.

در تکنیکXRR ،پرتوتکفام و موازی شده ایکس با طول موج) λ پرتو ایکس طول موجی برابر با ۰.۰۱ تا ۱ نانومتر دارد که با آن می توان اشیاء با این اندازه مانند اتم ها را مشاهده کرد) و بازاویه خراشان (Grazing Angle) (θبر سطح نمونه فرود می آید وسپس شدت پرتوهای بازتابیده از سطح نمونه درجهت آینه ای که زاویه تابش برابر با زاویه بازتابش است، اندازه گیری می شود. درXRR ؛ زاویه فرود بایستی خراشان باشد تا پرتو ایکس در ماده نفوذ نکند و همچنین بازتاب کلی در زاویه ی کم تر از زاویه بحرانی روی دهد و همچنین نبایستی پرتو ایکس در ماده نفوذ کند. برای تمامی زاویه های کم تر از زاویه بحرانی، بازتابش کلی روی می‌دهد و شدت بیشینه خواهد بود.در بیش تر مواد، زاویه بحرانی کم تر از ۰.۳ درجه است. در این زاویه های خراشان نمی توان اطلاعات عمقی نمونه را به دست آورد. در زاویه های بیش تر از زاویه بحرانی، بازتاب از فصل مشترک های مختلف با یکدیگر تداخل می کنند و فریزهای تداخلی تشکیل می شود. دوره تناوب فریزهای تداخلی و افت شدت آن ها به ضخامت لایه روی زیرلایه و یا به ضخامت لایه ها در نمونه های چند لایه ای بستگی دارد.

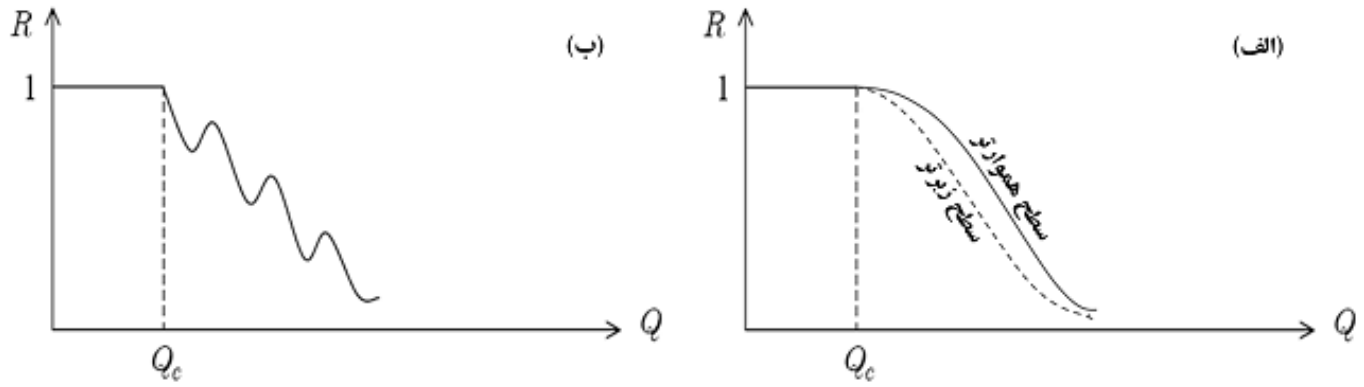
آن چه که مشاهده می شود به چگونگی پراکندگی پرتو ایکس از اتم ها و مولکول ها و در واقع پراکندگی از الکترون ها بستگی دارد. در مواجه پرتو ایکس با موقعیتی از نمونه که چگالی الکترون ها تغییر می کند مانند فصل مشترک ها،همان طور که در شکل ۱– ب مشاهده می شود بخشی از پرتو ایکس در زاویه ای برابر با زاویه ی فرودی، طبق بازتاب آینه ای بازتاب می شود و بقیه پرتو ایکس به داخل فصل مشترک وارد می شود و در صورت برخورد با فصل مشترک بعدی، اتفاق مشابه ایکه برای فصل مشترک اول روی داد، اتفاق می افتد. هر فصل مشترک مقدار مشخصی از پرتو ایکس را بازتاب می کند که در نهایت همگی در زاویه یکسانی پراکنده و از نمونه خارج می شوند و سپس به طور هم زمان به سمت آشکارساز هدایت می شوند. پرتو ایکس نیز مانند پرتو لیزر دارای ویژگی همدوسی اند. بدین معنا که این پرتوها با یکدیگر جمع نمی شوند بلکه با یکدیگر تداخل می کنند که پرتو نهایی دارای شدت های بیشینه و کمینه ای است که به فاز پرتوهای بازتاب شده نسبت به یکدیگر بستگی دارد که در واقع مقدار این فاز ناشی از فاصله میان فصل مشترک ها یا همان ضخامت لایه است.شکل ۱ بازتاب پرتو ایکس از توده و لایه نازک، و تفاوت آن ها را نشان می دهد که در مورد لایه نازک از هر فصل مشترکی، بازتاب رخ می دهد که همان طور که گفته شد منحنی بازتاب حاصل تداخل بازتاب از سطح و بازتاب از فصل مشترک زیرلایه/ لایه است.

اندازه گیری بازتاب پرتو ایکس به صورت نمایش شدت پرتوایکس بازتابیده شده از نمونه در زوایای تابشی مختلف است.با افزایش زاویه فرودی به مقادیر بیش از زاویه بحرانی، پرتو به داخل ماده نفوذ می کند. برای سطح صاف



شکل ۱– نمایش بازتاب پرتو ایکس از (الف) توده و (ب) لایه نازک.

http://edu.nano.ir

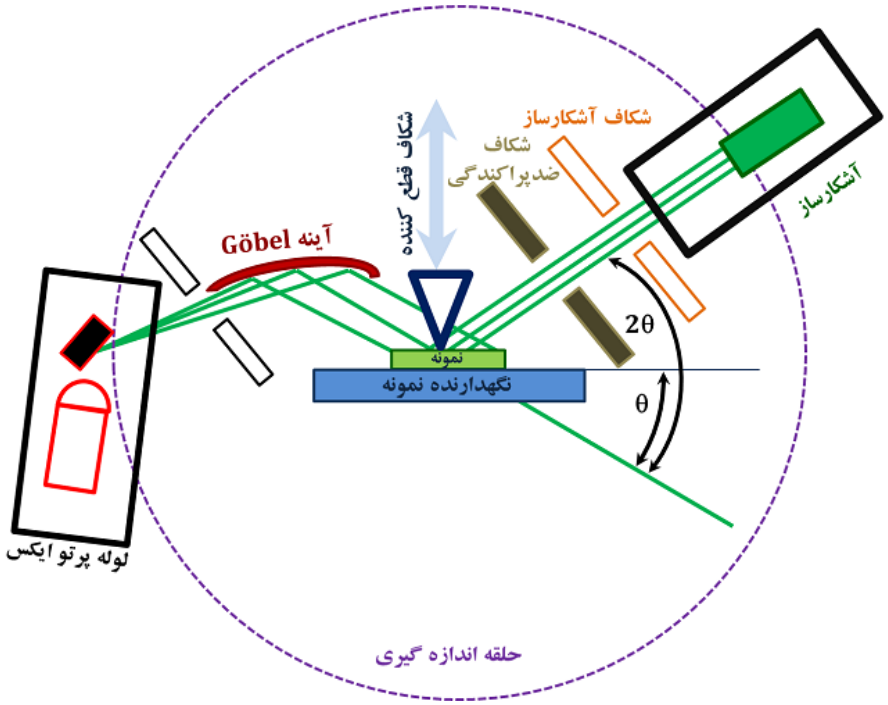


شکل ۲– منحنی بازتاب پرتو ایکس برای (الف) توده که هر چه سطح زبرتر باشد، شدت بازتاب سریعتر میرا می شود و (ب) لایه نازک که طرح های نوسانی ناشی از تداخل پرتو بازتاب شده از سطح نمونه با پرتو بازتاب شده از فصل مشترک زیرلایه/لایه است.

ایده آل، شدت بازتاب طبق معادله های فرنل به صورت عکس توان چهارم زاویه فرودی کم می شود. اما برای یک نمونه حقیقی، کاهش شدت بازتاب سریع تر اتفاق می افتد. در واقع زبری، نوساناتی را که به علت بازتاب پرتو ایکس از سطح مشترک لایه و زیرلایه است، میرا می کند که علت آن افزایش پراکندگی است و در نتیجه شدت پرتو بازتاب شده نسبت به سطح صاف بسیار سریع افت می کند (شکل ۲– الف).در لایه های نازک به دلیل تداخل پرتو بازتاب شده از سطح نمونه با پرتو بازتاب شده از فصل مشترک زیرلایه/لایه، نوساناتی در منحنی بازتاب ظاهر می شود (شکل ۲ -ب). تفاوت منحنی بازتاب پرتوایکس از توده و لایه نازکی که در شکل ۱ نشان داده شده است، در شکل ۲مشاهده می شود.

۲– اجزای تشکیل دهنده بازتاب سنج پرتو ایکس

قسمت های مختلف دستگاه بازتاب سنج پرتو ایکس شامل منبع تولید پرتو ایکس،بخش های نوری و مکانیکی، و آشکارساز است که در شکل ۳ مشاهده می شود. آینه Göbel، بعد از موازی کردن پرتو ایکس خارج شده از لوله تولید پرتو ایکس، آن را به سطح نمونه می تاباند. از آن جایی که بر خلاف نور مرئی،آینه های معمولی نمی توانند پرتو ایکس را منحرف کنند آینه هایی به صورت ساختار بلورگونه نیاز است تا بازتاب براگ از نزدیکی سطح این



شکل ۳– بخش های مختلف بازتاب سنج پرتو ایکس شامل لوله تولید پرتو ایکس، آشکارساز و شکاف های گوناگون و آینه Göbel.

http://edu.nano.ir

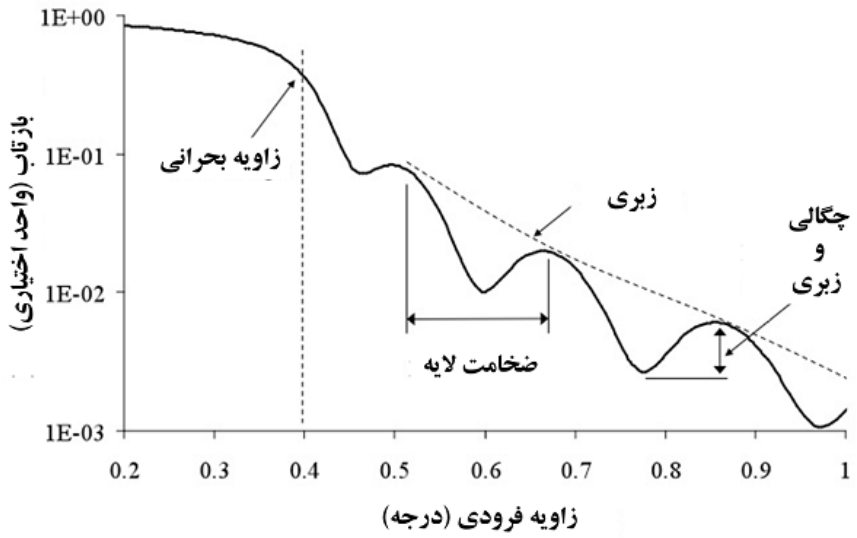
نوع آینه روی دهد که آینه Göbel، بازتاب کننده ای مصنوعی به صورت مجموعه ای از لایه های متناوب با ضخامت ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر است که از دو نوع ماده مختلف ساخته شده و ضخامت هر لایه با دقت پیکومتر ساخته شده است.تعبیه شکاف قطع کننده Cutting Slit، چنین سیستمی را از سیستم پراش اشعه ایکس X-Ray Diffraction - XRD متمایز می کند. شکاف قطع کننده مساحتی از نمونه را که تحت تابش قرار دارد کاهش می دهد تا دقت و بزرگنمایی زاویه ای Angular Resolution افزایش یابد. معمولا از آشکارساز سوسوزن Scintillation Detector در مجموعه بازتاب سنج پرتو ایکس استفاده می شود که این نوع آشکارساز یک فوتون با انرژی بیش تر را به تعداد بیش تری فوتون با انرژی کم تر تبدیل می کند. برای تغییر زاویه، معمولا آشکارساز روی حلقه اندازه گیری حرکت می کند.

۳- آماده سازی نمونه

نمونه هایی که با استفاده از روش بازتاب پرتوایکس مطالعه می شوند، به صورت لایه ی نازک یا ساختارهای چندلایه ای ساخته می شوند که برای ساخت آن ها روش هایی مانند رسوب فیزیک بخارPhysicsl Vapour eposition، کندوپاشSputtering و رسوب لایه اتمی Atomic Layer Deposition به کار گرفته می شود. بازتاب سنجی پرتو ایکس به چگالی الکترونی و مقدار جذب ماده بستگی دارد و مستقل از ساختار بلوری مواد است. بازتاب سنج پرتو ایکس روش اندازه گیری غیر تماسی و غیرمخربی است و برای نمونه هایی که به اندازه کافی هموار و صاف باشند به کار برده می شود. از این روش می توان برای نمونه های آمورف، بلوری و نمونه های مایع استفاده کرد XRR، مناسب نمونه هایی با ضخامت بین ۵ آنگستروم تا ۴۰۰ نانومتر و زبری سطح بین صفر تا ۲۰ نانومتر است. نمونه هایی که لایه های مختلف آنو یا مجموعه لایه و زیرلایه، چگالی الکترونی متفاوتی ندارند را نمی توان با استفاده از روشXRR بررسی کرد.

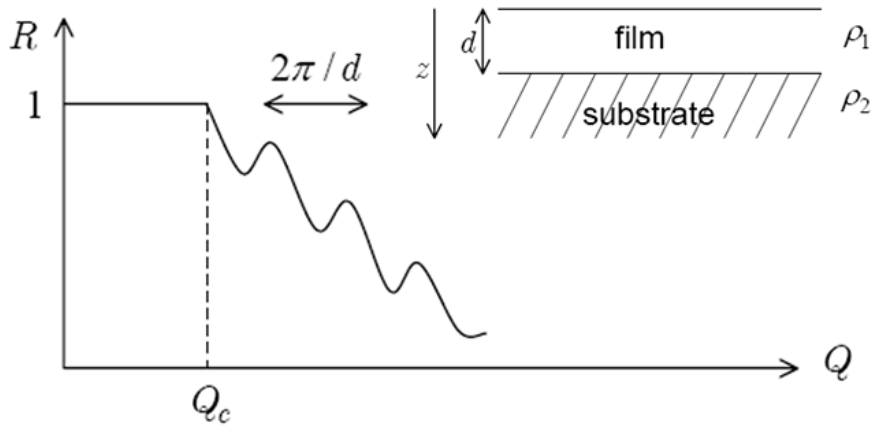
٤- طیف بازتابی پرتو ایکس

به دلیل تفاوت چگالی الکترونی لایه های مختلف در فصل مشترک لایه ها که به صورت متفاوت شدن ضرایب بازتاب در اپتیک کلاسیک مطرح می شود، پرتو ایکس از فصل مشترک لایه ها بازتابمی شود. با توجه به این که ضریب شکست مواد برای پرتو ایکس اندکی کوچک تر از واحد است، هنگامی که پرتو ایکس با زاویه خراشان به سطح مسطح ماده برخورد می کند، بازتاب کلی رخ می دهد. با اندازه گیری شدت بازتاب کلی بر حسب تابعی از زاویه



شکل ٤- منحنی بازتاب پرتو ایکس و وابستگی ضخامت، زبری و چگالی لایه نازک به این منحنی.

http://edu.nano.ir



شکل۵ منحنی بازتاب پرتو ایکس و وابستگی ضخامت لایه نازک به فاصله میان دو قله متوالی در منحنی شدت بازتاب بر حسب بردار پراکندگی

فرودِ پرتو ایکس نسبت به سطح لایه نازک، نمایه ای مانند شکل ٤ خواهیم داشت که پارامترهای ساختاری مانند ضخامت، زبری سطح و زبری فصل مشترک، گرادیان چگالی سطحی و چگالی لایه ها را می توان بررسی کرد.

با استفاده از زاویه بحرانی که در شکل ٤ نمایش داده شده است می توان چگالی لایه (ρ) را بر اساس رابطه زیر محاسبه کرد:

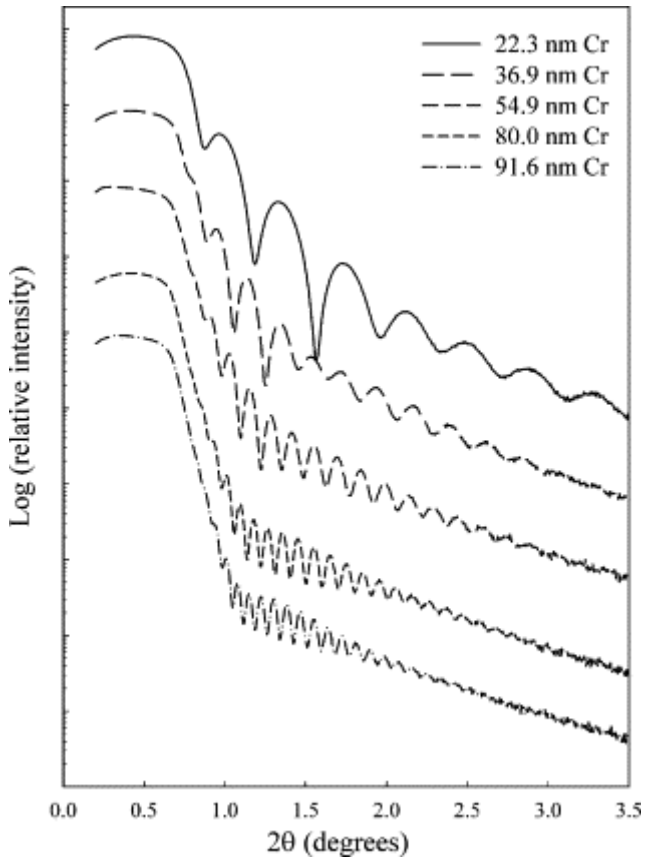
$$\theta_C = \sqrt{\frac{r_o\lambda^2}{\pi} N_A \frac{(Z+f)}{A} \cdot \rho} \qquad (1)$$

که در آن r_o شعاع اتمی بور، λ طول موج فرودی، N_A عدد اتمی آووگادرو، Z تعداد الکترون های هر اتم، f بخش حقیقی فاکتور مختلط شکل اتم Complex Atom Form Factor است که در محاسبات دقیق تر به جای Z قرار می گیرد و A وزن اتمی است.

با استفاده ازXRR می توان ضخامت نمونه هایی که اندازه ای بین ۲ تا ۲۰۰ نانومتر دارند را با دقت ۱ تا ۳ آنگستروم تعیین کرد.همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، ضخامت لایه ها (Δx) با فاصله میان دو قله متوالی در منحنی شدت بازتاب بر حسب بردار پراکندگی (Q) متناسب است که از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\delta Q}, \qquad Q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin 2\theta$$

همان طور که در شکل٦ مشاهده میشود با افزایش ضخامت لایه ها، اندازه و فاصله میان فریزها کم می شود تا جایی که با نزدیک شدن به حالت توده ای ماده مورد نظر، فریزها محو می شوند.



شکل ٦–منحنی های بازتاب پرتو ایکس برای لایه کُرم نشانده شده روی سطحSiO_2/Si با ضخامت های مختلفی که این ضخامت ها با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی اندازه گیری شده اند.

کمیت مهم دیگری که با استفاده از بازتاب سنج پرتو ایکس می توان اندازه گیری کرد زبری سطح و زبری فصل مشترک

http://edu.nano.ir

ها است. زبری سطح باعث افزایش میزان پراکندگی پخشیو در نتیجه باعث کاهش شدت پرتو بازتاب آینه ای می شود. میتوان ضخامت لایه را ناهمگن و به صورت توزیع گاوسی در نظرگرفت که بر اساس این توزیع گاوسی، متوسط ضخامت آن برابر با d است و مقدار انحراف معیاری برابر با σ دارد که معیاری از زبری است؛ بنابراین ضریبی برابر با:

$$\exp\left(-\frac{d}{2\sigma^2}\right)$$

به ضرایب فرنل بازتاب اضافه می شود. در نتیجه میزان شیب منحنی بازتاب پرتو ایکس (شکل ٦) معیاری از زبری لایه است.

٥- جمع بندی

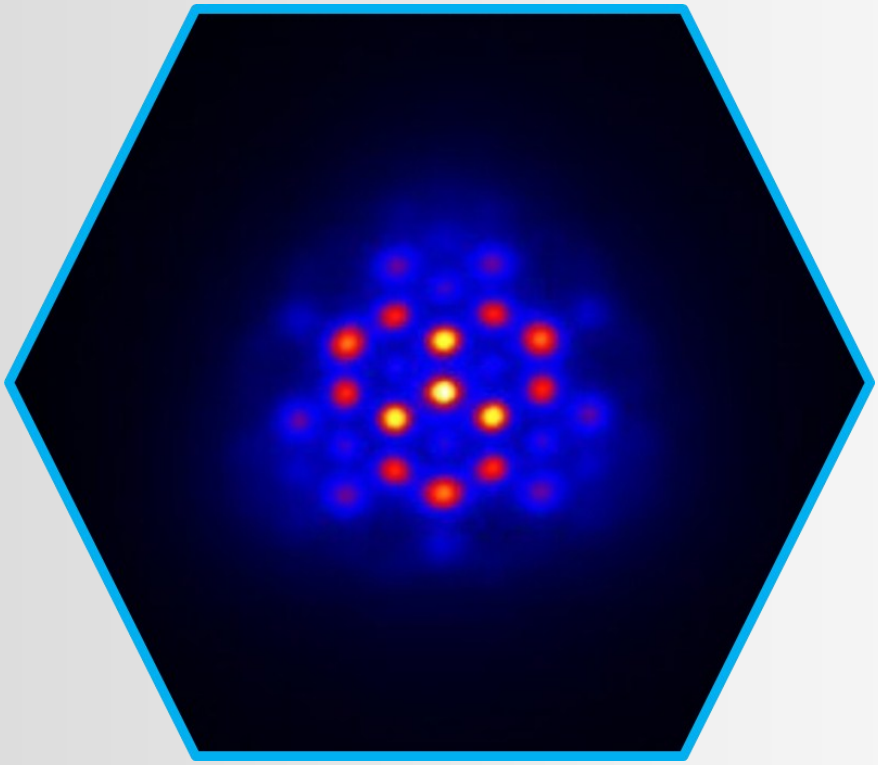
XRR آنالیز غیرمخربی است که با توجه به اهمیت لایه های نازک در ادوات گوناگون؛ با استفاده از آن می توان اطلاعاتی در مورد چگالی، ضخامت و زبری سطح و فصل مشترک لایه ها به دست آورد. در این آنالیز؛ پرتو ایکس با زاویه خراشان بر سطح نمونه فرود می آید و بازتاب کلی رخ می دهد که با ظاهر شدنِ فریزهایی در طیف بازتاب پرتو ایکس همراه است. فاصله میان دو بیشینه در نوسان هایی که در طیف مشاهده می شود به ضخامت لایه بستگی دارد و زاویه بحرانی به چگالی لایه وابسته است. زبری سطح لایه و یا زبری فصل مشترک لایه ها نیز با استفاده از سیگنال پس زمینه تعیین می شود.

فهرست

منابع

1. Daillant, J., Gibaud, A. “X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications” 1st Edition, Springer (2008)
2.Tidswelli . M., Ockob .M., Pershapn. S., Wassermans . R., Whitesidesg .M. and Axe J. D., Phys. Rev. B, 41 (1990) 1111.
3.Matyi, R.J., Hatzistergos, M.S.,Lifshin, E. “X-ray reflectometry analyses of chromium thin films”, Thin Solid Films, 515 (2006) 1286.

http://edu.nano.ir



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

آنالیز ساختاری

۶ آنالیز ساختاری

۱ پراش الکترونهای کم انرژی (LEED) ۶۳۷

LEED: low energy electron diffraction

۶

۱۰

پراش الکترونهای کم انرژی (LEED)

برای آنالیز ساختاری مواد، تکنیک های مختلفی وجود دارد. یکی از این تکنیک ها پراش الکترونهای کم انرژی LEED است که برای بررسی سطح مواد رسانا و نیم رسانا استفاده می شود. از آنجا که در این روش از الکترون های کم انرژی در حدود ۲۰۰-۲۰ الکترون ولت استفاده می شود بنابراین از الگوی پراش می توان اطلاعات مناسبی از قبیل تقارن و تناوب سطح (آنالیز کیفی) و همچنین موقعیت های اتمها در سطح (آنالیز کمی) به دست آورد.در این مقاله آنالیز کیفی و کمی پراشLEED را بررسی می شود.

۱- مقدمه

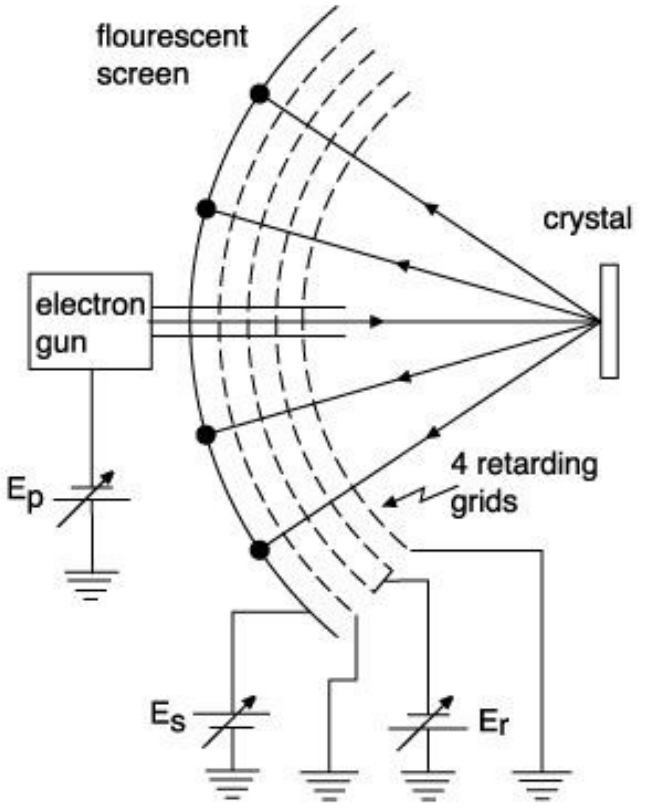
در مقایسه با اشعه ایکس که برای آنالیز نمونه های بالک (توده‌ای) مورد استفاده قرار می‌گیرد، الکترونهای کم انرژی برای آنالیز ساختار سطح مواد رسانا و نیم رسانا استفاده می شود. دلیل این موضوع این است که اولاً مسیر آزاد میانگین برای چنین الکترون های با انرژی پایین، کوچک است و ثانیاً طول موج دوبروی الکترون $\lambda = h/p$ در حد فواصل موجود در بلور است. بنابراین وقوع پدیده پراش با استفاده از این الکترونهای کم انرژی قابل پیش بینی است . اولین آزمایش LEED از نمونه های نیکل تک کریستالی، توسط دیویسون وگرمر در سال ۱۹۲۷ انجام شد. با این وجود مشخصه یابی ساختار به صورت کمی، با استفاده از الکترون ها به جای اشعه ایکس مشکلاتی را موجب می شود، برای مثال بر هم کنش الکترون ها با جامد خیلی شدیدتر از برهمکنش اشعه ایکس با آن است. پراش الکترونهای کم انرژی LEED به دو روش زیر مورد بررسی قرار می گیرد:

الف- بررسی کیفی: در این روش از الگوی پراش موجود، اطلاعاتی در مورد تناوب و تقارن سطح به دست می آید.

ب -بررسی کمی: که در آن شدت پرتوهای پراش یافته به صورت تابعی از انرژی پرتو الکترونی فرودی ثبت می شوند. منحنی به دست آمده، منحنی جریان-ولتاژ (I-V) نامیده می شود. از مقایسه این منحنی با منحنی جریان-ولتاژ حاصل از تئوری، اطلاعات دقیقی مانند موقعیت های اتم ها به دست می آید .

۲- جزئیات آزمایش

شکل۱، یک دستگاه LEED را نشان می دهد که در اکثر آزمایشگاه های مهندسی سطح یافت می شود. این دستگاه از دو قسمت اصلی تشکیل شده است: ۱) تفنگ الکترونی که الکترونهای تکفام (تک انرژی) تولید می کند و ۲)



شکل ۱- یک سیستمLEED

* حسین نژاداسد (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده علوم پایه بخش فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

سیستم آشکارساز که فقط الکترونهایی را که به صورت کشسان پراکنده شده اند، آشکار می کند.

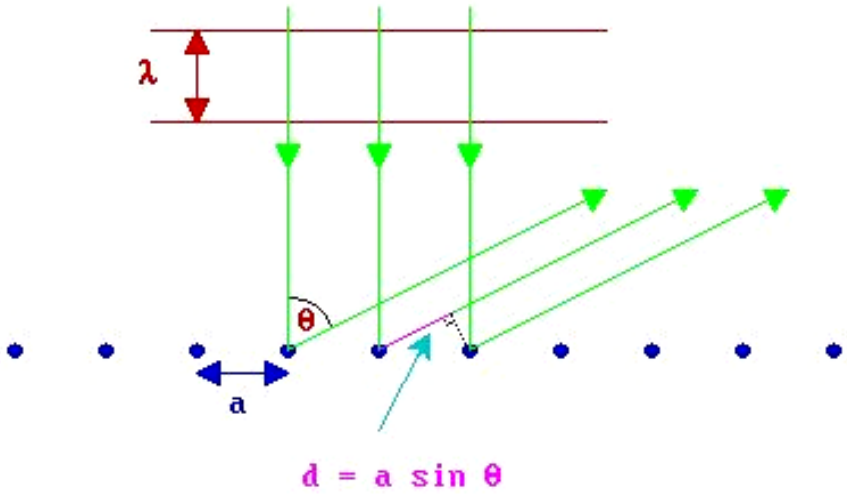
نحوه کار تفنگ الکترونی به صورت زیر است. به طور خلاصه، در تفنگ الکترونی الکترونهای تک انرژی توسط یک فیلمان کاتدی که در پتانسیل منفی و از مرتبه۱۰ تا ۶۰۰ ولت نسبت به نمونه قرار دارد گسیل می شوند. سپس الکترونهای خروجی شتابدار می‌شوند و توسط الکترودهایی که همانند لنزهای الکترونی عمل می کنند به صورت یک پرتو با عرضی در حدود ۰.۵–۰.۱ میلیمتر متمرکز می شوند. به همین دلیل معمولا سطح مورد بررسی از لحاظ ابعادی باید در ابعاد پرتو تفنگ الکترونی باشد[۳]. اما آشکارساز شامل چهار توری فلزی با اختلاف پتانسیل های متفاوت به همراه یک صفحه فلوئورسان است. توری اول (از سمت راست) در پتانسیل صفر قرار دارد تا یک محوطه بدون میدان الکتریکی را در اطراف نمونه موجب شود. ولتاژ دو توری بعدی به حدی است که از عبور تمام الکترون هایی که به صورت غیرکشسان پراکنده شده اند، جلوگیری می کند. در نهایت الکترونهایی که به صورت کشسان پراکنده شده اند از توری چهارم که در پتانسیل صفر قرار دارد عبور می کنند و به سمت صفحه فلوئورسان که در پتانسیل مثبت قرار دارد شتاب می گیرند. انرژی الکترونهای فرودی در محدوده بین ۲۰ تا ۲۰۰ الکترون ولت قرار دارد .

شکل ۲ یک دستگاه LEED را نشان می دهد.

شکل۲– دستگاهLEED

۲–۱– مبانی LEED

بر طبق دوگانگی ذره–موج دوبروی، باریکه الکترون ها را می توان به صورت امواج الکترونی در نظر گرفت که به طور عمودی به نمونه برخورد می کند. این امواج توسط نواحی با چگالی بالای الکترون جایگزیده، یا همان اتم های سطحی پراکنده خواهند شد. بنابراین می توان این نواحی را به صورت نقاطی که امواج را پراکنده می‌کند، در نظر



شکل۳– برخورد پرتو الکترونی با سطح نمونه

http://edu.nano.ir

گرفت.

طول موج الکترون بر طبق رابطه دوبروی برابر است با:

$$\lambda = h/p \qquad (۱)$$

که در آن p اندازه حرکت الکترون است و به صورت زیر تعریف می شود:

$$p = m.v = (2mE_k)^{1/2} = (2m.e.V)^{1/2} \qquad (۲)$$

که در آن m جرم الکترون بر حسب کیلوگرم، v سرعت بر حسب متر بر ثانیه، E_k انرژی جنبشی، e بار الکترون، V ولتاژ شتاب دهنده است. لذا طول موج برابر می شود با:

$$\lambda = h/(2m.e.V)^{1/2} \qquad (۳)$$

که در آن h ، ثابت پلانک است:

$$h=6.626 \times 10^{-34}\ m^2\ kg\ /\ s$$

از رابطه بالا، محدوده طول موج الکترون های فرودی در حد فواصل اتمی به دست می آید که یک شرط لازم برای مشاهده اثرات پراش مربوط به ساختار اتمی است .

۳- بررسی پراش الکترونهای کم انرژی LEED

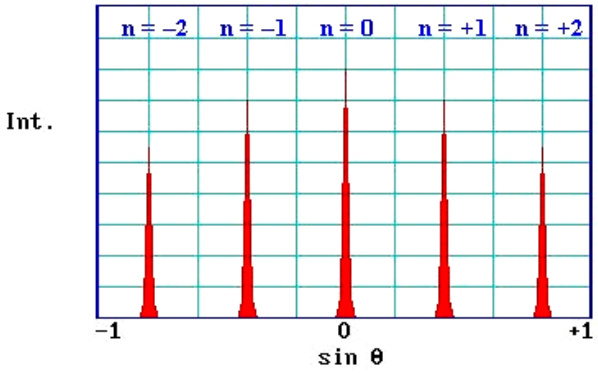
۳-۱- .بررسی کیفی LEED

ساده ترین حالت ممکنی که می توان درنظر گرفت این است که در آن یک پرتو الکترونی به زنجیری یک بعدی از اتمها با فواصل اتمی a به صورت عمود برخورد می کند.

از آنجا که اختلاف راه نوری دو پرتو خروجی مجاور برابر aSinθ است، a، (ثابت شبکه) تداخل سازنده زمانی رخ خواهد داد که اختلاف راه آنها برابر مضرب صحیحی از طول موج باشد (معادله براگ)یعنی:

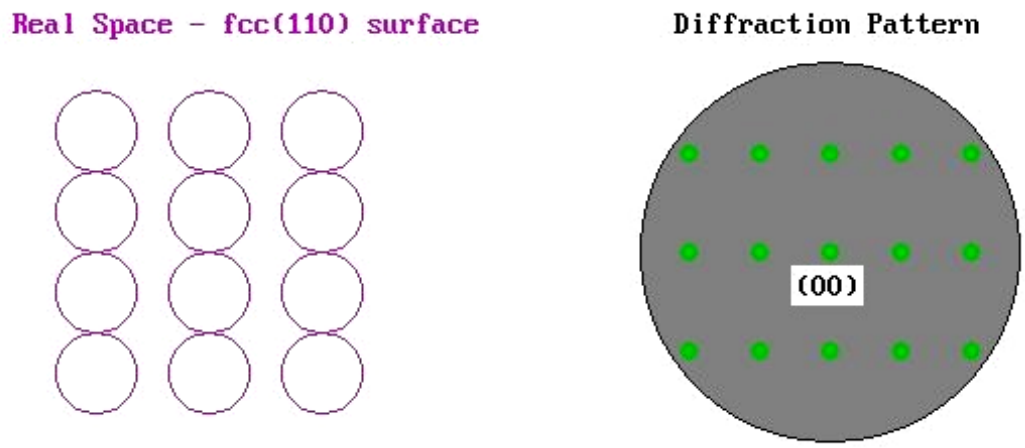
$$d = asin\theta = n\lambda\ ,\ n = 0, \pm1, \pm2, \ldots \qquad (۴)$$

برای دو مرکز پراکننده، شدت به آرامی بین صفر (وقتی که$d=(n+1/2)\lambda$ و یک مقدار بیشینه وقتی که $d=n\lambda$ تغییر می کند. شکل ٤ نمونه ای از شدت پراش یافته را بر حسب زاویه فرودی نشان می دهد.



شکل٤ -نمودار شدت بر حسب زاویه برای یک نمونه خاص۱ بعدی

با تعمیم مدل یک بعدی به مدل دو بعدی می توان گفت که به طور کلی تمام الگوهای پراش سطحی دارای تقارنی هستند که نشان می دهد که ساختار سطح نسبت به مرکز خود متقارن است. هم چنین این الگوهای پراش، رابطه معکوسی، هم با ریشه دوم انرژی الکترون و هم با اندازه



شکل۵ -الگوی LEED یک سطح(fcc(100

http://edu.nano.ir

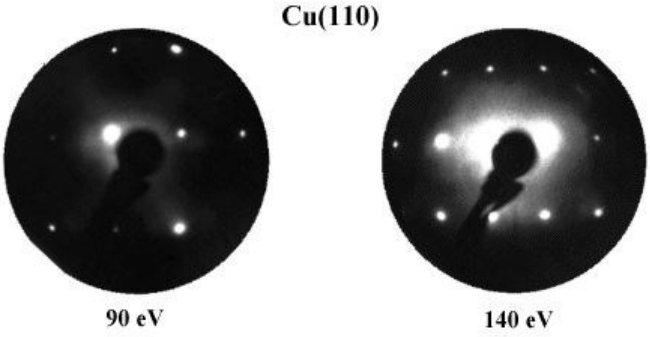
سلول واحد دارند.

برای مثال الگویLEED یک سطح fcc(100) در شکل ۵ نشان داده شده است. در این شکل ساختار اتمی سطح در سمت چپ نشان داده شده است. پرتو الکترونی اولیه به صورت عمود بر صفحه کاغذ به سطح برخورد می کند و الکترونهای پراکنده شده به طرف عقب برمی گردند. تصویر سمت راست، الگوی پراش الکترونهای برگشتی را بر روی صفحه فلوئورسان نشان می دهد.

الگوی پراش (تصویر سمت راست شکل۵)، همان تقارن مستطیلی سطح زیرلایه مورد بررسی را نشان می دهد با این تفاوت که به دلیل وابستگی معکوس به پارامتر شبکه(رابطه ۵)، اندکی در جهت های مخالف کشیده تر شده است. این الگو همچنین نسبت به پرتو مرکزی یعنی(۰۰) متقارن است. این نقطه مرکزی از پرتویی حاصل شده که به طور عمود بر سطح برخورد کرده و دوباره در همین مسیر به سمت عقب پراکنده شده است (یعنی حالت n=0 در مدل یک بعدی). در الگوی پراش بالا، سه حالت n=0,1,2 قابل مشاهده است.

$$sin\theta \propto \frac{1}{a} \qquad (۵)$$

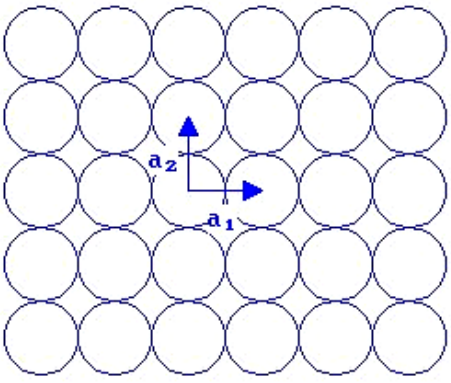
شکل ٦، تصویر تشکیل شده بر روی آشکارساز فلوئوسان را برای صفحه ۱۱۰ مس در دو انرژی ۹۰ و ۱٤۰ الکترون ولت نشان می دهد.

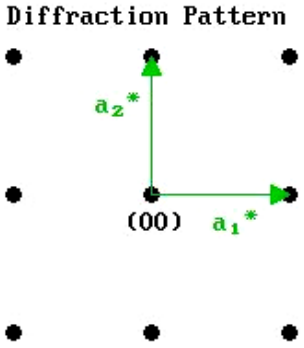


شکل٦ -الگوی LEED صفحه Cu(100)

جدول۱– مراحل تعیین بردارهای شبکه وارون از روی شبکه مستقیم

	a_1^* باید بر a_2 عمود باشد	a_2^* باید بر a_1 عمود باشد
←	a_1^* با a_1 موازی است	a_2^* با a_2 موازی است
←	زاویه A، بین a_1 و a_1^* برابر با صفر است	زاویه A، بین a_2 و a_2^* برابر با صفر است
←	بنابراین، $\|a_1^*\| = 1/\|a_1\|$	بنابراین، $\|a_2^*\| = 1/\|a_2\|$
←	اگر واحد $\|a_1\| = 1$ قرار دهیم، لذا $\|a_1^*\| = 1$ واحد	$\|a_2\| = \|a_1\| = 1$ واحد، لذا $\|a_2^*\| = 1$ واحد



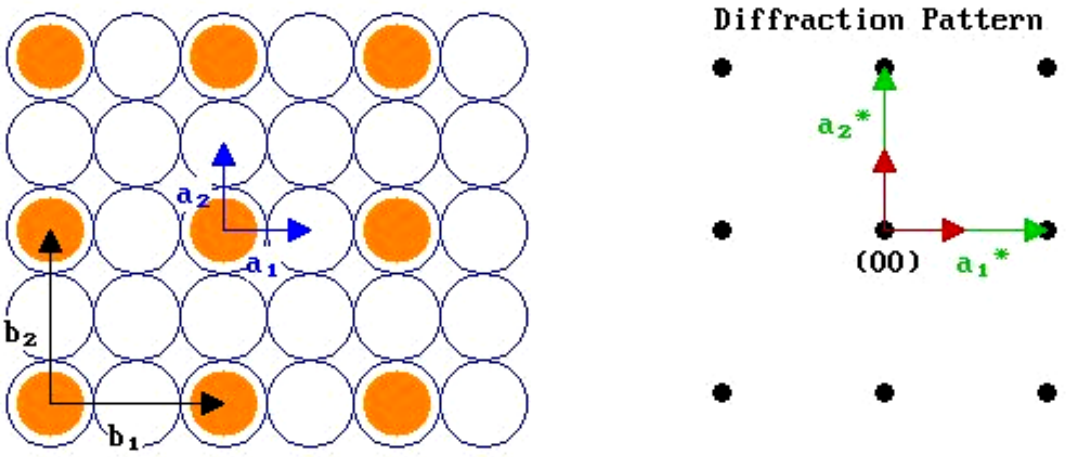


شکل۷– شبکه زیر لایه 100(fcc)و تعیین الگوی پراش متناظر

http://edu.nano.ir

جدول۲– مراحل تعیین بردارهای شبکه وارون از روی شبکه مستقیم برای حالت با جاذب

	b_1^* باید بر b_2 عمود باشد	b_2^* باید بر b_1 عمود باشد
←	b_1^* با b_1 موازی است	b_2^* با b_2 موازی است
←	زاویه B، بین b_1 و b_1^* برابر با صفر است	زاویه B، بین b_2 و b_2^* برابر با صفر است
←	بنابراین، $\|b_1^*\| = 1/\|b_1\|$	بنابراین، $\|b_2^*\| = 1/\|b_2\|$
←	اگر $\|b_1\| = 2\|a_1\| = 2$ واحد، لذا $\|b_1^*\| = 1/2$ واحد	اگر $\|b_2\| = 2\|a_2\| = 2$ واحد، لذا $\|b_2^*\| = 1/2$ واحد



شکل۸– شبکه fcc(100) همراه با ماده جاذب (به رنگ نارنجی) وتعیین الگوی پراش متناظر

یک روش مناسب برای بررسی الگوهای پراشLEED، استفاده از مفهوم فضای وارون است. به عبارت دیگر الگوی پراش مشاهده شده، نمایشی از شبکه وارون ساختار سطح مورد بررسی است.

به طور کلی شبکه وارون با بردارهای شبکه خود مشخص می شود. اگر سطح زیرلایه مورد بررسی دارای ماده جاذب خاصی نیز باشد، بردارهای شبکه وارون به صورت زیر است:

a_1^*, a_2^* (برای زیرلایه) و b_1^* , b_2^* (برای ماده جاذب)

ابتدا فقط زیر لایه بررسی می شود. از فیزیک حالت جامد، بردارهای شبکه مستقیم (فضای واقعی) و شبکه وارون با روابط زیر به هم مربوط می شوند:

$$a_1 . a_2^* = a_1^* . a_2 = 0 \qquad (۶)$$

$$a_1 . a_1^* = a_2 . a_2^* = 1 \qquad (۷)$$

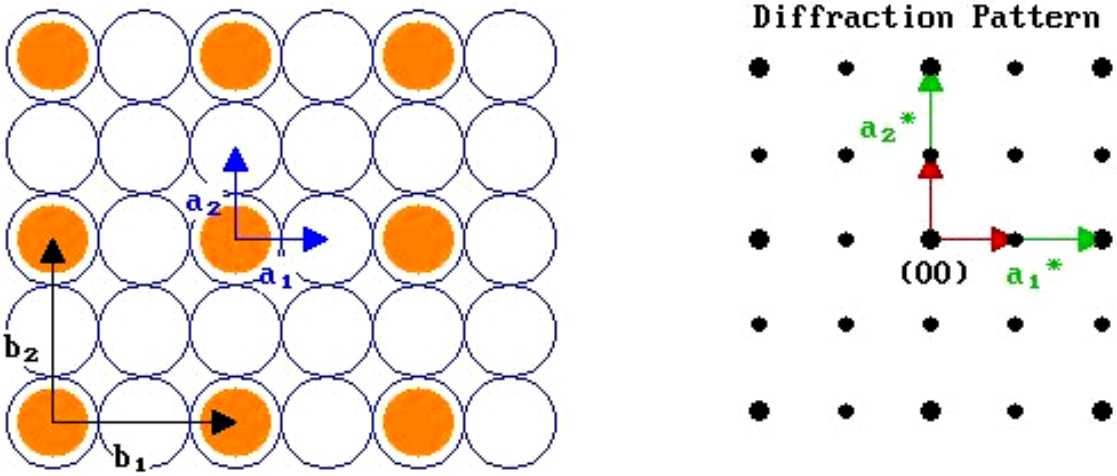
به عبارت دیگر a_1 عمود بر a^*_2 و a_2 عمود بر a^*_1 است.

رابطه معکوسی بین a_1 و a^*_1 همچنین بین a_2 و a^*_2 به صورت رابطه (۸) که در آن A زاویه بین دو بردار a_1 و a^*_1 می باشد، وجود دارد.

$$|a_1| = 1/(|a_1^*| cosA) \qquad (۸)$$

همین حالت در مورد بردارهای شبکه وارون ماده جاذب نیز صادق است.

http://edu.nano.ir



شکل۹- شبکه fcc)100) همراه با ماده جاذب (به رنگ نارنجی) و الگوی پراش متناظر نهایی [۲]

برای روشن تر شدن موضوع به مثال زیر پرداخته می شود.

مثال–ساختارfcc(100) و الگوی پراش متناظر (شبکه وارون) آن مطابق شکل ۷، در نظر گرفته می شود.

در جدول۱ نشان داده شده است که چگونه بردارهای شبکه وارون از روی بردارهای شبکه مستقیم تعیین می‌شود.

حال ماده جاذب را با توزیع شکل۸، بر روی زیرلایه در نظر گرفته و فرایند بالا، در مورد بردار های شبکه مستقیم و وارون تکرار می شود.

همانند حالت قبل مراحل زیر، برای تعیین بردارهای شبکه وارون از روی بردارهای شبکه مستقیم در حضور ماده جاذب انجام می شود (جدول ۲)

در نهایت الگوی پراش در حضور ماده جاذب به صورت شکل ۹، خواهد بود.

۳-۲- بررسی کمی LEED

همان طور که در بخش قبل دیده شد، اطلاعاتی نظیر تناوب و تقارن سطح را می توان از روی الگوی پراش LEED به دست آورد. ولی برای به دست آوردن اطلاعات دقیق تری همچون موقعیت اتمها در سطح، بایستی به آنالیز کمی LEED متوسل شد.

این روش، اندازه گیری شدت پرتوهای پراش یافته بر حسب تابعی از انرژی نقاط روشن و نیز برازش منحنی (fitting) آن با منحنی حاصل از مدلسازی رایانه ای سطح مورد نظر، را شامل می شود. اگر برازش مناسبی حاصل نشد، ساختار مدل را تغییر می دهند تا نهایتا برازش مناسبی حاصل شود .

مراحل مدلسازی منحنی I-V به صورت زیر است:

۱. ساختاری، مجسم می شود. برای مثال می توان اتم های پراکننده را به صورت کره های مجزا در نظر گرفت.

۲. پتانسیل برهمکنش الکترون–اتم تعیین می گردد. برای حالت خاص اتم های کروی می توان تقریب موسوم به پتانسیل موفین–تین را به عنوان پتانسیل اندرکنشی استفاده کرد. این تقریب، پتانسیل اطراف کره ها را به صورت کروی و سایر نقاط را ثابت در نظر می گیرد .

۳. پتانسیل برهمکنش الکترون با سطح و هم چنین پتانسیل درونی (نوعا در حدود ۱۰ الکترون ولت) تعیین می شود.

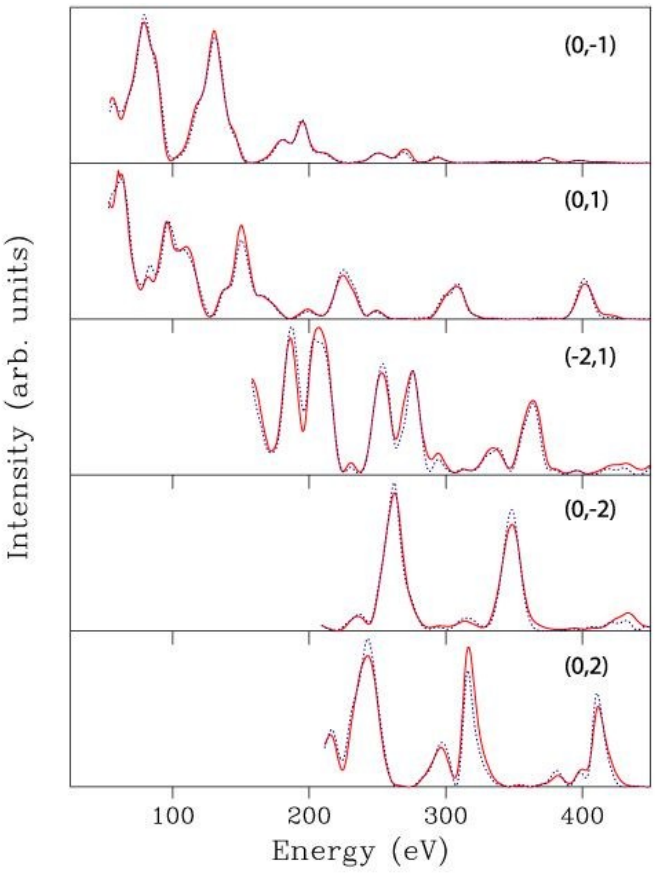
٤. سطح مقطع برخورد و تغییر فاز، با استفاده از روابط پراکندگی مکانیک کوانتومی محاسبه می شود .

٥.شدت های پرتو پراش یافته، در یک مدل پراکندگی چندگانه با حل معادله موج شرودینگر محاسبه می گردد.

٦. نتایج با آزمایش مقایسه می شود. در صورت لزوم مراحل دوباره و با فرض ساختاری جدید (مثلا تغییر پتانسیل) شروع می گردد تا منحنی مناسبی نظیر منحنی مربوط به آزمایش حاصل شود.

http://edu.nano.ir

شکل ۱۰ نمونه ای از برازش منحنی تجربی I-V و منحنی مدلسازی شده سطح Al)111) را نشان می دهد



شکل ۱۰ -همخوانی مناسب منحنی I-V آزمایش با مدلسازی برای سطح Al)111) منحنی تو پر (قرمز رنگ) داده های تجربی را نشان می دهد

چنانچه محاسبات با دقت بالا انجام شوند، در این صورت پارامترهای ساختاری با دقت بالا توسط LEED به دست خواهند آمد. برای مثال موقعیت های اتمی در حد چند ده انگستروم به دست می آیند.

٤- نتیجه گیری

در این مقاله به مطالعه آنالیزسطح نمونه ها با استفاده از پراش الکترون های کم انرژی (LEED) پرداخته شد. کاربرد این آنالیز برای نمونه های رسانا و نیم رسانا می باشد . همچنین دو نوع بررسی رایج LEED به صورت کیفی و کمی مطالعه شد و مشخص شد که از آنالیز کیفی می توان اطلاعاتی راجع به تقارن و تناوب سطح و از آنالیز کمی می توان موقعیت دقیق اتمها در سطح را به دست آورد.

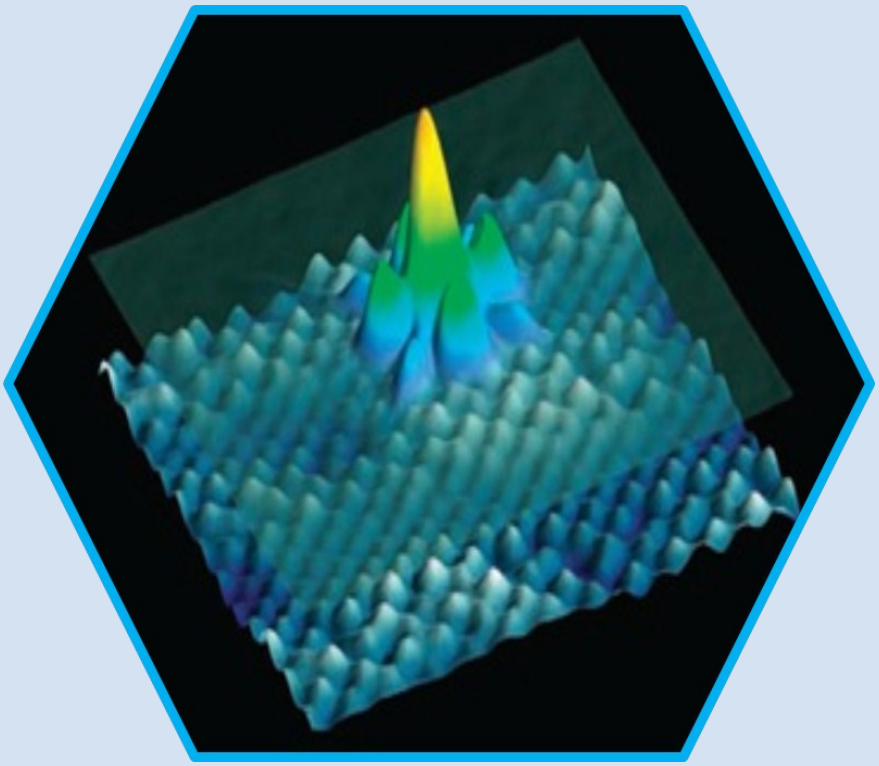
فهرست

منابع

1. http://www.philiphofmann.net/surflec3/surflec014.html#toc32
2. http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat6_2.htm#culeed
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Low-energy_electron_diffraction
4. http://www.virginia.edu/ep/SurfaceScience/diffract.html

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

میکروسکوپ‌های پروبی روبشی

۷ میکروسکوپ‌های پروبی روبشی

۱ قسمت اول: معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشی SPM ۶۴۷

۲ قسمت دوم: معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشی SPM ۶۵۳

۳ قسمت سوم: میکروسکوپ تونلی روبشی STM ۶۵۹

۴ قسمت چهارم: میکروسکوپ تونلی روبشی STM ۶۶۳

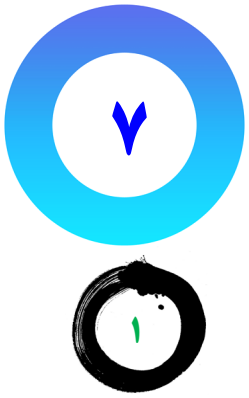
۵ قسمت پنجم: میکروسکوپ نیروی اتمی AFM ۶۶۹

۶ قسمت ششم: میکروسکوپ نیروی مغناطیسی MFM ۶۷۷

۷ قسمت هفتم: میکروسکوپ نیروی مغناطیسی MFM ۶۸۵

۸ قسمت هشتم: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک SNOM ۶۹۱

۹ قسمت نهم: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک SNOM ۷۰۱



قسمت اول: معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشیSPM

میکروسکوپ های پروبی روبشی(SPM) به مجموعه گسترده ای از تکنیک ها گفته می‌شود که روبش سطح توسط یک پروب با قدرت تفکیک نانویی و حتی آنگسترومی انجام شده و تصاویر توپوگرافی یا نقشه هایی از یک خاصیت ویژه از سطح مواد ارائه می گردد .اختراع میکروسکوپ پروبی روبشی، باعث تاثیر شگرفی بر توسعه فناوری نانو شده، و امکانات جدیدی جهت طراحی سیستم های نانویی ایجاد نموده است. در مجموعه مقالات میکروسکوپ های پروبی روبشی ضمن معرفی هر دستگاه، تاریخچه، نحوه عملکرد، کاربردها، معایب و مزایای هر روش مورد بررسی قرار می گیرد.

۱- مقدمه

امروزه اهمیت شناسایی و بررسی مواد و سیستم ها با استفاده از میکروسکوپ های پروبی روبشی، در فناوری های پیشرفته و تحقیقات ، بعنوان یک بخش غیر قابل اجتناب مطرح می باشد. در طی بیست سال اخیر، میکروسکوپهای پروبی روبشی از یک تکنیک ناشناخته به ابزار تحقیقاتی موفق و گسترده جهت بررسی خواص سطحی، مبدل گشته است. در یک نگاه، میکروسکوپ پروبی روبشی عنوان جامعی برای مجموعه گسترده ای از تکنیک هاست، که توسط یک پروب، سوزن(tip) ، سطح مواد را با قدرت تفکیکی تا مقیاس نانو و حتی آنگستروم، روبش (scan) می کند و تصاویر توپوگرافی، یا نقشه هایی از یک خاصیت ویژه از سطح مواد ارائه می دهد .

۲- تاریخچه

در سال ۱۹۸۱ میلادی ، میکروسکوپ تونلی رویشی (STM= scanning tunneling microscope)بعنوان اولین عضو از خانواده میکروسکوپ های پروبی روبشی بوسیله دو تن از محققین سوئیسی بنامهای گرد کارل بینیگ (GerdKarl Binnig)و هاینرک رورر(Heinrich Rohrer) ، در آزمایشگاه تحقیقاتی زوریخIBM ، اختراع شد [۲, ۳]. با وجود چند اختراع نسبتا مشابه در زمینه ساخت میکروسکوپهای پروبی روبشی در آن ایام، این دو دانشمند درسال ۱۹۸۶ جایزه نوبل فیزیک را به جهت این اختراع دریافت نمودند.

در همین سال، بینیگ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) را نیز با همکاری کلوین کوات (CalvinQuate) وکریستف گربر (ChristophGeber)از دانشگاه استنفورد معرفی نمود . تولیدات تجاری SPM با میکروسکوپ های STM در سال ۱۹۸۷ میلادی و میکروسکوپ هایAFM ، در ۱۹۸۹ میلادی کلید خورد. به دنبال اختراع STM و سپسAFM ، تلاش های بسیاری جهت مطالعه مورفولوژی و ساختار سطوح و فصل مشترک آن ها صورت گرفت [٤] و در بازه کوتاهی از زمان، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی(MFM) ، میکروسکوپ نیروی الکتریکی(EFM) ، میکروسکوپهای نوری میدان نزدیک روبشی (SNOM) ، بصورت پیشرفته تر از قبل، و بسیاری دیگر از ابزارهای شناسایی با مبانی مشابه درعملکرد، تحت عنوان کلی میکروسکوپهای پروبی روبشی ساخته و به جهان علم عرضه گردید.

با معرفی و عرضه انواع میکروسکوپ های پروبی روبشی، بسیاری از تصاویر شگفت آور علمی در جهان منتشر شد که دریچه باز به درون جهان مقیاس نانو گشود. با آگاهی از پتانسیل بالای این روش ها، محققین اقدام به توسعه تحقیقات خود و بدست آوردن بیشتر اطلاعات و آگاهی از

مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

مواد، ساختارها و مکانیزم های مطرح در مقیاس نانو نمودند. در جدول۱، رویدادهای اساسی در روند توسعه و پیشرفت میکروسکوپ های پروبی روبشی به اختصار بیان شده است.

۳- انواع میکروسکوپهای پروبی روبشی

خانواده تجهیزات مبتنی بر STM ها و AFM ها که تحت عنوان کلی میکروسکوپهای پروبی روبشی(SPM)، نامیده می شوند، به منظور کاربردهای گسترده ای در حیطه های

جدول۱- رویدادهای اساسی در روند توسعه و پیشرفت میکروسکوپهای پروبی روبشی

سال	نام دستگاه	محقق مطرح	ویژگی
۱۹۸۱	Scanning tunneling microscope	G. Binnig, H. Rohrer	تصاویر با تفکیک پذیری اتمی از سطوح رسانا
۱۹۸۲	Scanning near-field optical microscope	D. W. Pohl	تفکیک پذیری ۵۰ نانومتر در تصاویر نوری
۱۹۸۴	Scanning capacitive microscope	J. R. Matey, J. Blanc	تصاویر با تفکیک پذیری ۵۰۰ نانومتر با تجزیه و تحلیل جانبی از تغییرات ظرفیت الکتریکی
۱۹۸۵	Scanning thermal microscope	C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe	تفکیک پذیری ۵۰ نانومتر در تصاویر حرارتی
۱۹۸۶	Atomic-force microscope	G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber	تفکیک پذیری اتمی در نمونه های نارسانا و رسانا
۱۹۸۷	Magnetic-force microscope	Y. Martin, H. K. Wickramasinghe	تفکیک پذیری ۱۰۰ نانومتر در تصاویر مغناطیسی
	Frictional force microscope	C. M. Mate, G. M. McClelland, S. Chiang	تصاویر مقیاس اتمی از نیروهای جانبی (اصطکاکی)
	Electric force microscope	Y. Martin, D. W. Abraham, H. K. Wickramasinghe	تشخیص بارهای الکتریکی منفرد روی سطوح نمونه
	Inelastic tunneling STM spectroscopy	D. P. E. Smith, D. Kirk, C. F. Quare	تشخیص طیف های فونونی مولکولها در STM
	Laser driven STM	L. Arnold, W. Krieger, H. Walther	تصویربرداری بوسیله اختلاط غیرخطی امواج نوری در STM
۱۹۸۸	Ballistic electron emission microscope	W. J. Kaiser	بررسی سدهای شاتکی با تفکیک پذیری نانومتر
	Inverse photoemission microscope	J. H. Coombs, J. K. Gimzewski, B. Reihl J. K. Sass, R. R. Schlittler	تشخیص طیف های نشری در مقیاس نانومتر

http://edu.nano.ir

ادامه جدول۱– رویدادهای اساسی در روند توسعه و پیشرفت میکروسکوپهای پروبی روبشی

۱۹۸۹	Near-field acoustic microscope	K. Takata, T. Hasegawa, S. Hosaka, S. Hosoki. T. Komoda	اندازه گیریهای صوتی با بسامد پایین، با تفکیک پذیری ۱۰ نانومتر
	Scanning noise microscope	R. Moller A. Esslinger, B. Koslowski	تشخیص جریان تونل زنی بدون ولتاژ بایاس
	Scanning spin - precession microscope	Y. Manassen, R. Hamers, J. Demuth, A. Castellano	به تصویرکشیدن اسپین در یک ماده پارامغناطیس با تفکیک پذیری یک نانومتر
	Scanning ion-conductance microscope	P. Hansma, B. Drake, O. Marti, S. Gould, C. Prater	تصویربرداری در الکترولیت با تفکیک پذیری ۵۰۰ نانومتر
	Scanning electrochemical microscope	O. E. Husser, D. H. Craston, A. J. Bard	بررسی وضعیت و تغییرات الکتروشیمیایی
۱۹۹۰	Scanning chemical potential microscope	C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe	تصاویر مقیاس اتمی از تغییرات پتانسیل شیمیایی
	Photovoltage STM	R. J. Hamers, K. Markert	تصاویر فتوولتائیک در مقیاس نانومتر
۱۹۹۱	Kelvin probe force microscope	masinghe N. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, H. K. Wickra	اندازه گیری پتانسیل سطح با تفکیک پذیری ۱۰ نانومتر
۱۹۹۴	Apertureless near-field optical microscope	F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe	مشخصه یابی نوری با تفکیک پذیری یک نانومتر

علمی و صنعتی توسعه یافته اند. این میکروسکوپ ها شامل اول STM، دوم AFM و نیز LFM یا FFM، میکروسکوپ نیروی الکتروستاتیکی روبشیSEFM، میکروسکوپ صوتی نیروی روبشیSFAM، یا میکروسکوپ صوتی نیروی اتمیAFAM، میکروسکوپ مغناطیسی روبشیSMM، یا میکروسکوپ نیروی مغناطیسیMFM، میکروسکوپ نوری میدان نزدیک روبشیSNOM، میکروسکوپ حرارتی روبشیSThM، میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی SEcM، میکروسکوپ پروبی کلوینی روبشیSKPM، میکروسکوپ پتانسیل شیمیایی روبشی SCPM، میکروسکوپ هدایت یونی روبشی SICM و میکروسکوپ ظرفیتی روبشیSCM و ... هستند.

گاهی به گروهی از تجهیزات و دستگاههایی که نیروها را اندازه میگیرند (همانند AFM، FFM، SEFM، SFAM وSMM) میکروسکوپ نیرویی سطحی یا روبشی، (SFM) نیز گفته می‌شود. برخی نامهای رایج در مطالعه میکروسکوپ‌های پروبی روبشی در جدول۲، ذکر شده اند .

٤– مقایسه میکروسکوپ های پروبی روبشی با میکروسکوپ های مرسوم

در تکنیک میکروسکوپ های پروبی روبشی، مشابه سایر

http://edu.nano.ir

جدول۲– نامهای رایج در مطالعه میکروسکوپهای پروبی روبشی

scanning tunneling microscope	(STM)	میکروسکوپ تونلی روبشی
Atomic force microscope	(AFM)	میکروسکوپ نیروی اتمی
magnetic force microscope	(MFM)	میکروسکوپنیروی مغناطیسی
Scanning near-field optical microscope	(SNOM)	میکروسکوپ نوری میدان نزدیک روبشی
Scanning ion conductance microscope	(SICM)	میکروسکوپ هدایت یونی روبشی
conductive atomic force microscope	(CAFM)	میکروسکوپ نیروی اتمی هدایتی
lateral force microscope	(LFM)	میکروسکوپ نیروی جانبی
phase detection microscope	(PDM)	میکروسکوپ آشکارسازی فاز
Photo emission microscopy with scanning aperture	(PEMSA)	میکروسکوپ انتشار فوتونی با دریچه روبشی
Scanning near-field acoustic microscope	(SNAM)	میکروسکوپ صوتی میدان نزدیک روبشی
Scanning tunnelingmicroscope with inverse photo emission	(STMiPE)	میکروسکوپ تونلی روبشی با انتشار فوتون برگشتی
LASER scanning tunneling microscope	(LSTM)	میکروسکوپ تونلی روبشی لیزری
Scanning thermal microscope	(SThM)	میکروسکوپ حرارتی روبشی
Electrochemical scanning tunneling microscope	(EcSTM)	میکروسکوپ تونلی رویشی الکتروشیمیایی
Scanning noise microscope	(SNM)	میکروسکوپ نویزی روبشی
Scanning capacitance microscope	(SCM)	میکروسکوپ ظرفیتی روبشی

روشهای آنالیز روبشی (همچون میکروسکوپ الکترونی روبشی)SEM، سطح نمونه روبش می شود و با اندازه گیری و پردازش سیگنال های بدست آمده از نقاط مختلف سطح روبش شده، تصویر تشکیل می گردد. قدرت تفکیک و بزرگنمایی میکروسکوپ های پروبی روبشی، بهتر از میکروسکوپ های الکترونی متداول است و امکان تهیه تصاویر سه بعدی از اتمها را فراهم می آورد. علاوه بر تهیه تصویر، این تکنیک ها توانایی جابجایی اتمها و قابلیت بررسی طیف وسیعی از مواد سخت، نرم، رسانا ، نیمرسانا، نارسانا، مغناطیسی و .... را دارند .

بر خلاف اغلب میکروسکوپهای الکترونی متداول که به خلاء و آماده سازی نمونه نیاز دارند، میکروسکوپ های پروبی روبشی علاوه بر خلاء، در هوا و یا زیر سطح مایع و با حداقل آماده سازی نمونه (و گاهی بدون نیاز به آماده سازی)، کار می کنند. مقایسه میکروسکوپ های نوری، الکترونی و هم کانون با میکروسکوپهای پروبی روبشی در جدول۳، نشان داده شده است.

http://edu.nano.ir

جدول۳-مقایسه میکروسکوپ های نوری، الکترونی و هم کانون با میکروسکوپ های پروبی روبشی.

	میکروسکوپ نوری	میکروسکوپهای الکترونی SEM/TEM	هم کانون (Confocal)	میکروسکوپهای پروبی روبشی
بزرگنمائی	$۱۰^{۳}$	$۱۰^{۷}$	$۱۰^{۴}$	$۱۰^{۹}$
قیمت محاسبه ای دستگاه بصورت تقریبی($)	۱۰۰۰۰	۲۵۰۰۰۰	۳۰۰۰۰	۱۰۰۰۰۰
قدمت تاریخی (سال)	۴۰۰	۷۰	۳۰	۳۰

نتیجه گیری

میکروسکوپ های پروبی روبشی، به دسته ای از میکروسکوپ ها گفته می شود که مبتنی بر تکنیک روبش سطح مواد با استفاده از پروب و با قدرت تفکیک نانویی می باشد .اولین عضو خانواده SPM ، میکروسکوپ تونلی روبشی (STM)است. در پی توسعه و پیشرفت میکروسکوپ های پروبی، میکروسکوپ نیرو اتمی(AFM)، میکروسکوپ نیروی الکتروستاتیکی روبشی(SEFM) ، میکروسکوپ صوتی نیروی روبشی(SFAM)، میکروسکوپ مغناطیسی روبشی(SMM)، میکروسکوپ نوری میدان نزدیک روبشی(SNOM)، میکروسکوپ حرارتی روبشی(SThM)، میکروسکوپ الکتروشیمیایی روبشی(SEcM)، میکروسکوپ پروبی کلوینی روبشی (SKPM)، میکروسکوپ پتانسیل شیمیایی روبشی (SCPM)، میکروسکوپ هدایت یونی روبشی (SICM) و میکروسکوپ ظرفیتی روبشی (SCM)و ... عرضه شدند . میکروسکوپ های پروبی روبشی در مقایسه با میکروسکوپ های الکترونی، قدرت تفکیک و بزرگنمایی بهتری دارند و نیاز به آماده سازی کمتری دارند. همچنین قابلیت کاربرد در محیط های مایع و هوا و خلا، توانایی جابجایی اتمها و امکان بررسی طیف وسیعی از مواد از دیگر امتیازات این میکروسکوپ ها می باشد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. J.E. Stern, B.D. Terris, H.J.Mamin, D. Rugar, Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope, Appl. Phys. Lett. 53, 2717–2719 (1988).
2. B. Bhushan, G.S. Blackman, Atomic force microscopy of magnetic rigid disks and sliders and its applications to tribology, ASME J. Tribol. 113, 452–458 (1991).
3. http://edu.nano.ir/index.php/articles/show/81.
٤. علیرضاذوالفقاری، محمدالماسی، پیروزمرعشی، مهردادنجبا، امیدسیفی، میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن، تهران، پیکنور، (۱۳۸۵).
5. E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, "Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip", USA, Springer, (2003).
6. H.-J. Guentherodt, R. Wiesendanger (Eds.), "Scanning Tunneling Microscopy", Vol. I, II, and III, Springer, (1993, 1995,1996).
7. K.S. Birdi, "Scanning probe microscopes : applications in science and technology",USA, (2003).
8. D. Bonnell, (Ed.),"Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", 2nd ed., Wiley-VCH, New York, (2001).

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: معرفی میکروسکوپ های پروبی روبشیSPM

پس از آشنایی با انواع مختلف میکروسکوپ های روبشی در مقاله نخست، در مقاله حاضر به کاربردهای متنوع و اجزاء متفاوت این تجهیزات پرداخته خواهد شد. با وجود تفاوت های موجود بین روش های مختلف، شباهتهای کلی و ساختاری بین مجموعه بزرگ این خانواده قابل مشاهده است. بهره گیری از همین شباهت ها و تفاوتها است که منجر به ابداع سیستم های جدید می گردد.

مقدمه

میکروسکوپ پروبی روبشی مجموعه ای از تکنیک هایی است که سطح ماده را با قدرت تفکیک بالا، در محدوده نانومتر و حتی آنگستروم بررسی کرده و تصاویری از یک خاصیت فیزیکی یا شیمیایی یا مکانیکی سطح و یا توپوگرافی آن ارائه می دهد. علاوه بر این، در این میکروسکوپ ها امکان جمع آوری اطلاعاتی غیر از وضعیت سطح ماده نیز وجود دارد.

۱- کاربردهای میکروسکوپهای پروبی روبشی

شناسایی و بررسی مواد با استفاده از میکروسکوپ های پروبی روبشی(SPM= scanning probe microscopy) ، از جمله تکنیکهای تحقیقاتی قدرتمند و مدرن است که اجازه می دهد که مورفولوژی و خواص موضعی سطوح مختلف با تفکیک پذیری فضایی (spatial resolution) بالا در حد نانومتر، انجام پذیرد.

میکروسکوپ پروبی روبشی، ابزاری کلیدی برای ترسیم توپوگرافی(پستی و بلندی های) سطوح و نمایاندن تغییرات خواص فیزیکی و شیمیایی ساختارهایی نظیر ساختارهای مولکولی، در بازه مقیاسی از صدها میکرومتر تا محدوده نانومتر، است. ساده ترین نقشه ای که میکروسکوپ پروبی روبشی ایجاد می کنند، همین نقشه توپوگرافی سطح است . علاوه بر این نقشه های دیگری هم قابل دستیابی است که مناطقی از سطح را که بصورت فیزیکی یا شیمیایی از سایر نقاط متمایز هستند، نشان داده و اطلاعاتی از خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری، مکانیکی و... ارائه می دهند از آنجائیکه میکروسکوپ های پروبی روبشی، امکان تحقیق و دستکاری سطوح تا مقیاس اتمی را فراهم می آورند، عموما با علوم و فناوریهای مربوط به مقیاس نانو بشدت گره خورده اند و در نتیجه برای ایجاد الگوهای نانومتری روی سطوح، یا مشخص کردن نانو مکانیزم های مصنوعات کمپلکس و آرایه ها ی طبیعی بکار می روند. بنابراین گزینه مطلوبی در جهت ساخت و بررسی و بهبود نانومواد و نانوابزارها محسوب می شوند.

به موازات کشف مکانیزم ها و برهمکنش های پیچیده در خلقت اجزاء ریز مواد، میکروسکوپهای پروبی روبشی، بطور فزاینده ای در بسیاری از زمینه ها کاربرد پیدا کردند. به علاوه مشتقات گوناگونی از این روش ها جهت کاربردهای ویژه، توسعه یافتند.

حوزه کاربرد این میکروسکوپ محدوده های میکروسکوپ های نوری و الکترونی را نیزشامل می‌شود و در مطالعه خواص سطحی نمونه ها از سطح اتمی تا میکرومتری و نانومتری نیز استفاده می گردد. از جمله کاربردهای ویژه میکروسکوپ های SPM می توان بررسی خواص فیزیکی، هدایت الکتریکی، توزیع بار الکتریکی– استاتیکی، تمرکز تنش، میدان های مغناطیسی، مدول الاستیسیته، ریزسختی سنجی و .... را نام برد .

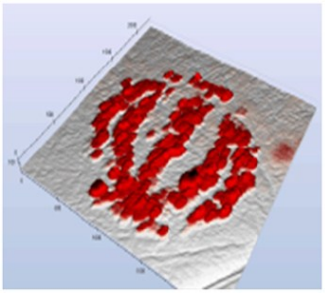
در حال حاضر، بویژه در تحقیقات انجام شده در زمینه فیزیک سطح و فناوری های لایه نازک، استفاده روزافزون

http://edu.nano.ir

تکنیکهایSPM، به خوبی قابل مشاهده است. به علاوه، بررسی مواد با استفاده از میکروسکوپهای پروبی روبشی، زیربنای توسعه روشهای نوینی در فناوری نانو گردیده است که از آن جمله می توان به فناوری تولید ساختارهای دقیق و پیچیده در مقیاس نانومتری اشاره کرد .

میکروسکوپ پروبی روبشی در محدوده جانبی (در جهتX و Y، تصویربرداری از چند صد میکرومتر تا چند ده پیکومتر را پوشش می دهد و می تواند نقشه سطوح مواد جامد را با قدرت تفکیک اتمی تهیه کند که نه تنها ساختار سطوح کریستالی کامل، بلکه توزیع عیوب نقطه ای، ناخالصی های جذب شده در سطح و عیوب ساختاری را آشکار می سازد .

امروزه میکروسکوپ های پروبی روبشی، بدلیل توانمندی در انجام آزمایشات موضعی که با تک اتمها یا تک مولکولها قابل انجام است، به ابزار ضروری کار در حوزه نانوتبدیل شده اند .اندازه گیری نیروی پیوندهای شیمیایی یگانه یا طیف نوری تک مولکولها، مثالهایی از اینگونه کاربردها هستند. بعلاوه، میتوان از پروب موضعی جهت انجام نانولیتوگرافی، نوشتن در مقیاس نانو(شکل۱)، جابجایی اتمها یا مولکولها و در نتیجه ایجاد ساختارهای مصنوعی در مقیاس اتمی استفاده نمود .



شکل۱– نمونه ای از امکان جابجایی اتمها جهت ایجاد تصویر با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی

از موضوعات اولیه چالش برانگیز در بکارگیریSPM ها به منظور مطالعه پدیده های موضعی الکتروستاتیکی و الکترومکانیکی، مشخصه یابی و آنالیز کمی سیگنال های بدست آمده است. در حقیقت یک تصویر SPM معمولی، با بیان اطلاعات و مشخصاتی نظیر اختلاف پتانسیل، فعالیت الکتروشیمیایی سطح، تصویر نحوه توزیع ظرفیت الکتریکی و یا پتانسیل در ترانزیستورها، امکان مطالعه خواص سطحی را بصورت کمی فراهم می آورند.

بکارگیری تکنیکهایSPM ، از همان ابتدا بر روی توانایی بالای آنها در تصویردهی مطلوب از نمونه ها متمرکز شد و بر مبنای همین توانایی در سالهای اخیر، تحقیقات و مطالعات فیزیکی و شیمیایی برهمکنشهای موجود بین سوزن و سطح نمونه و همچنین آنالیزهای کمی تریبولوژیکی، الکترونیکی، مغناطیسی، بیولوژیکی و شیمیایی سطوح بر پایه SPMها، بین محققان محبوبیت فزاینده ای یافته است .

این موضوع به اثبات رسیده است کهSPM ها نه تنها امکان تصویربرداری را فراهم می آورند بلکه افزون بر آن، امکان کنترل و اصلاح ساختار موضعی و بکارگیری مواد را در سطوح اتمی و نانو فراهم می آورند.

انعطاف پذیری حالت های کاری میکروسکوپ پروبی روبشی، امکان کسب آمار و پردازشهای پویا را در شرایط محیطی متفاوت، نظیر محیطهای گازی، مایع و خلاء ممکن می سازد .

مزایای فراوانی از میکروسکوپ های پروبی روبشی، نظیر وجود سادگی در حالات مختلف کاری در عین قابلیت کاربرد در انواع مختلفی از نمونه ها، بازه وسیعی از کاربردها را در پیش چشم محققان گشود. کاربردهایی که هر یک موجب رشد علم مواد در جهان نانو مقیاس می شد.

دو دهه اخیر، شاهد رشد شتابان بکارگیری تکنیکهای SPM، در طیف وسیعی از زمینه های علمی، از فیزیک ماده چگال، شیمی و علم مواد گرفته تا زیست شناسی و پزشکی است. بطوریکه اغراق نیست اگر گفته شود، توسعه علم و فناوری نانو در این دو دهه، با بکارگیری تکنیکهای SPM و توسعه سوزنهای نوین، بشدت رونق یافته است.

به موازات توسعه تکنیکهای SPM محیطی مرسوم، پیشرفت قابل توجهی در توسعه سیستمهای فوق خلاء با قدرت

http://edu.nano.ir

تفکیک بالا(UHVSPM)، صورت پذیرفت که در عین افزایش کیفیت تصاویر، با دشواری هایی در آماده سازی نمونه و عملکرد میکروسکوپ نیز همراه هستند .

این تکنیکها به همراه دهها تکنیک مشابه، پدیدار شده اند تا توانایی دسترسی و دستیابی به خواص موضعی الکتریکی، مغناطیسی، شیمیایی، مکانیکی، نوری و حرارتی مواد و انجام مطالعات بروی پدیده هایی نظیر زبری، چسبندگی، اصطکاک، سایش، سختی و میزان نیروهای پیوندی را در مقیاس نانومتری تأمین نمایند.

۲- برخی از اجزاء مهم در میکروسکوپ های پروبی روبشی

میکروسکوپ های پروبی روبشی از اجزا متفاوتی تشکیل شده است، که شامل موارد زیر می باشد:

٦-١- حسگر: (sensor)

بمنظور بررسی یک خاصیت سطحی ویژه، انواع گوناگونی از حسگرها را می توان برای یک پروب استفاده نمود که به تبع آن، ممکن است تجهیزات الکترونیکی خاصی نیز جهت تجهیز دستگاه نیاز باشد. در اینجا باید خاصیت اندازه گیری شده را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل کرد، آنگاه امکان تبدیل این خواص بصورت اطلاعات الکترونیکی برای کنترل و پردازش آنها، در میکروسکوپهای پروبی روبشی فراهم می شود.

٦-٢ -روبشگر :(scanner)

قسمت روبشگر دستگاه از قسمت های روبشگر پیزو، مجموعه انبرک (cantilever) و سوزن، سیستم آشکارساز لیزری حساس به موقعیت انبرک و سوزن و در مواردی یک تقویت کننده تشکیل شده است.

روبشگر توسط یک سه پایه از جنس آلیاژ فلزی مخصوص با حداقل انبساط و انقباض حرارتی بروی یک پایه یا میز نصب می شود. این پایه به لاستیک های جاذب انرژی (Rubber vibration dampers)، مجهز است. وقتی که پایه بر روی میز و در محلی غیرقابل ارتعاش قرار گیرد، می تواند اندازه گیری های تکرارپذیر در جهات X، Yو Zو با جزئیات بسیار دقیق را انجام دهد[٤, ٥]. روبشگر بطور فیزیکی، حسگر را نگه می دارد و امکان حرکت روبشی را در طول روبش سطح نمونه تأمین می کند.

در اغلب موارد، روبشگر می تواند حسگر را در هر سه جهت حرکت دهد. خود روبشگر با اجزاء پیزوالکتریکی ساخته شده است .

٦-٢-١- پیزوالکتریکها

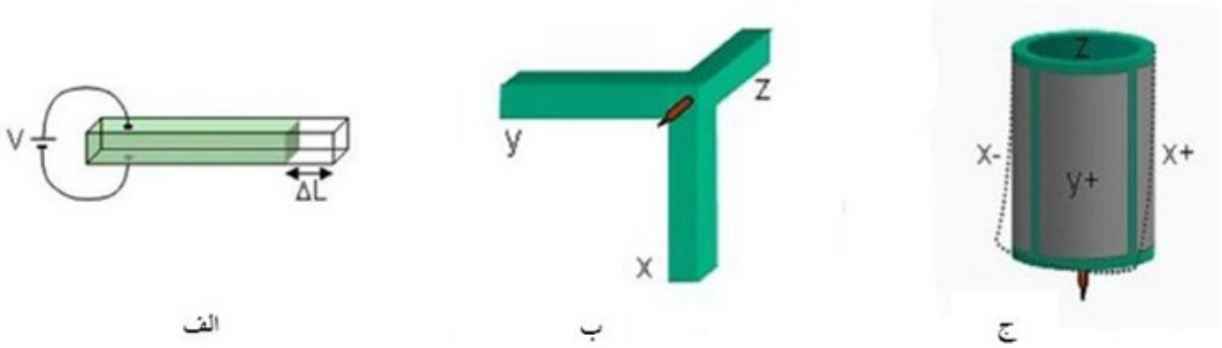
امکان روبش سطح نمونه با قدرت تفکیک بالا، از پارامترهای مهم در میکروسکوپ های پروبی روبشی محسوب می شود که توسط مواد پیزوالکتریک میسر می گردد. این مواد، نوعی سرامیک هستند که در صورت اعمال ولتاژ و متناسب با جهت و میزان آن، تغییر طولی از مرتبه یک آنگستروم می دهند. از این مواد برای جابجاییهای بسیار دقیق استفاده می شود. در میکروسکوپ های پروبی روبشی اولیه، سه میله پیزوالکتریکی عمود برهم، عامل روبشگر (scanner)را تشکیل می دهد، که اعمال ولتاژ به هر یک از این سه میله، باعث تغییر طول آن و در نتیجه انحراف سوزن در راستاهایX، Yو یا Z ، می شود.

در میکروسکوپ های پروبی روبشی نوین، روبش سطح توسط استوانه پیزوالکتریکی توخالی انجام می شود که بر سطح داخلی آن لایه نازکی از یک فلز رسانای الکتریسیته (مانند نیکل) پوشش داده شده و در سطح خارجی آن چهار نوار فلزی نشانده شده است. سوزن نیز به استوانه متصل گردیده است.

اعمال ولتاژ با جهت و مقدار یکسان به هر چهار الکترود خارجی (نسبت به الکترود داخلی) باعث انبساط و درنتیجه پایین آمدن استوانه و سوزن متصل به آن یا انقباض و بالا رفتن آنها می شود. همچنین اعمال ولتاژ با علامت های مخالف به الکترودهای متقابل (مثلا X و-X) سبب خم شدن استوانه می گردد که در واقع شامل حرکت در صفحه X و Yو در جهت Z است .

با کنترل نحوه اعمال ولتاژ به پیزوالکتریک توسط نرم افـزار

http://edu.nano.ir



شکل۲ -الف)براساس خاصیت موادپیزوالکتریک، ولتاژ اعمالی، قطعه پیزو را بلندتر یا کوتاهتر می کند. ب)ترکیب سه قطعه پیزو امکان حرکت پروب را در سه جهت فضایی فراهم می کند .ج)در میکروسکوپهای پروبی روبشی نوین، از استوانه هندسی توخالی استفاده می شود .

دستگاه، می توان سوزن را به دلخواه در هر سه جهت حرکت داد. سیستم الکترونیکی دستگاه، امکان کنترل این حرکت را با دقت ۰.۱ آنگستروم فراهم می آورد. شکل ۲، از نظر ظاهری، قطعات پیزوالکتریکی رایج در میکروسکوپهای پروبی روبشی را نشان می دهد.

زمانیکه یک ولتاژ مشخص به این اجزاء پیزوالکتریکی اعمال می شود، این اجزاء منبسط و منقبض می گردند. اکثر میکروسکوپهای پروبی روبشی، ولتاژ خروجی بالایی را برای حرکت روبشگر ایجاد می کنند، که معمولا روبشگر می تواند پروب را فراتر از محدوده چند هزار آنگستروم، با کسری از یک آنگستروم در قدرت تفکیک حرکت دهد .

٦-٣- سیستم کنترل بازخوردی:(The feedback control)

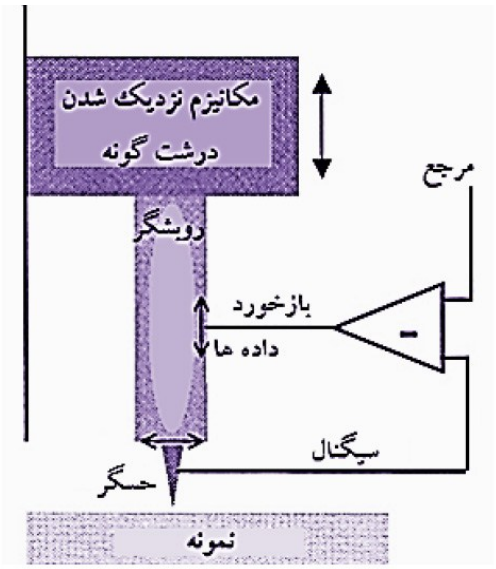
اگر سطح نمونه، ناهموار باشد، احتمال برخورد و شکستن پروب دستگاه بسیار زیاد است .در این حالت یک کنترل بازخوردی نیاز است تا فاصله مناسب بین سوزن و نمونه را در طول روبش همواره حفظ کند. برای اطمینان از نزدیکی مقادیر اندازه گیری شده دستگاه با مقدار پیش فرض، همواره مدار کنترل کننده با فرستادن سیگنالهای الکتریکی، روبشگر را کنترل می کند. برای این منظور، اغلب میکروسکوپ های پروبی روبشی، دارای یک مدار بازخورد استاندارد هستند.

٦-٤- سیستم دستیابی سریع (نزدیک شدن درشت گونه)

The coarse approach

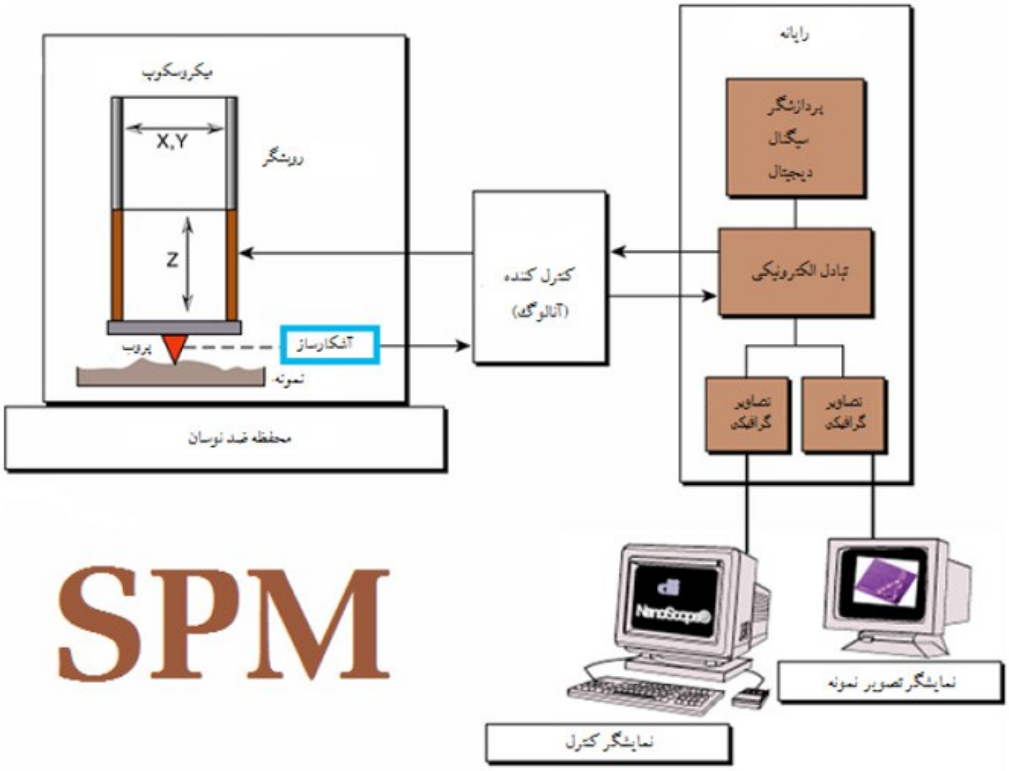
روبشگرهای پیزوالکتریک تنها حرکت های چند هزار آنگستروم را تأمین میکنند. تمام سیستمهای میکروسکوپی پروبی روبشی، برای تأمین حرکت ها و جابجایی های بزرگ، دارای یک سیستم نزدیک شدن و دستیابی سریع هستند تا پروب بتواند با اطمینان تا حد امکان به نمونه نزدیک شود .

طراحی های بسیار متفاوتی از سیستم نزدیک شدن درشت گونه وجود دارد. بیشترین نوع تجاری شده آن، ماشینهای مکانیکی با ترکیبی از فنرهای متغیر، پیچهایی با رزوه بسیار ریز و اهرم ها هستند. موتورهای پیزوالکتریکی نیز معمولا در میکروسکوپی پروبی روبشی نوین استفاده می شوند . شکل۳، مؤلفه های اصلی در SPM ها را نشان می دهد.



شکل۳ -شماتیک نشان دهنده مؤلفه های اصلی در SPM ها. در این مثال سیستم بازخوردی برای حرکت عمودی حسگر بمنظور حفظ یک سیگنال ثابت استفاده می شود. جابجایی عمودی حسگر، به عنوان داده های توپوگرافیکی در نظر گرفته می شوند.

http://edu.nano.ir



شکل٤– عملکرد میکروسکوپهای پروبی روبشی

٦–٥– دوربین CCD (Chargecoupled device)

پایه روبشگر به دوربین CCD، مجهز است که می تواند خود مستقیما به عنوان یک میکروسکوپ با بزرگنمایی تقریبی ۳۰۰ برابر استفاده شود. تصویر نوری دوربین CCD، بر روی صفحه نمایشگر رایانه، نشان داده شده و برای انتخاب محل مورد نظر روبش روی سطح نمونه به کار می رود .

٦–٦– سیستم پردازش و نرم افزار

در میکروسکوپ های پروبی روبشی، سیگنال های بدست آمده ناشی از حرکت سوزن، با عبور از سیستم تقویت کننده اولیه یا به طور مستقیم به قسمت کنترل کننده که حاوی مدارات الکترونیکی با ارتعاشات کم هستند وارد شده و پس از تقویت و پردازش اولیه جهت تشکیل تصویر به رایانه فرستاده می شود. نرم افزار نصب شده بر روی کامپیوتر سیگنالهای خروجی از قسمت کنترل کننده را پردازش نموده و به تصویر تبدیل می کند. در عین حال نرم افزار امکان پردازش و اندازه گیری سه بعدی را بروی تصویر حاصله فراهم می نماید. شکل٤، عملکرد میکروسکوپ های پروبی روبشی را بطور خلاصه نشان می دهد.

نتیجه گیری

حوزه کاربرد میکروسکوپ های پروبی روبشی، علاوه بر اینکه میکروسکوپ های نوری و الکترونی را شامل می شود، میتواند مورفولوژی و خواص موضعی سطوح مختلف را با تفکیک پذیری در حد نانومتر ترسیم نماید و همچنین امکان دستکاری سطوح تا مقیاس اتمی را فراهم آورد. انعطاف پذیری حالات کاری این میکروسکوپ ها، امکان پردازشهای مختلف را در شرایط محیطی متفاوت، نظیر محیطهای گازی، مایع و خلاء ایجاد می کند. اجزا میکروسکوپ های پروبی روبشی، شامل حسگر، روبشگر، سیستم کنترل بازخوردی، سیستم دستیابی سریع، دوربین و سیستم پردازش و نرم افزار می باشد.

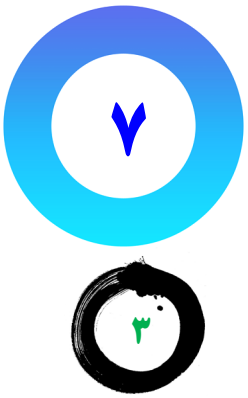
فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. J.E. Stern, B.D. Terris, H.J.Mamin, D. Rugar, Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope, Appl. Phys. Lett. 53, 2717–2719 (1988).
2. B. Bhushan, G.S. Blackman, Atomic force microscopy of magnetic rigid disks and sliders and its applications to tribology, ASME J. Tribol. 113, 452–458 (1991).
3. http://edu.nano.ir/index.php/articles/show/81.
٤. علیرضاذوالفقاری، محمدالماسی، پیروزمرعشی، مهردادنجبا، امیدسیفی، میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن، تهران، پیکنور، (۱۳۸۵).
5. E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, "Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip", USA, Springer, (2003).
6. H.-J. Guentherodt, R. Wiesendanger (Eds.), "Scanning Tunneling Microscopy", Vol. I, II, and III, Springer, (1993, 1995,1996).
7. K.S. Birdi, "Scanning probe microscopes : applications in science and technology",USA, (2003).
8. D. Bonnell, (Ed.),"Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", 2nd ed., Wiley-VCH, New York, (2001).

http://edu.nano.ir



قسمت سوم: میکروسکوپ تونلی روبشیSTM

در تقسیم بندی میکروسکوپ های پروبی روبشی، اولین میکروسکوپی که مورد بحث قرار خواهد گرفت، میکروسکوپ تونلی روبشی می باشد. در این مقاله ضمن بیان اصول دستگاهی، نحوه عملکرد آن، و مدهای کاری قابل استفاده توضیح داده می شوند. با توجه به پدیده کوانتومی تونل زنی، برخی روابط محاسباتی حوزه مذکور نیز مطرح می گردد .همچنین در این مقاله به معرفی کلیات مطرح در این دسته از میکروسکوپ ها پرداخته خواهد شد .

مقدمه

در میکروسکوپ تونلی روبشی، سطح نمونه بوسیله سوزنی نوک تیز، بنام تیپ یا پروب روبش می‌شود. نوک یک پروب سالم و ایده آل، بسیار تیز بوده، بطوریکه در نوک آن تنها یک اتم جای می گیرد؛ بنابراین از حساسیت بسیار بالایی برخوردار است و به دلیل ابعاد بسیار کوچک خود می‌تواند در حد نانومتر، کوچکترین پستی یا بلندی ها را در سطح نمونه آنالیز نماید و با استفاده از تجهیزات و نرم افزارهای موجود در دستگاه، داده های بدست آمده را بصورت تصویر بر نمایشگر نمایش دهد.

۲- تاریخچه

میکروسکوپ تونلی روبشی (STM= scanning tunneling microscope)، اولین عضو در خانواده میکروسکوپ های پروبی روبشی بشمار می آید. این میکروسکوپ در سال ۱۹۸۱ میلادی بوسیله دو تن از محققین سوئیسی بنام های گرد کارل بینیگ (GerdKarl Binnig) و هاینرک رورر (Heinrich Rohrer)، در آزمایشگاه تحقیقاتی شرکت IBM شهر زوریخ سوئیس اختراع شد. آنها توانستند با مهار نوسانات خارجی و فراهم آوردن امکان حرکت سوزن، در فاصله بسیار نزدیک از سطح نمونه، دو مشکل کلیدی در تصویرسازی مقیاس نانو با پروب را حذف نموده و نشان دهند که این وسیله، راهکار تقریبا ساده و مؤثری جهت مطالعه سطوح ارائه می دهد

تکنیک ارائه شده توسط آنها پس از به تصویر کشیدن ساختار اتمی تعدادی از مواد، از جمله سطح احیاء شده سیلیکون، مورد تأیید و تصدیق قرار گرفت، بطوریکه در سال ۱۹۸۶ میلادی، به جهت اختراع میکروسکوپ تونلی رویشی، هر دو محقق، موفق به کسب جایزه نوبل فیزیک گردیدند. میکروسکوپ تونلی رویشی در آن زمان، اولین ابزاری بود که قادر به ایجاد تصاویر سه بعدی از سطوح جامد با تفکیک پذیری و دقت اتمی بود .

۳- دامنه کاربرد میکروسکوپ تونلی رویشی

میکروسکوپ تونلی روبشی، تنها می تواند جهت مطالعه سطوحی که از لحاظ الکتریکی رسانایی قابل قبولی دارند، مورد استفاده واقع شود. .این میکروسکوپ ها در بازه وسیعی از بزرگنمایی ها از ۱۰۳ تا ۱۰۹ در جهات X,Y و Z، جهت تصویر برداری و ایجاد تصویر از مقیاس میکرو تا ابعاد اتمی با رزولوشن resolution قدرت تفکیک بالا و یا به عنوان ابزار طیف نگاری scanning tunneling spectroscopy (طیف نگاری روبشی جریان تونلی) استفاده شده اند . همچنین این ابزارها می توانند در هر محیطی، از قبیل محیطهای معمولی ، اتمسفر گازهای گوناگون ، مایعات خلاء ، دماهای پایین(پایین تر ۱۰۰ کلوین و نیز در دماهای بالا مورد استفاده واقع شوند.

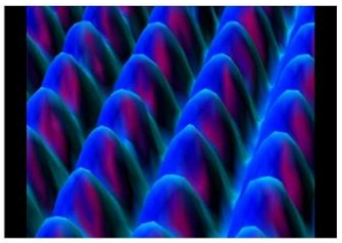
تصویر برداری در مایعات امکان مطالعه نمونه های زنده

مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

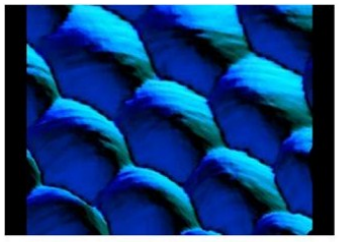
زیستی را فراهم می آورد و زمانیکه تصویر برداری نمونه های آبی در اتمسفر معمولی انجام می گیرد، نیروهای موئینگی موجود در فصل مشترک نمونه و سوزن را حذف می کند. زمانیکه نمونه های زیستی یا آلی یا پدیده های دمای پایین از قبیل ابررسانایی یا چگالی بار الکتریکی مطالعه می شوند، تصویربرداری دمای پائین (دماهای محدوده هلیوم مایع)، مفید خواهد بود .همچنین تصویر برداری در دمای پایین، بدلیل کاهش نوسانات دمایی، جهت به تصویر کشیدن نیروها، با حساسیت بالا، سودمند می باشد.

به علاوه جهت تصویربرداری سیالاتی از قبیل کریستالهای مایع و مولکولهای روانساز(lubricant molecules) روی سطوح گرافیتی، از این روش استفاده شده است.

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ میکروسکوپ تونلی روبشی سطوح دو نمونه نیکلی و پلاتینی را به خوبی نشان می دهد.



الف



ب

شکل۱– تصویر میکروسکوپ میکروسکوپ تونلی روبشی الف) سطح نیکل ب)سطح پلاتین

همچنین در ایجاد خصیصه های ویژه در مقیاس نانو از طریق گرم کردن موضعی یا القای واکنش های شیمیایی در زیر سوزن از طریق نانوماشینکاری(nanomachining) ، از میکروسکوپ STM بهره گرفته شده است. در جدول۱، برخی مواد بررسی شده توسط STM تحت شرایط مختلف به عنوان نمونه معرفی شده است

جدول۱– برخی مواد بررسی شده توسط STM تحت شرایط مختلف

هوا	خلاء	زیر سیالات
Fe	Cu	Pt
Ag	GaAs	Ni
Rh	HgCdTe	Au
PbS	Al	گرافیت
$PbO_2Co_3O_4$	سیلیکون	فولاد زنگ نزن

٤ – سیستم دستگاهی میکروسکوپ تونلی رویشی

*شامل موارد زیر می شوند ،STM بطور کلی لوازم دستگاهی در

* نگهدارنده نمونه

*سوزن و مجموعه مرتبط با آن

*کنترل کننده الکترونیکی

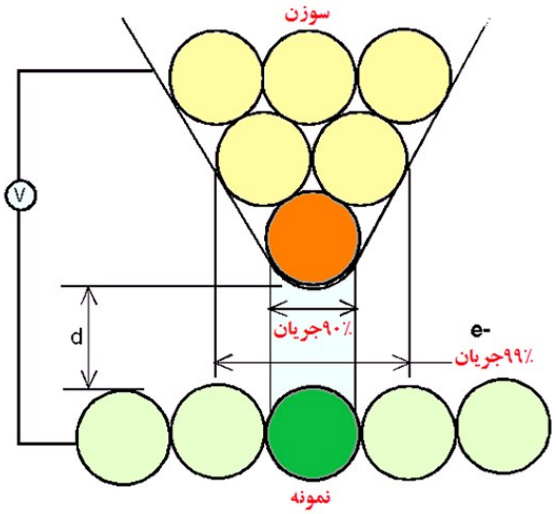
*رایانه جهت کنترل کننده الکترونیکی

* نرم افزار جهت پردازش تصویر

میکروسکوپ‌های تونلی روبشی از یک سوزن (پروب) تیز برای میلی ولت تا ۱۰)روبش استفاده می کنند. یک ولتاژ بایاس مناسب یک ولت)، بین سوزن (بعنوان قسمتی از مدار الکتریکی) و سطح نمونه (قسمت دیگر مدار الکتریکی) اعمال می شود. وقتی که سوزن نانومتر) از ۱ تا ۰.۳ آنگستروم (معمولا حدود ۱۰ به فاصله کمتر از سطح نمونه قرار داده شد، الکترونها بر اساس پدیده ای کوانتومی، به از نمونه به اتمهای سوزن یا بالعکس، tunnelingنام تونل زنی ۹۰٪ بسته به جهت ولتاژ بایاس) جریان می یابند، بطوریکه بیش از) جریان تونلی از انتهایی ترین اتم سوزن به نمونه(ویا بالعکس) جاری (۲می گردد (شکل

در این حالت جریان تونلی از۰.۲nA تا ۱۰nA تغییر کرده و سوزن روی سطح، عملیات روبش را انجام می دهد. شکل۲ شماتیک برهمکنش سوزن و نمونه و برقراری جریان تونلی در فاصله آنگستروومی سوزن از سطح نمونه را نشان می دهد.

http://edu.nano.ir



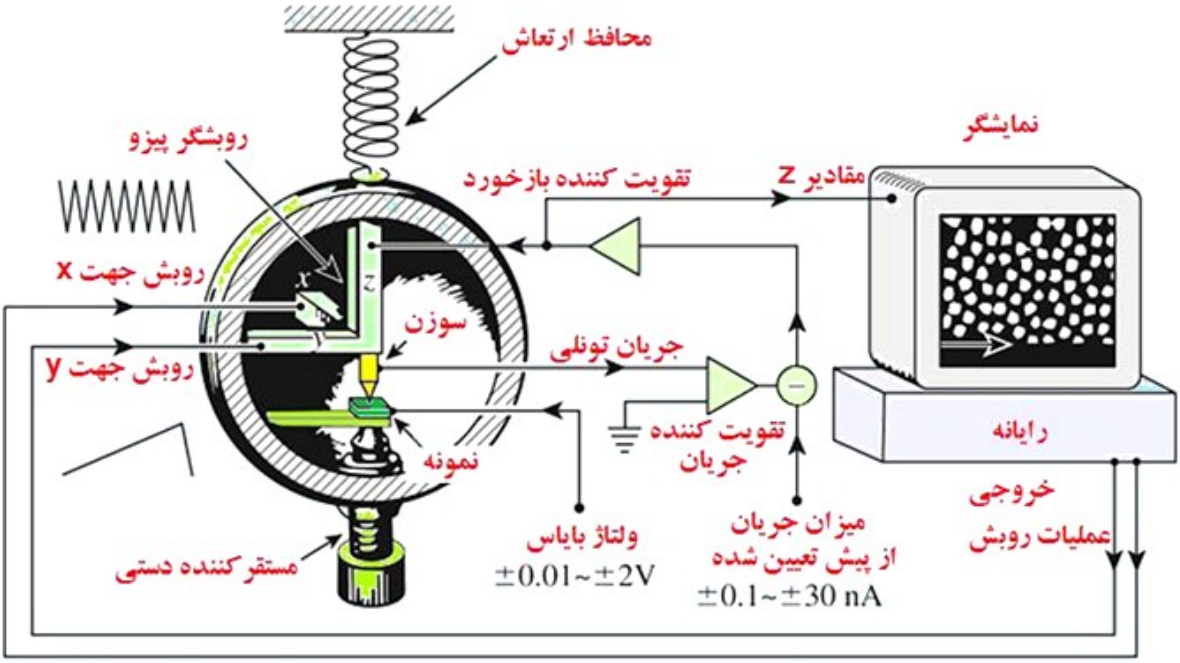
شکل۲ -شماتیک برهمکنش سوزن و نمونه و برقراری جریان تونلی در فاصله آنگسترومی سوزن از سطح نمونه. بیش از ۹۰٪ جریان الکترون از انتهایی ترین اتم سوزن جاری می گردد

از آنجا که جریان تونلی یک تابع حساس به پهنای شکاف d می باشد، با تغییر فاصله سوزن تا نمونه تغییر می کند و به عنوان سیگنالی برای تصویرسازی STM استفاده می شود

در یک دستگاه معمولی (شکل٤)، به منظور روبش سطح، سوزن فلزی به کمک فعال کننده های پیزوالکتریک قائم الزاویه و عمود برهم ، در سه جهت حرکت می کند. در این حالت، برهمکنش کوتاه برد که رزولوشن مطلوب را می

شکل۳– برقراری جریان تونلی در فاصله و ولتاژ مناسب

دهد، توسط این پروب موضعی دریافت می شود. نمونه از طریق شناوری مغناطیسی ابررسانا superconducting magnetic levitation یا یک سیستم فنر دو مرحله ای، جهت دستیابی به یک فاصله پایدار (پهنای شکاف) بین پروب وسطح، نصب می گردد. پروب نیز سطح مورد مطالعه را روبش کرده و مقادیر اندازه گیری شده، در سیستم ثبت می گردد. در این بین، یک سیستم بازخوردfeedback، ارتفاع پروب را تغییر داده تا جریان الکتریکی ثابت بماند. کنترل کننده الکترونیک، پروب را در فاصله مربوط به جریان تونلی از پیش تعیین شده، تنظیم می کند. این فاصله توسط یک



شکل٤ -طرح شماتیک اجزاء اصلی میکروسکوپ تونلی روبشی. یک روبشگر پیزوالکتریک xyx سوزن را روی سطح حرکت می دهد. میتوان از یک مدار بازخورد برای ثابت نگه داشتن جریان تونلی استفاده نمود

http://edu.nano.ir

کامپیوتر به عنوان تابعی از موقعیت جانبی lateral ثبت می شود .جابجایی پروب دراثر ولتاژ اعمالی به پیزوالکتریک، نهایتا سیگنالهای تهیه نقشه توپوگراف یک سطح را در نرم افزار دستگاه ایجاد می کند تا پس از پردازش رایانه ای، درنمایشگر بصورت تصویر حاصله از نمونه، ظاهر گردد.

باید توجه داشت، از آنجا که پایداری مکانیکی زیاد دستگاه، پیش شرط اندازه گیری موفقیت آمیز در مقیاس اتمی است، بنابراین ضروری است دستگاه STM دارای ساختاری صلب و از نظر ارتعاشات ایزوله باشد تا بتواند محل قرارگرفتن سوزن روی سطح نمونه را با دقت اتمی و بصورت تکرارپذیر تعیین نماید.

نتیجه گیری

میکروسکوپ تونلی روبشی، اولین اختراع از مجموعه میکروسکوپ های پروبی روبشی می باشد که برای ایجاد تصاویر سه بعدی از سطوح مواد با دقت اتمی و تفکیک پذیری بالا استفاده می شود. اساس این میکروسکوپ مبتنی بر پدیده کوانتومی به نام تونل زنی است. تجهیزات این میکروسکوپ شامل نگهدارنده نمونه، سوزن و مجموعه مرتبط با آن، کنترل کننده الکترونیکی، رایانه جهت کنترل کننده الکترونیکی و نرم افزار پردازش تصویر می باشد

.

فهرست

منابع

1. Bharat Bhushan, "Springer Handbook of Nanotechnology", USA, Springer, (2004).
۲. علیرضا ذوالفقاری، محمد الماسی، پیروز مرعشی، مهرداد نجبا، امید سیفی، میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن، تهران، پیکنور، (۱۳۸۵)
3. B.Bhushan, O. Marti, "Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes" , Nanotribology and Nanomechanics, Springer, (2011).
4. E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, "Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip", USA, Springer, (2003).
5. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett. 49, 57–61 (1982).
6. J. Foster, J. Frommer, Imaging of liquid crystal using a tunneling microscope, Nature 333, 542–547 (1988).
7. G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. 56, 930–933(1986).
8. G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Atomic resolution with atomic force microscope, Europhys. Lett. 3, 1281–1286 (1987).
9. K. Yamanaka, H. Ogisco, O. Kolosov, Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging, Appl. Phys. Lett. 64, 178–180 (1994).
10. P.K. Hansma, J. Tersoff, Scanning tunneling microscopy, J. Appl. Phys. 61, R1–R23 (1987).
11. D. Sarid, V. Elings, Review of scanning forcemicroscopy, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 431–437 (1991).
12. U. Durig, O. Zuger, A. Stalder, Interaction force detection in scanning probe microscopy: Methods and applications, J. Appl. Phys. 72, 1778–1797 (1992).
13. J. Frommer, Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy in organic chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. 31, 1298–1328 (1992).
14. H.J. Guntherodt, R. Wiesendanger (Eds.), Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces (Springer, Berlin, Heidelberg 1992).
15. R. Wiesendanger, H.J. Guntherodt (Eds.), Scanning Tunneling Microscopy II: Further Applications and Related Scanning Techniques (Springer, Berlin, Heidelberg 1992).
16. D.A. Bonnell (Ed.), Scanning Tunneling Microscopyand Spectroscopy – Theory, Techniques, and Applications (VCH, New York 1993).
17. O. Marti, M. Amrein (Eds.), STM and SFM in Biology (Academic, San Diego 1993).
18. J.A. Stroscio, W.J. Kaiser (Eds.), Scanning Tunneling Microscopy (Academic, Boston 1993) 102. H.J. Guntherodt, D. Anselmetti, E. Meyer (Eds.), Forces in Scanning Probe Methods (Kluwer, Dordrecht 1995).
19. Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100A ˚ scale, J. Appl. Phys. 61 4723–4729 (1987).
20. F.J. Giessibl, C. Gerber, G. Binnig, A low-temperature atomic force/scanning tunneling microscope for ultrahigh vacuum, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 984 –988 (1991).
21. V.N. Koinkar, B. Bhushan, Microtribological studies of unlubricated and lubricated surfaces using atomic force/friction force microscopy, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2378–2391 (1996).
22. H.J. Hug, A. Moser, T. Jung, O. Fritz, A. Wadas, I. Parashikor, H.J. Guntherodt, Low temperature magnetic force microscopy, Rev. Sci. Instrum. 64, 2920–2925 (1993).
23. C. Basire, D.A. Ivanov, Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline-amorphous polymer blend: Time-resolved hot-stage SPM study, Phys. Rev. Lett. 85, 5587–5590 (2000).
24. H. Liu, B. Bhushan, Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains, Ultramicroscopy 91, 185–202 (2002).
25. D. Smith, H. Horber, C. Gerber, G. Binnig, Smectic liquid crystal monolayers on graphite observed by scanning tunneling microscopy, Science 245, 43 –45 (1989).
26. D. Smith, J. Horber, G. Binnig, H. Nejoh, Structure, registry and imaging mechanism of alkylcyanobiphenyl molecules by tunnelling microscopy, Nature 344, 641–644 (1990).
27. Y. Andoh, S. Oguchi, R. Kaneko, T. Miyamoto, Evaluation of very thin lubricant films, J. Phys. D 25, A71–A75 (1992).
28. Paolo Samori, "Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006).
29. http://www.nobelprize.org/educational.
30. E. Delawski, B.A. Parkinson, "Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the atomic force microscope", J. Am. Chem. Soc. 114, 1661–1667 (1992).
31. B. Drake, C.B. Prater, A.L. Weisenhorn, S.A.C. Gould, T.R. Albrecht, C.F. Quate, D.S. Cannell, H.G. Hansma, P.K. Hansma, Imaging crystals, polymers and processes in water with the atomic force microscope, Science 243, 1586–1589 (1989).
32. B. Bhushan, G.S. Blackman, Atomic force microscopy of magnetic rigid disks and sliders and its applications to tribology, ASME J. Tribol. 113, 452–458 (1991).

http://edu.nano.ir

33. O. Marti, B. Drake, P.K. Hansma, Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: atomic resolution images, Appl. Phys. Lett. 51, 484–486 (1987).
34. K.S. Birdi, "Scanningprobe microscopes : applications in science and technology",USA, (2003).
35. J. Stroscio, W.J. Kaiser (Eds.),"Scanning Tunneling Microscopy", Academic Press, (1993).
36. G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunnelling microscopy, Surf. Sci. 126, 236–244 (1983).
37. A. V.Clemente, K. Gloystein, N. Frangis, "Principles of Atomic Force Microscopy(AFM)", Physics of Advanced Materials Winter School, (2008).
38. http://www.sho.espci.fr.
39. R.L. Nicolaides, W.E. Yong, W.F. Packard, H.A. Zhou, Scanning tunneling microscope tip structures, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 445–447 (1988).
40. J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandon, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian, R.J. Colton, On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy, J. Vac. Sci. Technol. A 8, 3570–3575 (1990).

۷

۴

قسمت چهارم: میکروسکوپ تونلی روبشی STM

در مقاله گذشته به معرفی میکروسکوپ تونلی روبشی، ساختمان دستگاهی و قابلیت های آن پرداخته شد .در این نوع میکروسکوپ محاسبات مربوط به ساختار الکترونی و پدیده-هایی نظیر جریان تونلی، پیچیدگی‌های خاص خود را دارد. در این مقاله با معرفی ساختمان پروب‌ها، به جریان تونلی و برخی مخاسبات مطرح در آن پرداخته خواهد شد.

مقدمه

اولین گروه از سیستم های میکروسکوپ پروبی روبشی، میکروسکوپ تونلی می باشد. مهمترین تکنولوژی در این سیستم ها، تکنولوژی سوزن هاست. در میکروسکوپ های تونلی روبشی با اعمال یک ولتاژ بایاس مناسب mV10- V1، بین سوزن و سطح نمونه که در فاصله کمتر از ۱۰ آنگستروم از هم قرار دارند، الکترونها بر اساس پدیده ای کوانتومی، به نام تونل زنیtunneling از نمونه به اتمهای سوزن یا بالعکس (بسته به جهت ولتاژ بایاس) جریان می یابند.

۱- ساختمان پروب های STM

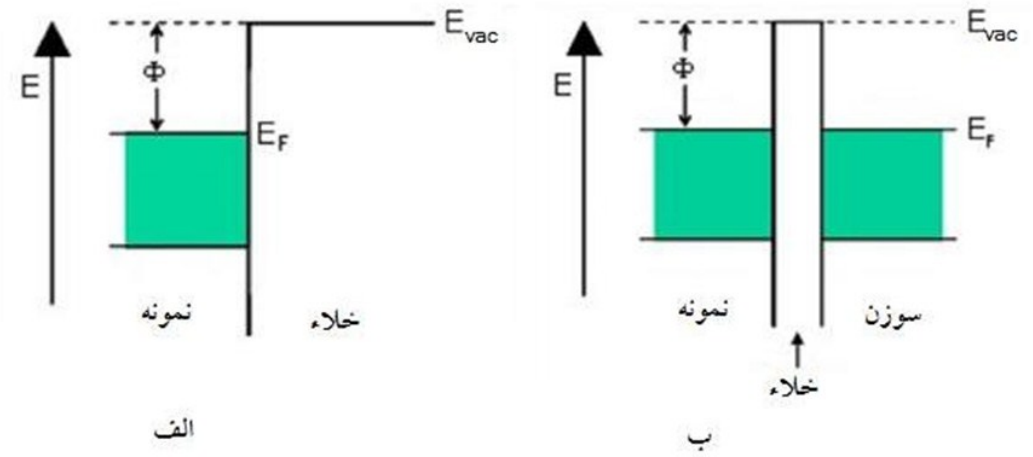
پروب های STM معمولا شامل یک کانتیلور همراه با یک سوزن فلزی تیز جهت به حداقل رساندن نوسانات موجی می باشد. بصورت ایده آل، سوزن باید تیز باشد، اما در عمل اکثر روش های تهیه سوزن، یک سوزن با مقطع عرضی خشن تولید می کنند که شامل ناهمواری های متعددی است که نزدیکترین آنها به سطح نمونه، مسئول تونل زنی خواهد بود. سوزنهای تیز کانتیلور، معمولا از جنس فلزی ساخته می شوند، که شامل فلزات تنگستن(W)، طلا (Au)و آلیاژهای پلاتین-ایریدیم (Pt-Ir)است و معمولا بوسیله روشهایی نظیر سایش(grinding) ، برش(cutting) ، روشهای نشر میدانی (field emission)یا روشهای تبخیری(evaporation) ، سایش یونی (ion milling) ، شکستن(fracture) ، پرداخت الکتروشیمیایی (Electrochemical polishing)و یا اچ کردن الکتروشیمیایی (Electrochemical etching)تیز می شود . در این بین بیشترین نوع سوزن های مورد استفاده شامل Pt-Ir 80/20و سیم تنگستنی است .

سوزنهای Pt-Ir، عموما بصورت ماشینی و مکانیکی شکل دهی شده و تهیه می شوند این در حالی است که سوزن های تنگستنی نیز از سیمهای تنگستنی اچ شده با فرآیندی الکتروشیمیایی حاصل می شوند.

به طور کلی، سوزن هایPt-Ir ، نسبت به سوزن های تنگستنی، رزولوشن اتمی بهتری را تأمین می کنند که دلیل آن واکنش پذیری کمتر پلاتین است. با این وجود سوزن های تنگستنی از نظر شکل، یکنواخت تر هستند و روی نمونه هایی با شیبهای تند، امکان عملکرد بهتری از خود نشان می دهند. با وجودی که سوزنهای آلیاژ W وIr-Pt ، بسیار تیز بوده و رزولوشن بالایی را ایجاد می کنند، ولی شکننده و ترد بوده و گاهی در برخورد با سطح می شکنند. در تحقیقات بعمل آمده، سوزنهای الماسی نیز مورد بررسی قرار گرفته اند. این سوزنها بوسیله کاشت یون بور، رسانا شده اند.

قطر سیم تنگستنی مورد استفاده برای کانتیلور معمولا ۲۵۰ µm

مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد



شکل۵ -نمودار سطوح انرژی الکترون در برقراری جریان تونلی بین دو فلز سوزن و سطح :الف) درسطوح انرژی الکترون تا انرژی مخصوصی بنام انرژی فرمی پر شده اند .ب)در فاصله مشخصی بین سطح و سوزن، الکترون ها در انرژی فرمی برای گذار نیازمند غلبه بر سد پتانسیلی هستند

، شعاع انحنایی آن ۲۰ تا ۱۰۰ نانومتر و زاویه نوک مخروطی آن بین ۱۰ تا ٦۰ درجه است. اگر نیاز باشد، سیم می تواند در دستگاه، به شکل حرف L خم شود .

پروبهای Pt-Irبا نسبت ظاهری بالا و هندسه کنترل شده تهیه شده به روش اچ الکتروشیمیایی، بصورت تجاری جهت به تصویر کشیدن حفرات و شیارهای کوچک و عمیق فراهم شده اند.

همچنین، پروب هایی که حاوی یک سوزن با شعاع کمتر از ۵۰ نانومتر هستند، جهت به تصویر کشیدن شیارهای عمیق۰.۲۵μm< و خواص و اشکال نانومقیاس استفاده می شود. جهت مطالعات حیطه الکتروشیمی، پروبهای Pt-Ir با یک فیلم نارسانا پوشانده می شوند.

۲- جریان تونلی

اصل تونل زنی الکترون ابتدا توسط ایوار گیور IvarGiaever برنده جایزه نوبل ۱۹۷۳، مطرح شد [۱]. او چنین تصور کرد که اگر یک اختلاف پتانسیل به دو فلزی که توسط یک فیلم نازک عایق از هم جدا شده اند، اعمال شود، بدلیل توانایی نفوذ الکترون در سد پتانسیل موجود، جریانی ایجاد خواهد شد. برای اینکه محاسبه جریان تونلی ایجاد شده، امکان پذیر باشد، دو فلز نمی بایست بیش از ۱۰ نانومتر از هم فاصله داشته باشند[۲]. برهمین اساس بنیگ و همکارش [۳]تونل زنی خلاء آمیخته با روبش افقی را مطرح کردند، چرا که خلاء، سد ایده آلی برای تونل زنی تأمین می کند.

بطور کلی جریان تونلی یک اثر مکانیک کوانتوم با دو اثر مهم برای STM است :

اول: این جریان بین دو الکترود، حتی از میان لایه نازکی از عایق یا شکاف نازکی از خلاء برقرار می شود .

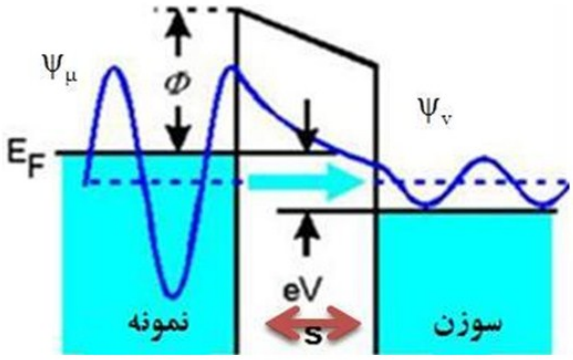
دوم: این جریان در مقیاس طول در حد شعاع یک اتم، افت می کند .

در STM، جریان تونلی از آخرین اتم نوک سوزن به تک اتم های روی سطح نمونه جریان یافته و به این ترتیب، رزولوشن اتمی را فراهم می کند[٤]. اگر ساختار الکترونی یک فلز را طبق شکل۵– الف، در نظر بگیرید، الکترون های فلز تمامی ترازهای انرژی قابل دسترس پایین انرژی E_F را اشغال کرده اند .

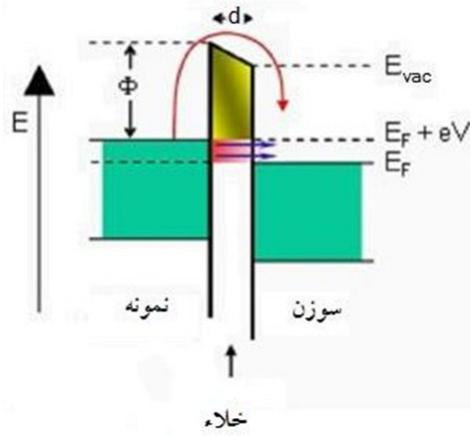
برای اینکه یک الکترون فلز را ترک کند، لازم است تا مقدار زیادی از انرژی φ بالاتر از انرژی فرمی Fermi (E_F) energy بدست آورد. این انرژی الکترون را به تراز خلاء می رساند. انرژی φ بعنوان تابع کار فلز معرفی می شود.

شکل۵ -ب، موقعیت یک سوزن و نمونه را در هنگامیکه در مجاورت یکدیگر قرار دارند، نشان می دهد. بین این سطوح ، تنها ناحیه باریکی از فضا وجود دارد، اما هیچ ارتباط و رسانشی بین آنها ایجاد نمی شود.

http://edu.nano.ir



شکل٦- عبور موج از میان یک سد انرژی با اعمال ولتاژ بایاس کافی



شکل۷ -نمودار سطوح انرژی الکترون در برقراری جریان تونلی بین دو فلز سوزن و سطح در فاصله و انرژی کافی، الکترونها امکان تونل زنی می یابند.

الکترون ها برای حرکت از نمونه به سوزن و یا برعکس، هنوز به انرژی افزونتری (بالاتر از انرژی فرمی) نیاز دارند. بر اساس مکانیک کوانتوم طبق فرآیند تونل زنی، الکترون ها می توانند از میان سد موجود عبور کنند. در STM ، سد توسط شکاف خلاء بین نمونه و سوزن ایجاد می شود[۵, ٦]. شکل٦ عبور موج از میان یک سد انرژی با اعمال ولتاژ بایاس را نشان می دهد.

در منطقه ممنوعه کلاسیک، تابع موج ψ بصورت نمایی مطابق با رابطه زیر افت میکند:

$$\psi(z) = \psi(0)\exp -\frac{\sqrt{2m(\phi - E)}z}{\hbar}$$ رابطه۱

در اینجا m جرم ذرات و ħ ۱.۰۵×۱۰^{-۳٤} میباشند.

مطابق شکل۷، زمانیکه یک ولتاژ الکتریکی V ، بین نمونه و سوزن اعمال می شود، پدیده تونل زنی منجر به ایجاد جریانی الکتریکی موسوم به جریان تونلی می گردد.

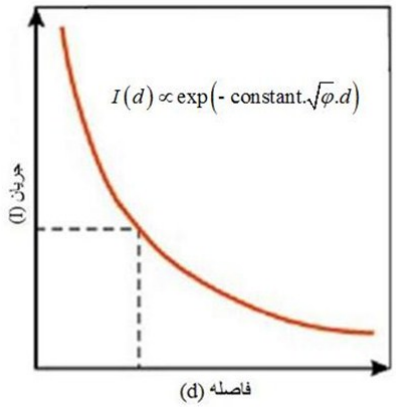
جریان مذکور به فاصله سوزن و نمونه(d)، ولتاژ (V)و ارتفاع سد (یا همان تابع کار) φ، بستگی دارد و به صورت رابطه تقریبی زیر بیان می شود:

$$I(d) = \text{constant}.\ eV\exp\left(-2\frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar}d\right)$$ رابطه۲

این رابطه به صورت تقریبی نشان می دهد که جریان تونلی از قانون اهم تبعیت می کند به گونه ای که جریان(I) ، با ولتاژ (V)، متناسب است و بصورت نمایی به فاصله(d)، بستگی دارد. سایر مقادیر در رابطه فوق، مربوط به تابع کار(φ) ، بارالکترون(e)، جرم الکترون (m) و ثابت پلانک (ħ) هستند. برای تابع کاری با میزان معمول ٤ الکترون ولت(eV)، جریان تونلی، به ازاء هر ۰.۱ نانومتر افزایش در مقدارd ، به میزان ۱۰ برابر کاهش می یابد .این بدین معنی است که در هنگام روبش، بر فراز اتمی با قطر ۰.۳ نانومتر، جریان تونلی ممکن است به میزان ۱۰۰۰ برابر تغییر کند. وجود چنین پارامترهایی باعث می شود که عملکرد STM از حساسیت بالایی برخوردار باشد.همچنین باید دوباره اشاره شود که جریان تونلی شدیدا به فاصله موجود بین آخرین اتم سوزن و نزدیک ترین اتم نمونه به آن بستگی دارد[۵]. شکل۸ تغییرات جریان تونلی بر حسب فاصله سوزن و نمونه را به خوبی نمایش می دهد.

http://edu.nano.ir

سپس با توجه به روابط ۱و ۲، جریان تونلی را میتوان با در نظر گرفتن چگالی ترازهای نمونه، در لبه فرمی، از رابطه تکمیلی تر ۳ بدست آورد:



شکل۸– تغییرات جریان تونلی بر حسب فاصله سوزن و نمونه

$$I_t \propto V\rho_s(E_F)\exp\left[-2\frac{\sqrt{2m(\phi-E)}\,z}{\hbar}\right] \propto V\rho_s(E_F)\exp -1.025\sqrt{\phi_z} \qquad \text{رابطه۳}$$

در این رابطه ارتفاع سد Φ در واحدeV و z در واحد آنگستروم اعمال می شود. در مقدار معمول ارتفاع سد Φ=5eV که مربوط به تابع کار طلا است، با افزایش فاصله به اندازه ۱Å، جریان تونلی نصف می شود.

مدل ترسوف – هامان(Terosoff-Hamann model) ، یک مدل درجه اول استاندارد برای STM محسوب می شود که بر مبنای انتقال همیلتونی توسط باردین (bardeen) از [۸]، جهت توضیح منحنی های جریان بر حسب ولتاژ سدهای اکسیدی بین سوپرهادی ها، معرفی شد. باردین نشان داد که جریان تونلی بین دو الکترود که توسط عایق از هم جدا شده اند با رابطه ٤ تعیین میشود

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\left[f(E_F - eV + \varepsilon) - f(E_F + \varepsilon)\right]\rho_s(E_F + \varepsilon)M^2 d\varepsilon \qquad \text{رابطه۴}$$

که در آن

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{k_B T}}} \qquad \text{رابطه۵}$$

انرژی فرمی است ρ_s .وρ_t به ترتیب، چگالی ترازهای نمونه و سوزن، eبار الکترون، ħ=h/2π که در آن h ثابت پلانک و متغیر انتگرال است. باردین نشان داد که المان ماتریس تونل زنی(M)با رابطه زیر تعیین می شود:

$$M = \frac{\hbar}{2m}\int_{surface}\left(\psi_s^*\frac{\partial\psi_t}{\partial z} - \psi_s\frac{\partial\psi_t^*}{\partial z}\right)dS \qquad \text{رابطه۶}$$

که در آنψ_sو ψ_t به ترتیب، توابع موج نمونه و سوزن هستند. بنابراین، مسئله برای نمونه و سوزن به طور جداگانه حل می شود و سپس المان ماتریس برحسب رابطه فوق تعیین می گردد.

همچنین برای ولتاژهای کم، رابطه٦، بصورت زیر اصلاح می شود.

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_0^{eV}\rho_s(E_F - eV + \varepsilon)\rho_t(E_F + \varepsilon)M^2 d\varepsilon \qquad \text{رابطه۷}$$

http://edu.nano.ir

۳- رزولوشن در میکروسکوپ تونلی روبشی

با استفاده از میکروسکوپ پروبی روبشی می توان سطوح را با رزولوشن مطلوب بصورت افقی، تا کمتر از یک نانومتر و بصورت عمودی تا کمتر از ۰.۱ نانومتر، تصویر کرد که این مقادیر برای تعیین موقعیت اتمهای منفرد کافی است.

اساسا جریان تونلی هنگامی که فاصله تنها ۰.۲ نانومتر افزایش می یابد، با ضریب ۲ کاهش می یابد. رزولوشن عمودی بسیار بالا در STM به این خاطر است که جریان تونلی با فاصله بین دو الکترود (سوزن فلزی و سطح روبش شده)، بصورت نمایی تغییر می کند. همچنین رزولوشن افقی بستگی به میزان تیز بودن نوک سوزن ها دارد .

٤- حالت های کاری میکروسکوپ تونلی روبشی

میکروسکوپ های تونلی روبشی می توانند برای تهیه تصویر در دو حالت جریان ثابت یا ارتفاع ثابت طراحی شوند. به علاوه حالاتی نظیر طیف نگاریspectroscopy یا دستکاریmanipulation نیز در دستگاه مطرح هستند

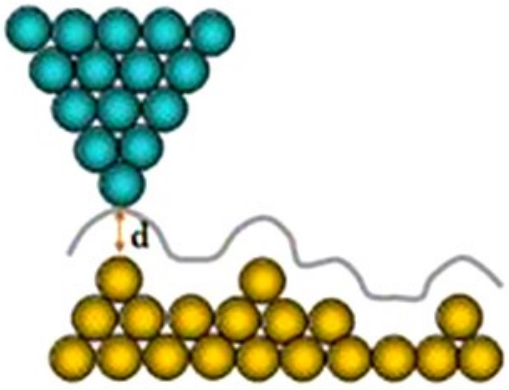
٤-۱- حالت جریان ثابت

شکل۹، حالت (مد) جریان ثابت را نشان می دهد. یک سیستم بازخورد ارتفاع سوزن را در راستای محور zتغییر می دهد تا جریان را ثابت نگه دارد .این کار با تنظیم ارتفاع روبشگر پیزوالکتریکpiezoelectric در هر نقطه اندازه گیری صورت می گیرد. برای مثال وقتی که سیستم افزایش جریان تونلی را حس می کند، ولتاژ اعمال شده به روبشگر پیزوالکتریک را به گونه ای تنظیم می کند که فاصله بین سوزن و نمونه را افزایش دهد.

در حالت جریان ثابت، حرکت روبشگر پیزو باعث تشکیل تصویر می شود. اگر سیستم، جریان تونلی را ثابت نگه دارد، فاصله بین سوزن تا نمونه تا حد چند آنگستروم ثابت نگه داشته می شود .

جابجایی سوزن بعلت ولتاژ اعمالی به پیزوالکتریک، پس از پردازش رایانه ای و نرم افزاری ، نهایتا نقشه توپوگرافیک سطح را ایجاد می کند و یک تصویر سه بعدی بدست می‌آید.

باید توجه داشت چنانچه اتم های متفاوتی در ساختار یک نمونه حاضر باشند، ممکن است در یک ولتاژ بایاس مشخص، هر کد



شکل۹- حالت کاری جریان ثابت

تی ایجاد کنند. با

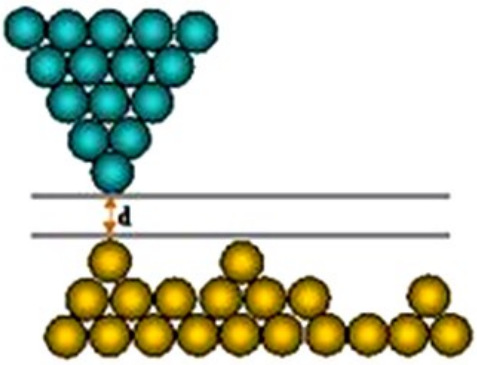
معیار

٤-۲-

در حا

حالت

سراسر



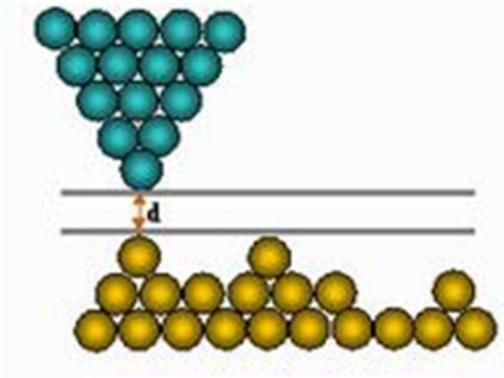
ی نمونه حرکت

در این

ن الکترونی موض

ی تواند

ده و تغییرات ج



شکل ۱۰- حالت کاری ارتفاع ثابت

http://edu.nano.ir

در حقیقت جریان تونلی اندازه گیری شده در هر نقطه از سطح نمونه، در تشکیل تصویر توپوگرافی مشارکت می کند. بایستی توجه داشت این حالت بعلت عملکرد در ارتفاع یکسان، برای سطوح ناهموار کاربردی نیست

۵- مزایا و معایب حالات استاتیکی و دینامیکی

همانطور که اشاره شد میکروسکوپ‌های تونلی روبشی در دو حالت جریان ثابت یا ارتفاع ثابت توپوگرافی سطح را آنالیز می کند که هر حالتی مزایا و معایبی خاص خود را دارد. حالت ارتفاع ثابت، دارای سرعت بیشتری است، زیرا سیستم مجبور نمی باشد روبشگر پیزو را به بالا و پایین حرکت دهد، ولی اطلاعاتی که تولید می کند فقط برای سطوح نسبتا صاف مفید است. این در حالی است که حالت جریان ثابت می تواند سطوح ناصاف را با دقت بیشتری اندازه گیری کند ولی به زمان بیشتری نیاز دارد.

همچنین حساسیت STM به ساختار الکترونی موضعی در تهیه نقشه توپوگرافی می تواند اشکال ایجاد کند. برای مثال، اگر قسمتی از نمونه اکسید شده باشد جریان تونلی با رسیدن سوزن به آن ناحیه ناگهان افت می کند .در حالت جریان ثابت، قسمت کنترل کننده به سوزن دستور می دهد که به نمونه نزدیکتر شود تا جریان تونلی ثابت بماند و در نتیجه ممکن است سوزن باعث ایجاد فرورفتگی در سطح نمونه شود. از سوی دیگر، وجود حساسیت STM به ساختار الکترونی می تواند مزیت بزرگی باشد. تکنیک های دیگری که برای بدست آوردن اطلاعات مربوط به خواص الکترونی نمونه بکار می روند، این اطلاعات را از ناحیه نسبتا بزرگی (به مقطع چند میکرون تا چند میلیمتر) از سطح نمونه جمع آوری و متوسط گیری می کنند.

نتیجه گیری

اساس کار در میکروسکوپ تونلی روبشی، پدیده کوانتومی به نام تونل زنی می باشد .در این میکروسکوپ ها جریان تونلی از آخرین اتم روی نوک سوزنی نوک تیز به اتم های روی سطح نمونه جریان می یابد و به این ترتیب رزولوشن اتمی را فراهم می گردد. در این میکروسکوپ ها، می توان سطوح را با رزولوشن کمتر از یک نانومتر بصورت افقی و تا کمتر از ۱ آنگستروم بصورت عمودی، تصویر نمود. برای تهیه تصویر در میکروسکوپ های تونلی روبشی، از دو حالت کاری جریان ثابت و ارتفاع ثابت استفاده می شود. مهمترین مزیت حالت ارتفاع ثابت، سرعت بالای روبش و در حالت جریان ثابت، اندازه گیری سطوح ناصاف را با دقت بیشتر می باشد.

فهرست

منابع

1. I. Giaever, Energy gap in superconductors measured by electron tunneling, Phys. Rev. Lett. 5, 147–148 (1960).
2. B. Bhushan, O. Marti, "Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes" , Nanotribology and Nanomechanics, Springer, (2011).
3. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. Lett. 49, 57–61 (1982).
٤.علیرضاذوالفقاری، محمدالماسی، پیروزمرعشی، مهردادنجبا، امیدسیفی، میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن، تهران، پیکنور، (۱۳۸۵).
5.http://www.physics.leidenuniv.nl.
6. E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, "Scanning Probe Microscopy The Lab on a Tip", USA, Springer, (2003).
7. http://www.stm.phas.ubc.ca/
8. J. Bardeen: 'Tunneling from a many-body point of view', Phys. Rev. Lett. 6, 57(1960).
9. Bharat Bhushan, "Springer Handbook of Nanotechnology", USA, Springer, (2004).
10. B. Bhushan, Principles and Applications of TribologyWiley, New York (1999).

http://edu.nano.ir

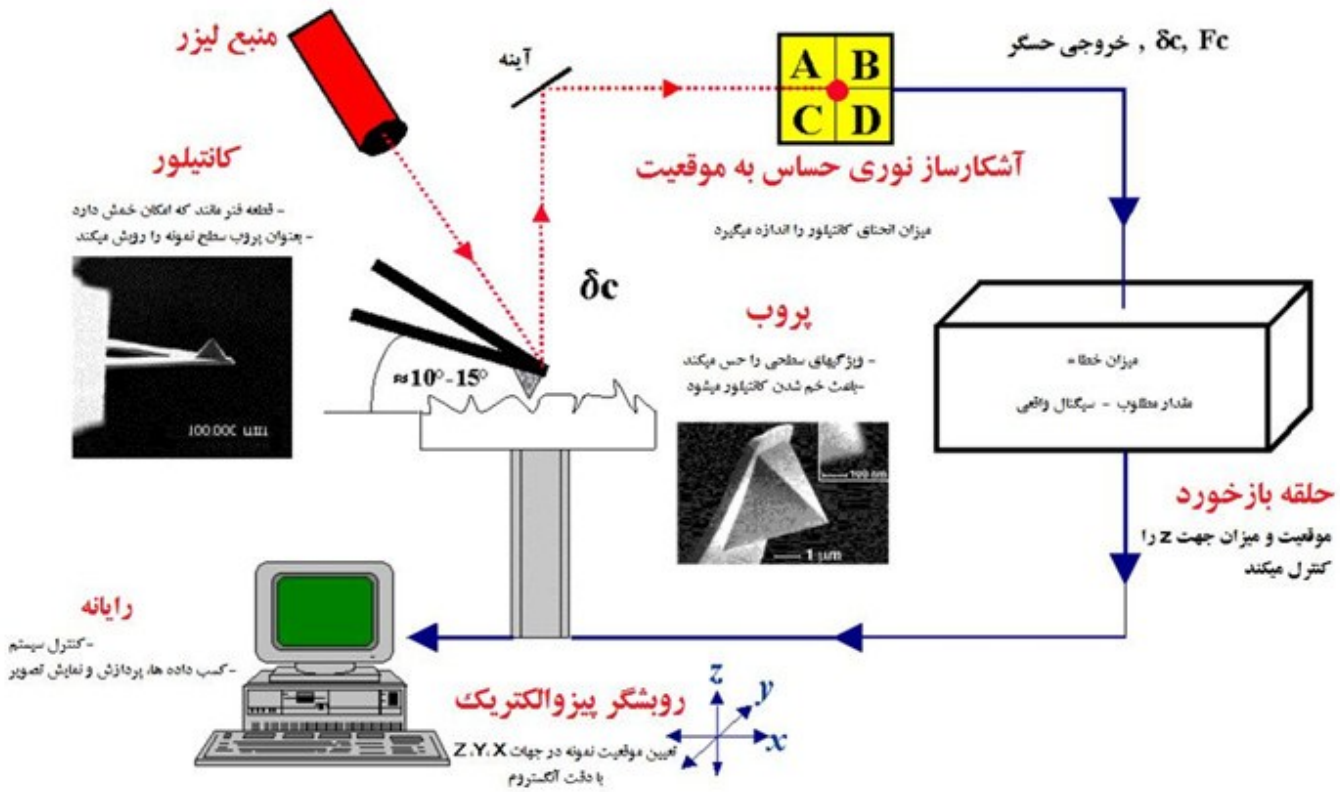
۷
۵

قسمت پنجم: میکروسکوپ نیروی اتمی AFM

میکروسکوپهای نیروی اتمی (AFM)، دسته گسترده ای از تجهیزات شناسایی در مقیاس نانو با عنوان میکروسکوپهای نیرویی را به خود اختصاص داده اند. امروزه دستگاههای تجاری متفاوتی با مبانی مشابه و حالات کاری مختلف عرضه شده اند که از نظر دقت و کیفیت تصاویر با یکدیگر تفاوت دارند. در این مقاله ضمن معرفی میکروسکوپ نیروی اتمی و نحوه عملکرد آن، مدهای کاری مختلف و مزایا و معایب هرکدام مورد بررسی قرار می گیرد.

۱- مقدمه

گرد کارل بینیگGerdKarl Binnig بر اساس طراحی های قبلی که با همکاری هاینرک روهرر Heinrich Rohrer، در آزمایشگاه تحقیقاتی زوریخ IBM، در جهت طراحی و ساخت میکروسکوپ تونلی روبشی، صورت داده بود، در سال ۱۹۸٦ میلادی با همکاری کلوین کوایتCalvinQuate و کریستف گربر Christoph Geber از دانشگاه استانفورد میکروسکوپ نیروی اتمیAFM را ارائه نمود. هدف او از این کار اندازه گیری نیروهای بسیار ناچیز (کمتر ازμN۱) بین نوک سوزن AFM و سطح نمونه مورد بررسی بود پس از آنکه در سال ۱۹۸۱ میلادی ، میکروسکوپ تونلی رویشی (STM= scanning tunneling microscope) به وسیله گرهارد بینیگ Gerd Binnig و هاینرک روهرر Heinrich Rohrer اختراع شد، تلاشهای بسیاری بر اساس آن، در جهت توسعه روش های مشخصه یابی در مقیاس نانو صورت پذیرفت. درسال ۱۹۸٦، گرهارد بینیگ، بر اساس تجربیاتی که از ساخت میکروسکوپ تونلی روبشی بدست



شکل ۱– اجزاء کلی میکروسکوپ نیروی اتمی و عملکرد آنها

مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

آورده بود، با همکاری کلوین کوات و کریستف گربر از دانشگاه استنفورد، میکروسکوپ نیروی اتمی AFM را اختراع نمودند.

تولیدات تجاری این محصولات، با میکروسکوپ STM در سال ۱۹۸۷ میلادی و میکروسکوپهای AFM، در ۱۹۸۹ میلادی کلید خورد. به دنبال اختراع STM و سپس AFM، تلاشهای بسیاری جهت مطالعه مورفولوژی و ساختار سطوح و فصل مشترک آن ها صورت گرفت و در بازه کوتاهی از زمان، بسیاری دیگر از ابزارهای شناسایی با مبانی مشابه درعملکرد، تحت عنوان کلی میکروسکوپ های پروبی روبشی، ساخته و به جهان علم ارائه گردیدند

۲- دامنه کاربرد میکروسکوپ نیروی اتمی

در حالی که میکروسکوپ تونلی روبشی، تنها می تواند جهت مطالعه سطوحی که از لحاظ الکتریکی درجاتی از رسانایی دارند، استفاده شود، میکروسکوپ های نیروی اتمی می توانند جهت مطالعه هر نوع سطح مهندسی استفاده شوند؛ بنابراین می‌توان از آن جهت مطالعه انواع مواد رسانا، نیمه رسانا و نارسانا استفاده نمود.

امروزه AFM ، یک کاوشگر سطحی محبوب برای اندازه گیری های توپوگرافیک و محاسبه نیروهای عمودی در مقیاس میکرو تا نانو شناخته شده است همچنین از این دستگاه مشخصه یابی، می توان برای مطالعه خراش و سائیدگی و نیز اندازه گیری خواص مکانیکی الاستیک و پلاستیک (از قبیل میزان سختی جسم در برابر جسم فرورونده indentation hardness و مدول الاستیسیته) استفاده نمود. AFM در بسیاری از مطالعات، جهت نوشتار، دستکاری و جابجایی اتمهای منفرد زنون، مولکولها سطوح سیلیکونی و پلیمری بکار گرفته شده‌اند. به علاوه این میکروسوپ‌ها جهت انواع نانولیتوگرافی و تولید نانوساختارها و نانوماشینکاری استفاده شده اند.

میکروسکوپ های نیروی اتمی که برای اندازه گیری نیروهای عمودی و جانبی، طراحی شده‌اند، میکروسکوپ های نیروی جانبی LFM، یا میکروسکوپهای نیروی اصطکاکی FFM نامیده می شوند. دسته ای از FFM ها از توانایی اندازه گیری نیروهای جانبی در دو جهت متعامد برخوردارند تعدادی از تحقیقات، طراحی های AFM و FFM را اصلاح کرده و بهبود داده است و این سیستمهای بهبود داده شده، جهت اندازه گیری چسبندگی و اصطکاک و نیروهای پیوندی در سطوح جامد و مایع در مقیاس نانو و میکرو بکار می رود .

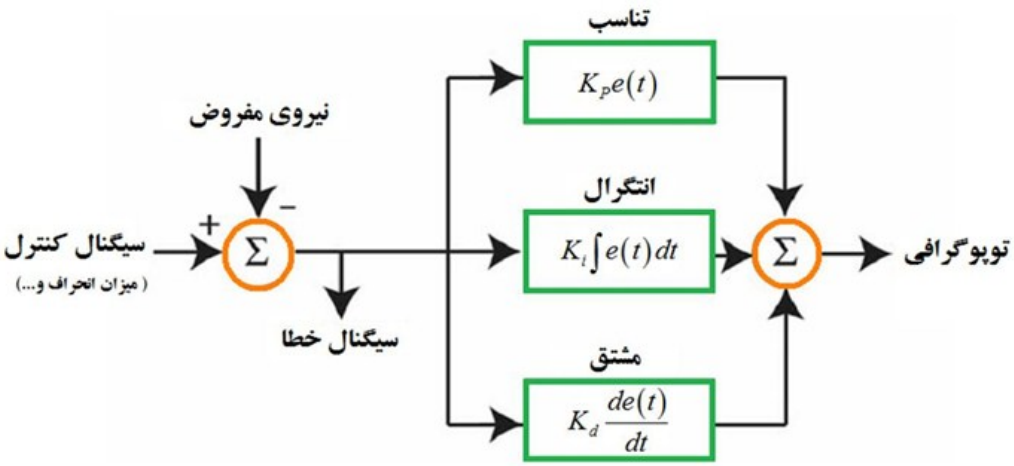
۳- سیستم دستگاهی میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی

میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی AFM سطح نمونه را توسط یک سوزن تیز، به طول ۲ میکرون و غالبا قطر نوک کمتر از ۱۰ نانومتر آنالیز می کند. سوزن در انتهای آزاد یک کانتیلور انبرک cantilever به طول حدود ۱۰۰ تا ۴۵۰ میکرون قرار دارد.

جدول۱ -خواص مربوط به مواد مورد استفاده رایج در ساخت کانتیلورها

نوع ماده	مدول یانگ E(GPa)	دانسیته $(\rho)(Kg/m^3)$	ریزسختی (GPa)
الماس	۹۰۰-۱۰۵۰	۳۵۱۵	۷۸/۴-۱۰۲
Si_3N_4	۳۱۰	۳۱۸۰	۱۹/۶
Si	۱۳۰-۱۸۸	۲۳۳۰	۹-۱۰
W	۳۵۰	۱۹۳۱۰	۳/۲
Ir	۵۳۰	-	~۳

http://edu.nano.ir



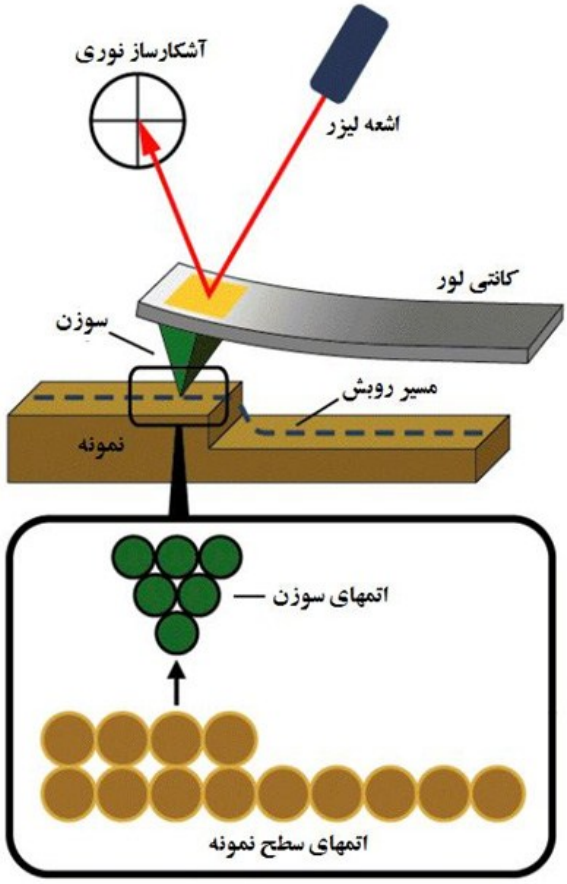
شکل ۲- بلاک دیاگرام حلقه بازخوردی میکروسکوپهای AFM متغیرهای K_p ،تناسب بدست آمده، K_i، انتگرال بدست آمده، K_d، مشتق بدست آمده و e ، میزان خطاست

نیروهای بین سوزن و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف کانتیلور شده و یک آشکارساز میزان انحراف کانتیلور را در حالیکه سوزن سطح نمونه را روبش می کند یا نمونه در زیر سوزن روبش می شود، در سیستم هایی که نمونه حرکت روبشی را انجام می دهد، اندازه می گیرد. میتوان از انحراف کانتیلور برای ورودی یک مدار بازخورد استفاده کرد که روبشگر پیزو را در مواجهه با توپوگرافی سطح نمونه به گونه ای در جهت z بالا و پایین می برد که میزان انحراف کانتیلور ثابت بماند. اندازه گیری انحرافات کانتیلور به کامپیوتر امکان تولید تصویر توپوگرافی سطح را می دهد.

۳-۱- آشکارسازی موقعیت کانتیلور

در اغلب AFM هایی که امروزه عرضه می شود، موقعیت کانتیلور را با استفاده از روشهای اپتیکی تعیین می گردد. متداولترین آنها در شکل۳ نشان داده شده است .

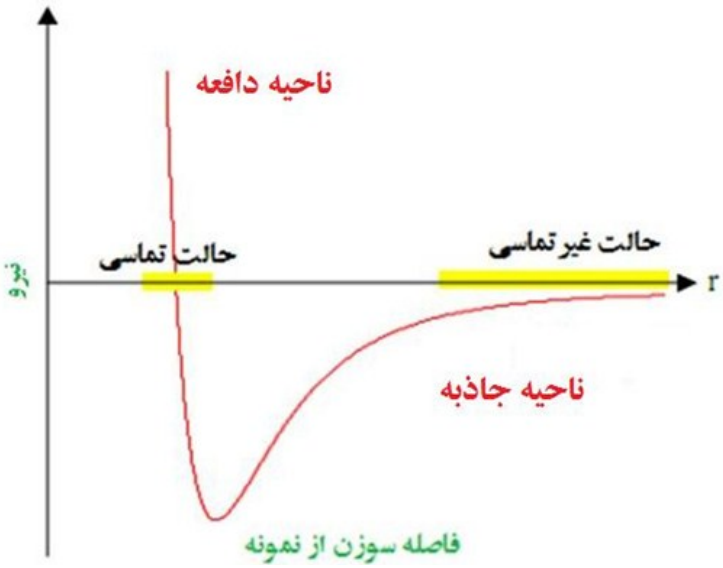
یک اشعه لیزری به پشت کانتیلور به سمت یک آشکارساز نوری حساس به موقعیت (PSPD)= Position-sensitive photo detrector منعکس می شود. با خم شدن کانتیلور محل اشعه لیزر روی آشکارساز تغییر کرده و PSPD میتواند جابجایی به کوچکی ۱۰ آنگستروم (۱ نانومتر) را اندازه گیری کند. نسبت فاصله بین کانتیلور و آشکارساز به طول کانتیلور به عنوان یک تقویت کننده مکانیکی عمل می کند.



شکل ۳- نحوه آشکارسازی موقعیت کانتیلور با روش متداول درمیکروسکوپ نیروی اتمی

در نتیجه سیستم می‌تواند حرکت عمودی کمتر از آنگستروم نوک کانتیلور را اندازه گیری کند. روشی دیگر جهت آشکار سازی انحراف آشکارساز بر مبنای تداخل اپتیکی می باشد . یک تکنیک بسیار ظریف دیگر جهت آشکارسازی، ساختن کانتیلور از یک ماده پیزومقاومتی (piezoresistive) است به

http://edu.nano.ir



شکل ٤– نمودار انرژی پتانسیل پروب و نمونه

گونه ای که انحراف را بصورت سیگنال الکتریکی آشکار کند. در مواد پیزوی مقاومتی، تنش ناشی از تغییر فرم مکانیکی باعث تغییر مقاومت الکتریکی ماده می شود. برای آشکارسازی پیزومقاومتی نیازی به اشعه لیزر و PSPD نیست. وقتی که AFM انحراف کانتیلور را آشکار کرد، می تواند اطلاعات توپوگرافی را دردو حالت ارتفاع ثابت یا نیروی ثابت تولید کند. در جدول۱، خواص مربوط به مواد مورد استفاده رایج در ساخت کانتیلورها ذکر شده اند.

٤– حالات کاری میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی

در هنگام کار با میکروسکوپ نیروی اتمی، نیروهای مختلفی در انحراف کانتیلور AFMمشارکت می کنند. از جمله این نیروها می توان به نیروهای بین اتمی یا نیروهای واندروالس اشاره نمود. وابستگی نیروی واندوالس به فاصله سوزن و نمونه در شکل٤، نشان داده شده است .

در شکل٤، دو حالت مربوط به دو ناحیه علامت گذاری شده است:

۱.(حالت استاتیکی)(DC-AFM)یا حالت دفعی

۲. (حالت دینامیکی)(AC-AFM) یا حالت جذبی

٥–۱– حالت استاتیکی

در حالت استاتیکی کانتیلور در فاصله کمتر از چند آنگستروم از سطح نمونه قرار داده می شود. نیروی بین اتمی بین کانتیلور و نمونه نیروی دافعه است. سوزن به انتهای کانتیلوری با ثابت فنر کم (کمتر از ثابت فنر مؤثری که اتمهای نمونه را بهم متصل می کند)، وصل شده است و تماس فیزیکی ملایمی با نمونه برقرار می کند. هنگامی که روبشگر سوزن را به آرامی روی سطح نمونه روبش می کند، نیروی استاتیکی باعث خم شدن کانتیلور می شود تا بتواند تغییرات توپوگرافی سطح را دنبال کند.

با نزدیک کردن اتم ها، از سمت راست منحنی شکل ٤، ابتدا آنها یکدیگر را بطور ضعیفی جذب می کنند. این جاذبه افزایش می یابد تا جائیکه آنقدر اتمها بهم نزدیک می شوند که ابرهای الکترونی آنها بصورت الکترواستاتیکی شروع به دفع یکدیگر می کنند. با کاهش فاصله بین اتمی، این دافعه الکترواستاتیکی بطور فزاینده ای نیروهای جاذبه را تصعیف می کند.

وقتی که فاصله بین اتمها به یک یا دو آنگستروم، حدود طول یک پیوند شیمیایی، می رسد، نیرو صفر می شود. در نتیجه نیروی دافعه واندروالس تقریبا با هر نیرویی که بخواهد اتمها را به هم نزدیکتر کند، مقابله می نماید. در چنین فاصله هایی کانتیلور از طریق سوزن به نمونه فشار می آورد و به جای اینکه اتمهای سوزن به اتمهای نمونه نزدیکتر شوند، کانتیلور خم می گردد .

http://edu.nano.ir

جدول۲- نقاط قوت و ضعف حالات کاری AFM

	تماسی	غیر تماسی
نقاط قوت	✓ سرعت روبش بالایی دارند. ✓ دستیابی به رزولوشن اتمی بسهولت امکان پذیر است. ✓ روبش آسانتر نمونه های زیر با حداکثر تغییرات در توپوگرافی عمودی	✓ نیروی کمی به سطح نمونه وارد شده و تخریبی در نمونه های نرم ایجاد نمی شود.
نقاط ضعف	× نیروهای جانبی امکان تحریف تصویر حاصله را دارند. × نیروهای موئینگی حاصل از وجود لایه ای سیال، باعث اعمال نیروهای عمودی بزرگی در برهمکنش نمونه و سوزن می شوند. × ترکیب سایر نیروها رزولوشن فضایی را کاسته و موجب تخریب در سطوح نرم نمونه ها می گردند.	× رزولوشن جانبی کمتری دارند. × جهت جلوگیری از تماس با لایه سیالات، سرعت روبش کمتری دارد. × معمولا در نمونه های بشدت آبگریز با حداقل لایه سیال موجود، کاربرد دارد.

در صورت وجود کانتیلور خیلی مقاوم نیروی زیادی به روی نمونه اعمال می گردد و احتمالا سطح نمونه تغییر فرم می یابد که در نانولیتوگرافی(nanolithography) مورد استفاده قرار می گیرد.

۵-۱-۱- حالت ارتفاع ثابت

در حالتی که ارتفاع روبشگر پیزو در حین روبش ثابت است، تغییرات انحراف کانتیلور می تواند مستقیما برای تولید اطلاعات توپوگرافی استفاده شود. از این حالت، اغلب برای ایجاد تصاویر در مقیاس اتمی از سطوحی که در حد اتمی مسطح هستند، استفاده می گردد. در اینجا انحرافات کانتیلور و بنابراین تغییرات در نیروی اعمالی، کوچک است. حالت ارتفاع ثابت برای ثبت تصاویر همزمان (Real time) سطوح در حال تغییر، که سرعت بالای روبش ضروری است، مورد نیاز است.

۵-۱-۲- حالت نیروی ثابت

می توان از انحراف کانتیلور برای ورودی یک مدار بازخورد استفاده کرد که روبشگر پیزو را در مواجهه با توپوگرافی سطح نمونه به گونه ای در جهت z بالا و پایین می برد که میزان انحراف کانتیلور ثابت بماند. در این مورد، تصویر از حرکت روبشگر پیزو تولید می شود. با ثابت نگهداشتن انحراف کانتیلور، کل نیروی اعمالی بر نمونه ثابت خواهد بود. در حالت نیروی ثابت، سرعت روبش با زمان واکنش مدار بازخورد محدود می شود، ولی کل نیروی اعمالی توسط سوزن بر نمونه به خوبی کنترل می گردد. برای

http://edu.nano.ir

بسیاری از کاربردها، حالت نیروی ثابت ترجیح داده می شود.

۵-۱-۳- .انواع نیروهای موجود در عملیات روبش

میکروسکوپ های نیروی اتمی در حین کار با نیروهایی نظیر نیروهای کوتاه برد، الکترواستاتیک، موئینگی و ... روبرو هستند. بعنوان مثال در زیر به دو نیرویی که علاوه بر نیروی دافعه واندروالس، در حین عملیات AFM استاتیکی حضور دارند، اشاره می شود:

۵-۱-۳-۱- نیروی اعمالی توسط کانتیلور

نیرویی که توسط خود کانتیلور اعمال می شود، مانند نیروی یک فنر فشرده است .اندازه و علامت (جاذبه یا دافعه) نیروی کانتیلور به انحراف کانتیلور و ثابت فنر آن بستگی دارد.

۵-۱-۳-۲- نیروی موئینگی (capillary)

نیروی موئینگی معمولا توسط لایه نازک آب(که ممکن است از رطوبت محیط ناشی گردد (اعمال می شود. نیروی موئینگی هنگامی بوجود می آید که لایه ای از آب دور سوزن ایجاد گردد. در این حالت نیروی جاذبه قوی حدود $۱۰^{-۸}$ نیوتن را پدیدار می شود که در این حالت سوزن را در تماس با سطح نگه می دارد. بزرگی نیروی موئینگی به فاصله سوزن تا نمونه بستگی دارد. تا زمانی که سوزن با نمونه تماس دارد، نیروی موئینگی ثابت می باشد. همچنین فرض میشود که لایه آب تقریبا همگن است.

در نتیجه نیروی متغیر در AFM استاتیکی باید توسط نیروی دافعه واندروالس جبران گردد. اندازه نیروی کل اعمال شده بر نمونه از $۱۰^{-۸}$ نیوتن (در شرایطی که تقریبا آب سوزن را به طرف نمونه می کشد و کانتیلور آن را از نمونه می راند) تا محدوده معمول تر در $۱۰^{-۶}$ تا $۱۰^{-۷}$ نیوتن تغییر می کند.

۵-۲- حالت دینامیکی

میکروسکوپ های نیروی اتمی دینامیکی، یکی از چند تکنیک کانتیلور ارتعاشیvibrating است که در آن کانتیلور AFM در نزدیکی سطح نمونه ارتعاش می کند. در حالت دینامیکی کانتیلور در فاصله چند ده تا چند صد آنگستروم از سطح نمونه قرار داده می شود و در این حالت نیروی بین اتمی بین کانتیلور و نمونه) عمدتا به دلیل برهمکنشهای واندروالس دوربرد Long-range، نیروی جاذبه است.

فاصله حدود چند ده تا چند صد آنگستروم در منحنی واندروالس، به عنوان منطقه دینامیکی یا جذبی مشخص شده است.

در حالت دینامیکی سیستم کانتیلور را در نزدیکی فرکانس رزونانس آن ۱۰۰ تا ٤۰۰ هرتز (و دامنه چند دهم آنگستروم می لرزاند. سپس تغییرات فرکانس رزونانس یا دامنه لرزش با نزدیک شدن سوزن به سطح نمونه اندازه گیری می شود. حساسیت این روش، دستیابی به قدرت تفکیک عمودی زیر آنگستروم تصویر را (مانند AFM های استاتیکی) فراهم می کند.

رابطه بین فرکانس کانتیلور و تغییرات توپوگرافی نمونه را می توان بدینگونه توضیح داد:

فرکانس رزونانس کانتیلور متناسب با جذر ثابت فنر آن تغییر می کند. علاوه بر این ثابت فنر کانتیلور با گرادیان اعمال نیرو بر کانتیلور تغییر می کند .بالاخره گرادیان نیرو که از منحنی نیرو در برابر فاصله مشتق می شود، با فاصله سوزن تا نمونه تغییر می کند. بنابراین تغییر فرکانس رزونانس کانتیلور می تواند به عنوان معیاری برای تغییر نیرو استفاده شود که به نوبه خود تغییرات فاصله تا نمونه (یا توپوگرافی نمونه) را منعکس می کند.

در حالتAFM دینامیکی، سیستم، فرکانس رزونانس یا دامنه ارتعاش کانتیلور را اندازه گیری می کند و آن را به کمک یک سیستم بازخورد که روبشگر پیزو را بالا و پایین می برد، ثابت نگه می دارد.

با ثابت نگهداشتن فرکانس رزونانس یا دامنه، سیستم متوسط فاصله سوزن تا نمونه را نیز ثابت نگه می دارد.

همانندAFM استاتیکی(در حالت نیروی ثابت)، حرکت روبشگر پیزو برای تولید اطلاعات استفاده می شود .

http://edu.nano.ir

٦- مزایا و معایب حالات استاتیکی و دینامیکی

مزایای میکروسکوپ های نیروی اتمی دینامیکی بدین صورت می باشد که توپوگرافی نمونه بدون تماس یا با تماس خیلی کم بین سوزن و نمونه اندازه گیری می شود. کل نیروی بین سوزن و نمونه در حالت دینامیکی بسیار کم است (معمولا حدود 10^{-12} نیوتن). این نیروی کم مزیتی، برای مطالعه نمونه های نرم یا الاستیک به شمار می رود. همچنین نمونه‌هایی مانند ویفرهای سیلیسی Silicon wafers از طریق تماس با سوزن آلوده نمی شوند. از طرف دیگر به دلیل اینکه نیروی بین سوزن و نمونه در حالت دینامیکی کم است، اندازه گیری آن مشکل تر از نیروی چندین بار بزرگتر حالت استاتیکی است.

علاوه بر این کانتیلورهای استفاده شده برای AFMهای دینامیکی باید نسبت به کانتیلور های AFMهای استاتیکی سفت تر باشند، زیرا کانتیلور نرم می تواند به طرف سمت سطح نمونه کشیده شده و در تماس با آن قرار گیرد. از طرفی، حالت دینامیکی برای اندازه گیری نمونه های نرم بر حالت استاتیکی ترجیح داده می شود.

مقدار کم نیرو و سفت بودن کانتیلورها، در حالت دینامیکی، هر دو عواملی هستند که سیگنال AFM دینامیکی را کوچک می کنند. از همین رو اندازه گیری تغییرات در سیگنال مشکل است و نیاز به یک روش آشکارسازی AC حساس می باشد.

در مورد حالت دینامیکی، مشکل از بین رفتن سوزن یا نمونه، که گاهی بعد از اسکنهای فراوان توسط حالت استاتیکی مشاهده می شود، وجود ندارد.

در مورد نمونه‌های صلب ممکن است تصاویرAFM استاتیکی و دینامیکی به یک گونه به نظر برسند. ولی اگر برای مثال چند لایه آب روی سطح یک نمونه صلب میعان کرده باشد، ممکن است تصاویر کاملا متفاوت باشند AFM . که در حالت استاتیکی کار می کند می تواند به این لایه نفوذ کند و سطح زیر آن را تصویر کند، در حالیکه در حالت AFM دینامیکی، سطح مایع را تصویر می کند.

نتیجه گیری

در میکروسکوپ نیرو اتمی نیروی بین سوزن روبشگر و سطح نمونه که باعث خم شدن کانتیلور می شود، توسط آشکارساز اندازه گیری می شود. از این میکروسوپ ها علاوه بر اینکه می توان جهت انواع نانولیتوگرافی و تولید نانوساختارها و نانوماشینکاری استفاده کرد، برای مطالعه خواص مکانیکی، سایش یا خراش و ...نیز بکار می روند.

این میکروسکوپ ها با دو حالت کاری استاتیکی(تماسی) و دینامیکی(غیر تماسی) کار می کنند. در حالت استاتیکی، کانتیلور در فاصله کم از سطح نمونه قرار دارد که هنگام روبش سوزن روی سطح نمونه، نیروی استاتیکی باعث خم شدن کانتیلور می شود. در این حالت نیروی بین کانتیلور و نمونه، نیروی دافعه است. حالت استاتیکی با دو مد کاری ارتفاع ثابت و نیرو ثابت کار می کند. در حالت دینامیکی، فرکانس رزونانس کانتیلور می تواند به عنوان معیار تغییر نیرو(یا تغییر فاصله سوزن تا نمونه) استفاده شود. در این حالت نیروی اتمی بین کانتیلور و نمونه، از نوع جاذبه است. در این حالت بعلت عدم تماس با نمونه های نرم، تخریبی ایجاد نمی شود اما نسبت به حالت تماسی، سرعت روبش کمتری دارد.

فهرست

منابع

1. G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, Phys. Rev. Lett. 56, 930–933(1986).
2. G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Atomic resolution with atomic force microscope, Europhys. Lett. 3, 1281–1286 (1987).
3. http://edu.nano.ir/index.php/articles/show/81
٤.علیرضاذوالفقاری، محمدالماسی، پیروزمرعشی، مهردادنجبا، امیدسیفی، میکروسکوپ پروبی روبشی آزمایشگاهی روی نوک سوزن، تهران، پیکنور، (١٣٨٥).
5.Bharat Bhushan, "Springer Handbook of Nanotechnology", USA, Springer, (2004).
6. J.A. Stroscio, W.J. Kaiser (Eds.), Scanning Tunneling Microscopy (Academic, Boston 1993) 102. H.J. Guntherodt, D. Anselmetti, E. Meyer (Eds.), Forces in Scanning Probe Methods (Kluwer, Dordrecht 1995).

http://edu.nano.ir

7. H.-J. Guentherodt, R. Wiesendanger (Eds.), "Scanning Tunneling Microscopy", Vol. I, II, and III, Springer, (1993, 1995, 1996).
8. B. Drake, C.B. Prater, A.L. Weisenhorn, S.A.C. Gould, T.R. Albrecht, C.F. Quate, D.S. Cannell, H.G. Hansma, P.K. Hansma, Imaging crystals, polymers and processesin water with the atomic force microscope, Science 243, 1586–1589 (1989).
9. B. Bhushan, Principles and Applications of TribologyWiley, New York (1999).
10. B. Bhushan, Modern Tribology Handbook – Vol. 1: Principles of Tribology (CRC, Boca Raton 2001).
11.B. Bhushan, Introduction to Tribology (Wiley, New York 2002).
12. G.Meyer, N.M. Amer, Novel optical approach to atomic force microscopy, Appl. Phys. Lett. 53, 1045–1047 (1988).
13. B. Bhushan, S. Sundararajan, Micro-/nanoscale friction and wear mechanisms of thin films using atomic force and friction force microscopy, Acta Mater. 46, 3793–3804 (1998).
14. N.A. Burnham, R.J. Colton, Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2906–2913 (1989).
15. P. Maivald, H.J. Butt, S.A.C. Gould, C.B. Prater, B. Drake, J.A. Gurley, V.B. Elings, P.K. Hansma, Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope, Nanotechnology 2, 103–106 (1991).
16. B. Bhushan, A.V. Kulkarni, W. Bonin, J.T. Wyrobek, Nano/picoindentation measurements using capacitive transducer in atomic force microscopy, Philos. Mag. A 74, 1117–1128, (1996).
17. B. Bhushan, V.N. Koinkar, Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy, Appl. Phys. Lett. 75, 5741–5746 (1994).
18. D. DeVecchio, B. Bhushan, Localized surface elasticity measurements using an atomic force microscope, Rev. Sci. Instrum. 68, 4498–4505 (1997).
19. B. Bhushan, Micro-/nanotribology and itsapplications to magnetic storage devices and MEMS, Tribol. Int. 28, 85–96 (1995).
20. D.M. Eigler, E.K. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope, Nature 344, 524–528 (1990).
21. A.L. Weisenhorn, J.E. MacDougall, J.A.C. Gould, S.D. Cox, W.S. Wise, J. Massie, P.Maivald, V.B. Elings, G.D. Stucky, P.K. Hansma, Imaging and manipulating of molecules on a zeolite surface with an atomic force microscope, Science 247, 1330–1333 (1990).
22. I.W. Lyo, P. Avouris, Field-induced nanometer-to-atomic-scale manipulation of silicon surfaces with the STM, Science 253, 173–176 (1991).
23. O.M. Leung, M.C. Goh, Orientation ordering of polymers by atomic force microscope tip-surface interactions, Science 225, 64–66 (1992).
24. A.Majumdar, P.I. Oden, J.P. Carrejo, L.A. Nagahara, J.J. Graham, J. Alexander, Nanometer scale lithography using the atomic force microscope, Appl. Phys. Lett. 61, 2293–2295 (1992).
25. L. Tsau, D. Wang, K.L. Wang, Nanometer scale patterning of silicon(100) surface by an atomic force microscope operating in air, Appl. Phys. Lett. 64, 2133–2135 (1994).
26. E. Delawski, B.A. Parkinson, "Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the atomic force microscope", J. Am. Chem. Soc. 114, 1661–1667 (1992).
27. B. Bhushan, O. Marti, "Scanning Probe Microscopy – Principle of Operation, Instrumentation, and Probes" , Nanotribology and Nanomechanics, Springer, (2011).
28. G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunnelling microscopy, Surf. Sci. 126, 236–244 (1983).
29. R.L. Nicolaides, W.E. Yong, W.F. Packard, H.A. Zhou, Scanning tunneling microscope tip structures, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 445–447 (1988).
30. J.P. Ibe, P.P. Bey, S.L. Brandon, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian, R.J. Colton, On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy, J. Vac. Sci. Technol. A 8, 3570–3575 (1990).
31. K.S. Birdi, "Scanning probe microscopes : applications in science and technology",USA, (2003).
32. J. Stroscio, W.J. Kaiser (Eds.),"Scanning Tunneling Microscopy", Academic Press, (1993).
33. D. Bonnell, (Ed.),"Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", 2nd ed., Wiley-VCH, New York, (2001).
34. R. Wiesendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications",Cambridge University Press, (1998).
35. V.N. Koinkar, B. Bhushan, Microtribological studies of unlubricated and lubricated surfaces using atomic force/friction force microscopy, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 2378–2391 (1996).
36. Paolo Samori, "Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2006).
37. M. Binggeli, R. Christoph, H.E. Hintermann, J. Colchero, O. Marti, Friction force measurements on potential controlled graphite in an electrolytic environment, Nanotechnology 4, 59–63 (1993).
38. K. Yamanaka, H. Ogisco, O. Kolosov, Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging, Appl. Phys. Lett. 64, 178–180 (1994).
39. C.D. Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy,M.S.Wrighton, C.M. Lieber, Functional group imaging by chemical force microscopy, Science 265, 2071–2074 (1994).
40. http://www.natsyco.com/
41. http://depts.washington.edu/nanolab/
42. A. V.Clemente, K. Gloystein, N. Frangis, "Principles ofAtomic Force Microscopy(AFM)", Physics of Advanced Materials Winter School, (2008).

http://edu.nano.ir

۷

۶

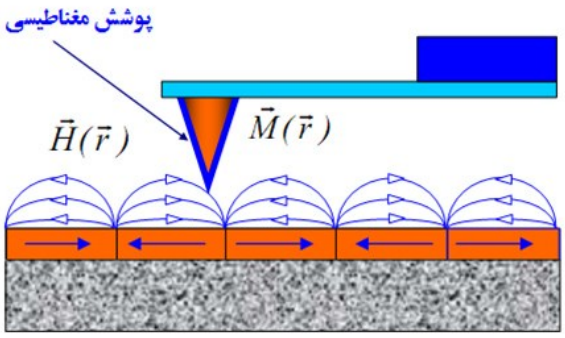
قسمت ششم: میکروسکوپ نیروی مغناطیسیMFM

میکروسکوپهای نیروی مغناطیسی، دسته دیگری از میکروسکوپ های پروبی روبشی را شامل می شوند که در بررسی های مربوط به خواص مغناطیسی کاربرد پیدا کرده اند. در مقالات مرتبط با این حوزه، ضمن معرفی این میکروسکوپ، به برخی برهمکنش ها، تکنیک ها و محاسبات مطرح پرداخته می شود. در مقاله نخست، ضمن بیان تاریخچه و سیستم کاری و نحوه عملکرد دستگاه، به برخی تکنیک ها و فرمول های مرتبط اشاره خواهد شد.

۱- مقدمه

میکروسکوپ نیروی مغناطیسی MFM= Magnetic force microscopy، جهت مطالعه خواص مغناطیسی موضعی بکار رفته و تغییرات نیروی مغناطیسی را در سطح نمونه بررسی می کند. همچنین میتوان از این میکروسکوپ جهت به تصویر کشیدن ساختار حوزه های مغناطیسی ایجاد شده بطور طبیعی یا مصنوعی در مواد مغناطیسی، استفاده نمود.

در میکروسکوپ های نیروی مغناطیسی از سوزنی استفاده می شود که با لایه ای نازک از ماده فرومغناطیس با مغناطیس پذیری مخصوص($\boldsymbol{M(r)}$) پوشیده شده است و میدان مغناطیسی موضعی ($\boldsymbol{H(r)}$) ، ایجاد شده توسط یک نمونه را مورد بررسی قرار می دهد (شکل۱) . به عبارت دیگر میکروسکوپی(ریزبینی) نیروی مغناطیسی، بعنوان یک تکنیک میکروسکوپی نیرویی روبشی درنظر گرفته می شود که به اندازه گیری نیروهای سوزن–نمونه ایجاد شده توسط یک میدان مغناطیسی، اختصاص یافته است.



شکل ۱- سوزن MFM در میدان مغناطیسی نمونه

در حقیقت اگر سوزنی با گشتاور مغناطیسی استفاده شود، میتوان از هر میکروسکوپ نیرویی روبشی به عنوان میکروسکوپ نیروی مغناطیسی استفاده نمود. در اینصورت، MFM نسبت به خطوط میدان مغناطیسی خارج شده (emanating) از نمونه، حساس می شود. در اینجا می توان از سوزنهای دیگری که به خطوط میدان مغناطیسی حساس هستند، نیز استفاده کرد. مثالهای آن عبارتند از: پروب های میکروساخت هال Microfabricated Hall probes، آشکارسازهای مقاومت مغناطیسی magnetoresistive و ابزارهای تداخل کوانتومی ابررسانا SQUIDS Superconductive quantum interference devices.

۲- تاریخچه

بر اساس دانش بدست آمده از میکروسکوپ نیروی اتمی، میکروسکوپ نیروی مغناطیسی[٤, ٥]، توسط ایو مارتین و اچ.کومار ویکراماسین در سال ۱۹۸۷ میلادی، معرفی شد[۱, ٤]. در سالهای بعد، آزمایشهای اندازه گیری نیروهای بین یک نمونه فرومغناطیس و سوزنی که حامل گشتاور مغناطیسی دائمی است، انجام شد .اغلب این کارهای اولیه به تصویرگیری از ساختار بیت های (bit) اطلاعاتی نوشته شده در مواد ضبط مغناطیسی و بررسی مکانیزم کنتراست اختصاص داشت . از آن زمان، نیروهای ایجاد شده توسط میدان مغناطیسی، برروی نمونه های مختلفی، بررسی شده است. آزمایش های موفقیت آمیزی تحت شرایط محیطی

مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

مانند هوا، خلاء UHV، دماهای پایین، و محیطهای ذخیره مغناطیسی صورت گرفته است. در نتیجه میکروسکوپی نیروی مغناطیس در بیست سال اخیر بصورت متداول ترین تکنیک تصویرگیری مغناطیسی درآمده است.

۳- سیستم کاری MFM

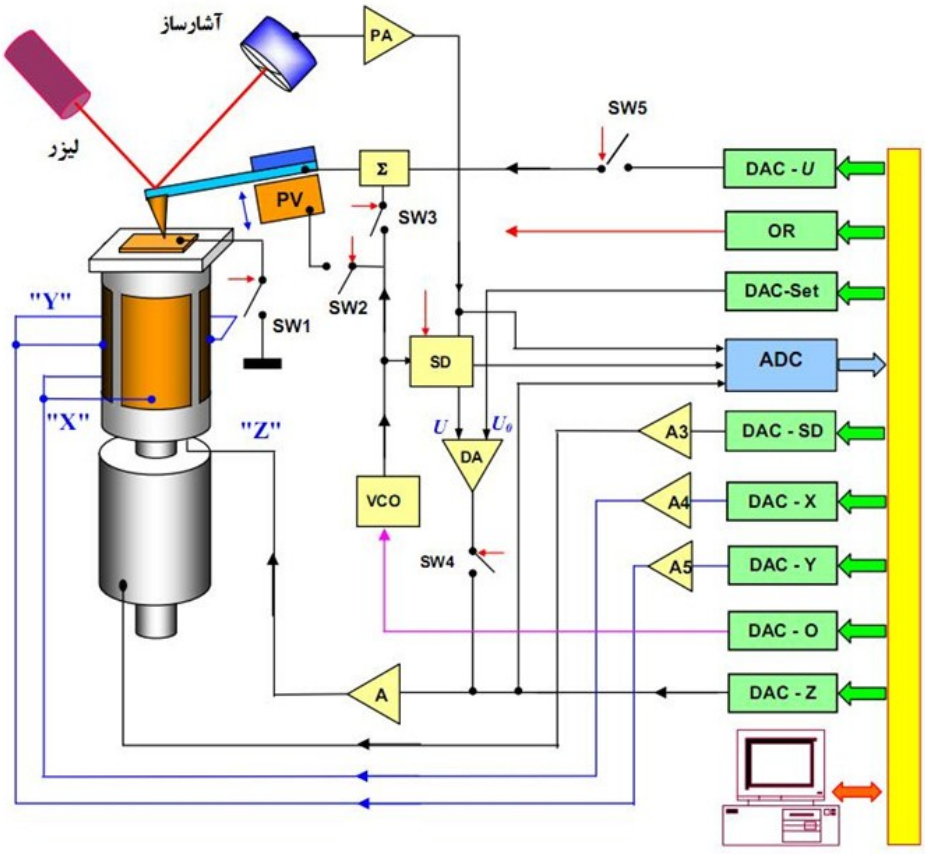
تصویری که با یک سوزن مغناطیسی گرفته می شود، شامل اطلاعاتی درباره هر دو نوع خواص توپوگرافی و مغناطیسی سطح است. اثر غالب، به فاصله سوزن و نمونه بستگی دارد. نیروی مغناطیسی بین اتمی، نسبت به نیروی واندروالس تا فواصل بیشتری بین سوزن و سطح برقرار است. اگر سوزن به سطح نمونه نزدیک باشد، در ناحیه ای که AFMدینامیکی استاندارد کار می کند، تصویر عمدتا توپوگرافی خواهد بود . با افزایش فاصله بین سوزن و نمونه، تأثیرات مغناطیسی غالب تر می شوند. جمع آوری مجموعه ای از تصاویر در فواصل مختلف سوزن تا نمونه یک راه جدا کردن اثرات مغناطیسی از توپوگرافی است.

شماتیک ساده شده سیستم کنترل در میکروسکوپ نیروی مغناطیسی که مشابه سیستم های کنترل موجود در میکروسکوپهای AFM و EFM است، در شکل۲ نشان داده شده است.

٤- اندازه گیری نیروهای مغناطیسی

به منظور تصویر برداری برهمکنشهای مغناطیسی سوزن- نمونه به عنوان تابعی از موقعیت X و Y، سوزن در فاصله ای به اندازه کافی بزرگ، که از نیروهای غیرمغناطیسی قوی سوزن– نمونه اجتناب شود، روبش را شروع می کند. سپس می توان توسط حالات مختلف کاری میکروسکوپی نیروی روبشی، برهمکنش مغناطیسی سوزن –نمونه را اندازه گیری نمود.

اگرچه می توان هر میکروسکوپ نیروی روبشی را بعنوان میکروسکوپ نیروی مغناطیسی استفاده کرد، اندازه گیری نیروهای مغناطیسی، مسئله ای دشوار است. در حالی که در یک آزمایش معمول میکروسکوپی نیرویی روبشی، نیروی سوزن – نمونه معمولا در محدوده نانونیوتن است که برای اندازه گیری توپوگرافی نمونه در حالات تماسی و



شکل۲– شماتیک ساده شده سیستم کنترل در میکروسکوپهایAFM,EFM,MFM

http://edu.nano.ir

غیرتماسی استفاده می شود، نیروهای مغناطیسی، معمولا دو یا سه برابر کوچک تر هستند .در نتیجه وقتی که سوزن در تماس با نمونه است یا حتی در محدوده نیروهای نیروهای سوزن – نمونه قرار دارد، آشکارسازی این نیروهای کوچک مغناطیسی بسیار مشکل است.

با فرض اینکه کانتیلور و نیرو در جهت Z تنظیم شده اند، انحراف کانتیلور در اثر نیروی برهمکنش مغناطیسی سوزن – نمونه، با روابط زیر تعیین می شود:

$$\delta_{Z_{mag}} = \frac{F_{mag}}{k_{eff}} \quad (۱) \qquad k_{eff} = k_L + \frac{\partial F_{nonmag} + \partial F_{mag}}{\partial Z} \quad (۲)$$

که ، K_L ثابت نیروی کانتیلور و $\frac{\partial F_{nonmag}}{\partial Z}$ جزء Z برآیند تمام نیروهای برهمکنش غیرمغناطیسی سوزن – نمونه است.

اگر سوزن در تماس با نمونه باشد، این برآیند نیرو در حد چندین N/m خواهد بود .در اینصورت انحراف کانتیلور منعکس کننده توپوگرافی نمونه است و نه میدان مغناطیسی. جهت تهیه نقشه میدان مغناطیسی خارج شده از نمونه، باید میکروسکوپ در حالت غیرتماسی کار کند. همچنین فاصله بین سوزن و نمونه باید به اندازه کافی زیاد باشد تا از برهمکنش های غیر مغناطیسی سوزن و نمونه، ناشی از نیروهای وابسته به توپوگرافی، اجتناب شود. در اینصورت برهمکنشهای سوزن–نمونه، باعث تولید سیگنال می گردد.

۵- برهمکنش سوزن MFM و میدان مغناطیسی موضعی

تشریح جزئیات برهمکنش سوزنMFM، با میدان مغناطیسی موضعی(***H(r)***)، ایجاد شده توسط یک نمونه، مسئله پیچیده ای است. با فرض اینکه سوزن MFM به عنوان یک دوقطبی مغناطیسی منفرد با ممان مغناطیسی ***m*** عمل می کند، می توان مدل ساده ای از آن را در نظر گرفت.

بر اساس این مدل، انرژی مغناطیسی سیستم حاضر حاصلضرب عددی ***m*** و ***H*** است.

$$w = -(\vec{m}\cdot\vec{H}) \qquad \text{رابطه ۳}$$

دوقطبی مغناطیسی در میدان ***H***، بوسیله نیروی زیر تأثیر می پذیرد:

$$\vec{f} = -grad(w) = \vec{\nabla}(\vec{m}\cdot\vec{H}) \qquad \text{رابطه ۴}$$

و ممان نیروی ***N***، حاصلضرب برداری ***m*** و ***H*** است:

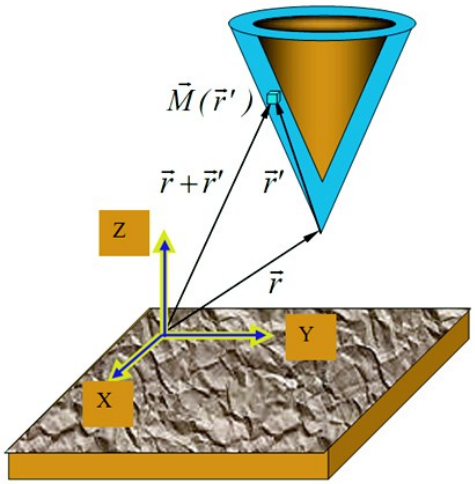
$$\vec{N} = [\vec{m}\cdot\vec{H}] \qquad \text{رابطه ۵}$$

در یک میدان مغناطیسی یکنواخت، نیروی ***f*** صفر است. این در حالی است که در یک میدان مغناطیسی غیریکنواخت، دوقطبی ها به سوی مناطقی با شدت میدان مغناطیسی ***H***، بیشتر جذب می شود.

بطور کلی ممان مغناطیسی سوزن MFM می تواند بصورت برهمنهی دوقطبی های مغناطیسی به فرم زیر بیان شود:

$$\vec{M}(\vec{r})dV \qquad \text{رابطه ۶}$$

که در آن، ***M***، مغناطیس پذیری مخصوص پوشش سوزن و dv، حجم اولیه لایه پوشش است.



شکل۳- برهمکنش سوزن MFM با میدان مغناطیسی یک نمونه

انرژی کل بعلت برهمکنش مغناطیسی سوزن–نمونه، از انتگرالگیری روی لایه مغناطیسی سوزن بدست می آید:

$$W_{layer} = -\int_{V_{layer}} \vec{M}(\vec{r}')\cdot\vec{H}(\vec{r}+\vec{r}')dV' \quad (۷)$$

نیروی برهمکنش سوزن با میدان نمونه، بصورت زیر است:

$$\vec{F} = -grad(W_{layer}) = \int_{V_{layer}} \vec{\nabla}(\vec{m}\cdot\vec{H})dV' \quad (۸)$$

http://edu.nano.ir

برهمین اساس مؤلفهZ ، نیز بصورت زیر خواهدبود: (۹)

$$F_z = -\frac{\partial W_{layer}}{\partial z} = \int_{V_{layer}} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV'$$

٦- برهمکنش سوزن MFM و نمونه؛ و حالات کاریMFM

درMFM ، برهمکنش سوزن – نمونه ممکن است با استفاده از یکی از دو تکنیک زیر مورد مطالعه قرار گیرد:

الف) تکنیک های استاتیکی

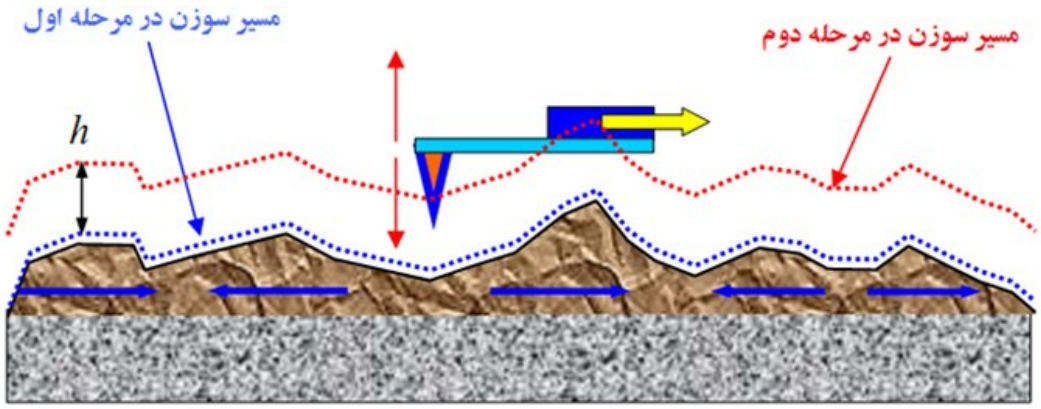
ب) تکنیک های دینامیکی(نوسانی)

۱-۱- تکنیک MFMاستاتیکی

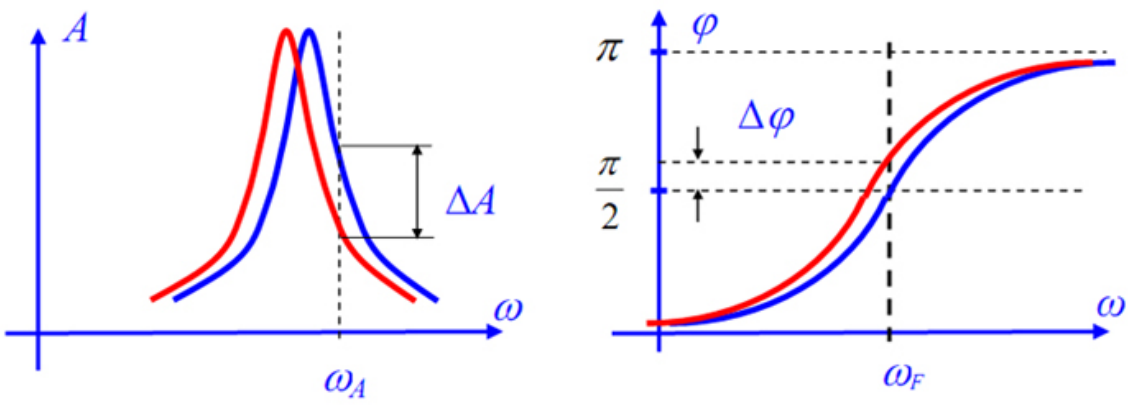
در حالات استاتیکی، نیروی عمل کننده روی سوزن از انحراف استاتیک کانتیلور اندازه گیری می شود. بر این اساس در این تکنیک استاتیکی، در طی عملیات روبش، سوزن بالای نمونه در ارتفاع ثابت حرکت می کند. مقدار خمش کانتیلور بوسیله سیستم نوری تشخیص داده شده و بعنوان تصویرMFM ، ، ضبط می شود و نحوه توزیع نیروهای برهمکنش نمونه – سوزن مغناطیسی را به تصویر می کشد .بدین ترتیب در این حالت، نیروی عمل کننده روی سوزن، از انحراف استاتیک کانتیلور اندازه گیری می گردد (رابطه ۱). برای انجام عملیات روبش در ارتفاع ثابت، یک تکنیک دو مرحله ای برای نمونه ای با زبری قابل توجه، می باشد. در هر خط روبش، مراحل زیر انجام می شود:

در مرحله اول، تصویر توپوگرافیکAFM ، در حالت تماسی یا شبه تماسی(semi-contact) ، بدست می آید. سپس سوزن از سطح تا ارتفاعh ، بالا رفته و عملیات روبش تکرار می شوند. (شکل٤) در این حالت مقدار فاصلهh ، بایستی به اندازه کافی زیاد باشد، تا نیروی واندروالس را کمتر از نیروی برهمکنش مغناطیسی بسازد.

در طی مرحله دوم، پروب بالای سطح، با تکرار خط سیر توپوگرافی نمونه، حرکت می کند. به دلیل اینکه فاصله موضعی بین سوزن در هر نقطه ثابت است، تغییرات خمش



شکل٤- تکنیک دومرحله ای بکارگیریMFM



شکل٥- تغییر دامنه نوسان و فاز با توجه به تغییر گرادیان نیرو

http://edu.nano.ir

کانتیلور در طی عملیات روبش، بعلت ناهمگنی موضعی میدان های مغناطیسی خواهد بود. از این رو تصویر نهایی، تابع دو متغیره است که توزیع برهمکنش مغناطیسی نمونه – سوزن را توصیف می کند.

۱-۱- تکنیک MFM دینامیکی (نوسانی)

در حالات دینامیکی، برآیند نیروهای عمل کننده برروی سوزن، از تغییر در خواص دینامیکی کانتیلور، مانند تغییرات در فاز، دامنه نوسان، یا فرکانس رزونانس، تعیین می گردد.

به کارگیری تکنیکهای نوسانی در میکروسکوپ نیروی مغناطیسی، در مقایسه با تکنیک استاتیکی، حساسیت بالاتری را فراهم کرده و اجازه می دهد تا تصاویر بهتری تهیه گردد.

مطابق تکنیک غیرتماسی AFM، حضور گرادیان نیرو باعث تغییرات فرکانس تشدید و به تبع آن تغییر پاسخهای فازی، درسیستم نمونه – سوزن، می شود. این تغییرات در خواص رزونانسی برای کسب اطلاعات از نحوه توزیع مغناطیس پذیری در سطح نمونه، مورد استفاده قرار می گیرد.

گرادیان نیرو ، در حالت برهمکنش مغناطیسی بصورت زیر است(۱۰):

$$F_z' = \frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_V \vec{M}(\vec{r}')\frac{\partial^2}{\partial z^2}\vec{H}(\vec{r}+\vec{r}')dV' = \int_V \left(M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) dV$$

در حالت نوسانی MFM نیز یک تکنیک دو مرحله ای استفاده می شود .

در ابتدا به کمک یک قطعه پیزو، نوسانات کانتیلور در فرکانسω، نزدیک تشدید، برانگیخته می شود. در طی اولین مرحله، حالت شبه تماسی توپوگرافی سطح ضبط شده ، در مرحله دوم، سوزن بالای نمونه با خط سیری منطبق با توپوگرافی حرکت می کند. بنابراین میانگین فاصله سوزن – نمونه، در مقدار ثابتی که توسط کاربر تعیین شده، حفظ می گردد. همچنین تصویر MFM بوسیله ضبط تغییرات در دامنه یا فاز نوسان کانتیلور، شکل می گیرد.

دامنه و فاز نوسان کانتیلور (مشروط بر اینکه تغییرات گرادیان F_z' در طول سطح ناچیز باشد) می تواند بصورت زیر تقریب زده شود:

$$A(F_z') = A(F_{z_0}') + A_{F_z'}'(F_z')\Big|_{F_{z0}'} \Delta F_z' \qquad (۱۱)$$

$$\varphi(F_z') = \varphi(F_{z_0}') + \phi_{F_z'}'(F_z')\Big|_{F_{z0}'} \Delta F_z' \qquad (۱۲)$$

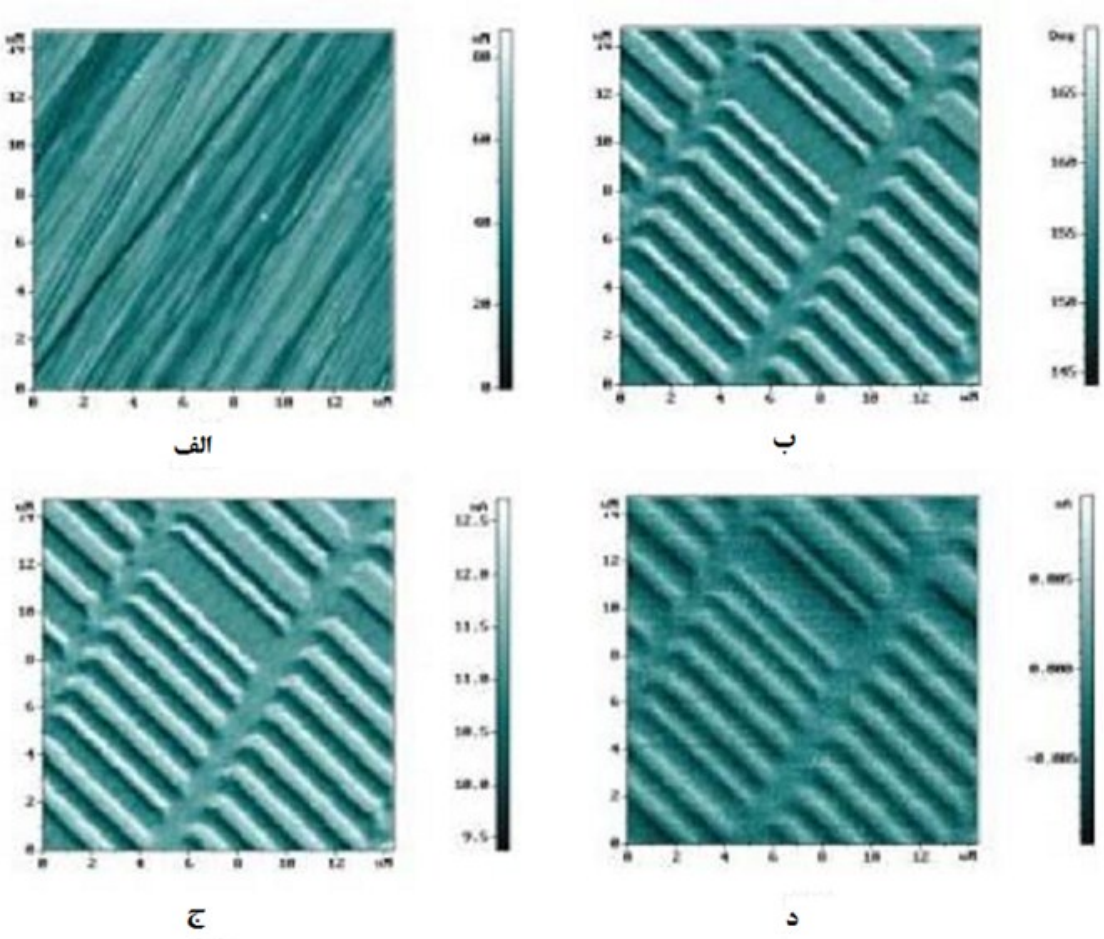
سپس تغییرات دامنه نوسان و فاز، با توجه به تغییرات گرادیان بصورت زیر است:

$$\Delta A = A(F_z') - A(F_{z_0}') = A_{F_z'}'(F_z')\Big|_{F_{z0}'} \Delta F_z' \qquad (۱۳)$$

$$\Delta\varphi = \varphi(F_z') - \varphi(F_{z_0}') = \varphi_{F_z'}'(F_z')\Big|_{F_{z0}'} \Delta F_z' \qquad (۱٤)$$

ضرایب $\Delta F_z'$، روشهای اندازه گیری حساسیت دامنه و فاز را مشخص می کند. حداکثر حساسیت در فرکانسهای مشخصی بدست آمده که این فرکانس، برای اندازه گیری های مربوط به دامنه عبارتست از:

http://edu.nano.ir



شکل٦ -تصاویر MFM از سطح یک دیسک مغناطیسی: الف) توپوگرافی AFM ب) تصویر MFM کنتراست فازی ج) تصویر MFM کنتراست دامنه د) تصویر MFM با استفاده از تکنیک استاتیکی (نقشه نیروی مغناطیسی).

$$\omega_A = \omega_0 \sqrt{1 - F'_{z_0} / k} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{8Q}} \right) \quad (١٥)$$

$$A'_{F'_z}\left(\omega_A, F'_{z_0}\right) = -\frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{27}} \cdot \frac{Q^2}{k} \quad (١٦)$$

برای اندازه گیری های فاز، زمانی که فرکانس ارتعاشات کانتیلور با فرکانس تشدید سیستم سوزن – نمونه، منطبق باشد، حداکثر حساسیت بدست می آید.

$$\omega_F = \omega_0 \sqrt{1 - F'_{z_0} / k} \quad (١٧)$$

$$\varphi'_{F'_z}\left(\omega_A, F'_{z_0}\right) = \frac{Q}{k} \quad (١٨)$$

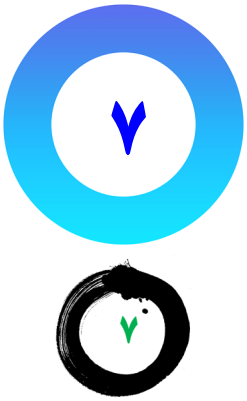
در شکل ٦، تصاویر میکروسکوپ نیروی مغناطیسی از سطح یک دیسک مغناطیسی که به کمک تکنیک های مختلف بدست آمده اند، ارائه شده است.

http://edu.nano.ir

نتیجه گیری

جهت مطالعه خواص مغناطیسی موضعی و تغییرات نیروی مغناطیسی در سطح نمونه، از میکروسکوپ نیروی مغناطیسی استفاده می شود که در آن میدان مغناطیسی ایجاد شده توسط نمونه، به وسیله سوزنی که با لایه ای نازک از مواد فرومغناطیس و مغناطیس پوشیده شده است، اندازه گیری می شود. در این میکروسکوپ ها، اگر سوزن به سطح نمونه نزدیک باشد(ناحیه دینامیکی استاندارد(AFM ، تصویر عمدتا توپوگرافی است و با افزایش فاصله سوزن ، تأثیرات مغناطیسی غالب می شود .بنابراین جهت تهیه نقشه میدان مغناطیسی خارج شده از نمونه، باید میکروسکوپ در حالت غیرتماسی کار کند. بکارگیری تکنیکهای نوسانی در این میکروسکوپ ها، در مقایسه با تکنیک های استاتیکی، علاوه بر حساسیت بالاتر، امکان تهیه تصاویر بهتر را فراهم می کند.

فهرست



قسمت هفتم: میکروسکوپ نیروی مغناطیسی MFM

در مقاله پیشین به تاریخچه، سیستم کاری و نحوه عملکرد دستگاه میکروسکوپ نیروی مغناطیسی و نیز به برخی تکنیک ها و فرمول های مرتبط پرداخته شد. در ادامه مباحث مقاله گذشته، روشهای کنترل فاصله سوزن و نمونه و برهمکنش ها و تکنیک های مطرح، در مقاله حاضر پیگیری می شود. نحوه تشکیل کنتراست و شکل گیری تصاویر و همچنین نمونه هایی از محاسبات مربوط به میکروسکوپ نیروی مغناطیسی در پایان ذکر می گردد.

مقدمه

از میکروسکوپ های نیروی مغناطیسی، برای اندازه گیری خواص مغناطیسی مواد در مقیاس نانو استفاده می شود. سوزن در این سیستم، با لایه نازکی از ماده فرومغناطیس پوشانده می شود تا سوزن خاصیت مغناطیسی موقت پیدا کند. سپس نیروی مغناطیسی بین سوزن و سطح ایجاد می شود که با اندازه گیری آن، وضعیت مغناطیسی سطح را اندازه گیری می کنند.

۱- روشهای کنترل فاصله سوزن و نمونه در MFM

در اغلب آزمایش های میکروسکوپی نیروی روبشی، فاصله سوزن– نمونه طوری به نحوی کنترل می شود که برهمکنش اندازه گیری شده سوزن– نمونه، ثابت نگه داشته شود .یک شرط لازم ولی ناکافی برای پایداری بازخورد این است که نباید علامت برآیند برهمکنش اندازه گیری شده، در طی روبش تصویر، تغییر کند. به عبارت دیگر برای تصحیح انحراف از نقطه تنظیم، جهت عمل بازخورد، باید به صورت مناسبی از پیش تدابیری تعریف شود. در مورد نیروهای توپوگرافی(نیروهای تماسی یا واندروالس)، این شرایط برآورده می شود زیرا وابستگی نیرو به فاصله سوزن –نمونه در محدوده به اندازه کافی بزرگ از فواصل سوزن – نمونه، یکنواخت است .اما نیروهای مغناطیسی این شرایط را تأمین نمی کنند. این موضوع به این دلیل می باشد که نیروی مغناطیسی می تواند در ناحیه مورد نظر ، جذبی یا دفعی باشد. در نتیجه روش های دیگری برای کنترل فاصله سوزن– نمونه، توسعه یافته است. این روش ها را می توان در دو گروه تقسیم بندی نمود:

گروه اول

اولین گروه شامل حالت های کاری است که تک سیگنال برهمکنش سوزن – نمونه، شامل سیگنال مغناطیسی، را ثابت نگه می دارد. سپس می توان سیگنال مغناطیسی را از تغییرات فاصله سوزن – نمونه، حذف نمود.

گروه دوم

گروه دوم شامل حالتهای کاری است که با کنترل فاصله بر مبنای یک نیروی برهمکنش غیرمغناطیسی مشخص می شوند

۱-۱- برهمکنش های کنترل کننده شامل سیگنال مغناطیسی

از آنجا که نیروی مغناطیسی در قسمتهای مختلف نمونه، می تواند جذبی یا دفعی باشد، به نیروی خود مهارServo-force اضافی برای اطمینان از پایداری بازخورد، نیاز است. در اصل این نیروی خود مهار، می تواند برهمکنش واندروالس باشد که جذبی باقی می ماند. اما نیروهای واندروالس معمولا بسیار کوچک و در واقع قابل مقایسه با قدرت نیروهای مغناطیسی هستند، بنابراین ممکن است برآیند کل نیرو هنوز هم منفی باقی بماند .

با استفاده از میدان الکتریکی بین سوزن و نمونه، که به اندازه کافی قوی باشد، می توان از پایداری بازخورد فاصله

مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

اطمینان حاصل نمود . مشکل اصلی در کارکرد حالات متکی به برهمکنش سوزن – نمونه این است که تغییرات برهمکنش مغناطیسی یا غیر مغناطیسی سوزن – نمونه باعث تغییرات فاصله سوزن – نمونه می شود. بنابراین اطلاعات مغناطیسی و توپوگرافی با هم مخلوط (convoluted) می شوند .علاوه بر این، رزولوشن (قدرت تفکیک) جانبی ساختار مغناطیسی تصویر شده، با فاصله سوزن – نمونه بصورت زیر تغییر میکند:

وقتی که سوزن در بالای قسمتی از نمونه با نیروی مغناطیسی جذبی یا دفعی بزرگ باشد، بازخورد، فاصله سوزن – نمونه را به ترتیب، افزایش یا کاهش می دهد. این باعث خواهد شد که تفسیر برهمکنش مغناطیسی بسیار مشکل شود. به هر حال، این حالت کاری در بسیاری از آزمایشات اولیه MFM بکار برده شد.

۱-۲- برهمکنش جداگانه برای کنترل و اندازه گیری

در این روش با اندازه گیری یک خاصیت فیزیکی وابسته به فاصله (برهمکنش کنترل (متفاوت از نیروی مغناطیسی سوزن – نمونه (برهمکنش مورد نظر)، از بروز مشکلات بازخورد موجود در روش قبل اجتناب کرد. در اینصورت برهمکنش کنترل برای سیگنال ورودی مدار بازخورد فاصله سوزن– نمونه استفاده می شود و تغییرات موضعی نیروی مغناطیسی باعث برهمکنش متغیر مغناطیسی می گردد. اصولا از برهمکنش های فیزیکی بسیاری میتوان برای کنترل فاصله استفاده کرد. در زیر به سه مورد اشاره می شود:

الف) جریان تونلی ثابت

ب) استفاده از ظرفیت سوزن – نمونه

ج) تکنیکهایlift-off

۱-۲-۱- جریان تونلی ثابت

فاصله سوزن– نمونه به نحوی تنظیم می شود که جریان تونلی بین نمونه و کانتیلور ثابت بماند. در اینصورت خمش کانتیلور (با تغییر در فرکانس رزونانس آن) می‌تواند منعکس کننده سیگنال مغناطیسی باشد .

۱-۲-۲- ظرفیت سوزن – نمونه

ظرفیت سوزن– نمونه بصورت خطی به فاصله سوزن– نمونه بستگی دارد. چنانچه یک پتانسیل الکتریکی سینوسی متغیر به نمونه اعمال شود، انحراف یا فرکانس رزونانس مربوطه کانتیلور می تواند برای کنترل فاصله استفاده شود. چنانچه دامنه پتانسیل متغیر سینوسی به اندازه کافی کوچک باشد و اگر فرکانسی متفاوت از فرکانس رزونانس کانتیلور انتخاب شود، اندازه گیری سیگنال مغناطیسی وابسته به ولتاژ نخواهد بود.

۱-۲-۳- تکنیکهایlift-off

توپوگرافی نمونه مغناطیسی می‌تواند حتی در حضور نیروهای مغناطیسی نیز اندازه گیری شود، زیرا پارامترهای کاری می توانند بگونه ای انتخاب شوند که برهمکنش غیر مغناطیسی سوزن – نمونه، سیگنال اصلی تشکیل تصویر باشد. با در تماس قرار دادن سوزن با نمونه، این شرط به آسانی محقق می شود .همانطور که رابطه های ۱ و ۲ نشان می دهند، انحراف کانتیلور ناشی از نیروهای مغناطیسی بسیار کوچک بوده و بنابر این توپوگرافی نمونه اندازه گیری می شود. اما توپوگرافی را می توان در حالت نیمه تماسی (نوک زنی) یا حتی در حالت غیرتماسی نیز اندازه گیری نمود. استفاده از حالت غیرتماسی معمولا نیازمند یک حلقه قفل شونده فازی (Phase- locked) است که باعث نوسان رزونانس کانتیلور با دامنه ثابت می شود .

برای تهیه نقشه توپوگرافی، فاصله سوزن – نمونه طوری تنظیم می شود که فرکانس رزونانس را در نقطه تنظیم جابجایی (shift) فرکانس منفی بزرگ نگه دارد. نقطه تنظیم جابجایی فرکانس باید بسیار بزرگتر از تغییرات فرکانس ناشی از نیروی برهمکنش مغناطیسی سوزن – نمونه باشد. در اینصورت تغییرات ثبت شده فاصله تقریبا منعکس کننده توپوگرافی است. اما اگر حداکثر برآیند نیروهای واندروالس بسیار بزرگتر از گرادیان نیروی مغناطیسی نباشد، این شرایط برآورده نخواهد شد. در چنین مواردی می توان یک پتانسیل

http://edu.nano.ir

الکترواستاتیک به نمونه اعمال کرد تا نیروی برهمکنش غیرمغناطیسی تولید کند و بنابراین شرایط بازخورد پایدار با نقطه تنظیم جابجایی فرکانس منفی بزرگ حاصل گردد.

وقتی که توپوگرافی حاصل اندازه گیری شد، می توان از این داده ها برای ثابت نگهداشتن فاصله سوزن – نمونه در طی روبش دوم همان ناحیه استفاده نمود. سپس برهمکنش مغناطیسی سوزن – نمونه ثبت میشود .

بیشتر آزمایشات میکروسکوپی نیروی مغناطیسی در دمای اتاق انجام می شوند و حرکت دمایی و خزش پیزو، اجازه روبش دوباره، درست در همان ناحیه روبش اول را نمی دهند .برای غلبه بر این مشکل، جمع آوری داده های توپوگرافی و مغناطیسی در حالت خط به خط انجام می پذیرد. در این حالت، سوزن هر موضع از نمونه را دو بار روبش می کند، یکبار برای اندازه گیری توپوگرافی و بار دوم، در حالیکه سوزن از سطح نمونه دور شده است، برای تهیه نقشه نیروهای مغناطیسی.

۲- تشکیل کنتراست

قلب آزمایش MFM، سوزن مغناطیسی متصل به یک کانتیلور است. برای درک تشکیل کنتراست، باید برهمکنش این سوزن مغناطیسی با میدان مغناطیسی نمونه، تجزیه و تحلیل گردد. برهمکنش توزیع مغناطش نمونه با خطوط میدان مغناطیسی سوزن نیز می تواند مطالعه شود [٤]. تعداد محدودی خطوط میدان مغناطیسی نیز وجود دارد که الگوی خطوط میدان مشابهی را تولید می کنند. بنابراین، در بهترین شرایط، فقط خطوط میدان سطح نمونه (با چگالی بار مغناطیسی) را می توان از داده های MFMبدست آورد.

شرط لازم برای تعیین خطوط میدان از داده های MFM اندازه گیری شده، داشتن اطلاعات کافی از توزیع مغناطش سوزن است .در این حالت می توان سوزن را با مدل نقطه – قطبی Point-pole models ساده یا با مدلهای هندسی شرح داد و تابع پاسخ سوزن را از آزمایشات کالیبراسیونی که بدقت طراحی شده‌اند، تعیین نمود. چنانچه ساختار مغناطیسی سوزن شناخته شده باشد، نیروی روی سوزن از تغییر کنولوسیون convolutions مغناطش سوزن و خطوط میدان نمونه در فضای مستقیم قابل محاسبه است.

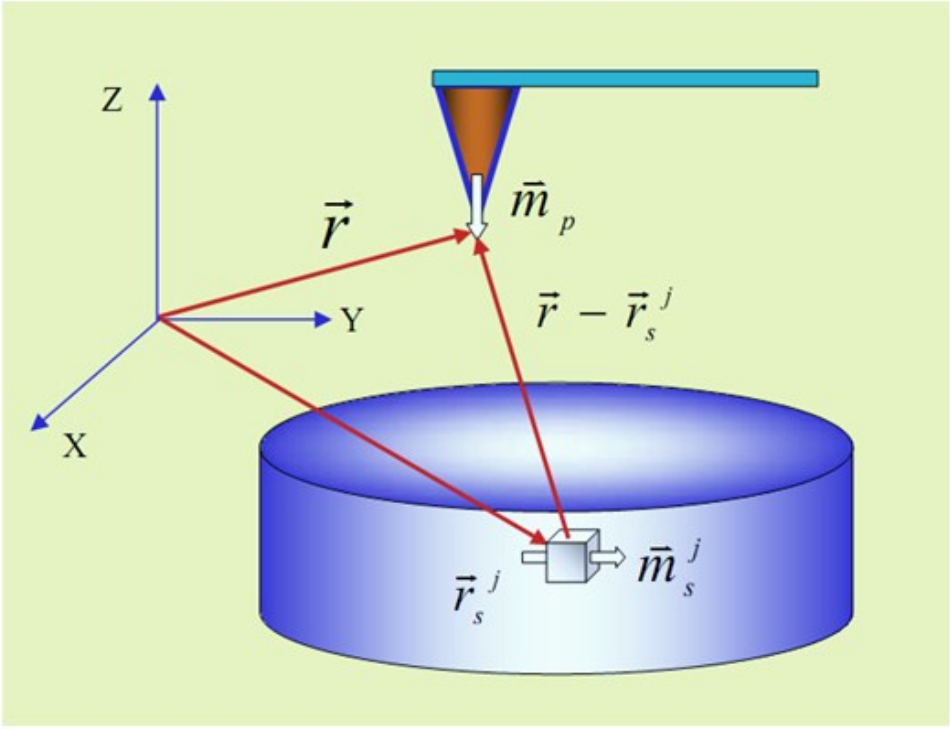
میدان مغناطیسی تولید شده توسط توزیع مغناطیسی نمونه، ممکن است بر ساختار مغناطیسی سوزن اثر بگذارد و برعکس. قدرت این اختلالات perturbations متقابل به شرایط تصویرگیری، شکل هندسی و مواد سوزن و نمونه بستگی دارد .بعنوان مثال اگر نمونه یک محیط ذخیره اطلاعات باشد، حالت میکرومغناطیس آن با خطوط میدان سوزن، تغییر چندانی نمی کند ولی ممکن است مغناطش سوزن، از میدان مغناطیسی نمونه اثر بپذیرد. از سوی دیگر در هنگام تصویرگیری از نمونه های مغناطیسی نرم مانند عناصر پرمالوی permalloy میکروساختاری یا ساختارهای میکرومغناطیسی نرم مانند ساختارهای میکرومغناطیس ظریف دیواره های حوزه در Fe_2O_3 از [۵]، خطوط میدان سوزن، اغلب بر مغناطش نمونه اثر می گذارد. بنابراین وقتی که توزیع مغناطش سوزن و خطوط میدان نمونه بر هم اثر می گذارند، ممکن است توزیع مغناطش سوزن و نمونه، هر دو تابع موقعیت سوزن – نمونه و زمان باشند.

۲-۱- فرآیندهای تشکیل کنتراست

بسته به دامنه تأثیرپذیری مغناطش سوزن و خطوط میدان نمونه، فرآیندهای تشکیل کنتراست در میکروسکوپی نیروی مغناطیسی می تواند به گونه های تقسیم بندی شود:

در حالت اول تا زمانی که مغناطش سوزن و توزیع خطوط میدان نمونه با موقعیت سوزن – نمونه تغییر نکند، می توان کنتراست اندازه گیری شده را بعنوان عملکرد خطی روی خطوط میدان نمونه، توصیف نمود. در حالت دوم توزیع خطوط میدان نمونه بر مغناطش سوزن می تواند با موقعیت سوزن – نمونه تغییر کند. تا زمانیکه تمام تغییرات در سیستم، برگشت پذیرند، کنتراست اندازه گیری شده، فقط تابعی از موقعیت سوزن – نمونه است. در نهایت در حالت سوم توزیع خطوط میدان نمونه یا مغناطش سوزن در طی

http://edu.nano.ir



شکل ۱– برهمکنش نمونه – سوزن در یک تقریب دوقطبی

روبش بصورت برگشت ناپذیر(هیستریک) ، تغییر می کنند . در این حالت کنتراست مشاهده شده، فقط به موقعیت واقعی سوزن – نمونه بستگی دارد نه به موقعیت قبلی سوزن – نمونه .

بنابراین با تلفیق گونه های تأثیر سوزن با گونه های تأثیر نمونه، نه گونه احتمالی برای مکانیزم کنتراست وجود خواهد داشت. علاوه بر این، حتی در مورد تأثیر ناچیز برهمکنشهای اندازه گیری شده سوزن – نمونه، ممکن است حاوی مشارکتهای غیرمغناطیسی باشد که به اشتباه به عنوان منشاء مغناطیسی، تفسیر می شود.

۲-۲- تشکیل تصاویر MFM

کنتراست در تصاویر MFM ، نهایتا به توزیع مغناطیس پذیری در نمونه مرتبط می شود .جزئیات شکل گیری تصاویر MFM ، می‌تواند به کمک تقریب زنی برهمکنش (دوقطبی–دوقطبی) بیان شود. در این حالت نمونه مغناطیسی به حجم های اولیه تقسیم میشود که مغناطیس پذیری بوسیله دوقطبی های مغناطیسی توصیف می شوند.

$\vec{m}_s^{\,j}$

سوزن در ساده ترین مدل، می تواند بعنوان یک دوقطبی منفرد $\boldsymbol{m}_p$، تقریب زده شود. سپس مؤلفه z ، گرادیان نیرو بوسیله رابطه زیر بیان می گردد:

$$\frac{\partial}{\partial z}F_z(\vec{r}) = \sum_j \left[(\vec{m}_p \vec{\nabla}) \frac{\partial}{\partial z} H_z^j (\vec{r} - \vec{r}_s^{\,j}) \right] \qquad \text{رابطه ۱}$$

که میدان مغناطیسی H_z مربوط به دوقطبی J_{th} نمونه در رأس سوزن عبارتست از:

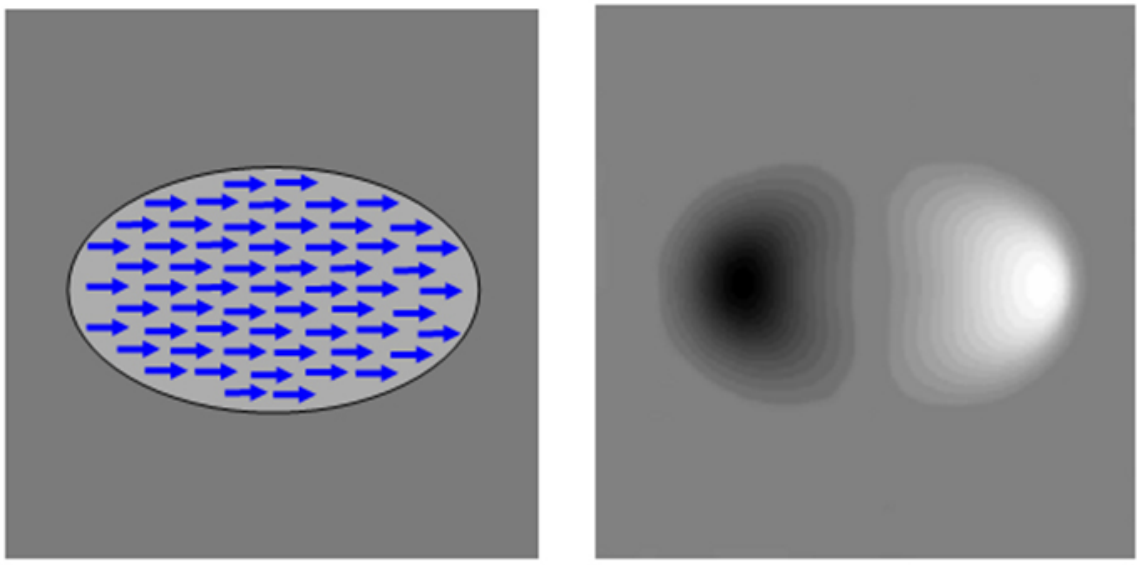
$$H_z^j(\vec{r} - \vec{r}_s^{\,j}) = \frac{3(z - z_s^j)(\vec{m}_s^j \cdot (\vec{r} - \vec{r}_s^{\,j}))}{|\vec{r} - \vec{r}_s^{\,j}|^5} - \frac{m_{sz}^j}{|\vec{r} - \vec{r}_s^{\,j}|^3} \qquad (۲)$$

با حرکت دادن سوزن در بالای ساختار مغناطیسی در همان ارتفاع و محاسبه تغییر فاز

$$\Delta\varphi = \frac{QF_z'}{k}$$

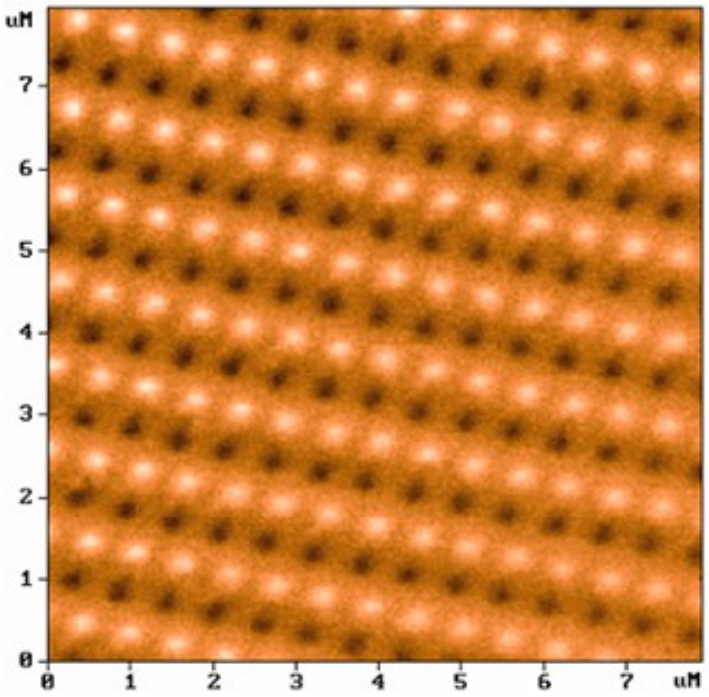
در هر نقطه، امکان مدل کردن و ساختن تصویر MFM فراهم می شود[۷]. نتایج محاسبات مدلسازی تصویر MFM، برای ذرات همگن به شکل استوانه بیضوی در شکل ۲، آمده است.

http://edu.nano.ir



الف ب

شکل۲- مدلسازی تصویر MFM از یک ذره مغناطیسی همگن الف) نحوه توزیع مغناطیس پذیری در ذره ب) تصویر MFM مربوطه



شکل۳- تصویر MFM از یک آرایه نانوذرات مغناطیسی ایجاد شده بوسیله آنیل کردن اینترفرنشیال لیزری فیلمهای Fe-Crاز مرجع

تصویر آزمایشگاهی MFM از یک آرایه منظم از ذرات مغناطیسی با شکل بیضوی در شکل ۳، نشان داده شده است.

نتیجه گیری

در حالات مبتنی به برهمکنش سوزن – نمونه، تغییرات برهمکنش مغناطیسی یا غیر مغناطیسی سوزن-نمونه باعث تغییرات فاصله سوزن-نمونه می شود. بنابراین اطلاعات مغناطیسی و توپوگرافی با هم مخلوط می شوند. از جمله برهمکنش های فیزیکی که می توان برای کنترل فاصله از آن استفاده کرد، جریان تونلی ثابت، استفاده از ظرفیت سوزن – نمونه و تکنیکهای lift-off می باشد. به عنوان مثال، در جریان تونلی ثابت، فاصله سوزن تا نمونه طوری تنظیم می شود که جریان تونلی بین کانتیلور و نمونه ثابت بماند و در حالت ظرفیت سوزن-نمونه با اعمال پتانسیل

http://edu.nano.ir

الکتریکی سینوسی متغیر به نمونه، از روی فرکانس رزونانس کانتیلور برای کنترل فاصله استفاده می شود. زیرا ظرفیت سوزن-نمونه با فاصله سوزن تا نمونه رابطه خطی دارد.

فرآیندهای تشکیل کنتراست در میکروسکوپی نیروی مغناطیسی، به سه دسته تقسیم می شود. حالت اول تا زمانی است که مغناطش سوزن و توزیع خطوط میدان نمونه با موقعیت سوزن – نمونه تغییر نکند. در حالت دوم توزیع خطوط میدان نمونه بر مغناطش سوزن می تواند با موقعیت سوزن – نمونه تغییر کند و در حالت سوم، توزیع خطوط میدان نمونه یا مغناطش سوزن در طی روبش بصورت برگشت ناپذیر تغییر می کنند که کنتراست مشاهده شده، فقط به موقعیت واقعی سوزن-نمونه بستگی دارد. بنابراین با تلفیق گونه های تأثیر سوزن با گونه های تأثیر نمونه، نه گونه احتمالی برای مکانیزم کنتراست وجود خواهد داشت

فهرست

قسمت هشتم: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

SNOM

در این مقاله به معرفی یکی دیگر از میکروسکوپ های پروبی روبشی، به نام میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، پرداخته خواهد شد. اصول حاکم بر این میکروسکوپ مبنای اپتیکی داشته و لزوم آشنایی با مفاهیمی چون میدان نزدیک و دور؛ و نحوه عملکرد دستگاه در هر دو حالت را می طلبد. از این رو در کنار معرفی این مفاهیم، نحوه عملکرد دستگاه تبیین شده و حالات کاری مهم در آن بطور خلاصه ذکر میگردد.

۱- مقدمه

میکروسکوپهای نوری روبشی میدان نزدیک، زیر مجموعه دیگری از مجموعه بزرگ میکروسکوپ های پروبی روبشی هستند که در آنها از یک منبع نوری کوچک با طول موجی کمتر از طول موج نور برای پروب (کاوشگر) روبش کننده استفاده می شود. در این نوع از میکروسکوپ ها، با استفاده از یک فیبر نوری نوک تیز و از طریق بهره گیری از روشی که در آن امواج نوری تداخل مخرب ندارند، امکان مطالعه انواع محیط ها وجود دارد. پروب در ارتفاعی حدود چند نانومتر بالای سطح نمونه حرکت نموده و پس از روشن کردن آن توسط چشمه نور با ابعاد زیر طول موج sub wavelength نور مرئی، در محدوده میدان نزدیک Near-Field، تصاویری با رزولوشن(قدرت تفکیک) بسیار بالاتر از حد پراش diffraction limit، به دست می آورد.

۲- تاریخچه

پس از طرح ایده ادوارد هاتچینسن سینج در سال ۱۹۲۸، درباره وسیله ای که با جمع آوری پراش در میدان نزدیک، ایجاد تصویر نماید، مطالعات متعددی توسط دانشمندان و محققان مختلف از جمله آلبرت انیشتین ، در این زمینه صورت گرفت. در سال ۱۹۷۲ مبانی کاری میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک روبشی(SNOM)، توسط اریک آلبرت اش و نیکولز، با استفاده از امواج با طول موج میکرو و شکستن حد پراش در تئوری ارنست ابه مطرح شد .اولین اندازه گیری های مربوط به اپتیک میدان نزدیک بوسیله دایتر پل، در آزمایشگاه IBM زوریخ سوئیس در سال ۱۹۸۲ میلادی بطور رسمی اعلام شد . نخستین میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک روبشی در سال ۱۹۹۱ توسط اریک بتزیگ و همکارانش در مجله Science، معرفی گردید.

۳- اصول عملکرد اپتیکی

یکی از قوانین پایه فیزیک نور (اپتیک)، وجود حد پراش است که حداقل اندازه ذره ای (R) را برای اینکه بتواند بوسیله یک سیستم نوری با استفاده از نوری با طول موج λ، تصویر شود، بصورت زیر تعریف می شود:

$$R=\frac{\lambda}{2n}$$ رابطه ۱

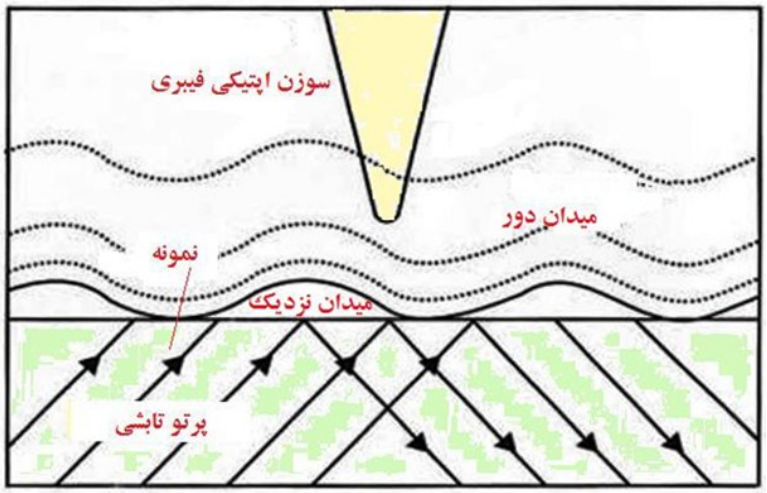
که n ضریب شکست ماده دربرگیرنده ذره مورد نظر است. برای طول موجهای محدوده مرئی، اندازه بحرانی حدود ۳۰۰-۲۰۰ نانومتر است.

روش ها و حالات معمولی برای ایجاد تصاویر نوری، به علت پراش نوری، با محدودیت های ذاتی و اساسی روبرو هستند.

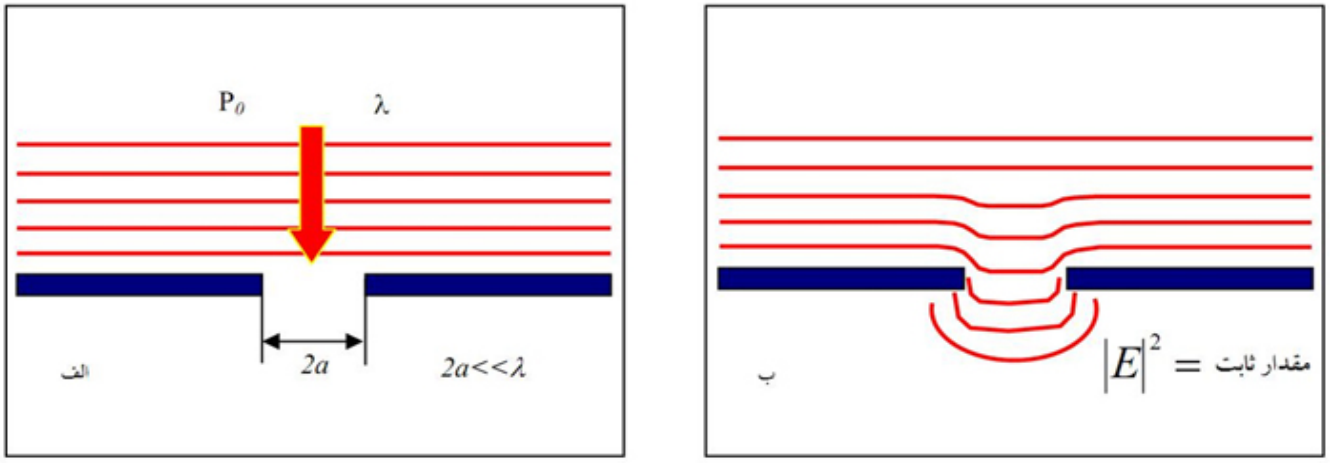
بسیاری از پدیده های نوری در ابعاد کوچکتر از طول موج نور، رفتار غیر معمولی دارند. اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، از تمرکز و بررسی در نواحی بسیار کوچکتر از طول موج

* مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱– میدان نزدیک و میدان دور در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک



شکل۲ -الف)عبور نور از میان یک دریچه با اندازه زیر طول موج واقع در یک پرده ب (خطوط شدت ثابت تابش نوری در ناحیه دریچه زیر طول موجی

نور، ممانعت می نماید .این محدودیت ناشی از برهمکنش امواج الکترومغناطیس و نمونه است که امواج الکترومغناطیس را به دو صورت پراکنده می کند:

الف) امواج پیش رونده با بسامد فضایی کم($۲<\lambda^{-1}$)

ب) امواج پیش رونده با بسامد فضایی کم($۲>\lambda^{-1}$)

محدود کردن نور به فضایی کوچکتر از λ/2 (نصف طول موج نور که همان حد پراش است)، با استفاده از عدسی های متداول ممکن نیست.

۳-۱- میدان دور و میدان نزدیک

تشعشع الکترومغناطیسی که توسط یک دوقطبی الکتریکی ایجاد می شود، که ماهیت نور هم همین است، در واقع از دو قسمت تشکیل شده است که میدان دور Far Field و میدان نزدیک نامیده می شوند. در این راستا، روش نوری کلاسیک، به محدوده میدان دور مربوط است که فقط امواج پیش رونده باقی می مانند، در حالیکه امواج ناپایدار و میرا، مربوط به ناحیه میدان نزدیک، در فاصله کمتر از طول موج نسبت به نمونه، هستند. به عبارت دیگر به قسمت تشعشعی میدان الکترومغناطیس نزدیک به منبع انتشار نور، محدوده ای از فاصله که کمتر از طول موج نور لازم برای روشن کردن سطح نمونه باشد، میدان نزدیک گفته می شود.

در روش های قدیمی اطلاعات مربوط به پرتوی با بسامد فضایی بالا از موج پراش یافته در محدوده میدان دور، از دست می روند و بنابراین آندسته از مشخصه های نمونه که مربوط به فواصل زیر حد طول موج می شود، بازیابی نمی گردند. اما در میکروسکوپی میدان نزدیک، این موانع برطرف شده و روشهای مختلفی برای ایجاد تصویر استفاده

http://edu.nano.ir

می شود. این روشها اجازه غلبه بر محدودیت پراش و دستیابی به رزولوشن فضایی تا مرتبه ۱۰ نانومتر را ایجاد کرده است دلیل اینکه انتشار مربوط به میدان نزدیک فقط مربوط به چند نانومتری سطح است، معمولا مورد توجه قرار نگرفته و براحتی قابل آشکارسازی نیست. اما در عین حال محدودیت پراش نیز برای انتشار میدان نزدیک نور اعمال نمی شود. اساسا میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک از میدان نزدیک استفاده کرده تا بر محدودیت پراش غلبه نماید. این کار با قرار دادن آشکارساز یا منبع نور، معمولا یک فیبر نوری، در نزدیکی سطح نمونه، با فاصله ای کمتر از طول موج، انجام می گردد.

۳-۲- اساس عملکرد اپتیکی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

اساس تولید دستگاه میکروسکوپی میدان نزدیک، بر پایه پدیده عبور نور از میان دیافراگمی با اندازه کوچکتر از طول موج نور sub wavelength ، دریچه هایی با قطری بسیار کمتر از طول موج تابشی، است.

در طی عبور نور از میان یک دریچه با اندازه کوچکتر از طول موج نور، پدیده های گوناگونی مشاهده شده است . میدان الکترومغناطیسی نزدیک دریچه نیز ساختار پیچیده ای دارد، بدین صورت که ناحیه میدان نزدیک دقیقا در پشت دریچه در محدوده Z<100a واقع شده است که در این حالت میدان الکترومغناطیسی موضعی بطور ناپایدار و میرا (evanescent)، و نه پیشرونده، ایجاد می شود. در ناحیه میدان دور(Z>100a)، تنها مدهای تابشی مشاهده می گردد . قدرت تابش پشت یک این دریچه ، در ناحیه میدان دور، میتوان با فرمول زیر برآورد کرد:

$$P_{tr} = \frac{128}{27\pi} k^4 a^6 W_0$$ رابطه۲

در این رابطه k بردار موج و W_0 دانسیته توان تابشی است. برآوردها حاکی از آن است که برای تابشی با طول موج مرتبه ۵۰۰ نانومتر و دیافراگمهایی با دریچه ای حدود ۵ نانومتر، توان تابشی در ناحیه میدان دور به توان ده برابر کمتر از توان تابشی مشخصه است. بنابراین در اولین نگاه بنظر می رسد که استفاده از دریچه های کوچک برای دسترسی به محل مناسب ایجاد تصاویر نوری، از نظر عملی ممکن باشد. اما چنانچه ذره مورد بررسی، دقیقا پشت یک دریچه در ناحیه میدان نزدیک واقع شده باشد، بعلت برهمکنش مدهای ناپایدار و میرا با نمونه، مقداری از انرژی میدان الکترومغناطیسی به مدهای تابشی انتقال می یابد که شدت آن بوسیله یک آشکارساز نوری، قابل ضبط خواهد بود. بنابراین تصویر میدان نزدیک بوسیله روبش نمونه با دیافراگم معرفی شده و توسط ثبت و ضبط نحوه توزیع شدت تابش نور بعنوان یک تابع دو بعدی از موقعیت دیافراگم I(x,y)، می تواند شکل گیرد.

کنتراست تصویر SNOM به وسیله فرآیند بازتابreflection، شکست refraction، جذبabsorption و پراکنش نورdispersion of light، تعیین می شود و در این راستا به خواص نوری موضعی نمونه وابسته است.

٤- اجزاء دستگاه

اجزای اصلی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، شامل چشمه نور، سوزن روبش کننده، آشکارساز و بلور پیزوالکتریک در کنار یک کنترل کننده و نرم افزار SPM است.

٤-۱- چشمه نور

چشمه نور معمولا یک پرتو لیزر است که بوسیله یک پلاریزر polarizer (دو قطبی کننده)، یک شکافنده پرتو (Beam splitter) و یک جفت کننده Coupler (کوپل کننده) فیبر، درون یک فیبر نوری متمرکز می شود. لازم به ذکر است که پلاریزر و شکافنده پرتو برای حذف نورهای متفرقه از نور برگشتی و بازتابی بکار می روند.

ابتدا برای جدا کردن رنگ های ناخواسته از نور، نور لیزر از یک فیلتر عبور داده می شود و سپس به منظور کنترل پلاریزاسیون، نور از ترکیب یک صفحه نیم موج و یک

http://edu.nano.ir

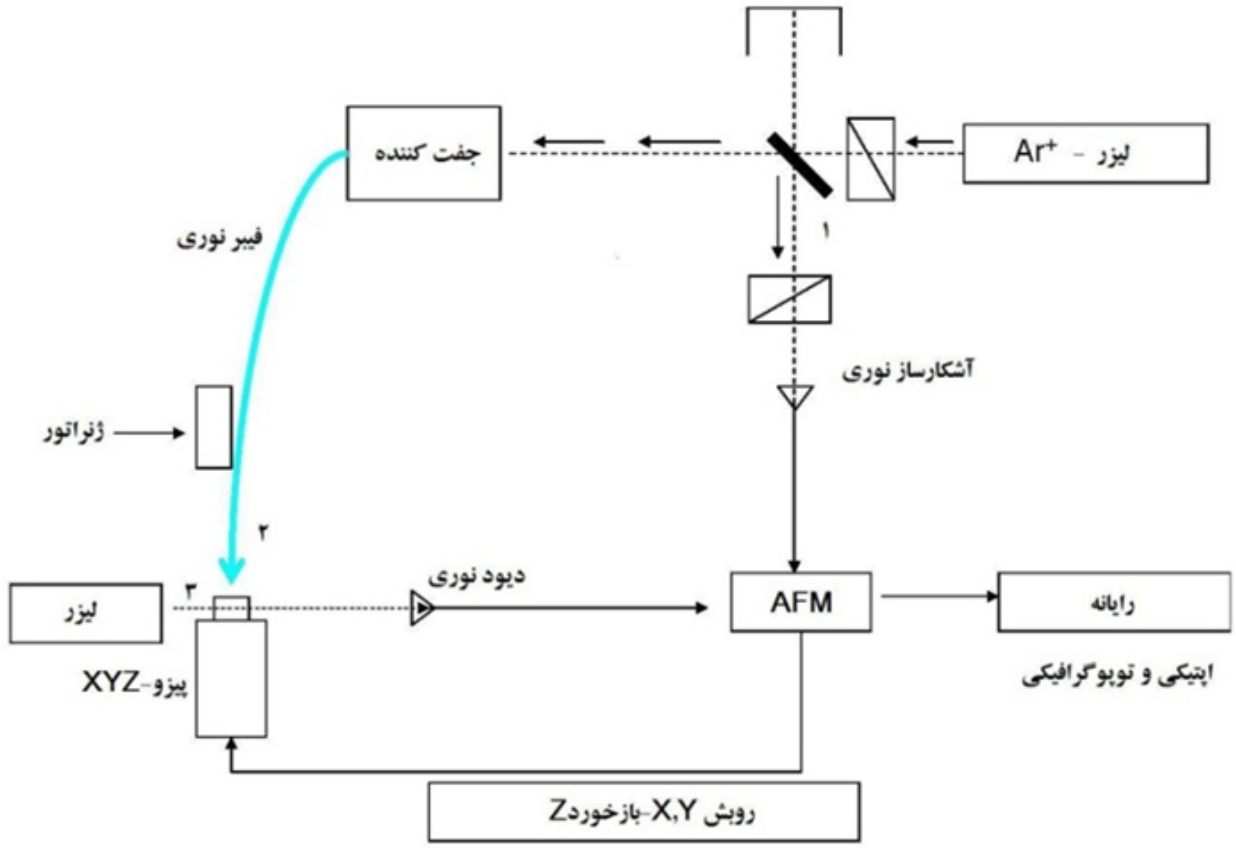
صفحه ربع موج عبور داده می شود. سپس این نور به یک فیبر نوری که انتهای آن سوزن SNOM را تشکیل می دهد، هدایت می گردد. معمولا سوزن بر یک لوله پیزو که در حین روبش، فاصله نمونه را با سوزن کنترل میکند، سوار است. نور خروجی از سوزنSNOM ، باعث برانگیختگی نمونه و تابش فلوئورسانس شده که با استفاده از روزنه یک عدسی شیئی از قسمت زیر جمع می شود. مابقی نور برانگیخته با استفاده از فلیترها حذف شده و سیگنال فلوئورسانس باقی مانده، بوسیله یک آشکارساز از نوع شمارش فوتونی، ثبت می گردد. در نهایت پس از پردازش رایانه ای، تصویر به نمایش در می آید. شمای کلی دستگاه SNOM، در شکل۳و٤، نشان داده شده است

٤-۲- پروب دستگاهSNOM

در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، از یک فیبر نوری استفاده می شود که سر آن تیز شده است. تیز کردن بصورتی انجام می شود که به نور اجازه دهد تا تنها از سر آن وارد شده و به آرامی در فاصله نزدیکی از سطح نمونه حرکت نماید[۱]. بطور کلی در یک سامانهSNOM ، پروب نوری معمولا یک فیبر باریک و نوک تیز با پوشش فلزی (آلومینیومی) یا یک پروب توخالی AFM و یا یک میکروپیپت نوک تیز پوشش داده شده با لایه نازک فلزی است. در نوک این پروب، دریچه ای با اندازه کوچکتر از میکرومتر وجود دارد(شکل٤– ب).

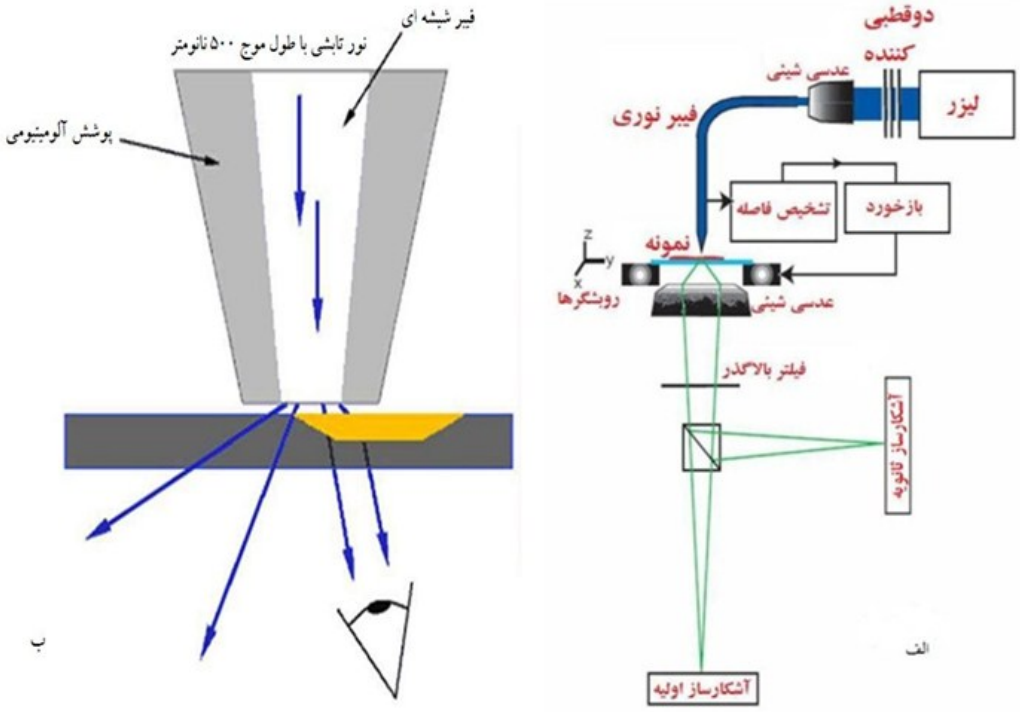
جدول۱– نمونه ای از مشخصات موجود درSNOM های رایج

عامل اصلی مورد بررسی	زیرمجموعه مورد بررسی	مشخصات
پروب	طول موج	λ= ۵۰۰nm
	اندازه دریچه	a= ۲۵-۱۰۰ nm
	میدان ناپایدار	a/π
	فاصله شکاف سوزن- نمونه	۵-۵۰ nm
نمونه	اندازه خصیصه	<λ
	عمق پوسته	۰-∞
اپتیک	آشکارساز میدان دور	۱-۱۰۰ nm
	اثرات تداخلی	λ/۴



شکل۳–بلوک دیاگرام نمونه ای از میکروسکوپهای نوری روبشی میدان نزدیک

http://edu.nano.ir



شکل ٤– الف) شمای کلی دستگاه؛ ب)سوزن SNOM

۵– ساز و کار بازخورد

برای آسانتر شدن استفاده از دستگاه میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، و به کار بردن آن برای نمونه هایی با توپوگرافی معمولی، بهتر است که از سازوکارهای بازخوردی استفاده شود. در این صورت در تمام مدت روبش، دریچه در فاصله چند نانومتری از سطح قرار می گیرد که معمولا منجر به تشکیل تصویر با وضوح بالاتر می شود. بطور کلی، دو نوع سازوکاربازخورد برای برقراری فاصله کاری مناسب پروب از نمونه استفاده می شود که در زیر بیان می گردند.

۵–۱– ساز و کار بازخورد نوع اول

روش اول کاملا شبیه به سامانه بازخورد در AFM است که در آن با استفاده از یک سوزن تیز متصل به تیرک، سطح نمونه روبش می شود. نیروهای درگیر بین سوزن و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف تیرک شده و به کمک انحراف پرتو نور لیزر، نیروهای درگیر بین سوزن و سطح پایش می شوند. با استفاده از روبش سطح بوسیله یک سوزن متصل به تیرک، به کمک انحراف نور، نیروی عمودی وارده به سوزن، پایش می شوند .

۵–۲– ساز و کار بازخورد نوع دوم

در روش دوم که معمولا به عنوان بازخورد نیروی برشی معروف است، از یک تیرک تنظیم کننده استفاده می شود. با اتصال به این تیرک تنظیم کننده، که در بسامد تشدیدش نوسان میکند، می توان همزمان با حرکت سوزن روی سطح نمونه، تغییرات دامنه نوسان را پایش کرد. در این روش سوزن بصورت جانبی حرکت می کند .

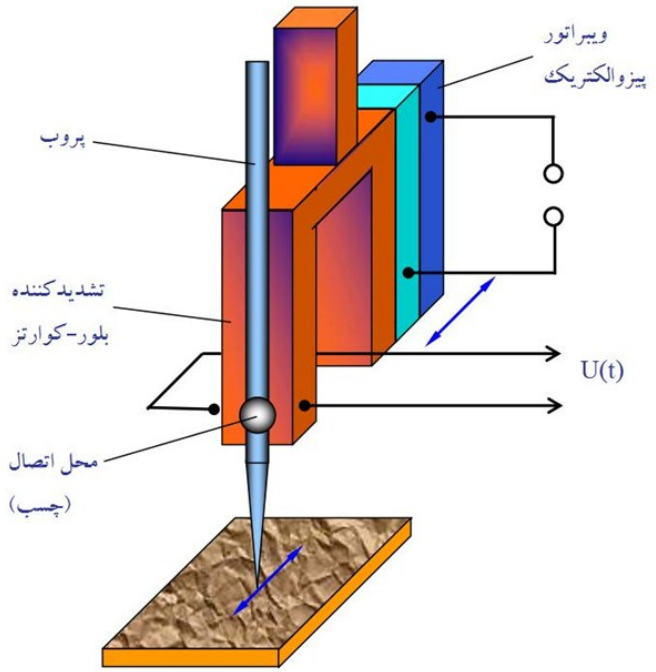
لازم به ذکر است که ساز و کارهای دیگری مانند: تونل زنی در خلاء، سازوکار ظرفیت، تونل زنی فوتونی و بازتاب میدان نزدیک نیز به این منظور استفاده شده است .به عنوان مثال از تونل زنی در خلاء بین یک بخش کوچک فلزی، در انتهایی ترین قسمت جلویی دریچه، و نمونه به عنوان یک سازوکار خودکار برای قرار دادن پروب نوری نزدیک سطح نمونه، بدون تماس با آن، استفاده شده است.

در حال حاضر نیز روش پرکاربرد تنظیم فاصله نمونه با پروب، بر اساس آشکارسازی نیروهای برشی بین انتهای پروب و نمونه، استفاده می شود. در این سیستم ها امکان ثبت نیروی روبشی به تنهایی و یا همزمان با تصویرگیری میدان نزدیک فراهم شده است.

http://edu.nano.ir

٦- حالت نیروی برشی در رصد فاصله سوزن- سطح درSNOM

در طول کاربردSNOM ، ضروری است سوزن در فاصله ای حدود ۱۰ نانومتر یا کمتر از سطح نمونه نگهداری شود. هرچند این کار با تکنیکهای مختلفی قابل انجام است، اما راه حل رایج و مناسب تر، استفاده از SNOM در حالت به اصطلاح نیروی برشیShear-force است.



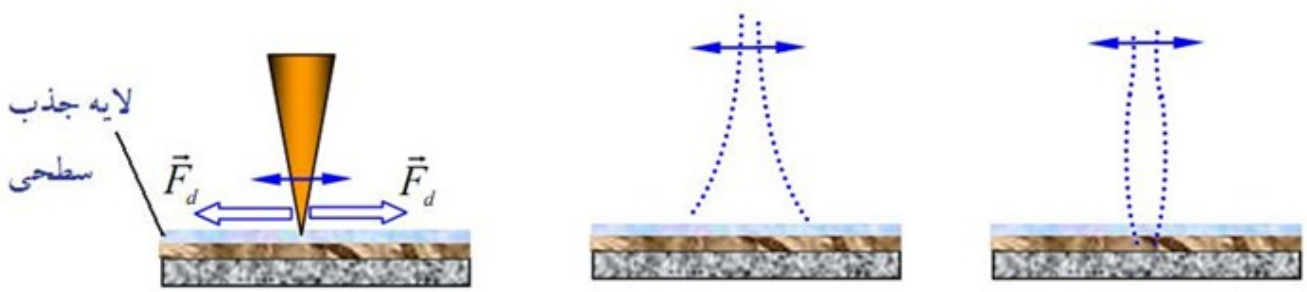
شکل۵- شماتیک حالت نیروی برشی در فاصله سوزن- سطح و سوار بودن پروب بر یک دیاپازون

اکثر مدهای نیروی برشی، از یک مبدل پیزوالکتریک جهت تحریک دیاپازون(tuning fork)، رزوناتور (resonator)یا تشدیدکننده (شکل۵)، استفاده می کنند.

سوزن SNOM، به یک تشدیدکننده بلور کوارتز چسبیده است. دیاپازون بوسیله ویبراتورvibrator(لرزانگر) پیزوالکتریک، با فرکانس نزدیک به فرکانس تشدید سیستم رزوناتور کوارتز- سوزن، شروع به نوسان می کند. لذا از این طریق سوزن حرکات ارتعاشی موازی با سطح نمونه انجام می دهد. اندازه گیری های نیروی برهمکنش سوزن- سطح نمونه، توسط تغییرات دامنه و فاز و با توجه به ولتاژ محرک U(t) اعمالی به الکترودهای پیزو انجام می‌شود.

در هنگام نزدیک شدن سوزن به سطح نمونه اثرات متعددی مشاهده می‌شود. در ابتدا گونه‌ای پراکنش اضافی additional dissipative، در برهمکنش سوزن با سطح نمونه، به علت سایش چسبناک (viscous friction)، در لایه ای نازک از هوا نزدیک سطح و در لایه ای نازک از مولکولهای جذب شده (adsorbed)روی سطح نمونه، رخ می دهد. این پدیده موجب افت کیفی در پارامتر رزونانس (تشدید) و درنتیجه کاهش دامنه نوسان و پهن شدگی پیک تشدید و منحنی پاسخ فازی می گردد.

سپس در مرحله دوم، تغییری در حالت نوسانی و در فاصله کم سوزن- سطح رخ می دهد. حالت نوسانی در فواصل بزرگ، با نوسان میله ای با سر آزاد مطابقت دارد؛ در حالیکه در فاصله کوچک، یا با سوزنی در تماس با سطح، حالت نوسانی بصورت نوسان میله ای با سر درگیر، تغییر می کند. این امر باعث افزایش فرکانس تشدید می گردد؛ بعنوان مثال منحنی فرکانس-دامنه به فرکانسهای بالاتر تغییر می یابد. [١٤, ١٥]. تغییرات دامنه و فاز نوسانات خمشی در سیستم رزوناتور بعنوان سیگنالهای بازخورد feedback جهت



شکل ٦- نیروهای پراکنش اثرگذار بر سوزن و ایجاد تغییراتی در حالت نوسانی سوزن نزدیک سطح نمونه.

http://edu.nano.ir

کنترل فاصله سوزن–نمونه در SNOM، استفاده می شوند.

۷- رزولوشن در سیستم دستگاهی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

۷-۱- تئوری مطرح

از نظر تئوری، رزولوشن نوری یک میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک نامحدود است لیکن از لحاظ عملی، رزولوشن با اندازه دریچه فیبر محدود می شود که معمولا حدود ۵۰ تا ۸۰ نانومتر است.

رزولوشن میکروسکوپ های نوری معمولی، که روشنایی آنها توسط نور معمولی و نه منبع لیزر تأمین می شود، با پدیده پراش نور و بصورت رابطه زیر محدود می شود:

$$y \geq 0.61\frac{\lambda}{A_N}=0.61\frac{\lambda}{n\sin\sigma}$$ رابطه۳

در این رابطه y ، حداقل فاصله بین دو نقطه قابل تشخیص از یکدیگر، λ طول موج نور مورد استفاده برای روشنایی و $A_n=nSin\sigma$ ضریب دریچه (Numerical aperture) عدسی شیئی میکروسکوپ است. همچنین ، ضریب شکست محیط بین عدسی شیئی و نمونه و ، نصف زاویه دید دریچه از نقطه قرارگیری نمونه می‌باشد. در نتیجه معمولا رزولوشن ضریبی از طول موج یعنی در حدود ۰.۵ تا ۱ میکرومتر است[٤]. در عمل معمولا اندازه نصف طول موج نور، حد وضوح را برای میکروسکوپی نوری تعیین می کند .

در روش میدان نزدیک با استفاده از چشمه نور شبه نقطه ای با قطری بسیار کوچکتر از طول موج نور، می توان به وضوحی بهتر از حد پراش دست یافت، اما لازم است که پروب به اندازه کافی، در فاصله ای کمتر از طول موج نور، به سطح نزدیک باشد.

۷-۲- راهکارهای بهبود رزولوشن

برای بدست آوردن وضوح مطلوب در میکروسکوپ SNOM، سطح نمونه بوسیله روزنه ای کوچک که در ارتفاع حدود چند نانومتری بالای سطح قرار دارد، روبش می شود. در این میکروسکوپ، روزنه فوق در انتهای یک فیبر باریک و نوک تیز قرار دارد که نور لیزر با عبور از آن به سطح میرسد[١٦]. نور گسیل شده از این روزنه به سرعت پراش می یابد و تصویر تمامی نقاط روبش شده از سطح نمونه، ثبت می شود .هنگامی که فاصله بین سطح نمونه و روزنه به اندازه کسر کوچکی از اندازه روزنه باشد، وضوح تصویر به طول موج نور مرتبط نیست و به اندازه روزنه بستگی دارد. با این روش وضوحی خیلی بیشتر از آنچه که با میکروسکوپهای متداول حاصل می شود، قابل ثبت است. برای بدست آوردن وضوح بالا، برای مثال از مرتبه ۲۵ nm، حدود λ/20 ، قطر دریچه باید در ابعاد نانومتر باشد و در فاصله کمتر از ۱۰ نانومتری سطح نمونه قرار گیرد. زیرا با افزایش فاصله(s)، از دریچه، امواج میرا بسرعت مستهلک شده و شدت میدان(I) ، به نسبت عکس توان چهارم فاصله کاهش می یابد $(I\propto s^{-4})$. این رابطه که در محدوده میدان نزدیک معتبر است، متفاوت از رفتار موج در میدان دور است که در آن شدت میدان با توان دوم فاصله نسبت عکس دارد.

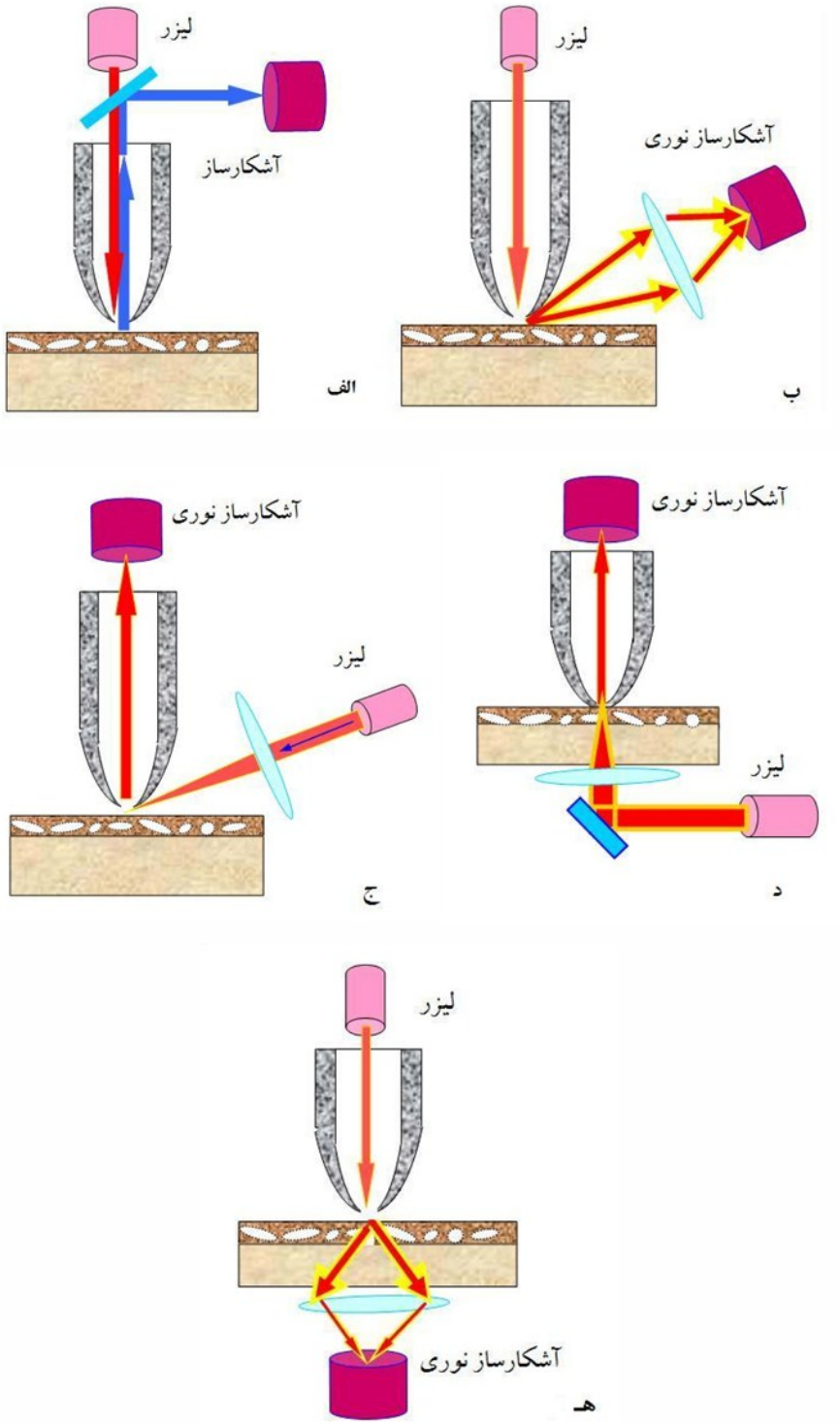
اساسا برای بهبود رزولوشن در میکروسکوپ، راههای مختلفی دیگری نیز وجود دارد. می توان با قراردادن محیطی با ضریب شکست بالاتر بین نمونه و عدسی شیئی، معمولا روغنی با ضریب شکست حدود ١.٤، رزولوشن را کمی بهبود بخشید .

راه دیگر، استفاده از پرتویی با طول موج بسیار کوتاه تر است .میکروسکوپ UVمثالی از این روش است که برای بهبود رزولوشن، از نور UV برای روشنایی استفاده می کند. مثال دیگر میکروسکوپ الکترونی است که از این حقیقت که طول موج الکترونها بسیار کوتاهتر از نور است، بهره می برد.

۸- حالات کاری دستگاه SNOM

میتوان میکروسکوپ SNOM را در حالات مختلف به کار برد. شکل۷، حالات کاری مختلف را نشان می دهد. در سه حالت اول، روشنایی و آشکارسازی هر دو از یک طرف انجام می شود در حالی که در دو حالت آخر، نور از نمونه

http://edu.nano.ir



شکل۷– شکل های ممکن و رایج در طراحی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

عبور کرده و روشنایی و آشکارسازی در دو طرف مختلف نمونه انجام می گیرد.

شرط لازم برای این دو حالت آخر اینست که نمونه از نظر نوری شفاف باشد.

در صورتیکه نمونه منبع نور باشد، مثلاLED ، میتوان روشنایی را حذف و فقط قسمت آشکارساز را استفاده نمود. همچنین میتوان از SNOM برای لیتوگرافی نوری استفاده کرد که در این حالت قسمت آشکارساز حذف می شود. در حالات دیگر، اجزاء نوری اضافی بایستی به گونه ای تنظیم شوند که قسمتهای روشنایی یا آشکارسازی دقیقا روی موقعیت جاری نوک فیبر، متمرکز شوند. در غیراینصورت، شدت نور آنقدر ضعیف می گردد که قابل آشکارسازی توسط فیبر نخواهد بود و یا نور جمع آوری شده توسط آشکارساز خارجی بیش از حد کم خواهد بود.

http://edu.nano.ir

از آنجا که نوک فیبر خیلی کوچک است، این تنظیم باید به کمک یک میکروسکوپ نوری اضافی، انجام شود .

به منظور افزایش حساسیت دستگاه، پرتو بازتاب شده یا عبور یافته از نمونه، بوسیله یک آینه یا لنز برروی یک آشکارساز نوری متمرکز می شود. این شکل SNOM، بطور گسترده ای در لیتوگرافی نوری میدان نزدیک استفاده می شود .همچنین هنگامی که مقادیر بالایی از پمپاژ نوری نیاز است، بطور مثال جهت مطالعه خواص غیرخطی موضعی، طراحی و پیکربندی متفاوتی استفاده می شود که تابش لیزری قدرتمندی به نمونه مستقیما تابانده شود و تابش، بازتابی یا عبوری، توسط یک سوزن میدان نزدیک، جمع آوری گردد .

نتیجه گیری

تشعشع الکترومغناطیسی ایجاد شده توسط دوقطبی الکتریکی از دو قسمت میدان دور و میدان نزدیک تشکیل شده است. روش نوری کلاسیک، به محدوده میدان دور مربوط است. به قسمت تشعشعی میدان الکترومغناطیس نزدیک به منبع انتشار نور(محدوده فاصله کمتر از طول موج نور لازم برای روشن کردن سطح نمونه)، میدان نزدیک گفته می شود. میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک براساس استفاده از میدان نزدیک و غلبه بر محدودیت پراش بکار گرفته شده است. این کار با قرار دادن آشکارساز یا منبع نور (فیبر نوری)، در نزدیکی سطح نمونه و با فاصله ای کمتر از طول موج، انجام می گردد. اجزای اصلی این میکروسکوپ ها شامل چشمه نور، فیبر نوری، آشکارساز و بلور پیزوالکتریک، کنترل کننده و نرم افزار SPM است . رزولوشن عملی میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، معمولا حدود ۵۰ تا ۸۰ نانومتر است اما برای بدست آوردن وضوح بالا، بایستی قطر دریچه در ابعاد نانومتر و در فاصله کمتر از ۱۰ نانومتری سطح نمونه قرار گیرد.

فهرست

http://edu.nano.ir

۷

۹

قسمت نهم: میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک SNOM

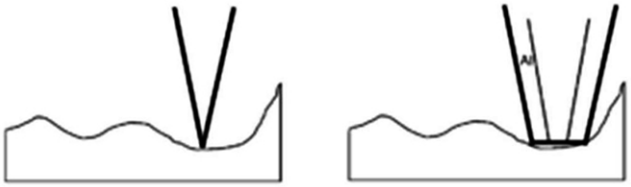
در مقاله پیشین، میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک معرفی گردید و اجزاء و نحوه عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت. در همین راستا در مقاله حاضر، جنبه های مختلف کاری دستگاه بطور کاملتری بیان شده و قابلیتها و محدودیت های مطرح در آن، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. مقایسه بین میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک با دیگر میکروسکوپهای نوری، تونلی روبشی و نیروی اتمی و بیان کاربردها از دیگر بخش های مقاله حاضر خواهد بود.

مقدمه

در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک با استفاده از تفرق میدان نزدیک که در فواصل کمی از اتم تفرق کننده قابل مشاهده است، تصاویری از سطح ماده ساخته می شود. در این میکروسکوپ ها عکس العمل نور تابیده شده توسط منبع نور به سطح ماده، به وسیله یک فیبر نوری جمع آوری می شود که از آن می توان برای تهیه تصاویر با قدرت تفکیک بسیار بالاتر از میکروسکوپهای نوری معمول استفاده نمود[۸]. روش ها و حالات معمول ایجاد تصاویر نوری مثل تصاویر میکروسکوپ نوری، با محدودیت های حد پراش مواجه هستند. اما در میکروسکوپی میدان نزدیک، این موانع برطرف شده و از روشهای مختلفی برای ایجاد تصویر استفاده می شود که اجازه غلبه بر محدودیت پراش و رسیدن به رزولوشن فضایی تا مرتبه ۱۰ نانومتر را ایجاد کرده است.

۱- حالات کاری دستگاه SNOM

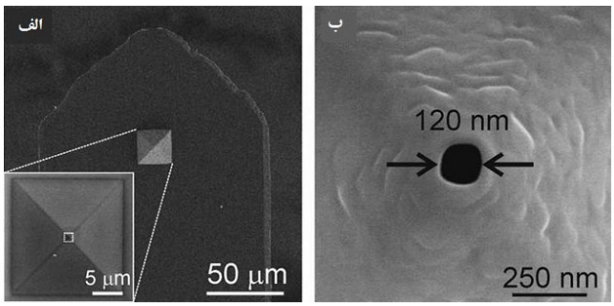
بسته به نوع نمونه و حالت عملکردی بدون دریچه و یا با دریچه، چند حالت کاری برای میکروسکوپSNOM وجود دارد. شکل ۱ این حالت های کاری را نشان می دهد.



شکل ۱- الف) سوزنهای پوشش دار؛ ب)سوزنهای تیز بدون پوشش

۱-۱- میکروسکوپ میدان نزدیک روبشی دریچه ای

اولین سیستم میکروسکوپی روبشی میدان نزدیک، نوع دریچه‌ای A-SNOM= Aperture SNOM است. با وجود مشکلات فراوان در رابطه با سوزنهای دریچه دار؛ نظیر گرم شدن، عیوب زمان ساخت، کنتراست، حساسیت، توپولوژی و تداخل؛ این حالت کاری هنوز از محبوبیت زیادی برخوردار است و تصاویر بسیار خوبی را با وضوح بالا تهیه می کند.در SNOM با دریچه، پنج حالت کاری تابش، جمع آوری، تابش–جمع آوری، بازتاب و بازتاب–جمع آوری را می توان استفاده کرد.



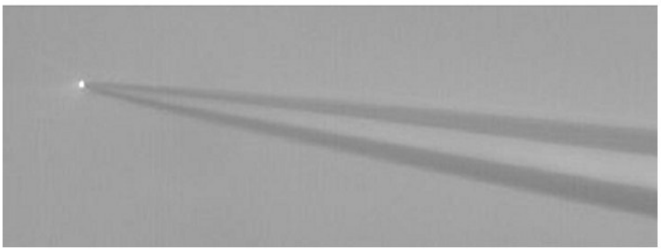
شکل۲ -پروبهای هرمی شکل میان تهی میدان نزدیک الف)تصویر میکروسکوپ الکترونیSEM از سوزن هرمی شکل سوار بر کانتیلور ب)دریچه با قطر ۱۲۰ نانومتر بزرگنمایی بیشتر تصویر

۱-۲- میکروسکوپی روبشی میدان نزدیک بدون دریچه

حالت کاری دیگری که امروزه استفاده می شود، حالت

* مهدی کدخدائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد
* محمد هادی مقیم (نویسنده مسئول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی مواد – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

بدون دریچه است. سوزن های استفاده شده در مدل بدون دریچه، بسیار تیز هستند و پوشش فلزی ندارند. تجهیز و استفاده از این حالت نیز پیچیده تر است.



شکل۳- تصویر سوزن SNOM از مرجع

در SNOM بدون دریچه، چهارحالت تونل زنی فوتونیPSTM استفاده می شود که عبارتند از:

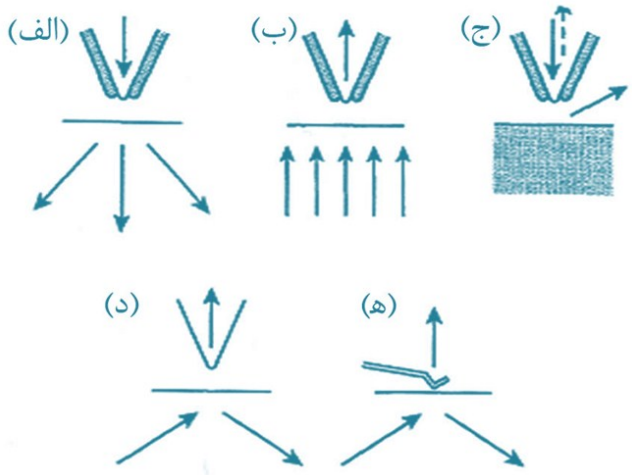
حالت تونل زنی فوتونی (PSTM) بوسیله سوزن شفاف تیز

حالت تونل زنی فوتونی (PSTM) بوسیله سوزن مات

حالت تداخلی

حالت تابش-بازتاب

در شکل ٤، چند حالت کاری مرسوم این دستگاه نشان داده شده است.

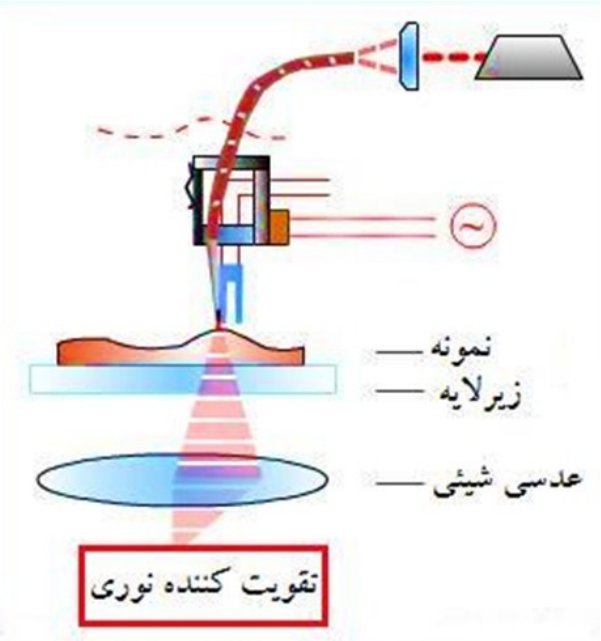


شکل٤ -حالات متفاوت کاری در SNOM: الف)عبوری ؛ ب) جمع آوری ؛ ج) بازتابی د)عبوری- جمع آوری؛ هـ)میکروسکوپی تونل زنی فوتونی روبشی

۱-۳- بررسی حالات رایج کاری

۱-۳-۱- حالت عبوری

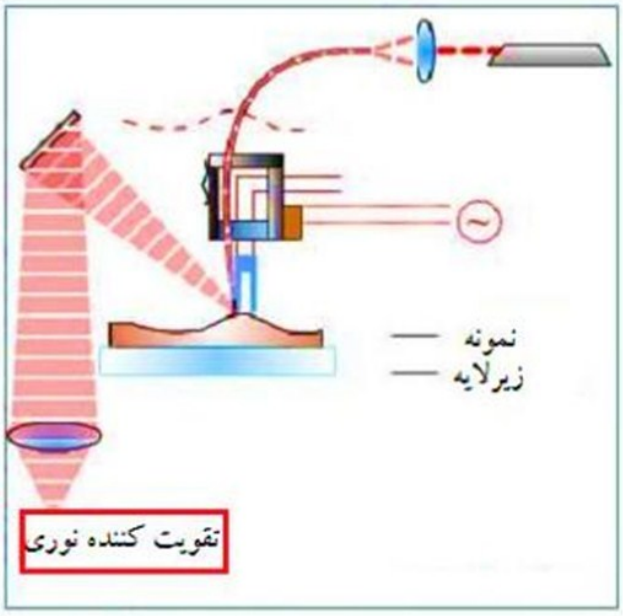
پرتوی نور با عبور از میان دریچه پروب، از نمونه نیز عبور کرده و زیر نمونه جمع می شود. این حالت عملکرد برای نمونه های شفاف کاربرد دارد.



شکل۵- شمای کلی دستگاه در حالت عملکرد عبوری

۱-۳-۲- حالت بازتابی

پرتوی نور از یک پروب دی الکتریک به سوی نمونه می تابد. سپس نور بازتاب شده بوسیله عدسی، در میدان دور، و یا بوسیله خود پروب فیبری، در این حالت اغلب سوزنهای فیبری بدون پوشش استفاده می شوند، جمع آوری می گردد. شدت نور در این حالت کمتر است و بستگی به سوزن دارد. این حالت کاری فقط برای نمونه های مات قابل استفاده است

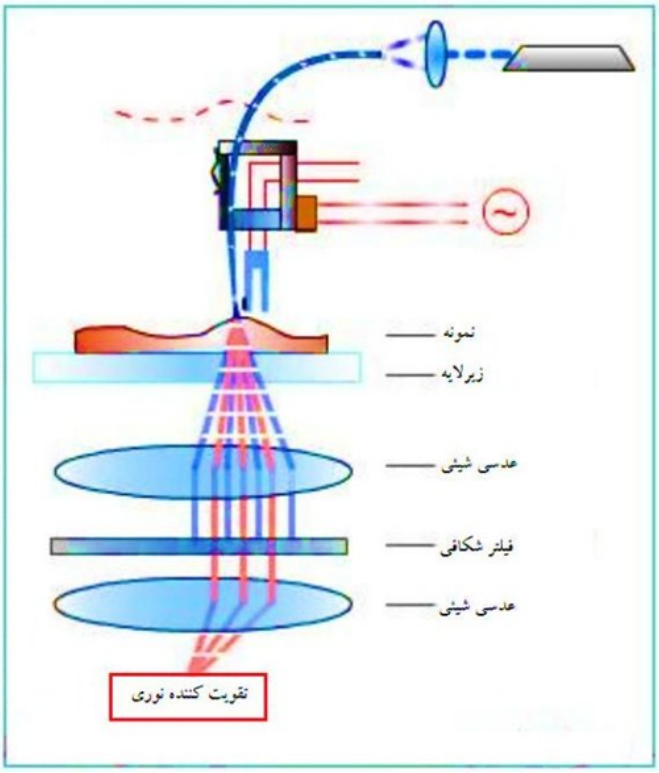


شکل٦- شمای کلی دستگاه در حالت عملکرد بازتابی

http://edu.nano.ir

۱-۳-۳- حالت جمع آوری

نمونه بوسیله منبع نوری بزرگ بیرونی، میدان دور، روشن شده و پروب، نور بازتاب شده را جمع آوری می کند. این حالت کاری برای پایش الکترولومینسانس مناسب است که در آن، برانگیختگی تابش بصورت الکتریکی صورت می گیرد و بوسیله سوزن SNOM جمع آوری می شود .

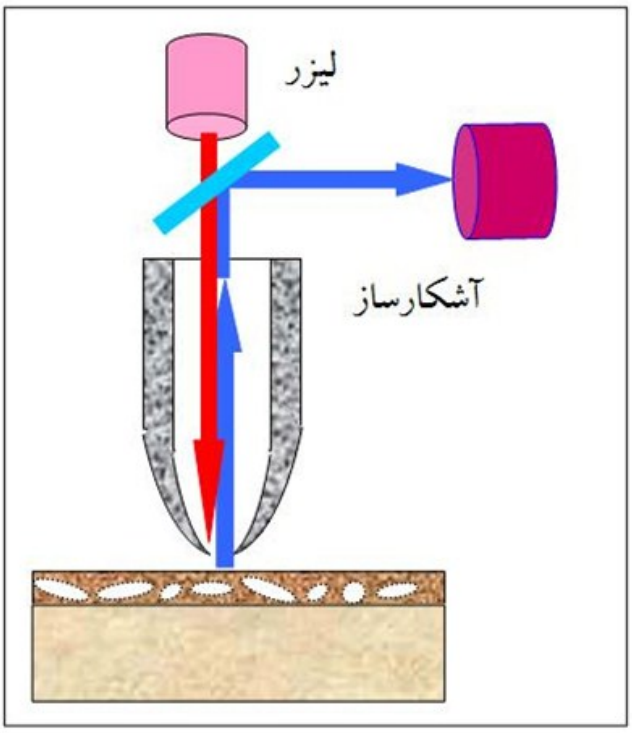


شکل۷- شمای کلی دستگاه در حالت عملکرد جمع آوری

۱-۳-٤- حالت نوردهی - جمع آوری:

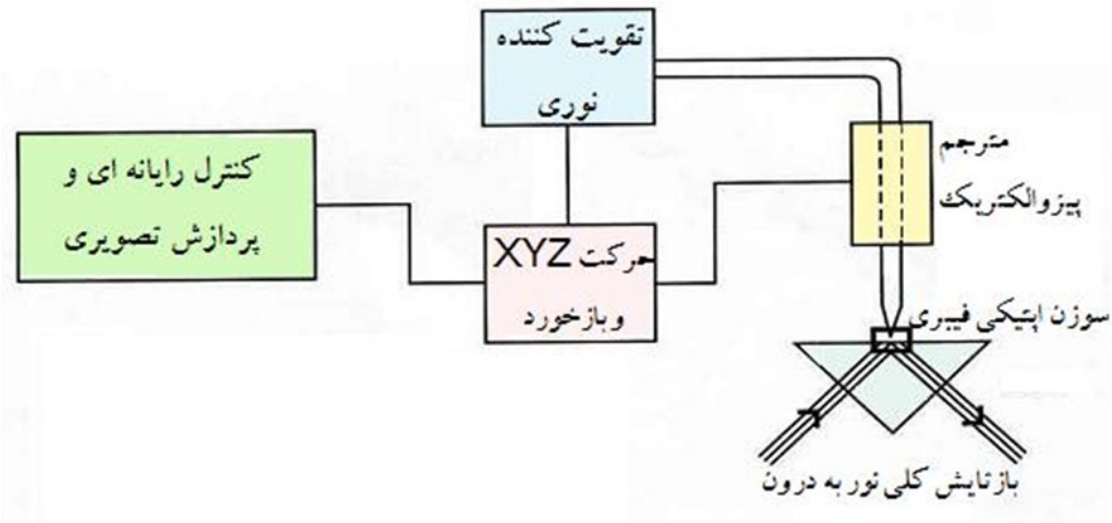
سیستم دیگری نیز وجود دارد که ساده ترین حالت کاری محسوب می شود و در آن پروب، هم به نمونه تابش میکند، نمونه توسط فیبر نوری روشن می شود، و هم نور بازتابی را جمع آوری می کند. در این حالت که حالت نوردهی جمع آوری است، حالت انعکاسی نیز نامیده می شود. در این حالت فیبر هم بعنوان منبع نور و هم جمع آوری کننده نور عمل می کند. بنابراین هر دو وظیفه نوردهی(روشنایی) و جمع آوری نشر میدان نزدیک نمونه، توسط سوزنی مشابه شکل۱۵، انجام می‌پذیرد. نور بازتابی از طریق یک جداکننده پرتو (Beam splitter) به یک دیود نوری می رود. در اینجا نور به یک جریان الکتریکی تبدیل می شود. بدین صورت در این سامانه پرتو نور، دو بار از میان یک دریچه با اندازه ای کوچکتر از طول موج عبور می کند. در نتیجه، سیگنالی که به آشکارساز نوری می رسد، شدت بسیار کمی دارد. از این رو روشهای تشخیصی با حساسیت بالا نیاز است. چنین ترکیبی از منبع میدان نزدیک با دریافت کننده میدان نزدیک، روش تقریبا نوید بخشی است که رزولوشن فضایی بالایی را تأمین می کند. به کمک این مجموعه می توان به عنوان مثال شدت انعکاس یا فوتولومینسانس نمونه را اندازه گیری نمود. کاربرد دیگر آن اندازه گیری انتشار نور در بلورهای فوتونیک یا هدایت کننده های موجی (Wave guiding) در ساختارهای لیزری است .

برای اندازه گیری فوتولومینسانس، معمولا جهت اجتناب از رسیدن نور لیزر اولیه به آشکارساز، یک مانع قرار داده می شود. می توان باSNOM ، نمونه را روبش کرده طیف نوری هر نقطه از سطح نمونه را جمع آوری نمود تا تمام اطلاعات ممکن بدست آید. در حالت انعکاسی تنها تنظیم لازم کوپل کننده فیبرFiber coupler است که در اینجا باید دقیقا در نوک فیبر متمرکز شود.



شکل۸- شماتیکSNOM ، زمانیکه هر دو عمل نوردهی و جمع آوری پرتو نشری، بوسیله یک سوزن انجام می شود

http://edu.nano.ir



شکل۹ -شمای کلی دستگاه میکروسکوپ تونل زنی فوتونی روبشی. میدان میرای مدوله شده توسط نمونه و باریکه پرتو بازتابش کلی به درون شده، قابل ردیابی است.

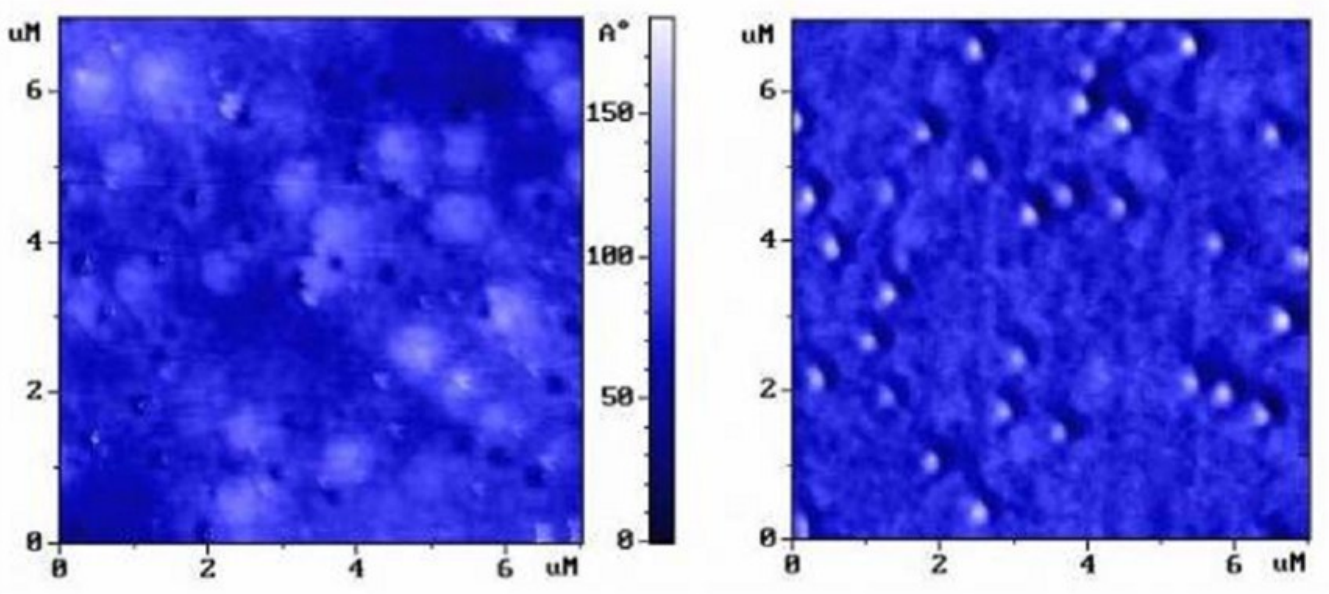
۱-۳-۵- حالت میکروسکوپی تونل زنی روبشی فوتونی(اپتیکی)

اساس عملکرد در این حالت، بسیار شبیه میکروسکوپ تونلی روبشی(STM) ، است و شدت نور آشکار شده بصورت نمایی با افزایش فاصله سوزن – نمونه، افت می کند و از این رو به STM فوتونی PSTM= Photon Scanning Tunneling Microscopy، معروف شده است.

یک پروب دی الکتریک، با سوزن شفاف بدون پوشش، موج ناپایدار و میرای بوجود آمده در سطح نمونه در اثر بازتاب کلی داخلی را خنثی می کند. در واقع سوزن پروب، به عنوان پراکنده کننده میدان ناپایدار و میرا عمل می کند .

قرار دادن نمونه روی سطح دی الکتریک، خصوصیات میدان میرا را تغییر می دهد. هنگام روبش سطح نمونه بوسیله سوزن متصل به بلور پیزوالکتریک، تونل زنی فوتون ها بین سوزن و نمونه، تقویت شده، بوسیله تقویت کننده فوتونی که به انتهای دیگر فیبر متصل است، و بوسیله آشکارساز تشخیص داده می شود. در این حالت اگرچه بکاربردن SNOM آسان است، ولی تفسیر داده ها مشکل خواهد بود .

با وجود تفاوتهای کوچک در طراحی، همه میکروسکوپ های SNOMویژگی مشترکی دارند. به عنوان نمونه، در



شکل۱۰– توپوگرافی نیروی برشی(چپ) و تصویر نوری میدان نزدیک(راست) از نمونه ای با نقاط کوانتومی InAs

http://edu.nano.ir

همه آنها سوزن نازک نانومتری به عنوان چشمه برانگیختگن فلوئورسانس و جمع کننده نور استفاده می شود. همچنین سازوکاری مشابهی جهت قرار دادن و نگه داشتن سوزن در فاصله نانومتری از سطح نمونه در حال روبش وجود دارد.

تصویر توپوگرافی AFM/SNOM از نمونهInAs/GaAs ، با نقاط کوانتومی بدست آمده بوسیله یک میکروسکوپ با عملکردی مشابه شکل٤– ب ، در شکل ۹، نشان داده شده است. در این روش، از لیزر HeCdبا طول موج (λ=442nm)، استفاده شده است. تصویر نوری میدان نزدیک، انباشتگی تابشهای بازتابیده از سطح نمونه و نشر لومینسانسemission (luminescent)) را نشان می دهد که با گذار بین سطوح کوانتایز شدن ابعادی، در نقاطInAs ، مطابقت دارد. اضافه یک تکفام کننده (monochromator) به میکروسکوپ اجازه می دهد که مطالعات طیف سنجی موضعی نیز انجام پذیرد.

۲-شباهتها و تفاوتهای میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک با دیگر میکروسکوپها

۲-۱مقایسه SNOM با میکروسکوپ نوری

همانطور که در گذشته نیز بحث شد، میکروسکوپهای نوری، دارای یک حد نهایی هستند که به آن حد پراش گفته می شود و محاسبات ریاضی آن در سال ۱۸۷۰ توسط ارنست ابه انجام شده است. کوچکترین شیئی که می توان آنرا با استفاده از بهترین میکروسکوپ نوری مشاهده نمود، باید از نصف طول موج نوری که برای دیدن آن استفاده می شود، بزرگتر باشد. در میکروسکوپهای نوری روبشی میدان نزدیک، این حد شکسته شده است و می توان به رزولوشنهایی کمتر از ۱۰ نانومتر و مستقل از طول موج بکار گرفته شده، دست پیدا کرد.

دو تفاوت اصلی بین روش میکروسکوپی میدان نزدیک و روش مرسوم میکروسکوپی میدان دور وجود دارد:

در میکروسکوپی میدان نزدیک، ناحیه برهمکنش در هر لحظه بسیار کوچکتر از ناحیه برهمکنش در میکروسکوپی میدان دور است؛ همچنین در میکروسکوپی میدان نزدیک، فاصله بین چشمه نور و نمونه، کمتر از طول موج است؛ در حالیکه در میکروسکوپی میدان دور، این فاصله بیشتر است

SNOM تنها دستگاهی است که اندازه گیری های نوری را با رزولوشنی به مراتب بهتر از آنچه که طول موج نور مورد استفاده برای روشنایی و یا آشکارسازی اجازه می دهد، امکان پذیر می سازد .اما برخلاف میکروسکوپ نوری، که کار با آن ساده است، نتایج بدست آمده ازSNOM نیاز به ارزیابی دقیق دارد. غالبا تشخیص و خطاهای اندازه گیری، بسیار مشکل است. در اینجا استفاده از طیف نگاری میدان نزدیک (Spectroscopic SNOM) ، که نه تنها چگالی نور را بلکه طیف نوری کامل نور برگشتی از نمونه را آشکار می سازد، کار را بسیار آسانتر می کند.

SNOM به یک آشکارساز نوری بسیار حساس نیز نیاز دارد زیرا اندازه سطحی که نور از آن آشکار می شود بسیار کوچک است.

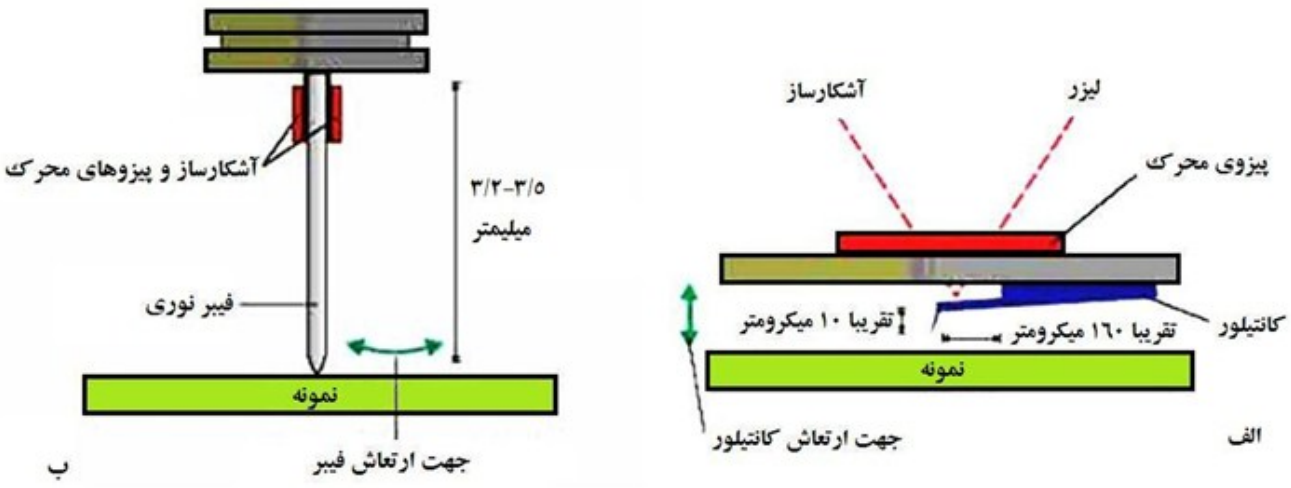
وقتی از یک تکرنگ ساز(monochromator) برای جداسازی طول موجهای مختلف استفاده می شود، آشکارساز باید به اندازه کافی حساس باشد تا سیگنالی را که شامل فقط چند فوتون در میلی ثانیه باشد، شناسایی کند. بطور خلاصه، فقط وقتی از SNOM برای اندازه گیری های اپتیکی استفاده می شود که به رزولوشن نوری بالاتری نسبت به میکروسکوپ معمولی، میدان دور، نیاز است.

۲-۲- مقایسه SNOM با میکروسکوپ نیروی اتمی

علیرغم این حقیقت که SNOM یک میکروسکوپ نوری است، به میکروسکوپ های نیروی اتمی(AFM) بیشتر شباهت دارد تا به میکروسکوپ های نوری متداول. SNOM هم مثل AFM توپوگرافی سطح نمونه را با رزولوشن بسیار بالا در جهت عمودی، آنالیز می کند.

تفاوت SNOM و AFM در پروبی است که برای روبش سطح استفاده می گردد .AFM از یک کانتی لور برای حس کردن توپوگرافی استفاده می کند. اهرم بازویی معمولا یک

http://edu.nano.ir



شکل ۱۱– مقایسه سوزن دستگاههای (الف)AFM (ب) SNOM

قطعه سیلیسیم با سوزن بسیار تیز است که بصورت مکانیکی سطح را روبش می کند .این در حالیاست که در SNOM به جای سوزن بسیار تیز معمولا از فیبر نوری استفاده می شود.

برخلافAFM ، فیبر نوری نه تنها برای آنالیز توپوگرافی بلکه برای برانگیختگی اپتیکی، آشکارسازی نوری و یا هر دو اینها به کار می رود که به مجموعه SNOM مورد استفاده بستگی دارد.

بر خلافAFM، SNOM فقط می تواند در حالت دینامیکی کار کند، یعنی سوزن در فرکانس رزونانس خود ارتعاش می کند و فاصله سوزن تا سطح توسط میزان کاهش ارتعاش damping اندازه گیری می شود.

AFM و SNOM نه تنها در نوع پروب، بلکه در جهت ارتعاش نسبت به سطح نمونه و همچنین اصول آشکارسازی ارتعاش، با هم تفاوت دارند(سوزن SNOM به دلیل طول نسبتا زیادش برای این کار در زیر سطح مایع نیز مناسب است). جهت اجتناب از تداخل در اندازه گیری های اپتیکی، ارتعاش SNOM بصورت مکانیکی آشکار می شود.

یکی دیگر از تفاوت های میکروسکوپ های SNOMباAFM، در نوع سوزن روبشگر است. سوزن دستگاه AFM، از جنس سیلیکون و سوزن دستگاهSNOM ، از یک فیبر نوری تشکیل شده است .برخلاف میکروسکوپAFM ، سوزن دستگاهSNOM ، علاوه برتعیین توپوگرافی سطح، برای نوردهی سطح نمونه نیز بکار می رود. در شکل۱۰، دستگاه SNOM با دستگاه AFMمقایسه شده است

۲-۳- مقایسه SNOM با میکروسکوپ تونلی روبشی

امروزه برای SNOM رزولوشن حدود ۵۰ نانومتر به اثبات رسیده است. که نسبت به STM و AFMدر سطح پایینتری قرار دارد. اما SNOM اطلاعات ارزشمندی که فقط با کنتراست نوری قابل دسترسی است را در اختیار می گذارد و می بایست SNOM را به عنوان یک ابزار مکمل در نظر گرفت.

در روشSNOM، همانند میکروسکوپ تونلی روبشی STM، تصویرگیری در دوحالت شدت جریان ثابت و ارتفاع ثابت انجام می گیرد اما در میکروسکوپهای پروبی روبشی نظیر STM وAFM ، شکل و خواص الکترونیکی نمونه و در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، سیگنالهای نوری مورد بررسی قرار می گیرد.

۳-مزایای استفاده از میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

از مزایای میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک ، می توان به موارد زیر اشاره نمود:

*با بکارگیری خواص امواج ناپایدار و میرا، محدودیت تفکیک میدان دور، در روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک برداشته شده و در ناحیه میدان نزدیک، حد پراش،

http://edu.nano.ir

به آسانی پشت سر گذاشته می شود .

*در بررسی سطح نمونه با استفاده از یک میکروسکوپ در ناحیه میدان نزدیک، وضوح بالایی بدست می آید. لازم به ذکر است که وضوح تصویر بدست آمده، به طول موج نور تابشی وابسته نیست بلکه به اندازه دریچه آشکارساز مربوط می شود. بعلاوه میتوان با ایجاد تغییر در ابعاد ساختار و استفاده از روزنه ها یا شکافهای کوچک در نزدیک نمونه مورد بررسی، وضوح بالاتری نیز بدست آورد.

*می توان از میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، در هر نوع محیطی استفاده نمود، بدون اینکه نیاز به انجام فرآیند آماده سازی خاصی بروی نمونه باشد.

*در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، از سیگنال های نوری استفاده شده و نمونه مورد نظر عملا مشاهده می شود، در حالیکه در میکروسکوپهای پروبی روبشی نظیر STMوAFM ، شکل و خواص الکترونیکی نمونه مورد بررسی قرار می گرفت.

*اندازه گیری های طیف نگاری در میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک، امکان پذیر است

*در روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک، عملا سوزن دستگاه با نمونه برخورد نمی کند. به همین دلیل این روش جزء روشهای تست غیر مخربNDT طبقه بندی می‌شوند .

٤-محدودیت های کاری روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک

روش میکروسکوپی نوری میدان نزدیک با وجود برخورداری از مزایایی که در فوق ذکر شد، با محدودیت هایی نیز روبروست که از جمله عبارتند از:

*محدوده کاری خیلی کم و عمق کم میدان؛

*محدود به مطالعه سطح ماده؛

*برای مطالعه مواد نرم، به ویژه در حالت کاری نیروی برشی مناسب نیست؛

*برای نمونه های بزرگ و در تصویرگیری با وضوح بالا، زمان روبش طولانی است؛

در نمونه هایی مانند مواد نیمرسانا، ب ەدلیل نیاز به برقراری حساسیت مناسب و وضوح طیفی خوب در برخی موارد، دمای کاری پایین الزامی است. در چنین شرایطی مشکلات فنی در آزمایش های SNOM به وجود می آید. در این حالت، پروب SNOM باید برای کار در دمای پایین نیز تطابق داشته باشد . از سوی دیگر، سازوکار بازخورد نیروی برشی نیز باید برای کار در دمای پایین مناسب باشد و یا نمونه باید به قدر کافی مسطح باشد تا تصویرگیری در ارتفاع ثابت میسر گردد .

٥-کاربردهای میکروسکوپ نوری روبشی میدان نزدیک

در چند سال اخیر، روش SNOM بطور گسترده ای در زمینه مشخصه یابی نانومواد بکار برده شده است. این روش را می توان با همه روشهای معروف در میکروسکوپی نوری کلاسیک مانند روش لومینسانس، پلاریزاسیون و همچنین روش تضاد رنگ، ترکیب نمود و بنابراین میتوان از مزیت روش های متداول تصاد رنگ و وضوح بالاتر بهره برد.

سازوکارهای نوری از نوع تضاد رنگ که بوسیلهSNOM ، امکانپذیر هستند، شامل جذب، فلوئورسانس، پلاریزاسیون، ضریب شکست و رسانش الکتریکی نوری هستند. به اینصورت که با تغییر در پلاریزاسیون نور یا شدت نور به صورت تابعی از طول موج ورودی، می توان از روشهای تضاد رنگاستفاده نمودیا تضاد رنگ را با استفاده از تغییر در ضریب شکست، ضریب بازتاب،تنش موضعی، ساختار شیمیایی و خواص مغناطیسی فراهم کرد. از این روش همچنین در مطالعه خواص دینامیکی در محدوده زیر طول موج می توان استفاده نمود.

SNOM با وضوح بالا، برای بررسی نوری ساختارهای غیر همگن نیمه رسانا- با ابعاد حدود ۱۰۰ نانومتر، بخوبی قابل استفاده است. بوسیله روشSNOM جمع آوری کننده، میتوان آنالیزهای فتولومینسانس(SRPL=Spatial resolution Photoluminescence) را با وضوح بالا انجام داد که امکان بررسی جزئیات ساختارها را فراهم می سازد.

در این زمینه نقاط کوانتومی، گزینه های مطلوبی هستند زیرا

http://edu.nano.ir

دارای تراز انرژی مجزا بوده و خطوط فتولومینسانس باریکی را ایجاد می نمایند.

به کمک دستگاه SNOM، تصاویر بسیار خوبی از توپوگرافی نمونه ها با رزولوشن عمودی خوب، بدست می آید. از دیگر کاربردهای SNOM، تهیه تصاویر با رزولوشن بالا از سلولها، بررسی ساختار فازها در پلیمرهای لایه ای و بررسی ساختار داخلی ژلهای پلیمری است. از این دستگاه همچنین در لیتوگرافی نوری برای نوشتن استفاده می شود.

در واقع میتوان توپوگرافی و خواص فیزیکی سطوح حساس نوری مانند مقاومتهای نوری را به کمک پالسهای لیزری گسیل شده از پروب SNOM تغییر داد، که در نتیجه وضوحی که بوسیله سیستمهای لیزری و نوری متداول غیرممکن است، بوسیله SNOM به دست می آید.

به صورت خلاصه بعضی از کاربردهای دستگاه SNOM عبارتند از:

تهیه تصاویر با رزولوشن بالا از سلول ها، بررسی ساختار فازها در پلیمرهای لایه‌ای ، بررسی ساختار داخلی ژل‌های پلیمری، شکل‌دهی پلیمر توسط میکروسکوپ نوری میدان –نزدیک، اسپکتروسکوپی تک مولکول‌ها توسط SNOM

نتیجه گیری

میکروسکوپ روبشی میدان نزدیک، تنها دستگاهی است که اندازه گیری های نوری را با رزولوشنی بهتر از آنچه طول موج نور تابیده برای روشنایی و یا آشکارسازی اجازه می دهد، امکان پذیر می سازد زیرا در این میکروسکوپ ها، وضوح تصویر، به طول موج نور تابشی وابسته نیست بلکه به اندازه دریچه آشکارساز مربوط می شود.

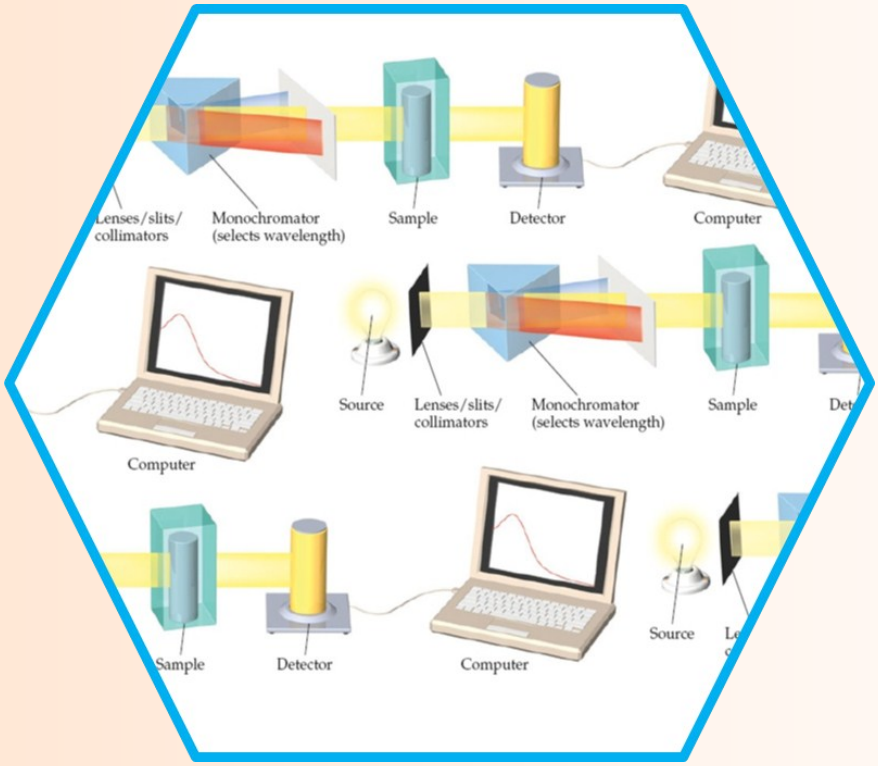
در میکروسکوپ روبشی میدان نزدیک بسته به نوع نمونه و وجود دریچه، حالات کاری مختلفی برای ایجاد تصویر وجود دارد. حالات کاری میکروسکوپ روبشی میدان نزدیک با دریچه شامل پنج حالت کاری تابش، جمع آوری، تابش–جمع آوری، بازتاب و بازتاب–جمع آوری و در میکروسکوپ های بدون دریچه، دارای چهار حالت تونل زنی فوتونی (PSTM) می باشد.

روش میکروسکوپ روبشی میدان نزدیک بطور گسترده در زمینه مشخصه یابی نانومواد بکار برده شده است که خلاصه بعضی کاربردهای آن، تهیه تصاویر با رزولوشن بالا از سلول‌ها، بررسی ساختار فازها در پلیمرهای لایه‌ای، بررسی ساختار داخلی ژل های پلیمری ،شکل دهی پلیمر توسط میکروسکوپ نوری میدان –نزدیک و اسپکتروسکوپی تک مولکول‌ها می باشد.

فهرست

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

طیف سنجی نوری

۸ طیف سنجی نوری

۱ قسمت اول: معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس ۷۱۱

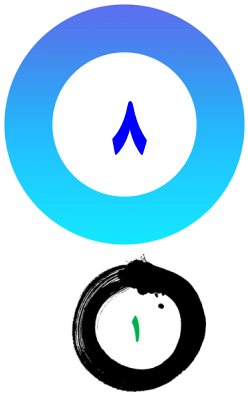
۲ قسمت دوم: نکات عملی روش لومینسانس ۷۱۷

۳ قسمت سوم: دستگاه وری سامانه‌های فوتولومینسانس ۷۲۳

۴ قسمت چهارم: فرآیندهای آسایش در پدیده لومینسانس ۷۲۹

۵ قسمت پنجم: مقد مه ای برطیف سنجی مرئی و فرابنفش ۷۳۵

۶ قسمت ششم: طیف سنجی جذبی فرابنفش و مرئی ۷۴۱



قسمت اول: معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس

لومینسانس فرایند نشر نور از حالت های برانگیخته الکترونی ااست. بسته به اینکه برانگیختگی توسط چه منبع انرژی صورت گرفته باشد، لومینسانس انواع مختلف دارد.

در فوتولومینسانس که یکی از پرکاربردترین انواع لومینسانس است، برانگیختگی توسط فوتون نور انجام میشود. فلورسانس و فسفرسانس از انواع فوتولومینسانس می‌باشند. یکی از مهمترین قابلیت های فلورسانس به عنوان یک روش تجزیه‌ای برای بررسی های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب و گستره خطی نسبتا زیاد آن در مقایسه با روش های جذبی است.

مقدمه

نور یکی از صورت های انرژی است. از آنجا که برای تولید نور, شکل دیگری از انرژی باید صرف شود، دو راه عمده برای آن وجود دارد: فرآیند التهابIncandescence و فرآیند لومینسانس Luminescence در فرایند التهاب، نور از انرژی گرمایی تولید می شود. زمانی که جسمی تا دماهای بالا حرارت داده می شود شروع به درخشیدن میکند. التهاب، نور قرمز ساطع شونده از فلزی است که در کوره یا شعله قرار داده شده است. نور سفید حاصل از لامپ های معمولی نتیجه حرارت دادن رشته تنگستن درون آن هاست. نور حاصل از خورشید و ستارگان نیز به دلیل فرایند التهاب ساطع می گردد .

در فرایند لومینسانس، الکترون های ماده هدف که در شرایط معمول در حالت یا تراز انرژی پایه Ground State به سر می‌برند، با گرفتن انرژی از یک منبع مشخص به حالتهای پر انرژی تر برانگیختهExcited States میرود. در بازگشت الکترون های ماده از حالت بر انگیخته به حالت پایه، انرژی برانگیختگی به صورت نور (انرژی فوتونها) نشر می شود. به طور معمول (به جز در موارد خاص) انرژی برانگیختگی به دلیل دخالت برخی از انتقالات درون مولکولی (یا اتمی) از جمله اتلاف انرژی به صورت گرمایی، از انرژی نور نشر شده بیشتر است. از آن جهت که فرآیند لومینسانس نیازمند دماهای بالا نبوده و در دماهای معمول و نسبتا پایین اتفاق می افتد، به نور ساطع شده، نور سرد هم گفته می شود.

۱- انواع لومینسانس

از یک دیدگاه، لومینسانس به دو دسته مولکولی و اتمی تقسیم بندی می شود. در لومینسانس اتمی، نشر نور از اتم ها و در لومینسانس ملکولی از ملکول ها صورت می گیرد.

لومینسانس ملکولی به دو دسته طبقه بندی می شود:

الف) بر اساس نوع منبع انرژی مورد استفاده برای برانگیخته کردن ملکول و ب) نوع حالت برانگیخته.

انواع مختلف لومینسانس در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱- طبقه بندی انواع لومینسانس

انرژی تحریک	نوع لومینسانس
جذب نور مرئی-فرابنفش	فوتو لومینسانس
انرژی واکنش شیمیایی	شیمی لومینسانس، بیو لومینسانس
باز ترکیب یون فعال شده به شیوه گرمایی	ترمولومینسانس
تزریق بار	الکترولومینسانس
انرژی نور یا ذرات پر انرژی	رادیولومینسانس، کاتدولومینسانس
اصطکاک	تریبو لومینسانس
انرژی امواج صوتی	سونولومینسانس

زهرا محمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

شیمی لومینسانس: Chemiluminescence نشر نور در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی است. انرژی واکنش شیمیایی منجر به تولید محصولی در حالت برانگیخته می گردد که بعد از بازگشت به حالت پایه نور نشر می کند.

بیولومینسانس: Bioluminescence یکی از انواع شیمی لومینسانس است که در آن تولید نور توسط ارگانیسم های زنده صورت می گیرد. دو ترکیب شیمیایی به نام های لوسیفرین luciferin که یک رنگدانه می باشد و لوسیفراز luciferase که یک آنزیم است، در این فرایند دخیل هستند. واکنش لوسیفرین با اکسیژن توسط لوسیفراز کاتالیز شده و در نهایت منجر به تولید نور می گردد

الکترولومینسانس:Electroluminescence بازترکیب ناگهانی الکترون و حفره در جامداتی مثل ترکیبات نیمه هادی و عایق که منجر به عبور جریان ناگهانی شده، شکست دی الکتریک Dielectric Breakdown نامیده شده که در نتیجه اعمال میادین الکتریکی بالا حاصل می‌شود. در الکترولومینسانس، فرآیند شکست دی الکتریک منتهی به نشر نور از جامد می گردد.

کاتدولومینسانس:Cathodoluminescence در نتیجه برخورد اشعه کاتدی (پرتو الکترونی تولید شده به وسیله تفنگ الکترونی) به مواد لومینسانس کننده (که اصطلاحا به آنها Phosphor گفته می شود) در حالت جامد صورت میگیرد. الکترون های پرانرژی در این حالت همانند یک منبع انرژی عمل کرده و موجب تحریک از طریق انتقالات الکترونی و در نتیجه انتشار فوتون می گردند.

کاتدولومینسانس روشی شناخته شده و مؤثر و ابزاری حساس برای تعیین مشخصات توصیفی به ویژه در محدوده مواد نیمه رسانا و زمین شناسی است برخورد پرتو الکترونی پرانرژی به نیمه رسانا موجب انتقال الکترون از لایه ظرفیت Valance Band به لایه هدایت Conduction Band شده و یک زوج الکترون-حفره تشکیل می شود. باز ترکیب زوج الکترون-حفره تولید فوتون نور می کند.

الکتروشیمی لومینسانس: Electrochemiluminescence واکنش های الکتروشیمیایی در اصل، واکنش های اکسایش/ کاهش ناهمگن می باشند که بر اثر انتقال الکترون در سطح مشترک الکترود و محلول صورت می پذیرند.

در الکتروشیمی لومینسانس، عامل تحریک انرژی واکنش الکتروشیمیایی است. گونه های تولید شده در فرایند اکسایش/کاهش روی سطح الکترود، خود واکنش پذیر بوده و یک واکنش پر انرژی انتقال الکترونی در محلول انجام می دهند. انرژی حاصل از این واکنش و سرعت تولید آن به قدری زیاد است که فرصت انتقال آن به محیط (اتلاف به صورت انرژی گرمایی) کم است. لذا انرژی آزاد شده از این واکنش، صرف برانگیختگی محصول واکنش می شود.

بازگشت محصول به حالت الکترونی پایه نور تولید می کند

تریبولومینسانس: Triboluminescence نشر نور در نتیجه اعمال تنش مکانیکیMechanical Stress بر ترکیبات کریستالی و یا شکست کریستال Crystal Fracture می باشد. این فرایند با اسامی دیگری نیز شناخته میشود: Mechanoluminescence، Fractoluminescence Piezoluminescence هر چند از شناسایی ترکیباتی که این خاصیت را دارا می باشند بیش از ۴۰۰ سال می گذرد، هنوز تئوری مشخصی برای توصیف این پدیده وجود ندارد. مکانیزم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست ولی به نظر می رسد که علت آن جدایی و بازترکیب Recombination مجدد بارها در ماده است.

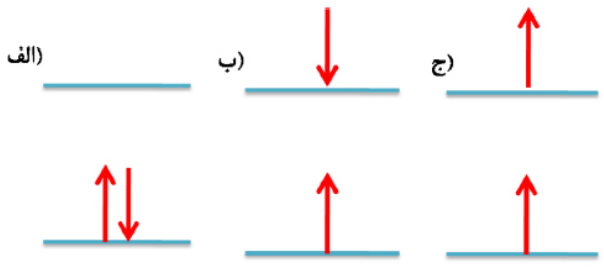
سونولومینسانس :(Sonoluminescence) منبع تحریک، امواج ماورای صوت است.

وتولومینسانس :(Photoluminescence) یکی از معروف ترین انواع لومینسانس است که در آن تحریک به وسیله فوتون ها صورت می گیرد. به لحاظ مکانیک کوانتوم، در این فرایند برانگیختگی به سطوح انرژی بالاتر و سپس بازگشت به سطح انرژی پایین تر با جذب و نشر فوتون همراه است

http://edu.nano.ir

۲ -حالت های برانگیخته الکترونی

الکترون مثل هر ذره بارداری که حول یک محور می چرخد، به دور خود یک میدان مغناطیسی ایجاد می کند. براین اساس یک اسپین ظاهری برای الکترون تعریف می شود که صرفا یک مفهوم کوانتوم مکانیکی بوده و می تواند یکی از دو مقدار $+½$ و یا $-½$ باشد. براساس اصل طرد پاولی (Pauli Exclusion principle) در شیمی، دو الکترون تنها هنگامی می توانند در یک اوربیتال قرار گیرند که اسپین مخالف با یکدیگر داشته باشند. حالت های برانگیخته الکترونی (شکل ۱) به دو دسته یکتایی (Singlet) و سه تایی (Triplet) تقسیم بندی می شوند. شکل ۱– الف حالت یکتایی پایه و شکل ۱–ب حالت یکتایی برانگیخته را نشان می دهد. در حالت های یکتایی اسپین الکترون ها Electron Spin جفت شده است (هر دو الکترون اسپین مخالف یکدیگر دارند) به طوریکه در مورد حالت یکتایی برانگیخته، جفت بودن اسپین الکترون برانگیخته با اسپین الکترون در حالت پایه حفظ می شود. در این حالت ها اسپین کل با توجه به مخالف بودن جهت اسپین الکترون ها، صفر است. شکل ۱– ج حالت برانگیخته سه تایی را نشان می دهد. در این حالت اسپین الکترون برانگیخته هم جهت با اسپین الکترون پایه می باشد و به دلیل خنثی نشدن اسپین ها، اسپین کل صفر نخواهد بود .



شکل ۱ – انواع حالت های الکترونی الف) حالت یکتایی پایه، ب) حالت یکتایی برانگیخته، ج) حالت برانگیخته سه تایی

۳ - مقدمه ای بر فوتولومینسانس

فلورسانس Fluorescence یکی از انواع فوتولومینسانس است که در آن اتم ها یا ملکول ها امواج الکترومغناطیس (یا همان انرژی فوتون ها) را جذب کرده، برانگیخته می شوند و در بازگشت به حالت پایه نیز، انرژی اضافی خود را در قالب فوتون از دست می دهند. فلورسانس اتمی شامل نشر نور از توده ای بخاری شکل شامل ماده به صورت اتمی است که به وسیله جذب فوتون تحریک شده است. طول موج نور نشر شده از ویژگی های مشخصه اتم مورد نظر است. در مورد فلورسانس، مدت زمانی که گونه در حالت برانگیخته است بسیار کوتاه است و نشر نور بلافاصله بعد از برانگیختگی اتفاق می افتد. در صورتی که مدت زمان نشر نور بعد از برانگیختگی طولانی تر شود به این نوع لومینسانس، فسفرسانس Phosphourescence گفته می شود در فسفرسانس نشر نور بین دو تراز با چندگانگی اسپین متفاوت مثلا از حالت سه تایی به یکتایی ($T_1 \rightarrow S_0$) اتفاق می افتد. با توجه به اینکه تغییر اسپین مستلزم صرف زمان است، بنابراین فسفرسانس طول عمر بیشتری دارد.

۳-۱- انواع فلوروسانس

فلورسانس به دو دسته اتمی و ملکولی تقسیم می شود. در فلورسانس اتمی، نشر نور از اتم های برانگیخته و در فلورسانس ملکولی از ملکول های برانگیخته صورت می گیرد .فلورسانس اتمی به پنج دسته تقسیم بندی می شود:

فلورسانس رزونانسی (Resonance)،

فلورسانس خطی مستقیم(Direct-line) ،

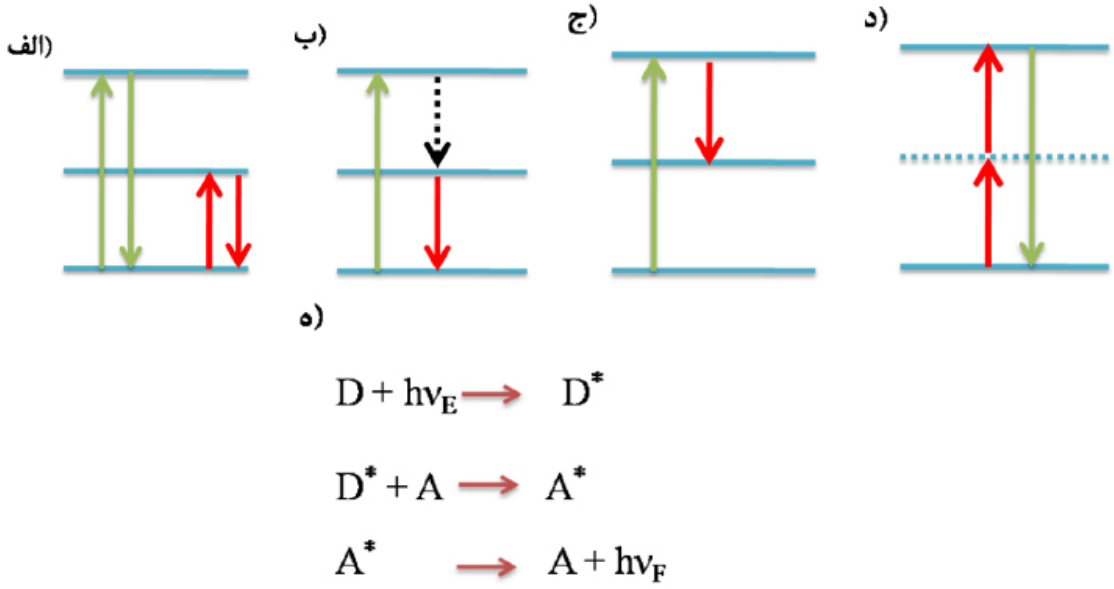
فلورسانس خطی گام به گام(Stepwise-line)

فلورسانس حساس شده (Sensitized)

فلورسانس با فوتون های چندگانه(Multiphoton)

در فلورسانس رزونانسی، الکترون پس از نشر نور، به همان تراز اولیه ای باز می گردد که در ابتدا از آن برانگیخته شده است. از آنجا که در این حالت سطوح پایه و برانگیخته هنگام جذب و نشر فوتون یکسان است، طول موج فوتون های جذب و نشر شده با یکدیگر برابر است. این فرایند ساده ترین نوع فلورسانس است که در آن هیچ گونه انتقال انرژی درونی (هدر رفت انرژی از طریق گرمایی و یا طرق

http://edu.nano.ir



شکل ۲ – الف) فلورسانس رزونانسی، ب) فلورسانس خطی تدریجی، ج) فلورسانس خطی مستقیم، د) فلورسانس با فوتون های چندگانه و ه) فلورسانس حساس شده D: ملکول دهنده یا (Donor molecule) و D*: ملکول دهنده در حالت برانگیخته، A: ملکول پذیرنده یا (Acceptor molecule)و A*: ملکول پذیرنده در حالت برانگیخته، $h\nu_E$: انرژی جذب، hνF: انرژی فلورسانس.

دیگر) اتفاق نمی افتد. در انواع دیگر فلورسانس اتمی، قبل از بازگشت الکترون از حالت برانگیخته به حالت پایه، درون اتم انتقالات انرژی صورت می‌گیرد. در فلورسانس خطی تدریجی، سطح برانگیخته درگیر در فرایند تحریک (انتقال الکترون به تراز انرژی بالاتر) و نشر (بازگشت الکترون به حالات پایه) متفاوت است (شکل ۲ب). این به آن معنی است که در یک مرحله غیرتابشی، الکترون تهییج شده با اتلاف گرمایی مقداری از انرژی خود به ترازهای پایین تر منتقل شده و از آنجا انتقال تابشی خود را به حالت پایه انجام می‌دهند. در صورتی که در فلورسانس خطی مستقیم، سطح برانگیخته درگیر در تحریک و نشر، یکسان است (شکل۲ج) می‌توان گفت که الکترون، بدون گذشتن از مراحل اتلاف گرمایی (غیر تابشی)، مستقیما انتقالات تابشی خود را انجام می‌دهد، اما از آنجا که انتقالات از نوع غیر رزونانسی است، بازگشت به تراز پایه اولیه صورت نمی-گیرد .

فلورسانس با فوتون های چند گانه (شکل۲د) نتیجه برانگیختگی توسط دو یا چند فوتون با طول موج بلند و بازگشت به حالت پایه با نشر یک فوتون با طول موج کوتاهتر است. فلورسانس حساس شده زمانی رخ می‌دهد که یک گونه با جذب یک فوتون برانگیخته شده و انرژی خود را به مولکول دیگری (ملکول پذیرنده) منتقل می‌کند و در نهایت مولکول پذیرنده با نشر فوتون به حالت پایه باز می گردد (شکل۲ه)

۳-۲- قابلیت های روش فلوروسانس به عنوان یک روش تجزیه کمی

در فلورسانس ملکولی نمونه توسط یک طول موج جذبی که به آن طول موج تحریک گفته می شود برانگیخته می گردد. نشر فوتون در طول موج های بالاتر انجام می شود، که به این طول موج، طول موج فلورسانس یا نشر گفته می شود. شدت نور نشری حاصل از تحریک ماده با منبع نور، به طور کمی با تعداد ذرات فلوروسانس کننده موجود در نمونه متناسب است. یکی از مهم ترین ویژگی های فلورسانس ملکولی به عنوان یک روش تجزیه ای برای بررسی های تجزیه کمی ترکیبات شیمیایی، حساسیت بسیار خوب آن می باشد که به طور معمول دو تا سه برابر از روش های جذبی Absorption Techniques بهتر است. به وسیله این روش می توان در موارد خاص و تحت شرایط

http://edu.nano.ir

کنترل شده حتی یک تک ملکول (Single) Molecule را نیز بررسی کرد .مزیت دیگر این روش زیاد بودن گستره خطی (محدوده ای که شدت نور به صورت خطی با غلظت نمونه تجزیه ای تغییر می کند) نسبت به روش های جذبی است. در مقابل، فلورسانس در برابر مزاحمت های محیطی نسبت به روش های جذبی حساس تر است کارآیی آن بر اثر مزاحمت های محیطی بیشتر مختل می شود.

نتیجه گیری

در مقاله حاضر، پدیده لومینسانس به عنوان یک راه برای تولید انرژی نورانی به خوبی توضیح داده شده و تفاوت های آن با فرآیند التهاب بیان گردیده است .پدیده فوق بر اثر تهییج اتم یا مولکول لومینسانس کننده تا حد برانگیختگی و سپس آسایش نورانی گونه بوجود می آید.

یکی از اصلی ترین انواع لومینسانس تحت عنوان فوتولومینسانس است که در آن ماده با انرزی نورانی (فوتونی) تهییج می شود. حالت های متفاوت برانگیختگی الکترونی و حالت های مختلف فوتولومینسانس (فلورسانس و فسفرسانس) توضیح داده شده است. انواع فلورسانس نیز در آخر آمده و مقدمه ای بر کاربردهای روش های تجزیه ای بر پایه این پدیده بیان گردیده است. در مقالات آینده به بحث در خصوص روش و دستگاهوری Instrumentation روش های تجزیه ای فوتولومینسانس پرداخته خواهد شد.

فهرست

منابع

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Chemiluminescence
2. http://en.wikipedia.org/wiki/Bioluminescence
3. Bard A. J., "Electrogenerated chemiluminescence", USA: Marcel Dekker Inc, (2004).
4. Bard A. J., Faulkner L. R., "Electrochemical methods fundamentals and applications", USA: John Wiley & Sons Inc, (2001).
5. Gschneidner K. A., Bünzli J. -C. G. and Pecharsky V. K., " Handbook on the Physics And Chemistry of Rare Earths", USA: Elsevier Inc, (2005).
6.http://en.wikipedia.org/wiki/Sonoluminescence
7. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R., "Fundamentals of analytical chemistry", 8th edition, Thomson learning Inc, (2004).
8. Ingle J. D., JR., Crouch S. R., "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc, (1988).
۹. محسن بهپور، مهشید گلستانه، ابراهیم هنرمند، طیف سنجی لومینسانس، چاپ اول. تهران: انتشارات جاودانه،جنگل، (۱۳۸۷).

http://edu.nano.ir

۸

۲

قسمت دوم: نکات عملی روش لومینسانس

لومینسانس فرآیند نشرنور از گونه های برانگیخته است. فرآیندهای فلوروسانس، فسفرسانس و شیمی لومینسانس با تجهیزات اسپکترومتری متشکل از اجزاء مختلف با کارآیی خاص مطالعه و اندازه گیری می شود. تنها نانومواد و ترکیبات مولکولی خاصی قادر به نشر لومینسانس می‌باشند. برخی ترکیبات معدنی، آلی و بعضی کمپلکس های آلی فلزی گونه های مولکولی فعال در پدیده لومینسانس می باشند. تکنولوژی های جدید فلورسانس (به عنوان یکی از پرکاربردترین روش های تجزیه‌ای لومینسانس) توضیح داده شده است .تحریک با فوتون چندگانه، آشکارسازی مولکول‌های منفرد و طیف سنجی هایCorrelation از این دسته است.

۱–مقدمه

لومینسانس فرآیندی است که در آن ماده از حالت برانگیخته به حالت پایه آمده و انرژی خود را به صورت تابش آزاد می کند. در شیمی بیشتر به فرآیندهای فوتولومینسانس (فلورسانس و فسفرسانس) و همچنین فرآیندهای شیمی لومینسانس اهمیت داده می‌شود.

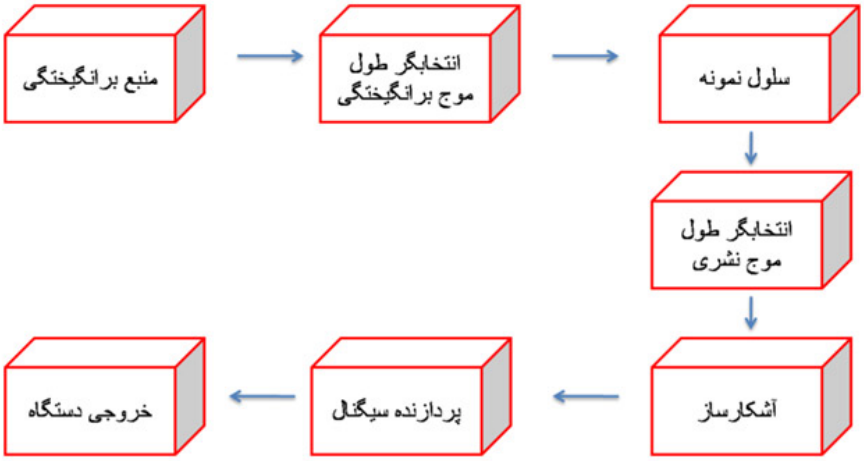
اندازه گیری لومینسانس تابش یافته از ماده می‌تواند منجر به کسب اطلاعات تجزیه ای از کل سامانه گردد. برای این منظور طیف‌سنج‌های (Spectrometers) لومینسانس طراحی و به کارگرفته می شوند. امروزه طراحی اسپکترومتر های مبتنی بر لومینسانس به نحوی انجام می شود که دستگاه قابلیت کاربرد در زمینه فلورسانس، فسفرسانس و شیمی لومینسانس را دارا باشد. این دستگاه ها تطبیق پذیر و قابل اعتماد بوده و کاربردهای وسیع در تجزیه های زیستی (Bioanalytical Applications) دارند .برای مطالعه گسترده تر در خصوص پدیده لومینسانس پیشنهاد می گردد تا به مقاله اول این مبحث با عنوان معرفی فرآیندهای لومینسانس و فوتولومینسانس "مراجعه گردد.

هرچند تقریبا تمامی گونه ها نور را در فرکانس (های) خاصی جذب می کنند، تنها گونه های خاصی توانایی نشر لومینسانس را دارند. ترکیبات لومینسانس دهنده برخی گونه‌های مولکولی و دسته‌های خاصی از نانومواد را شامل می شود. فرآیند تابش لومینسانس در این ترکیبات می تواند جهت بررسی سیستم و یا اندازه گیری غلظت مورد استفاده قرار گیرد. همچنین این ترکیبات در بسیاری از موارد به عنوان نشانه (Label) جهت نشان دار کردن مولکول ها یا ذرات شیمیایی دیگر به کار می‌روند. با این روش می‌توان بسیاری از سامانه هایی را که به طور عادی در لومینسانس غیرفعالند، مورد مطالعه و کاربرد قرار داد.

۲–طراحی دستگاه های لومینسانس Luminescence (Instrumentation)

طراحی طیف سنج ها (Spectrometers) و فوتومترهای لومینسانس (Luminescence Photometers) بر اساس توان تابشی بسیار پایینی است که توسط آشکارساز (Detector) دیده می شود (معمولا به اندازه پیکووات یا کمتر). در مقابل، توان تابشی عبوری در اندازه گیری های مبتنی بر جذب ملکولی (Molecular Absorption Spectroscopy) در گستره ۱ تا ۱۰۰۰ نانو وات می باشد. سیگنال لومینسانس مربوط به آنالیت مورد نظر باید از سیگنال زمینه (Background)، سیگنال تاریک و نوفه (Noise) تشخیص داده شود. اجزای اصلی برای اندازه‌گیریهای فوتولومینسانس در شکل (۱) نشان داده شده است. منبع Excitation)

زهرا محمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱–دیاگرام اسپکتروفوتومتر لومینسانس مولکولی

(Source، انتخابگر طول موج برانگیختگی (Excitation Wavelength Selectorو قطعات اپتیکی مربوطه، ویژگی های نور اولیه ای را که به نمونه برخورد می کند تعیین می کنند. ویژگی های نور ثانویه یا نشری که توسط آشکارساز دیده می شود توسط انتخابگر طول موج نشری (Emission Wavelength Selector) مشخص می گردد. در اغلب دستگاه های لومینسانس، نشر نور به طور معمول نسبت به محور برانگیختگی یا جذب در زاویه ۹۰ درجه نسبت به نور منبع اندازه گیری می شود. برای اندازه گیریهای شیمی لومینسانس نیازی به منبع برانگیختگی و انتخابگر طول موج برانگیختگی نخواهد بود.

نور از منبع برانگیختگی به انتخابگر طول موج برانگیختگی برخورد کرده و سپس یک طول موج خاص که قرار است به سل نمونه برخورد کند جدا می شود. بخشی از نور نشر شده در زاویه ۹۰ درجه نسبت به محور برانگیختگی به انتخابگر طول موج نشری برخورد می کند. توان نور لومینسانس شده در گستره طول موج نشری به وسیله آشکارساز دیده می شود .سیگنال اشکارساز پردازش شده و نهایتا به نمایش در می آید.

فلورومتری (Fluorometry)به اندازه گیری های فلورسانس اطلاق می شود که توسط فلورومتر (Fluorometer)و یا اسپکتروفلورومتر (Spectrofluorometer) انجام شده باشند. در صوررتی که انتخابگر طول موج صافی (Filter) باشد، به دستگاه حاصل فلورومتر گفته می شود. در اسپکتروفلورومتر ها از تکفام‌ساز (Monochromator)به عنوان انتخابگر طول موج استفاده می گردد. در دستگاه های ترکیبی (هیبریدی) از یک صافی و یک تکفام ساز همزمان استفاده شده است که به آن ها نیز اسپکتروفلورومتر گفته می شود. در معمول ترین پیکربندی از دستگاه های ترکیبی، برای جداسازی طول موج برانگیختگی از تکفام ساز و برای جداسازی طول موج نشری از صافی استفاده می شود. نکته قابل توجه این است که اصطلاحات فلوریمتر و فلوریمتری در اروپا رایج است. برای اندازه‌گیری های فسفرسانس همیشه از اصطلاح فسفریمتری (Phosphorimetry) استفاده می شود. در این مقاله از لفظ فلورومتری و فسفریمتری که در آمریکا رایج است استفاده می کنیم .اجزاء تشکیل دهنده یک دستگاه طیف سنجی (جزئیات دستگاهوری) به تفصیل در مقاله دیگری توضیح داده خواهند شد.

۳–ترکیبات لومینسانس دهنده

۳–۱– ترکیبات مولکولی لومینسانس دهنده

ترکیبات مولکولی لومینسانس دهنده به سه دسته کلی تقسیم بندی می شوند:

۱– ترکیبات آلی: هیدروکربن های آروماتیک (نفتالین، آنتراسن، فنانترن و غیره (فلورسین، رودامین ها، پلی ان ها، دی فنیل پلی ان ها، آمینواسیدها (تریپتوفان، تیروزین و فنیل آلانین) و غیره.

http://edu.nano.ir

۲-ترکیبات معدنی: یون اورانیل(UO_2^+) ، بلورها (یاقوت) Al_2O_3/Cr^{3+}، ZnSe، ZnS، CdS، یون های لانتانید Tb^{3+} و Eu^{3+}

۳-ترکیبات فلزی-آلی: Organometallic Compounds

ترکیبات روتنیوم $Ru(bipy)_3$، کمپلکس های حاوی یون های لانتانید، کمپلکس های حاوی معرف های کیلیت کننده ای Chelating Agent که تولید فلورسانس می کنند از جمله ۸-هیدروکسی کینولین که معمولا اکسین نامیده می شود و غیره .

۳-۲- نانومواد لومینسانس دهنده

ترکیبات لومینسانس دهنده در مقیاس نانو وابسته به مواد تشکیل دهنده به طور کلی در چهار دسته قرار می گیرند:

۱)نقاط کوانتومی نیمه هادی

۲)خوشه های فلزی در ابعاد نانو

۳)نانو مواد مختلط شده (Dopped) با فلزات

٤)کامپوزیت ها و هیبرید های آلی-معدنی .

نقاط کوانتومی نیمه هادی همانند کادمیم سلنید (CdSe) و کادمیم تلورید (CdTe) جزء پرکاربردترین نانومواد لومینسانس دهنده می باشند. نکته مهمی که در مورد این مواد باید مورد توجه قرار گیرد این است که اندازه نانوذره باید به دقت کنترل شود، ساختار پوسته-هسته و همینطور نوع ماده پوشاننده Capping Agent یا پایدارکننده Stabilizer باید مشخص باشد. به طور معمول نشر نقاط کوانتومی نیمه هادی به صورت گسسته است که اصطلاحا به این پدیده چشمک زدنBlinking می گویند. تا کنون انواع مختلفی از نقاط کوانتومی از گروه‌های II-VI، III-Vو IV-IV با کارایی کوانتومی بسیار بالا (۹۰-٦۰ درصد) تهیه شده اند که نشر آن ها کل ناحیه طیفی از ماوراء بنفش تا مادون قرمز را پوشش می دهد. با توجه به اثر اندازه کوانتومیQuantum Size Effect ، در این ترکیبات رنگ های مختلفی در طول موج نشری حاصل می شودکه تنها با تغییر اندازه نانو ذره امکان پذیر است. در مقابل، نقاط کوانتومی نیمه هادی مشکلاتی دارند. از این جمله سمیت آن هاست و اینکه مواد تشکیل دهنده آن ها جزء عناصر کمیاب و گران قیمت کره زمین می باشند. به علاوه حساسیت نقاط کوانتومی نیمه هادی به هیدرولیز و اکسیداسیون کاربرد آن ها را محدود می کند. رزونانس پلاسمون سطحی در خوشه های فلزی (عمدتا طلا و نقره) منجر به نشر نور در ناحیه مرئی از این ترکیبات می شود. وابستگی طول موج نشر نور به اندازه ذره در مورد این ترکیبات نیز دیده می شود. بر خلاف نقاط نیمه هادی و کربنی و همینطور نانوخوشه های فلزی، نانومواد مختلط شده (Dopped) با فلزات ($NaYF_4$:Er,Yb)و کامپوزیت ها و هیبریدهای آلی-معدنی دسته دیگری از نانو مواد لومینسانس کننده هستند که نشر نور در آن ها مستقل از اندازه بوده لذا سنتز آن ها راحت تر می باشد.در مقابل، نشر این ترکیبات منحصر به یک طول موج خاص می باشد. نانوکامپوزیتهای آلی-معدنی به طور معمول از یک رنگ آلی لومینسانس کننده (ردامین و فلورسین) تشکیل شده اند که درون یک ماتریس معدنی قرار می گیرند. ماتریس معدنی مورد استفاده در این ترکیبات عمدتا سیلیکا و یا کلسیم فسفات می باشد. مشکل این ترکیبات این است که ملکول های رنگ جذب سطحی شده بر ماتریس معدنی امکان کنده شدن دارند. برای رفع این مشکل، ملکولهای رنگ را با روش های سنتز میکروامولسیون درون محفظه ای کپسول مانند از ماتریس معدنی قرار می‌دهند. بر خلاف نانوکامپوزیتها، در هیبریدهای آلی-معدنی رنگ لومینسانس کننده جزء اصلی شبکه جامد محسوب می شود لذا هر نانوذره نشر نور را به صورت نقطه ای انجام میدهد .

٤- تکنولوژی های جدید در فلورسانس

٤-۱- تحریک با فوتون های چندگانه

در طول چند سال اخیر پیشرفت های جدیدی مبتنی بر کاربرد فلورسانس در زمینه های مختلف حاصل شده است. این تکنولوژی های جدید به سرعت فراگیر شده و در حال گسترش اند. یکی از آن ها، تحریک توسط دو یا چند

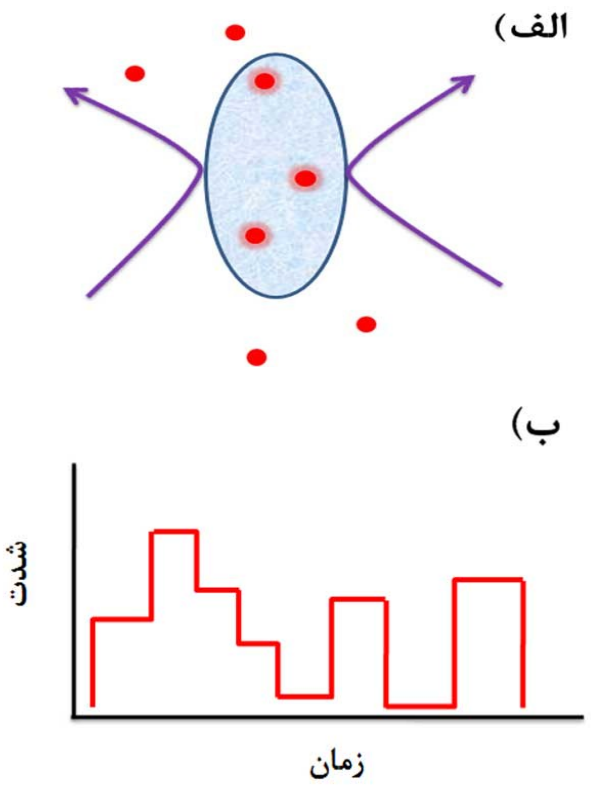
http://edu.nano.ir

فوتون با طول موج هایی بلندتر از طول موج نشری است. فلورسانس معمولا توسط تحریک فلوروفور (قسمت مولکولی عامل ایجاد فلوروسانس) با یک فوتون تک صورت می گیرد. لیزرهای پالسی با پهنای پالس در حد فمتوثانیه قادرند فلوروفورها را با تحریک توسط دو یا چند فوتون در حالت برانگیخته قرار دهند. استفاده از این لیزرها آسان بوده و در میکروسکوپ ها نیز کاربرد دارند. در صورتی که شدت نور لیزر زیاد باشد، یک فلوروفور می تواند به طور همزمان دو فوتون با طول موج های بلند را جذب کرده و به اولین حالت یکتایی برانگیخته شود .این فرایند به شدت نور وابسته است و تنها در نقطه کانونی پرتو لیزری اتفاق می افتد میکروسکوپ های مبتنی بر فلورسانس با فوتون های چندگانه، از منابع تحریک با انرژی پایین تر) معمولا در ناحیه مادون قرمز یا مادون قرمز نزدیک) استفاده می کنند. اشعه مادون قرمز در لیزرها به دلایلی از جمله:

۱)عمق نفوذ بیشتر۲) کاهش پدیده خودجذبی و فلورسانس خودبخودی بافت های بدن۳) کاهش آسیب رسانی به بافت های بدن و٤)متمرکز شدن نور در یک نقطه خاص، به خصوص برای آنالیز در محیط زنده (In-vivo) مناسب است.

٤-۲- Fluorescence Correlation Spectroscopy

این تکنیک برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ معرفی گردید و به منظور بررسی رفتار ملکول های زیستی در غلظت های بسیار کم در محلول به کار گرفته شد. توسط این روش می توان اطلاعاتی در خصوص نفوذ ذره، سینتیک شیمیایی، واکنش هیبرید شدن (Hybridization Reaction)و تراکم مولکولی (Molecular Aggregation) به دست آورد. در این روش نور لیزر به حجم بسیار کوچک در حد فمتولیتر –که به آن حجم مشاهده شده (Observed Volume) نیز می گویند– از محلولی که درون یک Cuvette قرار داده شده متمرکز می شود. حرکت برونی (Brownian Motion) ملکول های فلورسانس کننده ای که از درون این حجم بسیار کوچک عبور می کنند منجر به نوسانات شدت فلورسانس می شود. این نوسانات می تواند به دلیل تغییر تعداد فلوروفورها و یا تغییر بازده کوانتومی فلورسانس در نتیجه انجام یک واکنش شیمیایی باشد. دو کمیت بسیار مهم از آنالیز نوسانات شدت فلورسانس در حجم مشاهده شده بدست می آید که عبارتند از: ۱) تعداد ملکول ها در حجم مشاهده شده و یا به عبارتی غلظت آن ها و ۲) ضریب نفوذ. هر تغییری در ضریب نفوذ ذره در محلول می تواند به دلیل تغییر اندازه یا شکل ذره و یا تغییر در ویسکوزیته محلول صورت گرفته باشد و هر تغییری در غلظت ملکول ها ممکن است به دلیل تجمع (Association) و یا تفکیک (Dissociation)آن ها باشد. بسیاری از محققان معتقدند که این تکنیک برای بررسی سرعت نفوذ پروتئین به درون سلول های زنده بسیار مفید است.



شکل ۲ -الف برخورد نور لیزر به حجم مشاهده شده (مولکول های در حال فلورسانس به صورت سایه دار نشان داده شده اند) و ب) نوسانات شدت فلورسانس بر حسب زمان

٤-۳- آشکار سازی مولکول های منفرد

مشاهده مولکول های منفرد توسط یک روش، نمایانگر

دستیابی به بالاترین حساسیت ممکن در روش است. در اکثر این آزمایشات فلوروفور بر روی یک سطح تثبیت می شود .این فلوروفورها می بایست کارایی کوانتومی بالایی داشته و در برابر نور پایدار باشند. این تکنولوژی به سرعت در حال پیشرفت است به طوری که علاوه بر شدت فلورسانس می توان طول عمر مولکول های تک را نیز اندازه گرفت. بدون کمک این تکنولوژی تقریبا تمام آزمایشات خواص میانگین تعداد زیادی از مولکول ها را نشان می دهند، در حالی که اگر امکان بررسی ملکول ها به صورت مجزا وجود داشته باشد می توان به جزئیات بسیار ظریفی از مولکول ها مثل تغییر کنفورماسیون یک مولکول پی برد

۵- نتیجه گیری

دستگاه های اندازه گیری پدیده لومینسانس از بخش های منبع، انتخاب گر طول موج برانگیختگی، انتخاب گر طول موج نشری، سل نمونه، آشکارساز و پردازنده تشکیل شده است. دستگاه هایی که از صافی استفاده می‌کنند با نام فلورومتر و دستگاه هایی که از تکفام ساز استفاده می‌کنند، اسپکتروفلورومتر می‌گویند .همچنین به تکنیک هایی که در آنها پدیده فسفرسانس اندازه گیری می‌شود فسفریمتری می گویند .

برخی ترکیبات آلی همچون فلورسین وروداmین، برخی ترکیبات معدنی مثل اورانیل و برخی بلورها و نهایتا برخی از کمپلکس‌های آلی فلزی جزء ترکیبات معدنی فلوروسانس کننده هستند. نقاط کوانتمی نیمه‌هادی و کربنی، خوشه‌های فلزی در ابعاد نانو، نانومواد مختلط شده با فلزات و همچنین برخی کامپوزیت های هیبریدی آلی–معدنی از دسته نانومواد لومینسانس کننده هستند

تکنولوژی های جدید تحریک با فوتون چندگانه، طیف سنجی Correlation و روش‌های آشکارسازی مولکول‌های منفرد معرفی شده اند .

فهرست

منابع

1. Ingle J. D., JR., Crouch S. R., "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc, (1988).

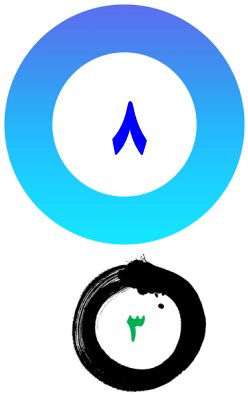
۲. محسن بهپور، مهشید گلستانه، ابراهیم هنرمند، طیف سنجی لومینسانس، چاپ اول. تهران: انتشارات جاودانه،جنگل، (۱۳۸۷).

3. C. Feldmann, Nanoscale, 2011, 3, 1947.

4. Lakowicz J. R., "Principles of fluorescence spectroscopy", 3rd edition, Springer, (2006).

5. SMITH, A. M. and NIE, S., " Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering", Accounts of Chemical Research, Vol. 43, pp. 190-200, (2010).

6. http://www.cellmigration.org/resource/imaging/imaging_approaches_correlation_microscopy.shtml



قسمت سوم: دستگاه وری سامانه‌های فوتولومینسانس

دستگاه لومینسانس از بخشهای متفاوتی تشکیل شده است. منبع، تکفام ساز، صافی، محفظه نمونه، آشکارساز و پردازنده این اجزاء هستند که به تفصیل و با جزئیات تکنیکی توضیح داده شده اند. منبع نوری باید پایدار بوده و شدت بالایی از تابش را فراهم آورد. در مقابل آشکارساز نیز باید با قدرتمندی تمام، نشر کم توان از ماده را به سیگنال الکتریکی تبدیل نموده و به پردازشگر گسیل دارد. انواع منابع، صافیها و تکفامسازها آورده شده و معایب و مزایای هریک بررسی شده است .

۱–مقدمه

یک دستگاه لومینسانس از بخش های اصلی مختلفی تشکیل شده است. این دستگاه شامل منبع (Source)، تکفام ساز (Monochromator) یا صافی(Filter)، محفظه‌های نگهدارنده نمونه(Sample Holder)، آشکارسازهای بسیار حساس مثل لوله فوتوتکثیرکنندهPhotomultiplier Tube و سیستمهای پردازش داده می باشد .انواع طراحی دستگاه‌های لومینسانس در مقاله نکات عملی روش لومینسانس آورده شده است. بر این اساس فلورومترها و اسپکتروفلورومترها دو طراحی دستگاهی برای روش فلوروسانس هستند که کارآیی مختلفی دارند. در این مقاله هریک از اجزای این دستگاه به تفصیل توضیح داده شده است .

۲–اجزای دستگاهی سامانه های لومینسانس

۲–۱– منبع برانگیختگی Excitation Source

در اغلب شرایط، سیگنال فوتولومینسانس به طور مستقیم با شدت نور تابشی به نمونه متناسب است. بنابراین یک منبع برانگیختگی ایده آل باید شدت نور پایدار و زیادی در طول موج برانگیختگی مورد نظر ایجاد کند. استفاده از لنزها و یا آینه های مناسب در منابع معمولی منجر می شود که بیشترین مقدار ممکن از نور منبع جمع آوری شده، تصویری از نور منبع به درون سل نمونه تابانده گردد.

انعکاس دهنده های بیضوی شکل (Elliptical Reflector) بیشترین کارایی را در جمع آوری نور منبع دارند. انعکاس دهنده ها و منبع می توانند به صورت واحدهای مستقل از یکدیگر عمل کنند و یا در مجموع یک واحد جدایی ناپذیر را تشکیل دهند. در فلورومترهای ساده از یک لامپ قوس الکتریکی جیوه ای با فشار پایین Low Pressure Mercury Arc Lamp استفاده می شود. این لامپ خطوط طیفی شدیدی در ۲۵٤، ۳۱۲ و ۳٦۵ نانومتر ایجاد می کند که هر سه، طول موج های مناسبی برای برانگیختگی اکثر ملکول ها می باشند. در صورتی که این لامپ ها با ترکیبات لومینسانس کننده (Phosphors)پوشانده شوند، طول موج نشری در آن ها به مقادیر بالاتر جابجا می شود (به عنوان مثال از ۲۵٤ به ۲۸۰ نانومتر) و همینطور کاهش شدیدی در درخشندگی لامپ را در پی دارد. در اسپکتروفلورومترهای تجاری، متداولترین منبع، لامپ قوس الکتریکی زنونXenon Arc Lamp با فشار بالا (در محدوده ۷۵ تا ٤۵۰ وات) می باشد. به علاوه از لامپ های جیوه ای و زنون–جیوه با فشار بالا نیز استفاده می شود. میزان درخشندگی در طول موج های نشری جیوه بسیار بیشتر از درخشندگی لامپ زنون در همین طول موج‌هاست. لامپ های قوس الکتریکی به منابع تغذیهPower Supply بزرگی نیاز دارند که قادر باشد ولتاژ ۱۵ تا ۳۰ ولت و جریان های ۵ تا ۲۰ آمپر را ایجاد کند. معمولا منبع تغذیه طوری طراحی می شود که ولتاژ در نزدیکی قوس الکتریکی ثابت بماند تا جریان و در نتیجه درخشندگی ثابتی ایجاد شود. در لامپ های قوس الکتریکی در حین گرم شدن، قوس الکتریکی بین الکترودها

زهرا محمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

جابجا می شود. به این پدیده سرگردانی قوس الکتریکی (Arc Wander)گفته می شود. سرگردانی قوس باعث تغییرات ناگهانی در سیگنال لومینسانس می شود؛ به خصوص زمانی که تصویر قوس الکتریکی بر یک روزنه (Slit Aperture)کوچک منعکس شود. در بعضی مواقع سرگردانی قوس را می توان با قرار دادن لامپ در یک میدان مغناطیسی متناوب کاهش داد. برای جلوگیری از خطر ناشی از تولید اوزون در لامپ های با فشار بالا، محفظه نگهداری لامپ باید با دقت مهر و موم شود .لامپ های قوس الکتریکی از جنس زنون که به صورت پالسی عمل می کنند به عنوان منابع برانگیختگی در لومینسانس بسیار مورد توجه هستند. این لامپ ها نسبت به لامپ های قوس الکتریکی که با جریان مستقیم کار می کنند درخشندگی نسبی بزرگتری در طول موج های کمتر از ۳۰۰ نانومتر دارند. این لامپ ها برای اندازه گیری های فسفرسانس به شیوه Time Resolved مورد استفاده قرار می گیرند. لامپ های دوتریوم برای برانگیختگی در طول موج های کمتر از ۳۰۰ نانومتر مناسب اند. در طول موج های کمتر از ۳۰۰ نانومتر درخشندگی لامپ های قوس الکتریکی جیوه و زنون که با جریان مستقیم کار می کنند به شدت کاهش می یابد. ممکن است تصور شود که نور لیزرها به دلیل درخشندگی بیشتر، گزینه های مناسبتری در مقایسه با منابع معمولی در اندازه گیری های فلورسانس باشد .علاوه بر اینکه نیازی به استفاده از انتخابگر طول موج برانگیختگی نخواهد بود. در حال حاضر کاربرد لیزرها در سیستم های تجاری به جز در مواردی که هدف اندازه گیری طول عمر فلورسانس باشد محدود است. حد تشخیص (یکی از خصوصیات تجزیه ای روش که بیانگر توانایی دستگاه در آنالیز نمونه می باشد (برانگیختگی با لیزر معمولا در حد سیستم هایی است که در آن ها از منابع معمولی با شدت بالا استفاده می شود. در مقایسه با منابع معمولی، لیزرها گران تر و پیچیده ترند، نگهداری آن ها سخت تر بوده و پایداری کمتری دارند .بعلاوه تجزیه شدن نمونه به دلیل شدت های بالای نور لیزر یک مشکل اساسی تلقی می شود. لیزرها و لامپ های قوس الکتریکی که به صورت پالسی عمل می کنند به پردازنده هایی با قیمت های بالاتر و پیچیدگی بیشتر نیاز دارند. با این وجود اسپکتروفلورومتر های مبتنی بر لیزر در برخی از آزمایشگاه های تحقیقاتی ساخته شده اند. معروف ترین لیزرها عبارتند از: لیزر نیتروژن پالسی (۳۳۷.۱ نانومتر)، لیزر آرگون (۴۸۸.۸ و ۵۱۴.۶ نانومتر) و لیزرهای رنگی قابل تنظیم Tunable Dye Lasers طول موج حاصل از لیزر نیتروژن برای برانگیختگی بسیاری از گونه ها مناسب است. لیزرهای آرگون کاربرد های محدودتری دارند زیرا درصد مولکول هایی که توسط طول موج های نشر شده از این لیزرها برانگیخته می شوند کم است. لیزرهای رنگی مناسب ترین هستند زیرا در این نوع از لیزرها تنظیم طول موج برای هر مولکول خاصی امکان پذیر است. لیزرهای رنگی پالسی با پهنای پالس کمتر از ۱ نانوثانیه برای اندازه گیری طول عمر لومینسانس بسیار مناسب هستند .

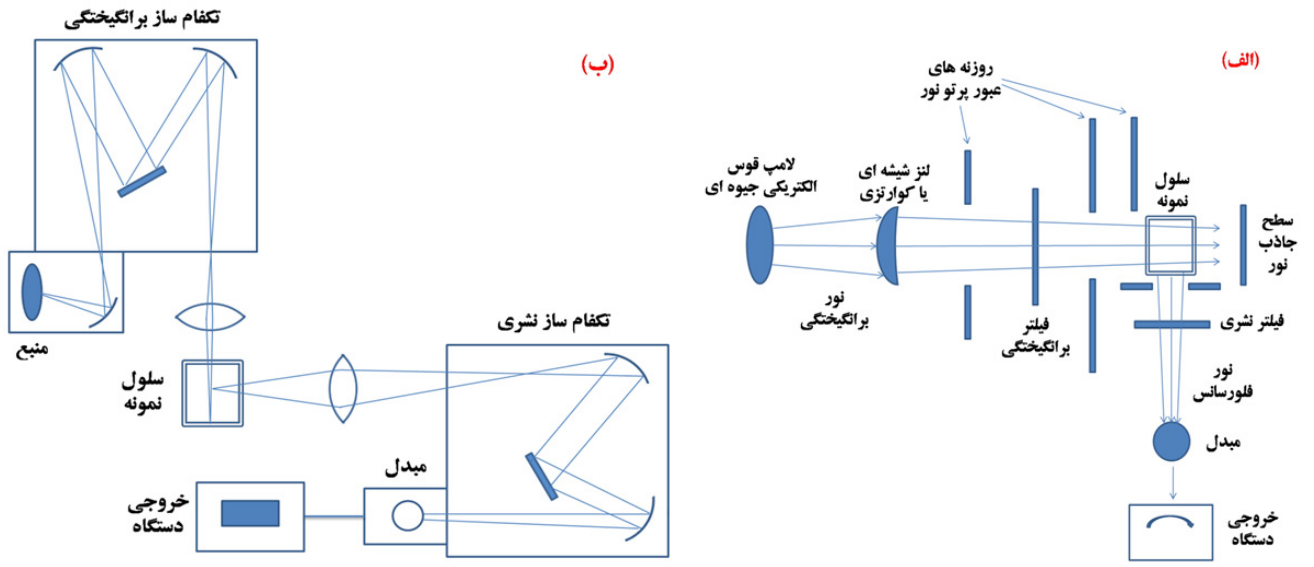
۲-۲- طول موج گزین ها Wavelength Selection Devices

در اسپکتروفلورومتر ها از تکفام‌ساز (Monochromator)و در فلورومترها از صافی(Filter) به عنوان انتخابگر طول موج استفاده می گردد. پیکربندی هر دو نوع دستگاه در شکل (۱) نشان داده شده است.

طول موج مرکزی و پهنای باند (Band Pass) طول موج گزین های جذبی و نشری به نحوی انتخاب می شوند که سیگنال فلورسانس را به حداکثر و سیگنال زمینه را به حداقل برسانند. افزایش پهنای باند برانگیختگی با منابع پیوسته موجب افزایش توان تابشی برخوردی به نمونه می شود. به طور معمول پهنای باند برانگیختگی از ۰.۱ پهنای باند جذبی در نصف ارتفاع بزرگتر است .

در ابتدای امر ممکن است به نظر برسد که این امر می تواند منجر به غیر خطی بودن ارتباط سیگنال با غلظت آنالیت

http://edu.nano.ir



شکل ۱ -دیاگرام نوری فلورومتر (الف) و اسپکتروفلورومتر (ب)تک پرتویی. در شکل االف، روزنه ها پهنای شکافی را که نور برانگیختگی از طریق آن بر سلول نمونه متمرکز می شود و همینطور پهنای نور نشری را که توسط آشکارساز دیده می شود تعیین می کنند. در شکل (ب) یک لنز بین تکفام ساز برانگیختگی و سلول نمونه قرار داده شده تا پرتو باریکی از نور برانگیختگی را به سلول نمونه بتاباند. لنز دیگری که پس از سلول نمونه قرار داده شده است، نور فلورسانس را به شکاف ورودی تکفام ساز نشری منعکس می کند.

Nonlinearity بشود، همچنان که در اسپکتروسکوپی جذبی به دلیل وجود نور چند رنگPolychromatic با این پدیده مواجه می شویم. این مسئله در غلظت های پایین آنالیت مشکلی ایجاد نمی کند. در واقع در غلظت های پایین از آنالیت توان تابشی جذب شده متناسب با غلظت آنالیت است، حتی اگر ضرائب جذب مولی طول موج های پهنای باند برانگیختگی متفاوت باشد. هر چه پهنای باند برانگیختگی کوچکتر باشد، گزینش پذیری بیشتر است. افزایش پهنای باند نشری با توجه به پهن تر بودن آن (۱۰۰–۲۰ نانومتر)، منجر به افزایش سیگنال فلورسانس می شود. هر چند تنظیم پهنای باند نشری باید به نحوی انجام شود که سیگنال آنالیت از سیگنال زمینه و پخش رامان Raman Scattering قابل تشخیص باشد. بنابراین دور از انتظار نخواهد بود اگر فیلتر ها را طول موج گزین هایی با توانایی بالا بدانیم. با توجه به بزرگتر بودن پهنای باند یک فیلتر در مقایسه با تکفام ساز، توانایی فیلتر ۱۰ تا ۱۰۰ برابر از تکفام ساز بیشتر است. علاوه بر آن سیستم های اپتیکی که برای فیلتر ها استفاده می شوند عملکرد سریعتری دارند. فیلتر های تقاطعی Cut off Filter و جذبی Absorption band Filters، گستره پهن تری از طول موج ها را عبور داده و برای جدا کردن یک یا دو خط طیفی از منابع جیوه ای با فشار پایین کافی هستند.این فیلترها قادرند گستره ی طول موجی را که در آن فلورسانس آنالیت اتفاق می افتد عبور دهند. پهنای باند باریک تر فیلتر های تداخلی (Interference Filter)، گزینش پذیری بیشتری نسبت به فیلتر های جذبی ایجاد می کند. در مقابل، توانایی فیلترهای تداخلی به دلیل عبور کمتر نور،کمتر است. نکته ای که در انتخاب فیلتر باید به آن توجه داشت این است که خود فیلترها خاصیت فلورسانی ضعیفی داشته باشند. در صورتی که به گزینش پذیری بالاتری نیاز باشد می توان از دو یا چند فیلتر استفاده کرد

به طور معمول در اسپکتروفلورومترها از تکفام سازهای با تفکیک پذیری (Resolution) متوسط استفاده می شود. تفکیک پذیری معادل ۱ نانومتر برای اکثر کاربردها مناسب است.برای آنالیز کمی، پهنای شکاف بزرگ (۰.۵ تا ۲ میلی متر) و پهنای طیفی ٤ تا ۲۰ نانومتر نیاز است .

پایین بودن تابش هرز (Stray Radiation)یکی از الزامات اندازه گیری های فلورسانس است. کسر کوچکی از نور

http://edu.nano.ir

منبع در طول موج های بلندتر می تواند به عنوان تابش هرز از تکفام ساز برانگیختگی عبور کرده، توسط نمونه پراکنده شود و با عبور از تکفام ساز نشری آشکاسازی شود. اثرات ناشی از تابش هرز با استفاده از توری های هولوگرافیک(Holographic Grating،)تکفام ساز های دوگانه Double Monochromator و یا صافی های تقاطعی به حداقل می رسد. در برخی مواقع یک فیلتر جذبی مادون قرمز بین منبع و تکفام ساز برانگیختگی گذاشته می شود تا نور شدید نشر شده در ناحیه مادون قرمز را که توسط لامپ های قوسی با فشار بالا نشر می شود مسدود کند. این امر منجر به کاهش گرم شدن نمونه و در نتیجه کاهش تخریب گرمایی فیلتر ها و شکاف ها می شود .

۲-۳- محفظه های نگهداری نمونه (Sample Compartment or Sample Cells)

محفظه نگهداری نمونه شامل یک نگهدارنده سلول نمونه Cell Holder می باشد که باعث می شود مکان سلول نمونه به شکل تکرارپذیری ثابت باشد. همانند دستگاه های جذب مکولی، در فلورومترها و اسپکتروفلورومترها امکان قرار گیری چندین نگهدارنده و همچنین امکان کنترل دمای سلول و همینطور هم زدن محلول درون سلول فراهم شده است. انواع مختلفی از سلول های نمونه در این دستگاه ها استفاده می شوند . در مورد فلورومترهای ساده، سلول هایی به شکل لوله آزمایش مورد استفاده قرار می گیرند. در اغلب اوقات از سلول های مربعی شکل با ابعاد ۱×۱×٤.۳ سانتیمتر استفاده می شود. بر خلاف سلول های جذبی که از دو سمت مخالف صیقل داده می شوند این سلول ها از هر چهار طرف صیقلی هستنند. جنس سلول های لومینسانس در برخی موارد از شیشه معمولی و در اغلب موارد از سیلیکای سنتزی جوش خورده (Fused Silica) با کیفیت بالامی باشد. سلول هایی که از جنس سیلیکای جوش خورده ساخته می شوند، قادرند درصد زیادی از طول موج های ناحیه UV را از خود عبور دهند. این سلول ها کمترین میزان فلوسانس را از ساختار خود نشان می دهند. در مورد محلول های با حجم کم، سلول هایی با ابعاد میکرو طراحی شده است. در مواردی مثل آشکارسازهای دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (به مقاله HPLC مراجعه شود)، که محلول حاوی آنالیت، یک جریان پیوسته دارد، از سلول های جریان پیوسته Flow Cell با حجم کم استفاده می شود. تمامی انواع سلول هایی که برای فلورسانس ذکر شد، برای اندازه گیری های فسفرسانس در دمای اتاق و شیمی لومینسانس مناسب می باشند .در صورتی که اندازه گیری در دماهای پایین انجام شود، سلول های با طراحی خاص نیاز است .

برانگیختگی و نشر در سلول های لومینسانس با سه شکل هندسی متفاوت می تواند انجام شود که در شکل ۳ به نمایش درآمده است. در شکل الف، نور نشر شده در زاویه ۹۰ درجه نسبت به نور برانگیختگی اندازه گیری می شود . در این حالت سیگنال ناشی از پراکندگی کمترین شدت را داشته و به همین دلیل فرم الف بیشترین کاربرد را دارد. بعلاوه، سهم فوتولومینسانس مربوط به دیواره سلول حداقل است زیرا دیواره هایی که از سلول به صورت مستقیم تحت تابش نور منبع قرار می گیرند به طور مستقیم توسط آشکارساز دیده نمی شوند، بلکه تنها لومینسانس مربوط به حجم کوچکی از نمونه در مرکز سلول مشاهده می شود. این امر در محلول هایی که جذب زیادی دارند مشکل ساز است. چراکه قبل از رسیدن نور به مرکز سلول مقدار زیادی از آن جذب می شود. به این اثر، پیش فیلتر Prefilter Effect گفته می شود. در صورتی که مقدار زیادی از سیگنال نشر شده قبل از خروج از سلول، توسط مولکول های آنالیت سر راه جذب شود، به این اثر، Post filter Effect گفته می شود. در شکل ۳–ب برانگیختگی و نشر در یکی از چهار دیواره ی سلول نمونه انجام می شود. Frontal Geometry بنابراین تضعیف سیگنال لومینسانس توسط جاذب ها کاهش می یابد . این شکل فضایی برای محلول های با جذب قوی و جامدات غیرشفاف مناسب

http://edu.nano.ir

است. شکل ۳-ج، فرم هم راستا (In line Geometry) را نشان می دهد که در آن نور نشر شده در زاویه ۱۸۰ درجه نسبت به نور برانگیختگی اندازه گیری می شود. این حالت کمتر مورد استفاده قرار می گیرد چرا که طول موج گزین باید سیگنال برانگیختگی را از از سیگنال ضعیف نشری تشخیص دهد. در صورتی که طول موج برانگیختگی و نشر یکسان باشد می توان پروفایل طیف جذبی را به دست آورد .

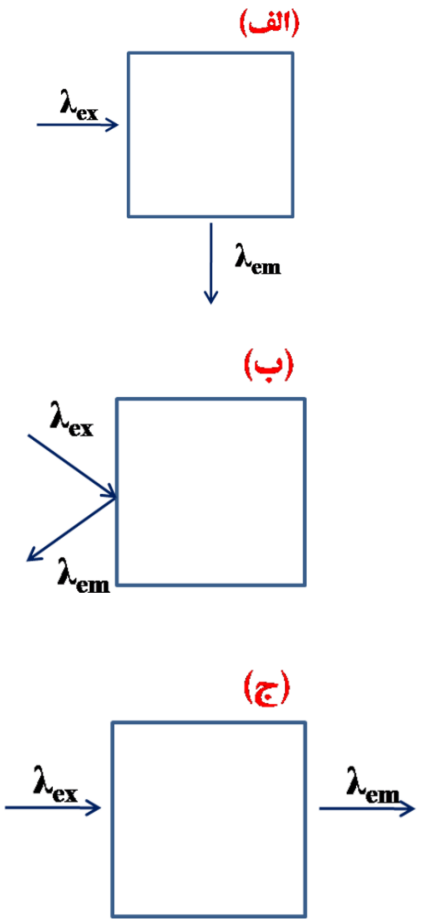
آشکارساز

(Detector)٤-٢

حساسیت پایین بسیاری از آشکارسازهای تجاری مانع از کاربرد آن ها به عنوان آشکاساز فلورومترها و اسپکتروفلورومتر ها می باشد چرا که توان تابشی سیگنال نشر شده بسیار کم است. در اندازه گیری های تک طول موجی به طور معمول از فوتولوله تکثیر کننده Photo Multiplier Tube-PMT به عنوان آشکارساز استفاده می شود. سطح جریان تاریکی(Dark) Current و نوفه جریان تاریکی در این آشکارسازها پایین است. برای روبش کامل طیف نشری، از آشکارسازهای چند کانالی Multichannel Detector همانندآرایه های دیودی (Diode Array) استفاده می شود. این امر به خصوص برای مطالعات سینتیک و شیمی لومینسانس که در آن ها غلظت گونه های لومینسانس کننده (و در نتیجه سیگنال لومینسانس) با زمان تغییر می کند مناسب می‌باشد. استفاده از آرایه های دیودی در اسپکتروفوتومترها متداولتر از اسپکتروفلورومترها می باشد.

۲-۵- پردازش داده Signal Processing

جریان فوتوآندی حاصل از فوتولوله تکثیر کننده ابتدا به ولتاژ تبدیل می شود .ولتاژ حاصل توسط تقویت کننده های عملیاتی (Operational Amplifier)تقویت شده و سیگنال خروجی توسط یک ولت متر دیجیتالی به نمایش در می آید. به منظور کاهش سوق (Drift) و نوفه دستگاه، می بایست از قطعات الکترونیکی آنالوگ با کیفیت بالا استفاده



شکل ۲- الف) فرم زاویه ۹۰ درجه، ب) فرم تاجی (Frontal Geometry)و ج) فرم هم راستا(In line Geometry)

کرد. برای افزایش نسبت سیگنال به نوفه، مدت زمان جمع آوری داده (Integration Time) در گستره ی ۰.۱ تا ۱۰ ثانیه انتخاب می شود .سرد کردن فوتولوله تکثیرکننده منجر به کاهش جریان تاریکی و نوفه شده و در نتیجه نسبت سیگنال به نوفه افزایش میابد. در برخی از اسپکتروفلورومترها، منبع برانگیختگی به وسیله ی برشگر مکانیکی (Mechanical Chopper) مدوله شده و سیگنال حاصل پردازش می شود. به این ترتیب می توان بین سیگنال تاریکی، جریان تاریکی f^{-1} و نوفه تقویت کننده تمایز قایل شد. همانند اسپکتروفوتومترها، کابرد میکروکامپیوترها در دستگاه های لومینسانس توانایی این دستگاه ها را به طرز چشمگیری بهبود می دهد. کنترل پارامترهایی مثل سرعت اسکن طول موج، گستره ی اسکن طول موج، پهنای شکاف و زمان جمع آوری داده توسط

http://edu.nano.ir

صفحه کلید فراهم شده است. داده های حاصل از اندازه گیری بعد از ذخیره در کامپیوتر، توسط گزینه هایی که در نرم افزار آنالیز دستگاه وجود دارد مورد پردازش بیشتر قرار می گیرد. به عنوان مثال امکان انجام عملیاتی مثل کم کردن سیگنال شاهد، محاسبه و یا نمایش طیف مشتق، فیت کردن داده های کالیبراسیون و محاسبه غلظت آنالیت، محاسبه اطلاعات آماری، و هموار کردن طیف ها .(Smoothing) همینطور نرم افزارهای خاصی در دسترس اند که قابلیت کاربردهای خاصی را فراهم می کنند مثل مطالعات سینتیکی، آشکارسازی در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و آنالیز مخلوط ها .

۳- نتیجه‌گیری

از جمله ویژگی هایی که در مورد دستگاه های کارامد برای انالیز ترکیبات فلورسانس کننده حائز اهمیت می باشد می توان به چند مورد اشاره کرد:

۱)حساسیت بالا به این مفهوم که دستگاه بتواند غلظت های بسیار کم را نشان دهد

۲)سرعت اسکن بالا از این نقطه نظر که حجم زیادی از داده های مورد نیاز را در مدت زمان بسیار کمی جمع آوری کند، این مسئله موجب آسیب کمتری به نمونه در اثر تابش نور می شود.

۳)تطبیق پذیر باشد به این مفهوم که بسته به نوع استفاده ای که از دستگاه می شود برای نمونه هایی با حالت های فیزیکی متفاوت بتوان از آن استفاده کرد، علاوه بر اینکه دسترسی به گستره ی وسیعی از بازه های زمانی، طول موجی و دمایی را فراهم کند .

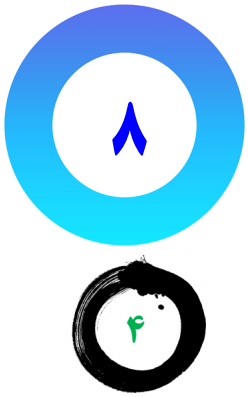
یکی از متداواترین منابع مورد استفاده در فلورومترها، لامپ های جیوه ای با فشار پایین هستند .این منابع بسیاری از طول موج های مورد نیاز را برای برانگیختگی ترکیبات فلورسانس کننده به صورت گسسته فراهم می کنند. از فیلترهای جذبی به طور معمول در فلورومترها مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله منابع پیوسته متداول در اسپکتروفلورومترها لامپ های قوس الکتریکی زنون با فشار بالا می باشند. در اسپکتروفلورومترها از یک یا دو مونوکروماتور های توری استفاده می شود.

فهرست

منابع

1. Ingle J. D., JR., Crouch S. R., "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc, (1988).

http://edu.nano.ir



قسمت چهارم: فرآیندهای آسایش در پدیده لومینسانس

بازگشت یک مولکول برانگیخته به حالت پایه توسط فرایند های مختلفی از نوع تابشی و غیر تابشی صورت می گیرد. به این فرایندها آسایش (Relaxation) یا غیرفعال سازی (Deactivation)گفته می شود .بهترین مسیر برای غیر فعال سازی یک مولکول برانگیخته مسیری است که در آن طول عمر حالت برانگیخته به حداقل برسد. بنابراین اگر آسایش تابشی با سرعت بیشتری نسبت به آسایش غیر تابشی صورت گیرد، فرایند غیر فعال سازی از نوع تابشی خواهد بود و بالعکس .بنابراین تحریک یک مولکول الزاما منجر به فلورسانس نمی شود. در حقیقت در بسیاری از مولکول ها سیگنال فلورسانس بسیار ضعیف است. اکثر ملکول های آلی فلورسانس کننده دارای سیستم های مزدوج (Conjugate)با طول رزونانسی زیاد می باشند. به عنوان مثال هیدروکربن های آروماتیک چند حلقه ای فلورسانس شدیدی از خود نشان می دهند .ترکیبات فلورسانس کننده ای که بازده کوانتومی بالا دارند به لحاظ کاربرد عملی مناسب تر می باشند. اندازه گیری پارامترهایی مثل طول عمر فلورسانس به تشخیص مکانیزم غیر فعال سازی کمک می کند.

۱- مقدمه

در مقالات گذشته تئوری لومینسانس، دستگاهوری و تکنیک های مختلف آورده شده است. مقاله حاضر به توضیح بیشتر و جزئی تر مباحث پایه در لومینسانس می پردازد. به مرحله انتقال الکترون از حالت بر انگیخته به حالت پایه فرآیند آسایش یا غیرفعالسازی می گویند. به طور کلی دو نوع فرایند آسایش در فوتولومینسانس امکان پذیر است: آسایش تابشی Radiative Deactivation و آسایش غیرتابشی.

Nonradiative Deactivation در آسایش غیرتابشی، انرژی اضافی الکترون برانگیخته بدون اینکه نشر فوتون اتفاق بیفتد، به انرژی انتقالی (Translational Energy)، چرخشی (Rotational) Energy یا ارتعاشی (Vibrational Energy) تبدیل می‌شود. انتقالات میان ترازهای انرژی انتقالی، ارتعاشی و چرخشی در مقایسه با ترازهای الکترونی که در انتقالات تابشی فعال هستند، با صرف انرژی کمتر امکان پذیر است. فواصل بین ترازها به صورتی است که ترازهای ارتعاشی متعدد در میان ترازهای الکترونی، ترازهای چرخشی در میان ترازهای ارتعاشی و ترازهای انتقالی در میان ترازهای چرخشی قرار می گیرند .در مقابل مسیر های غیرتابشی، آسایش تابشی شامل نشر فوتون است.

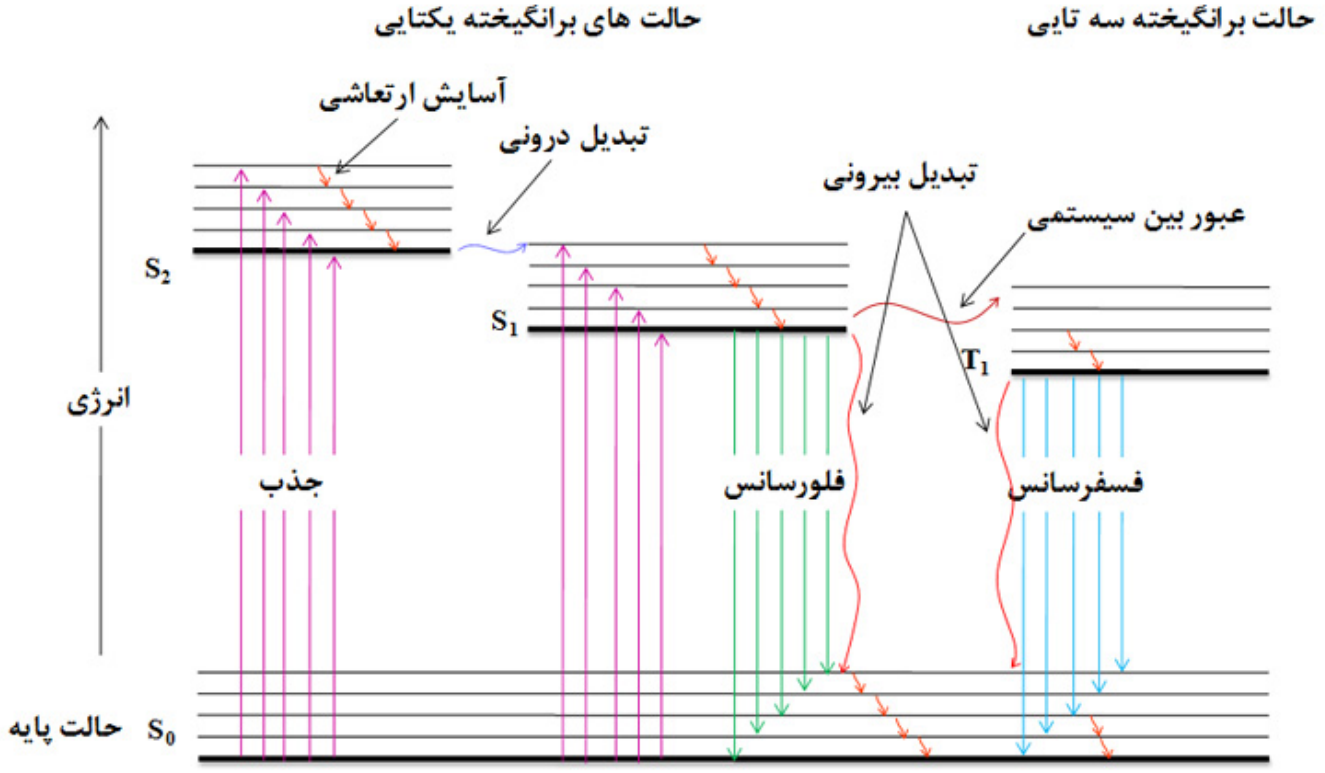
۲- فرایند های آسایش (Relaxation or Deactivation Process)

انواع پروسه های فعال و غیرفعال سازی در دیاگرام زیر که دیاگرام جابلونسکی (Jablonski Diagram) گفته می شود، نشان داده شده است (این دیاگرام حالت های الکترونی مولکول، زیر حالت های ارتعاشی و انتقالات بین این حالت ها را نشان می دهد.

مراحل اصلی ذکر شده در نمودار بالا به تفصیل در زیر آمده است:

۲-۱- جذب (Absorption): جذب یا تحریک بسیار سریع اتفاق می افتد $۱۰^{-۱۵}$ ثانیه. انتقالات جذبی از حالت پایه ارتعاشی در تراز الکترونی یکتایی پایه (S_0) به ترازهای مختلف ارتعاشی در اولین و دومین حالت الکترونی برانگیخته S_2 و S_1 در شکل نشان داده شده است.

زهرا محمدپور (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱– حالت های الکترونی مولکول، زیر حالت های ارتعاشی و انتقالات بین این حالت ها

۲–۲– آسایش ارتعاشی (Vibrational Relaxation): این فرایند نوعی آسایش غیرتابشی است. ملکول های موجود در حالت های ارتعاشی برانگیخته به سرعت انرژی اضافی ارتعاشی خود را از دست داده و به سطح ارتعاشی پایه در تراز الکترونی مربوطه می روند. انرژی در این حالت به صورت گرمایی یا حرکات ارتعاشی مولکول های حلال از دست می رود. به طور طبیعی آسایش ارتعاشی به صورت گام به گام اتفاق می افتد و شرط انتقال از تراز ابتدایی (v_i) به تراز نهایی (v_f) رابطه $\Delta v=1$ می باشد. این بدان مفهوم است که براثر هر برخورد ملکول با ملکول های حلال، که منجر به غیرفعالسازی غیرتابشی می شود، مولکول برانگیخته یک کوانتوم از انرژی ارتعاشی خود را از دست داده و صرفا انتقال به یک تراز انرژی پایین تر در ر مرحله رخ می دهد. مدت زمان انجام این فرایند، 10^{-10} تا 10^{-11} ثانیه است.

۲–۳– تبدیل درونی (Internal Conversion): انتقال الکترون بین دو تراز الکترونی با چندگانگی اسپین یکسان است، که به شیوه غیرتابشی صورت می گیرد. شرط انجام این فرایند همپوشانی نمودارهای انرژی پتانسیل دو تراز الکترونی است به نحوی که انرژی حالت ارتعاشی پایین تر تراز الکترونی بالاتر و حالت ارتعاشی بالاتر تراز الکترونی پایین تر با هم برابر باشد (شکل ۳). این فرایند می تواند بین دو حالت برانگیخته رخ دهد ($S_2 \rightarrow S_1$)و یا بین اولین حالت الکترونی برانگیخته و حالت الکترونی پایه ($S_1 \rightarrow S_0$) اتفاق بیفتد. مدت زمان انجام این فرایند بین حالت های الکترونی برانگیخته کوتاه است 10^{-12} ثانیه). تبدیل درونی از یک حالت برانگیخته الکترونی به حالت الکترونی پایه ($S \rightarrow S_0$)وابسته به نوع ملکول بوده ولی معمولا در صورتی که تفاوت انرژی زیادی بین S و S_0 وجود داشته باشد، کارایی کمتری دارد. بنابراین هیچ گونه همپوشانی بین چاه های انرژی پتانسیل دو حالت وجود نخواهد داشت. بعد از تبدیل درونی، انرژی اضافی به سرعت از دست رفته و م,لکول در پایین ترین سطح ارتعاشی حالت الکترونی پایین تر قرار می گیرد.

http://edu.nano.ir

۲-٤- فلورسانس :انتقال تابشی بین حالت های الکترونی با چندگانگی اسپین یکسان است. در مورد بیشتر مولکول ها، الکترون ها در حالت پایه جفت می شوند(با اسپین های مخالف (بنابراین فلورسانس شامل یک انتقال یکتایی- یکتایی است. با توجه به این که تبدیل درونی به تراز S_0 و آسایش ارتعاشی بعد از آن بسیار سریعتر از فلورسانس است، فلورسانس معمولا از پایین ترین تراز ارتعاشی S_1 به حالت های ارتعاشی مختلف در تراز الکترونی پایه صورت می گیرد. بنابراین حتی اگر جذب به حالت های مختلف یکتایی برانگیخته صورت گرفته باشد تنها یک باند فلورسانس دیده می شود. به طور معمول مدت زمان فلورسانس 10^{-10} تا 10^{-6} ثانیه است. باندهای فلورسانس ملکولی عمدتا از خطوطی تشکیل شده که طول موج بلندتر یا فرکانس کمتری (انرژی کمتر) نسبت به باند جذبی خود دارند. شیفت به طول موج های بلندتر، شیفت استوک Stokes Shift نیز خوانده می شود.

۲-٥- تبدیل بیرونی :(External Conversion) نوعی آسایش غیرتابشی است که در آن حالت های برانگیخته انرژی اضافی خود را به سایر گونه ها (مثل حلال یا ملکول های حل شونده) می دهند. یکی از مکانیزم های تبدیل بیرونی، خاموشی برخوردی یا دینامیک (Dynamic or Collisional Quenching)است. در این نوع خاموشی، طی برخورد انرژی از گونه برانگیخته به سایر مولکول ها منتقل می شود. بنابراین سرعت خاموشی دینامیک با سرد کردن نمونه کاهش می یابد.

۲-٦- عبور بین سیستمی :(Intersystem Crossing) انتقالات جذبی از حالت های یک تایی به سه تایی ممنوع است. هر چند جذب ضعیفی در مورد برخی مولکول ها امکان پذیر است. تراز برانگیخته سه تایی همچنین می تواند از طریق انتقال الکترون از ترازهای یکتایی برانگیخته پر شود. به این فرایند، عبور بین سیستمی گفته می شود. این فرایند مشابه تبدیل درونی است، با این تفاوت که انتقال الکترون بین ترازهایی که چندگانگی متفاوت دارند انجام می شود. بعد از عبور بین سیستمی، مولکول با آسایش ارتعاشی به پایین ترین حالت ارتعاشی در تراز الکترونی که در آن قرار دارد می رود.

۲-۷- فسفرسانس :به طور معمول تراز های سه تایی که از الکترون پر شده اند به وسیله تبدیل بیرونی و یا عبور بین سیستمی به تراز الکترونی پایه غیرفعال می شوند.($T_1 \rightarrow S_0$) تراز های سه تایی می توانند به وسیله نشر یک فوتون نیز غیرفعال می شود. غیر فعال سازی تابشی بین حالت های الکترونی با چندگانگی متفاوت فسفرسانس خوانده می شود .معمولا مدت زمان انجام فسفرسانس 10^{4} تا 10^{-4} ثانیه می باشد. بیشتر بودن طول عمر فسفرسانس به دلیل غیرمجاز بودن آن به لحاظ اسپینی است (تغییر چندگانگی اسپین در خلال انتقالات از دیدگاه کوانتمی غیر مجاز است). بنابراین تنها زمانی که احتمال وقوع تبدیل بیرونی با سرد کردن نمونه کاهش یابد فسفرسانس رخ می دهد. طول موج فسفرسانس یک ترکیب مشخص معمولا بلندتر از طول موج فلورسانس است، به این دلیل که انرژی T_1 از انرژی S_1 کمتر است.

۲-۸- تفکیک و پیش تفکیک (Dissociation and Predissociation): در صورتی که انرژی فوتون تحریک بزرگتر از حد همگرایی (Convergence Limit) تراز الکترونی برانگیخته باشد، پیوند پس از جذب فوتون شکسته می شود. به این فرایند، تفکیک گفته می شود. در صورتی که پیوندی بعد از انجام تبدیل درونی شکسته شود، به آن پیش تفکیک می گویند. پیش تفکیک یا تفکیک در مولکول هایی رخ می دهد که طول موج های کوتاه تر از ۲۰۰ نانومتر را جذب می کنند.

۲-۹- واکنش های فوتوشیمیایی Photochemical Reactions: شامل واکنش حالت های برانگیخته با حلال یا مولکول های حل شونده است. واکنش پذیری و همچنین قطبیت ملکول در حالت برانگیخته با حالت پایه کاملا

http://edu.nano.ir

متفاوت است. لذا هرچند ممکن است یک مولکول در حالت عادی با مولکولی دیگر واکنش پذیری نشان ندهد، ممکن است این دو ترکیب بتوانند در صورت برانگیختگی یکی از این دو، کاملا نسبت به یکدیگر واکنش پذیر شوند. به این دلیل که تفاوت انرژی بین سطوح ارتعاشی در ترازهای الکترونی پایه و برانگیخته یکسان است، طیف جذبی و فلورسانس برای یک ترکیب تصاویر آینه ای یکدیگر هستند. این دو طیف در نزدیکی انتقال اصلی (سطح ارتعاشی صفر برای S_1 و S_0)هم پوشانی دارند.

۳-کارایی کوانتومی و بازده توان (Quantum Efficiency and Power Yield)

بازده که معیاری از شدت فلورسانس و فسفرسانس است، به رقابت بین مسیرهای تابشی و غیرتابشی برای غیرفعال سازی یک ترکیب وابسته است. کارایی (بازده) کوانتومی لومینسانس(Φ_L) ، نسبت توان تابشی لومینسانس به توان تابشی جذب شده است، که در آن توان های تابشی بر مبنای فوتون بر ثانیه بیان می شوند. بنابراین،Φ_L نشان دهنده کسری از فوتون های جذب شده است که به فوتون های لومینسانس تبدیل می شوند. بازده توان لومینسانس، مشابه کارایی کوانتومی لومینسانس تعریف می شود با این تفاوت که توان تابشی نور جذب و نشر شده بر حسب وات بیان می گردد.

٤-طول عمر لومینسانس(Luminescence lifetime)

در صورتی که منبع تحریک به طور ناگهانی خاموش شود، سیگنال فلورسانس و فسفرسانس نزول می یابد. با توجه به این که حالت های برانگیخته معمولا با سینتیک مرتبه اول (First Order Kinetics)غیر فعال می شوند، نزول سیگنال با رابطه نمایی زیر بیان می شود:

$$\Phi_L(t) = \Phi_L^0 \, e^{\frac{-1}{\tau_L}} \quad (۱)$$

که در این رابطه، $\mathbf{\Phi^0}_L$ توان تابشی لومینسانس در لحظه خاموش کردن منبع تحریک و τ_L طول عمر لومینسانس است. طول عمر لومینسانس به زمانی گفته می شود که سیگنال لومینسانس به e^{-1} مقدار اولیه برسد. در برخی مواقع طول عمر لومینسانس به صورت نیمه عمر (Half-life) یعنی $(\tau_L)_{1/2}$ تعریف می شود که مدت زمان لازم برای نزول شدت سیگنال به نصف مقدار اولیه است:

$$\left((\tau_L)_{1/2} = 0.69\,\tau_L\right)$$

۵-خاموشی و واکنش های حالت برانگیخته

آلودگی های موجود در نمونه لومینسانس کننده توسط چندین مکانیزم منجر به کاهش سیگنال لومینسانس می شوند. نور نشر شده توسط آنالیت ممکن است به وسیله سایر گونه ها یا حتی مولکول های دیگر آنالیت دوباره جذب شود. به این پدیده، خاموشی Trivial گفته می شود. به این فرایند جذب ثانویه (Secondary Absorption) نیز می گویند تا بتوان آن را از مکانیزم هایی که غیر فعال سازی را قبل از نشر فوتون به شیوه غیر تابشی انجام می دهند تشخیص داد.

۵-۱- خاموشی برخوردی یا دینامیک: خاموشی به طور معمول به انتقال انرژی غیرتابشی اطلاق می شود که از گونه برانگیخته به سایر مولکول ها اتفاق می افتد. در خاموشی برخوردی یا دینامیک بین ترکیب لومینسانس کننده و خاموش کننده (Quencher) برخورد صورت می گیرد. سرعت خاموشی وابسته به سرعت نفوذ بوده و به دما و ویسکوزیته محلول وابسته است .غلظت خاموش کننده باید به اندازه کافی زیاد باشد تا احتمال برخورد بین آنالیت و خاموش کننده طی مدت زمانی که آنالیت در حالت برانگیخته است بالا باشد. در صورتی که برخورد یک خاموش کننده منفرد با گونه لومینسانس کننده از طریق مکانیزم تبدیل بیرونی به صورت کنترل شده انجام شود، فرایند مرتبه دوم خواهد بود خاموشی برخوردی توسط رابطه زیر که به رابطه استرن–وولمر معروف است بیان می شود: (۲)

$$\frac{\Phi_F^0}{\Phi_F} = 1 + k_q \tau_F^0 [Q] = 1 + k_D [Q]$$

http://edu.nano.ir

در آن k_q ثابت سرعت خاموشی دو ملکولی است، τ_L طول عمر فلورسانس در غیاب خاموش کننده و [Q] غلظت خاموش کننده است. ثابت خاموشی استرن–وولمر توسط رابطه زیر بیان می شود: (۳)

$$k_D = k_q \tau_F^0$$

در صورتی که خاموشی به صورت برخوردی انجام شود، ثابت استرن–وولمر با k_D بیان می شود در غیر اینصورت این ثابت با k_{SV} نشان داده می شود. با نوآرایی رابطه(۳) خواهیم داشت:

$$\Phi_F^{-1} = (\Phi_F^0)^{-1} + \frac{k_D[Q]}{\Phi_F^0} \quad (٤)$$

با توجه به رابطه فوق، نمودار عکس سیگنال فلورسانس بر حسب غلظت خاموش کننده یک خط مستقیم خواهد بود. از روی شیب و با مشخص بودن τ^0_F می توان ثابت سرعت خاموشی را محاسبه کرد. در صورتی که درصد خاموشی زیاد باشد ممکن است انحراف از حالت ایده آل مشاهده شود.توجه به این نکته ضروریست که K^{-1}_D معادل غلظتی از خاموش کننده است که در آن سیگنال به اندازه ۵۰ درصد کاهش می یابد

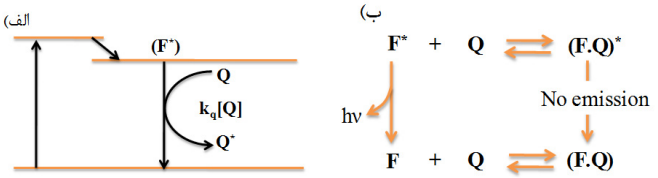
در محلول های آبی زمانی که غلظت خاموش کننده زیر ۱ میلی مولار باشد خاموشی برخوردی ناچیز است. در صورتی که طول عمر در حدی که برای فسفرسانس متداول است افزایش یابد (۱ میلی ثانیه)، خاموشی برخوردی رخ می دهد. به بیان دیگر نسبت به فلورسانس، مقدار کمتری خاموش کننده برای کاهش سیگنال فسفرسانس لازم است. اکسیژن محلول، یک خاموش کننده بسیار فعال و کارامد برای حالت های سه تایی با طول عمر زیاد می باشد. غلظت تعادلی اکسیژن محلول در بسیاری از حلال ها حدود ۱ میلی مولار است. بنابراین برای اندازه گیری فسفرسانس معمولا لازم است که اکسیژن محلول حذف شود و یا اینکه نمونه به حالت جامد درآید .اکسیژن، برای ترکیبات فلورسانس کننده ای مثل هیدروکربن های آروماتیک نیز خاموش کننده خوبی محسوب می شود، بخصوص اگر طول عمر فلورسانس از ۱۰ نانو ثانیه بیشتر باشد

۵-۲- خاموشی ایستا :(Static Quenching) فرم دیگر خاموشی، ایستا است که در آن فلوروفور (Fluorophore) و خاموش کننده با یکدیگر تشکیل کمپلکس پایدار می دهند. فلورسانس تنها از فلوروفور آزادی که به فرم کمپلکس در نیامده تولید می شود. بنابراین حتی اگر این کمپلکس نور را جذب کند بدون اینکه فوتونی نشر شود به سرعت به حالت پایه باز میگردد .رابطه ای شبیه به استرن–وولمر برای خاموشی ایستا نیز صادق است. شیب نمودار عکس سیگنال فلورسانس بر حسب غلظت خاموش کننده در این حالت با k_Sبیان می شود k_S .ثابت تشکیل کمپلکس بین فلوروفور و خاموش کننده می باشد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که خطی بودن نمودار استرن–وولمر برای هر دو نوع خاموشی برخوردی و ایستا صدق می کند. بنابراین سوال اینجاست که چگونه می توان این دو نوع خاموشی را از یکدیگر تشخیص داد. خاموشی دینامیک و ایستا را با توجه به وابستگی متفاوت آن ها به دما، ویسکوزیته و یا اندازه گیری طول عمر فلورسانس می توان تشخیص داد. با توجه به اینکه خاموشی دینامیک جزء فرایندهای تحت کنترل نفوذ می باشد، دمای بالاتر منجر به نفوذ سریعتر و افزایش تعداد برخورد و در نتیجه افزایش خاموشی برخوردی می گردد.

در مقابل، دمای بالاتر باعث شکست پیوندهای ضعیف در ساختار کمپلکس های متشکل از فلوروفور و خاموش کننده شده و در نهایت کاهش خاموشی ایستا را در پی دارد. بنابراین افزایش دما این دو نوع خاموشی را در خلاف جهت یکدیگر تحت تاثیر قرار می دهدنکته دیگر برای تشخیص این دو نوع خاموشی اندازه گیری طول عمر است. طول عمر در خاموشی ایستا تحت تأثیر قرار نمی گیرد. در صورتی که طول عمر در حضور و عدم حضور خاموش کننده یکسان باشد خاموشی ایستا و در غیر اینصورت دینامیک خواهد بودخاموشی ایستا و برخوردی به صورت

http://edu.nano.ir

شماتیک در شکل زیر به نمایش در آمده است.



شکل ۲ – الف) خاموشی برخوردی و ب) خاموشی ایستا.

۵-۳- خاموشی برد بلند (Long-range Quenching): انتقال انرژی می تواند بین ملکول ها و بدون برخورد نیز صورت گیرد. این غیر فعال سازی غیر تابشی را خاموشی برد بلند یا خاموشی فورستر (Förster Quenching) می نامند. دلیل این پدیده می تواند کوپل شدن دو قطبی- دوقطبی بین ملکول دهنده (ترکیب لومینسانس کننده) و ملکول پذیرنده (خاموش کننده) باشد. فاصله بین ملکول دهنده و پذیرنده که به آن فاصله فورستر Förster Distance گفته می شود، در مورد خاموش کننده های کارآمد بین ۲۰ تا ۵۰ آنگستروم می باشد و می تواند به ۱۰۰ آنگستروم نیز برسد. انتقال انرژی برد بلند در مواردی که طیف نشری مولکول دهنده و طیف جذبی ملکول پذیرنده همپوشانی کنند مؤثر می باشد. شرط دیگر این است که ضریب جذب مولکولی دهنده در ناحیه همپوشانی بالا باشد. سرعت انتقال انرژی با افزایش غلظت ملکول پذیرنده افزایش می یابد چرا که فاصله میانگین بین ملکول ها با افزایش غلظت کمتر می شود. وابستگی میزان خاموشی به غلظت خاموش کننده پیچیده بوده و از مدل استرن-وولمر تبعیت نمی کند. در خاموشی برد بلند، خاموش کننده با جذب انرژی از فلوروفور به حالت برانگیخته می رود. معمولا خاموش کننده توسط فرایندهای غیرتابشی غیرفعال می شود. هر چند در برخی موارد خاموش کننده ها می توانند لومینسانس کنند. به این نوع لومینسانس، حساس شده می گویند. توسط شدت سیگنال فلورسانس حساس شده می توان به میزان کارامد بودن انتقال انرژی بین ملکول دهنده و پذیرنده پی برد به این مفهوم که هر چه نشر نور ملکول پذیرنده بیشتر باشد انتقال انرژی با کارایی بیشتری انجام شده است.

۵-۴- واکنش های حالت برانگیخته :ملکول هایی که در حالت برانگیخته هستند می توانند با سایر ملکول ها واکنش داده و به ترتیب زیر تشکیل کمپلکس دهند:

$S_1+Q \rightarrow S_1.Q$

اگر Qمتفاوت از ملکول آنالیت باشد به کمپلکس در حالت برانگیخته،Exciplex گفته می شود. در صورتی که Q، مولکول آنالیت در حالت پایه باشد به آن Excimer گفته می شود. این کمپلکس های برانگیخته انرژی اضافی خود را از طریق گرما به ملکول های حلال می دهند، می توانند به یون های حلال پوشی شده تفکیک شوند و یا فوتون نشر کنند. تشکیل Excimer تنها در صورتی که غلظت آنالیت بالا باشد (بیش از ۱ میلی مولار) اتفاق می افتد.

نتیجه گیری

آسایش مولکول برانگیخته طی فرآیندهای مختلفی اتفاق می افتد. در بسیاری از موارد این آسایش از مسیر غیرتابشی است. از همین روست که بسیاری از سامانه های مولکولی نشر لومینسانس انجام نمی دهند. برای برخی از مولکول های آلی با ساختار خاص، نشر لومینسانس اتفاق می افتد. لذا چنین مولکول هایی از مسیر ت تابشی به سطح پایه باز می گردند. گاه فرآیند تابش با برخی فرآیندهای آسایش غیرتابشی نیز همراه می شود. در این حالت مقداری از انرژی نور برانگیختگی، صرف فرآیندهای غیرتابشی شده و در نتیجه انرژی بازتابش ایجاد شده طول موج بلندتر (انرژی کمتر) دارد.

فهرست

منابع

1.Ingle J. D., JR., Crouch S. R., "Spectrochemical analysis", USA: Prentice-Hall Inc, (1988).
2.Lakowicz J. R., "Principles of fluorescence spectroscopy", 3rd edition, Springer, (2006).
3.http://www.invitrogen.com/site/us/en/home/References/Molecular-Probes-The-Handbook/Technical-Notes-and-Product-Highlights/Fluorescence-Resonance-Energy-Transfer-FRET.html

http://edu.nano.ir

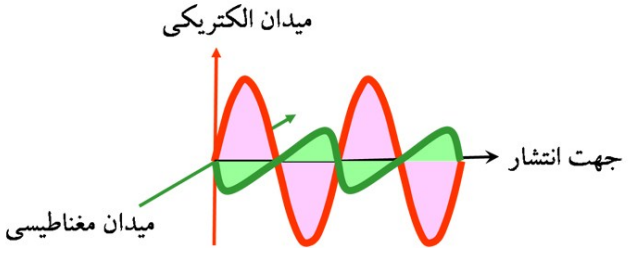
۸
۵

قسمت پنجم: مقد مه ای برطیف سنجی مرئی و فرابنفش

مطالعه برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده اسپکتروسکوپی نامیده می شود. تابش الکترومغناطیسی که با مؤلفه هایی همچون طول موج، فرکانس و سرعت مشخص می شود، دارای یک خاصیت دوگانه ذره و موج است. در حقیقت می توان تابش الکترومغناطیسی را به صورت ذرات مجزا به نام فوتون در نظر گرفت که انرژی آنها متناسب با فرکانس تابش است. طیف الکترومغناطیسی، امواج رادیویی تا پرتو های گاما را در بر می گیرد که بر حسب فرکانسشان به نام‌های گوناگونی خوانده می شوند. در طیف سنجی فرابنفش/ مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی باعث برانگیخته شدن الکترون های لایه ظرفیت اتم ها و مولکول ها می شود. این انتقالات الکترونی در اتم ها باعث ایجاد تعدادی خطوط جذبی باریک می شود اما در مولکول ها پیک های جذبی پیوسته و پهن را به دست می دهند.

۱–خصوصیات کلی تابش الکترومغناطیسی:

اسپکتروسکوپی Spectroscopy علمی است که برهمکنش تابش الکترومغناطیسی را Electromagneti radiation با ماده را مورد مطالعه قرار می دهد.در این گونه برهم کنش ها تابش الکترومغناطیسی را می توان به عنوان مجموعه ای از بسته های انرژی مجزا به نام فوتون (Photon) در نظر گرفت. همچنین تابش الکترومغناطیسی علاوه بر خاصیت ذره ای دارای خاصیت موجی نیز هست. این خصوصیت دوگانه تابش الکترومغناطیسی به عنوان ذره و موج، نه تنها متناقض یکدیگر نبوده بلکه مکمل یکدیگر نیز هستند. بر اساس تئوری موجی، تابش الکترومغناطیسی از دو مؤلفه میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی ساخته شده‌است. این میدان‌ها در حال انتشار موج در محیط، بر یکدیگر و همچنین بر جهت پیشروی موج عمود هستند (شکل ۱)



شکل ۱– میدان های الکتریکی و مغناطیسی تابش الکترومغناطیسی

میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی باعث به وجود آمدن پدیده‌هایی مانند عبور Transmission، انعکاس Reflection، انکسار یا شکست Refraction و جذب Absorption در هنگام برهمکنش با ماده می شود .میدان مغناطیسی تابش الکترومغناطیسی نیز در فرآیند جذب امواج مربوط به فرکانس های رادیویی در رزونانس مغناطیسی هسته ای (Nuclear Magnetic Resonance) مؤثر است.

بنابراین در اینجا تنها میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی به علت مؤثر بودن در پدیده های فوق مورد بررسی قرار می گیرد. شکل مؤلفه های مرتبط با میدان الکتریکی را نشان می دهد .

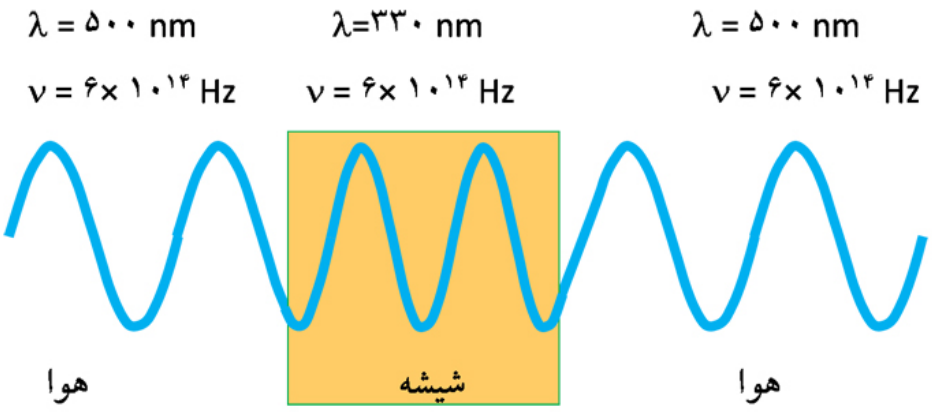
دامنه (Amplitude, A) موج، طول بردار میدان الکتریکی تا نقطه بیشینه (Maximun) موج است. زمان لازم در واحد ثانیه برای عبور دو بیشینه یا دو کمینه متوالی از یک نقطه ثابت در فضا، دوره (Period, p) نامیده می شود. در حقیقت p، زمان لازم برای یک نوسان کامل موج است. طول موج (Wavelength - λ) مسافت بین دو قله یا دو دره متوالی (دو بیشینه یا دو کمینه متوالی) است که واحد آن معمولاً واحد های مشتق شده از متر است. بسامد (فرکانس

* مهدیه یزدانی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

$$E = h\nu \quad (1)$$

$$c_i = \nu \lambda_i \quad (2)$$

$$E = h\,(c / \lambda) \quad (3)$$



شکل ۳– تغییر در طول موج هنگام عبور از محیط های مختلف

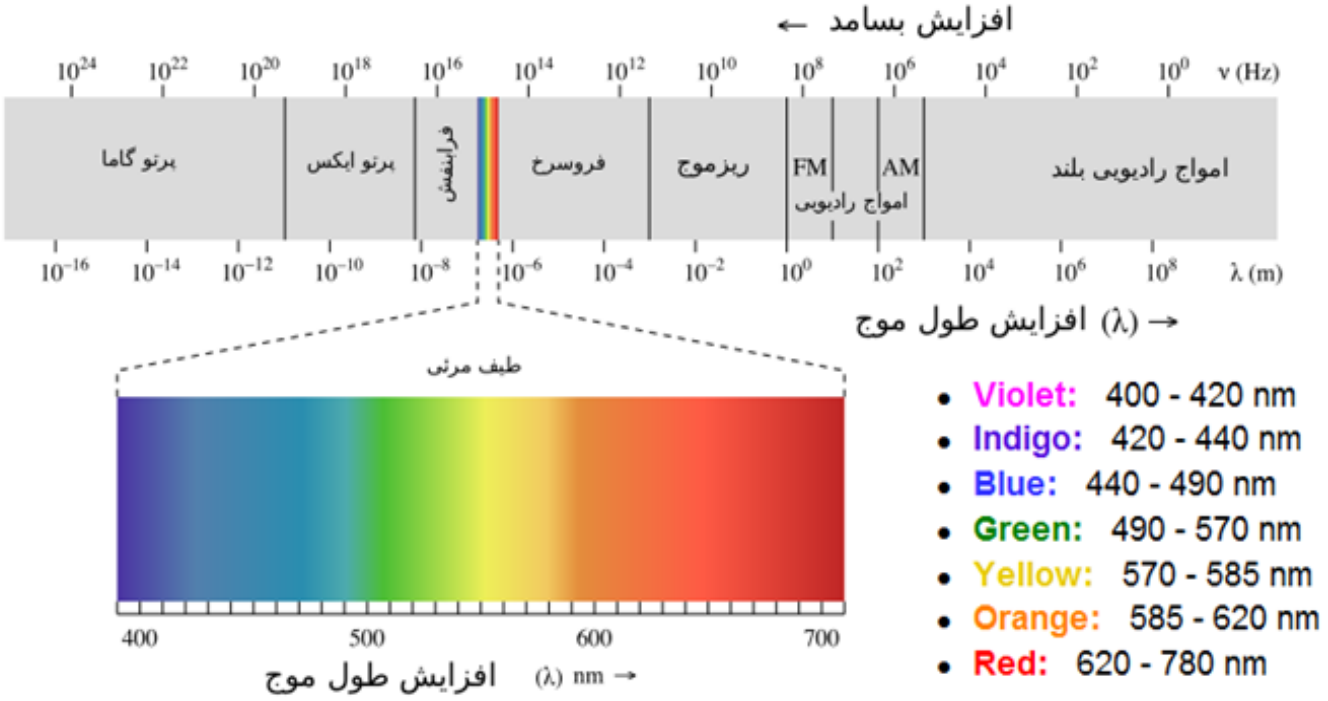
(Frequency) تعداد نوساناتی است که میدان مغناطیسی در واحد زمانی ثانیه انجام می‌دهد و با هرتز (Hz) اندازه گیری می‌شود. فرکانس برابر با معکوس p است. عدد موجی $\bar{\nu}$ (Wavenumber,σ)، (یک راه دیگر برای توصیف تابش الکترومغناطیسی است. عدد موجی عکس طول موج است و واحد آن cm^{-1} است. عدد موجی یک معیار مناسب است چرا که با فرکانس و همچنین انرژی پرتو تابش نسبت مستقیم دارد .توان (Power, P) تابش، انرژی باریکه ای از موج است که در هر ثانیه به سطح معینی می رسد. شدت (Intensity, I)، توان در واحد زاویه فضایی است .این کمیت ها با مجذور دامنه (A) مرتبط اند .می توان انرژی یک فوتون را به طول موج و فرکانسش ربط داد (معادله ۱) که در آن E انرژی با واحد ژول (J) و ν فرکانس (Hz, s^{-1}) ، و h ثابت پلانک (۶.۶۳×۱۰^{-۳۴}) ژول ثانیه، و c سرعت نور (۳.۰۰×۱۰^{۸}) متر بر ثانیه، در خلأ و λ طول موج(m) تابش الکترومغناطیسی است. فرمول (۱ و ۳) نشان می دهد که انرژی یک فوتون متناسب با فرکانس و عکس طول موج آن است .نکته ی دیگر اینکه فرکانس یک پرتو، تنها وابسته به منبع تابش آن است و بدون تغییر باقی می ماند .در مقایسه، سرعت تابش بستگی به محیطی دارد که پرتو از آن عبور می کند. پس با توجه به معادله (۲)، می توان نتیجه گرفت که طول موج تابش هم بستگی به خصوصیات محیطی دارد که از آن عبور می کند. زیرنویس i در معادله (۲)ین موضوع را نشان می دهد .شکل ۳ تغییرات در طول موج هنگام عبور تابش از هوا به شیشه و برعکس را نشان می دهد .سرعت انتشار تابش الکترومغناطیسی با ورود به محیط های مادی نسبت به خلأ کاهش می یابد. این پدیده به علت برهم کنش میدان الکترومغناطیسی تابش با الکترون های پیوندی موجود در ماده رخ می دهد.

از آنجایی که فرکانس پرتو تابش شده ثابت و از خصوصیات منبع است، طول موج و در نتیجه سرعت پرتو در هنگام خروج از خلأ و ورود به یک محیط مادی کاهش می یابد. شکل ۳ نشان می دهد که طول موج و سرعت پرتو هنگام عبور از هوا به شیشه ۳۰٪ کاهش می یابد.

۲–طیف الکترومغناطیسی

به مطالعات کمی و کیفی انجام شده در اثر برهم کنش های ماده با تابش الکترومغناطیسی، آنالیز های اسپکتروشیمیایی گفته می شود. به طور کلی این آنالیز ها با محدوده وسیعی

http://edu.nano.ir



شکل ٤ – طیف الکترومغناطیسی

از فرکانس سروکار دارند. این محدوده، امواج رادیویی تا پرتوهای گاما را در برمی‌گیرد. می‌توان امواج الکترومغناطیسی را بر حسب فرکانسشان به نام های گوناگونی خواند: امواج رادیویی (Radiowaves)، ریزموج (Microwave)، فروسرخ (مادون قرمز، زیر قرمز Infrared, IR)، نور مرئی (Visible,Vis)، فرابنفش (Ultraviolet, UV)، پرتو ایکس (X-ray)و پرتو گاما . (γ-ray)این نام‌ها به ترتیب افزایش فرکانس(کاهش طول موج) مرتب شده‌اند (شکل ٤). همانطور که مشخص است کسری از طیف الکترومغناطیسی که به چشم انسان قابل رؤیت است (نور مرئی)، تنها ناحیه کوچکی از کل بازه را شامل می شود.

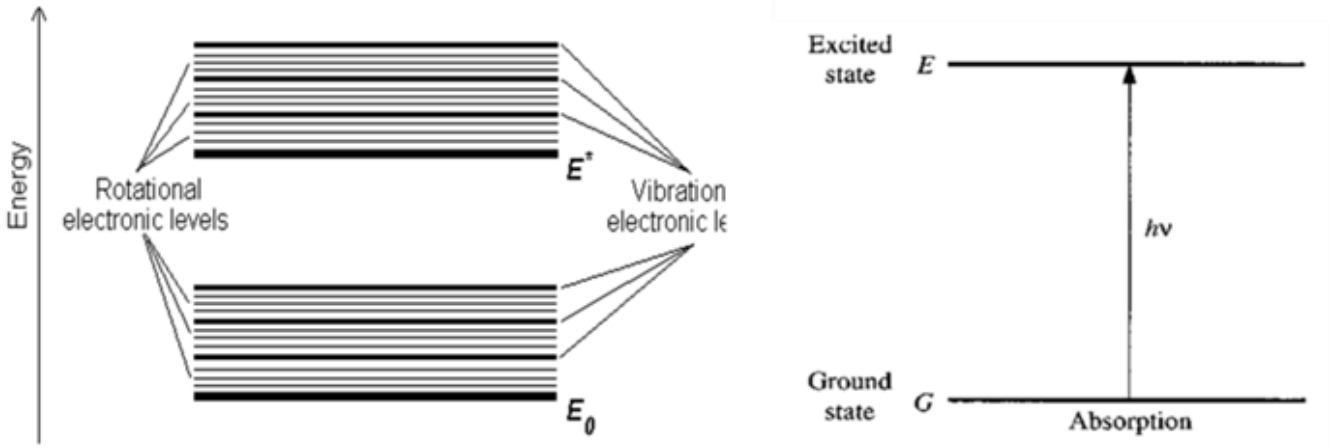
همچنین به خاطر داشته باشید با وجود اینکه چشم انسان تنها قادر به رؤیت پرتو های ناحیه مرئی است ، روش های اسپکتروسکوپی در نواحی طیفی IR, Vis, UV اغلب روشهای نوری نامیده می شوند. این امر به علت وجود جنبه های مشابه دستگاهوری و شباهت برهم کنش های تابش الکترومغناطیسی با ماده در این نواحی می باشد.

۳–حالت های انرژی مواد و نحوه بر هم کنش نور با ماده در ناحیه فرابنفش / مرئی

تقریبا تمامی الکترون ها موجود در اتم ها ، یون ها و مولکول ها، در دمای اتاق، در پایدار ترین تراز انرژی خود هستند و اصطلاحاً گفته می شود که ماده در حالت پایه Ground state قرار دارد. اگر به هر نحوی (گرمایی، نوری، الکتریکی، واکنش شیمیایی،...) الکترون های ماده، برانگیخته Excited شوند، به ترازهای انرژی بالاتر خواهند رفت. در این حالت ها اصطلاحاً گفته می شود که ماده در حالت برانگیخته قرار دارد. گاهی اوقات انرژی وارد شده در حدی است که باعث جدا شدن الکترون از ماده و یونیزاسیون می شود. دو فرضیه مهم در تئوری کوانتومی وجود دارد.

فرضیه اول :هر ذره بنیادی (اتم ها، یون ها و مولکول ها) مجموعه منحصر به فردی از حالت های انرژی دارد (هر کدام از این حالت ها مقدار انرژی مشخصی دارند) که پایین ترین آنها حالت پایه است. وقتی حالت انرژی یک گونه عوض می شود، مقدار انرژی مشخص و معینی که متناسب با تفاوت بین تراز های انرژی اش است جذب یا ساطع می

http://edu.nano.ir



شکل ۵– تراز های انرژی در اتم ها (راست) و مولکول ها (چپ)

کند.

فرضیه دوم :وقتی که ماده یک تغییر حالت به یک تراز انرژی دیگر انجام می دهد که منجر به جذب یا نشر می شود، در حقیقت یک فرکانس یا طول موج معین از تابش الکترومغناطیسی را جذب یا نشر می کند. این فرکانس یا طول موج، ویژگی منحصر به فرد ماده بوده و دقیقاً برابر است با تفاوت بین دو تراز انرژی که تبادل الکترونی بین آنها اتفاق افتاده است. معادله ٤ این موضع را نشان می دهد که در آن E*انرژی تراز بالاتر و E_0 انرژی تراز پایین تر است.

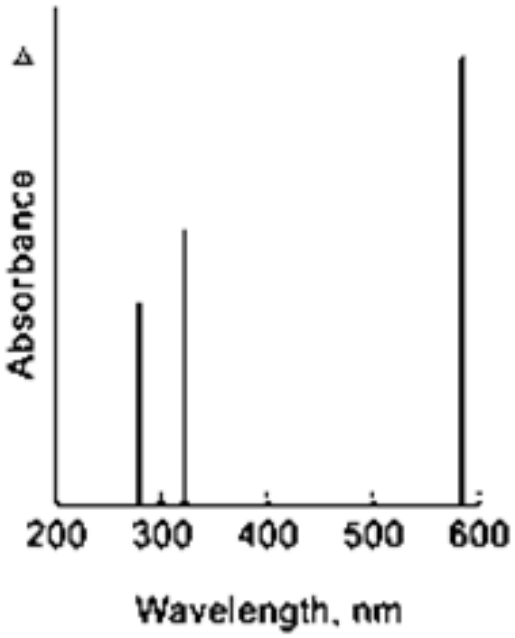
$$E^* - E_0 = h\nu = h\,(c / \lambda) \qquad (٤)$$

برحسب اینکه طیف سنجی در کدام ناحیه طیفی انجام شود و کدام خصوصیات تابش (جذب، نشر، عبور، پراکندگی، انعکاس و...) بررسی شود، نوع انتقالات الکترونی ودر نتیجه نوع طیف سنجی و دستگاهوری متفاوت خواهد بود .

در نامگذاری طیف بینی، جذب فرآیندی است که در آن یک گونه شیمیایی در یک محیط شفاف به طور گزینشی فرکانس های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را تضعیف میکند (شدت آن را کاهش می دهد). در ناحیه فرابنفش / مرئی، انرژی تابش الکترومغناطیسی در حدی است که باعث انتقالات الکترونی در الکترونهای لایه ظرفیت Valence electrons می شود. برای اتم ها و یون ها در حالت عنصری انرژی هر تراز از حرکت الکترون ها اطراف هسته ناشی می شود. به این حالت های انرژی، تراز های انرژی الکترونی (Electronic states)گفته می شود .مولکول ها علاوه بر داشتن ترازهای انرژی الکترونی، ترازهای انرژی ارتعاشیVibrational states و چرخشیRotational states هم دارند. این تراز ها به ترتیب از ارتعاش بین اتمها در مولکول و از چرخش مولکول ها حول مرکز جرمی خودشان در فضا ناشی می شود. در نمودار سطوح ترازهای انرژی، ترازهای چرخشی متعددی در بین دو سطح ارتعاشی و ترازهای ارتعاشی متعددی نیز در بین سطوح ترازهای الکترونی قرار می گیرند. بر این اساس هر تراز الکترونی تراز های ارتعاشی و هر تراز ارتعاشی نیز به نوبه خود ترازهای چرخشی خاص خود را دارد. هر کدام از این حالات انرژی حدود ده مرتبه نسبت به یکدیگر کوچکترند (شکل ۵.)

در جذب اتمی، باریکه ای از تابش فرابنفش و مرئی از یک محیط حاوی اتم های گازی عبور می کند و تنها فرکانس های کمی توسط جذب در اتم تضعیف می شوند. چون اتم ها فقط دارای تراز های انرژی الکترونی هستند، طیف جذبی اتم ها شامل تعدادی خط (Line Spectra)جذبی باریک است. شکل ٦ طیف جذبی فرابنفش / مرئی برای اتم های سدیم گازی است. محور عمودی جذب Absorbance است که مقیاسی از درجه تضعیف پرتو تابش است.

http://edu.nano.ir



شکل ٦– طیف جذبی برای بخار اتم سدیم

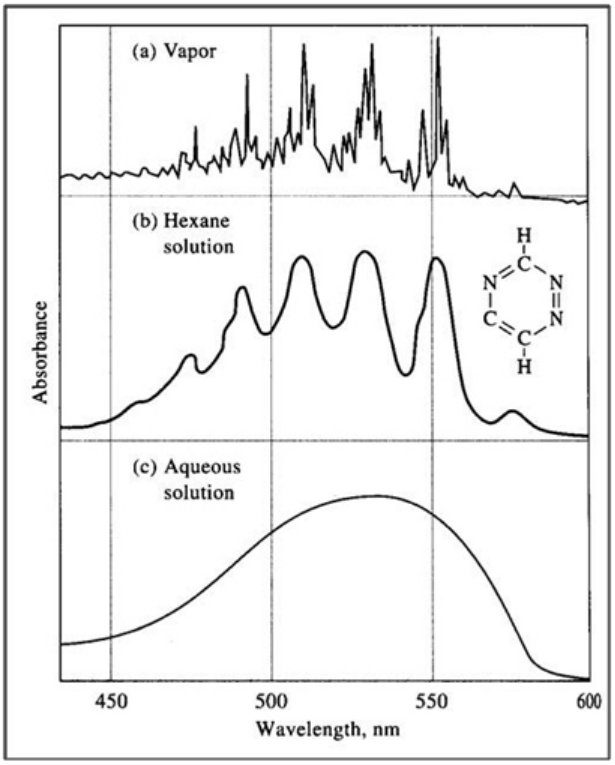
در مقابل هنگامی که مولکول ها با تابش فرابنفش و مرئی برانگیخته شوند متحمل هر سه نوع انتقالات کوآنتومی فوق می شوند الکترونی، ارتعاشی، چرخشی .جذب مولکولی معمولاً به یک یا چند نوار جذبیBand spectra الکترونی منجر می شود که هر یک ازآنها از تعداد بی شماری خط مجزای نزدیک به هم تشکیل شده است. هر خط از انتقال یک الکترون از حالت پایه به یکی از چندین حالت انرژی ارتعاشی وچرخشی مربوط به هر حالت انرژی الکترونی برانگیخته حاصل می شود .از آنجا که تعداد بی شماری حالت های ارتعاشی و چرخشی وجود دارد، و چون انرژی آنها تفاوت کمی دارد، تعداد خط های موجود در نوار نوعی زیاد است و فاصله آنها از یکدیگر بسیار ناچیز است .شکل ۷ قسمت a که قسمتی از طیف جذب مرئی برای بخار ۱، ۲، ٤، ٥ تترازین است، ساختار ظریفی Fine Spectrum or Fine Structure را نشان می دهد. در حالت گازی، مولکول های تترازین به اندازه کافی از یکدیگر جدا هستند تا به طور آزاد ارتعاش و چرخش کنند. تعداد زیادی خط جذبی تک حاصل از تعداد زیاد حالت های انرژی ارتعاشی/ چرخشی به وضوح آشکار است. با این وجود، در حالت متراکم یا در محلول آزادی برای چرخش تا حد زیادی از بین میرود و خط های مربوط به تفاوت در تراز های انرژی چرخشی محو می شود. علاوه بر این، در محلول، به دلیل برخورد های موجود با مولکول های حلال، انرژی ترازهای ارتعاشی مختلف به طریق نامنظمی تغییر می کنند. در این حالت، انرژی یک تراز معین در مجموعه ای از مولکول ها شکل توزیع گوسی (زنگوله مانند) را به خود می گیرد. نتیجه این عمل پهن شدگی خط است. این اثر در حلال های قطبی مانند آب (شکل ۷ قسمتc)در مقایسه با محیط های هیدروکربن غیر قطبی آشکارتر است (شکل۷ قسمت.b)

در حقیقت انرژی کلی (E)مربوط به یک مولکول با رابطه زیر نشان داده می شود:

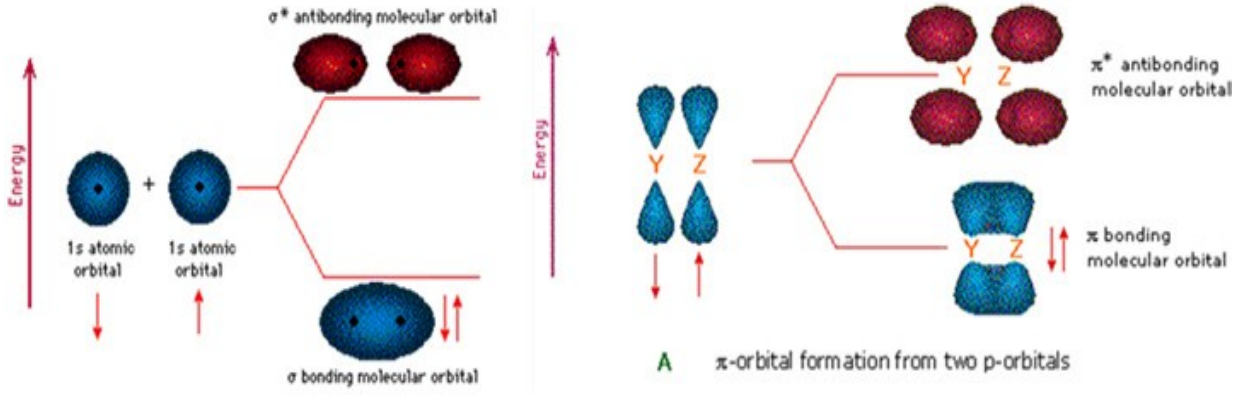
$$E = E_{\text{الکترونی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{انتقالی}}$$

عبارت آخر انرژی انتقالی مولکول را به نمایش می گذارد. این انرژی از انتقال کل مولکول در فضا یا به عبارت دیگر از حرکت مرکز جرم مولکول در سه بعد Z , Y, X ناشی می شود. همانطوری که گفته شد انرژی چرخشی، انرژی مربوط به چرخش مولکول حول گرانیگاه آن و انرژی ارتعاشی، به طور کلی مربوط به ارتعاشات اتم ها در مولکول است. اما انرژی الکترونی، انرژی مربوط به انتقالات الکترونی در اوربیتال های بیرونی مختلف مولکول است. مثلاً در شکل ٦ انتقالات مربوط به برانگیخته شدن بیرونی ترین الکترون تک سدیم از حالت پایه اوربیتال $3s$به اوربیتال های $3p$و $4p$و $5p$است. در مولکول ها انتقالات در اوربیتال های مولکولی اتفاق می افتد. این اوربیتال ها از ادغام اوربیتال های اتمی حاصل می شوند (شکل ۸)

http://edu.nano.ir



شکل ۷ – طیف های جذبی مرئی ترکیب ۱، ۲، ٤، ٥ تترازین



شکل ۸ – تولید اوربیتال های مولکولی از ادغام اوربیتال های اتمی

بحث و نتیجه گیری

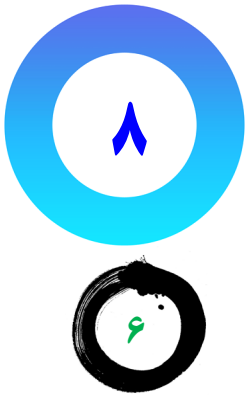
در این مقاله توضیح کلی در مورد تابش الکترومغناطیسی، رفتار دوگانه موج– ذره ی آن، خواص و پارامترهای موج، انواع انتقالات در اتم ها و مولکول ها و نحوه بر هم کنش تابش الکترومغناطیسی با ماده در ناحیه فرابنفش / مرئی صحبت شده است.

فهرست

منابع

1. Skoog, D. A. , Holler, F. J. , Crontch, S. R. “Principles of Instrumental Analysis”, 6th edition, Canada:David Harris, (2007).
2. Ingle, J. D. , Crouch, S. “Spectrochemical Analysis”, USA:Prentice-Hall, Inc., (1988).
3. http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm#uv2
4. http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm
۵. اسگوگ، وست، هالر،مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم. ترجمه: عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی. چاپ دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی، (۱۳۸۰).

http://edu.nano.ir



قسمت ششم: طیف سنجی جذبی فرابنفش و مرئی

جذب (Absorbance) فرآیندی است که در آن یک ماده به طور گزینشی، انرژی فرکانس های خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب نموده و در نتیجه پرتو تابشی اولیه را تضعیف می کند .طیف سنجی فرابنفش و مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی توسط ماده در ناحیه فرابنفش / مرئی است. مولکول های آلی، گونه های معدنی و کمپلکس های انتقال بار سه دسته مهم از جاذب ها در طیف سنجی فرابنفش و مرئی هستند. مهمترین انتقالات ترکیبات آلی مربوط به دو انتقال n به π* و πبه π* است. الکترونهای مسئول جذب در گونه های معدنی در اوربیتال های d و f قرار دارند و جذب انتقال بار در کمپلکس ها نیز محصول یک نوع فرآیند اکسایش/کاهش درونی است. ممکن است تمام انرژی یک فرکانس از تابش توسط ماده جذب نشود .عبور (transmittance) مقیاسی از کمیّت نور جذب نشده است. جذب نیز یک کمیّت بدون واحد است که با غلظت رابطه مستقیم دارد. قانون بیر–لامبرت (Beer-Lambert)رابطه ی بین جذب و غلظت را بیان می کند. یکی از عواملی که بر طیف های جذبی اثر می گذارد قطبیّت حلال است که بر حسب نوع انتقال می تواند باعث ایجاد انتقال در فرکانس نور قابل جذب (انتقال قرمز به سمت فرکانس های کمتر یا آبی به سمت فرکانس های بیشتر شود.

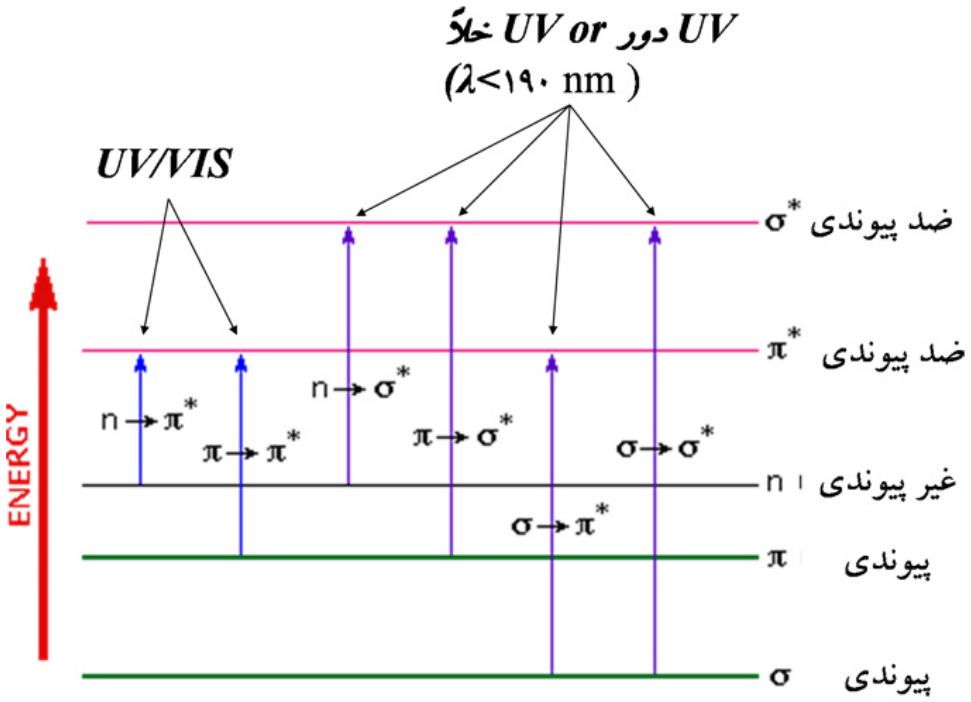
۱– مقدمه انتقالات الکترونی و گونه های جاذب

در این بخش انواع گونه های مولکولی را بررسی می کنیم که تابش فرابنفش یا مرئی را جذب می کنند و بنابراین می توانند توسط طیف بینی جذبی تعیین مقدار شوند. سه نوع کلی از انتقالات الکترونی باعث جذب در طیف سنجی فزابنفش / مرئی هستند. این انتقالات در سه دسته از ترکیبات دیده می شود: دسته اول جذب توسط مولکول های آلی، دسته دوم جذب توسط گونه های معدنی و دسته سوم جذب توسط کمپلکس های انتقال بار.

دسته اول جذب های مربوط به انتقالات الکترونی الکترون های موجود در اوربیتال های n (اوربیتال غیر پیوندی σ) (اوربیتال پیوندی) و (π اوربیتال پای) است. اینگونه انتقالات بیشتر در مولکول های آلی انجام می‌شوند (شکل۱). برای آشنایی بیشتر با ترکیبات آلی می توانید به مقاله شیمی ترکیبات کربن مراجعه نمایید. به طور کلی دو نوع الکترون مسئول جذب فرابنفش / مرئی در مولکول های آلی هستند. الکترون های پیوندی که مستقیماً در تشکیل پیوند شرکت دارند (مانند الکترون های σ) و بنابراین با بیش از یک اتم همراهند و الکترون های خارجی غیر پیوندی) الکترون های n که تا حد زیادی حول اتم هایی مانند اکسیژن، هالوژن ها، گوگرد و نیتروژن (هترواتم ها) مستقرند. طول موج مشخصی که در آن یک مولکول آلی تابش را جذب می کند به این که چه مقدار الکترون های مختلف محکم پیوند شده اند بستگی دارد. الکترون های پیوندی در پیوند های یگانه مانند کربن–کربن یا کربن–هیدرژن به حدی محکم نگهداشته می شوند که برانگیختن آنها به انرژی هایی متناظر با طول موج هایی زیر ۱۹۰ nm که در ناحیه فرابنفش خلأ (Vacuum UV) قرار می گیرند، نیاز دارد. طیف های پیوند یگانه برای مقاصد تجزیه ای زیاد مورد مطالعه قرار نگرفته اند .

ترکیبات آلی حاوی پیوند های دوگانه یا سه گانه Multiple

* مهدیه یزدانی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱- انتقالات الکترونی در مولکول ها

Bonds معمولاً پیک های جذبی مفیدی را نشان می دهند. زیرا الکترون ها در پیوندهای سیرنشدهUnsaturated نسبتاً شل نگه داشته می شوند (معمولا الکترون هایπ) و بنابراین به سهولت برانگیخته می شوند. گروه های عاملی آلی سیر نشده ای که در ناحیه فرابنفش و مرئی جذب دارند را اصطلاحاً رنگساز (Chromophore) می گویند. ترکیبات آلی حاوی گوگرد(S) ، برم (Br) و ید (I) نیز در ناحیه فرابنفش جذب می کنند، زیرا این عناصر دارای الکترون های غیرپیوندی هستند که در مقایسه با الکترون های پیوندی یک پیوند سیر شده راحت تر برانگیخته می شوند و بنابراین به آسانی توسط فوتون ها برانگیخته می گردند. پس با توجه به مباحث فوق، انتقالات الکترونی ممکن با الکترون های موجود در اوربیتال های n، σو πبه این ترتیب اند (شکل ۱)؛ انتقالات σ به*σ، σ به*π، π به*σ که احتیاج به انرژی زیادی دارند .به طور مثال جذب پیوند C-H متان σ به *σ در طول موج ۱۲۵ نانومتر است. جذب های مربوط به این انتقالات در طیف های Uv-Vis معمولی دیده نمی‌شوند. جذب های مربوط به انتقالات n به *σ در مولکولهای دارای اتمهایی با زوج الکترون های آزاد مشاهده می شود. این گونه جذب ها در نواحی ۱۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر قرار میگیرند. البته تعداد گروه های عاملی که این انتقال را دارند اندک است. اکثر انتقالات ترکیبات آلی بر اساس انتقال الکترون هایشان از اوربیتال های n و π به*π است. یعنی دو انتقال n به*π و π به *π اینگونه انتقالات نیازمند وجود یک گره غیر اشباع در مولکول است و نسبت به انتقالات قبلی نیازمند انرژی کمتری هستند.

دسته ی دوم، جذب های مربوط به یون های کمپلکس و مولکول های معدنی است. طیف های این گونه ها مشابه با طیف های ترکیبات آلی است ولی یک پیک جذبی پهن است ایجاد می نماید. طیف های مربوط به لانتانیدها و اکتینیدها (Lanthanides)،(Actinides) یک استثنای مهم است. از آنجا که به ترتیب الکترون ها در ترازهایf ٤ و ٥f مسئول جذب نور هستند، این الکترون ها توسط دیگر الکترون های اتم (که در اوربیتال هایی با اعداد کوانتومی اصلی بزرگتر هستند) پوشیده شده Shielding Effect و بنابر این از آثار خارجی حفظ می شوند. این امر باعث می

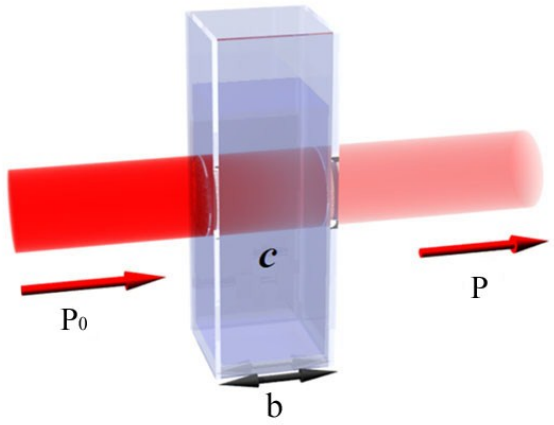
http://edu.nano.ir

شود که نوار های جذبی حاصله باریک شوند (پیک پهنی مشاهده نمی شود). دلیل آن است که الکترون های مسئول جذب تقریبا تحت تأثیر ماهیت گونه های پیوند شده (محیط شیمیایی) و الکترون های بیرونی قرار نمی گیرند. با چند استثناء، یونها و کمپلکس های ۱۸ عنصر در اولین دو سری واسطه، در حداقل یکی از چند حالت اکسایش خود رنگی اند (در ناحیه مرئی فعالند). جذب تابش مرئی توسط این گونه ها شامل انتقالات الکترون ها بین اوربیتال های d پرشده و پرنشده ای است که بر اثر لیگاند های پیوند شده به یون های فلزی از نظر انرژی با هم تفاوت دارند. اختلاف بین اوربیتال های d(و بنابراین موقعیت پیک جذبی مربوطه) به حالت اکسایش عنصر، موقعیت آن در جدول تناوبی و نوع لیگاند پیوند شده به آن بستگی دارد. در نهایت دسته ی سوم جذب متناظر با انتقال بار است. این گونه انتقالات بیشتر در کمپلکس های آلی و معدنی انجام می شوند و به آنها کمپلکس های انتقال بار Charge Transfer Complexes-CTC می‌گویند .این انتقالات دارای حساسیت بسیار بالایی هستند و ضرائب جذب مولی بسیاربالایی دارند (در ادامه در مورد ضریب جذب مولی صحبت خواهیم کرد). یک کمپلکس انتقال بار متشکل از یک گروه الکترون دهنده Electron Donor و یک الکترون پذیرنده Electron Acceptor است. هنگامی که کمپلکس تابش را جذب می کند، یک الکترون از دهنده به اوربیتالی منتقل می شود که عمدتاً مربوط به گیرنده است. بنابراین حالت برانگیخته درنتیجه یک نوع فرآیند اکسایش / کاهش درونی رخ می‌دهد. در حقیقت طیف های انتقال بار هنگامی حاصل می‌شود که جذب یک فوتون، یک الکترون را از لیگاند به فلز یا از فلز به لیگاند در کمپلکس های فلزات واسطه ارتقاء دهد. این رفتار با رفتار یک رنگساز آلی Organic Chromophore که در آن الکترون برانگیخته در اوربیتال مولکولی است (معمولا الکترون ها در اوربیتال های مولکولی n و*π، تفاوت دارد. رنگ قرمز کمپلکس آهن (III)/ تیوسیانات مثالی از جذب انتقال بار است. در این کمپلکس جذب یک فوتون به انتقال یک الکترون از یون تیوسیانات به اوربیتالی منجر می شود که عمدتاً مربوط به یون آهن (III) است و محصول عمدتاً شامل آهن (II) و رادیکال تیوسیانات است.

۲–معرفی چند اصطلاح در طیف بینی جذبی

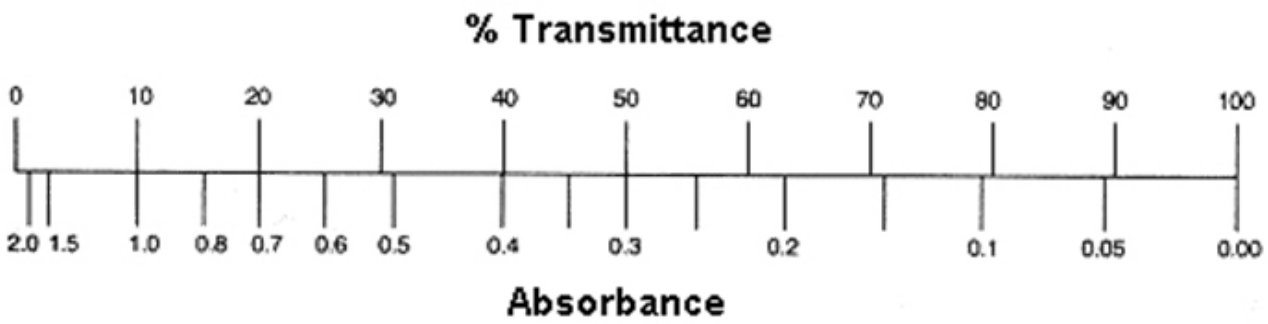
۲–۱–عبور: (Transmittance)

شکل ۲ باریکه ای از تابش را نشان می دهد که از درون لایه ای از محلول با ضخامت b (cm)و غلظتی معادل c با واحد M از گونه جاذب عبور کرده است.



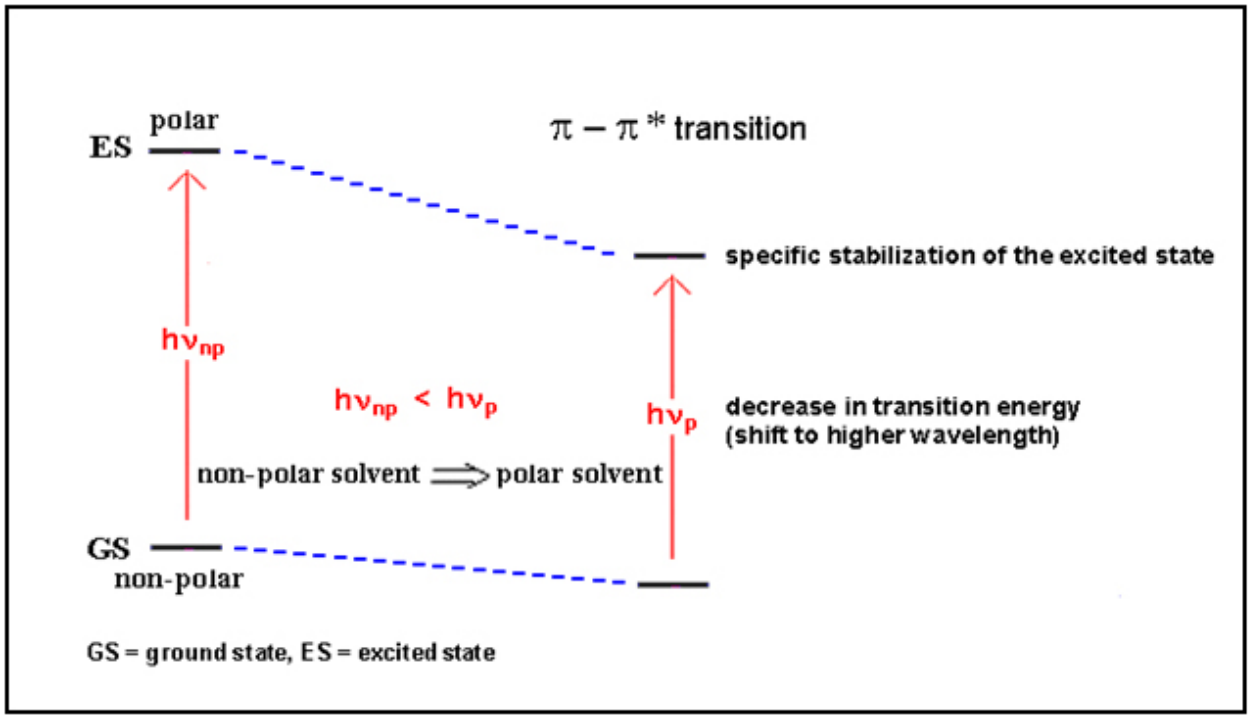
شکل ۲– کاهش توان باریکه ای از تابش توسط یک محلول جاذب

در اثر برهم کنش بین فوتون ها و ذرات جاذب، توان باریکه از P_0 به P کاهش می یابد. طبق تعریف،

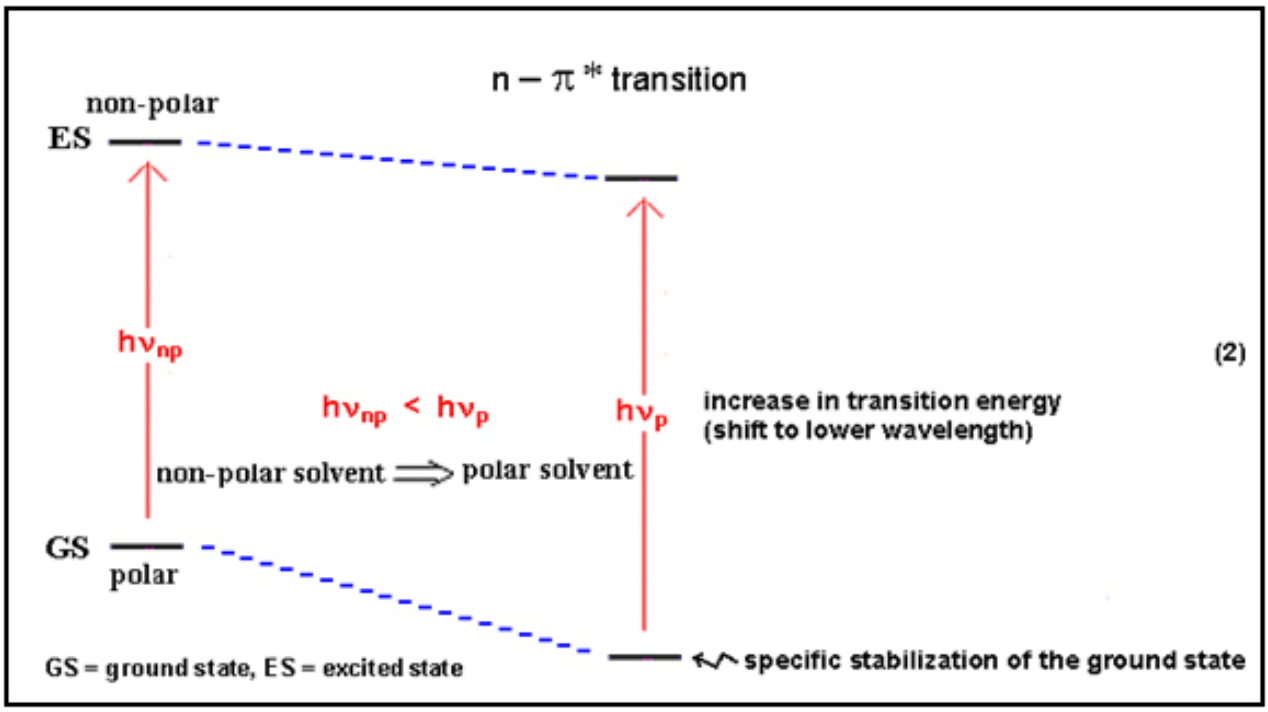


شکل ۳– قانون بیر–لامبرت(The Beer-Lambet Law)

http://edu.nano.ir



شکل ٤– تغییرات در انتقال π به π* در اثر افزایش پلاریته حلال



شکل ٥– تغییرات در انتقال n به π* در اثر افزایش پلاریته حلال

عبور Transmittance, T کسری از تابش فرودی است که توسط محلول عبور داده می شود (معادله ۱). عبور اغلب به صورت درصد گزارش می شود.

$$T = P / P_0 \qquad (۱)$$

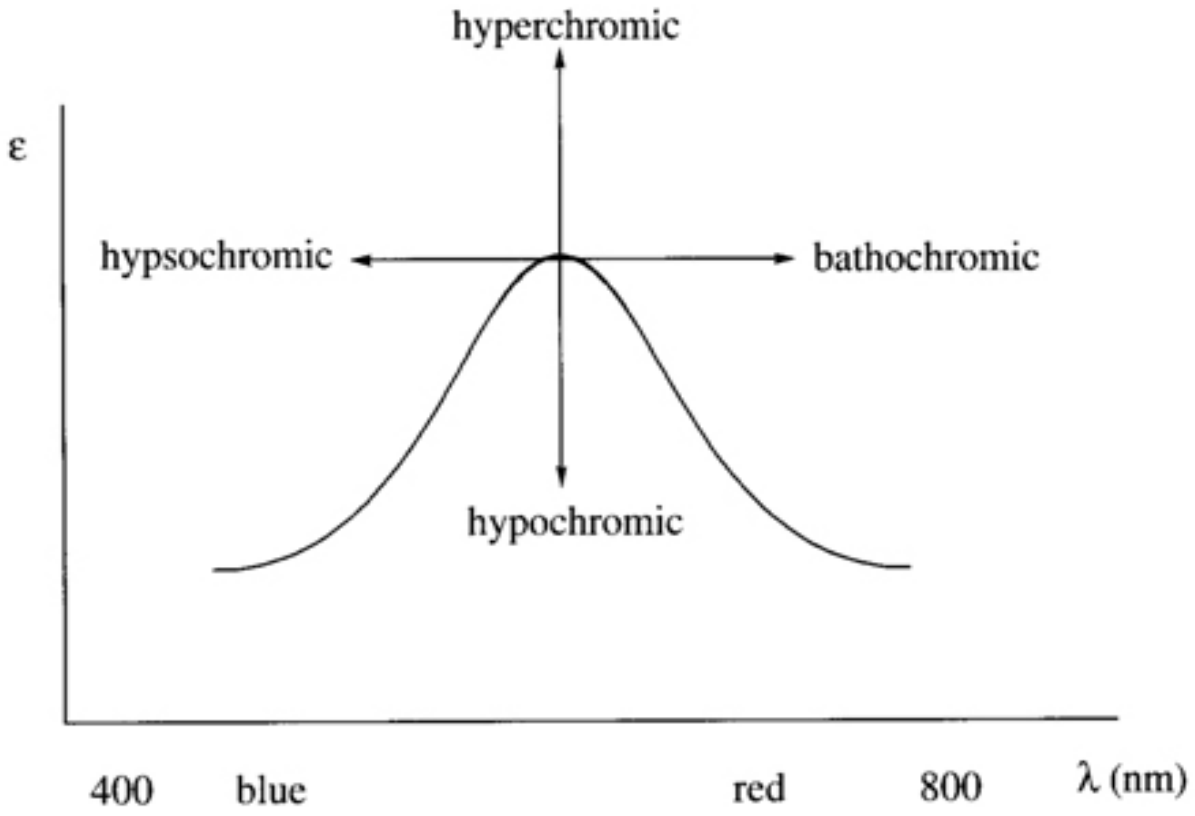
۲-۲- جذب

جذب (Absorbance, A) توسط معادله ۲ تعریف می شود :

$$A = -\mathrm{Log}_{10}(T) = \mathrm{Log}_{10}(P_0 / P) \qquad (۲)$$

افزایش در تضعیف توان باریکه تابش عبور کرده از محلول به معنای افزایش جذب و کاهش عبور است. در صورتی که خروجی یک طیف نورسنج هم بر حسب عبور و هم بر حسب جذب درجه بندی شود، بر طبق معادله ۲ مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد. شکل ۳ خروجی یک طیف نور

http://edu.nano.ir



شکل ٦– انتقال های Bathochromic, Hypsochromic, Hyperchromic, Hypochromic

سنج را نشان می دهد.مقیاس های خروجی روی برخی طیف نور سنج ها بر حسب درصدعبور خطی اند. به طوری که در شکل نشان داده شده است، در این صورت مقیاس های جذب باید لگاریتمی باشند

ε مشخص می گردد (معادله ٤)

رابطه بین جذب و غلظت توسط قانون بیر–لامبرت را بیان می شود. این قانون در حقیقت بیان می کند که یک رابطه تابعی خطی بین کمیّت اندازه گیری شده در یک روش جذبی (A) و کمیّت مورد بررسی (غلظت آنالیتc) وجود دارد (معادله ٣).

$$A = \mathrm{Log}_{10}\,(P_0 / P) = abc \qquad (٣)$$

در رابطه بالا a ثابت تناسب به نام ضریب جذب Absorption or Extinction Coefficient و b طول مسیر تابش از درون جاذب (محفظه حاوی نمونه، سل Cellاست (شکل٢). از آنجایی که جذب کمیّتی بدون واحد Unit less است، واحد ضریب جذب طوری است که واحدهای b و c را حذف می‌کند. چنانچه غلظت در معادله(٣) بر حسب مولاریته (مول بر لیتر) و b بر حسب cm بیان شود، ثابت تناسب ضریب جذب مولی نام دارد و با نماد ε مشخص می گردد (معادله).

$$A = \varepsilon bc \qquad (٤)$$

که در این صورت واحد ε برابر است با $L\ cm^{-1}mol^{-1}$. به عبارت دیگرε مقدار تابش جذب شده در واحد غلظت است. در حقیقت εبرای یک ماده مشخص ثابت است وبه ماهیت گونه، نوع حلال و طول موج پرتو عبوری بستگی دارد. بنابر این با کاهش غلظت، جذب کاهش یافته تا ضریب جذب مولی ثابت بماند. در نهایت این طور انتظار می رود که یک ترکیب با ε بالا (مثل کمپلکس های انتقال بار) به طور مؤثری تابش را جذب کند و بنابراین در غلظت های کم هم به دلیل جذب شدید، قابل شناسایی و تعیین مقدار باشد.

در نهایت باید ذکر شود که قانون بیر–لامبرت تنها در توصیف رفتار جذب محلول های رقیق موفقیّت دارد و معمولاً در غلظت های بزرگتر از ٠.٠١ M فاصله های

http://edu.nano.ir

میانگین بین ذرات جاذب به حدی کاهش می یابد که هر ذره بر توزیع بار همسایه های خود اثر می گذارد. این بر هم کنش توانایی ذرات را برای جذب یک طول موج معین تابش تغییر میدهد. انحرافات از قانون بیر–لامبرت همچنین به این علت مشاهده می شود که ضریب جذب مولی به ضریب شکست محلول (Refractive Index) بستگی دارد. بنابراین اگر تغییرات غلظتی باعث تغییرات قابل توجهی در ضریب شکست محلول بشود، انحرافاتی از قانون بیر–لامبرت مشاهده می شود. به طور کلی این اثر در غلظت های کمتر از ۰.۰۱ Mکوچک و به ندرت قابل توجه است.

۳–اثر حلال ها در طیف سنجی فرابنفش / مرئی

همان طوری که مطرح شد طیف های فرابنفش / مرئی اکثراً در محلول های رقیق آنالیت ثبت می شوند. البته در مورد ترکیبات فرّار، طیف های مفید تر هنگامی به دست می آیند که نمونه به صورت گاز آزمایش شود. حلال، برای طیف بینی فرابنفش / مرئی باید در طول این ناحیه شفاف باشد (جذب نداشته باشد) و مقدار کافی آنالیت را برای تولید پیک های کاملاً مشخص در خود حل کند. علاوه براین، احتمال برهم کنش حلال با گونه جاذب هم باید مد نظر باشد دیده شده که وقتی طیف جذبی یک گونه در حلال های مختلف با قطبیت(Polarity ، پلاریته) های مختلف ثبت شده است؛ موقعیّت، شدت و شکل طیف تحت تأثیراین تغییر قطبیت قرار گرفته است. عبارت Solvatochromism برای توصیف تغییرات طیف جذبی در اثر تغییر قطبیت محیط کار برده می شود. پدیده Solvatochromism ناشی از اثر تغییر در ساختار الکترونی و توزیع بار در حالت های پایه و برانگیخته با تغییر پلاریته محیط است. اگر دریک انتقال الکترونی یک حالت انرژی قطبی تر از حالت دیگر باشد باشد، افزایش پلاریته حلال باعث پایدارتر شدن این حالت انرژی می گردد. مثلاً در انتقال π به*π با افزایش قطبیت حلال، سطح انرژی *π پایدارتر از سطح انرژی π خواهد شد (شکل ٤) و به همین علت، کاهش سطح انرژی *π بیشتر از π خواهد بود(*π سطح قطبی و π سطح غیرقطبی است). این امر باعث می شود که در این حالت فاصله بین ترازهای انرژی کمتر شده و انرژی کمتری برای انجام این انتقال الکترونی لازم باشد و در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج های بلندتر (انرژی و فرکانس های کمتر) برود. به این حالت انتقال قرمز(Red Shift, Bathochromic Shift) و یا Positive Solvatochromism می‌گویند.

حالت دیگر حالتی است که با افزایش قطبیت حلال، حالت پایه پایدارتر شود؛ مثل انتقال n به *π (شکل ٥). در این حالت به علت کاهش سطح انرژی n نسبت به *π، فاصله بین ترازهای انرژی بیشتر شده و انرژی بیشتری بری انجام این انتقال الکترونی لازم خواهد بود و در نتیجه پیک جذب به سمت طول موج های کوتاه تر فرکانس های بلندتر می رود. به این حالت انتقال آبی Blue shift, Hypsochromic shift و یا Negative solvatochromism می گویند.

دو اصطلاح دیگر هم در مورد تغییرات طیفی در این ناحیه به کار برده می‌شودHypochromic Shift و Hyperchromic Shift که به ترتیب مربوط به کاهش و افزایش در ε است مزدوج شدن Conjugation C=C-C=C, C=C-C=O, Ph-C=C معمولاً باعث ایجاد Hyperchromic Effect و همزمان باعث Bathochromic Shift می شود (شکل٦).

٥–طیف های تشدید پلاسمون سطحی (SPR) در نانوذرات فلزی

همانگونه که در بالا ذکر شد، فرآیند جذب نور در خصوص مولکول های آلی معمولا به برانگیختگی الکترون های موجود در اوربیتال های مولکولی نسبت داده می شود . برخی از نانوذرات فلزی (به طور ویژه Au و Ag)رفتار جذبی مشابهی را نشان می دهند. به دلیل فقدان اوربیتال های مولکولی در ساختار نانوذرات فلزی، جذب نور در این مورد به پدیده تشدید پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance-SPR)مربوط است به طور ساده می توان گفت که دریایی از الکترون های غیرمستقر بر سطح یک نانوذره

http://edu.nano.ir

فلزی شناورند. در فلزاتی خاص (که مشخصا قابلیت SPR را نشان می دهند)، جذب نور منجر به تشدید نوسان این الکترون های سطحی می شود. رنگ محلول های کلوئیدی طلا و نقره با اندازه ذرات نانو به همین پدیده ربط داده می شود. در مقالات تخصصی SPR و همچنین مقالات مربوط به نانوذرات فلزی (به خصوص نانوذرات فلزات نجیب) بیشتر به مقوله SPR پرداخته می شود .

٦-بحث و نتیجه گیری

در این مقاله در مورد انتقالات الکترونی، انواع مولکول های جاذب در ناحیه فرابنفش / مرئی، قانون بیر-لامبرت، انتقال آبی و قرمز و پدیده ی Solvatochromism صحبت شده است. همچنین رفتار SPR محلول های کلوئیدی برخی نانوذرات فلزی به صورت مختصر ارائه گردیده است.

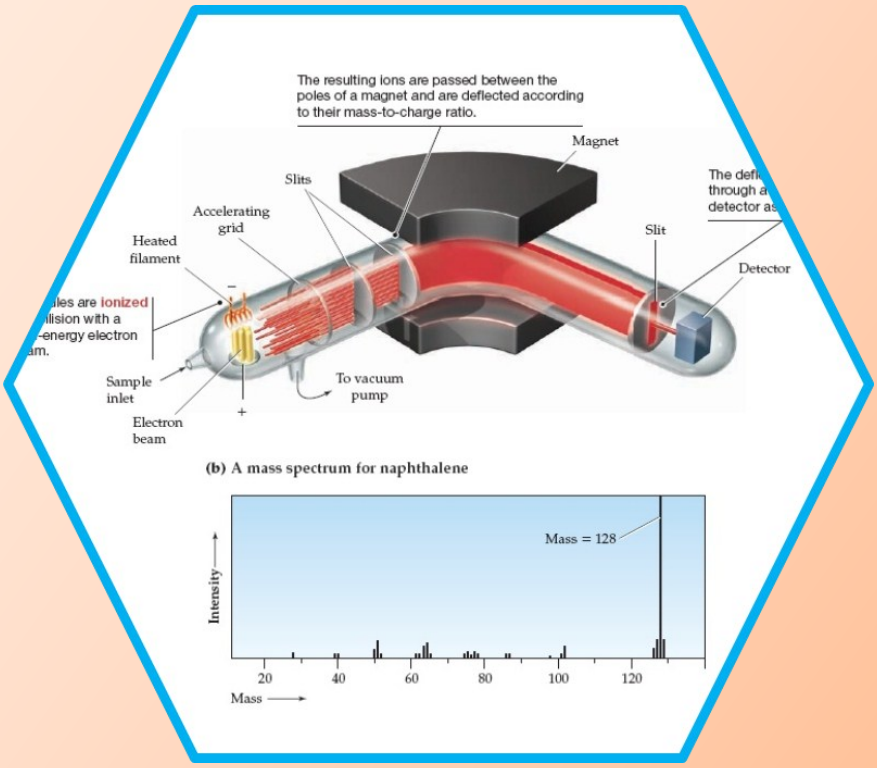
فهرست

منابع

۱. اسگوگ، وست، هالر، مبانی شیمی تجزیه، جلد دوم ترجمه: عبدالرضا سلاجقه، ابوالقاسم نجفی. چاپ دوم. تهران: مرکز نشر دانشگاهی، (۱۳۸۰).

2. http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm
3.http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm#uv2
4. Skoog, D. A. , Holler, F. J. , Crontch, S. R. “Principles of Instrumental Analysis”, 6th edition, Canada:David Harris, (2007).
5. http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm
6. Reichardt C. (Ed.), “Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry”, 3rd edition, Germany:Wiley-VCH, (2003).
7. Hemmateenejad, B., Yazdani, M., Sharghi, H., “Effects of solvent and substituent on the electronic absorption spectra of some substituted Schiff bases: A chemometrics study”, Spectrochimica Acta Part A, Vol. 91, pp. 198–205, (2012).
8. Ingle, J. D. , Crouch, S. “Spectrochemical Analysis”, USA:Prentice-Hall, Inc., (1988).
9. Jones M. R., Osberg, K. D., Macfarlane, R. J., Langille, M. R., Mirkin C. A., “Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures”, Chemical Reviews, 111, 3736–3827, (2011).

http://edu.nano.ir



۴

فصل چهارم

روش‌های شناسایی نانوساختارها

طیف سنجی جرمی

۹ طیف سنجی جرمی

۱ قسمت اول: طیف‌سنجی جرمی ۷۵۱

۲ قسمت دوم: تصویربرداری طیف سنجی جرمی ۷۵۹

قسمت اول: طیف‌سنجی جرمی

طیف سنجی جرمی یکی از کاربردی‌ترین تکنیک‌های آنالیز در شیمی است. این روش جهت آنالیز عنصری، آنالیز سطح و جهت اهداف کمی و کیفی صورت می‌گیرد. اجزای اصلی دستگاه شامل منبع یون، تجزیه‌گر جرمی و آشکارساز یونی می‌باشد. طراحی‌های مختلفی از این دستگاه با کارآیی‌های متنوع ارائه شده است .

طیف‌سنجی جرمیMass Spectroscopy، یکی از قوی‌ترین تکنیک ها در شیمی تجزیه است. این تکنیک در گستره وسیعی از جمله آنالیز عنصریElemental Analysis، آنالیز سطح (با اصلاح و تغییر در روش) اندازه گیری جرم مولکولی، شناسایی ساختار مولکولی، بررسی واکنش پذیری فاز گازی و برای تعیین غلظت اجزای یک نمونه به کار گرفته میشود. این روش به طور گسترده‌ای تقریبا برای شناسایی تمام عناصر موجود در جدول تناوبی کاربرد دارد. اساسا هر اتم یا مولکولی که توانایی یونیزه شدن و انتقال به فاز گازی را داشته باشد، میتواند توسط این تکنیک مورد تجزیه قرار گیرد.

۲- طیف‌سنج جرمی

طیف سنج جرمی(Mass Spectrometer) ،دستگاهی است که برای آنالیز جرمی استفاده می‌شود. اساس کار این دستگاه جداسازی یون‌های متحرک از یکدیگر بر اساس نسبت جرم به بار (m/z)است.

اجزای اصلی دستگاه طیف سنج جرمی شامل موارد زیر می‌شود:

*سیستم ورود نمونه :(Sample Inlet) هدف این قسمت، وارد کردن مقدار میکرویی از نمونه به درون منبع یون است که میتواند مستقیما یا از طریق واسط های دستگاه کرماتوگرافی (مانند کرماتوگرافی مایع یا گاز یا الکتروفورز موئینه) صورت گیرد. در مورد دوم، ترکیبات شیمیایی که در دستگاه های کروماتوگرافی یا الکتروفورز جدا سازی شده اند، به ترتیب وارد طیف‌سنج جرمی شده و اطلاعات تجزیه‌ای مختلفی از آن‌ها به‌دست می‌آید (برای اطلاعات بیشتر می‌توانید به مقاله کروماتوگرافی مایع با کارآیی بالا مراجعه نمایید

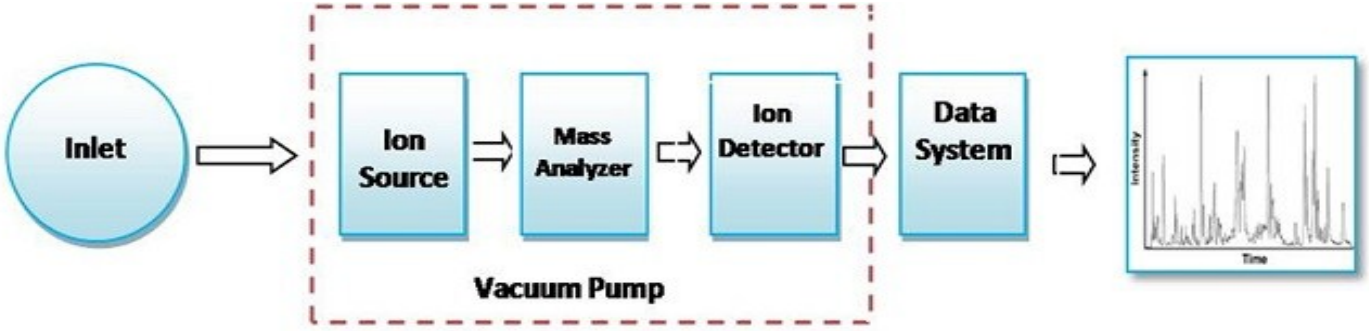
*منبع یون :(Ion Source)اجزای نمونه بوسیله بمباران با الکترون ها،فوتون ها،یون ها یا مولکول‌ها به یونهای گازی تبدیل میشود یا اینکه یونش بوسیله ی انرژی گرمائی یا الکتریکی تامین میشود.خروجی منبع یون جریانی از یونهای گازی مثبت (اکثر اوقات) یا منفی با انرژی جنبشی متفاوت است که سپس به درون تجزیه گر جرمی شتاب داده میشود.اکثر یونهای ایجاد شده تک بارند (Single Charge) و بنابراین نسبت m/z به سادگی برابر با جرم یون است.

* تجزیه گر جرمی :(Mass Analyzer)مسئول جداسازی یون ها بر اساس m/z است که مشابه تکفام‌ساز در طیف سنج نوری عمل میکند؛ با این تفاوت که به‌جای جداسازی طول موجهای یک طیف نوری، یون ها را بر اساس نسبت m/z جدامیکند.

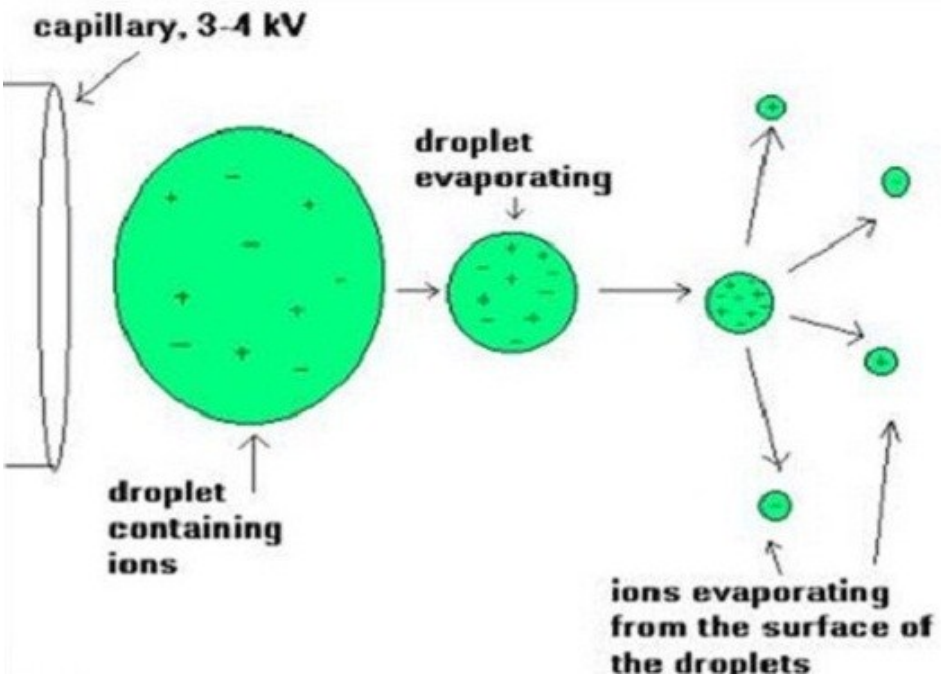
*آشکارساز (Transducer) یون: باریکه ی هر یک از یون های جدا شده توسط تجزیه گر جرمی را به یک علامت الکتریکی تبدیل میکند.

* پردازشگر علامت: داده ها پردازش شده و در حافظه یک رایانه ذخیره می‌شوند. داده‌های بدست‌امده درنهایت ثبت یا نمایش داده میشود.

الهه طالبانپوربیات (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی



شکل ۱ – اجزای دستگاه طیف‌سنج جرمی



شکل۲– یونیزاسیون افشانه الکترونی

به خاطر واکنش پذیری بسیار بالای یون های تولید شده ، انجام عملیات بر روی آنها باید در خلا بسیار بالا انجام شود. منبع یون، تجزیه گر جرمی و آشکارساز، در شرایط خلا بالا(فشار $۱۰^{-۸}$ تا $۱۰^{-۵}$ تور) قرار دارند. اجزای دستگاه طیف سنج جرمی به‌طور شمایی در شکل ۱ نمایش داده شده است.

در ادامه انواع و اصول حاکم بر هر یک از اجزا ذکر شده به طور مختصر مورد بررسی قرار میگیرد.

۲-۱- منبع یون

وابسته به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه، روش‌های متفاوتی برای یونیزه کردن نمونه به‌کار میرود. یکی از فاکتورهای اساسی در این انتخاب، پایداری گرمائی نمونه است. به‌طور کلی از چهار روش برای یونیزاسیون استفاده میشود:

یونیزاسیون افشانه (Spray Ionization)

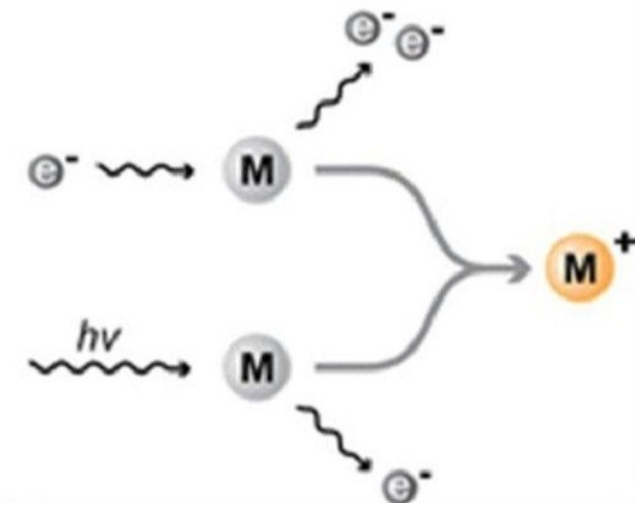
در بین روشهای یونیزاسیون افشانه، یونیزاسیون افشانه الکترونی (Electrospray Ionization- ESI) بیشترین کاربرد را دارد. این روش بیشتردر مورد نمونه های ناپایدار در برابر گرما به کار می رود. اعمال تحریک الکتریکی بین بخش ورودی نمونه (مانند لوله ی موئینه) و الکترود کمکی (Counter Electrode)، موجب تولید مستقیم قطره های باردار از محلول نمونه میشود. مولکول (مولکول ها) ی باردار شده، از سطح قطره های اسپری شده وا جذب شده و مسیر باقیمانده در طیف‌سنجی جرمی را طی میکنند. بار یون مولکول های تولید شده (مثبت یا منفی)وابسته به علامت پتانسیل اعمالی دارد.

۲-۱-۲ یونیزاسیون برخورد الکترون (Electron Impact)

http://edu.nano.ir

Ionization- EI)

در این مورد از یونیزاسیون، مولکول های نمونه در حالت بخار توسط پرتوی از الکترون های پر انرژی (ev ۷۰) بمباران می‌شود. در برخی روش‌ها نیز از پرتوهای پرانرژی از تابش الکترومغناطیس استفاده می شود. در نتیجه این برخورد، الکترونی از بالاترین تراز الکترونی خارج شده و فرم یونی گونه تولید می‌گردد. به‌دلیل انرژی زیاد موجود در این فرایند، یون‌مولکول(Molecular Ion) تولید شده میتواند به یون مولکول های کوچکتر تبدیل شده یا دچار نوآرایی شود. یون مولکول عبارت از یونی است که جرم مولکولی ماده اولیه را داشته و لذا (به جز باردار بودن) تفاوت ساختاری با مولکول‌های ماده‌اولیه ندارد. این متد را در مورد ترکیبات فرار میتوان بکار بست (شکل۳.)



شکل۳– یونیزاسیون برخورد الکترون

۲–۱–۳یونیزاسیون شیمیایی(Chemical Ionization - CI)

یون مولکول گونه ی مورد نظر، در اثر واکنش مولکولهای گازی نمونه (M) با یون مولکول های گازی واکنشگر (معمولا آمونیاک، متان و ایزوبوتان) حاصل میشود .این واکنش در حقیقت یک واکنش انتقال پروتون Proton Exchange در فاز گازی است که در دو حالت زیر صورت میگیرد:

حالت یون مثبت $GH^+ + M \text{ ------> } MH^+ + G$

حالت یون منفی $G\text{-}H]^- + M \text{ ------> } [M\text{-}H]^- + G$

یون مولکولهای حاصله ($[M\text{-}H]^-, MH^+$) برخلاف یونیزاسیون برخورد الکترون به یون مولکولهای کوچکتر تبدیل نمیشوند .تمایل برای جذب پروتون برای انجام این واکنش یک پارامتر تعیین کننده است.بطورمثال در حالت یون مثبت باید تمایل برای جذب پروتون M از مولکولهای گازی واکنشگر بیشتر باشد.(البته انواع مختلفی از واکنشها میتواند انجام شود).

برای مثال در زیر، مکانیسم یونیزاسیون شیمیایی برای گاز آمونیاک(G) که بیشتر از گازهای واکنشگر دیگر تمایل به جذب پروتون و انتقال انرژی دارد در زیر آورده شده است:

- $NH_3 + e \text{ -----> } NH_3^{+\cdot} + 2e$
- $NH_3^{+\cdot} + NH3 \text{ ------> } NH4^+ + NH_2^{\cdot}$
- $NH_4^+ + NH_3 \text{ ---------> } N_2H_7^+$
- $NH_4^+ + M \text{ ---------> } MH^+ + NH3$
- $N_2H_7^+ + M \text{ ---------> } MH^+ + ۲NH_3$

فشار به کار برده شده (torr۲–۰.۱) در منبع یون طوری بهینه شده است که میزان برخورد ها و در نتیجه میزان واکنش انجام شده در واحد زمان به بیشترین مقدار ممکن رسیده و بنابراین بالاترین حساسیت بدست آید .

به طور خلاصه می توان گفت، از آن جهت که در روش یونیزاسیون شیمیایی، نمونه به جای پرتو های پرانرژی با یون ها (که مسلما انرژی برخوردی کمتری دارند) برخورد می‌کند، یونیزاسیون ملایم تر خواهد بود. لذا برخلاف روش برخورد الکترون (EI)، اجزای ساختاری نمونه ی اصلی دچار شکست شدیدی نمی‌شوند. از آنجا که ساختار اولیه زیاد تخریب نمی‌شود، آنالیزهایی جهت شناسایی کیفی و ساختاری نمونه معمولا بر پایه این روش یونیزاسیون صورت می‌پذیرد .

۲–۱–٤ یونیزاسیون واجذبی :(Desorption Ionization)

یونیزاسیون واجذبی (DI) بر اثر تابش پرتو پرانرژی به سطح و در نتیجه واجذب شدن یون از سطح نمونه فراهم می‌آید. شمایی از یونیزاسیون واجذبی در شکل ٤ نمایش داده شده

http://edu.nano.ir

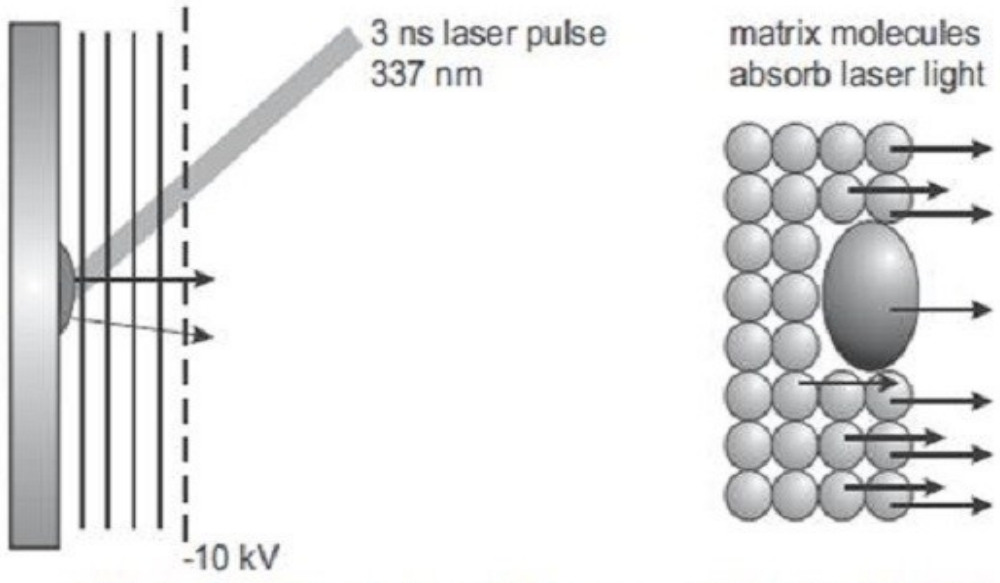
است.میتوان با توجه به نوع پرتوی انتخابی (لیزر، یون و الکترون) روش هایی برای یونیزاسیون واجذبی، ذکر کرد.

اگر از لیزر به عنوان پرتوی پر انرژی استفاده شود ،این متد یونیزاسیون، یونیزاسیون لیزری به کمک زمینه (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - MALDI) نامیده شده است (شکل ۵). در این روش، آنالیت (گونه مورد تجزیه) در شبکه بلوری ماده ی آلی (بعنوان زمینه یا ماتریکس) قرار داده شده و تحت تابش اشعه ی لیزر قرار میگیرد. ماتریکس توانایی جذب اشعه ی لیزر (معمولاً ۳۳۷ nm)را دارا میباشد .لیزر باعث واجذب و یونیزاسیون نمونه و زمینه میشود که در نتیجه ی آن یون های گازی با بار مثبت (برای مثال پروتون دار شدن یا کاتیون دار شدن) یا یون هایی با بار منفی (برای مثال پروتون زدایی) تولید میشود.البته هنوز مکانیسم دقیق واجذب و یونیزاسیون در این متد مشخص نیست. نمونه در این نوع یونیزاسیون به صورت جامد است. به دلیل ماهیت پالسی تابش لیزر و محدوده ی جرمی مورد آنالیز، معمولا در هنگام استفاده از این تکنیک، از تجزیه گر جرمی زمان پرواز (TOF) استفاده میشود. در مورد آنالیت های با جرم مولکولی بالا، MALDI یون مولکولهای تک بار و ESI یون مولکولهایی با بار چندگانه تولید میکند.

شکل ٤ -شماتیک یونیزاسیون واجذبی

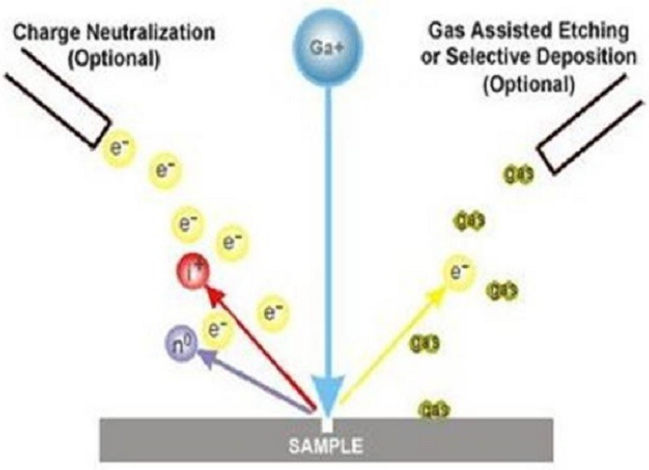
اگر از پرتویی از یون ها (معمولا گالیوم) به عنوان پرتوی پر انرژی استفاده شود ،این روش، پرتوی یونی متمرکز شده (Focused Ion Beam - FIB)نامیده شده است (شکل ٦) .مطابق شکل ٦،پرتویی از یون های اولیه ی گالیم ،در اثر برخورد با سطح نمونه باعث کندوپاش مقدار کمی از نمونه بصورت یونهای تک بار(یونهای ثانویه) و خنثی و الکترونها میشود. با عبور کردن پرتوی یونی اولیه از سطح نمونه و با جمع آوری سیگنالهای مربوط به یونهای ثانویه یا الکترونها میتوان از این متد برای تصویربرداری از سطح استفاده کرد.

این روش به ویژه در تکنیک طیف‌سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS)به عنوان منبع یون مورد استفاده قرار میگیرد. علت استفاده از گالیوم به دلیل ماهیت عدم واکنش پذیری آن است. برای تولید پرتوی اولیه از یونهای گالیوم از منبع یونی



شکل ۵- شماتیکMALDI

http://edu.nano.ir



شکل٦– اساس عملکرد پرتو یونی متمرکز شده

فلز مایع (Liquid Metal Ion Source) استفاده میشود.

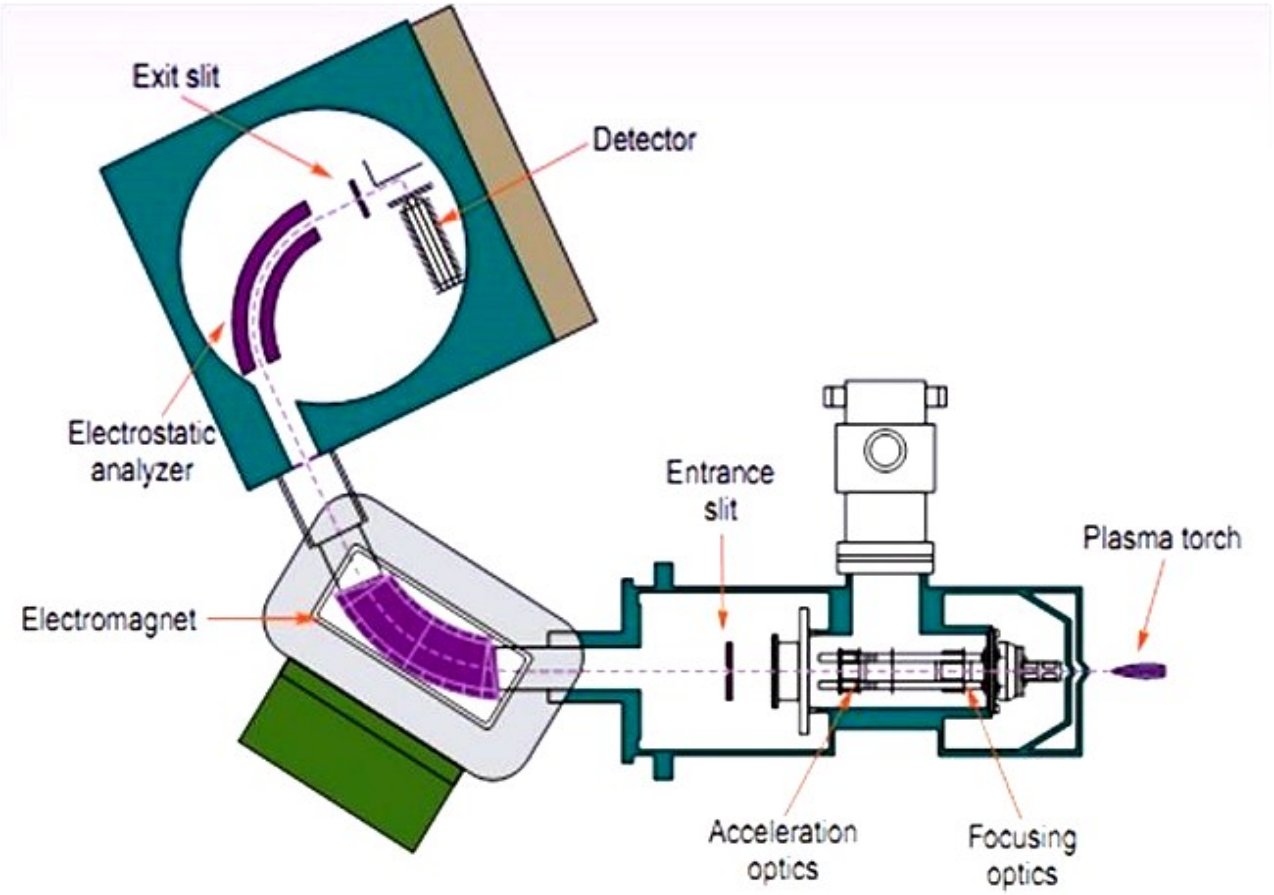
۲-۲- تجزیه گر جرمی (Mass Analyzer)

برای جداسازی یون مولکول‌های تولید شده در منبع یون بر اساس نسبت m/z ، از اصول فیزیکی متفاوتی میتوان استفاده کرد.انواع متداولی از تجزیه گر جرمی در طیف سنج جرمی استفاده میشود که شامل تجزیه گر جرمی قطاع مغناطیسی Magnetic Sector، تجزیه‌گر جرمی چهارقطبی Quadrupole، تله یون Ion Trap، زمان پرواز Time of Flight - TOF میباشند .

۲-۲-۱- تجزیه گر جرمی قطاع مغناطیسی

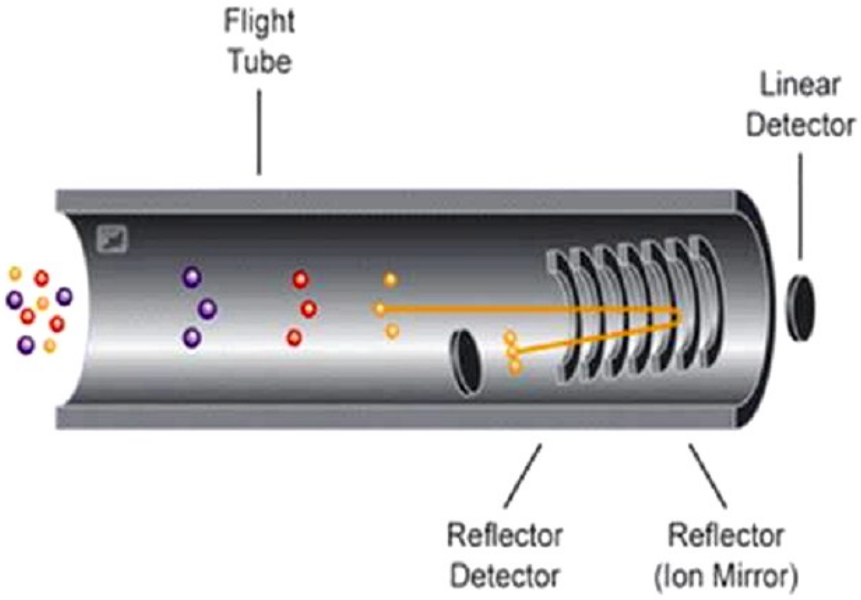
در این دستگاه ،یونهای حاصل از منبع یون، در ابتدا از یک میدان الکتروستاتیکی خمیده (ESA) عبور میکنند. این میدان با استفاده از دو صفحه ی فلزی با انحنای ملایم که به یک پتانسیل DCمتصل است فراهم می آید. اثر این پتانسیل محدود کردن انرژی جنبشی یون مولکول‌های خروجی از این قسمت به مرحله بعد(قطاع مغناطیسی) است.

یون‌های با انرژی بیشتر و کمتر از مقدار میانگین به ترتیب به بالا و پائین شکاف ESA برخورد کرده و حذف میشوند (مثل یک صافی– فیلتر– عمل می‌کند). باریکه یون مولکولی خارج شده از ESA با انرژی جنبشی یکسان،سپس وارد قطاع مغناطیسی میشود و یونها براساس جرمشان جدا میشوند. مسلما یون های سنگین‌تر با سرعت کمتر و یون



شکل۷– اساس تجزیه گر جرمی قطاع مغناطیسی

http://edu.nano.ir



شکل۸– اساس تجزیه گر جرمی زمان پرواز

های سبکتر با سرعت بیشتر در میدان مغناطیسی حرکت میکنند. بنابراین در این تجزیه گر ابتدا توسط انرژی جنبشی (بار) و سپس توسط جرمشان جدا میشوند. شکل ۷ اساس این تجزیه گر جرمی را نشان میدهد.

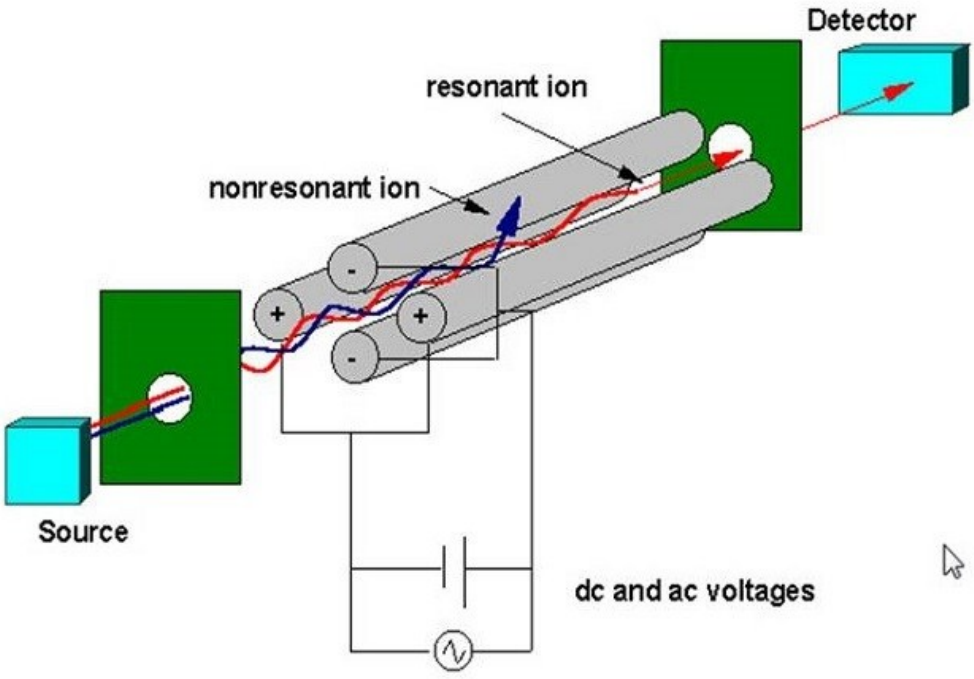
۲-۲-۲- تجزیه گر جرمی زمان پرواز (TOF)

یون مولکول‌های تولید شده از یک منبع یون پالسی مانند MALDI یا (Pulsed Liquid Metal Ion Gun) توسط میدان الکتریکی قوی متناسب با فرکانس اعمال پالس(اما با یک تاخیر زمانی) در منبع یون، شتاب داده میشوند. آنگاه یون مولکول‌های شتابدار از داخل یک لوله سوقی عاری از میدان الکتریکی بطول یک متر عبور میکنند. از آنجایی که تمام یونهای وارد شده به لوله بطور ایده ال دارای انرژی جنبشی یکسان هستند سرعت حرکت آنها در لوله نسبت عکس با جرم دارد. ذرات سبکتر زودتر و ذرات سنگینتر دیرتر به آشکارساز میرسند. از نقطه نظر تفکیک و تکرار پذیری، دستگاههایی برپایه تجزیه گر جرمی زمان پرواز نسبت به تجزیه گرهای جرمی قطاع مغناطیسی و چهارقطبی دارای رضایت بخشی کمتری هستند. اما عواملی همچون سادگی، مقاوم بودن، دسترسی راحت وگستره جرمی نامحدود تا حدودی این نا رضایتی را جبران میکند. شکل ۸ اساس این تجزیه گر جرمی را نشان میدهد.

۲-۲-۳- تجزیه گر جرمی چهار قطبی

قلب این تجزیه گر، چهار میله ی موازی است که به عنوان الکترود بکار میرود .میله های مقابل بصورت الکتریکی به هم متصل هستند. یک زوج به پایانه ی مثبت و زوج دیگر به یک پایانه ی منفی به یک منبع DC متغییر متصل است. علاوه بر پتانسیل DC ، به هر زوج از میله ها ، پتانسیل های AC، با فرکانس رادیویی که ۱۸۰ درجه خارج از فازند، اعمال میشود. در این نوع تجزیه گر، یون ها به وسیله پتانسیل ۵ تا ۱۰ ولت به فضای درونی میله ها، شتاب داده میشوند. اعمال و افزایش همزمان ولتاژهایAC و DC روی میله های الکترودی،باعث میشود روی مسیر حرکت یون ها بین ٤ میله تاثیر بگذارد و بنابراین تمام یون ها بجز آنهایی که مقدار مشخصm/z دارند،به میله ها برخورد کنند و به مولکول های خنثی تبدیل شوند (حذف شوند .)بنابراین از طیف وسیعی از یون ها با نسبتm/z ، یون هایی با گستره ی محدودی از m/z به آشکارساز میرسند. طیف سنج های مبتنی بر تجزیه گر جرمی چهار قطبی ارزانتر و مقاومتر از مشابه های قطاع مغناطیسی هستند .این دستگاه دارای سرعت پویش (Scanning) بالا و بنابراین زمان آنالیز بسیار

http://edu.nano.ir



شکل۹– اساس تجزیه گر جرمی چهارقطبی

کمی است. شکل ۹ اساس این تجزیه گر جرمی را نشان میدهد .

۲-۳- آشکار ساز یونی و پردازنده

بعد از جداسازی یون مولکول‌ها بر اساس نسبت m/z ، بر اثر برخورد این ذرات با آشکارساز، سیگنال الکتریکی ایجاد می‌شود. تکثیر کننده الکترون Electron Multiplier فنجان فارادی Faraday Cup از این دسته‌اند در این آشکارسازها، پس از برخورد یون به یک سطح حساس تابش کننده الکترون، الکترون‌های اولیه ایجاد می‌شوند. در ساختار یک تکثیر کننده الکترون، الکترون‌های اولیه به صورت متوالی با الکترودهای تکثیرکننده Dynode برخورد نموده و سیگنال تقویت می شود. نسبت به طراحی ساخت آشکارساز، دو ساختار دینود پیوسته Continuous Dynode و Discrete Dynode برای تکثیرکننده‌های الکترونی ارائه شده است. سیگنال خروجی درنهایت به پردازنده و از آنجا به صفحه نمایش‌گر یا دستگاه ثبات (Recorder) منتقل می‌شود.

۳- نتیجه‌گیری

در این مقاله اساس دستگاه طیف سنج جرمی و اجزای تشکیل دهنده ی آن آورده شده است .یونیزاسیون افشانه‌ای، یونیزاسیون برخورد الکترون، یونیزاسیون شیمیایی و یونیزاسیون واجذبی راهکارهای ارائه شده جهت ایجاد یون‌ها از سطح نمونه مورد تجزیه (منابع یونی) هستند. یون تولید شده بر اساس نسبت m/z در یک تجزیه گر جرمی جداسازی و سپس آشکارسازی می گردد. تجزیه گرهای جرمی معمول، تجزیه گرهای قطاع مغناطیسی، چهارقطبی و زمان پرواز را شامل می‌شود .از آشکارسازهای مورد استفاده می‌توان به تکثیرکننده الکترون و فنجان فارادی اشاره کرد .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis”, 5th Edition, Harcourt Brace & Company (1998).
2.J. Pól, M.Strohalm1, V.Havlíček and M.Volný, Molecular mass spectrometry imaging in biomedical and life science research, Histochemistry and Cell Biology, 134,423, (2010)
3.http://en.wikipedia.org/wiki/Focused_ion_beam
4.http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_metal_ion_source
5.M. Hamacher, K. Marcus,K. Stühler, A. van Hall, B. Warscheid, H. E. Meyer, “Proteomics in Drug Research” , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,(2006).c

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: تصویربرداری طیف سنجی جرمی

به منظور آنالیز شیمیایی سطح نانو ذرات و جزئیات در مقیاس نانو مواد طبیعی و مصنوعی ،از تکنیک های مختلفی استفاده میشود. تصویربرداری طیف سنجی جرمی یکی از تکنیک های آنالیز مولکول ها در سطح است. روش های متفاوت از طیف سنجی جرمی، توانایی تصویر برداری شیمیایی را داشته ولی در این بین، طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه (SIMS) جزئیاتی در مقیاس نانو را فراهم میکند. طیف سنجی جرمی یون های ثانویه یکی از حساسترین و دقیقترین روشهای آنالیز مواد درمقیاس بسیار کوچک و در غلظتهای بسیار کم است.

به منظور آنالیز شیمیایی سطح نانو ذرات و جزئیات نانو مواد طبیعی و مصنوعی ،از تکنیک های مختلفی استفاده میشود. تصویربرداری طیف سنجی جرمی Secondary Ion Mass Spectroscopy - SIMS یکی از تکنیک های تجسم مولکول های قرارگرفته بر سطح است. روش های متفاوت از طیف سنجی جرمی، توانایی تصویر برداری شیمیایی را داشته ولی در این بین طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه، جزئیاتی در مقیاس نانو را فراهم میکند. در مقاله طیف‌سنجی جرمی به طور عمومی در خصوص این روش و بخش‌های اساسی دستگاه طیف‌سنج جرمی صحبت شده است (برای اطلاعات بیشتر لطفا به این مقاله مراجعه فرمایید). همچنین در مقاله ذکر شده، انواع مختلفی از این اجزاء با طراحی و عملکرد مختلف ارائه شده است. مقاله حاضر به صورت اختصاصی به طیف سنج‌های مورد استفاده در روش تصویر برداری جرمی و خصوصا روش SIMS می‌پردازد.

از میان تمامی تجزیه گرهای جرمی ذکر شده، به خصوص به منظور تصویر برداری در مقیاس نانو، تجزیه گر جرمی چهارقطبی، زمان پرواز و قطاع مغناطیسی بیشترین کاربرد را دارند. همچنین برای اینکه بتوان از طیف سنجی جرمی بعنوان یک تکنیک تصویربرداری استفاده کرد، باید مرحله یونیزاسیون بر روی سطح جاحالت صورت بگیرد. بنابراین در این بین، یونیزاسیون واجذبی (Desorption Ionization) در تصویربرداری طیف سنجی جرمی گزینه ای مناسب میباشد. از نظر تکنیکی امکان استفاده از هر سطحی (از جمله مواد در مقیاس نانو) برای عکسبرداری دو بعدی وجود دارد .البته به دلیل یک سری مسایل عملی (تفکیک پذیری فضایی مناسب، حساسیت و غیره (تصویربرداری طیف‌سنجی جرمی تنها برای طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه(SIMS)، MALDIو یونیزاسیون واجذبی افشانه ی الکترونی (DESI) به صورت تجاری موجود میباشد. در این میان تنها SIMS توانایی تصویربرداری در مقیاس نانو را دارا میباشد و بنابراین در این مقاله بررسی بیشتری در مورد SIMS صورت خواهد گرفت.

تفکیک بالای تصویربرداری بوسیله طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه قابل رقابت با روش های مختلف در تصویربرداری شیمیایی از جمله سایر روش های مبتنی بر طیف‌سنجی جرمی، طیف‌سنجی اشعه ایکس، طیف‌سنجی ارتعاشی و تا حدودی طیف سنجی فلورسانس است. از مزایای این روش میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

*آماده سازی نمونه نسبتا ساده است و نیازی به نشاندار کردنLabeling نیست.

*اطلاعات بدست آحالته ازتعداد لایه های اتمی کمی

الهه طالبانپوربیات (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

بدست آحالته و بنابراین حساسیت سطحی بالائی دارد نمونه برداری صرفا از سطح و نه حجم توده‌ای ماده انجام می‌شود.

* آنالیز نمونه های معدنی و آلی، هادی و غیر هادی امکان پذیر است.

*امکان حصول اطلاعات عنصری و مولکولی در یک آنالیز وجود دارد.

*میتوان تفکیک پذیری جانبی (Lateral Resolution) را در مقیاس نانو فرهم آورد.

*دارای حساسیت بالا نسبت به بعضی از گرههای عاملی قرار گرفته بر روی ذرات در مقیاس نانو است

در مقایسه با سایر روشهای ذکر شده برای تصویربرداری شیمیایی، محدویت ها و معایبی برای این روش وجود دارد از جمله:

*کاربرد طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه، نیازمند شرایط خلا بالاست.

*محدوده ی جرمی که توسط این روش قابل بررسی است به ۲۰۰۰ دالتون محدود میشود وبنابراین در نمونه های زیستی با محدودیت روبرو هستیم.

*در حضور اثر مزاحمتی زمینه(Matrix Interference) ، کمی سازی (Quantitation) داده ها پیچیده است.

۲- طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه SIMS

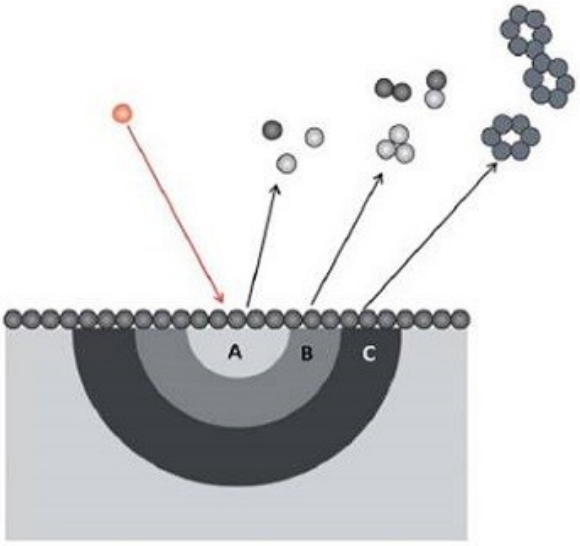
طیف سنجی جرمی یون های ثانویه یکی از حساس‌ترین و دقیق ترین روشهای آنالیز مواد درمقیاس بسیار کوچک ۲ نانومتر عمق و عرض ۵۰ نانومتر و در غلظتهای بسیار کم است این روش، با برخورد پرتویی از یونهای اولیه (Primary Ions) پر انرژی بروی سطح نمونه جا حالت باعث شکسته شدن پیوندها و کندوپاش اجزای نمونه می‌شود. به طور دقیق تر این پدیده در اثر انتقال انرژی از یون های پرانرژی به اجزای نمونه اتفاق می افتد و ذرات سطح بصورت ذرات خنثی و ذرات باردار واجذب می‌شوند. در صد ذرات باردار واجذب شده بسیار کم (کمتر از ۱٪) بوده و بسیاری از ذرات بی‌بار هستند.

پرتوی یونهای اولیه میتواند یونهایی با بار منفی(O^-)، بار مثبت(In^+،Ga^+،Cs^+)، بصورت پرتوی پیوسته یا پالسی، مولکولهای گازی خنثی یا خوشه یونی (nAu^+، nBi^+، C^+_{60}) باشند .بیشتر یونهای ثانویه تشکیل شده از دو لایه ی ابتدایی سطح است. پرتوی یونی اولیه برخوردی فقط میتواند علاوه بر ناحیه ی برخورد، سطح را به عمق کمی از این نقطه تحت تاثیر قرار دهد.در ناحیه‌ی برخورد بدلیل انرژی زیاد در دسترس، احتمال تشکیل فرم اتمی اجزای تشکیل دهنده نمونه بیشتر و با دور شدن از این نقطه احتمال تشکیل خوشه‌ها یا قطعات مشخصه Characteristic Fragments اجزای نمونه بیشتر است. (شکل۹) این حالت زمانی مشاهده میشود که چگالی جریان یون های اولیه کم باشد (کمتر از حد ایستا (Static Limit) 10^{12} یون اولیه بر سانتی متر مربع). بنابر این انتظار داریم که در این حالت بدون آسیب جدی به سطح، علاوه بر تصویر برداری از سطح، اطلاعات شیمیایی (با استفاده از آنالیز جرمی یون مولکولهای تشکیل شده) از مولکولهای سطح نمونه نیز به دست آورده شود. این روش که از چگالی جریان یونهای اولیه کم، استفاده میشود اساس طیف‌سنجی جرمی یون‌های ثانویه ایستا (Static SIMS) میباشد.

اگر پرتوی یونهای اولیه، چگالی جریانی بالاتر از حد ایستا داشته باشند، طیف سنجی جرمی یون های ثانویه پویا (Dynamic) نامیده میشود. به دلیل انرژی زیاد در روش پویا، اجزای نمونه به فرم اتمی و به مقدار بسیار کم خوشه های چند اتمی (و البته یونهای مربوطه) پدیدار خواهند شد. از این روش میتوان در آنالیز عنصری در حد مقادیر بسیار کم (Trace Elemental Analysis) با حساسیت بالا استفاده کرد.با توجه به وجود یون های بسیار واکنش پذیر ، SIMSنیاز به شرایط خلا بسیار بالا دارد.

کمی سازی (Quantization) داده های SIMS بسیار مشکل است تا آنجا که این روش بیشتر برای آنالیزهای کیفی

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰– نواحی سطح تحت تاثیر در برابر پرتویی از یونهای اولیه در طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه ایستا

(Qualitative) مورد استفاده قرار میگیرد. البته میتوان از روشهای کمومتریکس (Chemometrics) برای رفع این مشکل استفاده کرد .علت مشکل بودن کمی سازی داده های SIMS، بازده ی یونهای ثانویه است که وابسته به بازده کندوپاش و احتمال یونیزاسیون میباشد. هردوی این موارد توسط ویژگی های نمونه مورد آنالیز و نوع یونهای اولیه مورد استفاده و زاویه ی برخورد آن با سطح نمونه به‌شدت تحت تاثیر قرار میگیرند. برای مثال اگر باقیمانده ی گاز در محفظه ی آنالیز بتواند بر روی ماده مورد نظر جذب شود، بشدت بروی احتمال یونیزاسیون تاثیر میگذارد، همچنین وجود ناخالصی در نمونه بازده کندوپاش نمونه ی مورد نظر را کاهش میدهد .

سه نوع دستگاه SIMS بصورت تجاری برای تصویربرداری در مقیاس نانو موجود میباشد:

۱–ترکیب پرتوی پیوسته و قوی یون گالیم متمرکز شده (FIB)بعنوان منبع یون و تجزیه گر جرمی چهار قطبی یا قطاع مغناطیسی

۲– ترکیب تفنگ یون فلزی مایع پالسی بعنوان منبع یون و تجزیه گر جرمی زمان پرواز

۳– ترکیب پرتوی اولیه ای از یونهای واکنش پذیر و تجزیه‌گر جرمی قطاع مغناطیسی

به منظور تصویر برداری از سطح نمونه دستگاههای SIMS در دو حالت میکروردیاب(Micro-Probe) یا ردیاب روبشی(Scanning Probe) و ردیاب میکروسکوپ (Microscope Probe) به کار میرود.(شکل ۱) در حالت میکروردیاب، پرتوی یونهای متمرکز شده در راستای ناحیه ی مشخصی از نمونه روبش میشود.(Scanning) در این حالت با تابش این پرتو به قسمتی از ناحیه ی مورد نظر، وجداسازی یون های ثانویه بر اساس نسبتz/m، طیف جرمی این ناحیه ذخیره و قسمتهای دیگر ناحیه ی مورد نظر بدین ترتیب آنالیز میشود تا اینکه کل ناحیه ی مورد نظر یا کل سطح نمونه روبش شود. سپس با استفاده از نرم افزار تصویر طیف جرمی کل ناحیه ی نمونه، را از روی طیف جرمی هر قسمت از نمونه ساخته میشود. مزیت روش میکروردیاب را میتوان سادگی عملکرد، سازگار با انواع تجزیه گر های جرمی و تکنیکهای یونیزاسیون ذکر کرد. متاسفانه در این روش اطلاعات فضایی در مورد هر ناحیه از سطح نمونه از دست میرود.

در حالت ردیاب میکروسکوپی، پرتوی پهنی از یونهای اولیه تابیده شده و سپس یونهای ثانویه بطور همزمان از کل ناحیه مورد نظر برای ساخت تصویر مورد استفاده قرار میگیرد. بطورواضح مشخص است که آشکارساز علاوه بر توانایی

http://edu.nano.ir

در تعیین شدت نسبت z/m ، باید بتواند موقعیت y و x یونهای رسیده به آشکار ساز را برای ساخت تصویر، تعیین کند. اگر از تجزیه گر جرمی مناسب (زمان پرواز و قطاع مغناطیسی)، آشکارساز حساس به موقعییت استفاده کنیم، می‌توان موقعیت هر یون را حتی بعد از تشخیص مشخص کرد. تصویر ایجاد شده از این ردیاب، دارای تفکیک پذیری بالا و غیر وابسته به پرتوی یونی متمرکز شده است. اما نیاز به آشکارساز حساس به موقعییت باعث افزایش قیمت دستگاه میشود. البته این روش سازگار به تجزیه گر جرمی خاص(زمان پرواز و قطاع مغناطیسی میباشد).

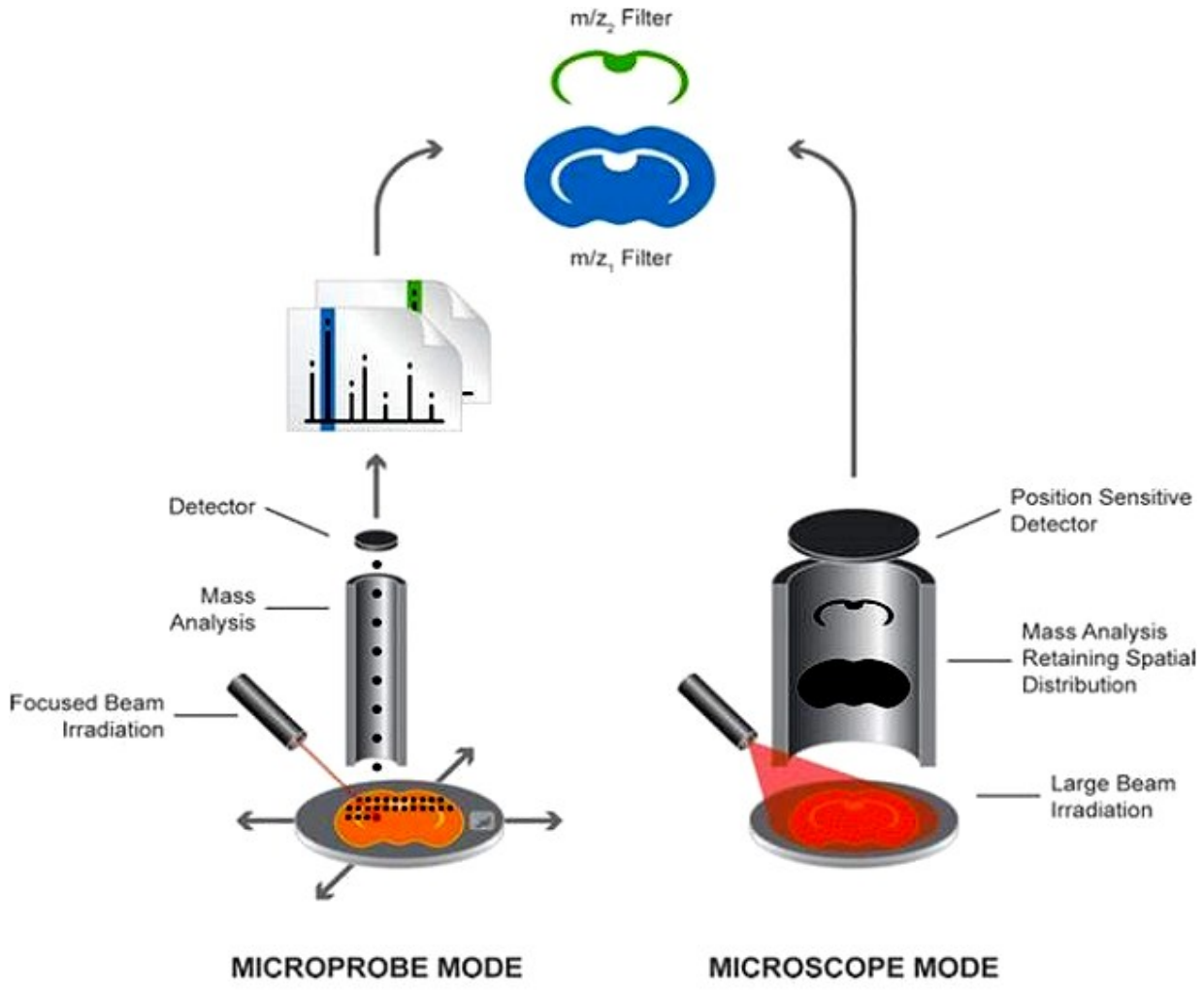
عامل بسیار مهم مرتبط با عملکرد تصویربرداری در SIMS، تفکیک پذیری جانبی است. تفکیک پذیری جانبی حداقل فاصله بین دو قسمت از تصویر است به طوری که بصورت مجزا و واضح قابل تمایز باشند. در حالت میکرو ردیاب این توسط عوامل زیر تعیین میشود:

پهنای پرتوی یونهای اولیه: که پهنا در نصف ارتفاع حداکثر است، تعیین کننده ی تفکیک پذیری جانبی نهایی است.

شدت سیگنال در هر پیکسل از تصویر: که به نوبه خود تابع نسبت(N/S نسبت سیگنال به نویز) است که با افزایش ریشه دوم تعداد یونهای شمارش شده افزایش می یابد.

تعداد یونهای شمارش شده دارای ارتباط مستقیم با چگالی جریان یونهای اولیه، بازده کند و کاش و بازده یونهای ثانویه (وابسته به ماهیت نمونه و نوع یونهای اولیه)است. البته پارامترهای دستگاهی هم مانند کارایی آشکارساز و قدرت عبور یونی در تجزیه گر جرمی بر روی این موضوع تاثیر گذار است.

تباین تصویر : (Image Contrast) عاملی است که بشدت تحت تاثیر تفکیک پذیری جرمی (Resolution) (Mass قرار



شکل ۱۱ -نمایش میکروردیاب و میکروسکوپ SIMS

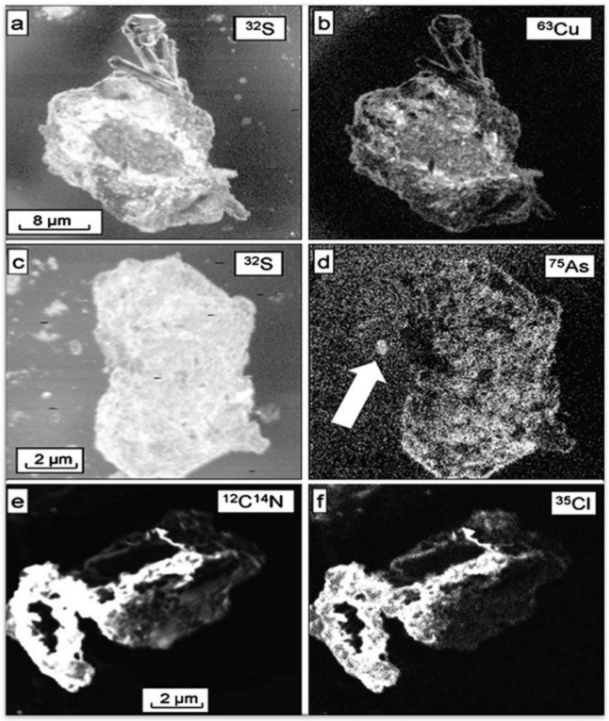
http://edu.nano.ir

دارد. تاثیر تفکیک پذیری دو پیک در طیف جرمی بستگی به عملکرد تجزیه گر جرمی دارد. هرچه توانایی تجزیه گر جرمی در ایجاد تمایز بین دو نسبت z\m بیشتر باشد، تفکیک پذیری جرمی افزایش می یابد که به نوبه ی خود روی تباین تصویر اثر گذار است.

انحراف در ناحیه مورد بررسی Drift of The Area of View این پدیده در حالتی که زمان های اندازه گیری طولانی است باعث کاهش در تفکیک پذیری جانبی میشود . میتوان این مشکل را با راهکارهایی که در زیر آمده اند کاهش داد. دستورالعمل میانگین‌گیری مناسب Appropriate Averaging Procedures، روبش‌های تصادفی یا پی در پی و همچنین با انجام آزمایش در شرایط بهینه، میتوان میزان زمان اندازه گیری و بنابراین انحراف در ناحیه ی مورد نظر را کاهش داد.

۳- کاربرد تصویربرداری طیف‌سنجی جرمی در نانوفناوری

شناسایی شیمیایی ذرات در مقیاس نانو (طبیعی و صنعتی) موضوع مورد بحث در علم تجزیه است.از SIMS میتوان برای آنالیز ذرات در مقیاس نانو در موارد متعددی استفاده کرد. به‌کارگیری تکنیک SIMS با تفکیک‌پذیری بالا جهت بررسی ساختار شیمیایی نانو ساختارهای مهندسی‌شده به‌کار گرفته می شود. نمایش نقشه توزیع عنصری (Elemental Map) ذرات در مقیاس نانو، اندازه گیری نسبتهای ایزوتوپی و توصیف خصوصیات نانوذرات پوسته-هسته از این دسته اند. بررسی پخش (Distribution) نانوذرات در یک کامپوزیت یا در بافت های بدن از دیگر موارد کاربردی می‌باشد. در شکل ۳، پخش عناصر گوگرد، مس، آرسنیک، کربن-نیتروژن و کلر در یک نمونه موجود در هوا (Air-born) با روش تصویربرداری SIMS نشان داده شده است. در این گونه از تصاویر، تغییر رنگ از سیاه به سفید نشان دهنده افزایش غلظت عنصر مورد سنجش می‌باشد.



شکل۱۲- نمونه ای از تصویر برداری طیف‌سنجی جرمی با روش SIMS

در صنایع نیمه‌رسانا از تصویربرداری جرمی در جهت کنترل کیفی (Quality Control) و بررسی پروفایل عمقی نمونه (Depth Profile) استفاده می شود .همچنین ناخالصی های موجود در نمونه نارسانا با این روش مشخص می شود. تجزیه‌ی پلیمرهای نانوساختار (بخصوص نانوالیاف پلیمری و لایه نازک های پلیمری تشکیل شده با روش لانگمیر-بلاجت) نیز به خوبی با این روش انجام می‌گیرد.

کاربردهایی در زمینه آنالیز ساختاری سرامیک و شیشه، همچنین بررسی پدیده های خوردگی از دیگر کاربردها می‌باشد .

٤-نتیجه گیری

مقاله حاضر بطور خاص به بررسی طیف‌سنجی جرمی یون های ثانویه و کاربرد آن در تصویر برداری جرمی می‌پردازد. همچنین معرفی کاربردهای متنوع این تکنیک جهت تصویر برداری شیمیایی از سطح نمونه‌های نانوساختار در انتها آمده است.

فهرست

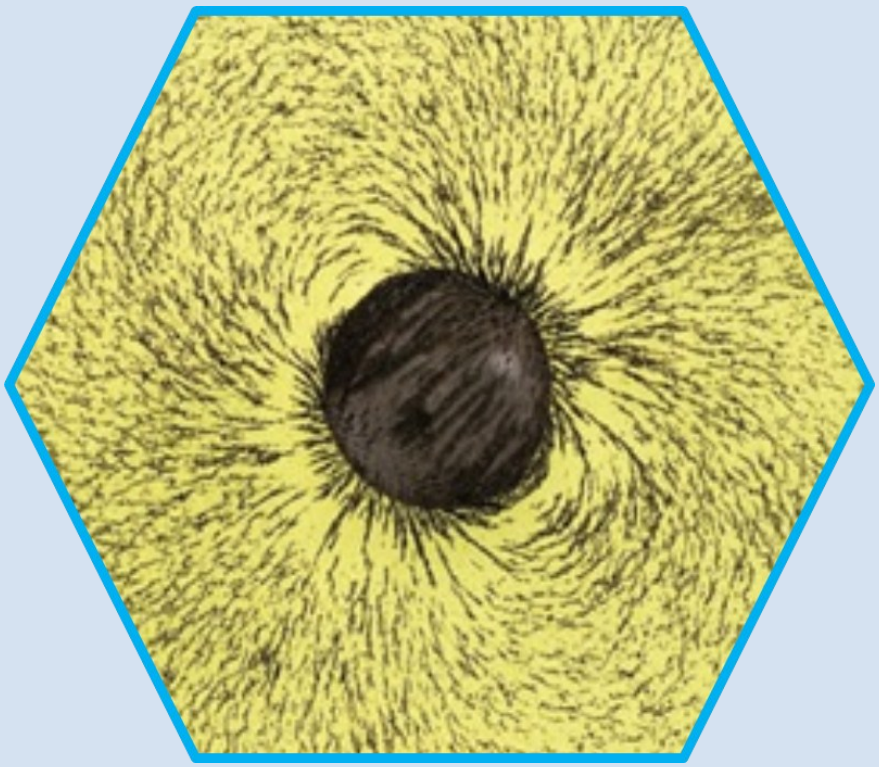
http://edu.nano.ir

منابع

1. M. Senoner and W. E. S. Unger, SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, 1050,(2012).
2.J. Pól, M.Strohalm1, V.Havlíček and M.Volný, Molecular mass spectrometry imaging in biomedical and life science research, Histochemistry and Cell Biology, 134,423,(2010).
3.http://en.wikipedia.org/wiki/Focused_ion_beam
4.http://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_metal_ion_source
5.M. Hamacher, K. Marcus,K. Stühler, A. van Hall, B. Warscheid, H. E. Meyer, “Proteomics in Drug Research” , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,(2006).
٦. عبدالرضا سیم چی، آشنایی با نانو ذرات (خواص، روشهای تولید و کاربرد) چاپ اول، تهران: موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف،۵۹،(۱۳۸۷).

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۴

فصل چهارم

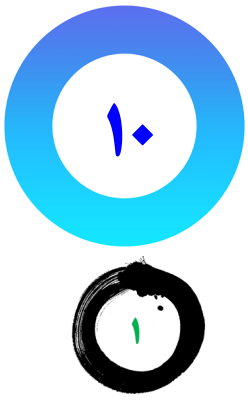
روش‌های شناسایی نانوساختارها

اندازه گیری خواص مغناطیسی

۱۰ اندازه گیری خواص مغناطیسی

قسمت اول: منشا مغناطیس مواد و برهم کنش بین الکترون ها ۷۶۷

قسمت دوم: آشنایی با دستگاه اندازه گیری خواص مغناطیسی VSM ۷۷۵



قسمت اول: منشا مغناطیس مواد و برهم کنش بین الکترون ها

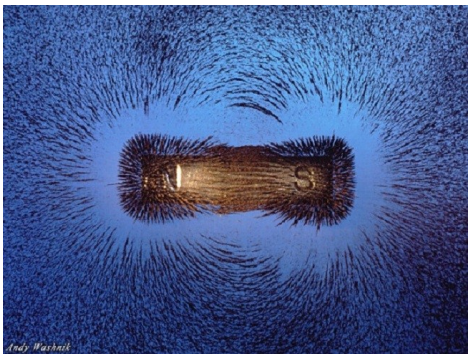
برای فعالیت در حوزه مواد مغناطیسی آشنایی هر چند مختصر با منشا مغناطیس، انواع مواد مغناطیسی و ویژگی های هر یک لازم به نظر می رسد .منشا وجود مغناطیس در اتم ها اندازه حرکت زاویه ای مداری و اندازه حرکت زاویه ای اسپینی الکترون ها است ولی تعیین جهت گیری مغناطیسی نسبی الکترونهای واقع در یک یون که در یک شبکه بلوری قرارگرفته به برهمکنش بین الکترون ها بستگی دارد. طبیعی ترین روش برای دسته بندی خواص مغناطیسی مواد توجه به پاسخگویی آنها به یک میدان مغناطیسی خارجی است. بر این اساس مواد مغناطیسی به فازهای دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، پادفرومغناطیس و فری مغناطیس تقسیم بندی می شوند. در این مقاله ابتدا به منشا وجود مغناطیس دراتم ها و سپس به برهمکنش های بین اتمهای واقع در یک بلور و منشا این برهمکنش ها نظری اجمالی خواهیم داشت. در ادامه به توصیف این فازهای مغناطیسی پرداخته می شود.

۱–مقدمه

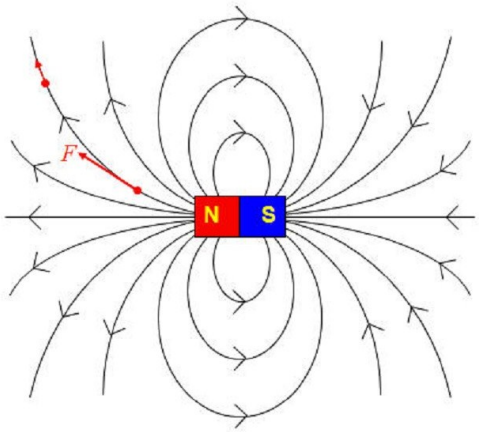
مغناطیس پدیده ای است که توسط آن مواد از خود، یک نیروی جاذبه یا دافعه را نشان می‌دهند یا بر روی مواد دیگر تاثیر می گذارند؛ این پدیده هزاران سال است که شناخته شده است. با این وجود قوانین اصلی و مکانیزم هایی که پدیده مغناطیسی را توضیح می‌دهد پیچیده و دقیق می‌باشند و باعث شده که دانشمندان تا زمان‌های نسبتاً اخیر از درک آن ها، دوری جویند. بسیاری از وسایل فناوری مدرن، به مغناطیس و مواد مغناطیسی تکیه دارند؛ این وسایل شامل ژنراتورهای الکتریکی، ترانسفورماتورها، موتورهای الکتریکی، کامپیوترها، رادیو، تلویزیون و اجزاء سیستم‌های تولید صدا و تصویر می‌باشند.

۲–منشا مغناطیسی مواد

همان طور که می دانیم نیروهای مغناطیسی توسط حرکت ذرات باردار الکتریکی ایجاد می گردند؛ میدان مغناطیسی یک میدان مرکزی نیست یعنی تک قطبی مغناطیسی وجود ندارد.



شکل ۱– میدان مغناطیسی یک میدان مرکزی نیست (عدم وجود تک قطبی مغناطیسی



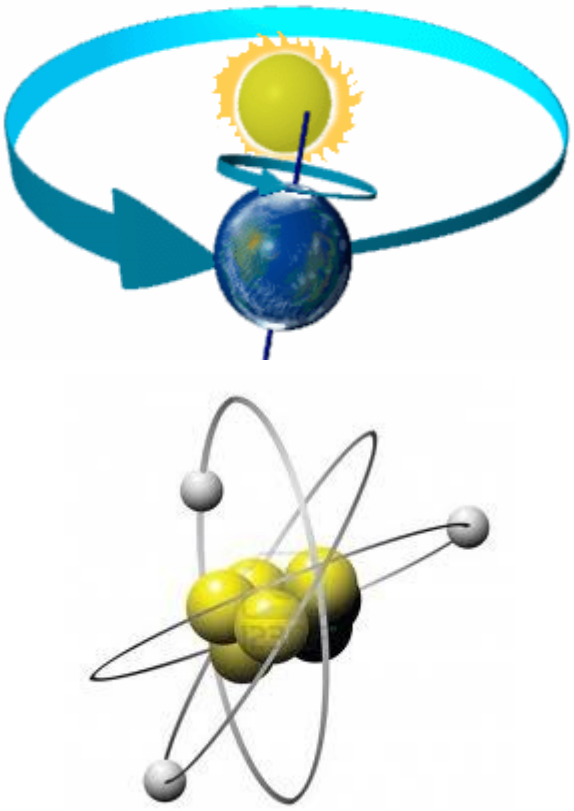
شکل ۲– میدان مغناطیسی یک میدان مرکزی نیست (عدم وجود تک قطبی مغناطیسی)

جریان بار الکتریکی یک سیم حلقه‌ای باعث ایجاد میدان مغناطیسی در راستای محور حلقه می شود. بنابراین اصلی ترین حامل خاصیت مغناطیسی در جامدها همان الکترون ها

* مهدی غضنفری جچین (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده علوم پایه بخش فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

هستند. این الکترون ها ۳.۹×۱۰^{-۲۱} واحد مغناطیسی، e.m.u electromagnetic units گشتاور مغناطیسی Magnetic moment دارند. در جامدهای مغناطیسی مثل آهن و کبالت، برهمکنشی بین الکترون ها وجود دارد که جهت الکترون ها را یک سو می‌کند. یک سپادمتر مکعب از این جامدها حدود $۱۰^{۲۳}$ الکترون دارند، بنابراین گشتاور مغناطیسی کل $۱۰^{۳}$ واحد مغناطیسی می‌شود. جهت این گشتاور مغناطیسی کل محور آسان ناهمسانگردی نامیده می‌شود و با ناهمسانگردی مغناطیسی تعریف می‌شود. به طورکلی میتوان منشاء خاصیت مغناطیسی را الکترون های متحرک دانست. گرچه بعضی از هسته های اتمی دارای گشتاور دوقطبی مغناطیسی دایمی هستند ولی اثر آنها چنان ضعیف است که نمی تواند آثار قابل ملاحظه‌ای داشته باشد مگر تحت شرایط خاص زیر دمای یک درجه کلوین یا وقتی که نمونه تحت میدان الکترومغناطیس با فرکانسی قرارگیرد که حرکت تقدیمی هسته‌ها را تشدید نماید .بنابراین نظریه های مغناطیس در درجه اول نظریه ساختارهای الکترونی است. در بلورهای یونی الکترون ها کمابیش به عنوان الکترونهای مقید به هسته های خاص مورد توجه قرار می‌گیرند. در بدو ظهور نظریه‌های مغناطیس، آزمایش‌های زیادی نشان داد که اندازه حرکت زاویه‌ای کل یک الکترون و گشتاور مغناطیسی وابسته به آن بزرگتر از مقداری است که به حرکت انتقالی آن نسبت داده می‌شد .بنابرین یک سهم اضافی که از خصوصیت ذاتی با یک درجه آزادی داخلی ناشی می‌شد، به الکترون نسبت داده شد و چون این خصوصیت دارای اثر مشابه چرخش الکترون حول محورش بود، اسپین نامیده شد. دیراک نشان داد که اگر معادلات مکانیک کوانتمی بخواهد به طور نسبیتی ناوردا باشد یک اندازه حرکت زاویه ای اضافی برای الکترون وجود خواهد داشت.

برای فهم بیشتر کره زمین را در نظر بگیرید. کره زمین دارای دو نوع حرکت وضعی و انتقالی است. حرکت آن به دور خورشید را حرکت انتقالی و چرخش زمین به دور خودش را حرکت وضعی می گویند. هر یک از این دو نوع حرکت، دارای اندازه حرکت زاویه ای مخصوص به خود است.



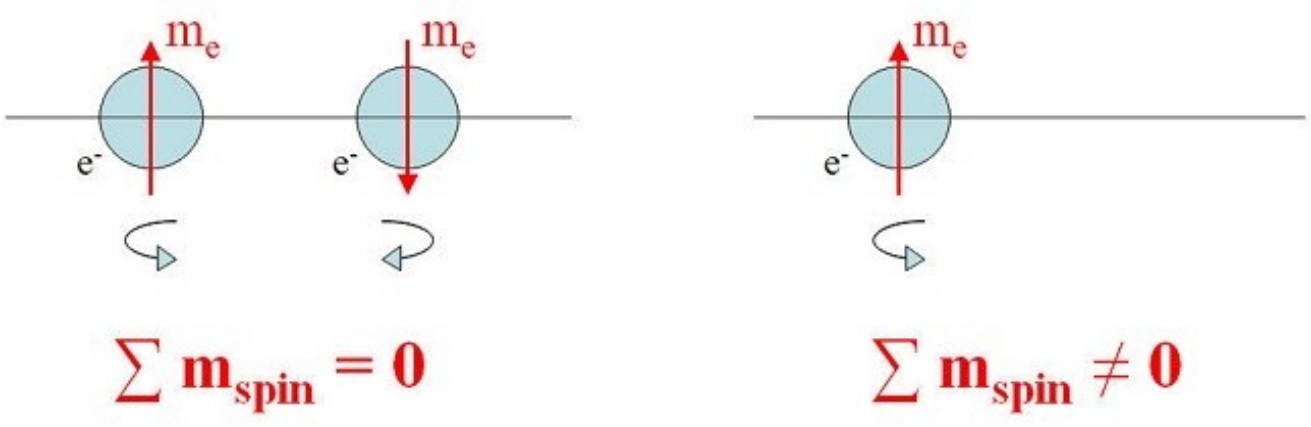
شکل ۳- راست: حرکت زمین دور خورشید چپ: حرکت الکترون حول هسته

حرکت انتقالی به دور خورشید، دارای اندازه حرکت زاویه‌ای مداری (L) و حرکت وضعی دارای اندازه حرکت زاویه ای اسپینی (یا بطور اختصار اسپین S است). بدیهی است که اندازه حرکت زاویه‌ای کل برابر با مجموع این دو اندازه حرکت است.

۳- برهمکنش بین الکترون ها و قواعد هوند

تاکنون منشاء اصلی ظهور مغناطیس که اندازه حرکت زاویه ای مداری و اندازه حرکت زاویه ای اسپینی است، مورد توجه واقع گردید ولی تعیین جهت گیری مغناطیسی نسبی الکترون‌های واقع در یک یون، که در یک شبکه بلوری قرار گرفته به برهمکنش بین الکترون ها بستگی دارد. در حالت کلی برهمکنش های میان الکترون ها را به سه دسته تقسیم می کنند:

http://edu.nano.ir



شکل ٤ -اصل طرد پائولی

۱) برهمکنش کولنی

۲)برهمکنش اسپین مداری

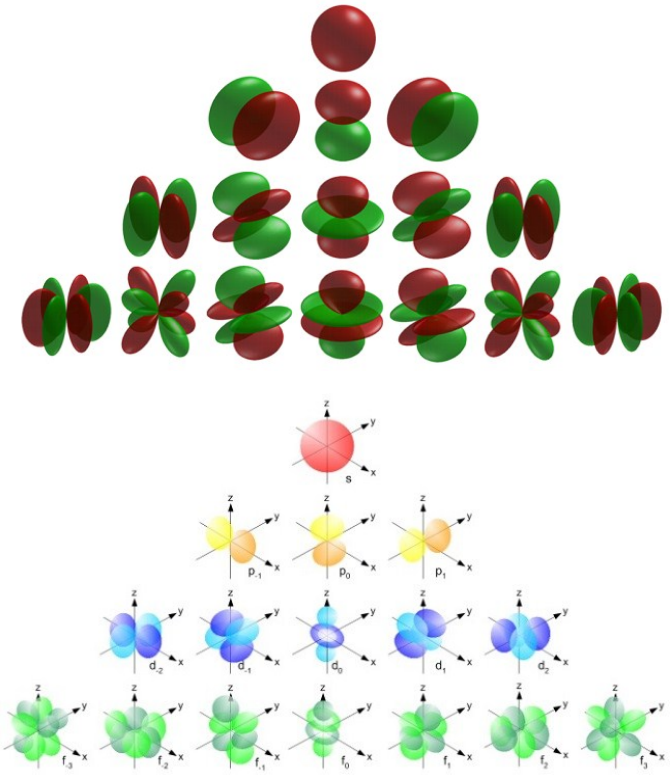
۳)اثر میدان بلوری

۳-۱- بر همکنش کولنی قواعد اول و دوم هوند

الف: بر همکنش کولنی که باعث می شود که اندازه حرکتهای زاویه‌ای مداری با همدیگر جفت شوند و همچنین اندازه حرکت های زاویه ای اسپینی به طور غیرمستقیم از طریق اصل طرد پائولی با همدیگر جفت شوند. برای بیشتر یون‌هایی که از لحاظ مغناطیسی مورد توجه هستند تمایل به داشتن کمترین انرژی کولنی تعیین می کند که کدامیک از حالات تک الکترونی باید اشغال شود و در نتیجه اندازه حرکت زاویه ای مداری و اسپینی تعیین خواهد شد. این بر همکنش بیانگر قاعده اول و دوم هوند در مورد تثبیت L و S است.

قاعده اول هوند: اشغال دوتائی فضای الکترون (دو الکترون با اسپین مخالف در یک اوربیتال) بایستی به دلیل نزدیکی دو الکترون شامل دافعه الکتروستاتیکی الکترون- الکترون زیادی باشد. اگر اشغال دوگانه کمینه باشد آنگاه انرژی کمینه خواهد بود. یا به عبارت دیگر زمانی که بیشترین اسپین های یکسان وجود داشته باشد انرژی کمینه خواهد شد.

قاعده دوم هوند: با ارضاء شرط اول، اگر الکترون ها در جهت های یکسان بچرخند، الکترون ها، بیشترین زمان را دور از هم خواهند بود؛ در نتیجه دافعه الکتروستاتیکی الکترون- الکترون کمینه می‌گردد.



شکل ٥ -اشکال چند جمله ای های لاژور

به عبارت دیگر هر چه مقدار L بیشتر باشد تعداد حباب‌های تابع موج (شکل۱-۲) بیشتر است در نتیجه الکترون ها دور از هم می‌مانند و اثر رانش کولنی را کاهش می‌دهند. از نظر انرژی، انرژی ارضاء شده شرط اول بزرگتر از انرژی‌های مرتبط با ارضاء شرط دوم هستند. برهمکنش کولنی همچنین نشان می‌دهد که پوسته‌های الکترونی پر، به علت صفر شدن L و S مربوط به آنها نمی‌توانند از خود خاصیت مغناطیسی بروز دهند.

http://edu.nano.ir

۳-۲- جفت شدگی اسپین مداری

جفت شدگی اسپین مداری که طبق آن اندازه حرکت های زاویه ای مداری و اسپینی به طور مغناطیسی با یکدیگر جفت می¬شوند از این حقیقت ناشی می شود که حرکت الکترون در مدارش، میدان مغناطیسی ایجاد می کند که این میدان مغناطیسی بر روی اندازه حرکت زاویه ای اسپینی اعمال می شود .

در نظریه نسبیت نشان داده می‌شود که هامیلتونی مربوط به الکترون واقع در یک مدار اتمی جمله ای به صورت زیر خواهد داشت:

$$\mathbf{B}^* = -\frac{\mathbf{v}\times\mathbf{E}}{2c^2} \qquad (۱)$$

که در اثر چارچوب مرجع به دلیل حرکت نسبی الکترون و پروتون ساخته شده است. با توجه به اینکه می باشد:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = -\nabla\Phi(\mathbf{r},t)$$

$$\mathbf{B}^* = \frac{1}{2mc^2}(\mathbf{p}\times\nabla\Phi) \qquad (۲)$$

هنگامی که در جمله وابسته به اسپین معادله پائولی وارد کنیم برهمکنش اسپین – مدار را می دهد.

$$\mathbf{r}\times\mathbf{p} = \hbar\mathbf{l}$$

با استفاده از تعریف مکانیک کوانتومی تکانه زاویه‌ای مدار و تعریف پتانسیل الکتروستاتیکی داریم:

$$\mathcal{H}_S = \frac{e\hbar}{m}\mathbf{S}.\mathbf{B}^*$$

$$\Phi(\mathbf{r}) = Ze/4\pi\varepsilon_0 r$$

$$\mathcal{H}_{S.O} = \frac{e\hbar}{2m_e^2c^2}s.(p\times\nabla\Phi) = -\frac{e\hbar^2}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d\Phi(r)}{dr}s.l = \xi_{nl}(r)s.l$$

چون

$$\frac{d\Phi(r)}{dr}$$

منفی است، بنابراین

$$\xi_{nl}(r)$$

مثبت است. مقدار انتظاری آن را

(4)

$$\zeta_{nl} = <\xi_{nl}(r)> = \int_0^\infty R_{nl}(r)\,\xi_{nl}(r)\,R_{nl}^*(r)r^2\,dr$$

پارامتر اسپین– مدار یا ثابت جفت شدگی می گویند

قاعده سوم هوند از جفت شدگی اسپین– مدار نتیجه می شود(شکل ۱-٤). از آنجا که

$$\zeta_{nl}$$

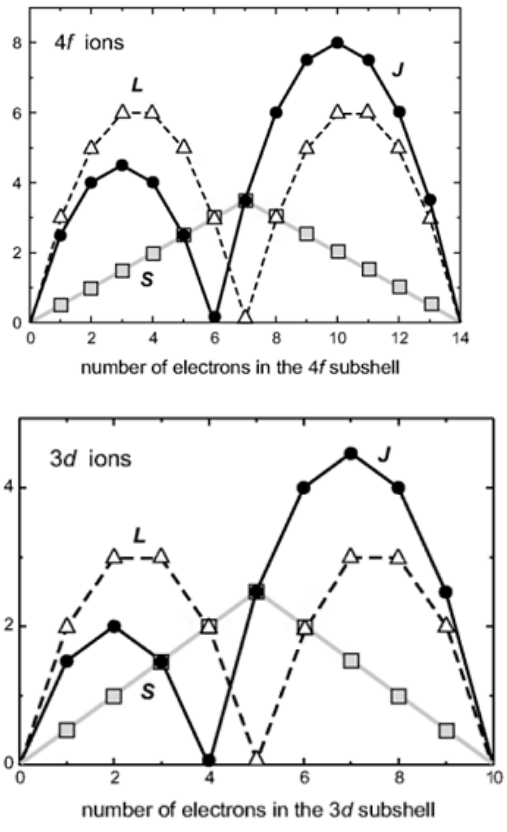
مثبت است اختلال ناشی از جفت شدگی اسپین – مدار حالت های J تبهگن را می شکافد و از رابطه زیر

(5)

$$\mathcal{H}_{S.O} = \xi_{nl}(r)s.l = \xi_{nl}(r)\,[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

نتیجه می شود که کمترین مقدار J متناظر با کمینه مقدار انرژی خواهد شد.

$$\vec{J} = |\vec{L} - \vec{S}| \qquad (٦)$$



شکل ٦ -مقادیر S,L,J برای یونهای ٤f و ٣d

http://edu.nano.ir

هرگاه پوسته بیش از نیمه پر باشد، واضح تر خواهد بود که اتم را متشکل از پوسته پری بدانیم که تعدادی حفره دارد. این حفره ها طوری رفتار می کنند که گویی بار مثبت دارند و در مورد برهمکنش اسپین–مدار حفره‌ها، علامت معکوس می شود. بنابراین بیشترین مقدار J متناظر با حالتی خواهد بود که کمترین انرژی را دارد .

$$\vec{J} = \left|\vec{L} + \vec{S}\right|$$

۳-۳- اثر میدان بلوری

هنگامی که یک اتم در درون یک بلور قرار می گیرد توابع موج (یا مدارهای اتمی) اتم تغییر می کنند. زیرایون–های همسایه یک میدان الکتریکی بر الکترون های اتمی اعمال می کند که اثر آن تغییر شکل اوربیتال ها و شکافتگی ترازهای انرژی است. به این پدیده اثر میدان بلوری گویند. در ساده ترین برخورد با آثار ناشی از حضور همسایگان همه آثار برهمکنش بوسیله یک میدان الکترواستاتیک معادل نشان داده می شود. این میدان باید دارای تقارن شبکه بلوری باشد و می توان آن را توسط کمترین تعداد پارامترها که مقادیرآنها به وسیله طیف های مشاهده شده بدست می آید تعیین کرد. این مدل در تعیین طرح ترازهای انرژی و اندازه حرکت یون ها در بلور موفقیت آمیز بوده است و چون میدان تا حد زیادی با شرایط تقارنی تعیین می شود نیاز چندانی به محاسبه ندارد (شکل ۱–٤). باید توجه داشت که در هیچ یک از حالاتی که تاکنون بررسی شده این امکان وجود ندارد که برای مقادیر پارامترهای میدان بلوری یک میدان الکتریکی واقعی مورد انتظار در بلور را به طور مستدل توجیه کرد. چون آثاری مانند همپوشانی کووالانسی جزیی که در گروه آهن سهم دارند و نیز بعضی از آثار مهم (مانند برهمکنش ابر تبادلی) به جزییات توابع موج بستگی دارد، برای توجیه این پدیده‌ها به روش های پیچیده تر از مدل میدان بلوری نیاز است.

۳-٤- قدرت سه نوع برهمکنش

حال که برهمکنش های مختلف بین الکترون ها روشن شد، برای توضیح سمتگیری مغناطیسی یک یون باید ببینیم که کدامیک از برهمکنش های فوق قوی تر و کدامیک ضعیف تراست. براساس این موضوع عناصر واسطه که از لحاظ مغناطیسی مورد توجه هستند به سه دسته تقسیم می شوند. درشکل ٤، قدرت سه نوع برهمکنش فوق الذکر برای دسته های مورد نظرآورده شده است در یون های ۳d اثرمیدان بلوری بر جفت شدگی اسپین–مداری غلبه می کند؛ زیرا الکترون های۳d در پیوندها شرکت می‌کنند و در نتیجه تکانه زاویه‌ایی مداری توسط میدان بلوری شکسته می‌شود . در این گروه برهمکنش کولنی هم چنان حکم فرماست و اندازه حرکت های زاویه‌ای مداری و اسپینی تک الکترون با یکدیگر جفت شده و L و S کل بوجود می آید ولی جهت آنها بیشتر تحت تاثیر میدان بلور قرار دارد که همین موضوع باعث به وجود آمدن ناهمسانگردی نسبت به خواص مغناطیسی در این مواد می شود.

گروه یون های عناصر کمیاب خاکی اکثراً دارای میدان بلوری نسبتاً کوچکی هستند ولی برهمکنش کولنی در بین الکترون های داخل یون حکم فرماست .در این گروه از عناصر جفت شدگی اسپین مداری نسبت به اثر میدان بلوری کنترل بیشتری بر جهات Sو L اعمال می‌کند. در بقیه مواد اثر میدان بلوری و اثر جفتشدگی اسپین مداری با برهمکنش کولنی رقابت می‌کنند که این امر باعث به وجود آمدن رفتار پیچیده تری میشود.

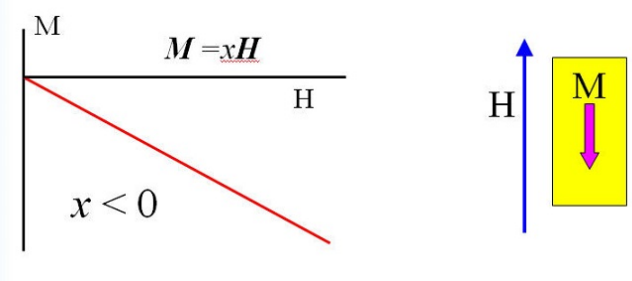
٤-فازهای مغناطیسی

مواد در میدان مغناطیسی اعمالی رفتارهای مغناطیسی متفاوتی از خود بروز می دهند و بر اساس رفتارهای مغناطیسی به دیامغناطیس(Diamagnetism) ، پارامغناطیس (Paramanetism)، فرومغناطیس(Ferromagnetism)، پاد فرومغناطیس(Antiferromagnetism) و فری مغناطیس (ferrimagnetism) دسته بندی می شوند. البته در بعضی کتب پاد فرومغناطیس و فری مغناطیس را زیر گروه مواد فرومغناطیس به شمار می‌آورند.

http://edu.nano.ir

٤-١- دیامغناطیس

خاصیت دیامغناطیس در همه مواد وجود دارد و ویژگی همه ی مواد است؛ اما اغلب توسط مغناطش های قوی‌تر پوشیده می شود. اتم های دیامغناطیس دارای هیچ گشتاور مغناطیسی نمی باشند و مطابق شکل ۷، با قرارگرفتن در میدان مغناطیسی خارجی دارای گشتاور مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی می شوند و آن را تضعیف می کنند. پذیرفتاری مغناطیس، ، این مواد بسیارکوچک، منفی و مستقل از دما می باشد. مواد آلی، عناصر سبک عناصر قلیایی خاک، مس، کوارتز و SiO_2 نمونه هایی از مواد دیامغناطیس می باشند.



شکل ۸ -پذیرفتاری χ مواد دیامغناطیس در میدان مغناطیسی

٤-٢- پارامغناطیس

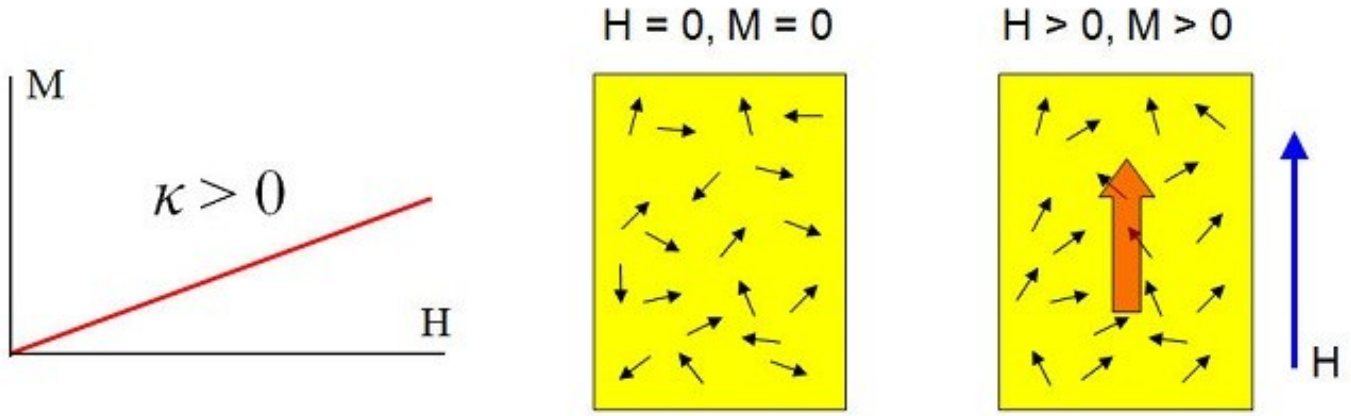
دلیل اصلی خاصیت پارامغناطیس وجود الکترون های جفت نشده در پوسته های پرنشده می باشد. جامد پارامغناطیس از اتم هایی تشکیل شده است که گشتاور مغناطیسی دائم اتمی دارند اما بصورت مجزا و بدون هیچ برهمکنش متقابلی بر روی یکدیگر عمل می کنند که در نهایت به سبب ارتعاشات حرارتی، جهت گیری تصادفی دارند .اعمال میدان مغناطیسی خارجی، سبب جهت گیری گشتاورهای مغناطیسی القایی در جهت میدان و تقویت آن می شود (شکل ۸). با این حال اغتشاشات حرارتی، سبب هم خط شدگی جزئی آنها در جهت میدان خارجی می شود که حاصل آن مغناطش و پذیرفتاری مغناطیسی کوچک می باشد. فلزات قلیایی خاکی، فلزات واسطه و لانتانیدها از این دسته هستند.

٤-٣- فرومغناطیس

فرومغناطیس به موادی گفته می شود که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای مغناطش خود به خودی بوده و برخلاف پارامغناطیس، گشتاور های مغناطیسی آن با هم برهمکنش می کنند. این برهمکنش از نوع تبادلی می باشد که در T=0 سبب همخط شدگی گشتاور های مغناطیسی در غیاب میدان می شود. فرم هامیلتونی مغناطیسی محیط های فرو در میدان خارجی B بصورت زیر می باشد:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i . \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{H} . \sum_i^N \mathbf{S}_i \qquad (۵)$$

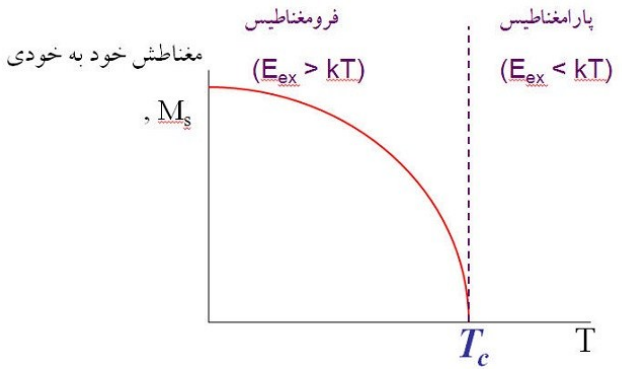
که در آن J_{ij} می باشد. جمله اول برهمکنش تبادلی اسپین‌ها با هم(جمع روی نزدیک ترین همسایه ها) و جمله دوم برهمکنش اسپین ها با میدان (جمع روی تمام اتم‌ها) می باشد. در حالت فرومغناطیس، یون های پارامغناطیس به

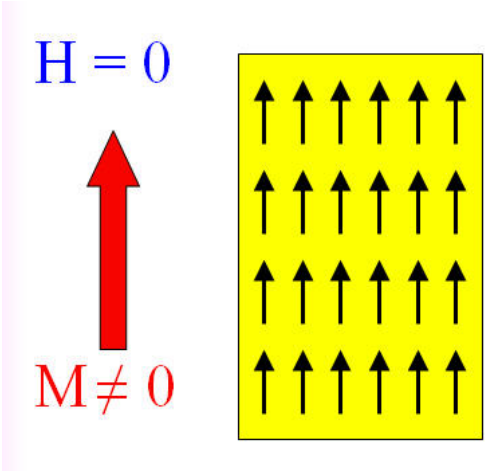


شکل ۹ -پذیرفتاری مواد پارامغناطیس در میدان مغناطیسی و جهت‌گیری ممان اتم‌ها.

http://edu.nano.ir

گونه ای به یکدیگر قفل می‌شوند که گشتاورهای مغناطیسی همه نقاط هم جهت می شوند اما در دماهای به قدر کافی بالا این قفل شدگی شکسته می شود بگونه ای که فرومغناطیس در دمای کوری TC به پارامغناطیس گذار می کند. پذیرفتاری مغناطیسی این مواد بزرگ و تابع میدان اعمالی می باشد (شکل ۹). آهن، نیکل، کبالت و گادولینیوم نمونه هایی از این دسته هستند .

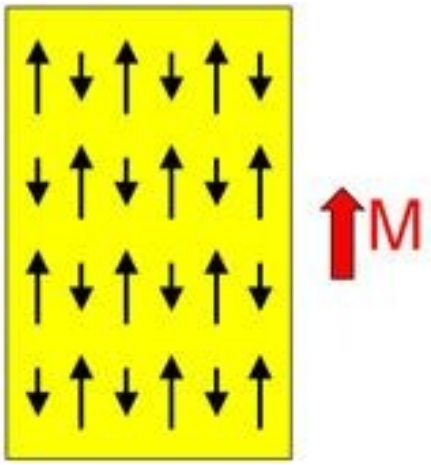




شکل ۱۰ -پذیرفتاری مواد فرومغناطیس در میدان و دماهای مختلف

٤-٤- فری مغناطیس

فری مغناطیس فقط در ترکیباتی که ساختار بلوری پیچیده تری نسبت به عناصر خالص دارند؛ مشاهده می شود و در عناصر خالص مشاهده نمی شود. این حالت در ترکیبات اکسید های مخلوط نیز مشاهده می شود. هر چند در این مواد، برهمکنش تبادلی سبب صف بندی موازی گشتاورهای مغناطیسی در برخی نواحی و صف بندی پادموازی در نواحی دیگر می شود؛ اما اندازه ی گشتاورهای مغناطیسی آنها در یک جهت بزرگتر از دیگری می باشد و در نتیجه مغناطش خالص ماده صفر نیست (شکل ۱۰) و مغناطیس اشباع این مواد کمتر از فرومغناطیس می باشد. پذیرفتاری مغناطیسی این دسته از مواد بزرگ و مثبت می باشد. فریت ها نمونه هایی بارز از مواد فری مغناطیس هستند.



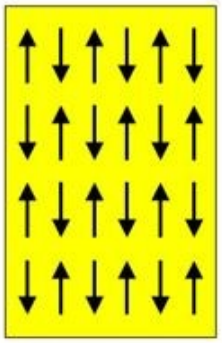
شکل ۱۱ -پذیرفتاری مواد فری‌مغناطیس در میدان

٤-٥- پاد فرومغناطیس

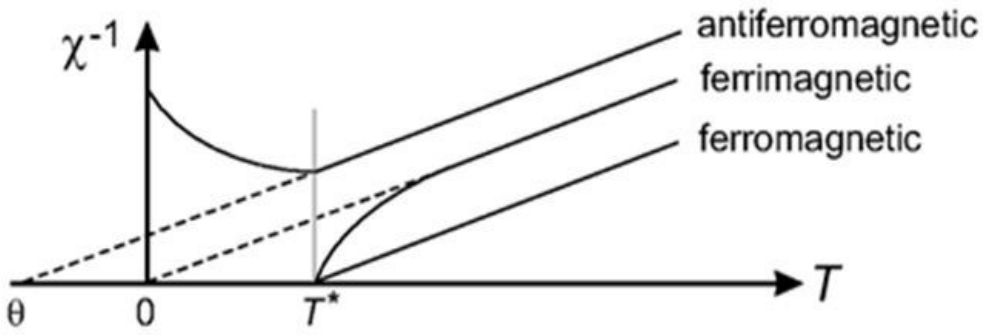
اگر برهمکنش تبادلی J<0 باشد؛ میدان مولکولی به گونه ای عمل می کند که نزدیکترین گشتاورهای مغناطیسی بصورت پادموازی با یکدیگر قرار بگیرند و حالت پاد فرومغناطیس تشکیل شود. در مواد پاد فرومغناطیس، مغناطش حاصل شده در غیاب میدان خارجی حذف می شود و مطابق شکل ۱۱، درحالت کمینه انرژی اسپین خالص آنها صفر می باشد . اغلب شبکه بلوری پاد فرومغناطیس را می توان به صورت دو زیرشبکه ی درهم فرورفته ی A و B ، که جهت گشتاورهای مغناطیسی آنها در خلاف جهت یکدیگر بوده و میدان مولکولی روی هر زیرشبکه، متناسب با مغناطش زیرشبکه های دیگر است؛ تصور نمود

تقسیم اینگونهٔ یک شبکه پادفرومغناطیس به دو زیر شبکه فرومغناطیس، به ما کمک می کند تا با متفاوت فرض نمودن اتم های هر زیرشبکه، گروه تقارنی مناسب را برای شبکه اصلی تعیین نموده و محاسبات پادفرومغناطیسی را برای شبکه مذکور انجام دهیم .پذیرفتاری مغناطیسی این مواد کوچک اما مثبت می باشد و در دماهای بالاتر از دمای نیل T_N، به فاز پارامغناطیس گذار انجام می دهند. در جدول تناوبی، کروم C_r تنها عنصری است که در دمای اتاق در فاز

http://edu.nano.ir



شکل ۱۲ -مغناطش مواد پادفرومغناطیس در میدان



پاد فرومغناطیس می باشد. پاد فرومغناطیس درترکیباتی اکسید آهن و اکسید نیکل نمونه هایی از مواد پاد شامل عناصر واسطه، نیز یافت می شود. اکسید منگنز، فرومغناطیس هستند.

فهرست

منابع

1. J. Tejada, J.M. Hernández, E. del Barco and X.X. Zhang, “Quantum tunneling of the magnetic moment”, CONTRIBUTIONS to SCIENCE, 1 (1): 25-38 (1999)
2.Peter Mohn, “Magnetism in solid state”, Springer series in solid state science, 1956.
3.J. StÖhr, H. C. Siegmann,“Magnetismfrom Fundamentalsto Nanoscale Dynamics”, Springer Series in solid-state sciences, 2000.
4.Mathias Getzlaff ; “Fundamentals of Magnetism”; springer, 2008.
۵. گاسیروویچ، استیون، فیزیک کوانتومی، ترجمه محمدرضا مطلوب، جمیل آریایی، تهران، جهاد دانشگاهی، واحد تربیت معلم، مرکز فرهنگی انتشارات، بهار ۱۳۷۹.
٦.علی عمر، فیزیک حالت جامد، ترجمه غلامرضا نبیونی، اراک، دانشگاه اراک، انتشارات دانشگاه اراک، پاییز ۱۳۸۰
7. S.O. Pillai; “Solid State Physics”; New Age International limited,2003.
8.R. Butler, Paleomagnetism: “Magnetic Domains to Geologic Terranes A992”, Blackwell, Oxford.”
9.Giuseppe Grosso; “solid state physics”, Academic press, 2003.
10.Stephen Blundell, “Magnetism in Condensed Matter”, Oxford University Press, 2001

http://edu.nano.ir

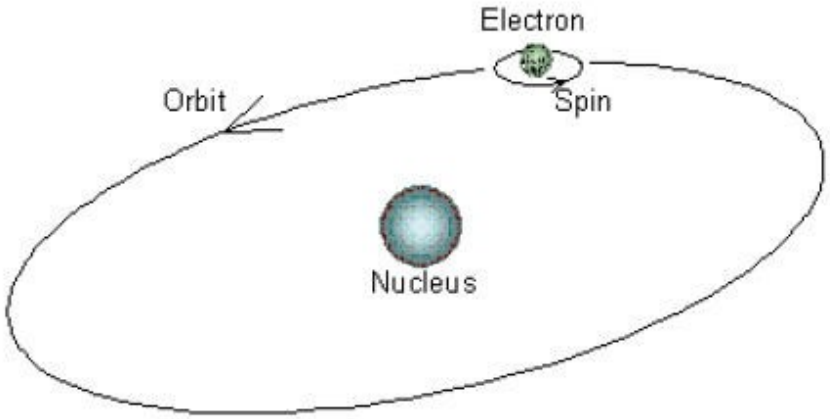
۱۰
۲۰

قسمت دوم: آشنایی با دستگاه اندازه گیری خواص مغناطیسی VSM

با توجه به پیشرفت تکنولوژی در زمینه مغناطیس و کاربردهای وسیع آن ها در زمینه صنعت، نیاز به ابزاری است که بتوان با استفاده از آن خواص مغناطیسی را بررسی کرد. دستگاه های مغناطیس سنج متفاوتی در این راستا وجود دارد که براساس میزان فرکانس جریان های عبوری به چند دسته تقسیم می شوند. دستگاه های مغناطیس سنج به روش های مختلف و در شرایط متفاوت دمایی، میدان مغناطیسی و جهت گیری نمونه، مغناطش یک نمونه از ماده با ابعاد مختلف را اندازه گیری می کنند .اساس کار دستگاه مغناطیس سنج VSM ، قانون القای فارادی می باشد که با ارتعاش نمونه و اعمال میدان مغناطیسی به آن، باعث بوجود آمدن یک جریان القایی در سیم پیچ های تعبیه شده در دستگاه می شود که با مغناطش نمونه متناسب است. با انتقال این جریان القایی به کامپیوتر متصل به دستگاه و نمایش حلقه پسماند، مغناطش نمونه اندازه گیری می شود.

۱– مقدمه

یکی از مهمترین ویژگی های مواد، خاصیت مغناطیسی آن هاست که از زمان های نسبتا دور مورد توجه بوده و هم اکنون نیز در طیف وسیعی از کاربردهای صنعتی قرار گرفته است. بنابراین برای بررسی خواص مغناطیسی مواد دستگاه هایی برای اندازه گیری خواص مغناطیسی آنها نیاز است که یکی از مهمترین آن ها مغناطیس سنج ها می باشند با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج می توان خواص مغناطیس مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس، فری مغناطیس را بررسی کرد. این دستگاه آزمایشگاهی در سال ۱۹۵۶ توسط سایمون فونر Simon Foner، استاد دانشگاه MIT اختراع شد و کمپانی EGG PAR EGG Princeton Applied Research در دهه شصت آن را تجاری سازی کرد دستگاه مغناطیس سنج برای مشخص کردن خواص مغناطیسی مواد مانند ممان مغناطیسی و میدان بازدارنده بصورت تابعی از میدان مغناطیسی، دما و زمان بکار می روند. موادی که با استفاده از دستگاه VSM ، می توان خواص مغناطیسی آنها را اندازه گیری کرد عبارتند از: فیلم های نازک، پودرها و مایعات



شکل ۱–حرکت الکترون حول هسته

* فاطمه جوهر (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده علوم پایه بخش فیزیک
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

http://edu.nano.ir

برای درک بیشتر دستگاه مغناطیس سنج ابتدا منشا خاصیت مغناطیسی، فازهای مغناطیسی و حلقه پسماند که به نوعی بیان تصویری مغناطش ماده است، به اختصار بیان می شود.

۲- منشا مغناطیس مواد

منشاء خاصیت مغناطیسی در جامدها، الکترون های متحرک می باشند. گرچه بعضی از هسته های اتمی دارای گشتاور دو قطبی مغناطیسی دایمی هستند ولی اثر آنها چنان ضعیف است که نمی تواند آثار قابل ملاحظه ای داشته باشد؛ مگر تحت شرایط خاص مانند اینکه نمونه در زیر دمای یک درجه کلوین قرار گیرد یا وقتی که تحت میدان الکترومغناطیسی با فرکانسی قرار گیرد که حرکت تقدیمی هسته ها را تشدید نماید. در بدو ظهور نظریات مغناطیس آزمایش های زیادی نشان داد که اندازه حرکت زاویه ای کل یک الکترون و گشتاور مغناطیسی وابسته به آن بزرگتر از مقداری است که به حرکت انتقالی آن نسبت داده می شد. بنابرین یک سهم اضافی که از خصوصیت ذاتی با یک درجه آزادی داخلی ناشی می شد، به الکترون نسبت داده شد و چون این خصوصیت دارای اثر مشابه چرخش الکترون حول محورش بود اسپین نامیده گردید

تعیین جهت گیری مغناطیسی نسبی الکترون های واقع در یک یون که در یک شبکه بلوری قرارگرفته به برهمکنش بین الکترونها بستگی دارد که در حالت کلی برهمکنش های میان الکترون ها را به سه دسته تقسیم می¬کنند :

۱)برهمکنش کولنی

۲)برهمکنش اسپین مداری

۳)اثر میدان بلوری

۳-فازهای مغناطیسی:

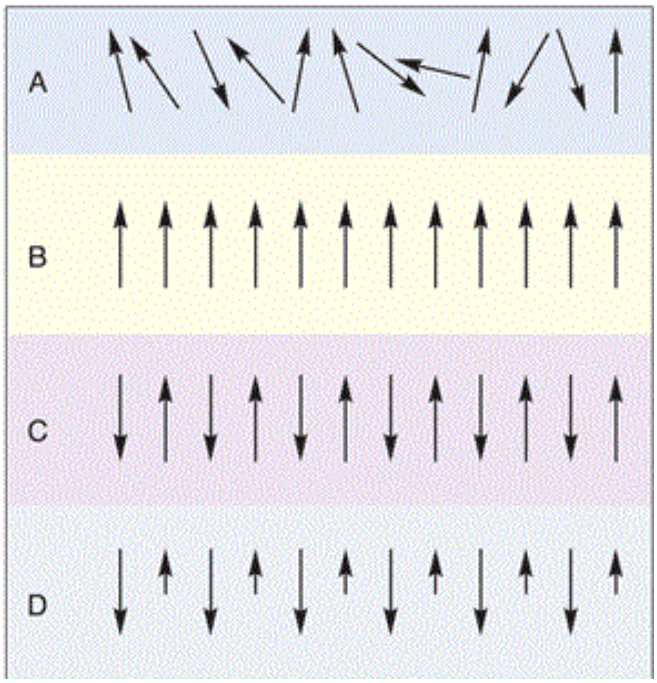
مواد در میدان مغناطیسی خارجی رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند و با توجه به جهت گیری مغناطش، به چند دسته تقسیم می شوند :

مواد پارا مغناطیس: این مواد از اتم هایی تشکیل شده اند که گشتاور مغناطیسی دائم اتمی دارند اما بصورت مجزا و بدون هیچ برهمکنش متقابلی بر روی یکدیگر عمل می کنند که در نهایت، جهت گیری تصادفی دارند.جهت گیری مغناطش آن مثبت ولی کوچک است و تحت تأثیر یک میدان خارجی، در یک راستای تقریبی قرار می گیرند(شکل ۲الف)

مواد فرو مغناطیس: موادی هستند که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای مغناطش خود به خودی بوده و برخلاف پارامغناطیس، گشتاور های مغناطیسی آن با هم برهمکنش می کنند. این مواد مانند آهن، آهنربایی دائم دارند و یا به آهن ربا جذب می شوند و جهت گیری مغناطش آن کاملا در یک راستا می باشد (شکل ۲ب.)

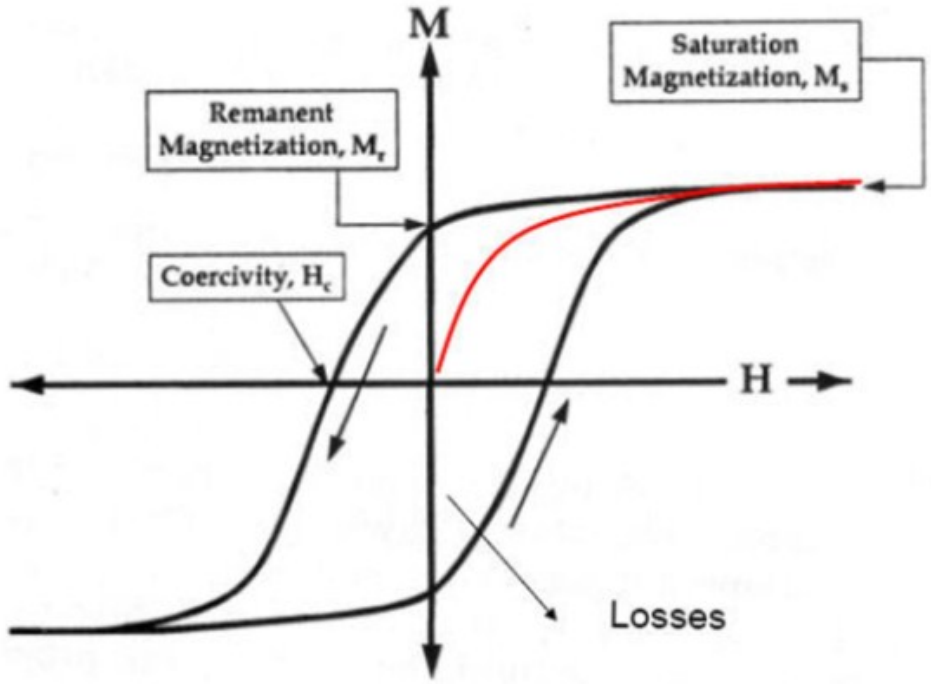
مواد آنتی فرو مغناطیس: در مواد آنتی فرومغناطیس، مغناطش حاصل شده، در غیاب میدان خارجی حذف می شود و جهت گیری مغناطش آن به گونه ای است که مغناطش کل صفر می شود(شکل ۲ج)

مواد فری مغناطیس: در این مواد، اندازه ی گشتاورهای مغناطیسی در یک جهت بزرگتر از دیگری می باشد و در نتیجه مغناطش خالص ماده صفر نیست و مغناطیس اشباع این مواد کمتر از فرومغناطیس می‌باشد(شکل ۲.د)



شکل ۲- فازهای مغناطیسی(۵)

http://edu.nano.ir



شکل ۳ – حلقه پسماند برای یک ماده فرومغناطیس

مواد دیا مغناطیس :اتم های دیامغناطیس دارای هیچ گشتاور مغناطیسی نمی باشند و با قرارگرفتن در میدان مغناطیسی خارجی دارای گشتاور مغناطیسی القایی در خلاف جهت میدان خارجی می شوند و آن را تضعیف می کنند.

۳– حلقه پسماند

وقتی به یک ماده مغناطیسی، میدان مغناطیسی اعمال شود، مغناطش محیط سریع افزایش می یابد؛ با افزایش مقدار میدان اعمالی، شتاب افزایش مغناطش کاهش می یابد؛ این کاهش شتاب ادامه می‌یابد تا مغناطش محیط به مقدار اشباع خود M_S برسد.

تغییرات مغناطش مواد مغناطیسی در هنگام کاهش میدان، از رفتار قبلی خود تبعیت نمی‌کند؛ بلکه بخاطر ناهمسانگردی مغناطیسی در محیط، مقداری انرژی را در خود ذخیره می‌کنند. بنابراین وقتی میدان اعمالی در محیط صفر شود؛ مغناطش در ماده صفر نشده و دارای مقدار خاصی است که به آن مغناطش پسماند M_r گفته می‌شود. با کاهش بیشتر شدت میدان به سمت مقادیر منفی، خاصیت مغناطیسی القا شده به‌تدریج کاهش می یابد و با رسیدن شدت میدان به یک مقدار منفی خواص مغناطیسی ماده کاملا از بین می‌رود.

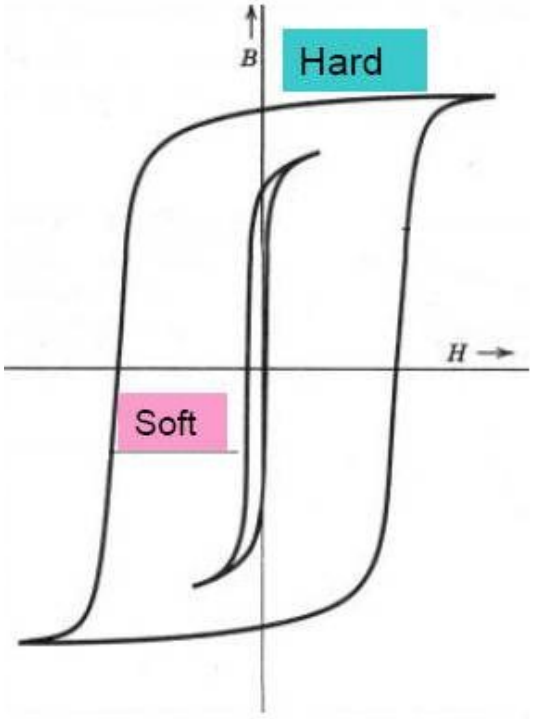
این میدان مغناطیس زدا را با H_C نشان می دهند و به نیروی ضدپسماند(coercive (force و یا وادارندگی مغناطیسی معروف است. با کاهش بیشتر شدت میدان، القای مغناطیسی منفی می شود و در نهایت به مقادیر اشباع منفی خود، می تواند برسد. افزایش مجدد شدت میدان به سمت مقادیر مثبت، حلقه پسماند را مطابق شکل(۳)کامل می کند. مغناطیس های دائمی غالبا در ربع دوم حلقه پسماند خود، مورد استفاده قرار می گیرندپسماند یا نیروی وادارنده عبارتست از میدان معکوسی که برای کاهش مغناطش به صفر نیازست.

مواد مغناطیسی از نظر رفتار آن‌ها در میدان مغناطیسی به دو گروه مواد مغناطیسی نرم و سخت تقسیم‌بندی می‌شوند.

۳–۱– مواد مغناطیسی نرم

مواد مغناطیسی نرم با اعمال میدان مغناطیسی کوچک براحتی مغناطیده می شود و با قطع میدان سریعاً گشتاور مغناطیسی خود را از دست می دهند. به عبارتی این مواد دارای نیروی وادارندگی پایینی هستند. این مواد همچنین دارای اشباع مغناطیسی بالا M_S و گشتاور پسماند M_r پایین‌اند.

http://edu.nano.ir

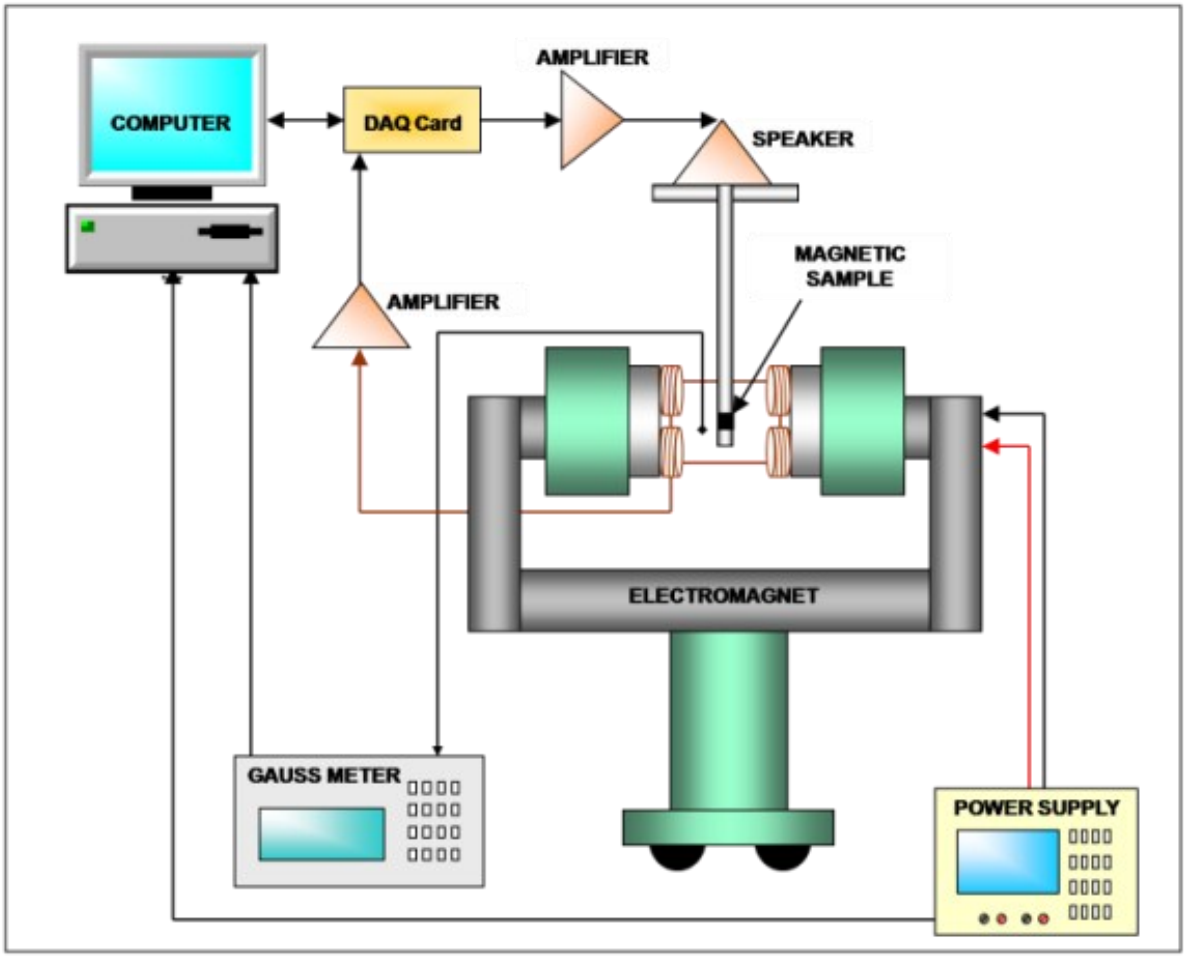


شکل ٤–حلقه پسماند در مواد فرومغناطیسی نرم و سخت

مواد مغناطیسی نر م در جاهایی که به تغییر سریع گشتاور مغناطیسی با اعمال میدان مغناطیسی کوچک نیاز است مانند موتورها، هدهای مغناطیسی، حسگرها، القاگرها و فیلترهای صوتی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳-۲- مواد مغناطیسی سخت

مواد مغناطیسی سخت موادی‌اند که براحتیِ مواد مغناطیسی نرم، مغناطیده نمی شوند و به میدان مغناطیسی اعمالی بزرگتری، جهت مغناطیده کردن آنها نیاز است. این مواد، گشتاور مغناطیسی را تا مدت ها پس از قطع میدان مغناطیسی در خود حفظ می کنند. همچنین دارای اشباع مغناطیسی M_s ، گشتاور پسماند M_r و نیروی وادارندگی H_c بالایی هستند. ساخت یا پخت این مواد در میدان مغناطیسی، ناهمسانگردی مغناطیسی را در این مواد افزایش می دهد؛ که حرکت دیواره حوزه‌ها را سخت‌تر می کند و نیروی وادارندگی را افزایش می‌دهد. این امر می‌تواند تولید ماده سخت مغناطیسی بهتری را تضمین کند.کاربرد این مواد در آهنرباهای دائمی و حافظه‌های مغناطیسی است.



شکل ٥– طرح واره ای از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی(٦)

http://edu.nano.ir

٤- دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی

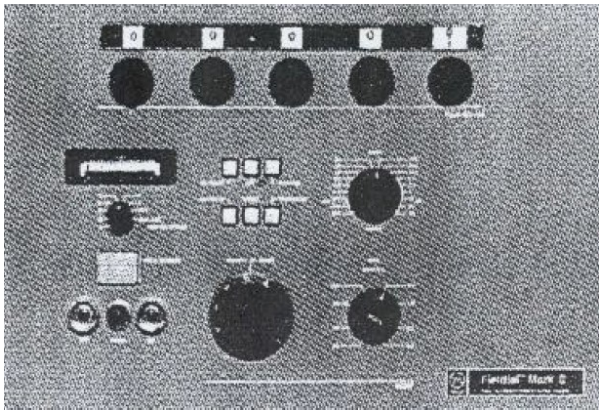
دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM=Vibrating Sample Magnetometer، برای اندازه‌گیری خواص مغناطیسی ماده مغناطیسی به کار می رود. رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل های مختلف پودر، جامد، فیلم نازک، تک بلور، مایع و غیره، به کمک VSM با رسمِ منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. کمیت های قابل اندازه گیری بوسیله VSMعبارتند از: H_m ماکزیمم میدان اعمالی، B_mماکزیمم چگالی شار (القای مغناطیسی) یا B_{mi} القای درونی، B_r خاصیت نگهداری مغناطیس retentivity، H_c وادارندگی یا H_{ci} وادارندگی درونی، B_r/B_m نسبت مربعیت و μ: نفوذ پذیری

٥-١- اجزای تشکیل دهنده VSM

به طور کلی مغناطیس سنج VSM از سه بخش تشکیل می شود: الف–آهن ربای الکتریکی ب -قسمت مکانیکی ج– مدارها و اجزای الکتریکی. تصویر کلی مغناطیس سنج در شکل(٥) نشان داده شده است.

٥-١-١ آهن ربای الکتریکی

دارای ابعاد خارجی حدود یک متر است و می تواند میدان مغناطیسی در ناحیه ای بین دو قطب به پهنای ٥٥ mm و قطر ایجاد نماید. به منظور خنک نمودن آهن ربا از جریان آب مقطر در لوله های داخل سیستم، استفاده می شود. منبع تغذیه آن جریان DCتا حد ١٤٠ آمپر تولید می نماید و صفحه کنترل کنندهٔ آن در شکل(٦)نشان داده شده است.



شکل ٦–منبع تغذیه

٥-١-٢ قسمت مکانیکی

این قسمت برای نگهداری نمونه در محل مناسب، چرخش آن و تولید نوسانات مکانیکی مناسب، طراحی شده است. قسمت مکانیکی، روی آهن ربای الکتریکی قرار می گیرد و از سه بخش تولید کنندهٔ نوسانِ جابجا کننده، نگهدارندهٔ نمونه، و وسیلهٔ ایزوله کنندهٔ نوسانات تشکیل شده است.

از بوبین میانی (بوبین بطور ساده از پیچه ای سیمی تشکیل شده است)، جریان ac با فرکانس ٨٢ هرتز جهت تولید نوسان، می گذرد. قسمت میانی صفحات فنری، تحت تأثیر نیروی میدانِ نوسانی قرار گرفته و به نوسان در می آیند و همراه با خود، میلهٔ نمونه و در نتیجه نمونهٔ مغناطیسی را در امتداد قائم به نوسان در می آورند. بخش نوسان کننده به صفحات متحرک خازن هایی وصل می شود. نیروی عکسل العمل حاصل از نوسانات که به بوبین و آهن ربا وارد می¬شود، باعث نوسان متقابل آنها می گردد. برای حذف این نوسانات و جلوگیری از انتقال آن به پایه و تشکیل یک میدان استاتیک توسط آهن ربای اصلی، از ایزوله کننده نوسانات استفاده می شود که به عنوان یک تشدید کننده مکانیکی، انرژی نوسانات حاصل از نیروی عکس العمل را جذب می نماید. نمونه که در انتهای یک میلهٔ غیر مغناطیسی نصب می شود، باید دقیقاً در مرکز تقارن سیستم سیم پیچ های مغناطیس سنج(واقع در بین قطب های آهنربای اصلی) قرار بگیرد. محل دقیق نمونه با سه پیچ ویژه که قابلیت حرکت نمونه را در راستاهای مختلف دارد،

http://edu.nano.ir

تنظیم می شود

۵-۱-۳ قسمت الکتریکی

همانطور که قبلا گفته شد نمونه در راستای قائم به نوسان در می آید. سیگنال القا شده در سیم پیچ ها متناسب با مغناطش نمونه و مشخصات نوسانات است که به منظور اندازه گیری مغناطش نمونه، عامل دوم باید حذف گردد. سیگنالی ناشی از خازن متغیر (که به آن اشاره شد) حاصل می شود که تنها به مشخصات نوسانات مکانیکی (عامل دوم)، بستگی دارد. از آنجایی که سیگنال اصلی متناسب با هر دو عامل است، از تفاضل سیگنال اصلی و سیگنال ناشی از خازن و تقویت آن توسط یک تقویت کنندهٔ تفاضلی، مغناطش نمونه اندازه گیری می شود. به این ترتیب، تغییرات احتمالی در عوامل نوسانی روی اندازهٔ بدست آمده برای مغناطش نمونه، اثری نخواهد داشت

۵-۲- عملکرد دستگاه VSM

دستگاه های مغناطیس سنج، مغناطش یک نمونه از ماده با ابعاد مختلف را به روش های مختلف و در شرایط گوناگون از لحاظ دما، میدان مغناطیسی و جهت گیری نمونه، اندازه-گیری می کنند و نمودارهای متنوعی که نشان دهنده ویژگی های متفاوت ماده است را نمایش می دهند. مغناطیس سنج ها براساس میزان فرکانس جریان های عبوری از آنها شامل سیستم های مغناطیس سنج مختلف می باشندکه اساس اندازه گیری آنها مشابه است. برخی از سیستمهای مغناطیس سنج عبارتند از: مغناطیس سنج نمونه مرتعش(VSM) ، مغناطیس سنج نمونه چرخان (RSM) و مغناطیس سنج گرادیان نیروی متناوب (AGFM). دستگاه VSM بر اساس قانون القای فارادی کار می‌کند. این قانون می‌گوید که تغییر در میدان مغناطیسی، باعث ایجاد میدان الکتریکی می شود. با اندازه‌گیری میدان الکتریکی القا شده، می‌توان اطلاعاتی در مورد تغییرات میدان مغناطیسی بدست آورد. ابتدا نمونه در میدان مغناطیسی ثابت قرار می‌گیرد. اگر نمونه مغناطیسی باشد، میدان مغناطیسی ثابت، نمونه را با هم جهت کردن حوزه‌های مغناطیسی یا اسپین‌های مغناطیسی اتم ها در جهت میدان، مغناطیسی می‌کند. میدان مغناطیسی بزرگتر، نمونه را بیشتر مغناطیسی می‌کند. ممان مغناطیسی نمونه، میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القا می‌کند. حال اگر نمونه به بالا و پایین ارتعاش کند، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر می‌کند و تغییرات آن را می‌توان با جریان القا شده در یک مجموعه سیم‌پیچ مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب است. مغناطش قوی‌تر جریان القایی بزرگتری را ایجاد می‌کند .جریان القایی تقویت می‌شود و به کامپیوتری که به مجموعه متصل است، برای نمایش منتقل می‌شود. با کمک نرم‌افزار می‌توان نتایج را کنترل کرد و نمایش داد. این سامانه مقدار و نحوه مغناطش نمونه را به صورت تابعی از شدت تغییرات میدان مغناطیسی ثابت اعمالی، مشخص می کند. نمونه‌ای که در میدان مغناطیسی ثابتی قرار گرفته و به طور مکانیکی و با حرکت سینوسی در حال ارتعاش است با تغییر شار مغناطیسی، نیرو محرکه‌ای را در مجموعه سیم‌پیچ‌ها القا می‌کند. شار مغناطیسی از رابطه زیر بدست می آید:

$$\phi = AH + B(4\pi - D)M_S \sin \omega t$$

که در آن A و B فاکتورهای هندسی اند که به مجموعه سیم پیچ ها مرتبط می شوند، D و MS به ترتیب ضریب مغناطش زدایی و مغناطش ذره اند و ω فرکانس ارتعاش میباشد. بنابراین نیروی محرکه به صورت زیر بدست می آید:

$$emf = \frac{d\phi}{dt} = C(4\pi - D)M_S \omega \cos \omega t$$

که C یک ثابت است و مقدار آن را می توان با توجه به مغناطش نیکل استاندارد، که مقدار آن شناخته شده است، تعیین کرد. در این سیستم مبنای اندازه گیری مغناطش، سیگنال حاصل از نوسانات مکانیکی نمونه است که در یک سری سیم پیچ حساس القا می شود. این سیگنال با ممان مغناطیسی نمونه رابطهٔ خطی دارد . نمونه ها به صورت نسبی مقایسه می شوند. به این منظور، یک استاندارد کالیبره

http://edu.nano.ir

شده از ممان مغناطیسی مثلاً کره کوچک استاندارد شده¬ای از نیکل خالص، تهیه می شود.

نتیجه گیری

برای بررسی خواص مغناطیسی مواد، دستگاه هایی برای اندازه گیری خواص مغناطیسی نیاز است که یکی از اصلی ترین آن ها مغناطیس سنج ها هستند. با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج می توان خواص مغناطیسی مواد دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس، آنتی فرومغناطیس، فری مغناطیس را بررسی کرد. دستگاه های مغناطیس سنج مغناطش یک نمونه از ماده با ابعاد مختلف را به روشهای مختلف و در شرایط گوناگون از لحاظ دما، میدان مغناطیسی و جهت گیری نمونه، اندازه گیری می کنند و نمودارهای متنوعی که نشان دهنده ویژگی های متفاوت است را نمایش می دهند.

فهرست

منابع

1.http://www.nanomagnetics.org/instrumentation_and_characterization/VibratingSampleMagnetometers_vsm.php

2.http://www.azom.com/materials-equipment.aspx?cat=111

3.Peter Mohn, “Magnetism in solid state”, Springer series in solid state science, 1956.

4.http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/alternative-energy-materials/magnetic-materials/tutorial/properties.html

5.A . Gulayaev “physical metallurgy” , MIR publishers Moscow , 1980 , vol .2

٦. ماهنامه فناوری نانو، سال یازدهم اردیبهشت ۹۱، شماره ۲، پیاپی ۱۷۵

۷.غضنفری ججین ، مهدی، مطالعه خواص مغناطیسی نانو ذرات فریت کبالت، پایان نامه کارشناسی ارشد(فیزیک حالت جامد)، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸۸

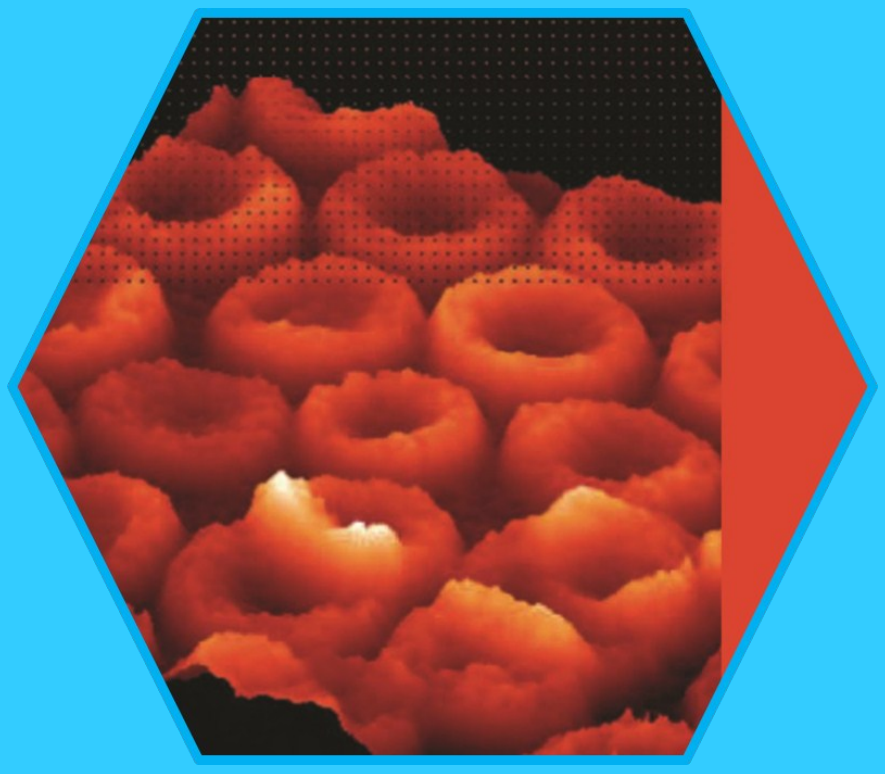
۸.آذرخرمن، فرشته، ساخت و بررسی وادارندگی و پسماند ذرات مغناطیسی Fe – Co، پایان نامه کارشناسی ارشد(فیزیکحالت جامد)، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۸٤

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۱

۱ کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۱

۱ قسمت۱ : لیپوزوم و کاربرد آنها در دارورسانی (۱) ۷۸۵

۲ قسمت۲ : لیپوزوم و کاربرد آنها در دارورسانی (۲) ۷۹۳

۳ قسمت۳ : نورپویا درمانی و کاربردهای نانوتکنولوژی در آن(۱) ۷۹۹

۴ قسمت۴ : نور پویا درمانی و کاربردهای نانوتکنولوژی در آن(۲) ۸۰۵

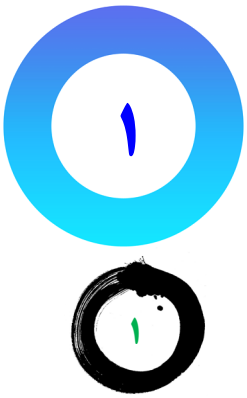
۵ قسمت ۵ : دارو رسانی هدفمند بوسیله دندریمرها (۱) ۸۱۳

۶ قسمت۶ : دارو رسانی هدفمند بوسیله دندریمرها (۲) ۸۱۹

۷ قسمت ۷ : نانو ذرات مغناطیسی در دارو رسانی هدفمند(۱) ۸۲۵

۸ قسمت ۸ : نانو ذرات مغناطیسی در دارو رسانی هدفمند (۲) ۸۳۱

۹ قسمت۹ : نانو ذرات مغناطیسی در دارو رسانی هدفمند (۳) ۸۳۹



قسمت اول: لیپوزوم و کاربرد آنها در دارورسانی (۱)

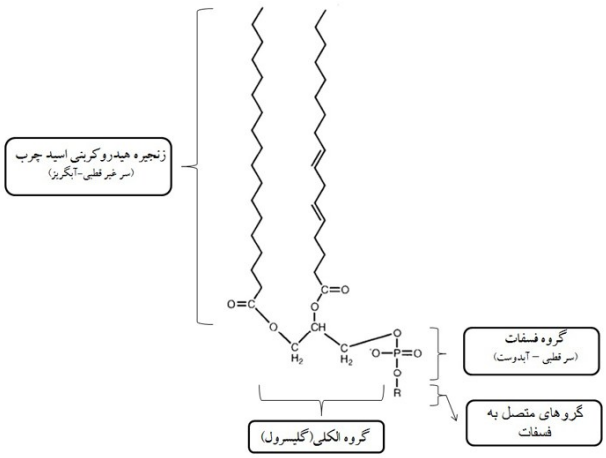
لیپوزوم به یک وزیکول میکروسکوپی شامل دولایه فسفولیپیدی گفته میشود که یک فضای مائی را احاطه نموده است. ضخامت این لیپید دولایه بطور معمول بین ۳ تا ٦ نانومتر میباشد و لیپوزومهای تشکیل شده از آنها میتوانند قطری بین ۵۰ نانومتر تا ۵۰ میکرومتر داشته باشند لیپوزوم هابه دلیل خصوصیات آمفیپاتیک (دوگانه دوست) عناصر سازنده آن، امکان دارورسانی هم داروهای هیدروفیلو هملیپوفیل رافراهم می‌نمایند. ویژگیهایی ازقبیل سمیت ذاتی پایین، زیست تجزیه پذیری وفقدان ایمونوژنیسیته، سبب شده است که لیپوزوم هابه عنوان یک حامل بسیار مناسب درسیستم های دارورسانی نوین موردتوجه واقع شوند .این ساختارهای ریز و کیسه مانند، شبیه بسته ها یا کپسولهایی میباشند که میتوان با بدام انداختن داروها در درونشان (انکپسولاسیون)، از آنها برای حمل داروها به نقاط مختلف بدن استفاده کرد. در نتیجه دارورسانی، یکی از کاربردهای مهم لیپوزومها میباشد. در این مقاله بعلت اهمیت بالای سیستمهای دارورسانی نوین برپایه لیپوزومها (دارورسانی لیپوزومی)، در ابتدا به تاریخچه لیپوزومها نگاهی می اندازیم، سپس به ویژگیهای ساختاری، روشهای سنتز، انواع اصلاحات سطحی لیپوزومها برای مقاصد مختلف کاربردی، تقسیم بندی لیپوزومها بر اساس روشهای مختلف، و روش های شناسایی ویژگیهای لیپوزومهای سنتزی اشاره میکنیم و در قسمتهای بعدی کاربردهای متنوع لیپوزومها در پزشکی و بویژه دارورسانی میپردازیم و در انتها، مزایا ومعایب این سیستمهای دارورسانی بر پایه لیپوزومها را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۱- مقدمه

وزیکولهای فسفولیپیدی یا لیپوزومها، ذرات کلوئیدی دارای غشای دو یا چند لایه فسفولیپیدی هستند که بعلت اهمیت بالای آنها بعنوان حاملهای دارویی در سیستمهای دارورسانی نوین، هم اکنون امکان مهندسی طیف گسترده ی از اندازه های مختلف، ترکیب فسفولیپیدی و ویژگیهای سطحی آنها توسعه پیدا کرده است .روشهای بسیار متنوعی برای تهیه لیپوزومها تکامل پیدا کرده است، که دو روش کلی تهیه لیپوزومها بر پایه بارگیری دارو در آنها عبارتند از:

۱- تکنیکهای بارگیری غیر فعال ۲- تکنیکهای بارگیری فعال. با توجه به اهداف مختلف کاربردی، میتوان سطح لیپوزومها را با مولکولها و پلیمرهای مختلف اصلاح کرد و یک ویژگی خاص ایجاد نمود. امروزه کاربردهای متنوعی برای لیپوزومها وجود دارد. زیست سازگاری و قابلیت حمل داروهای هم هیدروفیل و هم لیپوفیل، آنها را یکی از مطلوب ترین حاملها در سیستم دارورسانی نوین(Novel Drug Delivery System) تبدیل کرده است. امروزه داروهای ضدسرطان جدیدی مانند دااونوروبیسین (daunorubicin)و دوکسوروبیسین (doxorubicin) که از لیپوزومها بعنوان حامل دارویی استفاده میکنند کاربردهای بالینی یافته اند .امید است که در آینده نه چندان دور، این سیستمهای دارورسانی نوین بر پایه لیپوزومها، گره گشای درمان بسیاری از بیمارانی باشدکه بیماری آنها در حال حاضر امکان درمان ندارد. در این مقاله بعلت اهمیت ذکر شده لیپوزومها در طراحی داروهای جدید و سیستمهای دارورسانی نوین، به معرفی و تشریح ویژگیهای لیپوزومها و همچنین روشهای سنتز و بدام انداختن دارو در آنها میپردازیم .

* علیرضا ولی زاده خاکی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تبریز
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۱– نمایی شماتیک از ساختار فسفولیپیدها

۲- تاریخچه

لیپوزومها، ذرات کلوئیدی دارای غشای دو یا چند لایه فسفولیپیدی هستند که بیش از ٤٥ سال زمینه تحقیقات گسترده ای برای محققان علاقه مند به این حوزه بوده است . امکان حضور ساختارهای وزیکول مانند، در سیستمهای آبی حاوی مولکولهای آمفی پاتیک اولین بار بوسیله Bernard هنگام مطالعات میکروسکوپی اشکال میلین(myelin) تشکیل شده با آمونیوم اولئات (ammonium oleate) در آب در سال ۱۹٤۷ فرض گردید در سال ۱۹٦۲، A.D.Bangham و همکارش R.W.Home با استفاده از میکروسکوپ الکترونی در کمبریج، پراکندگی فسفولیپیدها را در آب به وسیله رنگ آمیزی منفی با استفاده از سدیم فسفوتنگستات و آمونیوم مولیبدات بررسی کردند و شواهد ازمایشات نهایی شان نشان میداد که فسفولیپید به طریق خود مونتاژی (self-assemble) تشکیل ساختار کیف مانندی میدهد که Gerald Weissman آنها را لیپوزوم نامید .

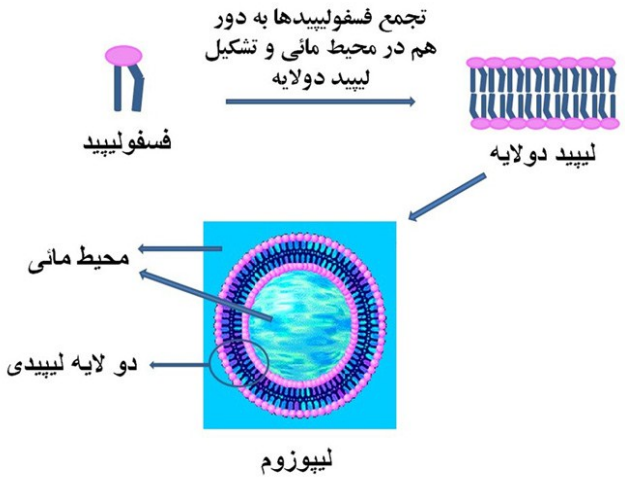
۳- ویژگی های ساختاری لیپوزوم ها

ساختار لیپوزومها، بازگو کننده بخشی از خواص منحصر به فرد آنها در دارورسانی میباشد. از اینرو شناخت ساختار لیپوزومها به درک بهتری از مکانیسم عمل لیپوزومها و همچنین نقاط ضعف وقدرت این سیستم دارورسانی نوین کمک میکند .لیپوزومها کیسه هایی متشکل از لیپید دولایه هستند که بصورت مصنوعی تولید میشوند. ساختار لیپوزومها از مولکولهای دوگانه دوست (آمفی پاتیک) تشکیل شده است که دارای یک سر آبدوست و یک سرآبگریز میباشند. از آنجایی که بیشتر لیپوزومهای سنتز شده از مولکولهای آمفی پاتیک لیپیدی بنام فسفولیپید تشکیل شده اند، به بررسی ساختار فسفولیپیدها می پردازیم. ساختار فسفولیپیدها متشکل از یک گروه الکلی به عنوان اسکلت فسفولیپیدی (که یا گلیسرول میباشد یا اسفنگوزین) دو مولکول اسید چرب، گروه فسفات، و گروهای متصل به فسفات میباشد. شکل ۱ نمایی شماتیک از فسفولیپید را نشان میدهد. فسفولیپید ها دارای خواصیت آمفی پاتیک میباشند. انتهای یک سر آنها گروه فسفات (آبدوست) و انتهای سر دیگرشان دارای اسید چرب است (بعلت وجود ساختار هیدروکربنی آبگریز میباشد).

وزیکولهای فسفولیپیدی یا لیپوزومها از اجتماع این فسفولیپید ها در محیط مائی به دور هم بوجود می آیند. البته دراکثر مواقع کلسترول نیز اضافه میکنند تا خواصیت سیالیت غشا را کنترل کنند و لیپوزومهای سنتزی پایدارتر شود . شکل ۲ نمایی شماتیکی از لیپوزوم نشان میدهد.

در شرایط شیمیایی و فیزیکی، لیپوزومها خیلی از مشخصات و ویژگیهای ذرات کلوئیدی را دار هستند. هم اکنون امکان مهندسی طیف گسترده ی مختلفی از اندازه، ترکیب فسفولیپیدی و ویژگیهای سطحی لیپوزومها وجود دارد. سطح لیپوزومها را میتوان با انتخاب لیپیدهای دو لایه و همچنین با تلفیق و پیوند کووالانسی با پروتئین ها (همچون آنتی بادی و پروتئین های متصل به قندها مانند لکتین) و گلیکوپروتئینها و پروتئینهای سنتزی اصلاح نمود. بخش عمده ای از انگیزه برای طراحی انواع لیپوزومها ناشی از ارزش بالقوه آنها بعنوان حاملهای دارو رسانی بوده است در این بخش با ساختار فسفولیپیدها بعنوان مولکول سازنده اغلب لیپوزومها آشنا شدید. در بخش بعدی نیز انواع روشهای تولید لیپوزومها با استفاده از این مولکولهای

http://edu.nano.ir



شکل۲- نمای شماتیک لیپوزوم ۷-۹

فسفولیپیدی بررسی خواهد شد.

٤- انواع روش های سنتز

در سیستمهای دارورسانی لیپوزومی، در سنتز محصولات دو هدف مهم مورد توجه است یکی سنتز لیپوزومهای مورد نظر و دومی بازده بدام انداختن دارو در درون آنها یا به اصطلاح بارگیری دارو در درون لیپوزومها. روشهای بسیار متنوعی برای تهیه لیپوزومها ابداع شده و تکامل پیدا کرده است، اما تعداد محدودی از آنها قادر به بدام انداختن(entrapping) مقادیر زیاد داروهای محلول در آب هستند در اینجا یک سوال پیش میاید که از بین انواع روشهای سنتز لیپوزوم، کدام روش مناسبتر میباشد؟ روشی مناسبتر است که از یک طرف لیپوزومهایی با اندازه مورد نظر تولید کند و از طرف دیگر راندمان بارگیری دارویی خوبی داشته باشد. از اینرو انتخاب روش سنتز از اهمیت بسزایی برخوردار است. انتخاب صحیح روش تهیه لیپوزوم بستگی به پارامترهای زیر دارد

۱- ویژگیهای فیزیکوشیمیایی موادی که در درون لیپوزوم به دام افتاده اند و آنهایی که از اجزاء لیپوزومی هستند.

۲- ماهیت محیطی که وزیکولهای لیپیدی در درون آن پراکنده شده اند.

۳- غلظت موثر مواد به دام افتاده و سمیت بالقوه آنها

٤- فرآیندهای اضافی دخیل در طی کاربرد وزیکولها یا رسانش وزیکولها

۵- اندازه، پلی دیسپرسیتی (polydispersity)و عمر قفسه ای (shelf-life)بهینه وزیکولها برای اهداف کاربردی

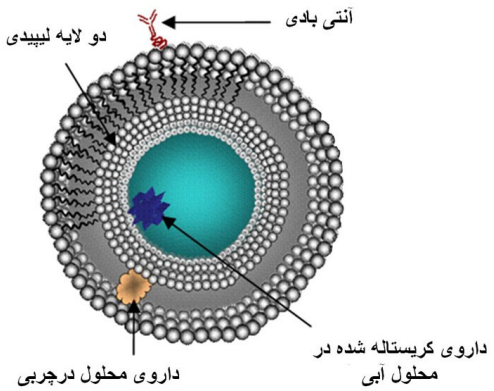
٦- تکرار پذیری دسته به دسته (batch-to-batch) و امکان تولید محصولات سالم و کارآمد لیپوزومی در مقیاس بزرگ

حال با توجه به اهداف و نوع تجویز و همچنین شرایط بافتها یا سلولهای هدف و نیز چگونگی رهایش مورد نظر دارو، نوبت به انتخاب روش سنتز لیپوزومها میرسد .روش کلی سنتز لیپوزومها را میتوان در ۳ یا ٤ مرحله طبق جدول ۱ خلاصه نمود.

اما دو روش کلی در تهیه لیپوزومها بر پایه بارگیری دارو وجود دارد:

۱- تکنیکهای بارگیری غیر فعال: در این شیوه بدام انداختن داروها، قبل از ساخت یا در طی ساخت لیپوزوم میباشد. این روش به سه دسته تقسیم میشود که هر کدام شامل تکنیکهای مختلفی هستند. جدول ۲ تقسیم بندی این روش را نشان میدهد. در این تکنیکها، داروهای آبدوست در محیط مائی درون لیپوزومها انکپسوله میشوند و داروهای آبگریز(چربی دوست) در بین دو لایه فسفولیپیدی محصور می گردند.

مواد (مثلاً داروهای) محلول در آب، به محلولمائی‌ای اضافه می‌شوند که بین توده وتجمع سرهای آب‌گریزبه دام افتاده است ومواد محلول در چربی در بین دولایه فسفولیپیدی جا داده می‌شوند. شکل ۳ انکپسولاسیون دارو را درون لیپوزومها نشان میدهد .



شکل ۳- نمایی از انکپسولاسیون داروهای چربی دوست و آبدوست

هنگامی که داروهای محلول درآب در لیپوزوم‌ها محصور

http://edu.nano.ir

جدول ۱ -خلاصه مراحل کلی سنتز لیپوزومها

مراحل سنتز	توضیح
۱- خشک کردن چربی از حلال آلی	• ابتدا باید مولکولهای چربی یا فسفولیپیدها را در یک محلول آلی حل کرد. در مرحله بعدی باید این محلول آلی را با یک محلول آبی جایگزین کرد. در نتیجه، حلال آلی که مولکولهای چربی یا فسفولیپید در آن حل شده را از محیط محلول، بوسیله تبخیر یا ... خارج میکنند.
۲- پراکندگی چربی در محیط آبی	• در این مرحله محلول آبی را جایگزین محلول آلی میکنند تا مولکولهای چربی در درون این محیط پراکنده شده و تشکلیل لیپوزومهای متنوعی با ابعاد و لایه های مختلف دهند.
۳- تخلیص لیپوزومهای حاصل	• حال باید لیپوزومهای با اندازه و نوع مورد نظر را از بین محصولات سنتزی مختلف تخلیص کرد.
۴- آنالیز محصولات نهایی	• در مرحله آخر باید خواص و ویژگیهای این لیپوزومهای خالص شده را با استفاده از ابزار و تکنیکهای مختلف (در بخش ۷ بطور مفصل توضیح داده خواهد شد) شناسایی شود.

می شوند، تغییری در خصوصیات فیزیکی لیپوزوم ایجاد می کنند و تأثیر متقابلی بین دارو ولیپوزوم وجودندارد؛ ولی هنگامی که دارو های چربی دوست(Lipophilic) درغشای لیپوزوم قرارمی گیرند، درخواص فیزیکی آن ها مانند، دمای تغییرفاز (TC) تغییرات قابل ملاحظه ای ایجاد می کنند. دمایی را که در آن زنجیره‌های لیپوزوم ازحالت منظم جامد به حالت نامنظم بلور مایع تبدیل می شود،دمای تغییرفاز (TC)میگویند.

۲- تکنیکهای بارگیری فعال: به نوع مشخصی از ترکیبات با گروه های یونیزه شونده و یا ترکیباتی که هم در آب و هم در چربی محلولند و میتوانند به داخل لیپوزوم ها بعد از مرحله تشکیلشان نفوذ کنند، مربوط میشود. بطور مثال داروهایی که دارای خصلت دوگانه دوست میباشند میتوانند به راحتی بعد از تشکیل شدن لیپوزومها بدرون آنها نفوذ کنند و در درون آنها بارگیری شوند .توجه باید داشت که در تکنیکهای بارگیری غیر فعال داروها قبل یا در طی تشکیل لیپوزومها در درون آنها بدام می افتند و بعد از تشکیل لیپوزومها نمیتوانند بدرون آنها نفوذ کنند. در نتیجه تکنیکهای بارگیری فعال منحصر به داروهای محدودی میشود.

۵- اصلاح سطحی لیپوزوم ها

برای کاربردهای مختلف به لیپوزومهایی با ویژگیهای مختلف نیاز است. برای بدست آوردن لیپوزومهایی با ویژگیهای متمایز و دلخواه میتوان با اصلاح سطحی آنها تا حدودی به این مقصود رسید. با اصلاح سطحی و بدست آوردن ویژگیهای جدید، طیف کاربردهای لیپوزومها بعنوان حامل در سیستمهای دارورسانی نوین بسیار گسترش یافته است. سطح لیپوزومها را میتوان با انواع مختلفی از مواد طبیعی مانند گلیکولیپیدها یا گلیکوپروتئینها، و یا با استفاده از اتصال شیمیایی با مولکولهای دیگر بویژه ماکرومولکولها مانند پروتئینهایی مثل آنتی بادیها یا لکتین و یا پلیمرهای سنتزی مانند پلی اتیلن گلیکول یا پلی لاکتیک اسید برای دست یابی به اهداف گوناگون اصلاح نمود. در جدول۳ خلاصه بعضی از اصلاحات سطحی آمده است. اتصال پلیمرها یا ماکرومولکولها به سطح لیپوزومها از نوع اتصالات شیمیایی (پیوند کوالانسی) و یا از نوع اتصالات فیزیکی (واندروالس یا هیدروفوب یا ...) می باشد که بستگی به جنس پلیمرها یا ماکرومولکولها و همچنین گروه‌های عاملی در سطح یا انتهای آنها دارد

٦- تقسیم بندی لیپوزوم ها بر اساس روش های مختلف

در قسمتهای گذشته با ساختار لیپوزومها و همچنین با نحوه

http://edu.nano.ir

جدول ۲- انواع روشهای بارگیری غیر فعال لیپوزومها

تکنیکهای بارگیری غیر فعال	۱- روش های انتشار مکانیکی	۱. هیدراتاسیون فیلم چربی بوسیله تکان دادن دستی،غیر دستی یا خشک کردن انجمادی (Freeze drying)	Lipid film hydration by hand shaking, non-hand shaking or freeze drying
		۲. میکروامولسیفیکاسیونی	Micro-emulsification
		۳. سونیکاسیون	Sonication
		۴. سلول فشار فرانسوی	French pressure cell
		۵. انفصال غشایی	Membrane extrusion
		۶. وزیکولهای اماده شده خشک	Dried reconstituted vesicles
		۷. لیپوزومهای گداخته شده منجمد	Freeze-thawed liposomes
	۲- روش های انتشار حلال	۱. تزریق اتانول	Ethanol injection
		۲. تزریق اتر	Ether injection
		۳. وزیکولهای امولسیون دوتایی	Double emulsion
		۴. وزیکولهای فاز بخار معکوس	Reverse phase evaporation vesicles
		۵. وزیکولهای چند لایه پایدار	Stable pluri lamellar vesicles
	۳- روش های حذفی دترجنت	حذف دترجنت (شلاته، آلکیل گلیکوزید، تریتون X 100) از مخلوط میسلها بوسیله دیالیز، ستون کروماتوگرافی، رقیق سازی	Detergent (cholate, alkylglycoside, triton x-100) removal from mixemicells by: Dialysis, Column chromatography, Dilution

سنتز آنها آشنا شدید .باید توجه داشت که بر اساس روش های مختلف سنتز و همچنین با اصلاحات سطحی لیپوزومها میتوان به لیپوزومهایی با ویژگیهای مختلفی دست پیدا کرد که هر کدام برای کاربرد خاصی مناسب میباشند. بر همین اساس قبل از انتخاب نوع لیپوزوم مورد نظر باید از انواع آنها و ویژگی هایشان شناخت کاملی داشت تا بهترین گزینه ممکن انتخاب شود. بطور مثال از لیپوزومهای GUL وزیکولهای تک لایه غول پیکر (GaintUnilamellar Vesicle) = که اندازه آنها (≤ ۱.۰ µm) میباشد نمیتوان برای دارورسانی درون رگی استفاده نمود. زیرا اندازه برزگ این لیپوزومها باعث انسداد مویرگها میشوند، طبیعتا در این موارد استفاده از لیپوزومهای SUL وزیکولهای تک لایه کوچک= (Small Unilamellar Vesicle) که اندازه ای در حدود (۲۰-۱۰۰ nm) دارند، گزینه مناسب تری میباشد. یا برای دارورسانی به تومورها از لیپوزومهای هوشمند حساس به pH میتوان استفاده نمود که داروهای بارگیری شده در درونشان را در نزدیکی تومورها که pH متفاوتی نسبت به سایر بافتها دارد، آزاد میکند. همچنین برای فرار از فاگوسیت شدن توسط سیستم اندوتلیال خون میتوان از لیپوزومهای اصلاح شده با پلیمرهای سنتزی مثل پلی اتیلن گلیکول (PEG) استفاده نمود. موارد ذکر شده نشان دهنده اهمیت بالای انتخاب مناسب نوع حامل لیپوزومی بکار گرفته شده است. از طرف دیگر، کارایی مناسب و بهینه بودن سیستمهای دارورسانی نیز از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. در نتیجه باید بهترین نوع حامل لیپوزومی را انتخاب کنیم. از این جهت به معرفی انواع لیپوزومها بر اساس فاکتورهای مختلف میپردازیم تا بتوان از بین آنها، بهترین گزینه را با توجه به هدفمان انتخاب نماییم . لیپوزومها بر اساس فاکتورهای گوناگون به گروهای مختلف تقسیم بندی میشوندکه این فاکتورها عبارتند از:

٦-١- تقسیم بندی بر اساس پارامترهای ساختاری

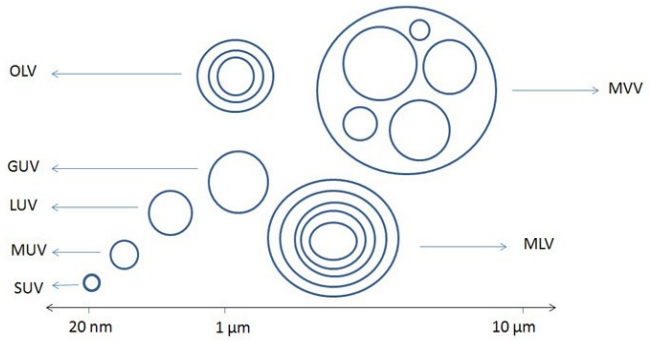
اساس این تقسیم بندی، اندازه لیپوزومها و همچنین تعداد لایه های تشکیل دهنده لیپوزومها میباشد. در جدول ٤ انواع تقسیم بندی آنها نشان داده شده است ٤٤اندازه لیپوزومها فاکتور بسیار مهمی در کاربردهای بالینی و نوع تجویز دارو (پوستی، درون رگی و ...) دارد.

لازم به توضیح میباشد که فرق لیپوزوم Multilamellarو Oligolamellarدر تعداد لایه ها میباشد. در لیپوزومهای Multilamellarتعداد لایه های بیشتری دیده میشود. لیپوزومهای تک دیواره نیز بر اساس اندازه شان به چهار

http://edu.nano.ir

جدول ۳– انواع اصلاحات سطحی لیپوزومها

اصلاح سطحی با	هدف از استفاده	مواد مورد استفاده	مراجع
گلیکولیپیدها	• برای اتصال به آنتی بادیها	۱. گانگلیوزیدهای GD_{1a} و GM_1	[۲۴]
		۲. گانگلیوزیدهای GM_3 ، GD_{1a}، GD_{1b}	[۲۵]
		۳. گانگلیوزیدهای GM_1 ، GD_{1a} و GT_1	[۲۶]
		۴. سربروزید سولفاتها	[۲۷]
گلیکوپروتئینها	• برای هدف یابی دقیق استفاده میشود. این گلیکوپروتئینهای سطحی برای اتصال با رسپتورهای سطحی سلول استفاده میشوند.	۱. گلیکوفورینها(Glycophorins)	[۲۸–۳۰]
		۲. گلیکوپروتئینهای میله ای ویروسی(ویروزوم (virosomes))	[۳۱, ۳۲]
آنتی بادیها (ایمونولیپوزوم)	• برای هدف یابی دقیق و فعال استفاده میشود	ایمونولیپوزومها (لیپوزوم به همراه آنتی بادی)	[۳۳–۳۶]
پلی ساکاریدها	• پایداری لیپوزوم از طریق کاهش اکسایش آنها، از طرف دیگر افزایش تحریک کردن سیستم دفاعی اندوتلیال خون(مناسب برای اضافه کردن به واکسنها برای تحریک بیشتر سیستم ایمنی)	مانوز	[۳۷–۴۱]
لکتینها	• برای اتصال به رسپتورهای سطح سلولی		[۲۰–۲۲]
پلیمرهای سنتزی	• برای افزایش نیمه عمرپلاسمایی وکاهش ایمونوژنیسیته	پلی اتیلن گلیکول (PEG)	[۴۲, ۴۳]



شکل٤– نمایی شماتیک از دسته بندی لیپوزومها بر اساس پارامترهای ساختاری

جدول ۵– تقسیم بندی بر اساس روش تهیه

گروه کوچک، متوسط، بزرگ و غول پیکر تقسیم بندی میشوند. اما لیپوزومهای MVV ، لیپوزومهای بزرگی هستند که در درون آنها چندین وزیکول قرار دارد. شکل ٤ نمایی شماتیک از انواع لیپوزومها بر اساس پارامترهای ساختاری را برای تفهیم بهتر موضوع نشان میدهد .

٦–۲– تقسیم بندی بر اساس روش های تهیه لیپوزومها

تقسیم بندی دیگری نیز میتوان برای لیپوزومها بر اساس روش تهیه در نظر گرفت که اهمیت آنها در قسمت انواع سنتز به تفضیل شرح داده شده است. در جدول ۵ نیز این تقسیم بندی همراه با توضیح نشان داده شده است.

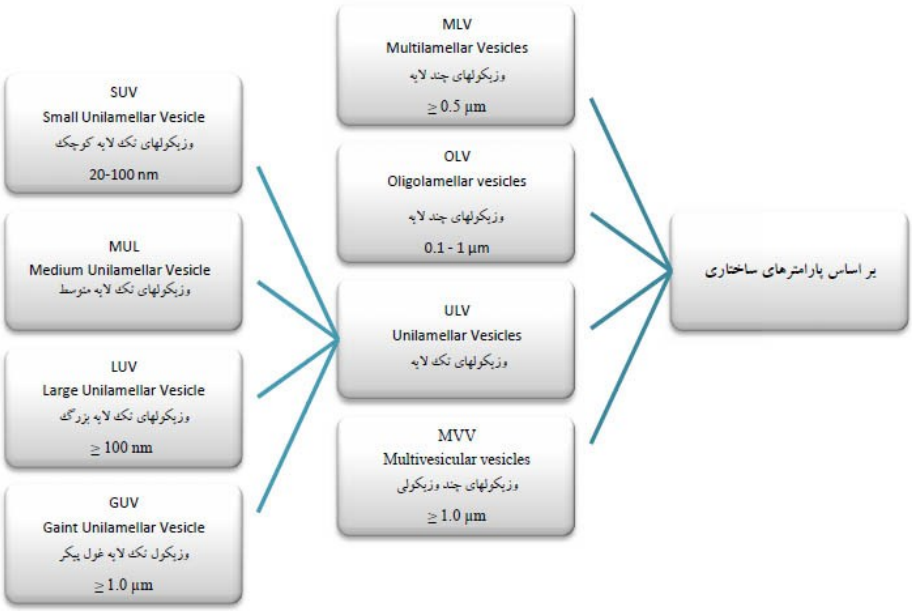
٦–۳– تقسیم بندی بر اساس ترکیبات و کاربردها

در این نوع تقسیم بندی که مهمترین نوع تقسیم بندی لیپوزومها از نظر کاربردی میباشد، به معرفی لیپوزومها از نظر کاربردی و همچنین موادسازنده شان میپردازیم. جدول ٦ انواع تقسیم بندیها را بر اساس ترکیب و کاربرد توضیح داده است.

فهرست

http://edu.nano.ir

جدول ٤- تقسیم بندی لیپوزومها بر اساس تعداد لایه ها و اندازه آنها



جدول ٥- تقسیم بندی بر اساس روش تهیه

روش های تهیه	توضیح نوع روش	عبارت به انگلیسی
DRV	روش آبگیری و آبدهی	Dehydration and Rehydration
REV	SUV و OLV های تهیه شده به روش فاز بخار معکوس	SUL s/OLVs made by reverse phase evaporation method
MLV – REV	MLV های تهیه شده به روش فاز بخار معکوس	MLV made by reverse phase evaporation method
VET	وزیکولهای تهیه شده به روش انقصال	Vesicles prepared by Extrusion Technique
FATMLV	انجماد وذوب MLV	Frozen and thawed MLV
SPLV	وزیکولهای چندلایه پایدار	Stable plurilamellar vesicles

منابع

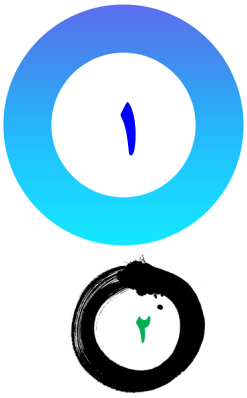
1. Zasadzinski, J.A., et al., Novel methods of enhanced retention in and rapid, targeted release from liposomes. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011. 16(3): p. 203-214.
2. Bernard, A.T., A. Roum, and D. Pathol, Exper. 14 (1947) 53.
3. Bangham, A.D., Liposomes: realizing their promise. Hosp Pract (Off Ed), 1992. 27(12): p. 51-6, 61-2.
4. Koolman, J. and K.H. Roehm, Color Atlas of Biochemistry, ed. n. edition. 2005, New York: Thieme.
5. http://dl.clackamas.cc.or.us/ch106-06/structur.htm. 2012/8/21.
6. Kirby, C., J. Clarke, and G. Gregoriadis, Effect of the cholesterol content of small unilamellar liposomes on their stability in vivo and in vitro. The Biochemical journal, 1980. 186(2): p. 591-598.
7. http://scienceinyoureyes.memphys.sdu.dk/billed_forklaring_en.php. 2012/08/20.
8. http://en.wikipedia.org/wiki/Liposome. 2012/8/20.
9.http://en.wikipedia.org/wiki/Phospholipid. 2012/8/20.
10. Jones, M.N., The surface properties of phospholipid liposome systems and their characterisation. Advances in Colloid and Interface Science, 1995. 54(0): p. 93-128.
11. Vemuri, S. and C.T. Rhodes, Preparation and characterization of liposomes as therapeutic delivery systems: a review. Pharmaceutica Acta Helvetiae, 1995. 70(2): p. 95-111.
12. Gómez-Hens, A. and J.M. Fernández-Romero, Analytical methods for the control of liposomal delivery systems. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2006. 25(2): p. 167-178.
13. Reza Mozafari, M., et al., Nanoliposomes and Their Applications in Food Nanotechnology. Journal of Liposome Research, 2008. 18(4): p. 309-327.
14. Drug Delivery Analysis of Liposomes and other Drug Delivery Systems by NTA Introduction.http://www.nanosight.com/applications/biological-nanoparticles/drug-delivery.
15. Dua, J.S., A.C. Rana, and A.K. Bhandari, LIPOSOME: METHODS OF PREPARATION AND APPLICATIONS. International Journal of Pharmaceutical Studies and Research, 2012(2229-4619).
16. Tao, Y., J. Han, and H. Dou, Brain-targeting gene delivery using a rabies virus glycoprotein peptide modulated hollow liposome: bio-behavioral study. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(23): p. 11808-11815.
17. Chen, T., et al., Modification of Liposomes with Proteins by Dansyl-labeled Heterobifunctional Crosslinker. Journal of Biomaterials Applications, 2011. 26(1): p. 117-125.
18. Hale, A.H., et al., Antigen-liposome modification of target cells as a method to alter their susceptibility to lysis by cytotoxic T lymphocytes. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1980. 77(10): p. 6105-6108.
19. ElBayoumi, T.A. and V.P. Torchilin, Tumor-Targeted Nanomedicines: Enhanced Antitumor Efficacy In vivo of Doxorubicin-Loaded, Long-Circulating Liposomes Modified with Cancer-Specific Monoclonal Antibody. Clinical Cancer Research, 2009. 15(6): p. 1973-1980.
20. Bogdanov Jr, A.A., et al., Lectin-bearing liposomes: Differential binding to normal and to transformed mouse fibroblasts. Experimental Cell Research, 1989. 181(2): p. 362-374.
21. Francis, S.E., et al., The control of protein surface concentration on proteoliposomes. Colloids and Surfaces, 1992. 62(1–2): p. 177-184.
22. Zhang, N., et al., Investigation of lectin-modified insulin liposomes as carriers for oral administration. International Journal of Pharmaceutics, 2005. 294 (1–2): p. 247-259.
23. Yoshino, K., et al., Novel analytical method to evaluate the surface condition of polyethylene glycol-modified liposomes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. 397(0): p. 73-79.
24. Haywood, A.M. and B.P. Boyer, Ficoll and dextran enhance adhesion of Sendai virus to liposomes containing receptor (ganglioside GD1a). Biochemistry, 1986. 25(13): p. 3925-3929.

http://edu.nano.ir

جدول ٦– تقسیم بندی انواع لیپوزومها بر اساس ترکیب و کاربردشان

25. Shichijo, S. and C.R. Alving, Inhibitory effects of gangliosides on immune reactions of antibodies to neutral glycolipids in liposomes. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1986. 858(1): p. 118-124.
26. R.V.McDaniel, et al., Electrokinetic and electrostatic properties of bilayers containing gangliosides GM1, GD1a, or GT1. Biophys, 1986 March. 49(3): p. 741–752.
27. Crook, S.J., et al., Factors affecting surface expression of glycolipids: influence of lipid environment and ceramide composition on antibody recognition of cerebroside sulfate in liposomes. Biochemistry, 1986. 25(23): p. 7488-7494.
28. Goodwin, G.C., et al., Lectin-mediated agglutination of liposomes containing glycophorin: Effects of acyl chain length. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1982. 689(1): p. 80-88.
29. Sarkar, D.P. and R. Blumenthal, The Role of the Target Membrane Structure in Fusion with Sendai Virus. Molecular Membrane Biology, 1987. 7(4): p. 231-247.
30. Pinnaduwage, P. and L. Huang, The role of protein-linked oligosaccharide in the bilayer stabilization activity of glycophorin A for dioleoylphosphatidylethanolamine liposomes. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1989. 986(1): p. 106-114.
31. Ho, R.J.Y., R.L. Burke, and T.C. Merigan, Liposome-formulated interleukin-2 as an adjuvant of recombinant HSV glycoprotein gD for the treatment of recurrent genital HSV-2 in guinea-pigs. Vaccine, 1992. 10(4): p. 209-213.
32. Wilschut, J., Influenza vaccines: The virosome concept. Immunology Letters, 2009. 122(2): p. 118-121.
33. Ho, R.J.Y., B.T. Rouse, and L. Huang, Target-sensitive immunoliposomes: preparation and characterization. Biochemistry, 1986. 25(19): p. 5500 -5506.
34. Feng, B., et al., Delivery of sodium borocaptate to glioma cells using immunoliposome conjugated with anti-EGFR antibodies by ZZ-His. Biomaterials, 2009. 30(9): p. 1746-1755.
35. Feng, B., et al., Development of a bifunctional immunoliposome system for combined drug delivery and imaging in vivo. Biomaterials, 2010. 31 (14): p. 4139-4145. (مراجع بیشتر در سایت)

http://edu.nano.ir



قسمت دوم: لیپوزوم و کاربرد آنها در دارورسانی (۲)

لیپوزومها – حبابهای فسفولیپیدی میکروسکوپی با ساختار غشاء دولایه ای- توجهات زیادی را در طی ۳۰ سال گذشته به عنوان حاملهای دارویی با پتانسیل بالا ، به خود معطوف کرده اند .اخیرا پیشرفتهای جدیدی در حوزه داروهای لیپوزومی به دست آمده است. این طیف از پیشرفتهای جدید، از محصولات ثابت شده کلینیکی گرفته تا کاربری های تجربی جدید با ژن رسانی و درمان سرطان را شامل می شود. زیست سازگاری و قابلیت حمل داروهای هیدروفیل و لیپوفیل، لیپوزومها را به یکی از مطلوب ترین حاملها در سیستم دارورسانی نوین (Novel Drug Delivery System) تبدیل کرده است. امروزه داروهای ضد سرطان جدیدی مانند داونوروبیسین (daunorubicin)و دوکسوروبیسین (doxorubicin)که از لیپوزومها بعنوان حامل دارویی استفاده میکنند کاربردهای بالینی یافته اند. امید است که در آینده ی نه چندان دور، این سیستمهای دارورسانی نوین بر پایه لیپوزوم، گره گشای درمان بسیاری از بیمارانی باشدکه بیماری آنها در حال حاضر امکان درمان ندارد. در این مقاله به کاربردهای متنوع لیپوزومها در پزشکی و بویژه دارورسانی پرداخته، و در انتها، مزایا و معایب این سیستمهای دارورسانی بر پایه لیپوزومها را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

مقدمه

همیشه قابل اجرا بودن دارو وجود سازش بین اثر درمانی و اثرات جانبی است .سیستمهای دارو رسان لیپوزومی نه تنها قادر به تحویل غلظتهای بالای دارو هستند بلکه قادر به اجرای هدفمند دارورسانی به سلول یا بافت خاص می باشند. اثرات جانبی مضر با به حداقل رسیدن توزیع دارو به بافتهای غیر هدف، کاهش می یابد .

نظیر همه سیستمهای حامل، استفاده از لیپوزومها در دارورسانی واجد منافع و مضراتی است. مشخصه آبدوستی لیپوزومها، با دولایه آبگریز و هسته داخلی آب دوست، می تواند داروهای آبگریز و آبدوست را حل و یا کپسوله کنند. در کنار قدرت انحلال خوب، سهولت تهیه و گزینش خواص فیزیکوشیمیایی، لیپوزومها را سیستمهای حامل دارویی جذاب کرده است. هرچند که اشباع کامل سیستم ایمنی و برهمکنش با لیپوپروتئینها، نمونه هایی از اثرات سمی و مضر آنها است . سیستمهای دارورسان موثر بر پایه لیپوزوم، نیازمند در برداشتن تعداد زیادی خاصیتهای ویژه اند. لیپوزومها نیازمند پایداری خوب کلوئیدی، شیمیایی و بیولوژیکی هستند. معمولا لیپوزومهای با پایداری کلوئیدی به خوبی در داروسازی کاربرد دارند.چنانچه دارو به طور موضعی اعمال شود، پایداری بیولوژیکی شامل کنترل بر سرعت پاکسازی لیپوزومها از سیستم توزیع خون یا اجزاء بدن می شود. سرعت پاکسازی وابسته به دوز بوده و بسته به اندازه و بار سطحی لیپوزومها متفاوت است .

۷- روشهای شناسایی ویژگیهای لیپوزوم های سنتز شده

بعد از سنتز و به دام انداختن دارو در درون لیپوزومها، باید ویژگیهای کلی محصولات بررسی شود تا مشخصات و ویژگیهای آنها بدست آید. بعلت حساس و خاص بودن محیط فیزیولوژیک بدن و همچنین نوع تجویز دارو، بدست آوردن ویژگیها و مشخصات داروهای لیپوزومی سنتزی، مانند بدست آوردن اندازه و توزیع اندازه ای، تعداد لایه ها، بار سطحی، بازده و راندمان بدام انداختن دارو (Entrapment efficiency)، حجم و گنجایش تسخیر دارو، و در نهایت میزان رهایش دارو توسط حاملهای لیپوزومی سنتزی، از اهمیت بسیاری برخوردار میباشد و باید بدقت اندازه گیری

* علیرضا ولی زاده خاکی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تبریز
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

شود. هر چقدر اندازه لیپوزومها کوچکتر باشد عبور از غشا راحت تر است ولی در مقابل، داروی کمتری در داخل لیپوزومها بدام می افتد و در نتیجه بازده بدام انداختن دارو کاهش میابد. از طرفی با کاهش سایز لیپوزومها، انرژی سطحی آنها افزایش و پایداری آنها کاهش یافته و در نهایت برای کاهش انرژی سطحی تجمع کرده و تشکیل توده میدهندکه کارایی آنها را بشدت کاهش می دهد. توزیع اندازه ذره ای کمتر، باعث یکدست شدن اندازه لیپوزومها و در کل شبیه تر شدن ویژگی های کلی محصولات می شود. میزان رهایش دارو نیز فاکتور مهم دیگری در طراحی لیپوزومها میباشد. میتوان با اصلاح سطحی آنها، میزان سرعت رهایش دارو را کنترل کرد. در نقاطی که میخواهیم دارو سریع آزاد شود میزان رهایش دارو را باید زیاد باشد و در جایی که میخواهیم دارو به آرامی آزاد شود رهایش دارو باید کم باشد.

باید در نظر داشت که در کاربردهای بالینی حتی کوچکترین تغییرات در مشخصات لیپوزومهای سنتزی، میتواند تفاوتهای بالینی متمایز و بارزی نشان دهد. برای مثال لیپوزومهایی با توزیع اندازه ای وسیع را نمیتوان بصورت درون رگی تزریق نمود زیرا اگر سایز لیپوزومها یکدست نباشد، لیپوزومهایی که از یک اندازه مشخصی بزرگتر باشند با انباشته شدن درون مویرگها باعث انسدادآنها میشوند .در جدول ۷ انواع روشها و دستگاه های شناسایی ویژگیهای لیپوزومها بیان شده است.

۸- کاربردهای لیپوزوم ها درپزشکی واهمیت آنها در دارورسانی:

لیپوزومها دارای کاربردهای وسیعی در پزشکی میباشند. اما مهمترین کاربردهای آنها بعنوان حاملهای دارویی در سیستمهای نوین دارورسانی میباشد.

برخی ازدلایل اصلی که اساس کاربرد های وسیع لیپوزوم هارادرپژوهش های درمانی وزیستی پی ریزی کرده است به‌شرح ذیل است

۱)تشابه ساختمان های دو لایه ی لیپوزوم باغشای سلول وتوانایی محدودسازی موادآب گریزوآب دوست به وسیله ی آن‌ها.

۲)لیپوزوم‌هامی‌توانندداروهارابه محل موردنظردربدن برسانند ونیزمانع از رسیدن آن هابه قسمت های حساسی ازبدن شوندکه آن دارو برای‌شان سمی است (مانند کبد وکلیه)

۳)لیپوزوم هامی توانندبه‌عنوان منبع ذخیره عمل کنندوماده‌ی به دام افتاده درون شان رابه آرامی وطی زمان مشخص آزاد نمایند؛ بدین طریق در بازه ی زمانی معین،میزان دوز دارو رادرجریان خون کنترل کنند.

٤)داروهایی که درون لیپوزوم‌ها جاسازی می‌شوند– به‌ویژه

جدول ۷- انواع روشهای و دستگاه های شناسایی کننده مشخصات لیپوزومها

نوع ویژگی لیپوزوم	دستگاه وروشهای شناسایی
اندازه و توزیع اندازه	• پراکندگی نوری دینامیک (Dynamic light scattering) • میکروسکوپ الکترونی • کولتر شمارنده
تعداد لایه ها	• اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته NMR • زاویه کوچک پراکنش اشعه X (small angle X ray scatter)
بار	• میکروالکتروفورز
بازده یا راندمان بدام انداختن دارو	• فیلتراسیون ژلی
حجم و گنجایش تسخیر دارو	• اولترافیلتراسیون • دیالیز • تجمع پروتامین (protamine aggregation) • اولتراسانتریفیوژ
رهایش دارو	۱. دیالیز

http://edu.nano.ir

آن هایی که درقسمت آبی درونی به دام می افتند – ازتأثیرفاکتور های مضری که در بدن میزبان وجوددارد در امان می مانند؛ اینامرموجب می شود بیمار ازتأثیرهای مضردارودرامان باشد.

۵)لیپوزوم هامی توانند با تأثیرهای متقابل یکه به شیوه های مختلف روی سلول های هدف دارندبه ورود داروهایی که درحالت آزاد قادرنیستندبه سلول داخل شوندکمک کنند.

٦)لیپوزوم‌هاباعث افزایش اثر دارو می‌شوند.

۷)قابلیت حمل داروهای هم هیدروفیل و هم هیدروفوب

۸)قابلیت زیست سازگاری و زیست فرسایشی خوب آنها

امروزه کاربردهای متنوعی برای لیپوزومها بعنوان حاملهای دارویی وجود دارد. بعلت موارد ذکر شده در بالا آنها تبدیل به یکی از مطلوب ترین حاملهای دارویی گشته اند. داروها و مواد هیدروفوبیک در بین دو لایه غشای لیپیدی لیپوزومها قرار میگیرند و داروها و مواد هیدروفیل در درون لیپوزومها انکپسوله میشوند .البته امکان جذب سطحی بر روی سطح لیپوزومها برای داروها و مواد هیدروفیل نیز وجود دارد. در سیستمهای دارورسانی، لیپوزوم ها برای رساندن واکسن ها،آنزیم ها یا دارو ها (مثلا نسولین ودارو های ضدسرطانی) به بدن استفاده می‌شوند. وقتی لیپوزوم‌ها برای رساندن دارو ها به کارمی روندازسلول های سالم در برابرسمیت دارو ها حفاظت می کنند وازتمرکزدارو ها دربافت های آسیب پذیر (مثل کبد وکلیه) جلوگیری می نمایند .استفاده ازاین روش، تأثیرهای جانبی منفی نظیرحالت تهوع، خستگی،کوفتگی وریزش مو را در دوره های شیمی درمانی برای از بین بردن سلولهای سرطانی کاهش می دهد یاحذف می‌کند. اما یکی از نقطه ضعفهای آن در مورد داروهای ضد سرطان، رهایش آهسته دارو میباشد. بعلت رهایش آهسته دارو انکپسوله شده درون لیپوزومها، ممکن است شیمی درمانی با شکست مواجه شود که آن هم بعلت رسیدن دوز پایینتر از دوز کشنده به سلولهای توموری است که این امر موجب پایداری دارویی سلولهای سرطانی میشود. پایداری دارویی مکانیسم پیچیده ای دارد و احتمالا افزایش بیان انتقال دهنده MDR که یک پروتئین غشایی سرتاسری میباشد) در آن نقش دارد. این انتقال دهنده های MDR بطور فعال داروهای شیمی درمانی را به بیرون سلول پمپ می کنند و غلظت این داروها را در درون سلولهای سرطانی به پایین تر از حد آستانه کشنده می رساند. در این هنگام اگر رهایش دارو بسیار آهسته باشد فقط سلولهای حساس به دارویی که MDR را بیان نمی کنند می میرند. درنتیجه سرعت رهایش داروهای ضد سرطان، تعیین کننده پایداری دارویی ایجادشده در جمعیت سلولهای سرطانی میباشد. هر چقدر رهایش دارو بیشتر باشد پایداری دارویی کمتری ایجاد میشود در نتیجه یکی از چالشهای دارورسانی توسط لیپوزومها وهمچنین نانوحاملهای دیگر بهینه کردن سرعت رهایش داروها انکپسوله شده با کنترل زمانی و مکانی میباشد

لیپوزوم‌ها به خصوص در درمان بیماری‌هایی مؤثرندکه روی فاگوسیت‌کننده‌های دستگاه ایمنی تأثیرمی‌گذارند. این امربه این علت است که لیپوزوم‌هاتمایل دارند در فاگوسیت‌هایی که آن‌ها رابه‌عنوان مهاجم خارجی تشخیص داده‌اندتجمع یابند .بطور مثال از لیپوزومهای متداول (این نوع از لیپوزومها در جدول ٦ توضیح داده شد) در دارو رسانی به افراد مبتلا به HIV استفاده میشود. این لیپوزومها داروهای ضد HIV مانند siRNA را به سلولهای T انسانی حمل میکنند این لیپوزوم های متداول به عنوان مهاجم خارجی توسط سیستم اندوتلیال خون تشخیص داده شده و توسط سلول های فاگوسیت کننده (مانند سلولهایT ،)فاگوسیته میشوند و داروهای انکپسوله شده در درون خود را در این سلولهای فاگوسیت کننده آزاد میکنند لیپوزوم‌هاهم‌چنین درژن‌درمانی اهمیت ویژه‌ای دارندو بطورآزمایشی برای حمل ژن های نرمال به داخل سلول‌ها به منظورجایگزینی ژن‌های ناقص، معیوب و بیماری‌زا به‌کاربرده شده‌اند؛ بدین‌صورت ازطریق لیپوزوم هامی توان (دی ان ای (DNA) راتقریباً به طور

http://edu.nano.ir

جدول ۸- لیست برخی از داروهای لیپوزومال مورد تایید

نام دارو	نام تجاری	کمپانی	موارد کاربرد
آمفوتریسین B لیپوزومی Liposomal Amphotericin B	Abelcet	Enzon	عفونتهای قارچی Fungal infections
آمفوتریسین B لیپوزومی Liposomal Amphotericin B	Ambisome	Gilead Sciences	عفونتهای قارچی و آغازیان تک سلولی Fungal and protozoal infections
سیتراین لیپوزومی Liposomal Cytarabine	Depocyt	Pacira (formerly SkyePharma)	منتژیت دارای بافت لنفی بدخیم Malignant lymphomatous meningitis
داونوروبیسین لیپوزومی Liposomal Daunorubicin	DaunoXome	Gilead Sciences	سارکومای کاپوسی مرتبط با HIV HIV-related Kaposi's sarcoma
دوکسوروبیسین لیپوزومی Liposomal Doxorubicin	Myocet	Zeneus	درمان ترکیبی با سیکلوفسفامید در سرطان سینه متاستاتیک Combination therapy with cyclophosphamide in metastatic breast cancer
واکسن IRIV لیپوزومی Liposomal IRIV vaccine	Epaxal	Berna Biotech	هپاتیت A Hepatitis A
واکسن IRIV لیپوزومی Liposomal IRIV vaccine	Inflexal V	Berna Biotech	آنفولانزا Influenza
مورفین لیپوزومی Liposomal morphine	DepoDur	SkyePharma, Endo	بی حسی بعد جراحی Postsurgical analgesia
ورتپ پورفین لیپوزومی Liposomal verteporfin	Visudyne	QLT, Novartis	تباهی لکه زرد چشم مرتبط با سن، بیماری میوپیای پاتولوژیک، و بیماری هیستوپلاسموز چشمی Age-related macular degeneration, pathologic myopia, ocular histoplasmosis
دوکسوروبیسین لیپوزوم PEG دار Liposome-PEG doxorubicin	Doxil/Caelyx	Ortho Biotech, Schering-Plough	سارکومای کاپوسی مرتبط با HIV، سرطان سینه متاستاتیک، سرطان تخمدان متاستاتیک HIV-related Kaposi's sarcoma, metastatic breast cancer, metastatic ovarian cancer
میسلار استرادیول Micellular estradiol	Estrasorb	Novavax	درمان یائسگی Menopausal therapy

اختصاصی به بافت ویژه ای ازبدن انتقال داد.

کاربردهای لیپوزومها به عنوان حاملهای دارویی، شامل رسانش: (۱- آنزیمها ۲- داروهای ضد سرطان ۳- قارچ کشها ٤- داروهای ضد انگلی ٥- داروهای ضد باکتریها ٦- داروهای ضد ویروسی ۷- انواع نوکلوئیک اسیدها در دستکاریهای ژنتیکی میباشد)

از دیگر کاربردهای لیپوزومها میتوان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱- در تصویر برداری تشخیصی تومورها ۲- افزودنیهای واکسنها ۳- عوامل آرایشی بهداشتی برای رسانش رطوبت و عوامل ضد التهابی به پوست ٤- حاملهای دارویی در چشم پزشکی)

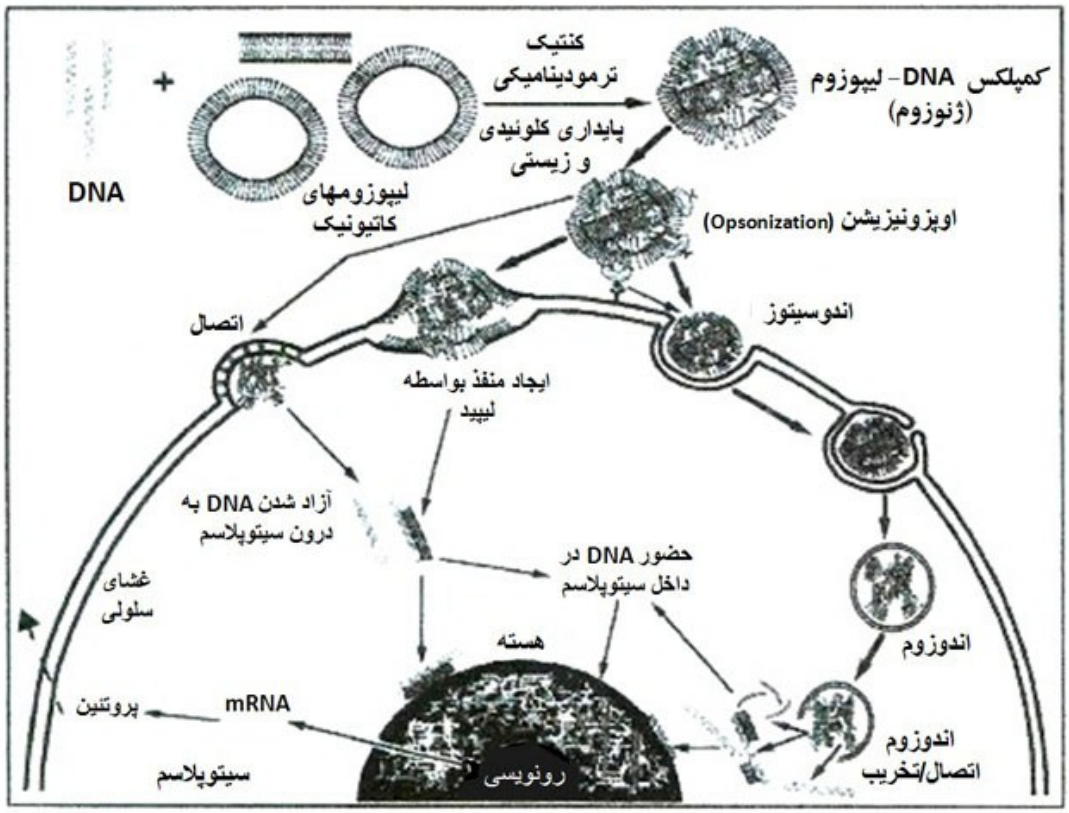
تاکنون ۱۱دارو با سیستم دارورسانی لیپوزومی تایید شده اند و ٦ دارو نیز در مراحل ازمایشات بالینی میباشداخیراً داروی ایرانی سینادوکسوزوم نیز بر پایه این روش دارورسانی طراحی شده است و در مراحل پایانی مطالعات بالینی میباشد. این دارو یک ترکیب ضدسرطان بوده که جهت درمان سرطان تخمدان، سینه، مولتیپل میلوما (سرطان خون) ،کاپوسی سارکومای (نوعی سرطان بافت نرم) برای نخستین باردرخاورمیانه دردانشگاه علوم پزشکی مشهد تولید وموردااستفاده قرارمی گیرد.

جدول ۸ برخی از داروهای ترکیبی با لیپوزومها را نشان میدهد. این داروها در درون لیپوزومها انکپسوله شده اند و با استفاده از این سیستم دارورسانی نوین لیپوزومی، راندمان اثر داروها افزایش پیدا کرده است.

۹- مکانیسم عمل لیپوزومها

تا این قسمت با انواع روشهای سنتز و بار گیری لیپوزومها و همچنین اصلاح سطحی آنها آشنا شدید.در این قسمت به مکانیسم انتقال لیپوزومها وهمچنین نحوه رهایش دارو پرداخته میشود.پسازقرار دادنموادمورد نظر مثلاًدارو

http://edu.nano.ir



شکل۵- نمایی شماتیک از انواع مکانیسمهای ژن رسانی داخل سلولی

درونلیپوزوم ها و تجویز آنها، این لیپوزومها به بافتیااندام مورد نظرمیرسندوبهآنملحقشدهوموادداروییرا بسته به نوع استراتژی درمانی،درمحیط خارج یا داخل سلولی آزاد میکند. در این قسمت با ذکر یک مثال مکانیسم دارورسانی لیپوزومی را شرح میدهیم. بطور مثال در ژن درمانی، به سلولهایی که یک ژن خاص در این سلولها یا بیان نمی شود یا بنا به دلایل مختلفی بیان خفیفی دارد، نسخه هایی از ژن مورد نظر را میتوان با استفاده از لیپوزومهای کاتیونیک به سلولهای هدف رساند. برای انتقال ژنهای انکپسوله شده درون لیپوزومها به داخل سلولهای هدف ۳ مکانیسم عمل وجود دارد۱-لیپوزومها با غشای سلولی فیوز شده و محتویاتشان را به سیتوپلاسم می ریزند ۲- لایه لیپیدی لیپوزوم با غشای سلولی بر همکنش داده و ایجاد منفذ در غشای سلولی میکند و از این منفذ محتویات لیپوزومها به درون سلول ازاد میشود ۳- لیپوزومها بوسیله اندوسیتوز جذب میشوند و به سمت اندوزوم رفته و مواد انکپسوله شده خود را در درون اندوزوم آزاد میکنند ویا غشای اندوزوم از بین رفته و محتویات لیپوزومها در خارج اندوزوم و در سیتوپلاسم آزاد میشود از اینرو راه های مختلفی برای آزاد سازی دارو وجود دارد. شکل ۵ مکانیسمهای ژن رسانی داخل سلولی را با استفاده از لیپوزومهای کاتیونیکی نشان میدهد.

۱۰- مزایا و معایب لیپوزومها

سیستم دارورسانی لیپوزومی نیز مانند هر سیستم دارورسانی دیگر، دارای معایب و مزایای هست که باید به آن توجه داشت. نقاط قوت و ضعف این حاملهای دارویی در زیر گرداوری شده است :

مزایا :

۱- گنجایش بارگیری بالای دارو و عدم تاثیر بر ویژگیهای کلی حامل دارو(لیپوزوم)،

۲- بدام انداخته شدن فیزیکی دارو که باعث میشود جایگاه اثر دارو تغییری پیدا نکند.

۳- دارو در درون این حاملهای لیپوزومی از گزند تجزیه آنزیمی درامان میماند

http://edu.nano.ir

٤- حاملهای لیپوزومی زیست فرسایشی و غیر سمی میباشند

٥- هم داروهای محلول در آب و هم داروهای محلول در چربی را میتواند حمل کند.

معایب:

۱- نمیتواند از سد اندوتلیال عبور کند، در نتیجه در به بافت رسیدن دارای مشکل میباشد.

۲- توسط سیستم رتیکول اندوتلیال بدن بعنوان ذره خارجی شناخته و فاگوسیته میشود.

۳- رهایش دارویی آهسته ای دارند که این امر در مورد داروهای ضد سرطان با چالش روبروست، زیرا باعث ایجاد مقاومت دارویی میشود.

بحث و نتیجه گیری:

خاصیت آمفی پاتیک فسفولیپیدها باعث بوجود آمدن ذرات کروی توخالی در محیط مائی میشود که به آنها لیپوزوم میگویند. سنتز این لیپوزومها دارای مکانیسم کلی ساده اما بسیار متنوع میباشد. در داخل، بین دو لایه فسفولیپیدی و همچنین بر روی سطح لیپوزومها فضایی برای بدام انداختن داروهای مختلف (هم آبدوست و هم آبگریز) وجود دارد. لیپوزومها بعنوان حاملهای دارویی، نقش موثری را در سیستم دارورسانی نوین بازی میکند. علی رغم مزایای منحصر به فرد لیپوزومها بعنوان حامل دارویی مانند: محافظت از دارو در مقابل آنزیمهای تجزیه کننده، واکنش فیزیکی با دارو و اثر نگذاشتن بر روی جایگاه حساس دارو، زیست فرسایش و غیر سمی بودن، با این وجود هنوز معایب و محدودیتهای نیز مشاهده میشود از قبیل: فاگوسیته شدن توسط سیستم اندوتلیال، ناتوانی در عبور از سد اندوتلیال، راندمان کم بدام انداختن دارو، و رهایش دارویی آهسته که این امر در مورد داروهای ضد سرطان با چالش روبروست (زیرا باعث ایجاد مقاومت دارویی میشود). از طرفی لیپوزومها، ناپایدار هستند و تمایل به تجمع شدن دارند و تشکیل توده میدهندکه این امر کارایی آنها را بشدت کاهش میدهد. از این جهت با توجه به اهداف کاربردی مختلف، از شیوه ها سنتزی گوناگون و لیپوزومهایی با ویژگیهای ساختاری و اصلاح شده متفاوتی استفاده میشود . در آخر باید در نظر داشت که در کاربردهای بالینی حتی کوچکترین تغییرات در مشخصات لیپوزومهای سنتزی میتواند تفاوتهای بالینی متمایز و بارزی نشان دهد در نتیجه در بکارگیری از آنها باید نهایت دقت را نمود.

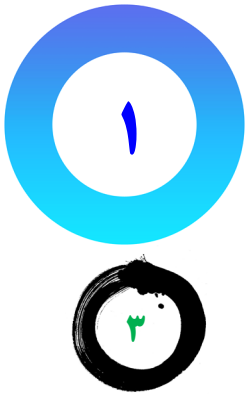
فهرست

منابع

1. http://www.roshd.ir/Default.aspx?tabid=442&EntryID=1681&SSOReturnPage=Check&Rand=0, 2012/7/4.
2. Peer, D., et al., Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy. Nat Nano, 2007. 2(12): p. 751-760.
3. Wu, G., et al., Chapter 14 Synthesis, Characterization, and Optical Response of Gold Nanoshells Used to Trigger Release from Liposomes, in Methods in Enzymology, D. Nejat, Editor. 2009, Academic Press. p. 279-307.
4. Anderson, L.J.E., et al., Optically guided controlled release from liposomes with tunable plasmonic nanobubbles. Journal of Controlled Release, 2010. 144(2): p. 151-158.
5. Liu, Z., et al., siRNA Delivery into Human T Cells and Primary Cells with Carbon-Nanotube Transporters. Angewandte Chemie International Edition, 2007. 46(12): p. 2023-2027.
6. Désormeaux, A. and M.G. Bergeron, Liposomes as Drug Delivery System: A Strategic Approach for the Treatment of HIV Infection. Journal of Drug Targeting, 1998. 6(1): p. 1-15.
7. Steger, L.D. and R.J. Desnick, Enzyme therapy VI: Comparative in vivo fates and effects on lysosomal integrity of enzyme entrapped in negatively and positively charged liposomes. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes, 1977. 464(3): p. 530-546.
8. Finkelstein, M. and G. Weissmann, The introduction of enzymes into cells by means of liposomes. J Lipid Res, 1978. 19(3): p. 289-303.
9. Kubo, T., et al., Targeted delivery of anticancer drugs with intravenously administered magnetic liposomes in osteosarcoma-bearing hamsters. International journal of oncology, 2000. 17(2): p. 309-315.
10. Minko, T., et al., New generation of liposomal drugs for cancer. Anticancer agents in medicinal chemistry, 2006. 6(6): p. 537-552.
11. Anaissie, E., et al., Comparison of the in vitro antifungal activity of free and liposome-encapsulated amphotericin B. European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases, 1991. 10(8): p. 665-668.
12. Date, A.A., M.D. Joshi, and V.B. Patravale, Parasitic diseases: Liposomes and polymeric nanoparticles versus lipid nanoparticles. Advanced Drug Delivery Reviews, 2007. 59(6): p. 505-521.
13. Alving, C.R., Liposomes as drug carriers in leishmaniasis and malaria. Parasitology Today, 1986. 2(4): p. 101-107.
14. Alving, C.R., et al., Therapy of leishmaniasis: Superior efficacies of liposome-encapsulated drugs. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1978. 75(6): p. 2959-2963.
15. Drulis-Kawa, Z. and A. Dorotkiewicz-Jach, Liposomes as delivery systems for antibiotics. International Journal of Pharmaceutics, 2010. 387(1–2): p. 187-198.
16. Kilian, G., et al., Antimicrobial activity of liposome encapsulated cyclo(L-tyrosyl-L-prolyl). Pharmazie, 2011. 66(6): p. 421-3.
17. Barani, H., et al., Synthesis of Ag-liposome nano composites. Journal of Liposome Research, 2010. 20(4): p. 323-329.
18. Malcher, M., et al., Embedded Silver Ions-Containing Liposomes in Polyelectrolyte Multilayers: Cargos Films for Antibacterial Agents. Langmuir, 2008. 24(18): p. 10209-10215.
19. Li, C.Q., et al., Anti-HBV effect of liposome-encapsulated matrine in vitro and in vivo. World J Gastroenterol, 2005. 11(3): p. 426-8.

(برای مراجع بیشتر به سایت مراجعه کنید)

http://edu.nano.ir



قسمت سوم: نورپویا درمانی و کاربردهای نانو در آن (۱)

نورپویادرمانی (Photodynamic therapy PDT)به عنوان یکی از روش‌های درمانی سرطان‌ها و سایر بیماری‌ها مطرح است.افزایش عملکرد سیستم های درمانی نانوساختار ها چندین سال است که در انواع روش‌های درمانی از جمله نورپویا درمانی مورد توجه قرار گرفته است .در این مقاله علاوه بر معرفی روش نورپویا درمانی به کاربرد نانومواد در توسعه و بهبود این روش می‌پردازیم. از نانوذرات بیشتر به عنوان حامل های فتوسینتایزر(Photosensitizer=Ps) استفاده می‌شود، اما از بعضی از آنها مانند نقاط کوانتومی به عنوان Ps نام برده می‌شود. ضمن اینکه نانوذرات خود تابش شونده و نانوذرات upconverting نیز مورد بحث قرار می‌گیرند.

۱- مقدمه

۱-۱- مقدمه ای بر فتوداینامیک تراپی

نورپویادرمانی به عنوان یک روش درمانی غیر تهاجمی، مؤثر و نوین حدود دو دهه ای است که در درمان برخی بیماریهای سرطانی و غیر سرطانی جایگاه خود را بازکرده استااین روش بر تأثیر متقابل دو فاکتور استوار است،فاکتور اول ماده حساسی به نور (Ps)که دارای دو ویژگی اساسی می باشد. ویژگی اول ـ توانایی جذب انتخابی در سلولهای آتیپیک سرطانی (بافت تومورال) است در حالیکه در سلولهای سالم مجاور، جذب تقریباً صورت نمی گیرد (و یا آنقدر کم است که به حساب نمی‌آید) و ویژگی دوم ایجاد تعاملات فتوبیوشیمیایی در اثر تابش طول موج معینی بسته به نوع ماده Ps از اشعه عمدتاً لیزر است که اساس کار درمانی را تشکیل می دهد. بدین شکل که با تابش نوربا طول موج مناسب (به عنوان فاکتور دوم) به Psمولکول نور را جذب کرده و برانگیخته شودو در ادامه با برگشت به حالت پایه یک تابش نشری داشته باشد ولی اکثر Ps هافلورسانس ضعیفی دارندبنابراین با یک تبدیل الکترون اسپین به حالت سه‌گانه (triple) می روند و این امر باعث انتقال انرژی به اکسیژن و یا مولکولهای اطراف که بعدا با اکسیژن واکنش می دهند می شود. این واکنش ها منجر به ایجاد رادیکال آزاد و یا یونهای رادیکالی می‌شوند این مواد در ادامه با اکسیژن مولکولی در حالت پایه واکنش داده و تولید رادیکال های آنیون سوپراکسید هیدروژن پراکسید و هیدروکسیل می کنند.بنابراین می‌توان از عنصر اکسیژن به عنوان فاکتور سوم و یا شرط انجام چنین تعاملاتی نام برد که این عنصر در شرایط بافتهای بدن بطور طبیعی وجود دارد(شکل ۱)

عدم سمیت، برداشت انتخابی و نگهداری توسط بافت تومور، تولیدکافی رادیکالهای آزاد اکسیژن با جذب طول موجهایی که به راحتی بتوانند از بافت عبورکنند، از مهمترین خواص فتوسنتیازر ایده آل می باشد

گونه های اکسیژن فعال (ROS)دارای نیمه عمر۳.۵ میکرو ثانیه هستند و تنها ۰.۰۱ تا ۰.۰۲ میکرومتر توان حرکتی دارند.

بنابراین ایجاد آسیب بسته به مکان تولید ROS دارداین مکان ها معمولا میتوکندری غشاء، لیزوزوم اندوزوم و اجسام گلژی است. .هسته معمولا سالم می‌ماند و آسیب های DNA نادر است.

انواع مختلفی از داروهای Ps وجود دارد که دارای کلاس ها

* سید محمد امینی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

و نسل های مختلفی هستند (جدول ۱).

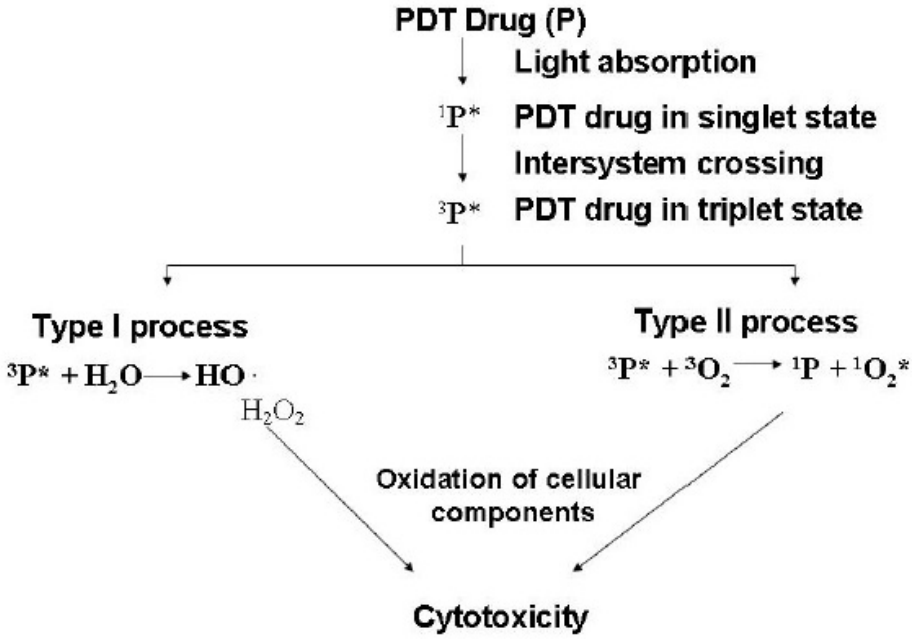
فتوسنتتایزرHPD – Hemotopophyrin derivative با نام داروی امریکایی کانادایی این ماده (PhotofrinPhotofrin) Pf در بدخیمی های مثانه، مری و ریه برای اولین بار استفاده شد.معادل این دارو امروزه توسط چند کشور جهان تولید می‌شود و ازجمله فتوسنتتایزرهایی که ازطرف سازمان غذا و دارو مجوز مصرف دارد.این Ps نسل اولی مخلوطی ازچندپورفیرین است که باتوجه به تجمع انتخابی محدود دربافت تومور،نسبت تجمع آن دربافت هدف به بافت سالم ناچیزاست اما مشکل و محدودیت اصلی داروهای نسل اول (مشتقات پورفیرین ها) اثر سمی آن در مقابل نورآفتاب در طول مدت نسبتاً طولانی (یک ماه) بعد از درمان است که بیمار رامجبور می کند رژیم نوری معینی را تحمل کند. چیزی که در داروهای نسل دوم (کلرینها) با دفع ادراری ۴۸ ساعته دارو، این معضل تا حد چشمگیری کاهش یافته است.

۱-۲- مکانیزم درمان

مکانیسم درمان اساسا یک اثر فتوبیوشیمایی است.پس از اینکه مادهPs به سلولهای بافت هدف (توموری) وارد شد، با تابش نور لیزری که دارای طول موج معینی می باشد، (برای خانواده داروهای پورفورین ها ۶۳۰-۶۲۸ نانومتر و برای خانواده داروهای کلرین ۶۶۲-۶۶۰ نانومتر) دو دسته تغییرات بوقوع می پیوندد.

۱-در اثر تابش نور، اکسیژن موجود در بافت به حالت برانگیخته ای بنام اکسیژن یگانه (singlet O_2) در می آیدکه همراه با ایجاد رادیکالهای آزاد بر روی بافت سرطانی اثر کرده و آنرا از بین می‌برد.درحال حاضرمحققین همگی براین موضوع اتفاق نظر دارند که اثردرمانی PDT نتیجه تولیداکسیژن یگانه تحت شرایط فعالسازی حساس کننده نوری به وسیله نور می باشد. اما بایستی مد نظر داشت که پروتکل های کلینیکی استاندارد برای PDTبه جای تکیه برمحاسبه یا اندازه گیری دوز اکسیژن یگانه،براساس مصرف مقدار ازپیش تعیین شده ای دارو و نور می باشندتحقیقات انجام شده برروی حیوانات نشان می دهدکه استفاده ازیک پروتکل کلینیکی معین که براساس دوز داروی مصرفی ودوز نورتابشی است، پاسخ درمانی بسیارگسترده میباشد؛ به طوری که هم شامل پاسخ درمانی کامل وهم "هیچ گونه پاسخ درمانی است

۲- مکانیسم دیگر یک اثر عروقی است، بطوریکه PDT باعث افزایش فاکتورهایی چون هیستامین و هیستامین و تومور نکروزیس فاکتور آلفا TNF(α) می شود. بصورت ماکروسکپی این پروسه با اریتم(قرمزی غیرطبیعی پوست) و



شکل ۱- فرآیند فتودینامیک

http://edu.nano.ir

جدول ۱- انواع داروهایفتوسینتتایزر

کلاس Ps	Ps تائید شده جهت PDT	قله‌ی جذبی معمول
Porphyrins	Porfimer sodium	۶۳۰ nm
	Protoporphyrin IX (eg. for methyl aminolevulinate and aminolevullinic acid)	۶۳۳ nm
Chlorins	Verteporfin (benzoporphyrin derivative)	۶۹۰ nm
	Temoporfin (meta-tetrahydroxyphenylchlorin)	۶۵۲ nm
Bacteriochlorins	تایید نشده است	۷۴۰ nm
Phthalocyanines	Sulphonatedaluminlum phthalocyaninemixture (approved in Russia)	۶۸۰ nm
Texafrins	تایید نشده است	۷۳۴ nm

ادم همراه است و از لحاظ میکروسکوپی تخریب سلولهای اندوتلیال، انعقاد پلاکتی، و خونریزی را شاهد هستیم. علاوه بر این ها تحقیقاتی در دست انجام است که بررسی ایمینونولوژیک PDT را مد نظر دارد

۱-۳- برتریهای روش PDT

۱-بدلیل انتخابی بودن جذب ماده Ps ، تخریب ضایعه بدخیم نیز بطور انتخابی صورت گرفته و بافت سالم مجاور تومور مورد تابش قرار گرفته آسیب نمی بیند، علاوه بر آن با سود جستن از روش الحاقی تشخیص PDD که بر اساس اسپکتروفتومتری (طیف سنجی) میزان جذب ماده ps در بافت مزبور انجام می پذیرد، می توان بطور عینی و دقیق مرز بافت سرطانی و سالم را بازشناسی کرد و تنها بر روی بخش سرطانی تابش داد (مشابه کاری که جراحان به هنگام توده برداریهای این چنینی، با برداشتن حاشیه ای از بافت سالم انجام می دهند و روشی نسبی و غیر دقیق است)

۲- انجام مراحل درمانی بسیار ساده بوده و تقریباً غیر تهاجمی است.

۳- در مقایسه با دیگر روشهای درمانی این دسته از بیماران یعنی جراحی، کموتراپی و رادیوتراپی از عوارض جانبی بسیار کمتری برخوردار می باشد.

٤- به لحاظ اقتصادی چه برای سیستم درمان عمومی و چه برای بیمار مقرون به صرفه تر است.

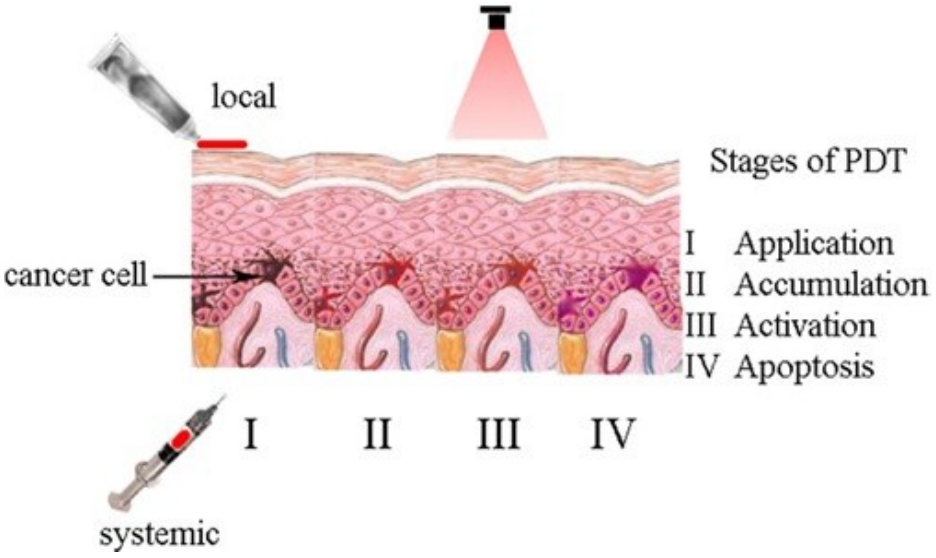
۲- نانوتکنولوژی و فتودینامیک تراپی

صرف نظر از جنبه های سخت افزاری کاربرد نانوتکنولوژی در ساخت دستگاههای لیزر و پروب های نوری در فتودینامیک تراپی، استفاده از نانوذرات به عنوان حامل Ps به عنوان یک استراتژی بسیار خوب مطرح است، زیرا نانو مواد پتانسیل برطرف کردن همه ی نیازهای مورد نیاز جهت PDTرا دارا هستند. از این لحاظ نانوذرات را بایستی از لحاظ کارایی در بارگذاری (loading) داروها(Ps)،زیست پراکندگی و کارایی درمانی، ویژه بودن برای بافتهای هدف و سایر جنبه ها بررسی کرد.

۲-۱- چالش‌های فتودینامیک تراپی

PDT در درجه اول برای تومورهای سطحی مد نظر قرار

http://edu.nano.ir



شکل ۲- اصول کلی و مراحل فتودینامیک تراپی

می‌گیرد (از جمله ملانوما، مثانه، مری ...) و معمولاً از نور غیرگرمایی (۸۰۰-۶۳۰ نانومتر) استفاده می گردد. بایستی توجه داشت که پروتئینهای و اجزای بافتهای بدن و از جمله خون جذب بالایی از نور مرئی را دارند به عنوان مثال هموگلوبین تا ۶۰۰ نانومتر را جذب می کند بنابراین نور مورد استفاده بایستی طول موج بالاتری داشته باشد تا بتواند نفوذ قابل توجهی در بافت داشته باشد. ولی در طول موجهای بالای ۸۰۰ نانومتر انرژی کافی برای تولید اکسیژن یگانه در حساس کننده های نوری معمول وجود ندارد بنابراین ظهور سیستمهای حساس به نوری که در طول موج های بالا توان تولید گونه های فعال اکسیژن را داشته باشند از جمله امیدهایی است که ظهور نانوتکنولوژی می تواند به آنها جامه عمل بپوشاند.

نکته قابل ذکر دیگر آبگریز بودن بودن اکثر فتوسنتتایزرهای نوری و تجمع آنها در محیط آبی است بنابراین سیستم‌های حامل نانوذره‌ای در این حیطه بسیار امیدوار کننده‌اند. ضمناً تجمع انتخابی Ps در بافتهای هدف و در نتیجه کاهش اثرات جانبی نیز نقش حامل های نانوذره ای را بسیار پررنگ تر می‌کند.

۲-۲- مشخصات یک فتوسینتتایزر (PS)ایده آل

یک Psایده ال باید براحتی سنتز شود و قابل دسترسی باشد، تمایل به خود تجمعی (Self aggregation)حداقل را داشته باشد، ترکیب پایداری باشد، به شدت هیدروفوب نباشد و به راحتی در داخل حامل گذاشته شود، در عدم حضور نور سمی نباشد، جذب نور IR با ضریب مولی خاموشی بالایی داشته باشد، برای بافتهای هدف اختصاصی باشد (target specific) و به سرعت از بدن پاک شود (کلیرانس بالایی داشته باشد

۲-۳- ویژگیهای نانوذرات برای رساندن(Delivery) حساس کننده نوری در درمان سرطان

نانوذرات مختلف از لحاظ نوع عملکرد هر کدام ویژگی‌های خاص خود را دارند ولی به طور کلی بایستی

۱- توانایی عامل دار کردن(Functionalization) سطحی برای گروههای مختلف شیمیایی و بیوشیمیایی را داشته باشند. مثلاً با پگیله شدن (به سطح نانوذره) PEG(poly lethylene glycol ضافه کردن بتوانند از تخریب آنزیمی و حملات میکروبی به حساس کننده جلوگیری کنند.

۲- سطح نانو ذرات بایستی تخلخل (Porosity) خوبی داشته باشد

۳- اندازه مناسبی داشته باشد تا بتواند از اثر تقویت شده عبور و نگهداری Enhanced permeability and retention effect =EPR بهره گیرد.

٤- غیر ایمنولوژیک باشد .

۵- از لحاظ نوری شفاف باشد.

http://edu.nano.ir

۶- از لحاظ نوری از حساس کننده (PS)در شرایط درون تن پایدارتر باشد .

۷- توانایی ایجاد یک سیستم چند عملکردی مثل درمانهای چندگانه و یا تشخیص را داشته باشد.

از آنجایی که کارایی فتودینامیک تراپی به مقدار اکسیژن یگانه ایجاد شده بستگی دارد بنابراین دو استراتژی برای نانوذرات در فتودینامیک تراپی بیان می شود. (الف) نانوذرات تخریب پذیری که در بافت‌های هدف Ps را آزاد می کنند و سپس Ps تولید اکسیژن یگانه می کند. ب) نانوذرات غیرتخریب پذیری که اکسیژن یگانه در داخل آنها تولید شده و سپس از داخل آنها انتشار می‌یابد

نانوذرات برای اولین بار توسط Birrenbach و Speiser به شکل نانوذرات و نانوکره هایی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف شدند علاقه به نانوذرات به عنوان حامل دارو در سالهای اخیر افزایش یافته زیرا می توانند داروهای آبگریز را براحتی در خون انتقال دهند و سطح موثر بالایشان برای افزودن عوامل شیمیایی می‌تواند بکار گرفته شود .این مواد حجم توزیع بالایی دارند و به طور موثری توسط سلول‌ها برداشت می شوند.بعلاوه آزاد سازی کنترل شده دارو را ممکن می‌سازند و استراتژی‌های سنتزی گوناگونی برای آنها وجود دارد

نقص اصلی نانوذرات تمایل زیاد آنها برای برداشته شدن توسط ماکروفاژها و تجمع در کبد و طحال است البته پگیله کردن آنها باعث افزایش زمان گردش خون و در نتیجه تجمع بیشتر در تومور می شود لوکالیزاسیون Localization خاص و مستقیم حساس کننده ها از طریق هدفمند کردن فعال نانوذرات (کانژوگه کردن رسپتور و سایر اجزا) حاوی Psنیز قابل دسترس است. بنابراین مجموع این عوامل موجب کمتر شدن دوز موثر حساس‌کننده های نوری برای درمان PDT می شود.

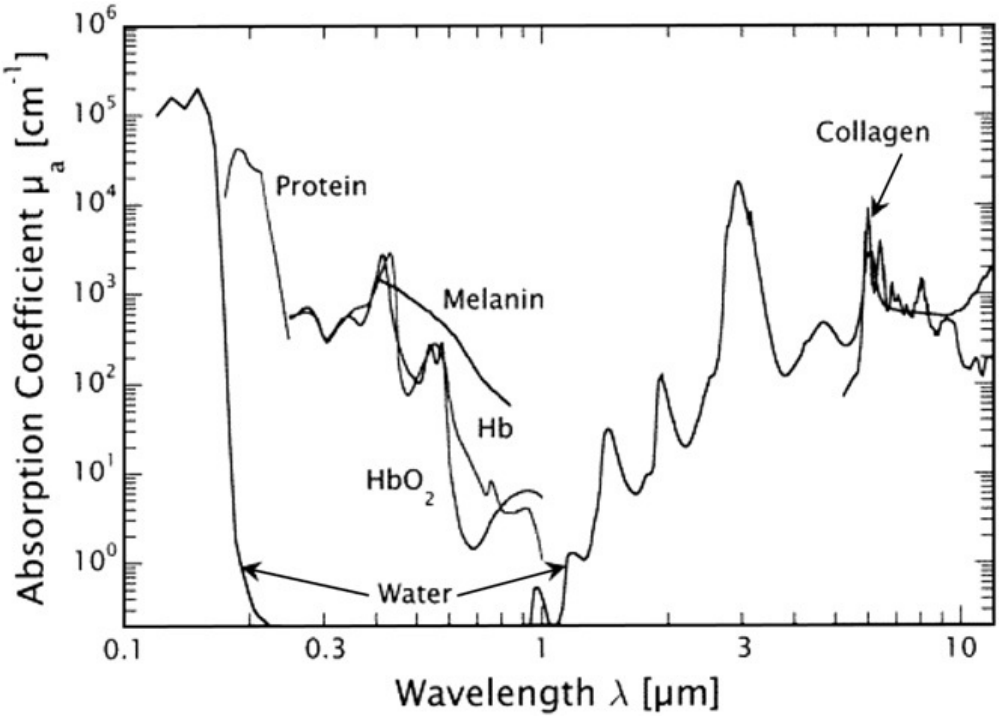
۳-نانوذرات مورد استفاده در PDT

ملاک های تقسیم بندی نانوذرات در PDT بسیار گوناگون است. در یک مقاله مروری که توسط Kumar نوشته شد.

نانوذرات بسته به درگیر شدن در فرآیند PDT به دو نوع فعال و غیر فعال تقسیم می‌شود. حاملهای غیر فعال بنا به اجزای تشکیل دهنده به دو گروه

الف) نانوذرات پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر

ب) نانوذرات غیرتخریب پذیر مثل نانوذرات سرامیکی و فلزی تقسیم می‌شوند.



شکل۳-ضریب های جذبی کروموفورهای معمول بدن

http://edu.nano.ir

نانوذرات فعال بنا به مکانیسم فعالسازی در پروسه فتودینامیک تراپی به ۳ گروه

الف) فتوسنتتایزرها: نانوذراتی که انرژی را از نور فرودی به اکسیژن محیطی انتقال می دهند مثل نانوذرات نیمه‌رسانای CdSe

ب) نانوذرات خود تابش شونده Self-illuminating nanoparticles این نانوذرات با تابش اشعه x فعال شده و با فلورسانس نور حساس کننده های نوری متصل شده به خود را فعال می کنند. مثل نانوذرات $^{+}BafBr:Er^{+}$, Mn

ج :Upconverting (این نانوذرات نور با انرژی کم را به نور با انرژی بالا برای تحریک حساس کنده ی نوری متصل به خود، تبدیل میکنند و از جمله این نانوذرات $NaYF_4$:Yb,Er/ Tm

بحث و نتیجه گیری

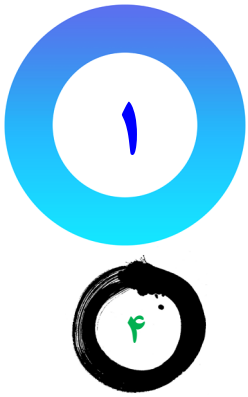
در حدود دو دهه است که نورپویادرمانی به عنوان روش درمانی جدید، غیر تهاجمی و مفید برای برخی بیماریهای سرطانی و غیر سرطانی مورد استفاده قرار گرفته است. دو فاکتور بر نور پویا درمانی موثراند، ماده حساس به نور (Ps) و تابش نوربا طول موج مناسب. البته می توان فاکتور موثر دیگری نیز به این مجموعه افزود که آن عنصر اکسیژن است که از آن به عنوان فاکتور سوم و یا شرط انجام چنین تعاملاتی نام برده می شود. موارد تکمیلی این بحث در قسمت مقدمه ای بر فتودینامیک درمانی آورده شده است. علاوه بر این مواردی چون مکانیسم درمان با PDT ، برتری های این روش و همچنین چگونگی ارتباط نانوتکنولوژی بامبحث فوتودینامیک درمانی مخصوصا نانوذرات مورد استفاده در PDT و ویژگیهای آنها در رساندن ماده حساس به نور در بیماری سرطان، در این مقاله عنوان شده اند .

فهرست

منابع

1. Chatterjee, D.K., L.S. Fong, and Y. Zhang, Nanoparticles in photodynamic therapy: an emerging paradigm. Advanced drug delivery reviews, 2008. 60(15): p. 1627-1637.
2. Rass, K. and W. Tilgen, Treatment of melanoma and nonmelanoma skin cancer. Sunlight, vitamin D and skin cancer, 2008: p. 296-318.
3. Lucroy, M.D., Photodynamic therapy for companion animals with cancer. The Veterinary clinics of North America. Small animal practice, 2002. 32(3): p. 693.
4. Hatz, S., J.D.C. Lambert, and P.R. Ogilby, Measuring the lifetime of singlet oxygen in a single cell: addressing the issue of cell viabiity. Photochem. Photobiol. Sci., 2007. 6(10): p. 1106-1116.
5. Buytaert, E., M. Dewaele, and P. Agostinis, Molecular effectors of multiple cell death pathways initiated by photodynamic therapy. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer, 2007. 1776(1): p. 86-107.
6. Brown, S.B., E.A. Brown, and I. Walker, The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment. The lancet oncology, 2004. 5(8) p. 497-508.
7. Schmidt, M.H., et al., Light-emitting diodes as a light source for intraoperative photodynamic therapy. Neurosurgery, 1996. 38(3): p. 552.
8. Wilson, B.C. and M.S. Patterson, The physics, biophysics and technology of photodynamic therapy.Physics in medicine and biology, 2008. 53: p. R61.
9. Peng, Q., et al., 5 Aminolevulinic acid based photodynamic therapy. Cancer, 1997. 79(12): p. 2282-2308.
10. Gollnick, S., et al., Role of cytokines in photodynamic therapy-induced local and systemic inflammation. British journal of cancer, 2003. 88(11): p. 1772-1779.
11. Bechet, D., et al., Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents. Trends in biotechnology, 2008. 26(11): p. 612-621.
12. Birrenbach, G. and P. Speiser, Polymerized micelles and their use as adjuvants in immunology. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1976. 65(12): p. 1763-1766.
13. Teicher, B.A., Molecular targets and cancer therapeutics: discovery, development and clinical validation. Drug Resistance Updates, 2000. 3(2): p. 67-73.

http://edu.nano.ir



قسمت چهارم: نور پویا درمانی و کاربردهای نانو در آن (۲)

فتودینامیک درمانی (PDT) در معالجات سرطان شامل فوتوسنتیسایزری است که پس از تابش نور، توسط بافت سرطانی جذب می شود. استفاده از نانوذرات به عنوان حامل دستاورد امیدوارکننده ای است چون این نانومواد می توانند همه ملزومات را برای یک عامل PDT ایده ال فراهم کنند. این مقاله انواع نانوذراتی که اخیرا در PDT کاربرد دارند، را شرح می دهد .پیشرفتهای اخیر در استفاده از نانوذرات معدنی و نانومواد بر پایه پلیمرهای زیست تخریب پذیر به عنوان حامل عاملهای فتوستسایزر، مطرح می شود. نانوذراتUpconversion، نانوذرات خودتابشی، نانوذرات فتوسینتسایزر از جمله نانوذرات فعال در فتوداینامیک تراپی هستند که در این مقاله بحث شده اند.

مقدمه

بیونانوتکنولوژی راه های نفوذ جدیدی را برای فتودینامیک درمانی، گشوده است. فتودینامیک درمانی استفاده از داروی حساس به نور (یک فتوسنتیسایزر)، به همراه نور با طول موج مرئی به منظور تخریب سلولهای هدف می باشد. اکنون فتودینامیک درمانی یا PDT به عنوان وجهه معالجه کلینکی برای بیماری های مختلفی مثل سرطان و مخصوصا برای معالجه تومورهای سطحی، شناخته می شود. به دلیل اینکه راندمان PDTبه میزان تولید اکسیژن یکتا، نسبت داده می شود، دو استراتژی مختلف استفاده از نانوذرات، می تواند دنبال شود. یکی از این دو استراتژی نانوذرات زیست تخریب پذیری هستند که از آنها فتوسنتیسایزر رها می شود، این دسته تحت تایش قرار می گیرند تا O_2[1]،تولید کنند و یا نانوذرات زیست تخریب ناپذیری هستند که الزامی به رهایش فتوسنتیسایزر ندارند ولی ملزم به ورود و خروج اکسیژن به طور آزادانه هستند .

ازدیگر محدودیت های باقی مانده PDT ، نفوذ محدود نور به بافتها می باشد. جذب دو فوتونی، امیدها را برای نفوذ نور افزایش می دهد چون این امر امکان استفاده از دو فوتون از انرژی لیزر را برای تولید برانگیختگی فراهم می کند .

٤- نانوذرات غیر فعال در نور پویا درمانی

٤-١- حامل های نانوذره ای زیست تخریب پذیر

مکانیسم تخریب نانوذرات پلیمری آلیفاتیک مثل PLGAاز طریق پروسه های هیدرولیتیک است. البته نتایج تخریب این نانوذرات در شرایط برون تن متفاوت از شرایط درون تن گزارش شده است مزیت های اصلی این نوع از نانوذرات بارگذاری (Loading)بالای دارو ، احتمال کنترل آزادسازی دارو و گوناگونی بالای ذرات و پروسه های سنتز آنها است همان طوری که انتظار می رود تغییر شکل دادن سطح این نانوذرات با PEG باعث افزایش زمان در گردش خونی (Circulation)آنها میشود

در یک مطالعه به منظور ایجاد یک سیستم دارورسانی قابل استریل برای وِرتوپورین Vertoporin که یک حساس‌کننده مناسب برای درمان چندین نوع سرطان از جمله پوست است از نانوذرات PLGA استفاده شد. به طور عمومی پذیرفته شده است که اندازه میانگین نانوذره می‌تواند نقش مهمی در فعالیت درمانی دارو داشته باشد (از طریق برداشت سلولی و بافتی که وابسته به سایز است) در این مطالعه از دو اندازه‌ی ذره‌ای حامل وِرتوپورین استفاده شد. (۳۷۰ و ۱٦۷ نانومتر) در این مطالعه مشخص شد که ذرات ریزتر اثر

* سید محمد امینی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

درمانی بیشتری دارند.

از جمله ترکیبات حساس به نور دیگر که برای نانوذرات PLGA بررسی شدند می توان به هایپرسین(Hypericin) و ایندوسیانین سبز (ICG= indomethacin green) اشاره کرد . ICG یک رنگ تصویب شده توسط FDA است که برای ایجاد کنتراست در روشهای تشخیصی سرطانهای سطحی از جمله پستان و پوست بکار گرفته می‌شود .البته این رنگ در محلول در طول موج nm800 جذب داشته و یک پیک نشری ۸۲۰ نانومتری نیز دارد بنابراین پتانسیل بالایی برای درمانهای فتودینامیک دارد. اخیراً زیست پراکنش ICG قرار داده شده در نانوذرات) PLGA با قطر ۳۰۰ نانومتر و لودینگ ۲۰ درصد) و ICG آزاد در موش C57BL/6 را بررسی کردند و نشان دادند که نانوذرات حاوی دارو رسوب دو الی هشت برابری نسبت به ICG آزاد را در یافت توموری داشته‌اند. بنابراین استفاده از نانوذرات باعث افزایش ماندگاری ترکیبات حساس به نور در بافت تومور شده است

نانوذراتPLA حاوی هایپرسین برای درمان فتودینامیکی سرطان تخمدان بکار گرفته شده‌اند و فعالیت نوری بیشتر هایپرسین بارگذاری شده در نانوذرات نسبت به هایپرسین آزاد نشان داده شد البته افزایش میزان بارگذاری دارو در این نانوذرات باعث کاهش سمیت نوری در غلظت‌های بالا می‌شود. بایستی توجه داشت که در نانوذرات پلیمری خود پلیمر می‌تواند به عنوان یک سد غیر قابل نفوذ برای اکسیژن مولکولی مطرح باشد و مانع از برهمکنش آن با ترکیب حساس به نور باشد.

٤-۲- نانوذرات غیرتخریب پذیر

عملکرد این نانوذرات در PDT متفاوت است و معمولاً برای رسانش دارو (drug delivery) استفاده نمی شوند زیرا تخریب نمی‌شوند در نتیجه نمی‌توانند آزادسازی دارو داشته باشند. بنابراین خود Ps حمل شده در ذارت نمی‌تواند سمی باشد بلکه باعث ایجاد محصولات سمی از اکسیژن مولکولی غیرسمی محیطی می شوند و مانند یک کاتالیست عمل می‌کنند و به طور پیوسته با نور تحریک کننده می‌توانند بکار گرفته شوند. یک حفره ی (Pore) ریز در یک ذره سرامیکی که قطر ۰.۱تا ۰.۵ نانومتری دارد برای خروج دارو بسیار کوچک است ولی برای ورود O_2 و خروج $^1O_2$بسیار مناسب است. به منظور موثر بودن، این نانوذرات بایستی کوچک باشند تا به توانند حجم توزیع موازی با دارو را داشته باشند و این نیازمند کنترل دقیق بر اندازه است به نحوی که اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر و ترجیحاً کمتر از ۵۰ نانومتر باشد

نانوذرات سرامیکی که به صورت غیرکووالانPs ها را نگه می دارند دارای چندین مزیت نسبت به ذرات پلیمری ارگانیک هستن از جمله، این ذرات در مقابل تغییرات PH ـ دما ـ حملات میکروبی و آنزیمی مقاوم اند سایز ذره ـ شکل ـ پروزیته و شاخص توزیع اندازه ذره‌ای (PDI= Poly dispersity index)آنها براحتی در حین ساخت قابل کنترل است در شرایط دمایی محیط تولید می شوند. سطح آنها برای هدفگیری انتخابی (Targeting) به سادگی قابل تغییراست ضمناً این ذرات Ps را از محیط اطراف به خوبی محافظت می‌کنند.

بایستی توجه داشت که اگرچه نانوذرات پلیمری زیست‌تخریب پذیر براحتی دارو را آزاد می‌کنند ولی کارایی PDTبه تولید$^1O_2$ بستگی دارد بنابراین آزادسازی دارو غیر ضروری است نیمه عمر$^1O_2$ در محیط آبی در حد میکروثانیه است زیرا $^1O_2$به سرعت واکنش می‌دهد

احتمالاً اولین مقاله ای که برای نانوذرات سرامیکی جهت کپسوله کردن Ps در PDT منتشر شد مربوط به استفاده نانوذرات سیلیکا حاوی داروی (HPPH) 2-devinyl-2-(1-hexyloxyethyl) pyropheophorbide است، این مطالعه بیان کننده پتانسیل بالای نانوذرات سرامیکی در PDT است. داروی HPPH هم اکنون در فاز یک و دو کلینیکی برای سرطان مری قرار دارد.

در سال ۲۰۰۲ گروهی نشان دادند که سیلیکا پگیله شده

http://edu.nano.ir

(اتصال پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG)به سطح نانوذرات) که باعث افزایش زیست سازگاری حامل می‌شود با اندازه های کوچک کاربردهای گسترده ای در بیولوژی دارد این تیم مقایسه خواص اسپکتروسکوپی بین سیلیکا حاوی (mTHPC)meta-tetrahydroxyphenylchlorin تهیه شده از طریق روش سل ـ ژل و mTHPC آزاد را بررسی کردند از جمله مباحث قابل توجه در حال حاضر ترکیب روش PDT با روشهای دیگر درمانی و تشخیصی است از جمله این مطالعات می توان به سیستم مایسلی پلیمری برای کپسوله کردن همزمان HPPH و نانوذرات Fe_3O_4 اشاره کرد.

در این مقاله از هسته ی مغناطیسی برای هدایت حامل به سمت سلولهای هدف استفاده شده است. Wieder اخیراً سیستمهای دارورسانی بر اساس نانوذرات طلا را گسترش داده است که Ps بر سطح نانوذرات طلا متصل شده است. مشتقات فتالوسیانین متصل شده به نانوذرات (نانوذرات فتالوسیانین) با قطر ۲ الی ٤ نانومتر ایجاد شدند .فتالوسیانین مونومری به صورت کووالان بر روی سطح نانوذرات طلا با جذب یک طول موج نوری ٦٨٥ نانومتری به صورت کاتالیکتیک تولید ROS با کارایی بالا می کند. انکوباسیون نانوذرات با سلولهای Hela برداشت سلولی خوبو مرگ سلولی ۰.٤۳ بیشتر نسبت به فتالوسیانین آزاد را نشان داده است (که احتمالاً به علت افزایش تولید ROS به میزان ۵۰ دصد در نانوذرات فتالوسیانین نسبت به فتالوسیانین آزاد باشد)

Wieder و همکارانش مقایسه ای بین نانوذرات طلا و سیلیکا را نیز انجام دادند او انتظار داشت که فتوسنتایزر بر روی سطح نانوذرات طلا نسبت به فتوسنتایزر داخل ذرات سیلیکا کاراتر باشد (صرف نظر از انتشار O21 از داخل ذرات نانوذرات فلزی با اندازه های کوچکتری نسبت به ذرات سیلیکا می توان تولید کرد در نتیجه به علت سطح فعال بالا فتوسنتایزر بالایی می تواند به آنها متصل شود و سمیت سلولی بالاتری را ایجاد می‌کنند.

در مطالعه ای که توسط آقای Oo صورت گرفت از اتصال الکترواستاتیک ALA۵- بر روی سطح نانوذرات طلا (با قطر ۳۰ نانومتر) استفاده شد و افزایش مرگ سلولی ۵۰ درصد نسبت به ۵ ALA- آزاد را مشاهده کرد افزایش تولید ROS به وسیله این محقق نیز دیده شد و بیان گردید که این امر به علت انتقال انرژی میدان نزدیک از نانوذرات طلا به پروتوپورفیرین سطح نانوذرات به علت اثر SPR است. همچنین در مطالعه ای که توسط گروه ما انجام شد علاوه بر مشاهده نقش کاتالیزوری نانوذرات طلا در تولید ROS شرایط بهینه استفاده از نانوذرات طلا در فرایند ALA-PDT تعیین و مشخصه‌یابی شد.

۵– جذب دو فوتونی Two Photon Absorbtion (TPA)

در این روش (TPA) دو فوتون کم انرژی با همدیگر نقش یک فوتون پرانرژی را ایفا می کنند (شکل۳). جا دادن فتوسنتایزرهای دو فوتونی در نانوذرات ممکن است باعث کاهش سمیت آنها شود که عامل نویدبخشی برای این رنگ ها می باشد .رنگ های دو فوتونی اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا با جذب انرژی‌های پایین و تبدیل به تابش‌های پرانرژی امکان استفاده از طول موج‌های بالاتر در نتیجه افزایش میزان نفوذ نور و دسترسی به تومورهای عمقی را فراهم آورده‌اند ولی مشکل اصلی این مواد سمیت تاریکی آنها می باشد.

در یک مکانیسم دیگر از رنگ دوفوتونی به عنوان یک حد واسط برای فعال کردن فتوسنتایزر دیگری که همراه با رنگ دوفوتونیدر داخل نانو ذره بارگذاری شده استفاده شده است

٦–نانوذرات فعال در فتوداینامیک تراپی

همان طوری که در مقدمه ی بحث بیان شد منظور از نانوذرات فعال بنابه مکانیسم فعال سازی از نانوذرات غیرفعال جدا می‌شوند.

٦–۱– نانوذرات فتوسینتسایزر

نقاط کوانتومی به عنوان یک پروب نوری نانوذره ای با بازده کوانتومی بالا ـ پایداری نوری بالا و خواص

http://edu.nano.ir

فلورسانس وابسته به اندازه، مدتها است که مورد توجه قرار گرفته‌اند این نانوذرات را می توان در آب قابل حل کرد و یا برای نواحی و بدخیمی های خاص اختصاصی کرد. نقاط کوانتومی نیز می‌توانند انرژی را به اکسیژن مولکولی محیطی منتقل کنند و منجر به مرگ سلولی شوند و اخیراً هم مقالاتی در مورد پتانسیل Ps بودن آنها چاپ شده است در یک بررسی انتقال انرژی دو مرحله ای نقاط کوانتومی از جنس CdSe به Ps متصل شده بر این ذرات بیان شده استاین گروه بر همکنش نقاط کوانتومی (محلول در آب) پوشیده شده با فسفولیپید را نیز پیش بینی کرده اند(شکل۱). آنها فرض کرده‌اند که حالت سه‌گانه (triplet)پایین ترین سطح انرژی نقاط کوانتومی CdSeاست و انتقال انرژیبه تریپلت Triplet Energey Transfer [TET]مسئول تولید O_2^1از O_2^3 است ولی به هر صورت کارایی تولید O_2^1در حدود ۵٪ (با ٦۵٪ بازده کوانتومی نشر فلورسانس) باعث محدود کردن استفاده آنها شده استتلاشهای بسیاری جهت بهبود کارایی تولید O_2^1 توسط نقاط کوانتومی صورت گرفته است. از آن جمله می توان به اتصال کووالان Psها به نقاط کوانتومی CdSeو ZnS از طریق یک پل ارگانیک اشاره کرد. این تلاشها مشکلات معمول را داشتند از جمله حلالیت کم سیستم طراحی شده در آب، ضمناً توانایی نقاط کوانتومی برای تولید اکسیژن سمی در این موارد بکار گرفته نشده است

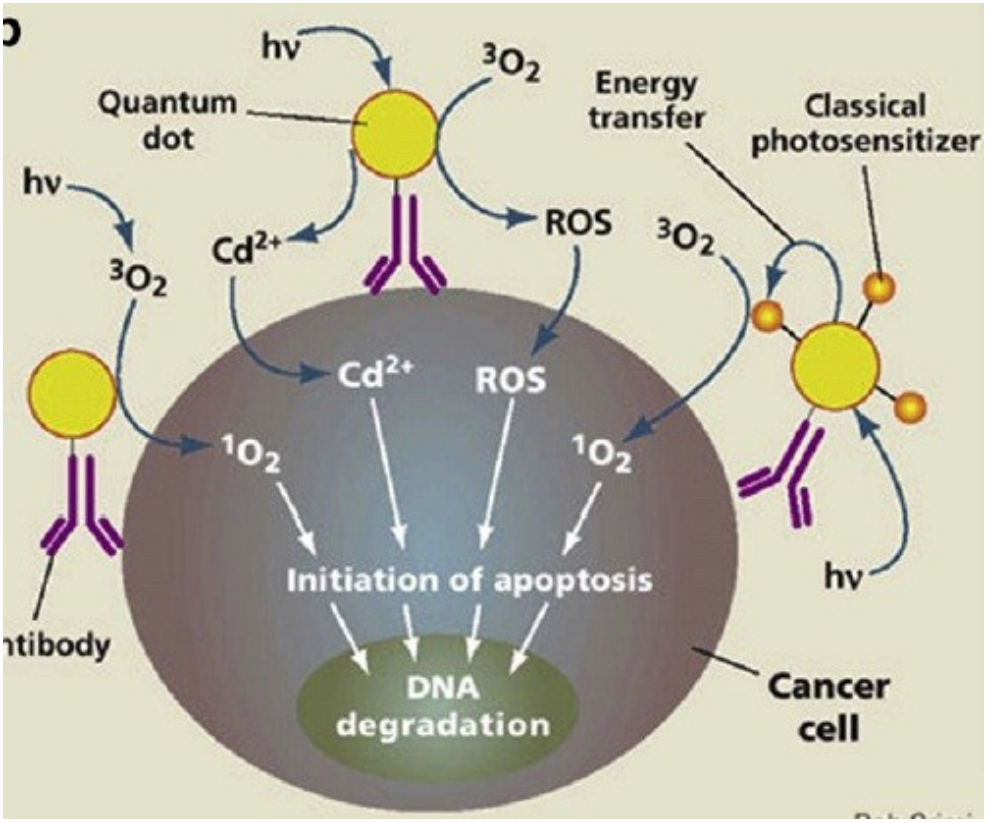
٦-۲- نانوذرات خودتابشی(Self lighting nanoparticle)

روش جدیدی برای درمان سرطان با ادغام رادیوتراپی و فتودینامیک تراپی را مطرح شده است که تحت عنوان SLPDT= Self lighting photodinamic therapyنام‌گذاری شده است. در این روش از نانوذرات سنتیلاتور(Seintilation luminescent nanoparticle)باPsهایی که به صورت کووالان بر روی سطح آنها متصل شده است (از قبیل پورفیرینها) جهت درمان فتودینامیک در شرایط درون تن بکار گرفته شده است با تابش پرتو یونیزان (از قبیل اشعهx)تابش لومینسانس از نانوذره ساطع می شود و Ps متصل شده به سطح ذره را فعال می کند در نتیجه تولید اکسیژن سمی تشدید می‌شود (به علت ترکیب فتودینامیک تراپی با رادیوتراپی). باید توجه داشت که این سیستم با کاهش دوز اشعه یونیزان باعث کاهش آسیب این پرتو به بافتهای سالم اطراف بافت هدف می گردد .کاربردهای بیولوژیکی مستقیم از این روش هنوز بکار گرفته نشده است. از جمله‌ی این نانوذرات می توان به نانوذره با ترکیب ($^+BaFBr: Eu^+, Mn$) اشاره کرد

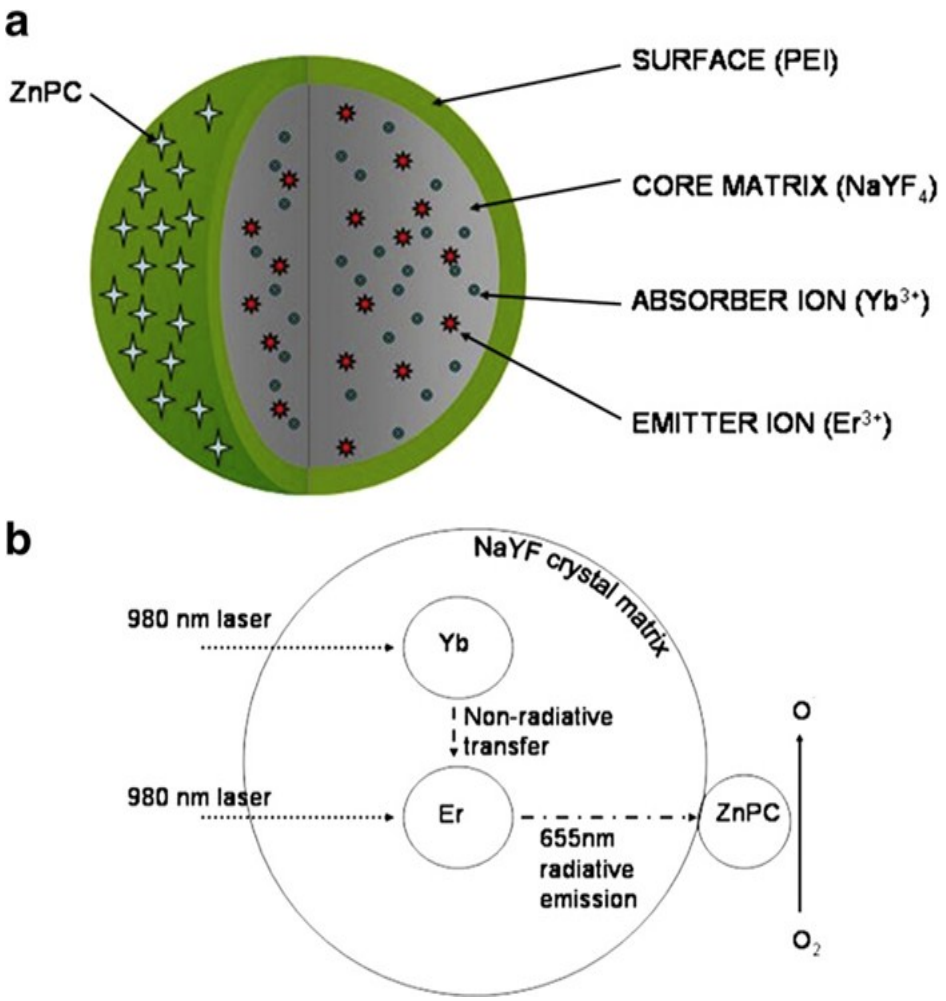
٦-۳- نانوذرات Upconversion

به طور کلی مواد لومینسانس با حالت تحریکی سه‌گانه (که تحت عنوان فسفر نامیده می شوند) نور با انرژی بیشتر نسبت به نور تحریکی را با مکانیسم‌های متفاوت از جمله Upconversionو جذب دوفوتونی خودبه خودی (Spontanous two) photonabsorbionاز خود نشر می کنند. درجذب دوفوتونی انتقال از حالت پایه به حالت تحریک شده با جذب خود به خود دو فوتون صورت می گیرد از لحاظ مکانیک کوانتوم این امر نیازمند ایجاد یک تراز میانی فرضی (Virtiual) intermadaltestate)برای جذب فوتون اول است Upconversion .متکی بر جذب گسسته پی‌درپی و لومینسانس پله‌ای است در حالی که حداقل دو جزء ناپایدار (معمولاً یون درگیر در فرآیند باشند اولین جزء به عنوان ذخیره تحریک و جزء دوم به عنوان حالت تابش بکار می‌رود(شکل ۳). این پروسه کارایی بیشتری نسبت به جذب دو فوتونی دارد و نیازمند تابش همدوس نیست و حالت‌های میانی واقعی را درگیر می کند Real Intermediate state شکل۳ تابشهای آنتی استوکس برای پروسه upconversion ده الی صد مرتبه kTدما (T) ضرب در ثابت بولتزمان (k) معیاری از انژی در مقیاس مولکولی است) بیشتر از انرژی‌های تحریکی است، هر دو مکانیسم upconversionو TPA از آنجایی که با طول موجهای تابشی بالا ایجاد می‌شوند در نتیجه پتانسیل

http://edu.nano.ir



شکل ۱– مکانیسم‌های احتمالی ایجادسمیت نوری درپروسه فتوداینامیک به وسیله نقاط کوانتومی



شکل ۲-طرح ساختارومکانیسم نانوذرات Upconverting . این نانوذرات، نور باطول موج بالاراجذب کرده وباتبدیل به نور باطول موج کوتاه ومناسب بهPs موجود درسطح نانوذره انتقال می‌دهند

http://edu.nano.ir

دسترسی به تومورها و بافتهای عمقی تر را فراهم می‌آورند . نقش نانوذرات در این موارد تبدیل به نانومبدل می‌شود. این نوع از نانوذرات نمی توانند موجب ایجاد اثر ROS شوند بنابراین نیاز به اتصال یک Ps مناسب دارند

Up converting Nanoparticle(UCN) ترکیبی در اندازه های نانو است که با استفاده از جذب تابش NIR یا IR به وسیله یون فلزات واسطه لانتانیدها (Lanthanides) و اکتینیدها (actinides) که در داخل یک میزبان مناسب آلاییده (dope) شده‌اند تولید فوتون‌هایی با انرژی‌های بالاتر می کندبعضی اوقات تحت عنوان Up converting (UCP) phosphor نامیده می‌شوند و به عنوان ذرات سرامیکی زیر میکرون حاوی لانتانیدها که با جذب IR تابش مرئی دارند شناخته می شوند برای کاربردهای بیولوژیکی، هستهی نانوکریستال بایستی خصوصیات مناسبی علاوه بر شکل و خصوصیات اپتیکی را برای اتصال مولکول های زیستی و مهندسی سطح را داشته باشد

مواد مختلفی به عنوان پوشاننده و یا دوپانت(dopant)در UCNها شناخته شده‌اند که بعضی از آنها دارای کاربردهای واقعی یا بالقوه در بیولوژی اند. مواد یونی معمولاً از کریستال‌های نادر خاکی مثل لانتانیدها و اکتینیدها هستند که در یک ماتریکس کریستالی مناسب دوپ شده اندیکی از هسته‌های معمول برای کاربردهای بیولوژیکی NaFY4 است که اخیراً با Er^{3+}/Yb^{+3} و یا TM^{3+}/Yb^{+3} دوپ شده است و ذراتی با سایز میکرومتر را تشکیل داده است

اولین گزارش از استفاده PDT باUCN ها مربوط به استفاده از $NaYF4:Yb^{3+}.Er^{3+}$ پوشش داده شده با یک لایه نازک متخلخل سیلیکا حاوی PsMerocyanine-370 و عوامل اختصاصی تومور متصل شده به سطح آن است[۲۸]. در مطالعات بعدی از نانوکرسیتالNaYF4 آلاییده شده با عناصر Erو Yb که آن را با پلیمرهای پلی وینیل پرولیدن (PVP= Poly) vinylpyrrolidoneو پلی اتیلن ایمن =PEI) Poly ethyleneimine) پوشانده شدند، استفاده شد. ذرات حاصله اندازه‌ی ۵۰ نانومتر و بار مثبت سطحی داشتند برای استفاده در فتودینامیک تراپی ترکیب حساس به نور(ZnPc قلع فتالوسیانین) بر روی سطح این نانوذرات قرار داده شد (شکل۲) این سیستم نانوذره ای دارای سه عملکرد بسیار جالب توجه بود؛ حل کردن ZnPc غیر قطبیی ، کمک به تابشهای کم انرژی به سنتز پرانرژی مورد نیاز برای تحریک ZnPcو کمک به هدفمند کردن ZnPc به سلولهای توموری هدف

به طور کلی استفاده از UCN ها چندین مزیت دارد:

۱- امکان بررسی بافتهای عمقی تر با نور NIR

۲- نور NIR نمی تواند موجب تخریب بافتی شود.

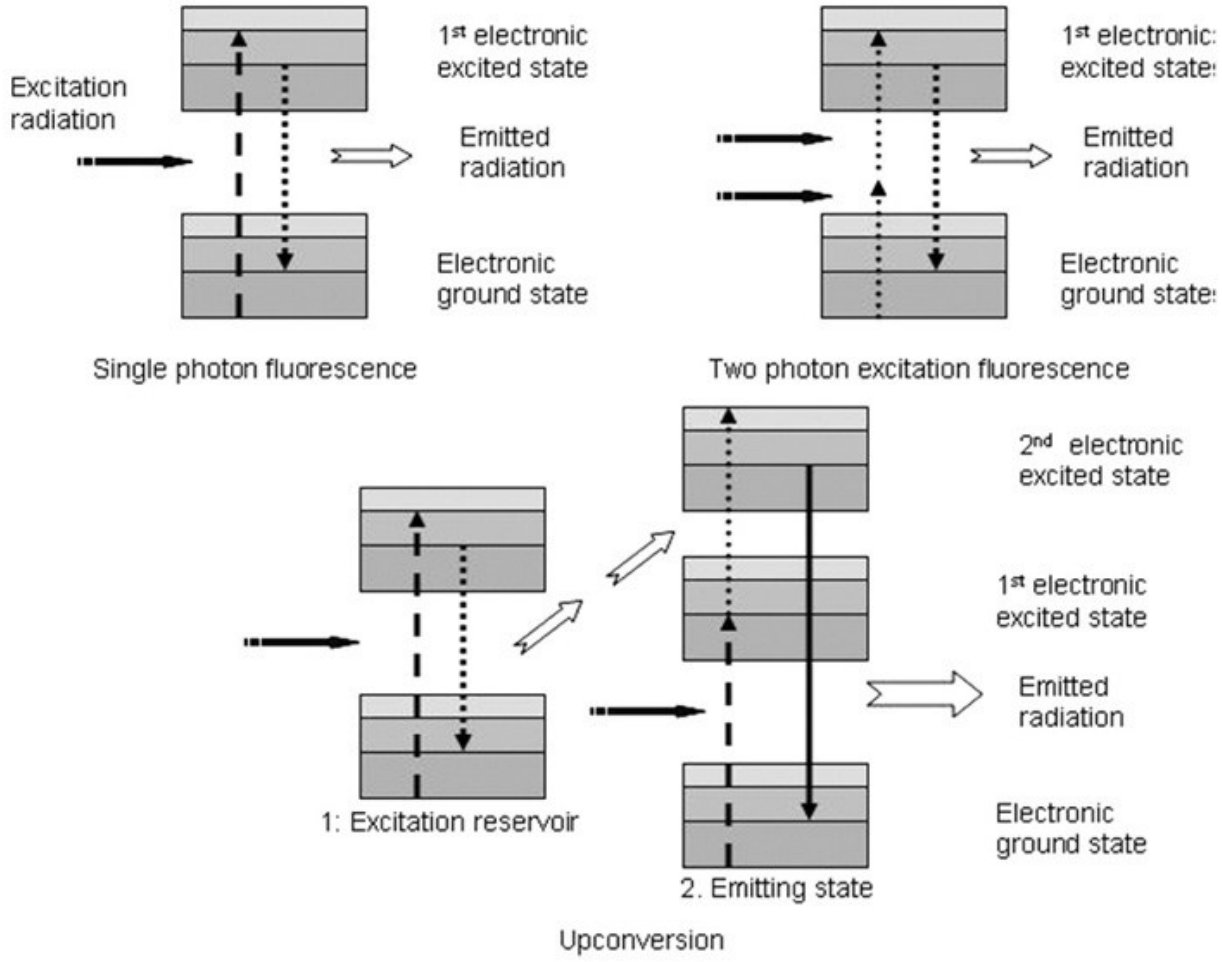
۳- نانوذرات به علت اثر EPR تمایل به رسوب در بافتهای توموری را دارند البته این خاصیت با اتصال عوامل هدف‌گیری بر سطح ذرات تشدید می شود.

۷-نتیجه‌گیری

به رغم سابقه نسبتا طولانی،نورپویا درمانی در فاز کلینیکی در مقایسه با سایر روشها به خوبی بکار گرفته نشده است ولی ظهور نانومواد و نانوساختارها امیدهای فراوانی را در جهت افزایش این روش درمانی را ترسیم می‌کند.نورپویا درمانیهم‌اکنون با مشکلاتی از جمله عدم تایید Ps از طرف سازمان‌های مربوطه ، آبگریز بودن Ps و عدم تجمع انتخابی مقدار کافی از Psدر بافت های آسیب دیده روبرو است. نانوذرات به خوبی می توانند داروهای آبگریز را در خود جای دهند و با استفاده از اثر (Enhanced Permeability and Retention)EPRو یا اتصال آنتی بادی منوکلونالباعث افزایش تجمع Ps در بافت هدف شوند . نانوذرات همچنین به عنوان یک جایگاه مناسب برای ترکیب روش PDT با سایر روشهای درمانی و یا تشخیصیمانندMRI می‌تواند بکار گرفته شوند.

نانوذرات تخریب پذیر باعث رهایش مناسب Ps در بافتهای هدف می‌شوند در حالیکه نانوذرات غیر تخریب‌پذیر عمدتا از طریق رهایش گونه های اکسیژن فعال به سلولهای هدف

http://edu.nano.ir



شکل۳- مقایسه مکانیسم فلورسانس معمول، فلوروسانس جذب دو فوتونیوفلورسانسupconversion،درمکانیسم فلورسانس نورتابشی طول موج بلندتری ازنورتحریکی دارد درمکانیسم جذب دوفوتونی ازدوفوتون همدوس جهت ایجاد حالت تحریکی استفاده شده و درمکانیسم upconversion

عمل می‌کنند و خود Ps به صورت کاتالیست تا زمانی که از سلولهای خارج نشود قابل استفاده است.

ظهور نانوذرات فعال در PDT می تواند باعث افزایش دسترسی به بافتهای عمقی تر در این روش شود این نانوذرات یا به صورت Ps هستند و یا اینکه تابش اشعه X وو مادون قرمز نزدیک (Near Infra Red) راتبدیل به طول موج مناسب برای Ps متصل شده به نانوذرات می‌کنند البته مطالعات کلینیکی کمی با این نانوذرات صورت گرفته و هنوز هم سوالاتی در مورد دوز مناسب دارو و اشعه عوارض جانبی و مزایای کلینیکی این نانوذرات مطرح است.

فهرست

منابع

1. Bakalova, R., et al., Quantum dots as photosensitizers? Nature a-z index, 2004. 22(11): p. 1360-1361.
2. Chatterjee, D.K. and Z. Yong, Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells. Nanomedicine, 2008. 3(1): p. 73-82.
3. Schakenraad, J., et al., Enzymatic activity toward poly (L lactic acid) implants. Journal of biomedical materials research, 1990. 24(5): p. 529-545.
4. Shive, M. and J. Anderson, Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres.Advanced drug delivery reviews, 1997. 28(1): p. 5.
5. Konan, Y.N., R. Gurny, and E. Allemann, State of the art in the delivery of photosensitizers for photodynamic therapy. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2002. 66(2): p. 89-106.
6. McCarthy, J.R., et al., Polymeric nanoparticle preparation that eradicates tumors. Nano letters, 2005. 5(12): p. 2552-2556.
7. Konan-Kouakou, Y., et al., In vitro and in vivo activities of verteporfin-loaded nanoparticles. Journal of controlled release, 2005. 103(1): p. 83-91.
8. Saxena, V., M. Sadoqi, and J. Shao, Polymeric nanoparticulate delivery system for Indocyanine green: biodistribution in healthy mice. International journal of pharmaceutics, 2006. 308(1-2): p. 200-204.
9. Zeisser-Labouebe, M., etal., Hypericin-loaded nanoparticles for the photodynamic treatment of ovarian cancer. International journal of pharmaceutics, 2006. 326(1-2): p. 174-181.
10. Ricci-Júnior, E. and J.M. Marchetti, Preparation, characterization, photocytotoxicity assay of PLGA nanoparticles containing zinc (II) phthalocyanine for photodynamic therapy use. Journal of microencapsulation, 2006. 23(5): p. 523-538.
11. Bechet, D., et al., Nanoparticles as vehicles for delivery of photodynamic therapy agents. Trends in biotechnology, 2008. 26(11): p. 612-621.
12. Weetall, H.H., Storage stability of water-insoluble enzymes covalently coupled to organic and inorganic carriers. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Enzymology, 1970. 212(1): p. 1-7.
13. Jain, K., Nanotechnology-based drug delivery for cancer. Technology in cancer research & treatment, 2005. 4(4): p. 407.
14. Wang, S., et al., Nanomaterials and singlet oxygen photosensitizers: potential applications in photodynamic therapy. Journal of Materials Chemistry, 2004. 14(4): p. 487-493.
15. Macdonald, I.J. and T.J. Dougherty, Basic principles of photodynamic therapy. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2001. 5(2): p. 105-129.
16. Roy, I., et al., Ceramic-based nanoparticles entrapping water-insoluble photosensitizing anticancer drugs: a novel drug-carrier system for photodynamic therapy. Journal of the American Chemical Society, 2003. 125(26): p. 7860-7865.
17. Yan, F. and R. Kopelman, The Embedding of Meta tetra (Hydroxyphenyl) Chlorin into Silica Nanoparticle Platforms for Photodynamic Therapy and Their Singlet Oxygen Production and pH dependent Optical Properties¶. Photochemistry and photobiology, 2003. 78(6): p. 587-591.
18. Wieder, M.E., et al., Intracellular photodynamic therapy with photosensitizer-nanoparticle conjugates: cancer therapy using a 'Trojan horse'. Photochem. Photobiol. Sci., 2006. 5(8): p. 727-734.
19. Oo, M.K.K., et al., 5-aminolevulinic acid-conjugated gold nanoparticles for photodynamic therapy of cancer. Nanomedicine, 2008. 3(6): p. 777-786.
20. Bazan, G.C., et al., Paracyclophane molecules for two-photon absorption applications. 2007, Google Patents.
21. Bakalova, R., et al., Quantum dots as photosensitizers? Nature biotechnology, 2004. 22(11): p. 1360.
22. Samia, A.C.S., X. Chen, and C. Burda, Semiconductor quantum dots for photodynamic therapy. Journal of the American Chemical Society, 2003. 125(51): p. 15736-15737.
23. Chen, W., Nanoparticle self-lighting photodynamic therapy for cancer treatment. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2008. 4(4): p. 369-376.
24. Boyer, J.C., et al., Synthesis of colloidal upconverting NaYF4 nanocrystals doped with Er3+, Yb3+ and Tm3+, Yb3+ via thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors. Journal of the American Chemical Society, 2006. 128 (23): p. 7444-7445.
25. Pires, A.M., et al., Er, Yb doped yttrium based nanosized phosphors: Particle size,"host lattice" and doping ion concentration effects on upconversion efficiency. Journal of Fluorescence, 2006. 16(3): p. 461-468.
26. Zijlmans, H., et al., Detection of cell and tissue surface antigens using up-converting phosphors: a new reporter technology. Analytical biochemistry, 1999. 267(1): p. 30-36.
27. Heer, S., et al., Highly Efficient Multicolour Upconversion Emission in Transparent Colloids of Lanthanide□Doped NaYF4 Nanocrystals. Advanced Materials, 2004. 16(23□24): p. 2102-2105.
28. Zhang, P., et al., Versatile photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation. Journal of the American Chemical Society, 2007. 129(15): p. 4526-4527.
29. Wang, F., et al., Synthesis of polyethylenimine/NaYF4 nanoparticles with upconversion fluorescence. Nanotechnology, 2006. 17: p. 5786.
30. Chatterjee, D.K., L.S. Fong, and Y. Zhang, Nanoparticles in photodynamic therapy: an emerging paradigm.Advanced drug delivery reviews, 2008. 60(15): p. 1627-1637.

http://edu.nano.ir

۱

۵

قسمت پنجم: دارو رسانی هدفمند بوسیله دندریمرها (۱)

دندریمرها دسته جدیدی از مواد پلیمری با انشعاب هایی هستند که همگی از یک هسته منشأ گرفته اند و به عنوان ماکرومولکول هایی با ساختار شاخه ای سه بعدی توصیف می شوند. ساختار این مواد تاثیر بسزایی بر خواص فیزیکی و شیمیایی آنها دارد. به دلیل رفتارهای بی نظیر دندریمرها، از آنها در محدوده وسیعی از کاربردهای بیوپزشکی و صنعتی استفاده می شود. به طور سنتی شیمی پلیمر و تکنولوژی، بر پلیمرهای خطی که تنها شامل تعدادی انشعاب های کوچک یا بزرگ هستند، متمرکز شده است. اخیراً یافت شده که ماکرومولکول های با انشعاب های زیادهم مرکز یعنی همان دندریمرها نسبت به پلیمرهای متداول می توانند متفاوت باشند و ساختار این مواد نیز تاثیر زیادی برکاربردهای آنها خواهد داشت.ویژگی های بی نظیر دندریمرها شامل اندازه یکسان، بالاترین درجه ایجاد شاخه، حلالیت در آب و وجود حفره های درونی، آنها را برای کاربردهای دارورسانی و بیولوژیکی جذاب کرده است. آنچه دراین مقاله خوانده می‌شود مروری بر خواص فیزیکو شیمیایی و کاربردهای پزشکی و دارویی دندریمرها خواهد بود.

۱-مقدمه

دندریمرهاخانواده‌ای از پلیمرهایی سه بعدی و در ابعاد نانو هستند که در محلول، با ساختار کروی فشرده مشخص می‌شوند (شکل ۱). تحقیقات بر دندریمرها در دهه ۱۹۷۰آغاز شد اما در سال۱۹۸٤بودکه اولین خانواده ازپلیمرهای با شاخه‌های زیاد توسط تومالیا و همکارانش کشف شد. این مولکولهای با انشعاب‌های زیاد دندریمر نامیده شدکه واژه ای یونانی و برگرفته شده از دندرون (Dendron)، به معنای درخت است .در همان زمان گروه دیگری چنین ماکرومولکول‌هایی را گزارش کرده و آن را آربورول (arborols) نامیدند که در زبان لاتین به معنی درخت است. به جای دندریمر واژه مولکول‌های آبشاری نیز استفاده می‌شد اما بهترین واژه همان دندریمر است.

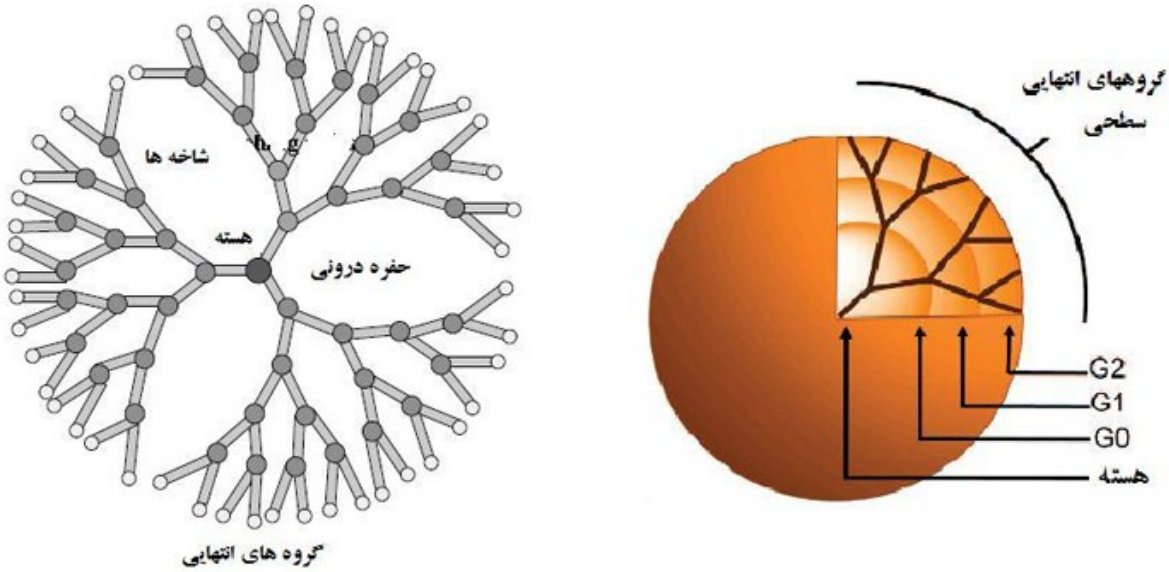
با اینکه می توان منشاء دندریمرها را پلیمرهای خطی و سپس پلیمرهای منشعب دانست، اما ویژگی های ساختاری شگفت انگیز دندریمرها و ماکرومولکول های با شاخه های زیاد، کاملا با ویژگی های پلیمرهای سنتی متفاوت است. با وجود استفاده پلیمرها در سیستم های دارورسانی، دندریمرها در مقایسه با آنها حائز منافع بیشتری هستند. آنها چند پاشیدگی (polydispersity) محدود و ابعادی در حد نانومتر دارند که موجب عبور آسانتر از سدهای بیولوژیکی می شود .دندریمرها می توانند مولکول های میهمان را به وسیله گیرنده ها موجود در سطح خود حمل ویا درون حفرات موجود در بین شاخه ها کپسوله کنند .

۲ -روش تهیه دندریمرها

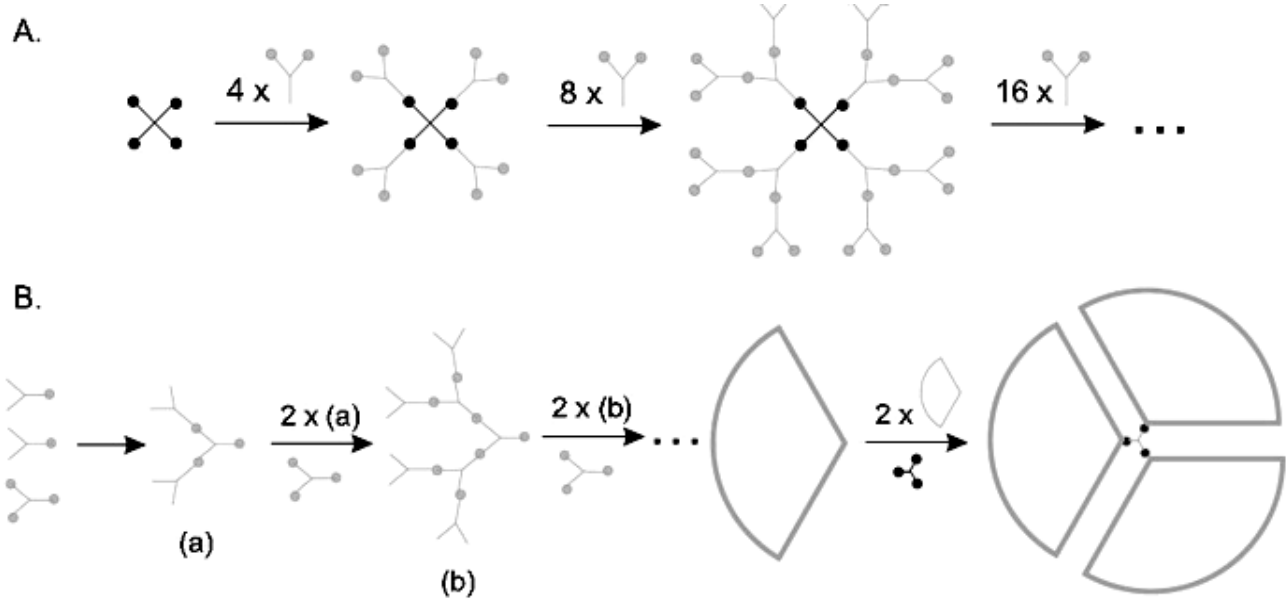
دندریمرها معمولا به دو روش واگراوهمگراتهیهمی‌شوند.در روش واگرا دندریمرها از هسته مولکول چند عاملی به سمت اطراف رشد می کنند. هسته مولکول (G0)با مولکول‌های مونومرواکنش داده واولین نسل(G1)دندریمررا تولید می‌کند. در مرحله بعد این سطح جدید مولکول است که برایواکنش با مونومرهای بیشتر فعال می‌شود.در شکل ۲(A)مراحل برای تولید چندین نسل نشان داده شده و یک دندریمر مرحله به مرحله ساخته می‌شود.

روش واگرا برای تولید مقادیر زیاد دندریمرها مناسب است. ولی مشکلاتی مثل واکنشهای جانبی و واکنشهای کامل

* سید حسین مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۱- مشخصات کلی دندریمر شامل هسته، نسل ها(دندریمری با چهار نسل، سمت راست) و گروههای سطحی انتهایی



شکل۲–سنتز دنریمر ها به روش واگرا (A) و همگرا(B)

http://edu.nano.ir

نشده که منجر به نقص در ساختار می‌شود را در پی خواهد داشت. برای جلوگیری از واکنشهای جانبی و برای مجبور کردن واکنش به کامل شدن، مقادیر زیادی از واکنش دهنده ها مورد نیازاند که این خود مشکلاتی را در زمینه خالص‌سازی محصولات نهایی ایجاد می‌کند.روش همگرا به عنوان پاسخی به ضعف‌های سنتز واگرا توسعه پیداکرد. در روش همگرا دندریمر به صورت مرحله‌ای و از گروههای انتهایی به سمت درون ساخته می‌شود. وقتی انشعابهای دندرون‌ها به اندازه کافی بزرگ شوند، به هسته مولکول چند عاملی متصل می شوند(شکل۲B.)روش رشد همگرا چندین فایده دارد از جمله اینکه خالص‌سازی محصول موردنظر نسبتا آسان است و وقوع نقص در ساختار نهایی به کمترین حد ممکن میرسد اما روش همگرا اجازه تشکیل نسلهای زیاد را نمیدهد چون در واکنش بین دندرون ها و هسته مولکول ممانعتهای فضایی رخ میدهد.دندریمرها پس از تشکیل شامل هسته مرکزی، انشعاب و حفرات درونی هستند (شکل۱)

۳- ویژگی های دندریمرها

برخلاف پلیمرهای خطی، دندریمرها ماکرومولکول هایی هستند که از یک هسته منشعب می‌شوند و همه انشعابات در نهایت به یک هسته مرکزی می‌رسند. در ساخت دندریمرها اندازه و جرم مولکولی آنها به طور دقیق قابل کنترل است. حضور تعداد زیادی انشعاب انتهایی موجب افزایش انحلال‌پذیری و اختلاط‌پذیری و واکنش‌پذیری دندریمرها می‌شود. انحلال‌پذیری دندریمرها به شدت تحت تاثیر طبیعت گروههای سطحی قرار دارد برای مثال وجود گروههای آب دوست باعث می‌شود که دندریمرها در حلال های قطبی محلول باشند و گروههای انتهایی آبگریز موجب انحلالپذیری بیشتر دندریمرها در حلالهای غیرقطبی می‌شود. اهمیت دندریمرها در اینجا مشخص می‌شود که تاثیرگذاری درمانی هر دارویی به انحلالپذیری خوب آن در محیط آبی بدن وابسته است.

تعداد زیادی از مواد با خاصیت درمانی قوی موجوداند اما به دلیل نامحلول بودن، برای اهداف درمانی مورد استفاده قرار نمیگیرند. دندریمرهای محلول در آب قابلیت اتصال به مولکولهای آبگریز با خواص ضدقارچی یا ضدباکتریایی را دارند. احتمال آزادسازی داروی متصل شده بر اثر تماس با موجودات زندهٔ مورد هدف وجود دارد و بنابراین این کمپلکسها بعنوان سیستمهای تحویل دهنده دارو لحاظ میشوند.

ویژگی های بی نظیر دندریمرها مثل اندازه کنترل شده، تک پاشیدگی(monodispersity)و گروه های سطحی تغییرپذیر، این مولکول ها را برای کاربردهای بیوپزشکی مطلوب می سازد. گروههای انتهایی در دندریمرها می توانند توسط عامل های مختلف درمانی و تصویربرداری، به طور خاص و کنترل شده عامل دار شوند، که این خود پتانسیلی برای استفاده آنها درداورورسانی هدفمند محسوب می شود. علاوه بر آن از وجود حفرههای خالی در دندریمرها برای کپسوله کردن مولکولهای دارویی آبگریز استفاده می شود. وجود گروههای آمین نوع سوم در دندریمرهای پلی آمیدوآمین (PAMAM)= Polyamidoamineایجادکننده برهمکنش های اسید- باز وپیوندهای هیدروژنی است، همانطور که باعث برهمکنش های غیرکوولانسی با مولکول های کپسوله شده میزبان می شود. همه این ویژگی ها باعث می شود که دندریمرها عامل هایی مناسبی برای انحلال پذیری داروهای آبگریز باشند. پیدایش دندریمرهای عامل دارشده با پلی اتیلن گلیکول(PEG)که دندریمرهایی با ابعاد بزرگتر محسوب می شوند باعث انحلال پذیری در آب و افزایش بارگیری دارو می شود. نسل G3 و G4از دندریمرهای "PAMAM" که با آمین عامل دار شده اند برای کپسوله کردن داروی ایبوپروفن و بررسی میزان جذب آنها به سلول استفاده شده اند.

٤- انواع دندریمرها

در سال های اخیر دندریمرهای مختلفی با کارایی های

http://edu.nano.ir

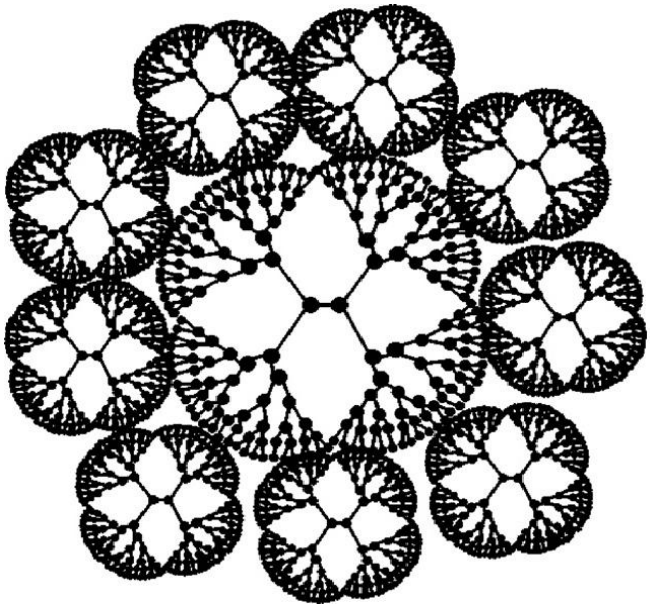
گوناگون برای تحقیقات تمرینی و آزمایشگاهی مورد سنتز قرار گرفته ان، به دلیل اینکه آنها ساختاری پر شاخه ای، اشکال متقارن و تک پاشیدگی دارند. در ادامه برخی از دندریمرها با خواص متفاوت را بررسی می کنیم .

٤-١- دندریمرهای کریستال مایع

این دسته از دندریمرها شامل مونومرهای مزوژنیک (کریستال های مایع) مثل دندریمرهای کربوسیلان عامل دارشده مزوژن، هستند. اولین دندریمر کریستال مایع با گروههای سین نامویل ساخته شد. به دلیل خصلت ایزومریزاسیون E-Z در آنها، قادر به آزادسازی هدفمند دارو هستند .

٤-٢- تک تو دندریمرها

تکتو دندریمرها (Tecto-dendrimers) متشکل ازیک دندریمر مرکزی هستند که با دندریمرها پیرامونی احاطه شده اند. شکل۳، هسته – پوسته تک تو دندریمر PAMAM را نشان می دهد. تک تو دندریمرهای ساخته شده برای اهداف دارویی و بیولوژیتوسط موسسه نانوتکنولوژی میشیگان قابلیت های زیر را دارند: تشخیص سلول بیمار، تشخیص ناحیه بیماری، دارورسانی، گزارش وضعیت و بازده درمان .



شکل ۳-هسته- پوسته تکتو دندریمرPAMAM

٤-٣- دندریمرهای کایرال

کایرالیتی در دندریمرها بر اثر وجود شاخه هایی که به لحاظ شیمیایی یکسان ولی به لحاظ ساختاری کاملا متفاوت اند (گونه های کایرال)ایجاد می شود. با توجه به تمایزهایی که می توان با وجود ترکیبات کایرال در این گونه ها به کار برد دندریمرهای کایرال هم در آزادسازی هدفمند دارو و تشخیص ترکیبات کایرال در بدن موثر هستند .

٤-٤- دندریمرهایPAMAMOS

دندریمرهای پلی (آمید و آمین—اورگانوسیلیکون PAMAMOS= poly (amido amine- organo silicon که به طور شعاعی قرارگرفته اند به مایسلی تک مولکولی تبدیل می شوند که پلی آمیدوآمین(polyamidoamine (PAMAM هسته دوست در داخل آن و اورگانوسیلیکون OS=organosilicon آبدوست در بیرون قرار می گیرد .

٤-٥- دندریمرهای هیبریدی

دندریمرهای هیبریدی ترکیبی از پلیمرهای دندریتیک و خطی در قطعات هیبریدی یا در فرم های کوپلیمر پیوندی هستند .

٤-٦- دندریمرهای پپتیدی

دندریمرهای حاوی پپتید بر سطح بدنهٔ دندریمر سنتی و دندریمرهای حاوی اسیدآمینه،به عنوان دندریمرهای پپتیدی تعریف می شوند. این پپتیدها می توانند در واحدهای شاخه ای یا هسته، قرارگیرند. به دلیل خصوصیات بیولوژیکی و درمانی،دندریمرهای پپتیدی نقش مهمی درحوزه های مختلف مثل سرطان، ضدباکتری، ضدویروس، سیستم اعصاب مرکزی، بی حس کننده، آسم، آلرژی و متابولیسم کلسیمدارند. به خاطر جذب شدن آنها به سلول، پپتیدها برای دارورسانی بسیار مفیداند .

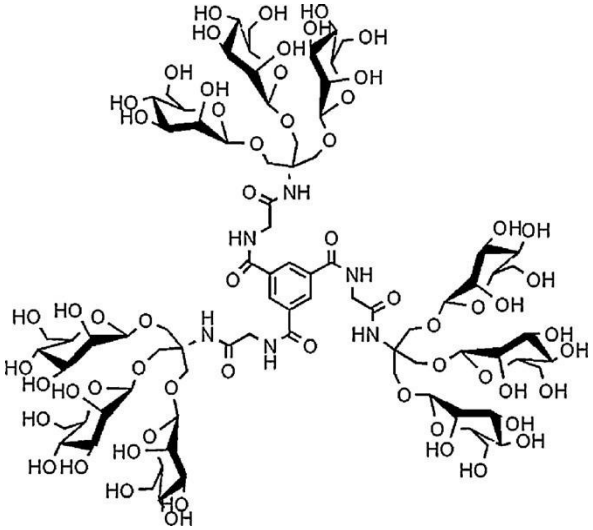
٤-٧- گلیکودندریمرها

واژه گلیکودندریمر برای معرفی دندریمرهایی استفاده می شود که در ساختارشان کربوهیدرات ها قراردارند .شکل٤، این دندریمرها را نشان می دهد که در دارورسانی کاربرد دارند.

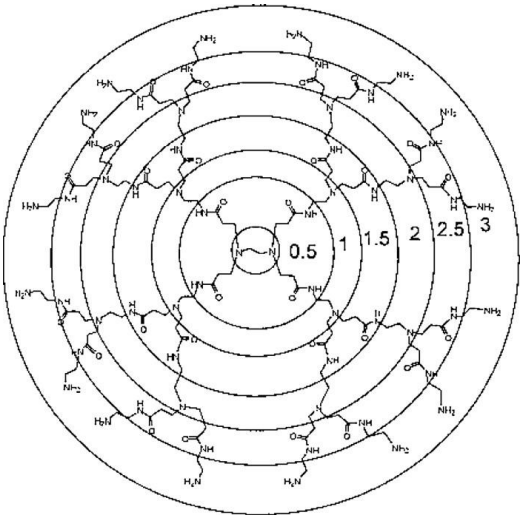
٤- ٨- PAMAMدندریمرها

از میان دندریمرها PAMAM ها هستند که در دارورسانی

http://edu.nano.ir



شکل ٤- گلیکودندریمر پوشیده شده با کربوهیدرات



شکل ٥ PAMAM-دندریمر با ۳نسل (G3)

خیلی مورد توجه قراردارند، شکل۵ یک PAMAM دندریمر با سه نسل را نشان می دهد. بسیاری از PAMAM دندریمرهای با سطوح تغییریافته، محرک سیستم ایمنی نیستند، در آب محلول اند و حاوی آمین های انتهایی قابل تغییری هستند که می تواند به مولکول های میهمان یا هدف مختلف بپیوندند. حفره درونی PAMAMدندریمرهابه دلیل ساختار بی نظیراش که حاوی اتصالات سه گانه آمین و آمیدی است، می تواند میزبان مولکول های فلزی یا میهمان باشد .

۵- بحث و نتیجه گیری

از وقتی که اولین دندریمر سنتز شد علاقه روز افزونی در شیمی دندریمرها ایجاد شده است. پیشرفت در پلیمریزاسیون کنترل شده و تکنیک های سنتزی، منجر به توسعه ساختارهای به خوبی کنترل شده دندریمری با تعداد زیادی از گروه های سطحی شده است. این مقاله به طور کاملا تخصصی به مبحث دندریمرها پرداخته و بر نحوه تهیه آنها که به دو روش واگرا و همگرا است، اشاره دارد. در این مقاله با ویژگی ها و انواع دندریمرها آشنا می شویم. انواع دندریمرهای مطرح شده عبارتند از PAMAM:

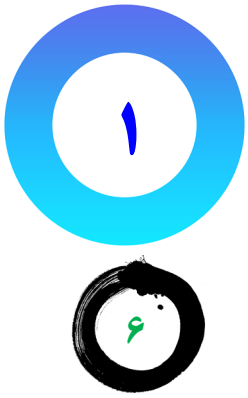
دندریمرها، گلیکودندریمرها، دندریمرهای پپتیدی، دندریمرهای هیبریدی، دندریمرهای PAMAMOS دندریمرهای کایرال، تک تو دندریمرها و دندریمرهای کریستال مایع.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Medina, S. H., El-Sayed, M. E. H. “Dendrimers as Carriers for Delivery of Chemotherapeutic Agents”.Chem. Rev, Vol.109, pp.3141–3157,(2009).
[2]Klajnert, B., Bryszewska, M. “Dendrimers: properties and applications”. ActaBiochimicaPolonica, Vol. 48, No. 1, PP. 199–208, (2001).
[3]. Nanjwade, B. K., Bechra, H. M., Derkar. G. K., Manvi. F. V., Nanjwade. V. K., “Dendrimers: Emerging polymers for drug-delivery systems”.,European Journal of Pharmaceutical Sciences.,Vol,38., pp, 185–196, (2009).



قسمت ششم: دارو رسانی هدفمند بوسیله دندریمرها (۲)

در حدود٪۴۰ از داروهای توسعه یافته جدید توسط صنعت داروسازی رد میشوند وبه دلیل پایین بودن سرعت پخش و دسترسی زیستی به آنها به دلیل انحلال پذیری کم در آب و یا نفوذپذیری پایین از غشاء سلولی، هرگز هیچ منفعتی برای بیمار نخواهندداشت. تکنولوژی های تحویلی جدید مثل نانوساختارها، می توانند در رفع این مشکل کمک کننده باشند. سطوح بالای کنترل بر معماری دندریتیکی(اندازه، دانسیته شاخه هاو عوامل سطح)، دندریمرها را حاملهایی مناسب کرده است .بسیاری از داروهای کوچک تجاری به شیوه های مختلف بر دندریمرها بارگیری شده و برای انواع مختلف تحویل، مناسب سازی شده اند .بخش اعظم این مقاله به این دو مورد اختصاص یافته است.

۵-مقدمه

توسعه نانوساختارهای مولکولی با ابعاد ذره و شکل مناسب، برای کاربری بیوپزشکی مثل تحویل مواد دارویی فعال، مواد تصویر برداری یا انتقال ژن، مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، عموما سازه های مورد استفاده به عنوان حامل در دارورسانی می بایست در محدوده نانومتر بوده و در اندازه یک شکل باشند تا توانایی هایشان در عبور از غشاء و کاهش خطر پاکسازی از بدن از طریق کبد و طحال، افزایش یابد .

پلیمرهای دندریمری و یا دندریمرها یک نمونه از ساختارهای برای حمل دارو محسوب می شوند. توانایی مناسب سازی خواص دندریمرها برای نیازهای درمانی، آنها را حاملهایی ایده ال برای داروهای با مولکولهای کوچک و بیومولکولها کرده است. حاملهای دندریمری می توانند از طریق انواعی از اتصالات، دارو را به طرق مختلف ازجمله پوست، چشم، دهان و ریه، تحویل دهند .

۶- مکانیسم های بارگیری دارو در حامل‌های دندریمری

۶-۱- کپسوله شدن فیزیکی مولکول‌های دارو

از مهمترین خواص دندریمرها احتمال کپسوله شدن مولکول های میهمان درحفره های درونی آنها است. اولین کپسوله شدن فیزیکی مولکول های دارویی کم محلول در حفره خالی دندریمرها،توسط آزمایشات Vogtle و همکارانش، نشان داده شد(شکل۶ .)پلیمر با محلول دارو به طور ساده مخلوط می شودو داروی آب گریز از طریق برهمکنش‌های آب گریز به هسته غیرقطبی می‌پیوندد. بعداز برقرار شدن تماس فیزیکی بین مولکول‌های میهمان و حامل دندریمری، آزادسازی مولکول های کپسوله شده در محیط آبی توسط مجموعه ای از برهمکنش‌های غیرکوولانسی مثل نیروهای آبگریز، پیوندهای هیدروژنی، ممانعت‌های فضایی و برهمکنش های الکتروستاتیک کنترل می شود. برای به حداکثر رساندن ظرفیت بارگیری مولکول های دارو توسط دندریمرها، می‌بایست ساختار پلیمر مخصوصا خصوصیات حفره درونی به دقت مورد ملاحظه قرار گیرد .

Meijer و همکارانش مثالی دیگر از کپسوله شدن، را گزارش کردندکه طی آن مولکول هایکوچک roseBengal یا -pنیتروبنزوئک اسید درون محفظه دندریمری از پلی-پروپیلن ایمین با ۶۴ انشعابپیرامونی، گیر انداخته شد. سپس سطح دندریمر بوسیله واکنش گروه‌های آمین انتهایی با یک آمینو اسید -L(فنیل آلانین)پوشیده شد و مولکولهای میهمان درون محفظه کپسوله شدند. هیدرولیز لایه خارجی باعث آزاد شدن مولکول گیرافتاده می‌شود

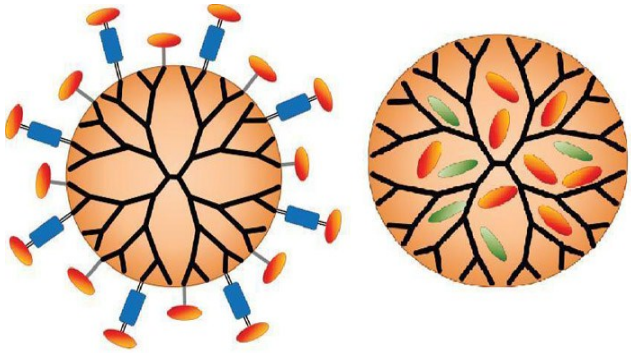
گروه Meijer آزمایش‌هایی را نقل می‌کنند که در آنها موفق

* سید حسین مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

به گیراندازی چهار مولکول از Bengalrose یا هشت تا ده مولکول از p- نیتروبنزوئیک اسید، در یک دندریمرشده‌اند. بنابراین بارگیری مولکول‌های درمانیدر دندریمرهای مختلف به تعداد نسلدندریمر،ترکیب درونی، بارخالص سطحی ونوع و درجه عامل دارشدن گروه های سطحی بستگی خواهد داشت. این پارامترها حجم حفره درونی و برهمکنش های فیزیکی بین مولکول های میهمان و هسته دندریمری و بنابراین میزان بارگیری دارو و سرعت آزادسازی مربوطه را تحت تاثیر قرار می‌دهند.

٦-٢- اتصال شیمیایی مولکولهای دارو

ازاتصال شیمیایی داروهای ضدتوموری به گروههای سطحی دندریمرها، برای کنترل وآزادسازی زمانمند داروهای متصل شده استفاده می شود. تعداد زیاد گروههای سطحی و چند منظوره بودن ساختار شیمیایی دندریمرها اجازه اتصال داروهای ضدسرطانی مختلف و عامل‌های تصویربرداری را می دهد. ضمن اینکه هندسه فشرده وکروی دندریمر در محلول حفظ می شود (شکل ٦).



شکل ٦ -مولکول های داروی آبگریز درون حفرات(سمت راست) ومولکول های دارویی(قرمز) برسطح دندریمر (سمت چپ)

٦-٢-١- اتصال مستقیم دارو به دندریمر

در این روش مولکول های دارو با انواعی از اتصالات توسط گیرنده های موجود در سطح دندریمر گیرمی افتند. آزمایشات نشان می‌دهد که در مورد برخی از مولکول های درمانی مثلبعضی از داروهای ضدسرطان، فرآیند اتصال بهدندریمر به طورعمده انحلال پذیری داروی بارگیری شده را افزایش می‌دهد اما محدودیت درآزادسازی دارو، فعالیت ضدسرطانی رادرشرایط بالینی وآزمایشگاهی، کاهش می دهد.همچنین براساس مطالعات قرار گرفتن مولکول های دارویی ضدسرطان بر سطح دندریمر، پارامتری حیاتی برای ممانعت از بروزسمیت آنها است.

٦-٢-٢ اتصال حساس به pH

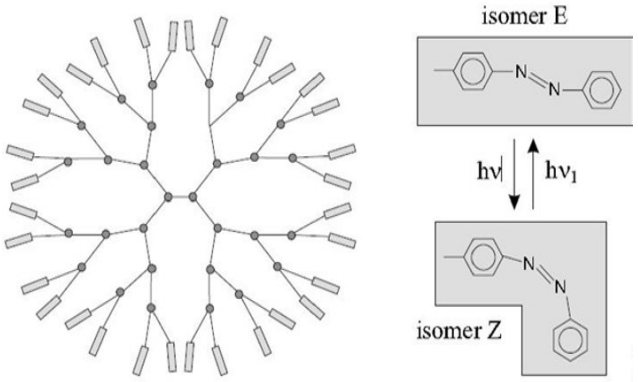
اهدافی نظیر تحویل دقیق دارو به سلول سرطانی و آزادسازی داروی ضدسرطان باعث توسعه جفت دندریمر-دارو با اتصالات هیدرولیز شونده شد. این اتصالات برای اینکه واجد فعالیت درمانی مطلوب باشند، می بایست در سیکل درون بدنی دست نخورده باقی مانده و یکباره و به طور درونی به سلول سرطانی وارد شده و داروی متصل شده را آزاد کنند. به نظر می رسد که تشکیل اتصالات حساس به pH در جفت دندریمر-دارومتناسب با معیارهای مورد علاقه است چون در سیکل بدنی pH پایدار باقی می مانند. اما در محیط اسیدی مثل اندوزوم ها/ لیزوزوم ها (pH 5-6)، هیدرولیز سریع، داروی ضمیمه شده را به درون سلول هدف آزاد می‌کند.

اتصالات حساس به pH، تنها اسیدیته محفظه اندوزومی سلول را احساس می کنند وقادر به تشخیص سلول های سرطانی از سلول های سالم نیستند.بنابراین با توسعه اتصالات جدید شیمیایی که حساس به علامتهای خاص سرطان مثل آنزیم های درون سلولی هستند،گزینشپذیری بیشتر درآزادسازی داروی به دست می آید. در این حالت داروی ضمیمه شده فقط در پاسخ به آنزیمهایی کهتنها توسط سلول‌های سرطانی ترشح می‌شوند، آزاد می شود.

٦-٢-٣- اتصال حساس به نور

دندریمرهایی با آنتن های دریافت کننده نور طراحی شده اند. در اینگونه از دندریمرها رنگریزه‌های جذبی در سطح خارجی قراردارند وانرژی نور را به سایر رنگریزه‌های واقع در هسته منتقل می‌کنند. با دریافت نور توسط گیرندههای نوری دندریمر، این امکان به وجود می آید که حفره آن باز یا بسته شود و لذا داروی گیر افتاده جذب و یا رها شود.

http://edu.nano.ir



شکل ۷- دندریمر با گروه های آزوبنزن انتهایی و و نمونه ای از ایزومر E,Zآزوبنزن

نمونه ای از این آنتن های نوری توسط Archutو همکارانش گزارش شد. این دندریمر(پلی پروپیلین ایمین با ۳۲ گروه انتهایی آزوبنزن) بود که حفره هایش بطورفوتوشیمیایی باز می شد(شکل۷). گروه های آزوبنزن در این دندریمر دست خوش واکنش ایزومریزاسیون نوری برگشت پذیر می‌شوند. ایزومر E با دریافت نور ۳۱۳ nm به فرم Z تغییر می‌یابد و با نور ۲٥٤نانومتری یا گرما مجددا به ایزومراولیه یعنی E تبدیل می شود. اینچنین دندریمرهایی می‌توانند برای eosinYنقش میزبان سوییچ شونده با نور را بازی کنند:eosin .پودرکریستالی قرمز بافرمول، $C_{20}H_8O_5Br_4$ است که به صورت پودر با نمک سدیم یا پتاسیم ، در بیولوژی برای رنگ کردن سلول ها استفاده می شود). این تغییرات فوتوشیمیایی سطح دندریمرها باعث آزادسازی مولکول‌های میهمان می شوند.

۷- دندریمرها ی دارورسان

اندازه نانومتری دندریمرها به آنها این اجازه را می دهد که از سدهای بیولوژیکی به آسانی عبور کنند. این ویژگی موجب می شود که دندریمرها مولکول های میزبان را درون یا با تشکیل پیوند در سطح خود نگه دارند .

۷-۱- دندریمرها در دارورسانی پوستی

در دوران اخیر دندریمرها کاربردهایی را در سیستم های دارورسانی پوستی یافته اند. معمولا داروهای زیست فعال دارای گروه های آبگریز در ساختارشان هستند که موجب کاهش انحلال پذیری در آب شده و از دارورسانی موثر به سلول ها جلوگیری می کنند. در نقطه مقابل دندریمرها قرار می گیرند که به شدت در آب محلول بوده و زیست سازگار هستند و می توانند ویژگی داروها مثل انحلال پذیری را بهبود بخشیده و دارورسانی را به طور موثری انجام دهند.

داروهای ضد التهابی غیر استروئیدی =NSAIDs Nonsteroidal anti-inflammatory drugs در معالجه روماتیسم و استئوآرتریتهای حاد و مزمن بسیار موثر اند ولی با تزریق دهانیNSAIDs ، اغلب استفاده بالینی آنها به خاطر اثرات جانبی روده ای و معده ای و کلیوی محدود می شود. دارورسانی پوستی بر این اثرات جانبی غلبه کرده و سطح درمانی خون را مدت زیادی حفظ می کند. از نقایص دارورسانی پوستی، سرعت کم تحویل به خاطر سدهای پوستی است .

داروی کتوپروفن متصل به دندریمرهایPAMAMG5 در مطالعات آزمایشگاهی بر پوست بریده شده موش صحرایی نشان داد که ترشح کتوپروفن از کمپلکس کتوپروفن – دندریمر، ٤/۳ برابر بیشتر از ترشح کتوپروفن معلق در محلول نمکی نرمال است. اثرات ضد دردی داروها در موش بررسی شد. نتایج نشان می دهد که کمپلکس کتوپروفن – دندریمر، درد را طی ۱-۸ ساعت پس از تزریق پوستی کاهش می دهددر حالی که دوز یکسانی ازکتوپروفن خالص علائم درد را بین٤-٦ بعد از تجویز پوستی دارو، کم می کند.

۷-۲- دارورسانی دندریمرها از طریق دهان

سیستم دهانی دارورسانی به دلایل منافع عمده اش، برای سالهای زیادی به عنوان شیوه ای غالب محسوب می شده چرا که به خوبی مورد پذیرش بیماران قرار میگرفته است. اما انحلال پذیری کم در آب و نفوذ ضعیف در غشاء های روده ای، از جمله نقطه ضعف های این سیستم محسوب می شوند. نفوذ داروی کم محلول ناپروکسین از طریق اپیتلیال مورد بررسی قرار گرفت. پایداری داروی متصل

http://edu.nano.ir

شده به دندریمر PAMAM G0در۵۰٪کبد هموژنیزه شدهو ۸۰٪پلاسمای انسان، مورد مقایسه قرارگرفت .نتایج نشان داد که رابط های لاکتیت استری داروی غیرفعال را با پایداری زیاد در پلاسما و با هیدرولیز آهسته در کبد هموژنیزه شده، نگه می دارند. ممکن است این زوج دارای پتانسیل در رهاسازی کنترل شده داشته باشند. اگر اتصالات دی اتیلن گلیکول استفاده شود، زوج حاصل دارای پایداری شیمیایی بالایی خواهدبود اما به سرعت دارو را در پلاسما و کبد هموژنیزه شده رها می کند .لذا این زوج ها به عنوان نانوحامل موجب افزایش جذب از طریق دهان می شوند .

۷-۳- دندریمرها در دارورسانی چشمی

توافقی همگانی بر دسترسی زیستی پایین داروهای درون چشمی وجود دارد. این نقیصه به خاطر تخلیه مایع اضافی از طریق مجرای مخاط دماغی و حذف محلول توسط اشک ایجاد می شود. سیستم های ایده ال برای دارورسانی چشمی می بایست استریل، ایزوتونیک، زیست سازگار و زیست دسترس بوده و از چشم خارج نشوند. دندریمرها راه حل مناسبی برای مسائل پیچیده دارورسانی چشمی دارند. در تحقیقات اخیر زمان ماندگاری داروی پیلوکارپین در چشم با استفاده از دندریمرهای PAMAM با گروه های سطحی کربوکسیل یا هیدروکسیل، افزایش یافت.

۷-٤- دندریمرها در دارورسانی ریوی

از دندریمرها در دارورسانی ریوی هم استفاده شده است. طی یک تحقیق کارایی دندریمرهای PAMAM در افزایش جذب ریوی داروی انوگزاپارین مورد بررسی قرارگرفت. نسل های G2 و G3 از دندریمرهای PAMAM با بار مثبت به میزان ٤۰ %جذب انوگزاپارین را افزایش می دهند. در حالی که در G2.5 PAMAM که دندریمری با نصف نسل است و شامل گروه های کربوکسیلی با بارهای منفی می شود، این اثر دیده نمی شود .

۸- دندریمرها در دارورسانی هدفمند

امروزه شیمی درمانی عمومی سرطان به دلیل اعمال غیرگزینشی داروهای بسیار قوی، کمتر در معالجه تومورها تاثیرگذار است. به کار بردن سیستم های دارورسان برای هدف گیری سلول های تومور، شیوه ای متناوب برای معالجه سرطان محسوب می شود در حالی که شاخص های درمانی را افزایش و مقاومت دارو را کاهش می دهد .

دندریمرها واجد ویژگی های ایده آلی هستند که آنها را برای سیستم های دارورسانی هدفمند مناسب می کند. یکی از موثرترین عاملهای هدفمندسازی که توسط دندریمرها تحویل داده می شود، فولیک اسید است. گیرنده های غشائی فولات، فولات های متصل به پروتئین هستند که به میزان زیادی بر سطوح انواع مختلف سلول های سرطانی ایجاد می شوند. دندریمرهای PAMAM به فولیک اسید برای هدفگیری سلولهای تومور و ایزوتایوسیانات فلوئورسین برای تصویربرداری، متصل می شوند. سپس این دو مولکول به اولیگونوکلوئید مکمل، متصل می شوند. این تجمع DNA ـ دندریمر امکان ترکیب شدن داروهای مختلف با عامل های مختلف هدف گیری و تصویربرداری را بوجود می آورد. در تحقیقی دیگر از فولیک اسید متصل شده به دندریمر به عنوان عامل هدفمندسازی استفاده شد و سپس داروی متوتریگزات به آنها اتصال یافت. این مجموعه به موشی که سیستم ایمنی ناقصی داشت و حامل تومورهای KBانسان بود، تزریق و ارزشیابی شد. بررسی های زیست پراکنش نشان می دهد که درصد دوز تزریقی مخصوصا در سلول های تومور، با استفاده از مجموعه پلیمری هدفدار(با فولیک اسید)، درمقایسه با مجموعه پلیمری بی هدف (بدون فولیک اسید، بعد از گذشت یک روز سه برابرافزایش می یابد. علاوه بر آن حذف واضح و سریع مجموعه دندریمری در اولین روز پس از تزریق، از طریق کلیه انجام می گیرد .

۹- دندریمرها برای رهاسازی کنترل شده دارو

برای افزایش میزان حلالیت در آب از واحدهای پلی اتیلن گلیکول (PEG) متصل شده به سطح دندریمراستفاده شد . PEGبه دندریمر G3 PAMAM متصل شد .داروی

http://edu.nano.ir

متوترگزات در مجموعه تهیه شده کپسوله شد و برای رهاسازی دارو در پاکت دیالیز تحت بررسی قرارگرفت. نتایج به این صورت است که مجموعهPEG- دندریمر با داروی کپسوله شده مزدوج شده و رهاسازی متوترگزات را در مقایسه با داروی کپسوله نشده طولانی تر می‌کند .

رهاسازی کنترل شده داروی فلوربی پروفن با دندریمرهای ٤ G4(PAMAM)با انتهای آمینی محقق می شود. مجموعه دندریمری تهیه شده نشان می دهد که داروی بارگیری شده، رهاسازی اولیه سریع و به دنبال آن رهاسازی آهسته‌ای دارد .

۱۰- سایرکاربردهای دندریمرها

بیش از پنجاه خانواده از دندریمرها، هر یک با خواص بی نظیر، موجود است و سطوح بیرونی، درونی و هسته آنها می تواند مورد استفاده گوناگونی قرار گیرد. دندریمرها در روش های تشخیصی نیزبه کار برده می شوند. شرکت بین المللی Dadeروش جدیدی در تست قلب تعریف کرده است. در این روش پروتئین‌های موجود در نمونه خونی به ایمیوگلبولین هایی که توسط دندریمرها به شیشه ثابت شده‌اند، متصل می‌شوند .اگر آسیبی در ماهیچه قلب رخ دهد نتایج نشان داده خواهد شد. این روش به طور محسوسی زمان انتظار برای نتایج تست خون را به حدود ۸دقیقه کاهش می دهد .همین تست وقتی در محلول ایمینوگلبولین فاقد دندریمر انجام بگیرد، به بیش از ٤٠ دقیقه زمان نیاز دارد. علاوه بر این ویژگی جفت شدن دندریمر و آنتی بادی، دقت و حساسیت تست را بهتر می کند.دندریمرها می توانند به عنوان عاملی پوششی جهت محافظت یا تحویل دارو به ناحیه ای خاص در بدن یا به عنوان ماشین زمانمند آزادسازدارو برای عامل های فعال بیولوژیکی مورد استفاده قرار گیرند.۵ Fluorouracil (5FU)-فعالیت ضدتوموری مناسبی دارد اما بسیار سمی است. دندریمرهای استیله شدهPAMAM، موجب آزادسازی آهسته ۵ FUو کاهش سمیت آن می شوند. به نظر می رسد که این دندریمرها حامل‌های مفیدی برای داروهای ضدسرطان باشند.

دندریمرها در مطالعات پیش کلینیکی به عنوان عامل متمایز کننده برای تصویربرداری تشدید مغناطیس هسته (MRI) تست شده اند .افزودن عامل متمایز کننده مثل کاتیون های فلزی پارامغناطیس، حساسیت و ویژه بودن روش را بهتر می‌کند.

۱۱- بحث و نتیجه گیری

به طور کلی دندریمرها می توانند حامل مواد دارویی و یا مولکول های زیستی بر روی سطح و یا درون حفره‌هایشان باشند. دندریمرها دارای این خاصیت هستند که مولکولهای میهمان خود را در بافت هدف و به صورت کنترل شده آزاد کنند، که این فرایندها در مجموع می تواند منجر به کاهش مصرف دارو و بعضاً آثار مخرب آن شود.هرچند که دارورسان های دندریمری در مراحل ابتدایی به سر می برند اما خصایصی دارند که آنها را بسیار جذاب می کند. ویژگی های قابل کنترل در دندریمرها مثل اندازه، شکل، طول شاخه وخصوصیات سطحی این اجازه را می دهد که دندریمرها را برای هر خواسته ای اصلاح کرد و آنها را به شکل حامل هایی ایده ال برای بسیاری از کاربرد ها در آورد. مکانیسم های بارگیری دارو در حامل‌های دندریمری مختلف است و انتقال دارو بسته به نوع دارو و دندریمر ممکن است از طریق پوست، دهان ، چشم و یا ریه انجام پذیرد. دندریمرها در مراحل تشخیصی هم می توانند مفید باشند و می توانند حامل داروهای ضد سرطان و عوامل تصویر برداری نیز باشند .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Medina, S. H., El-Sayed, M. E. H. “Dendrimers as Carriers for Delivery of Chemotherapeutic Agents”.Chem. Rev, Vol.109, pp.3141–3157,(2009).

[2]Klajnert, B., Bryszewska, M. “Dendrimers: properties and applications”. ActaBiochimicaPolonica, Vol. 48, No. 1, PP. 199–208, (2001).

[3]. Nanjwade, B. K., Bechra, H. M., Derkar. G. K., Manvi. F. V., Nanjwade. V. K., “Dendrimers: Emerging polymers for drug-delivery systems”.,European Journal of Pharmaceutical Sciences.,Vol,38., pp, 185–196, (2009).

http://edu.nano.ir

۱

۷

قسمت هفتم: نانو ذرات مغناطیسی در دارو رسانی هدفمند

۱

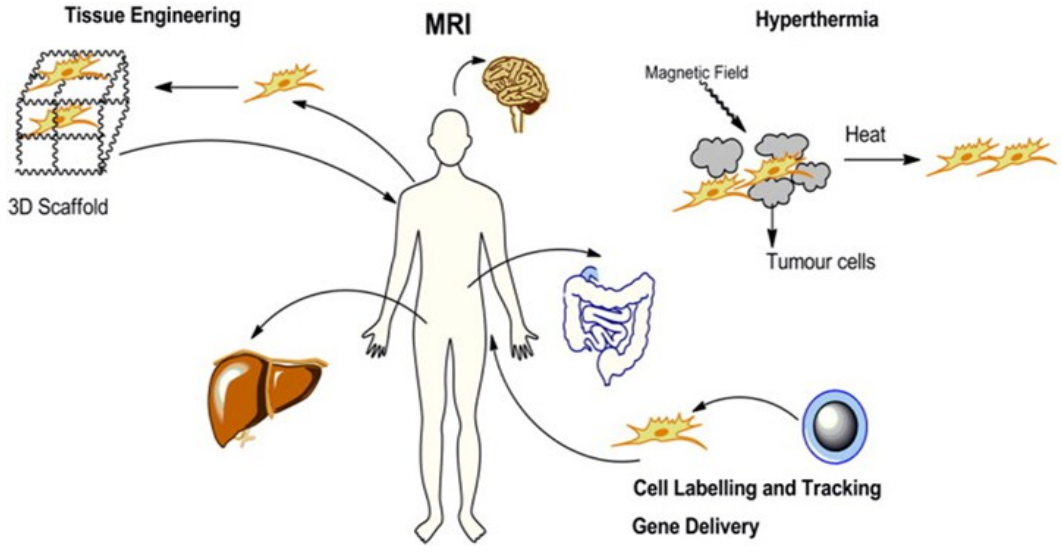
نانوذرات مغناطیسی یکی از مهمترین و پرکاربردترین انواع نانومواد می باشند که ویژگی های منحصر به فردشان موجب ایجاد کارایی های خاص آنها نسبت به سایر نانوساختارها می شود .این ذراتدر شاخه های مختلف قابل کاربردهستند. اما نقش آنها در زیست – پزشکی به ویژه در زمینه دارورسانی قابل توجه است به آن جهت که مغناطیس ذاتی آنها بسیاری از کارها از جمله هدف یابی را تسهیل می کند که این خود در دارورسانی بسیار مهم و ضروری می باشد

در مقاله حاضر سعی شده است اطلاعات کلی پیرامون نانو ذرات مغناطیسی و ویژگی های ذرات در کاربری های زیست – پزشکی داده شود و در ادامه به طور خاص برروی ویژگی های این ذرات در دارورسانی توجه شده است و کاربردهای مختلف آنها مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین اهمیت پوشش دار کردن نانوذرات مغناطیسی به عنوان یک نیاز اساسی برای کاربردهای پزشکی، اشاره شده است. در ادامه، نحوه ی بارگذاری دارو در نانوذرات مغناطیسی، ورود ذرات به بدن،هدف یابی وآزادسازی دارو بحث شده است و در نهایت بحث مختصری در ارتباط با فارموکینتیک داروها و سمیت آنها در بدن ارائه شده است.

۱-مقدمه

سیستم های دارورسانی بر پایه فناوری نانو به سبب تغییر فارموکنتیک دارو،افزایش مدت زمان حضور دارو در جریان خون، کاهش سمیت و افزایش نیمه عمر دارو موجب بهبود چشمگیر در درمان های دارویی شده اند.تمام این ویژگی ها ازانتقال هدفمند دارو میسر می شود که در این بین نقش نانو ذرات مغناطیسی (MNP= Magnetic nanoparticles) به عنوان حامل های دارورسانی به خاطرداشتن ویژگی های منحصر به فرد علاوه بر ویژگی های معمول در سایر نانومواد پررنگ تر است.

نانوذرات مغناطیسی که بخش بزرگی از نانومواد را به خود اختصاص می دهند پتانسیل انقلاب در بخش تشخیص و درمان های کلینیکیبه سبب خواص منحصر به فرد از جمله



شکل ۱- کاربرد های نانو ذرات مغناطیسی در زیست – پزشکی

* حورا نکونام (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

مومنتوم تشدید شده مغناطیسی و سوپر پارامغناطیسی و قدرت برهم کنش های زیستی درسطوح سلولی و ملکولی را دارا می باشند.

استفاده پزشکی از پودرهای مغناطیسی به دوران یونان باستان و روم برمیگردد، ولی به شکل اصولی و تحقیقاتی از سال ۱۹۷۰ در علوم بیولوژی و پزشکی استفاده شد و پیش بینی می شود این ذرات در آینده نقش چشمگیری در رفع احتیاجات حیطه سلامت بشریت خواهند داشت ها با تکیه بر فناوری نانو محدوده گسترده ای از کاربردهای تشخیصی و درمانی در بیماری هایی از جمله سرطان،بیماری های قلبی و عصبی را تسهیل کرده اند. نانوذرات مغناطیسی به فراوانی در تحویل هدفمند عوامل درمانی استفاده می شود و بر اساس هدف یابی دارویی مغناطیسی (MDT= Magnetic drug targeting) که شامل تمایل قوی بین لیگاند و گیرنده می باشدیا ازطریق جذب مغناطیسی بافت خاص عمل می کنندها به سبب امکان کنترل از راه دورعوامل درمانی در انتقال ذرات به بافت مورد نظر بسیار قابل توجه هستند، وبه همین سبب آنها را حامل های هدفمند مغناطیسی می نامند MTC= magnetic targeted carriers خواص منحصر به فرد این نوع از نانوذرات شامل سوپر پارامغناطیسی، فوق اشباعیت و پذیرفتاری مغناطیسی می باشد کهاز خصوصیات مغناطیسی ذاتی آنها منشا می گیرد.از سویی دیگر با استفاده از پوشش های سطحی مختلف می توان خواص زیست - پزشکی مطلوب و پایداری را برای این ذرات ایجاد کرد و از اثرات پارتیکوکنتیک و سمیت نانوذرات مغناطیسی ناشی از برهم کنش های آنها با سلول یا پروتئین های بیولوژیکی ممانعت کرد که منجر به افزایش زیست سازگاری نانوذرات مغناطیسی می شود

از کاربرد های نانوذرات مغناطیسی در پزشکی می توان به موارد زیر اشاره کرد:

•انتقال هدفمند ترکیب مورد نظر از جمله ژن،دارو،سلول بنیادی،پروتئین و آنتی بادی به بافت وسلول هدف

•تصویر برداری بر پایه رزونانس مغناطیسی

•درمان سرطان با روش هایپرترمی

•جداسازی سلول ها و ماکروملکول ها و تخلیص سلولی

- •کاربرد در زیست حسگرها

•امکان ردیابی ذرات در شرایط برون تن(in vitro)ودرون تن (in vivo) از طریق تصویر برداری تشدید مغناطیسی (MRI= magneticresonance imaging)

•آزمایش های ایمونوسیتو شیمیایی

شکل ۱کاربرد های نانو ذرات مغناطیسی در زیست پزشکی را نشان می دهد.

۲ -ذرات مغناطیسی ذرات مغناطیسی مواد فاز جامد پاسخ دهنده به مغناطیس هستند که می توانند به شکل نانوذره منفرد یا تجمعی از ذرات میکرو و نانو باشند. هر کدام از انواع نانوذرات در زمینه خاصی استفاده می شوند. ترکیب، سایز و مسیر سنتز نانو ذرات مغناطیسی با توجه به نوع کاربری آنها متفاوت است اما ذرات سوپر پارامغناطیس، فرو و فری برای انواع کاربردهای دارورسانی قابل استفاده هستند. اینگونه مواد به دلیل گشتاور مغناطیسی واحد شبکه و ساختار دمین ها شدیدا از میدان مغناطیسی خارجی متاثر می شوندبه نحوی که در غیاب میدان مغناطیسی خارجی به صورت یک ذره غیر فعال عمل می کنند.تک دمین بودن و سوپرپارامغناطیسی از ویژگی های نانوذرات مغناطیسی هستند که منشا بسیاری از خواص منحصر به فردشان می باشد.

۲–۱– ذرات تک دامنه (دمین)دیواره های دمین دارای یک پهنای مشخصی هستند و گروهی از اسپین های هم جهت را که به شکل هماهنگ عمل می کنند در قالب یک ناحیه (دمین)جدا می کنند. شکل گیری و پایداری دمین ها با مصرف انرژی همراه است. وقتی اندازه ذره به قطر بحرانی کاهش می یابد ذرات تک دامنه تشکیل می شوند که تشکیل دیواره در این شرایط از نظر انرژی مناسب نیست مطمئناً درک و کنترل خواصمغناطیسی نانوذرات، مکانیسم خواص

http://edu.nano.ir

مغناطیسی مواد و طراحی و کنترل آن را روشن خواهد ساخت. نانوذرات مغناطیسی، به دلیل کاهش حوزه های مغناطیسی و در نتیجه ایجاد خاصیتسوپر پارامغناطیس آینده‌ی درخشانی دارند.

۲-۲- سوپر پارا مغناطیسی

خواص سوپر پارامغناطیس نانو ذرات مستقیماً تحت تاثیر آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات است. هنگامی که ممان مغناطیسی نانوذرات در جهت محور آسان بلور است، مقدار انرژی آنیزوتروپی مغناطیسیEA کمینه می‌شود. در نانوذرات مغناطیسی کروی، آنیزوتروپی بلور مغناطیسی برابر با آنیزوتروپی مغناطیسی کل است. این آنیزوتروپی به عنوان سدی برای تغییر جهت مغناطیسیاست. هنگامی که اندازه نانوذرات تا حد آستانه‌ایی کاهش می‌یابد،EA برابر با انرژی فعال سازی گرمایی (KBT) می شود. با وجود سد انرژی آنیزوتروپی کوچک، جهت مغناطیسی نانوذرات به راحتی توسط انرژی فعال سازی گرمایی ویا میدان مغناطیسی خارجی تغییر می‌کند. اگر انرژی گرمایی بیشتر از EA باشد، تمام جهات و ممان مغناطیسی در جهات کاتوره‌ایی قرار می‌گیرند. اساساً رفتار کلی‌نانوذرات مغناطیسی مانند اتم‌های سوپر پارامغناطیس است. اگرچه نانوذرات هنوز خاصیت مغناطیسی کمی دارند هر ذره مانند یک اتم پارامغناطیس عمل می‌کند، اما ممان مغناطیسی بزرگی دارد. چنین رفتاری، سوپرپارامغناطیس نامیده می شود (شکل ۲). در ماده سوپرپارامغناطیس، جهت مغناطیسی نانوذرات به جای جهت خاصی، سریعاً در حال تغییراست. دمایی که سد انرژی آنیزوتروپی مغناطیسی نانوذرات همیشه بر اثرژی فعال سازی گرمایی غلبه می‌کند، دمای بلوکه نامیده می‌شود.

۲-۳- اثر میدان مغناطیسی بر ذرات مغناطیسی

ذرات مغناطیسی تحت یک میدان مغناطیسی خارجی می چرخند و به منظور جابجایی ذرات در یک جهت خاص از فضا باید از یک میدان ناهمگن استفاده شود (شکل ۳).اثر نیروی مغناطیسی بر روی این ذرات در یک سوسپانسیون مایع با مغناطش ذرات،چگالی جریان مغناطیسی و گرادیان میدان مغناطیسی متناسب است

۲-٤- فروفلوئید(سیال مغناطیسی)

نانو ذرات مغناطیسی در یک مایع مناسب پایدار می شوند این ترکیب از الگومره شدن ذرات ممانعت می کند و یک محلول کلوییدی را تشکیل می دهد که به آن فروفلوئید گویند. در روش های قدیمی تر از تخریب ذرات بزرگ در محلول آلی مناسب در جهت تهیه فروفلوئید ها بهره می بردند ولی اخیرا از روشهای سنتز شیمیای استفاده می کنند به منظور به دست آوردن یک ترکیب فروفلوئید پایدار در محیط فیزیولوژیک با pH طبیعی و قدرت یونی متناسب، سطح ذرات باید عملکردی (عامل دار) شوند. این ذرات با دکستران، آلبومین یا پلیمر های سنتزی مثل متااکریلات پوشش داده می شوند.

۳- ویژگی های نانوذرات مغناطیسی برای مصارف پزشکی

* MNP ها باید ساختار کریستالی داشته باشند و هر ذره تنها یک دمین داشته باشد

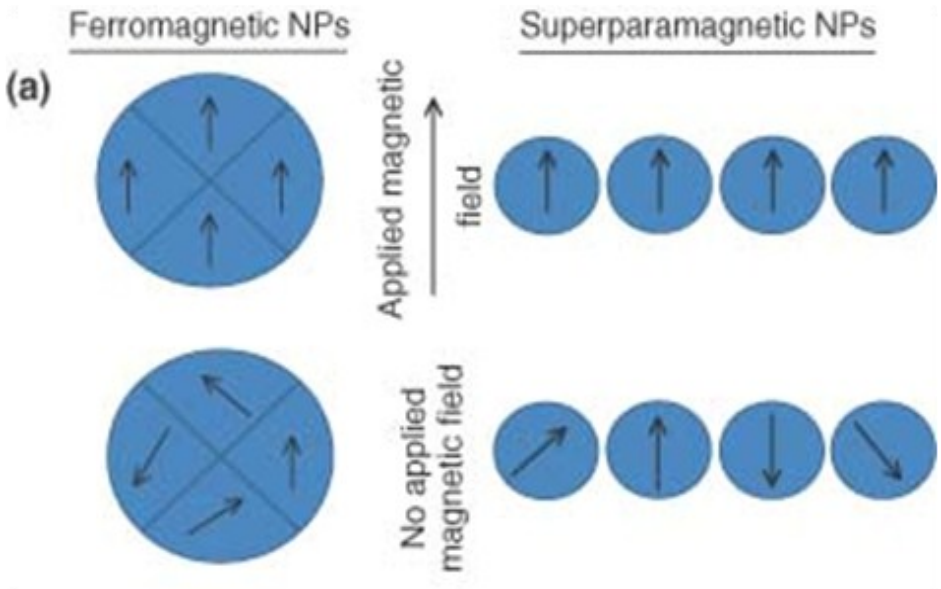
* توزیع اندازه نانو ذرات تا حد ممکن باریک باشد و دارای توزیع هم سایز باشند

* تمام نانوذرات در یک نمونه خاص باید هم شکل باشند. به طور غالب از نانوذرات کروی استفاده می کنند.البته از ساختار های پیچیده تر مثل نانوسیم ها و نانوتیوپها نیز بهره می برند

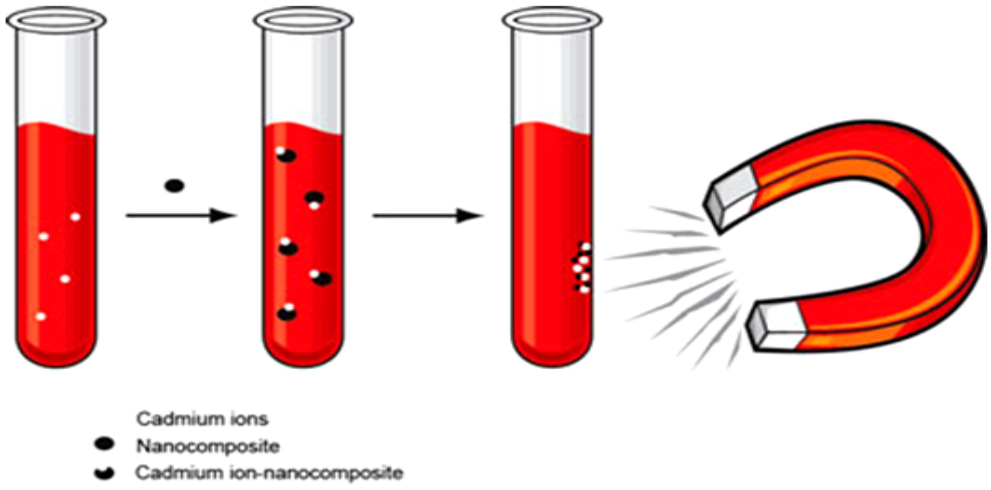
* پایداری و زیست سازگاری:یکی از ضروریات برای کاربردهای زیست پزشکی می باشد و با استفاده از ساختارهای پوسته-هسته (core-shell) قابل دست یابی است که شامل یک هسته اکسید فلزی یا فلزی می باشد که در پوششی از پلیمر یا مواد غیرآلی قرار گرفته است که به ذرات زیست سازگاری داده و یا امکان اتصال به بیوملکول ها رافراهم می آورد

* اندازه کوچک و سایز هیدرودینامیک: داشتن اندازه کوچکتر از ۵۰ نانومتریکی دیگر از ویژگی های مورد نظر

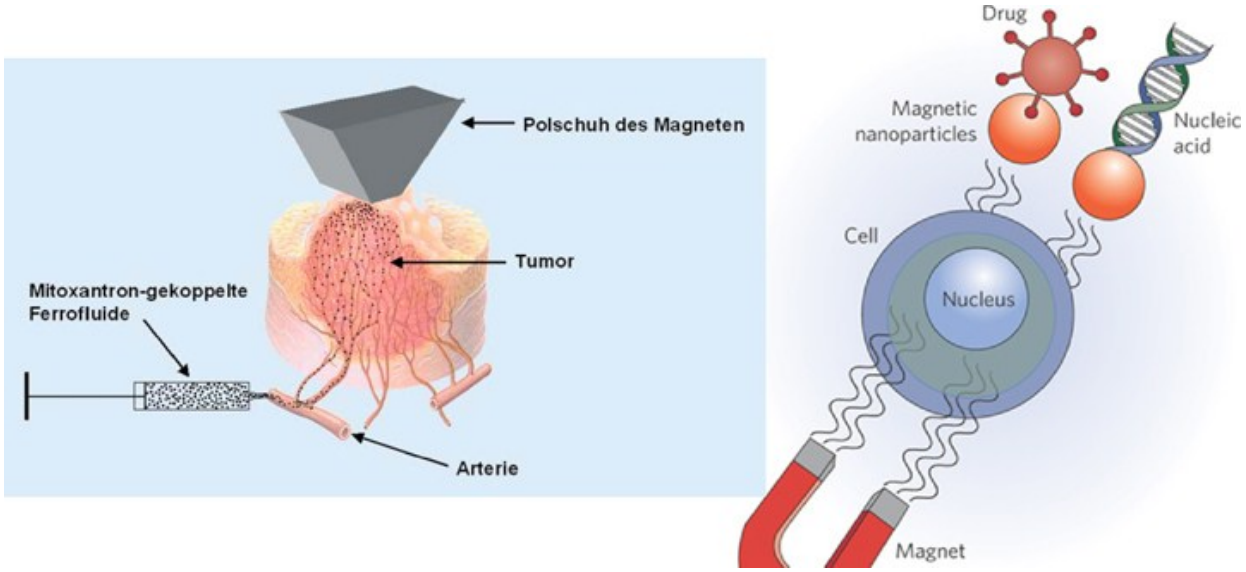
http://edu.nano.ir



شکل۲– ساختار مواد سوپر پارامغناطیس



شکل ۳– اثر میدان خارجی بر ذرات مغناطیسی



شکل٤– هدایت نانو ذرات موجود در بدن با اعمال میدان مغناطیسی خارجی

http://edu.nano.ir

در این زمینه می باشد. به این دلیل که انتشار را تسهیل می کند و ذرات را از برداشته شدن توسط سیستم رتیکولواندوتلیال بدن (RES) در امان می دارد.

٤- مزایای نانوذرات مغناطیسی برای مصارف پزشکی

٤-١- اندازه

اندازه آنها در محدوده یک سلول کوچک (۱۰ تا ۱۰۰ میکرون)، ویروس(۲۰ تا ٤٥ نانومتر) ،پروتئین (۵ تا ۵۰ نانومتر) یا ژن (با پهنا ۲نانو متر و طول ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر) می تواند باشد بنابراین امکان نزدیک شدن و یا وارد شدن به ساختار های زیستی را ممکن می سازد و چنانچه ذرات با ملکول های بیولوژیکی مناسب پوشانده شوند توانایی بر هم کنش با این ساختارها را پیدا می کنند و یا به آنها متصل می شوند. به همین دلیل یک تکنیک قابل کنترل و دقیق در نشاندار کردن ساختارهای زیستی می باشد

٤-٢- قابلیت کنترل از راه دور

نانوذرات مغناطیسی بواسطه گرادیان میدان مغناطیسی خارجی که همراه با نفوذپذیری ذاتی میدان مغناطیسی در داخل بافت های انسانی است قابل دستکاری و کنترل می باشند.

این عملکرد و کنترل از راه دور در انتقال و تجمع نانوذرات مغناطیسی،نشاندار کردن اختصاصی ساختارهای زیستی و به طور خاص در انتقال دارو های ضد سرطان به بافت توموری هدف استفاده می شود (شکل ٤)

٤-٣- واکنش رزونانسی به تغییرات میدان

این ذرات می توانند به صورت رزونانسی به تغییرات وابسته به زمان میدان پاسخ دهند و امکان انتقال انرژی از میدان تهییج شده به نانوذرات را فراهم کنند. و به این سبب نانوذرات می توانند منجر به افزایش دما شده که از این خاصیت در هایپر ترمی برای درمان و یا به عنوان عوامل تقویت کننده شیمی درمانی و رادیو درمانی استفاده می شود

۵- مشخصات ذرات مغناطیسی در کاربردهای پزشکی

۵-۱- جنس ذرات

جنس ذرات مغناطیسی که به طور غالب استفاده می شوند شامل فریت ها با ترکیب عمومی (MFe_2O_4) (M که M می تواند یک کاتیون دو ظرفیتی مثل Ni,Co,Mg, و یا Zn باشد) ،مگنتیت(Fe_3O_4)و مگهمیت (Fe_2O_3)می باشد و نمونه هسته های جدید شامل آهن،کبالت و نیکل است

۵-۱-۱آهن اکسید

در مصارف پزشکی عموما به دو شکل مگنت‌های سوپرپارامغناطیس مگنتیت (Fe_3O_4) و مگهمیت ($Fe_2O_3\gamma$) به کار میروند اندازه ذرات غالبا در محدوده ۳۰-۳ نانومتر و توزیع اندازه حدود ٪۲۰-۱۰و قابلیت پراکندگی در آب را دارند. برای استفاده از این ذرات در کاربردهای زیست پزشکی قابلیت انحلال در آب ضروری می باشد.

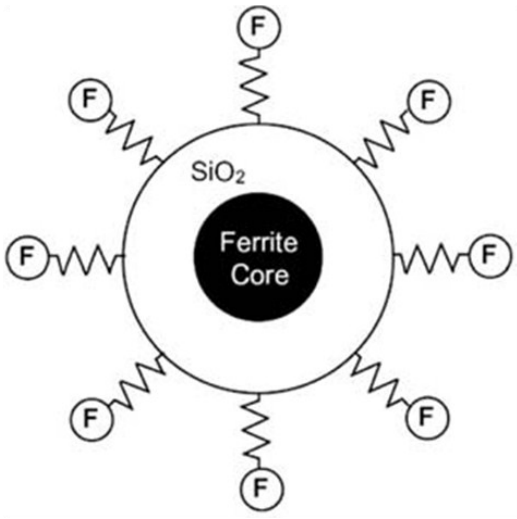
با جایگزینی آهن موجود در ساختارهای مگنتیت ومگهمیت با کبالت و نیکل خواص مغناطیسی تغییر می کند.

۵-۱-۲ ذرات بر پایه کبالت

این ذرات با میدان برهم کنش های قویتری دارند مشکل این نانوذرات، سمیت ناشی از نشت کبالت می باشد که با کپسوله کردن غیرآلی کبالت مثلا با سیلیکا تا حدی بهبود داده می شود

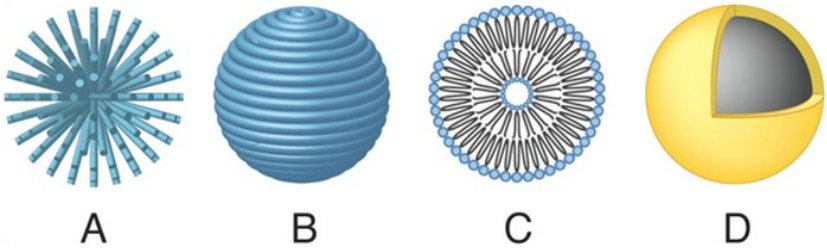
۵-۱-۳- ذرات مغناطیسی بر پایه آهن

مشکل عمده استفاده از این ذرات در کاربردهای پزشکی مشکل حساسیت بالای آنها به اکسیداسیون می باشد که برای حل مشکل از پوشش یا آلیاژهایی مثل پلاتین ،کبالت



شکل ۵ - نمونه core-shell از هسته فلزی که با سیلیکایا پلیمرهایی مثل PVA ویا دکستران پوشیده شده اند.

http://edu.nano.ir



شکل٦ ساختارهای MNP: A, B که در پوشش پلیمری کاملا کپسوله شده است(Cکپسوله شده لیپوزومی(Dساختار MNPبا ساختار پوسته هسته

و کربن استفاده می کنند

۵-۲-شکل ذرات

ذرات مغناطیسی در مصارف پزشکی به دو شکل اصلی موجود هستند :

۵-۲-۱ ساختار پوسته- core-shellهسته

به صورت هسته فلزی که با مواد زیست سازگار پوشیده شده اند که به خاطر ماده سازی راحتتر و کنترل بهتر بیشتر مورد توجه هستند(شکل ۵)

یک نوع ازMNP که دارای ساختارcore-shell می باشنددر آن هسته آهن اکسید مغناطیسی به شکل مگنتیت (Fe_3O_4)ویا مگهمیت (γFe_2O_3)است و ساختار پوسته از موادی مثل سیلیکا،دکستران، PVAیا فلزاتی مثل طلا که امکان اتصال گروه های عملکردی بوسیله رابط (cross-linker) را فراهم می کند. این چنین ذراتی با استفاده از سورفاکتانت های یونی و غیر یونی و یا از طریق کپسوله کردن در داخل ساختارهایی مثل قفس های کربنی یا پروتئین های فریتین سنتز می شود و در نهایت بوسیله اتصال گروه های کربوکسیل،آمین،بیوتین،استرپتوویدین،آنتی بادی و ...عامل دار می شود

۵-۲-۲- ذرات جایگذاری شده در پلیمر متخلخل:

به شکل پلیمر های متخلخل زیست سازگار است که نانوذرات مغناطیسی در آنهاجایگذاری شده اند. مزایای این روش در تولید ذرات با توزیع اندازه نسبتا باریک و مورفولوژی کروی و مشخص می باشد

و ذرات core-shell می توانند عامل دار شوند،امکان اتصال دارو و یا ژن را فراهم کند و یا در ماتریکس تجزیه پذیر جایگزین شوند

بحث و نتیجه گیری

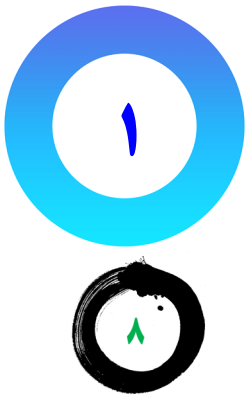
در این بحث، علاوه بر معرفی نانو ذرات مغناطیسی (MNP= Magnetic nanoparticles)از آنها به عنوان حامل های دارورسانی یاد شد. بخش عظیمی از نانومواد در گستره نانوذرات مغناطیسی قرار می گیرند و لذا نمی توان نقش آنها را در معالجات نادیده انگاشت. از زمان یونان باستان که زمان کشف اینگونه ذرات است تاکنون در کاربری تشخیصی و درمانی بیماری هایی از جمله سرطان،بیماری های قلبی و عصبی به کار رفته اند و همچنین برای تحویل هدفمند در دارورسانی مورد استفاده قرار گرفته اند. این ذرات واجد خواص منحصربه فردی هستند که مجموعه آنها با پوششهای سطحی، به نانو ذرات مغناطیسی خواص زیست پزشکی مطلوبی می بخشد. با توجه به این مطلب کاربرد های نانوذرات مغناطیسی در پزشکی از جمله اولویتهای مطرح شده در این مقاله بود. بر انواع ذرات مغناطیسی، تاثیرات میدان بر آنها و ویژگی ها، مشخصات و مزایای مصرف این نانوذرات در پزشکی نیز تمرکز شد.

فهرست

منابع

1. Kim, J. E., Shin, J. Y. & Cho, M. H. Magnetic nanoparticles: an update of application for drug delivery and possible toxic effects.Archives of Toxicology 86, 685-700, (2012)
2. Sun, C., Lee, J. S. H. & Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews 60, (2008).
3. Veiseh, O., Gunn, J. W. & Zhang, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. Advanced Drug Delivery Reviews 62, (2010).
4. Torcilin, V. P. Nanoparticulates as drug carriers. (Imperial CollegePress, 2006
5. Varadan, V. K., Chen, L. & Xie, J. Nanomedicine : design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems. (Wiley, 2008)

http://edu.nano.ir



قسمت هشتم: نانو ذرات مغناطیسی در دارورسانی هدفمند ۲

اخیرا دارورسانی هدفمند به دلایل منفعتهای مختلف، مورد توجه زیادی قرارگرفته است .در میان راه های فراوانی که دارو رسانی هدفمند را نشان می دهند، نانوذرات مغناطیسی به دلیل دارورسانی موضعی، اثرات جانبی کاهش یافته و رهایش داروی کنترل شده طی مدت زمان طولانی، مورد توجه قرار گرفته اند. آنچه در مقاله حاضر می خوانیم شامل بیان اهمیت پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی به عنوان یک نیاز اساسی برای کاربردهای پزشکی، نحوه بارگذاری دارو در نانوذرات مغناطیسی، ورود ذرات به بدن و هدف یابی می باشد.

مقدمه

نانوذرات مغناطیسی به دلیل زیست سازگاری، سهولت اصلاح سطح و خواص مغناطیسی، در کاربری بیوپزشکی و صنایع موردتوجه قرار گرفته اند. نانوذرات مغناطیسی می توانند به شیوه های مختلف مورد استفاده قرارگیرند. تمایل به سمت میدان مغناطیسی توسط نانوذرات مغناطیسی، ویژگی ای است که منجر به دستاوردهای جدید می شود به طوریکه داروهای متصل شده به این ذرات در بدن با استفاده از میدان مغناطیسی، هدفمند خواهند بود. لذا نانوذرات مغناطیسی راه حلی برای حمل دارو به نواحی مد نظر در بدن هستند. اما این عمل به سهولت اتفاق نخواهد افتاد و موانع متعدد داخل و خارج سلولی در مقابل این عمل قرار می گیرند .راه برون رفت از این مشکل پوشاندن سطح نانو ذرات با مواد قابل پذیرش توسط بدن است. اصطلاحا به این عمل اصلاح سطح گفته می شود. ترکیبات گوناگون معدنی و آلی برای این عمل به کار گرفته می شوند و موجب تسهیل فرایند ورود نانوذرات مغناطیسی به بدن می شوند. با عمل اصلاح سطح بر نانوذرات مغناطیسی فرایند بارگیری و حمل ترکیباتی نظیر دارو با سهولت بیشتری اتفاق خواهد افتاد و تحویل درون تن این ترکیبات با دقت بیشتری صورت خواهد پذیرفت .

٦-پارامترهای موثر در طراحی نانوذره مغناطیسی

طراحی و سنتز نانو ذرات نیازمند دانستن اصولی از طبیعت نانوساختارهاست. این ذرات به عنوان یک دارویی که به طرف بافت خاصی حرکت می کنند و ضرری برای بیمار ندارند و یا به عنوان عوامل کنتراست در تصویر برداری های پزشکی استفاده می شوند. در این بخش موانع فیزیولوژیکی که MNP ها با آنها مواجه هستند و تغییرات فیزیکی که برای بهبود عملکرد MNP ها در شرایط درون تن اعمال می شود وپارامترهای مهم فیزیکی و فیزیولوژیکی در طراحی نانوذرات با کاربردهای زیستی را بررسی می کنیم

٦-١- موانع فیزیولوژیکی

٦-١-١موانع خارج سلولی

- یکی از موانع سیستم ایمنی بدن است که در مقابل عوامل بیگانه که تزریق شده اند قرار می گیرد و از رسیدن آنها به محل مورد نظر ممانعت می کنندو یا موجب تغییر خواص فیزیکی ذرات می شود
- نانو ذرات وقتی وارد خون می شوند قدرت یونی بالا و هتروژنیستی محلول موجب تجمع نانوذرات در خون می شودکه در نهایت موجب تغییر خواص مغناطیسی و توقف آنها می شود
- نانوذرات به شکل غیر اختصاصی با پروتئین های پلاسما

* حورا نکونام (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

بر هم کنش دارند که ممکن است موجب برانگیختگی سیستم ایمنی شودو یا با ماتریکس خارج سلولی و سطح سلول که در سرم خونی موجود است برهم کنشی غیر اختصاصی داشته باشد که علی الخصوص برای MNP ها امکان اتصال زود رس به سلول های دیگر قبل از رسیدن به بافت هدف وجود دارد

•علاوه بر موارد مذکور در شرایط محیطی عروق،نانوذرات با محدودیت هایی از جمله تناسب اندازه ذره با آناتومی بافت هدف

مواجه هستند. این محدودیت در هدف یابی به اندام هایی مثل مغز و کلیه چشمگیر تر است به عنوان نمونه در مغز،سلول های اندوتلیال و استروسیت میزان پینوسیتوز را محدود می کنند و اتصال محکم بین سلول ها در سد خونی – مغزی ایجاد مانع می کند و فقط به ذرات با اندازه کوچک و خواص فیزیکوشیمیایی متناسب اجازه عبور از سد خونی–مغزیداده می شود

٦-١-٢- موانع داخل سلولی

•موانع بیولوژیکی فقط به فضای خارج سلولی محدود نمی شوندبلکه موانع داخل سلولی نیز به عنوان سدی در رسیدن ذرات

حامل دارو مطرح می باشند. در همه نانو ذرات وقتی به غشا هدف متصل می شوند به طور معمول توسط اندوسیتوز وابسته به لیگاند برداشته می شوند و در داخل سلول بوسیله بر هم کنش های اسیدیفیکاسیون در محفظه اندوزومال از حامل جدا می شوند که البته بیشتر این اندوزوم ها به سمت لیزوزوم حرکت می کنند .پس یکی از مشکلات داخل سلولی فرار از تجزیه لیزوزومی و اندوزومی می باشد.بسیاری از عوامل درمانی از جمله DNA، SiRNAکه به تجزیه لیزوزومی حساس هستند، با تسهیل فرایند گریز از اندوزوم از رسیدن به لیزوزوم در امان می مانند

•مسئله درون سلولی دیگر، قدرت شکافت موانع بیولوژیکی به عنوان مثال شکافت غشا هسته در موارد ژن رسانی می باشد

از دیگر فاکتور های مهم فیزیولوژیکی برای طراحی نانوذرات عمق بافت هدف،میزان و سرعت جریان خون در بافت هدف، منابع عروقی، وزن بدن،مسیر تزریق، فاصله از منبع میدان و حجم تومور می باشد. عدم توجه به این فاکتور ها در هنگام طراحی نانوذرات مشکلات عظیمی در انتقال و شبیه سازی این فناوری از حیوان به نمونه های کلینیکی به همراه دارد

٦-٢- پارامتر های فیزیکی

پارامتر های فیزیکی شامل خصوصیات مغناطیسی و اندازه ذرات حامل،قدرت و گرادیان میدان،هندسه میدان و ظرفیت انتقال ژن و دارو می باشد.

هدف یابی مغناطیسی بر پایه جذبMNP به سمت یک میدان مغناطیسی خارجی می باشد.در صورت وجود گرادیان مغناطیسی مناسب،نیروی جابجایی روی مجموعه دارو/ذره اعمال شده و منجر به حرکت ذره به سمت بافت هدف می شود.با کاهش قدرت میدان،توانایی هدایت نانوذره به بافت هدف کاهش می یابد به همین دلیل با افزایش ثابت میدان مغناطیسی در نمونه های انسانی، هدف یابی از حیوانات کوچک به انسان مشکل شده است..

به طور کلی تحقیقات نشان می دهد که هدف یابی میدان مغناطیسی برای بافت های نزدیک به سطح و دارای جریان خون آهسته موثرتر است

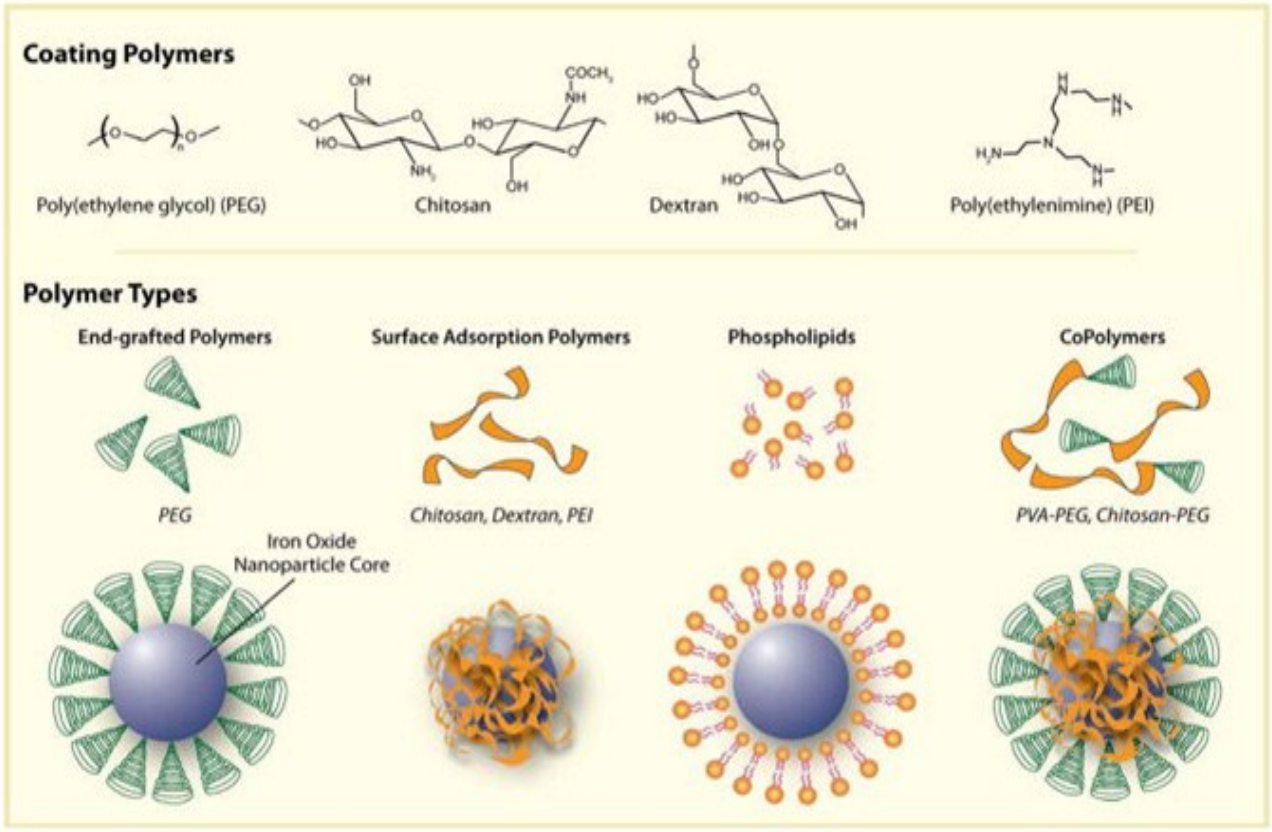
۷-پوشش دار کردن نانوذرات مغناطیسی

۷-۱- مزایای پوشش دار کردن نانوذرات

تغییر سطحی نانوذرات مغناطیسی دارای مزایای بسیاری است:

•پوشاندن سطح MNP با ملکول های آلی و غیر آلی موجب افزایش نیمه عمر با تعویق انداختن پاکسازی CLEARANCE میشوند. سیستم رتیکلواندوتلیال در کبد، طحال و مغز استخوان فعال است و بسته به اندازه ذرات

http://edu.nano.ir



شکل ۷–انواع پلیمر های پوشاننده

منجر به کلیرانس آنها می شود. نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش به سرعت توسط سلول های فاگوسیتی تک هسته ای (مونونوکلئیر) حذف می شوند. پوشش دادن، هیدروفوبیسیتی سطح، بار سطحی و PH این ذرات را تحت الشعاع قرار می دهد و به این وسیله پاکسازی ذرات را به تعویق می اندازد

•ایجاد پوشش آلی و غیرآلی در سطح نانوذرات از اپسونیزاسیون ذرات توسط ماکروفاژها جلوگیری می کند و از این طریق مدت زمان حضور نانوذره افزایش می یابد

•تغییرات سطحی امکان اتصال بیوملکول ها را فراهم می کند. به این معنی که اتصال کوالانت ملکول های خاص مانند آنتی

بادی،پروتئین و لیگاند مختص بافت مورد نظر را فراهم می کند وموجب اتصال اختصاصی به بافت مورد نظر می شود

•تغییر خواص سطحی باعث کنترل رهایش دارو می شود که با استفاده از پوشش های پلیمری حساس به PH و دما انجام می شود.

•کپسوله کردن MNPدر لیپوزوم امکان رساندن همزمان چندین دارو را به بافت هدف فراهم می کند

۷–۲– انواع پلیمرها با استفاده بیشت

پلیمرهایی زیست تخریب پذیر که به طور غالب برای پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی در دارورسانی و رهایش کنترل شده مواد شیمی درمانی استفاده می شوند شامل موارد ذیل می باشد (شکل ۷)

(Poly(ethylene glycol) (PEG
• (Poly(D,L-lactide
• (Poly(lactic acid
• (Poly(D,L-glycolide
• (Poly(lactide-co-glycolide
• (Poly(cyanoacrylate
،کیتوزان، آلژینات و ژلاتین

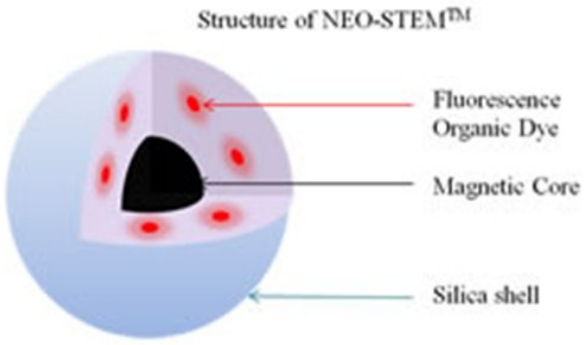
۷–۲–۲–پلی اتیلن گلیکول

یکی از پرکاربردترین پلیمر هایی که در این زمینه استفاده می شود PEG است .این پلیمر بطور خاص عملکرد سسیتم رتیکولواندوتلیال را به تاخیر می اندازد، سمیت کمی دارد و به دلیل ایمونوژنیستی پایین به صورت دست نخورده از

http://edu.nano.ir

کلیه ها و یا مدفوع دفع می شود. از طرف دیگرپیدا کردن بافت هدف توسط نانوذره را تسهیل می کندو با افزایش نفوذ نانوذره و اثرات نگه دارنده موجب افزایش زمان حضور دارو در جریان خون و بدن می شود.این مزایا استفاده از PEGبه عنوان پوشش نانو ذره مغناطیسی رامطلوب کرده است

۷-۲-۳- پوشش SiO_2



شکل ۸ - ساختار MNP با پوشش سیلیکون همراه با رنگ های آلی فلورسنتی

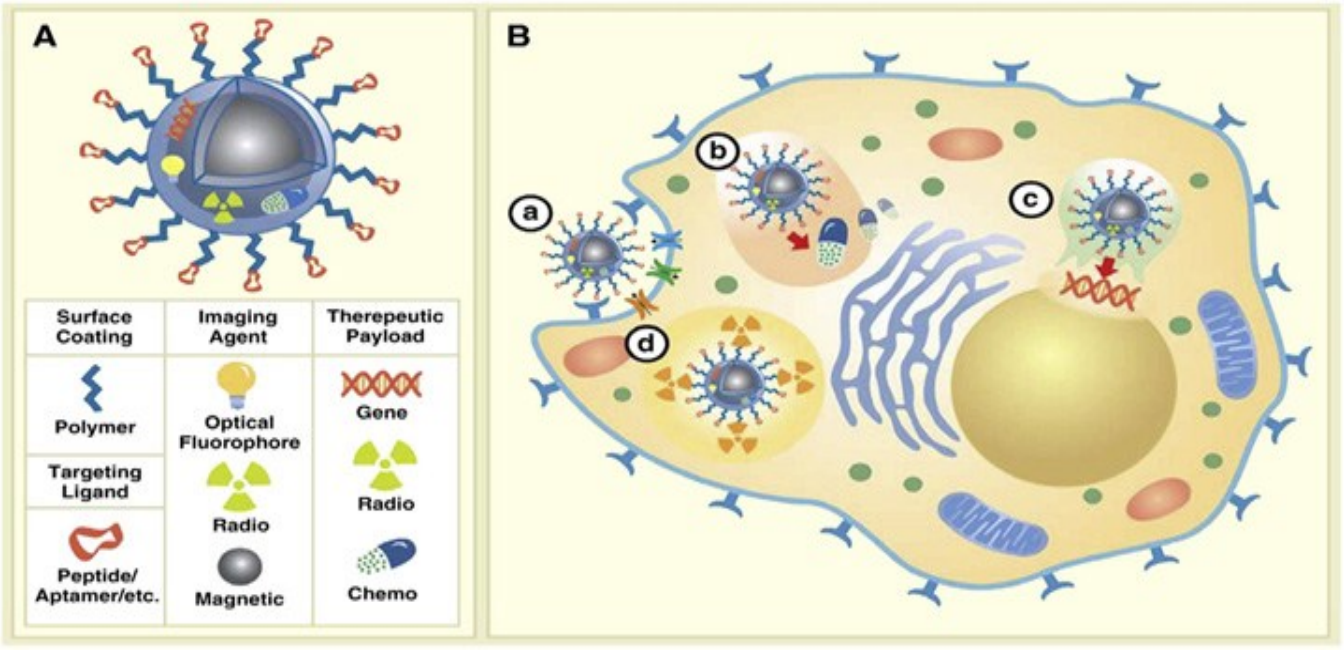
نقطه ایزوالکتریک SiO_2 حدود ۳-۲ می باشد، بنابراین این ذرات در خون بار منفی دارند که منجر به دافعه الکتروستاتیکی بین ذرات شده و از تجمع آنها جلوگیری می کند. از طرف دیگرSi و سایر مواد غیر الی میکرونی در مقابل گرما مقاوم هستند و نیز تخلخل سیلیکا باعث بهبود کپسوله کردن دارو می شوند و در غلظت های بالاتر ترشح دارو در بافت هدف به سادگی رخ می دهد. هم چنین موجب پایداری نانو ذره در شرایط pH ضعیف وغلظت بالای نمک می شود. شکل ۸ یک MNP پوشش داده شده با سیلیکون را نشان می دهد.

۸- مراحل فعالیت حامل های مغناطیسی

۸-۱- بارگذاری دارو

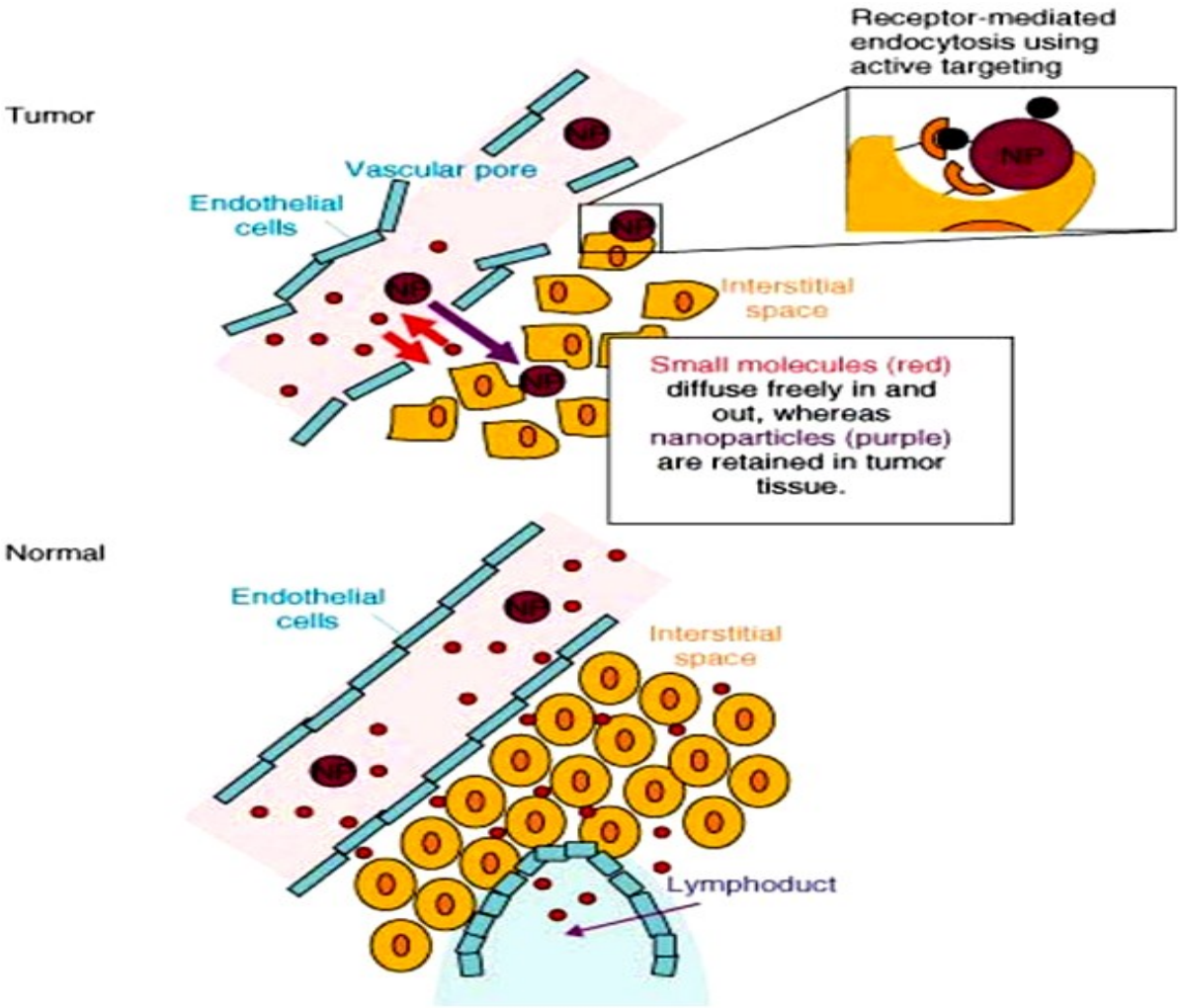
اتصال دارو از روش کوالانسی -با قابلیت شکافت و اتصال مجدد- و یا از طریق روش های فیزیکی از جمله برهم کنش های هیدروفوبیک می باشد که این برهم کنش ها اختصاصیت در دارورسانی را افزایش می دهند

طراحی مناسب نانوذراتوقتی با داروی خاصی بارگذاری می شوند می توانند به عنوان سیستم دارو رسانی مطلوب به کار گرفته شوند، این امر موجب کاهش بر هم کنش های غیر اختصاصی سلولی،کنترل ترشح عامل درمانی،قابلیت پذیرش تنوع در دارو های بارگذاری شده و یا استفاده از نانوذرات در تصویربرداری و ردیابی سلولی راممکن می سازد . نانوذرات حامل دارو نیزهمچون نانوذرات توسعه یافته در امور تصویربرداری نیاز به طراحی دقیق فیزیکوشیمیایی



شکل ۹- ساختار MNP با عملکردی چند گانه در سطح سلول

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰– هدف یابی غیر فعال نانو ذرات

برای هدف یابی دارند.در مرحله نخست نانوذرات باید قادر به حفاظت از مقدار چشمگیری از دارو باشندکه عموما بوسیله نوع پوشش و روش بارگذاری مشخص می شود.در بخش دوم می توان برای غلبه بر مقاومت های دارویی سلولی از داروهای چند گانه بارگذاری شده استفاده کرد که البته نیاز به طراحی دقیق بر روی نانو ذرات در جهت تجمع عوامل درمانی متفاوت دارد. و سوم اینکه ترشح عامل درمانی و میزان احتباس عامل بارگذاری شده به منظور اثر درمانی مطلوب باید متعادل شده باشد. عموما آزادسازی دارو در پاسخ به چرخه سلولی در یک زمان بهینه آغاز می شود و می توان غلظت و مدت زمان ترشح دارو بعد از برداشت درون سلولی را تعیین کرد.

MNPهای درمانی و یا تصویر برداری با عملکردی چندگانه برای درمان سرطان طراحی شده اند(شکل ۹ MNP)هایی که با این کاربردهای دوگانه توسعه یافته اند، لیگاند های هدف یابی را بر پلیمر پوشاننده سطح نانو ذره مثل PEGقرار می دهند که این عوامل می توانند نشانگر های چند گانه (نوری،رادیویی و مغناطیسی)برای تصویر برداری باشندو یا عوامل درمانی از نوع زیست درمانی،شیمی درمانی ویا رادیودرمانی(رادیونوکلئوتید)باشند

۸-۲- ورود به بدن ونزدیک کردن به بافت

کمپلکس دارو- حامل ایجاد شده به شکل فروفلوئید از طریق تزریق وریدی یا سرخرگی به بدن وارد می شودو با کمک میدان مغناطیسی خارجی (تولید شده از مگنت های دائمی) و گرادیان بالای میدان،امکان هدایت و تغلیظ دارو در محل تومور یا سایر بافت های هدف را فراهم می شود

۸-۳-هدف یابی

هدف یابی این ذرات به صورت اختصاصی نیست و غالبا از

http://edu.nano.ir

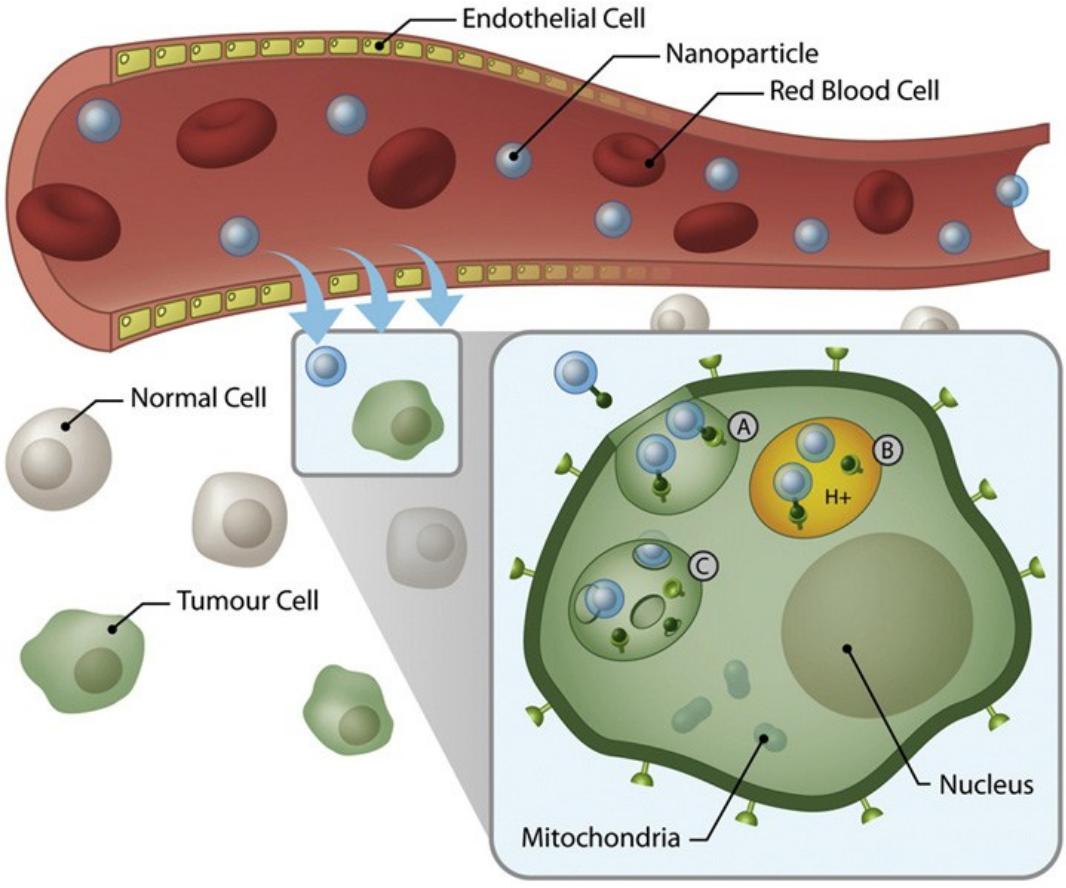
طریق روش های غیر اختصاصی مثل اندازه منافذ خاص بافت یا اثر تقویت شده نفوذ و احتباس (EPR= Enhanced permeability and retention) در بافت های توموری انجام می شود.روش غیر اختصاصی دیگر برای انتقال نانوذره مغناطیسی به بافت هدف بر پایه نیروهای الکتروستاتیک می باشد که یک پپتید با بار مثبت را به مجموعه عوامل رادیواکتیو و آهن اکسید سوپر پارامغناطیس اضافه می کنند که به این مجموعه tat-CLIOنیز می گویند (tatبه آهن اکسید متصل شده است)

۸-۳-۱ هدف یابی غیر فعال

این روش باشرط بهبود نیمه عمر خونیMNPها برقرار است و در بسیاری ازموارد مانندساختارهای غیر طبیعی ،آسیب های خاص عروقی،تومور،التهاب و عفونت قابل استفاده است

به طور عمده هدف یابی غیر فعال بر پایه پدیده اثر تقویت شده نفوذ و احتباس (EPR)می باشد. این پدیده از یک طرف موجب افزایش نشت ماکروملکول ها و نانو ذرات از عروق می شود که تسهیل خروج و تجمع آنها در بافت را ممکن می سازد و از طرف دیگر کارایی سیستم لنفاوی علی الخصوص در بافت های توموری متاستاتیک کاهش می یابد و منجر به افزایش تجمع نانو ذرات در بافت توموری می شود (شکل ۱۰).فاکتور هایی شامل درجه نارسایی مویرگی،جریان خون و میزان زهکشی لنفاتیکی میزان این تجمع را متاثر می کند.این تجمع و هدف یابی غیر فعال برای نانو ذرات با محدوده اندازه ۵۰۰-۱۰ نانومتر اتفاق می افتد.

منشا دیگر هدف یابی غیر فعال از پاکسازی ذاتی سیستم رتیکولواندوتلیال (RES)ناشی می شود که شامل سلول های مغز استخوان،مونوسیت های خون و ماکروفاژهای بافتی می باشد. برداشتMNP ها بواسطه سلول های فاگوسیته کننده ابزاری برای رساندن عوامل کنتراست برای تصویر برداری و یا حامل های دارو رسانی به بافت هدف را فراهم می کند. به عنوان نمونه برداشت سریع MNP بوسیله سلول های Kupfferپارانشیم کبدی ، تمایز بافت های سالم و بیمار را با



شکل ۱۱–هدف یابی فعال نانو ذرات

http://edu.nano.ir

توجه به تفاوت تشدید رزونانس مغناطیسی بین دو بافت را مقدور می سازد

۸-۳-۲- هدف یابی فعال

برای دستیابی ذرات به بافت هدف ازترکیب لیگاندهای با تمایل قوی در سطح ذرات به ملکول های مشخص در سطح سلول بیمار استفاده می کنند (شکل ۱۱).اتصال اختصاصی می تواند منجر به تسهیل اندوسیتوز بواسطه لیگاند شودکه راهی برای درون سازی سلولی (ورود ذرات به سلول) می باشد.بعد از تجمع ذرات تحت اثر EPR،بر هم کنش های آنتی ژن- آنتی بادی و یا گیرنده- لیگاند در بافت های بدخیم مثل تومور ها فراهم می شود.لیگاند ها می توانند از جنس پروتئین،پپتید،آپتامر و یا سایر ملکول های کوچک باشند.آنتی بادی های مونوکلونال به عنوان عوامل هدفمند دارو رسانی و تشخیص ملکولی ساختار مورد نظر با اختصاصیت بالا استفاده می شوندکه نمونه آن Herceptinمی باشد

پپتید RGD که (Arg-Gly-Asp) است دارای تمایل بالایی به اینتگرین αVβ3 می باشد و از این ساختار به عنوان لیگاند استفاده می کنند. این ترکیب برای رساندنMNP به طیف وسیعی از بافت های نئوپلاستیک در بیماری هایی از جمله سرطان سینه،ملانوما بدخیم و کارسینوما سلول های فلسی استفاده می شوند یا مثلا پپتید F3 که به نوکلئولین اندوتلیوم توموری متصل می شود.

در مقابل آنتی بادی مونوکلونال،استفاده از پپتید های کوتاه و ملکول های کوچک موجب افزایش تمایل اتصال از مسیر اتصال های چند ظرفیتی می شود.پدیده چند ظرفیتیبه تشدید بالایی از پدیده اتصال گفته می شودکه اتصال همزمان لیگاند های چندگانه به گیرنده های چند گانه سطح می باشد. از طرف دیگر ملکول های کوچک اتصالات محکمتری ایجاد می کنند.به همین دلیل نانوذرات آهن سوپر پارامغناطیس SPION ها بوسیله لیگاند های متنوعی مثل ملکول های آلیکوچک،پپتید،پروتئین،آنتی بادی وآپتامر طراحی می شوند

۸-۳-۳- طراحی نانو ذرات برای هدف یابی فعال

فاکتور هایی دیگری علاوه بر نوع لیگاندهای استفاده شده مطرح هستندکه شامل چگالی ملکول های هدف،اندازه و شکل نانوذره ها می باشد

۸-۳-۳-۱- چگالی ملکول های هدف

مطالعات نشان داده است که چگالی و سازماندهی لیگاند های متصل شده به طور چشمگیری اتصال نانوذره به بافت هدف را به دلیل پدیده مولتی والانت متاثر می کند.در چندین سیستم نانو ذره ای برای دستیابی به تمایل بالاتر اتصال به هدف های سلولی، از این اصول استفاده می کنند. در آهن اکسید با اتصالات عرضی از چگالی های متفاوت پپتیدهای RGD استفاده شد و دیدند که غلظت بیشتر RGD امکان اتصال همزمان لیگاندها را فراهم می کند اما چنانچه چگالی لیگاند ها از یک حدی بیشتر باشد بوسیله دافعه استری از برهم کنش های مولتی والانت ممانعت می کند.

۸-۳-۳-۲- اندازه ذره

اتصال مولتی والانت همچنین بوسیله اندازه ذره متاثر می شود.در یک مطالعه دراین رابطه دیده شد که ذرات با محدوده اندازه ی ۱۰۰-۲ نانومتر که سطح آنها با آنتی بادی های Hercepتinپوشیده شده اند دارای توانایی اتصال و داخل شدن به ساختار می باشند.نانوذرات کوچکتر از۲۵ نانومتر فاقد توانایی اتصال از طریق لیگاند های چند گانه به سلول می باشند از طرف دیگر نانوذرات بزرگتر به راحتی توسط سلول ها اندوسیتوز نمی شوند و به طور کلی ذرات در محدوده ۵۰-۲۵ نانومتر برای اتصال مولتی والانت و اندوسیتوز مناسب می باشند.

۸-۳-۳-۳- شکل نانوذره

شکل نانو ذرات نیز بر توانایی هدف یابی آنها تاثیرگذار است. مطالعات نشان داده که نانوذرات مایل نسبت به نانوذرات کروی تمایل اتصال بیشتر و محکمتری دارندو ساختارهای کرمی شکل نانویی توانایی اتصال تشدید شده

http://edu.nano.ir

ای را نشان می دهند

بحث و نتیجه گیری

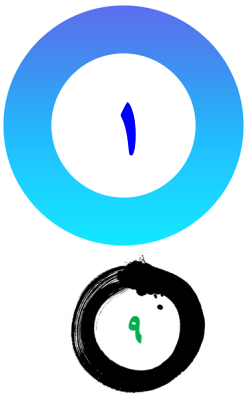
هر جسم خارجی در بدو ورود به بدن با ممانعتهایی مواجه می شود مگر که از قبل به نحوی خود را با محیط بدن سازگار کرده باشد. نانوذرات مغناطیسی نیز با ممانعت هایی برای ورود به بدن مواجه می شوند که در این مقاله به آنها اشاره شده است. در زمینه سازگارسازی این ذرات می توان اصلاح سطح را برگزید به طوریکه با استفاده از پوشش های سطحی مختلف می توان خواص زیست - پزشکی مطلوب و پایداری را برای این ذرات ایجاد کرد و از اثرات پارتیکوکنتیک و سمیت نانوذرات مغناطیسی ناشی از برهم کنش های آنها با سلول یا پروتئین های بیولوژیکی ممانعت کرد. برایند این عمل افزایش زیست سازگاری نانوذرات مغناطیسی خواهد بود. پس از مناسب سازی نانوذرات برای ورود به بدن می توان از آنها برای حمل ترکیبات مختلف از جمله دارو استفاده نمود. همگی این موارد و نیز مراحل جزئی تر این اتفاق مثل بارگذاری دارو، ورود به بدن، نزدیک کردن به بافت و هدف یابی را می توان در این مقاله ملاحظه نمود.

از رابطی با قابلیت جداشدن بواسطه ی اعمال تغییرات pH ،اسموتیک و یا فعالیت آنزیمی استفاده می کنند و یا با استفاده از ترکیبات پلیمری کاتیونی موجب القا تورم اسمزی و یا اثر اسفنجی پروتون می شوند و تسهیل فرار از اندوزوم را موجب می شوندلیپوفیلیک مثل فروسیلیکون استفاده می کنند

فهرست

منابع

1. Veiseh, O., Gunn, J. W. & Zhang, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. Advanced Drug Delivery Reviews 62, 284-304 (2010).
2. Dobson, J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. willy (11 MAY 2006)
3. Kim, J. E., Shin, J. Y. & Cho, M. H. Magnetic nanoparticles: an update of application for drug delivery and possible toxic effects.Archives of Toxicology 86, 685-700, (2012)
4. Varadan, V. K., Chen, L. & Xie, J. Nanomedicine : design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems. (Wiley, 2008)
[5] Torcilin, V. P. Nanoparticulates as drug carriers. (Imperial CollegePress, 2006)
Sun, C., Lee, J. S. H. & Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews 60, 1252-1265, (2008).



جلسه نهم: نانو ذرات مغناطیسی در دارو رسانی هدفمند (۳)

اغلب دارورسانی توسط حاملهای MNPبا هدایت نانوذرات مغناطیسی به ناحیه هدف توسط میدان مغناطیسی، انجام می پذیرد. این عمل از طریق چندین مکانیسم مختلف انجام میشود. در این بین اندازه نانو ذره و ویژگی های سطح آنها نقش زیادی در تعیین توانایی عبور از غشای سلولی بازی می کند. این مقاله مروری است بر مطالعات فارموکنتیک بر MNP، سمیت MNP و موانع MNP در کاربری پزشکی.

مقدمه

به طور خلاصه برای هدفگیری مغناطیسی، دارو یا رادیوترکیب درمانی به ترکیب مغناطیس متصل و به بدن معرفی شده و توسط میدان مغناطیسی در ناحیه مدنظر تجمع می کند. سپس براساس کاربرد، ذرات دارو را رها کرده و یا موجب اثرات موضعی می شوند. رهایش دارو از طریق نفوذ ساده یا از طریق مکانیسم هایی که نیازمند فعالیت های آنزیمی هستند و یا با تغییرات در شرایط فیزیولوژیک مثل pH، اسمولالیته ویا دما رخ می دهد. چون گرادیان مغناطیس با فاصله از هدف کاهش می یابد، مهمترین محدودیت دارورسانی مغناطیسی به قدرت میدان خارجی برای اعمال گرادیان مغناطیسی لازم برای دست یافتن به ناحیه مد نظر، مربوط می شود. محدودیت دیگر به ابعاد نانوذرات مربوط می شود. همچنین در قیاس کردن مدلهای حیوانی به انسان محدودیتهایی وجود خواهد داشت .چالش دیگرMNP ها در مورد مکانیسم پاکسازی آنها است که با توجه به ساختار به کار رفته در آنها متنوع خواهد بود. فارموکینتیک نانوذرات و برداشت آنها توسط سلول ها در شرایط درون تن به قدرت آنها در عبور از موانع بیولوژیکی و افزایش مدت زمان حضور آنها در گردش خون، بستگی دارد.

یکی از مهمترین دلایلی که به نانوذرات مغناطیسی کاربری بیوپزشکی بخشیده است، زیست سازگاری آنها می باشد. همانگونه که این ذرات به عنوان ابزارهای دارو رسان مورد استفاده قرارمی گیرند، جزئیات سمیت آنها نیز می بایست مد نظر قرار گیرند. در بررسیهای متعدد درون تن و برون تن، این ذرات سمیت پایینی نشان می دهند. البته اگر میزان بارگیری این ذرات از حد مشخصی افزایش یابد، نانوذرات مغناطیسی سمیت خود را بروز می دهند. غلظت مورد نیاز برای اهداف دارورسانی اغلب پایینتر از سطوح ایجاد کننده مسمومیت است. اغلب سمیت نتیجه اتصال پروتئینهای سروم به MNPs است. نانوذرات پوشش دارنه تنها به دلیل حضور پوشش زیست سازگار بلکه به دلیل نواحی اتصال کمتر برای پروتئنها، یونها و سایر اجزاء، واجد سمیت کمتری هستند .

۸-٤- هدف یابی مغناطیسی

در نانو ذرات مغناطیسی از میدان مغناطیسی به منظور جهت دهی MNP هااستفاده می کنند (شکل ۱۲) . این روش از طریق تمرکز میدان های با قدرت بالا،گرادیان بالاو یا اثرایجاد شده توسط مغناطیس زمین در محل هدف می باشدو امکان تجمع بالایی ازMNP های حساس در محل مورد نظر را فراهم می آورد. البته این اثر تنها در بافتهای نزدیک به سطح جوابگو می باشد زیرا متناسب با افزایش فاصله با میدان،قدرت میدان مغناطیسی کاهش می یابد

۸-۵- تحویل درون سلولی

یک اصل مهم در استفاده ازMNP ها برای دارورسانی،وارد

* حورا نکونام (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

کردن آنها به داخل سلول و ترشح عوامل درمانی به سیتوپلاسم سلولی می باشد. گاهی عوامل شیمی درمانی به درون رسانی و ترشح درون سلولی آهسته نیاز دارند. چندین مکانیسم، ورود نانوذرات به داخل سلول را توصیف می کنند: ۱- اندوسیتوز بواسطه ی گیرنده ۲ -درونی کردن به کمک ساختار Caveoleانجام شود

اندازه نانو ذره و ویژگی های سطح آنها نقش زیادی در تعیین توانایی عبور نانوذره از غشای سلولی بازی می کند. مثلا نانوذرات کوچکتر از ۵۰ نانومتر با پوشش لیپوفیلیکتوانایی بالایی در عبور از غشا پلاسمایی دارند در حالت دیگر انتشار می تواند بواسطه اتصال پپتید tat به MNPتسهیل شده باشد. به عنوان نمونه از MNP های نشاندار شده با tat در ردیابی سلولی و کاربرد های دارورسانی استفاده می شود

۸-۶- ترشح کنترل شده عامل درمانی

عامل درمانی بواسطه فعالیت آنزیمی یا تغییر در شرایط فیزیولوژیکی از جمله PH،اسمولاریته، دماو گرادیان غلظت بین ذرات و خون از حامل ترشح شده و برداشت آن بوسیله بافت هدف انجام می شود

مشکل موجود در استفاده از MNP ها به عنوان حامل دارویی،ترشح عامل درمانی به اندامک های زیر سلولی مثل هسته و یا میتوکندری قبل از رسیدن به ارگانلی مثل لیزوزوم می باشد.البته بعضی عوامل درمانی که طبیعتا ساختار پایداری دارند، محیط نامساعد لیزوزوم را برای جداشدن عامل از حامل نیاز دارند اما ساختار موادی از جمله پروتئین ،پپتید و الیگونوکلئوتیدبه خطر می افتد.در این موارد به منظور ترشح اندوزومی بعد از داخل شدن به سلول از رابطی با قابلیت جداشدن بواسطه ی اعمال تغییرات pH ،اسموتیک و یا فعالیت آنزیمی استفاده می کنند و یا با استفاده از ترکیبات پلیمری کاتیونی موجب القا تورم اسمزی و یا اثر اسفنجی پروتون می شوند و تسهیل فرار از اندوزوم را موجب می شوند

۹- مطالعات فارموکنتیک روی MNP

۹-۱- توزیع زیستی و پاکسازی (Clearance)

جایگاه نهاییMNP در بدن یکی از نگرانی های افزایش استفاده از این نانوذرات می باشد. بوسیله خواص فیزیکوشیمیایی MNP تا حدودی رفتار نانوذرات مغناطیسی را می توان در بدن توجیه کرد، ولی ضابطه خاصی برای رفتار آنها تعریف نمی شود و مکانیسم پاکسازی با توجه به ساختار به کار رفته درMNP ها متنوع است. مثلا متابولیسم پاکسازی و یا سمیت ایجاد شده از ساختار پوسته – هسته FePtبا پوشش طلا با آهن اکسید پرشده لیپوزومی متفاوت است

فارموکینتیک نانوذرات و برداشت آنها توسط سلول ها در شرایط درون تن به قدرت آنها در عبور از موانع بیولوژیکی و افزایش مدت زمان حضور آنها در گردش خون که نیاز به توانایی گریز از سیستم RES دارد وموجب تجمع بیشتر ذرات در بافت هدف می شود بستگی دارد و با توجه بهخواص فیزیکو شیمیایی دخیل در فارموکینتیک ذرات شامل مرفولوژی،اندازه هیدرودینامیک،بار سطحی و سایر خواص سطحی متفاوت است که این خصوصیات از نوع،ساختار و جهت دهی نانوذرات ایجاد می شوند

۹-۱-۱-اندازه هیدرو دینامیک

اندازه درMNP ها از جمله خصوصیات فیزیکی است که در کارایی بهتر این ذرات در بدن مورد توجه هستند. بررسی توزیع نانوذرات باتوجه به اندازه هیدرودینامیک آنها مشخص می شودمطالعات نشان داده اند که ذرات با سایز کوچکتر و شکل کروی انتشار بیشتری دارند که موجب افزایش غلظت نانوذره در مرکز رگ خونی می شود و با کاهش برهمکنش ها با سلول های اندوتلیال باعث افزایش طول عمر نانوذره در خون می شود. اندازه نانو ذره توانایی خروج از عروق و انتشار در بافت هدف رانیز متاثر می کند.سلول های اندوتلیال اجازه عبور به ذرات کوچکتر از ۱۵۰ نانومتر را می دهد که البته عبور از موانع محکم از جمله سد خونی مغز محدود تر و دشوارتر می شود. بالای

http://edu.nano.ir

۹۸٪ از عوامل درمانی و تصویر برداری امکان عبور از سد خونی مغز را ندارند و هم چنین بسیاری از نانوذرات نیز قادر به عبور از این سد نیستند. تحقیقات گسترده در توسعه روش های درمانی برای تومورهای مغزی،پارکینسون،آلزایمر و هانتیگتون انجام شده است. در بررسی تاثیر اندازه در نفوذ از سد خونی مغزی، دیده شد که نانوذرات طلا با قطر هیدرودینامیک ۵۰-۱۵ نانومتر توانایی عبور از سد را دارند در حالیکه ذرات با اندازه بزرگتر از۲۰۰-۱۰۰ نانومتر نمی توانند عبور کنند

در مطالعات دیگری دیده شد که MNP های کوچکتر از ۲۰ نانومتر به صورت کلیوی دفع می شوند در حالیکه ذرات با اندازه متوسط در محدوده ۱۵۰-۳۰ نانومتر در مغز استخوان،قلب،کلیه و معده جمع می شوند و نانو ذرات با اندازه بزرگتر یعنی ۳۰۰-۱۵۰ نانومتر در کبد و طحال یافت می شوند .بنابراین حدود اندازه مکانیسم عمومی کلیرانس را مشخص می کند

اندازه MNPبرای گریز از فیلتراسیون طحالی باید به اندازه کافی کوچک باشدو برای جلوگیری از پاکسازی کلیوی باید به اندازه کافی بزرگ باشد. نانوذرات بزرگتر از ۲۰۰ نانومتربوسیله سلول های فاگوسیتی طحال جدا می شوند و ذرات کوچکتر از ۵.۵نانومتر بواسطه ی پاکسازی کلیوی حذف می شوند.بعضی از ذرات موفق به گریز از سیستم فیلتراسیون می شوند اما در اپسونیزاسیون توسط سلول هایKupfferو ماکروفاژهای سایر بافت به دام می افتند به طور کلی نانوذرات کوچکتر به صورت کلیوی سریع دفع می شود و ذرات بزرگتر نیمه عمر پلاسمایی کمتری دارند و از طریق کبد،طحال و مغز استخوان برداشته می شوند

۹-۱-۲- شکل ذرات

در مطالعات اثر شکل نانوذره بر توزیع زیستی با بررسی ذرات غیر کروی و میله ای شکل انجام دادند و دیدند که نانو ذرات با شکل آنیزوتروپ مقاومت بهتری نسبت به ذرات کروی در مقابل تخریب دارند و بدین نتیجه رسیدند که افزایش نسبت طول به پهنای نانو ذره بامدت زمان حضور ذره در گردش خون متناسب است که این قانون در مورد نانوذرات مغناطیسی نیز صدق می کند.

۹-۱-۳- خصوصیات سطحی

بار سطحی و هیدرو فوبیسیتی نانوذره به سبب تاثیر بر میزان بر هم کنش های بین نانو ذرات و سیستم ایمنی،پروتئین های پلاسما،ماتریکس خارج سلولی و سلول غیر هدف توزیع زیستی نانوذرات را تغییر می دهد

نانوذرات هیدروفوب و باردار مدت حضور کوتاهتری در گردش خون دارند که به علت اپسونیزاسیون ذرات توسط پروتئین های پلاسما و در نهایت توسط سیستمRES می باشد. نانو ذرات با بار مثبت به سلول های غیر هدف با بار منفی به صورت غیر اختصاصی متصل می شوند و نیز گروه های هید رو فوب روی سطح نانو ذره موجب القا تجمع نانو ذرات می شوند که موجب تسریع شناسایی و جابجایی توسط سیستم RESمی شود.به منظور کاهش این بر همکنش ها سطح ذره را با پوششی مثل PEGهیدروفیلیک پنهان می دارندکه موجب کاهش میزان اپسونیزاسیون و افزایش مدت زمان حضور ذرات در گردش خون می شود

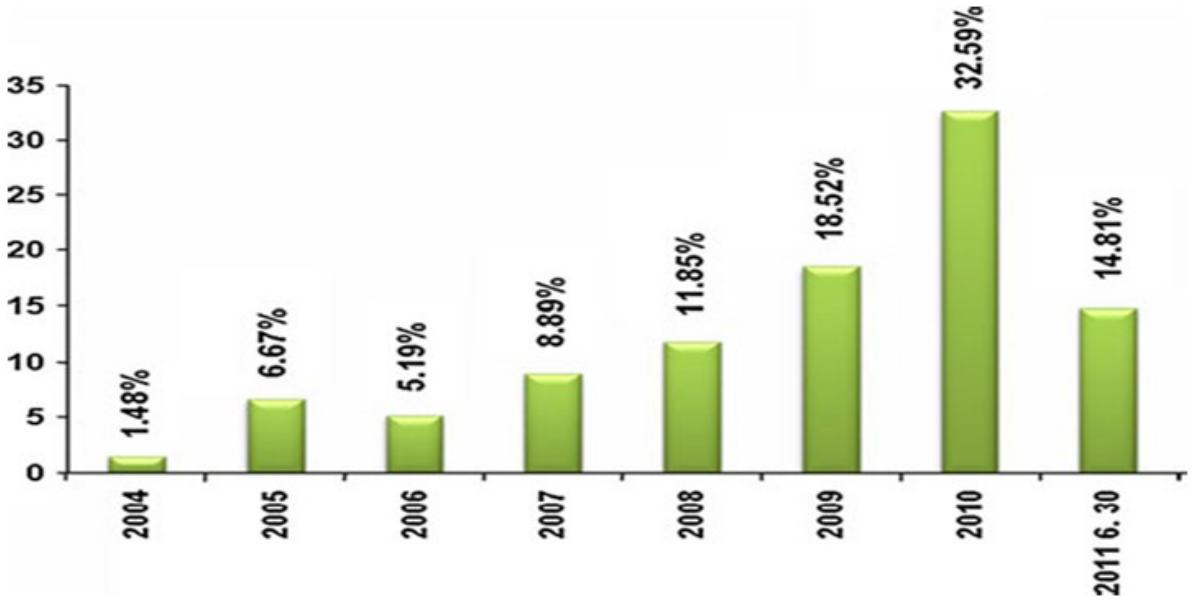
۹-۲- عاقبت ذرات

مطالعات انجام شده روی نانوذرات استفاده شده نشان داد که این ذرات توسط سیستم رتیکلوانوتلیال (RES) برداشته شده، به لیزوزوم منتقل و در آنجا تحت تاثیر pHاکسید می شوند و دوباره توسط بدن بازیافت می شوند. نتیجه این می شود که در طول ۴۰-۲۰ روز، بالای ۶۰٪آهن در سلول های قرمز خون دیده می شود که منجر به اختلال در هموستازی آهن بدن شده و به سلول های کبد،قلب و سایر ارگان های فعال متابولیکی آسیب می زند

۱۰- مطالعه سمیت نانو ذرات مغناطیسی

برای اطمینان از بی خطر بودن یک سیستم MNP توسعه یافته برای استفاده، سمیت اجزا نانوذره به طور کلی باید تخمین زده شود. برای تخمین سمیت نانوذرات در نظر گرفتن دو چیز ضروری است. اول چگونگی برهمکنش

http://edu.nano.ir



شکل ۱۳- میزان مقاله های منتشر شده در مباحث سمیت نانوساختارها

(Source: ISI Web of Knowledge The Thomson Corporation)

نانوذرت موجود در بدن در طول مدت فعالیت و دوم بررسی چگونگی تاثیر ذرات مستقل در حین تخریب و یا پردازش های کبدی که به آن اعمال می شود.سمیت شناسی نانوساختارها برای بخشی از مطالعات ظاهر شده اند اما مطالعات بیشتری برای اطلاع از جزئیات پاسخ بدن به اجزای نانویی نیاز می باشد

شکل ۱۳ میزان مقاله های منتشر شده در مباحث سمیت نانوساختارها را نشان می دهد.

نانو ذرات مغناطیسی در مقایسه با سایر نانوذرات بر پایه فلزات سنگین سمیت کمتری دارند و حتی در بعضی موارد غیر سمی در نظر گرفته می شوند

در یک نمونه مطالعاتی دیده شد نانو ذرات که دارای جزئی از آهن فیزیولوژیک بدن می باشد، آهن اکسید موجود در آنها بوسیله پروتئین های فریتین،ترانسفرین و هموسیدرین متابولیزه و ذخیره می شود.

۱۰-۱- سمیت نانو ذرات مغناطیسی از طریق مسیرهای استنشاقی

تغییر در اندازه،ترکیب و پوشش سطحی ممکن استپاسخ فیزیولوزیک بدن،تحریک آسم،التهاب و حتی سرطان را موجب شودذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر از طریق بازدم خارج نمی شوند و تقریبا همه آنها در آلوئولها باقی مانده و ناراحتی های مزمن را ایجاد می کنند

درمصرف استنشاقی، MNPهای کوچکتر از ۵۰ نانومتر از سد خونی مغز و بیضه عبور می کنند و البته هیچ گونه سمیت القا شده از نانوذره دیده نشده است و باید بررسی بیشتری انجام شود

۱۱-موانع در کاربردهای پزشکی

*مهمترین محدودیت سیستم های دارو رسانی مغناطیسی نیاز به کاهش میدان خارجی به میزان مشخصی می باشد، زیرا مقدار بالایی میدان برای موجود زنده مشکل ساز است و از طرفی در میدان با قدرت پایین قادر به تولید گرادیان مغناطیسی به حد کافی نیست.تولید گرادیان با قدرت بالا به منظور اعمال کنترل بر جابجایی و انتقال هدفمند دارو بوده وبا کاهش گرادیان مغناطیسی به کمک فاصله منجر به شروع دفع می شود. این مشکل با موقعیت یابی یک مگنت داخلی در نزدیکی بافت از طریق جراحی غیر هجومی قابل حل شدن است.

*مشکل دیگر که در دارو رسانی مغناطیسی ممکن است رخ دهد بعد از برداشت میدان مغناطیسی خارجی،به سبب انرژی بالای سطحی تجمعی از MNP ها ایجاد می شود.

*نانوذرات کوچکتر نیروی مغناطیسی ضعیفی دارند. از این

http://edu.nano.ir

جهت نانوذرات با قطر خیلی کوچک (ultrasmall)که ویژگی سوپر پارا مغناطیسی را دارند در مکانیابی و جابجایی در حضور نیروی کشش نسبتا قوی از جریان خون مشکل پیدا می کنند

* ذرات مغناطیسی تحت تاثیر میدان مغناطیسی بسته به اندازه و شکل نانوذرات تجمع می کنند، یا به صورت زنجیره ردیف می شوند که منجر به آمبولیزاسیون رگهای خونی به خصوص مویرگ های با قطر ۱۰-۷میکرومتر می شود که جریان خون را بلوکه می کند و در نهایت موجب کاهش اکسیژن رسانی به بافت هدف و هایپوکسی و نکروزه شدن بافت می شود. در این موارد از اسفنج های آهن با قطر ۳۰-۱۰ میکرومتر و یا از نانوذرات در محلول لیپوفیلیک مثل فروسیلیکون استفاده می کنند

* ذرات در کبد تغلیظ شده و ایجاد سمیت می کنند. البته این ویژگی می تواند یک حسن باشد زیرا وقتی این تغلیظ در یک تومور کبدی اتفاق بیافتد جریان خون به جرم توموری را بلوکه می کند و منجر به نابودی سلول سرطانی می شود

*مشکل دیگر تجمع نانوذرات در بافت هایی بینابین مگنت و میدان می باشد در مناطقی که میدان گرادیان قویتری دارد.

به هر حال موفقیت های نسبی با استفاده از نانوذرات و میکرو ذرات مغناطیسی بر پایه انتقال هدفمند در حیوانات و آزمایش های کلینیکی دیده شده است و تحقیقات بیشتری در حال انجام است

نتیجه گیری

دارو رسانی به کمک نانو حامل ها به سبب تغییر فارموکنتیک دار،افزایش مدت زمان حضور دارو در جریان خون،کاهش سمیت،افزایش نیمه عمر دارو، کاهش توزیع سیستماتیک دارو ، کاهش میزان مصرف دارو و هدف یابی دقیقتربه عنوان یکی از راهکارهای خوش آتیه در درمان سرطان و بیماری های صعب العلاج مطرح هستند که با تکیه بر دلایل ذکر شده در مقاله کارایی نانو ذرات مغناطیسی در این زمینه چشمگیرتر خواهد بود. این ذرات به سبب خواص ناشی از مغناطیس ذاتی شان، گوی سبقت را از سایر نانو حامل ها ربوده اند. به طور کلی ساختار این ذرات منجر به تسهیل کاربری های این ذرات در علوم و فنون مختلف شده است علی الخصوص در پزشکی که به سبب سمیت کم این ذرات در شاخه های گوناگون علاوه بر دارو رسانی از جمله در تصویربرداری بر پایه تشدید رزونانس مغناطیسی وگرما درمانی(هایپر ترمیا)کاربرد دارد. از بهترین مزایا این ذرات، قابلیت کنترل حرکت آنها از طریق اعمال میدان مغناطیسی خارجی به ذرات است که هدف اصلی دارو رسانی یعنی انتقال هدفمند دارو به بافت مورد نظر را تسهیل کرده و سرعت بخشیده است. به هر حال موفقیت های نسبی با استفاده از نانوذرات و میکرو ذرات مغناطیسی بر پایه انتقال هدفمند در حیوانات و آزمایش های کلینیکی دیده شده است و تحقیقات بیشتری در حال انجام است.

فهرست

منابع

1. Veiseh, O., Gunn, J. W. & Zhang, M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging. Advanced Drug Delivery Reviews 62, 284-304 (2010).
2. Torcilin, V. P. Nanoparticulates as drug carriers. (Imperial CollegePress, 2006)
3.Varadan, V. K., Chen, L. & Xie, J. Nanomedicine : design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems. (Wiley, 2008)
4.Sun, C., Lee, J. S. H. & Zhang, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews 60, (2008).
5.Kim, J. E., Shin, J. Y. & Cho, M. H. Magnetic nanoparticles: an update of application for drug delivery and possible toxic effects.Archives of Toxicology 86, (2012)
6.Chomoucka, J. et al. Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering. Pharmacological Research 62, (2010)
7.Dobson, J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. willy (11 MAY 2006)

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۲

۱ کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۲

۱۰ قسمت ۱۰ : نانوذرات لیپیدی جامد:تهیه، شناسایی و کاربرد ۸۴۷

۱۱ قسمت ۱۱ : میسل ها و کاربرد آنها در دارورسانی(۱) ۸۵۵

۱۲ قسمت ۱۲ : میسل ها و کاربرد آنها در دارورسانی(۲) ۸۶۱

۱۳ قسمت ۱۳ : میسل ها و کاربرد آنها در دارورسانی(۳) ۸۶۹

۱۴ قسمت ۱۴ : نانوذرات و دارورسانی به چشم ۸۷۵

۱۵ قسمت ۱۵ : نانومواد به عنوان انتقال‌دهنده‌های ژنی غیرویروسی (۱) ۸۸۳

۱۶ نانومواد به عنوان انتقال‌دهنده‌های ژنی غیرویروسی(۲) ۸۸۹

۱۷ نانو سرامیک های مورد استفاده در دارورسانی ۸۹۵

۱۸ نانوذرات مزومتخلخل سیلیکا : ابزارهای رهاسازی کنترل شده دارو ۹۰۱

۱۹ نانوذرات و دارورسانی به ریه ۹۰۷

۲۰ دارو رسانی به سرطان بر مبنای علم نانو (۱) ۹۱۶

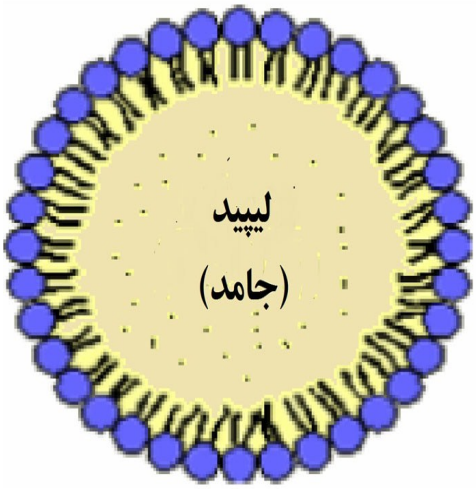
۲۱ دارو رسانی به سرطان بر مبنای علم نانو (۲) ۹۲۱

قسمت دهم: نانوذرات لیپیدی جامد:تهیه، شناسایی و کاربرد

نانوذرات لیپیدی جامد ساختارهایی با اندازه ی کمتر از یک میکرومتر هستند که می توان آن ها را به عنوان امولسیونی که به جای لیپید مایع، دارای لیپید جامد است در نظر گرفت. روش های مختلفی برای تهیه ی این نانوذرات وجود دارد که مهمترین آن ها استفاده از هموژنایزر با فشار بالا(high pressure homogenizer) و نیز استفاده از انرژی فراصوت (ultrasonication)است. در تهیه ی این ذرات از ترکیبات زیست تخریب پذیر مانند لیپیدهای زیستی استفاده می شود که همین امر موجب زیست سازگاری نانوذرات لیپیدی جامد می گردد. روش های تهیه ی این ساختارها آسان است و با کمک امولسیون سازی معمول نیز قابل اجرا است. با گذشت زمان احتمال افزایش اندازه ی این ذرات وجود دارد. همین موضوع به عنوان عمده عیب نانوذرات لیپیدی جامد مطرح می شود.این ساختارها را می توان در فرمولاسیون های دارویی نظیر فرم های پوستی بکار برد.

۱- مقدمه

نانوذرات لیپیدی جامد (solid lipid nanoparticles)یا به طور مخفف (SLNs) برای اولین بار در سال ۱۹۹۱ به عنوان جایگزینی برای حامل های کلوئیدی معمولی مثل امولسیون ها و نانوذرات بسپاری (polymeric) معرفی شدSLN.ها حامل های کلوئیدی با اندازه ی بین ۵۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر هستند که از لیپیدهای زیستی که در فاز مایی پراکنده شده اند تشکیل می شوندبرای غلبه بر مشکلات مربوط به حضور چربی در فاز مایی به جای روغن های مایع از ذرات جامد لیپیدی استفاده می شود (شکل ۱). ماده ی فعال مورد نظر مانند دارو را در حین ساخت همراه با فاز لیپیدی ذوب یا مخلوط نموده و به فاز مایی می افزایند. به این ترتیب دارو وارد ساختار نانوذرات می شود.



شکل ۱- ساختار نانوذرات لیپیدی جامد

۱-۲- مزایای نانوذرات لیپیدی جامد

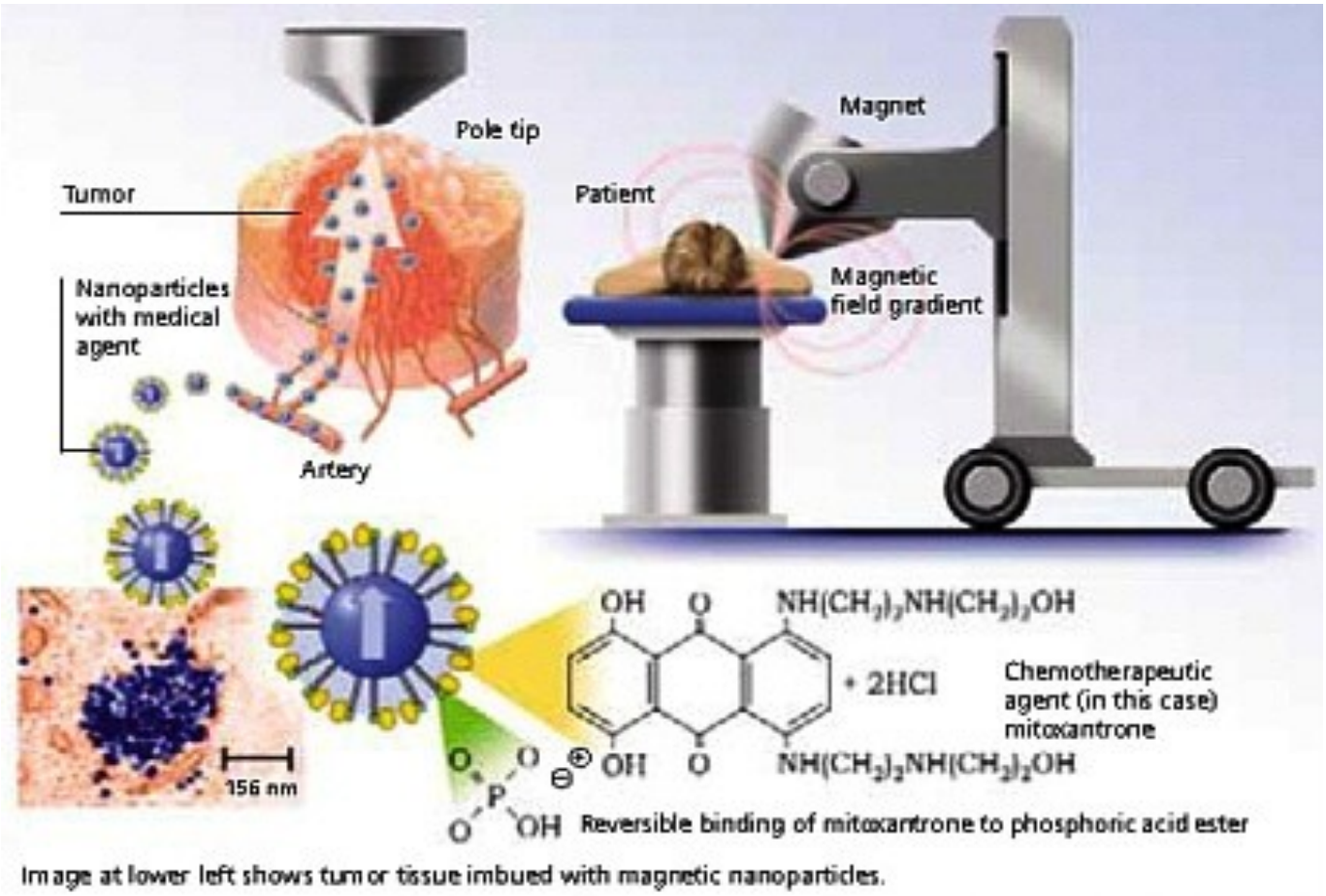
- رهاسازی دارو به صورت هدفمند
- زیست سازگاری مناسب
- افزایش پایداری فرمولاسیون های دارویی
- افزایش محتوای دارویی
- آسان بودن استریل کردن فرمولاسیون های تهیه شده
- محافظت شیمیایی از ماده ی موجود در نانوذره ی لیپیدی جامد
- تهیه از طریق روش های معمولی تهیه ی امولسیون
- پایداری طولانی مدت

۲- روش های ساخت نانوذرات لیپیدی جامد

نانوذرات لیپیدی جامد از لیپید، امولسیون کننده و آب/حلال به روش های زیر تهیه می شوند:

۱-هموژنایز کردن در فشار بالا
(High pressure homogenization)

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۱۲– هدف یابی مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی حاوی دارو

الف) هموژنایز کردن داغ
(Hot homogenization)
ب) هموژنایز کردن سرد
(Cold homogenization)
۲– استفاده از انرژی فراصوت یا هموژنایزر با سرعت بالا
(Ultrasonication/high speedhomogenization)
الف)اعمال فراصوت باپروب
(Probe ultrasonication)
ب)اعمال فراصوت در حمام
(Bathultrasonication)
۳– روش تبخیر/امولسیون حلال
(solvent evaporation emulsification method)
٤– روش تهیه با روش تهیه با استفاده از مایع فوق بحرانی
(Supercritical fluid method)
۵– روش تهیه بر اساس میکروامولسیون
(Microemulsionbasedmethod)
٦– روش خشک کردن افشانه ای
(Spray drying Method)
۷– روش امولسیون دوگانه
(Double emulsionmethod)
۸– پخش کردن فراصوت فیلم
(Film-ultrasound dispersion)
می باشد

۲-۱- هموژنایز کردن در فشار بالا

در این روش دستگاه هموژنایزر،امولسیون مورد نظر را با فشار بالا (۲۰۰۰-۱۰۰ اتمسفر) تحت یک حفره ی باریک (حدود چند میکرومتر) قرار می دهد. مایع با سرعت بسیار بالا (۱۰۰۰ کیلومتر بر ساعت) و در فاصله-ای کم شتاب می گیرد .همین عوامل باعث می شود که ذراتی کمتر از میکرومتر ایجاد گردد

الف (هموژنایز کردن داغ): این فرایند در دمایی بالاتر از نقطه ذوب لیپید مورد نظر انجام می شود. در کل دماهای بالاتر موجب کاهش اندازه ی ذرات به علت کاهش گرانروی می گردد هرچند ممکن است دمای بالا موجب تخریب لیپید شود (شکل ۲) این روش بیشتر برای ترکیبات

http://edu.nano.ir

بسیار چربی دوست و مقاوم به حرارت مورد استفاده قرار می گیرد

ب) هموژنایز کردن سرد: این فرایند برای غلبه بر مشکلات استفاده از دمای بالا است. در این روش، لیپید حاوی ماده مورد نظر، سرد شده و در فاز مایی پراکنده می شود تا به حالت سوسپانسیون درآید. سپس این سوسپانسیون در دمای پایین تر از دمای اتاق هموژنایز می شود (شکل ۳) کاربرد این روش اغلب برای ترکیبات حساس به حرارت خواه آب دوست و خواه چربی دوست است

مزایای روش هموژنایز کردن در فشار بالا:

•هزینه ی کمتر

•قابلیت اجرا در مقیاس آزمایشگاهی

معایب:

• امکان تخریب مولکول زیستی

• تنوع اندازه ی ذرات ایجاد شده

• مصرف انرژی

۲-۲- استفاده از انرژی فراصوت یاهموژنایزر با سرعت بالا

برای ایجاد ذراتی با اندازه ی کوچکتر می توان از ترکیب هموژنایزر و انرژی فراصوت استفاده کردبه این ترتیب که در هنگام اختلاط فاز لیپیدی با فاز مایی از هر دو انرژی هموژنایزر و فراصوت استفاده می شود.

مزایا:

•کاهش انرژی هر سیستم

•امکان استفاده در مقیاس آزمایشگاهی

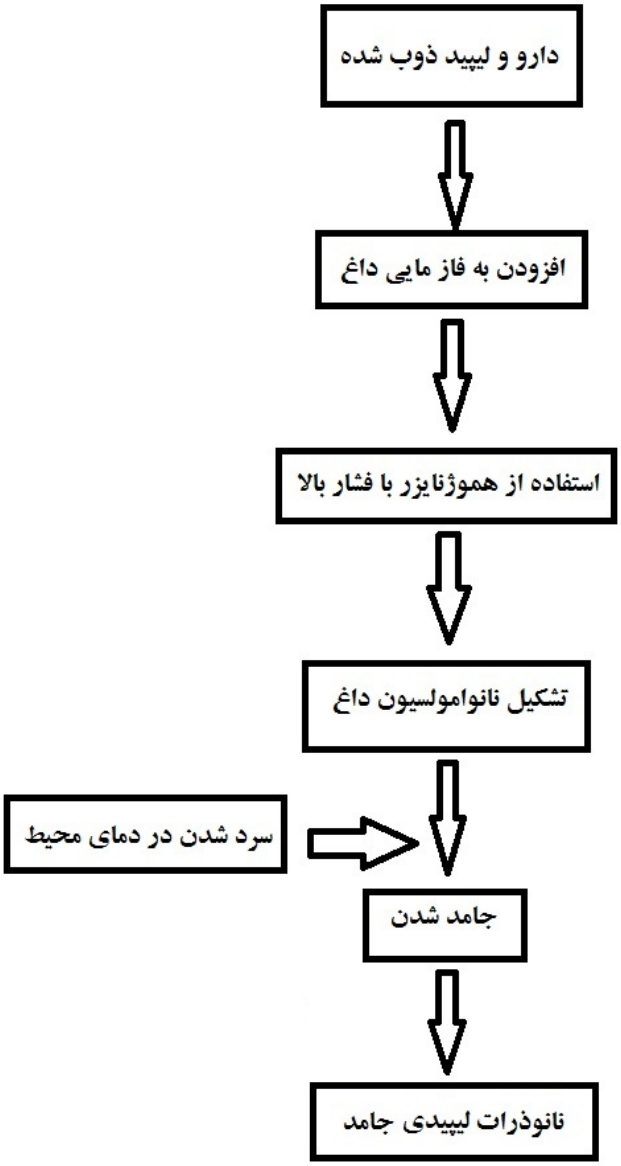
معایب:

•احتمال آلودگی فلزی

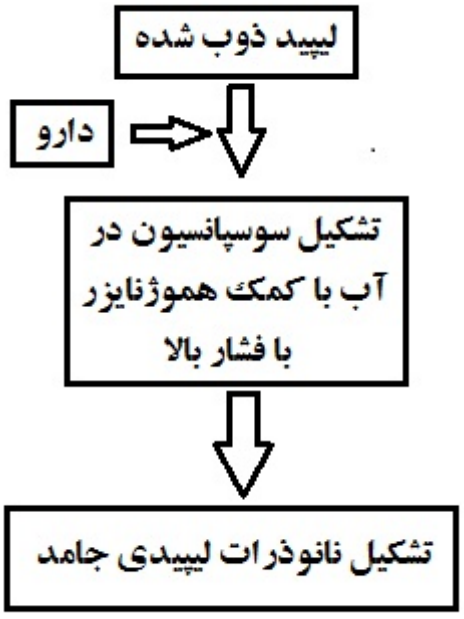
•احتمال افزایش اندازه ذرات بر اثر گذشت زمان

۲-۳- روش تبخیر/امولسیون حلال

لیپید در یک حلال غیرقابل امتزاج با آب (مانند سیکلوهگزان) حل شده و این محلول در فاز مایی با کمک هموژنایزر امولسیفیه می شود .(emulsified)با تبخیر حلال، نانوذرات با رسوب چربی در فاز مایی ایجاد می شوند



شکل ۲- روش هموژنایز کردن داغ



شکل ۳- روش هموژنایز کردن سرد

http://edu.nano.ir

مزایا:

•مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی

•فرایند به شکل متوالی قابل انجام است

معایب:

•نیازمندی به انرژی

•تنوع اندازه ذرات ایجاد شده

* احتمال تخریب مولکول زیستی

۲-٤- روش تهیه با استفاده از مایع فوق بحرانی

این روش شیوه ای جدید برای تهیه ی نانوذرات لیپیدی جامد است. با توزیع سریع محلول های فوق بحرانی دی اکسید کربن به عنوان حلال در داخل فاز لیپیدی، نانوذرات ایجاد می شوند.

مزایا:

•عدم استفاده از حلال آلی

•ذرات نهایی به صورت جامد به دست می‌آیند نه به صورت سوسپانسیون

•شرایط متوسط دما و فشار

۲-٥- روش تهیه بر اساس میکروامولسیون

این روش برپایه ی رقیق سازی میکروامولسیون ها استوار است.اساس کار این است که فاز لیپیدی با دمای حدود۶۵ تا ۷۰ درجه سانتیگراد را به داخل فاز مایی با همان دما که در حال چرخیدن با کمک همزن مغناطیسی است اضافه می نمایند تا امولسیون اولیه تشکیل شود. سپس این امولسیون داغ را مجددا به محیط مایی اما این بار با دمای حدود صفر تا دو درجه سانتیگراد می افزایند (رقیق سازی) (شکل٤) این روش اغلب برای ترکیبات چربی دوست به کار می رود

مزایا:

•کاهش انرژی مکانیکی مصرفی

•پایداری

معایب:

•دشواری فرموله کردن

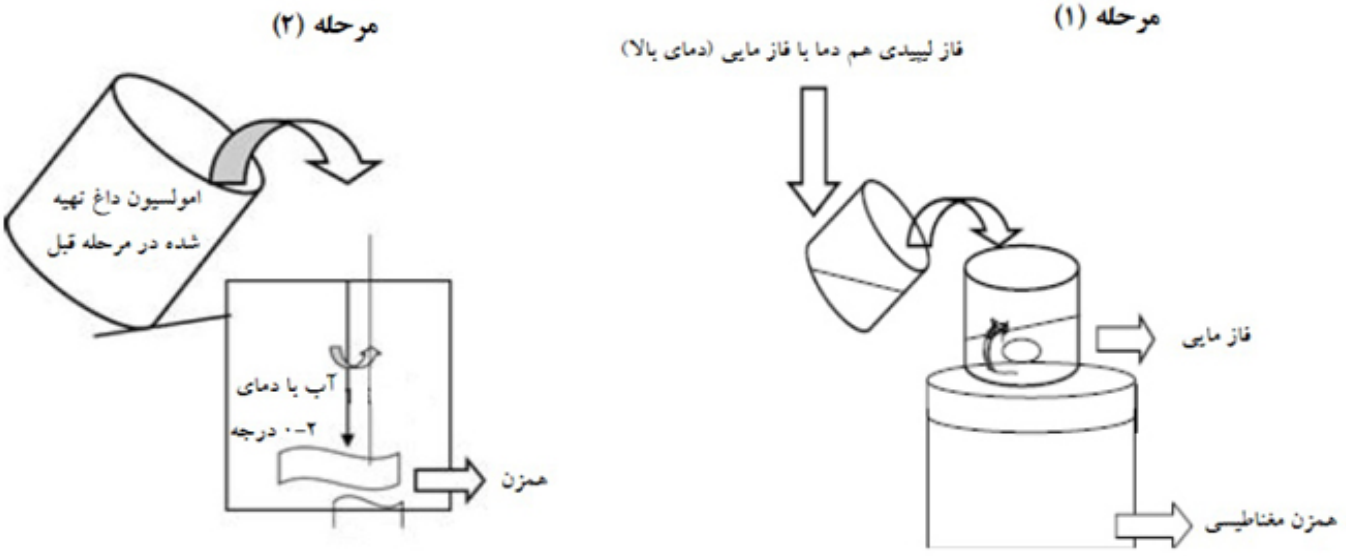
•کاهش غلظت لیپید به علت رقیق سازی

۲-٦- روش خشک کردن افشانه ای

این روش برای لیپیدهایی با نقطه ذوب بالاتر از ۷۰ درجه سانتیگراد انجام می شود. در حقیقت این روش یک روش خشک نمودن نمونه های آماده شده به جای روش خشک کردن از طریق انجماد (lyophilization) است.

۲-۷- روش امولسیون دوگانه

این روش در حقیقت تهیه ی امولسیون دوگانه آب در روغن در آب (W/O/W) است و اغلب برای تهیه‌ی آن از یک پایدارکننده استفاده می شود.



شکل٤- روش تهیه بر اساس میکروامولسیون

http://edu.nano.ir

۲-۸- پخش کردن فراصوت فیلم

لیپید در حلال آلی حل می شود و با تبخیر حلال یک لایه فیلم تشکیل می گردد. سپس فاز مایی به آن افزوده می شود و در همین زمان با کمک انرژی فراصوت نانوذرات تشکیل می شوند

در بین روش های مختلف ذکر شده، روش های استفاده از هموژنایزر با فشار بالا و روش استفاده از فراصوت یا هموژنایزربا سرعت بالا از بقیه ی روش ها رایج تر است.

۳- ساختار و شکل نانوذرات لیپیدی جامد

بر اساس روش های مختلف ساخت، محل های قرارگیری ماده ی فعال مورد نظر (مانند دارو) به صورت های زیر خواهد بود:

٤- عوامل موثر بر نانوذرات لیپیدی جامد

عواملی مانند نوع لیپید و نوع امولسیون کننده بر کیفیت نانوذرات لیپیدی جامد ایجاد شده تاثیر دارند

•اثر لیپید:

اگر در ساخت نانوذرات از لیپیدهایی با نقطه ذوب بالاتر استفاده شود، اندازه ی ذرات بزرگ تر خواهد شد. این نکته در مطالعات با کمک روش هموژنایز کردن داغ اثبات شده است. البته در این میان به این نکته نیز باید توجه شود که نوع لیپید بر تشکیل امولسیون، شکل بلوری لیپید و حتی سرعت بلوری شدن و در نتیجه اندازه موثر خواهد بود

•اثر امولسیون کننده:

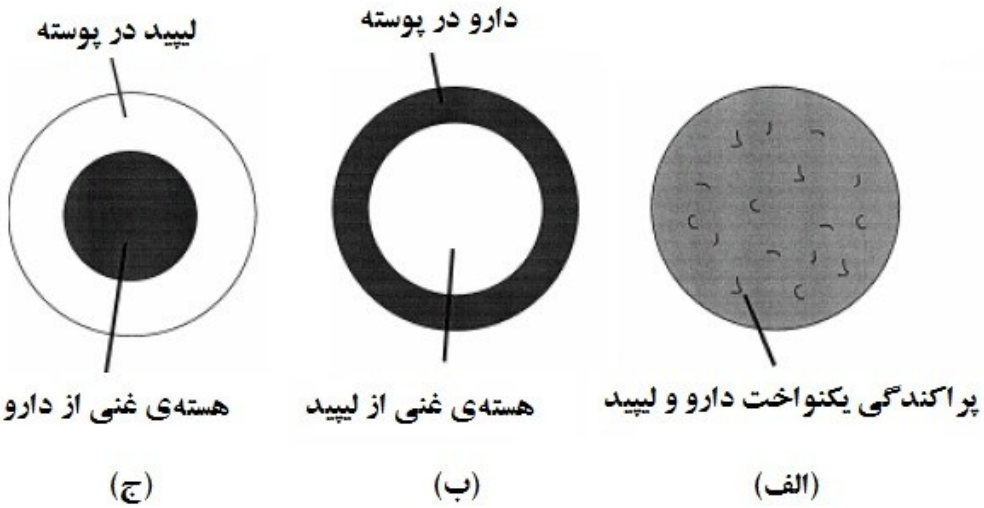
غلظت امولسیون کننده به طور قابل ملاحظه ای بر اندازه ی نانوذرات لیپیدی جامد موثر است .در کل، اندازه-های کوچکتر ذرات وقتی دیده می شود که نسبت امولسیون کننده به لیپید بالاتر باشد. با کاهش غلظت امولسیون کننده در طول زمان نگهداری ذرات، اندازه ی ذرات افزایش می یابد.امولسیون کننده ها باعث کاهش کشش سطحی بین سطح ذرات می شوند.

٥- معایب و مشکلات نانوذرات لیپیدی جامد

نانوذرات لیپیدی جامد با وجود تمام محاسن ذکر شده در بالا دارای معایب و مشکلاتی در پایداری و ساخت هستند که از میان آن ها می توان به موارد زیر اشاره نمود:

•روش ساخت

با استفاده از روش هموژنایز کردن داغ و استفاده از فراصوت که روش های رایج در تهیه ی نانوذرات لیپیدی جامد هستند، احتمال ایجاد رادیکال های آزاد و تخریب لیپید افزایش می یابد. در این بین وزن و ساختارمولکولی لیپید مورد استفاده و ماده ی فعال مورد نظر اهمیت دارد.



شکل۵-انواع حالت های قرارگیری دارو در نانوذرات لیپیدی جامد، (الف) ماتریکس همگن (homogeneous matrix) که اغلب توسط روش هموژنایز سرد ایجاد می شود) .ب) پوسته ی غنی از دارو (drug-enriched shell) که توسط روش هموژنایز داغ ایجاد می گردد. (ج) هسته ی غنی از دارو (drug-enriched core) نیز هنگامی ایجاد می شود که غلظت ماده ی مورد نظر (دارو) بالا و به نقطه ی اشباع نزدیک باشد. در این حالت در هنگام تبخیر حلال میزان محلولیت ماده کم شده و در مرکز ذره تجمع می یابد

http://edu.nano.ir

ترکیباتی با وزن مولکولی بالا و زنجیره ی طولانی نسبت به مولکول هایی با وزن مولکولی کم و شکل کروی حساس تر هستند.

•تغییرات ساختار بلوری لیپید

در طول نگهداری نانوذرات احتمال تغییر شبکه ی بلوری برای رسیدن به حالت پایدارتر وجود دارد .لیپیدها ساختارهای بلوری مختلفی دارند و هر کدام از این ساختارهاتوانایی بارگیری مقادیر متفاوتی از ماده ی فعال مورد نظر را دارا می باشند. در نتیجه با تغییر ساختار بلور احتمال رسوب دادن و جدا شدن ماده فعال وجود دارد.

•پدیده ی تشکیل ژل

تشکیل ژل بر اثر تبدیل نانوذرات با گرانروی کم به ساختار ژل مانند با گرانروی بالا رخ می دهد. این پدیده اغلب بسیار سریع اتفاق می افتد و بازگشت پذیر نیست. در بیشتر موارد بر اثر تماس نانوذرات با سطوح مختلف مثل دیواره ی ظرف نگهداری ذرات این پدیده رخ می دهد. احتمال تشکیل ژل با افزایش دما، افزایش غلظت لیپید و تابش نور افزایش می یابد. دمای4°Cبهترین دمای نگهداری نانوذرات لیپیدی جامد است. تا دمای 20°Cنیز در طولانی مدت تجمع ذرات یا از بین رفتن ماده ی فعال دیده نمی شود اما در دمای 50°C رشد سریع اندازه ی ذرات مشاهده می گردد

٦- روش های شناسایی و اندازه گیری نانوذرات لیپیدی جامد

فاکتورهایی مانند اندازه ی ذرات، ساختار بلوری و بررسی حضور سایر ساختارهای کلوئیدی بایستی برای ذرات تهیه شده بررسی گردد.

اندازه ذرات را می توان توسط دستگاه هایی نظیر تفرق لیزر laser diffraction یا طیف نمایی فوتون photon) correlation spectroscopy)اندازه گیری نمود تا از رشد اندازه ی ذرات در طول زمان (معمولا بیشتر از ۱۲ ماه) آگاهی یافت.

تفرق اشعه ایکس (X–ray diffraction) و گرماسنجی پویشی تفاضلی ,differential scanning calorimetry) (DSC دو روش رایج برای بررسی ساختار بلوری لیپیدها هستند و به وسیله ی آن ها تغییرات ساختار بلوری که به عنوان یکی از مشکلات ساخت نانوذرات لیپیدی جامد مطرح گردید، بررسی می شود.

حضور یا عدم حضور دیگر ساختارهای کلوئیدی نظیر میسل ها (micelles)و لیپوزوم ها (liposomes)نیز توسط رزونانس مغناطیس هسته ای (NMR) و رزونانس اسپین الکترون (ESR) قابل بررسی است. این دو روش آسیبی به نمونه ها وارد نمی سازند در نتیجه می توان از یک نمونه در نمونه گیری های بعدی نیز استفاده کرد

۷- دارورسانی نانوذرات لیپیدی جامد

دارورسانی توسط نانوذرات لیپیدی جامد به عوامل مختلفی مانند راه تجویز نمونه ها، نوع لیپید و ماده ی فعال مورد استفاده و نیز نوع تعامل بدن با ذرات بستگی دارد. مهمترین آنزیمی که در بدن بر این ساختارها اثر می گذارد لیپاز (lipase) است. سرعت تخریب لیپیدهای مختلف با این آنزیم متفاوت است. به طور مثال هرچه طول زنجیره لیپیدی طولانی تر باشد، اثر آنزیم در تخریب آن آهسته تر خواهد بود. در حضور برخی از امولسیون کننده ها نیز سرعت تخریب کم می شود و امولسیون کننده به عنوان محافظ لیپید عمل می نماید.

موارد زیر از جمله راه های تجویز هستند که می توان برای این ساختارها انتظار داشت:

• تجویز موضعی: با توجه به ساختار کلوئیدی این ذرات و نیز استفاده از ترکیبات زیستی و غیر محرک پوست، از این ساختارها می توان برای تهیه ی فرآورده های موضعی بهره برد.

•تجویز وریدی: همان طور که پیشتر اشاره شد قرارگیری ماده ی فعال در داخل ساختار نانوذرات لیپیدی جامد موجب

حفظ آن ها از آسیب محیطی می شود. از همین ویژگی می

http://edu.nano.ir

توان برای انتقال داروهایی نظیر پروتئین ها و پپتیدها که در بدن تحت تاثیر آنزیم ها به سرعت تخریب می شوند، استفاده نمود.

• تجویز خوراکی: تاکنون چندین مطالعه بر روی دارورسانی خوراکی این نانوذرات انجام شده است که نتایج آن ها نشانگر بهبود مدت زمان اثر دارو در بدن بوده است

نانوذرات لیپیدی جامد از جمله مباحثی است که با وجود مزایا و معایب مشخص، نیازمند مطالعات بیشتر است.

بحث و نتیجه گیری

نانوذرات لیپیدی جامد ساختارهایی کلوئیدی هستند که می توان آن ها را با کمک امولسیون سازی تهیه نمود و با استفاده از نیروهای مکانیکی مانند انرژی فراصوت و هموژنایزر به اندازه ی زیر میکرومتر رساند. این ساختارها توانایی حمل داروها و مواد فعال را در قسمت لیپیدی خود دارند که همین امر موجب محافظت ماده ی مورد نظر از آسیب های محیطی می شود. در نتیجه این طیف از نانوذرات می توانند در حمل داروها و طولانی نمودن اثربخشی آن ها مورد استفاده قرار گیرند.

فهرست

منابع

1. Ekambaram,P., Abdul hasansathali, A.,Priyanka, K. "Solid Lipid Nanoparticles: A Review", Scientific Reviews and Chemical Communications, Vol.2, pp.80-102, (2012).
2. Thassu, D., Deleers, M., Pathak, Y. "NanoparticulateDrug Delivery Systems", USA: Informa Healthcare Inc, (2007).
3. Mehnert, W., Mäder, K., "Solid Lipid Nanoparticles: Production, Characterization and Applications", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 47, pp.165-196, (2001).
4. Mühlen, A. Z., Schwarz, C., Mehnert, W., "Solid Lipid Nanoparticles (SLN) for Controlled Drug Delivery–Drug Release and Release Mechanism", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 45,pp.149-155, (1998).
5. Krishna Sailaja, A., Amareshwar, P., Chakravarty, P., "Formulation of solid lipid nanoparticles and their applications", Current Pharma Research, Vol.1, pp. 197-203, (2011).
6. Benita, S. "MicroencapsulationMethods and Industrial Applications", USA: CRC Press, (2006).

http://edu.nano.ir

۱۱

سمت یازدهم: میسل ها و کاربرد آنها در دارورسانی(۱)

میسل ها ابزاری هستند که از کشف آنها زمان بسیار درازی می گذرد. ولی امروزه این ساختارهای زیستی نقشی مهمی در سیستمهای دارورسانی نوین پیدا کرده اند. در این مقاله ما به تعریف میسل، دلایل تشکیل میسل، تعریف سورفاکتانت ها و پلیمرها که عناصر سازنده میسل ها می باشندو اهمیت CMC و عوامل موثر بر روی آن در تشکیل میسل می پردازیم .علاوه بر این، انواع میسلها به خصوص میسلهای پلیمری پرکاربرد، انواع روشهای دارورسانی با این میسلها، و در آخر انواع دارورسانی بوسیله میسلها شرح داده خواهد شد.

۱- مقدمه

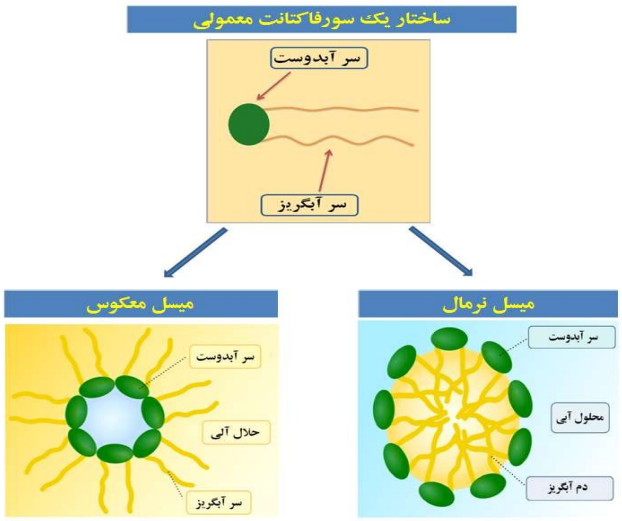
امروزه علم پزشکی پیشرفتهای شگرفی کرده است تا بدانجا که هر روزه نامها و اصطلاحات نوینی را می شنویم که برای ما جدید و نامأنوس می باشد. از نام یک تکنیک درمانی جدید گرفته تا یک وسیله یا ابزار درمانی نوین. در این مقاله ما به تشریح یکی از این ابزار در سیستم های دارورسانی نوین می پردازیم بنام میسل. میسل ها ابزاری هستند که به علت اهمیتشان بعنوان حاملهای دارویی در دارورسانی نوین، آشنایی با ساختار و ویژگیها و همچنین کاربردهایشان امری ضروری می نماید .میسل چیست؟ چرا به این نام خوانده میشود؟ در کجا به کار میرود؟ علت اهمیت آنها چیست؟ به چند دسته تقسیم میشود؟ و ... سوالاتی است که در این مقاله ما بدان پاسخ خواهیم داد.

۲- تاریخچه

توانایی محلوهای صابونی بعنوان پاک کننده (detergent) برای قرنها مشخص بود. اما فقط در اوایل قرن بیستم بود که اساس چنین محلولهایی بصورت علمی مطالعه گردید. کارهای ابتدایی در این حوزه بوسیله James William McBainدر دانشگاه بریستول (University of Bristol) انجام گرفت. در اوایل سال ۱۹۱۳ وی وجود یونهای کلوئیدی را فرض نمود تا رسانش خوب الکترولیت محلولهای سدیم پالمیتات را توضیح دهد [۱]. این تحرک بالای یونها بطور خود به خود دسته هایی را که بعدها میسل نامیده شدند را تشکیل می داد. کلمه میسل از زیست شناسی قرض گرفته شد و بعدها بوسیله G.S. Hartleyدر کتاب کلاسیکش Paraffin Chain Salts: A Study in Micelle Formationمعروف گشت

۳- تعریف میسل و چگونگی تشکیل آن

در ابتدا باید با مفهوم میسل آشنا شد. میسل تراکم مولکولهای سورفاکتانت انتشار یافته دریک مایع کلوئیدی است که این سورفاکتانتهای یونی یک جاذبه الکترواستاتیک به یونهایی دارند که آنها را در محلول احاطه کرده اند (که بعدها به عنوان یونهای متقابل شناخته شدند). فرایند تشکیل میسل بعنوان میسلاسیون شناخته می شود. شکل ۱ نمایی



شکل ۱- نمایی شماتیک از میسلاسیون سورفاکتانتها

* علیرضا ولی زاده خاکی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تبریز
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

شماتیک از اجتماع سورفاکتانتها به دور خود و تشکیل میسل (میسلاسیون) را نشان می دهد.

در یک میسل معمولی در حلال آبی، ناحیه سر آبدوست عناصر سازنده آن در تماس با حلال اطراف و همزمان نیز ناحیه دم های منفرد آبگریز آن در مرکز میسل تشکیل توده می دهد. میسلها فقط هنگامی که غلظت سورفاکتانت بیشتر از غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) و دمای سیستم بیشتر از دمای بحرانی میسل critical micelle temperature یا دمای کرافت (Krafft temperature) شود تشکیل میشوند که در ادامه بحث مفصل پیرامون آن توضیح داده خواهد شد. تشکیل میسل میتواند با قوانین ترمودینامیک تشریح کرد: میسلها میتوانند بخاطر توازن بین آنتروپی و آنتالپی بطور خود به خودی تشکیل شوند. در آب، اثر آبگریز Hydrophobic effect نیرویی برای تشکیل میسل وارد میکند با وجود این حقیقت که تجمع مولکولهای سورفاکتانت دور هم آنتروپی را کاهش میدهد. در غلظتهای خیلی پایین لیپید، فقط مونومرها در محلول حقیقی true solution وجود دارند. هنگامیکه غلظت لیپید افزایش می یابد به نقطه‌ای می‌رسد که سهم نامطلوب آنتروپی unfavorable entropy contribution مشتق شده از انتهای آبگریز مولکول غالب می شود. در این نقطه زنجیره های هیدروکربنی لیپیدها باید از تماس با آب دور شوند. بنابراین لیپیدها شروع به تشکیل میسل می کنند. بطور کلی در بالاتر از مقدار CMC، آنتروپی نهایی اجتماع مولکولهای سورفاکتانت کمتر از آنتروپی نهایی محبوس شدن مونومرهای سورفاکتانت بوسیله مولکولهای آب می باشد.

سهم آنتالپی نیز مهم است، مانند تعامل الکترواستاتیک که بین بخشهای باردار سورفاکتانتها اتفاق می افتد. در کل برای انجام شدن خود به خودی یک واکنش باید آنتالپی نهایی مثبت و آنتروپی منفی باشد. در بخش بعد با عبارت سورفاکتانت آشنا میشویم تا درک بهتری از این مولکولهای سازنده میسل ها بدست بیاوریم.

٤- سورفاکتانت

مفهوم عبارت سوفاکتانت چیست؟ عبارت سورفکتانت ترکیبی از عبارت "عوامل فعال سطحی" میباشد. معمولاً ترکیبات آلی هستند که دوگانه دوست (آمفی فیلیک) می باشند، بدین معنا که آنها هم دارای گروه آبگریز (دم آنها) و هم گروه آبدوست (سر آنها) هستند شکل۱. بنابراین سورفاکتانتها هم دارای ترکیبات غیر قابل حل در آب (محلول در روغن) میباشند و هم ترکیبات محلول در آب هستند. خیلی از ویژگیهای قابل توجه فیزیکوشیمیایی سیستمهای سورفاکتانتی مایع، همچون کاربردهای ویژه بسیارشان را می توان مرتبط با همزمانی تمایل گروه های غیر قطبی در اجتناب تماس با آب و قسمتهای قطبی که گرایش شدیدی به هیدراته شدن دارند، دانست که یکی از نتایج آن بسط توده به انواع مختلف توده های بزرگتر بنام میسل (که از کلمه لاتین micelle بمعنی ذره کوچک small bit) و یا فاز کریستالی مایع است. گروه های آبگریز غیر محلول ممکن است به خارج از فاز آبی (بداخل هوا یا فاز روغنی (وارد شوند، در حالیکه سر گروه های محلول در آب (آبدوست) آنها در داخل فاز آبی باقی بمانند. تجمع این سورفاکتانتها و تشکیل میسل ، بشدت بصورت تعاونی و شبیه فاز انتشار می باشد. به غلظتی که در آن این میسل ها شروع به تشکیل شدن می کنند غلظت بحرانی تشکیل میسل CMC = Critical Micellization Concentrations گویند. وقتی میسل ها شروع به تشکیل شدن کردند دم آنها تشکیل یک هسته و سر یونی آنها یک پوسته بیرونی می سازد که تماس با آب را بهبود می بخشدمشخص گردیده است که نه تنها حضور بخشهای آبدوست وآبگریز مشخص، بلکه همچنین ویژگیهای دیگر مانند عوامل مربوط به طرز استقرار فضایی اتمها، برای فرایند تراکم امری قطعی هستند .تجمع گسترده تعاونی تنها برای مواد دوگانه دوست با زنجیره آلکیلی طویل دیده شده است، در حالیکه ترکیباتی با گروه های غیر قطبی حجیم شبیه دی پالمیتوئیل لسیتین

http://edu.nano.ir

(dipalmitoyl lecithin)و آئروسل OT (Aerosol OT) ارتباطی به میسلی شدن در محلول آبی نشان ندادند.چنین ترکیباتی اغلب به دوگانه دوستهای مترورم (swelling amphiphiles) ارجاع داده میشوند در مقابل با سورفاکتانتهای شاخص تشکیل دهنده میسل که به آنها غیر تورمی(nonswelling) می گویند. تمایز بارزی بین دو نوع گفته شده وجود ندارد، وشرایط ممکن است بطور قابل ملاحظه ای با دما تغییر کند. یکی دیگر از تقسیم بندیهای مفید مواد دوگانه دوست مربوط به گروهای قطبی میباشد، که به یونی (کاتیونی یا آنیونی) و غیر یونی (دوقطبی) تقسیم میشوند. حال که با مفهوم سورفاکتانت آشنا شدیم، در بخش بعدی با توجه به اهمیت مقدار CMC در تشکیل میسلها، به تشریح کامل آن و عوامل موثر بر آن میپردازیم

۵- غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC)

به علت اهمیت فاکتور CMC در تشکیل شدن میسلها توسط مولکولهای دوگانه دوست، ضروری است با این فاکتور و عوامل تاثیر گذار بر روی آن آشنا شد. در غلظتهای پایین خیلی از ویژگیهای فیزیکوشیمیایی مانند ضریب خود انتشاری (self-diffusion coefficients) ، فعالیت، کدورت، رسانایی، کشش سطحی و ویژگیهای طیفی NMR (رزونانس مغناطیسی هسته) نشان میدهد که هیچ تجمع قابل ملاحظه ای از سورفاکتانت وجود ندارد. بیشتر از CMC، تغییر این ویژگیها دلالت بر این است که بسط تجمع به توده های بزرگتر آغاز شده است. مفهوم CMC معنی دقیق مدل تفکیک فازی تشکیل میسل می باشد. در سورفاکتانتهایی که CMC پایین تری دارند تشکیل میسل به سرعت انجام میگیرد که این امر در مورد سورفاکتانتهای با CMCبالا مشاهده نمی شود. در این قسمت به علت اهمیت مقدار CMC در تشکیل میسل، به عوامل موثر بر آن میپردازیم

۵-۱- تغییرات CMC بوسیله ساختارهای شیمیایی

۵-۱-۱- طول زنجیره هیدروکربنی: برای سورفاکتانتهای تک زنجیره آلکیلی، فاکتور اولیه و مهم تعیین مقدارCMC، اندازه طول بخش آبگریز می باشد. وابسته بودن CMC به تعداد اتمهای کربن در زنجیره آلکیلی میتواند برای رده های مختلف مولکولهای دوگانه دوست بکار رود

۵-۱-۲ وجود زنجیره های جانبی و همچنین پیوند های دوگانه:

مشاهده شده که وجود زنجیره های جانبی و همچنین پیوند های دوگانه منجر به افزایش CMC در قیاس با ترکیبات-N آلکیل مشابه میشود. برای سدیم آلکیل سولفاتها CMC هنگامیکه گروه سولفات از انتهای زنجیره حرکت میکند افزایش می یابد.

۵-۱-۳- وجود حلقه بنزنی

اضافه کردن یک حلقه بنزنی منجر به کاهش CMC میشود .

۵-۱-٤جانشینی گروه های قطبی:

جانشینی گروه های قطبی در زنجیره آلکیلی با افزایش CMCهمراه است. وجود گروه –OH باعث افزایش CMC میشود.

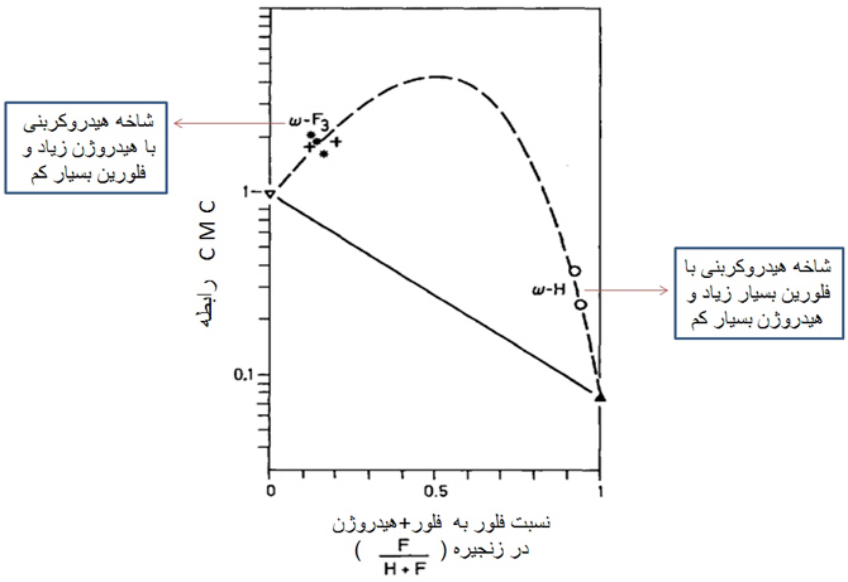
۵-۱-۵ زنجیره های فلوروکربنی:

فلوریزاسیون (واکنش شیمیایی ورود فلور به داخل یک ترکیب شیمیایی جزئی یا کلی تاثیرات قابل توجهی بر روی CMC میگذارد .فلوریزاسیون کامل باعث کاهش CMC میشود. در مقابل، فلوریزاسیون جزئی CMC را افزایش میدهد. انحراف شدید از رفتار ایده آل در شکل ۲ نشان داده شده است .بطور مشخص رفتار غیر ایده آل همچنین در مخلوط هیدروکربنها و سورفاکتانتهای فلوروکربنی نیز دیده میشود

۵-۱-٦- گروه های قطبی:

با توجه به ماهیت گروه های قطبی، تاثیر اصلی از بار این گروه های قطبی نشأت می گیرد. چنانکه در یک زنجیره آلکیلی طویل سورفاکتانت غیر یونی، CMCبسیار پایین تری نسبت به همان زنجیره سورفاکتانتی ولی بصورت یونی دارد. سورفاکتانتهای دو قطبی (Zwitterionic surfactants) بطور معمول در بین این دو گروه قرار می گیرند. در

http://edu.nano.ir



شکل ۲- CMC هیدروکربنها، فلوروکربن و سورفاکتانتهای بطور جزئی فلورینه شده مختلف بعنوان عمل نسبت فلورین به هیدروژن. خط افقی نسبت بین فلورین به فلورین + هیدروژن را نشان میدهد. در مقدار ۰.۵ این نسبت،بیشترین انحراف از رفتار ایده آل بدست آمده است CMCهای بدست آمده رابطه ی بین سورفاکتانتهای هیدروکربنی را نشان می دهد. خط راست، رفتار ایده آل را نشان میدهد

سورفاکتانتهای یونی تفاوت نسبتاً کوچکی بین گروه های سر قطبی وجود دارد. برای غیر یونی ها، CMCممکن است بطور مشخص بوسیله اندازه و ماهیت گروه های آبدوست مورد تاثیر قرار گیرد .برای سورفاکتانتهای یونی CMCبا اضافه شدن گروه های یونی افزایش میابد .برای مثال CMC مولکول $C_{10}CH(COOK)_2$ برابر ۰.۱۳ مولار در حالیکه برای مولکول C11COOK برابر ۰.۰۲٤ مولار میباشد.

۵-۱-۷ یونهای مقابل(Counterion)

ظرفیت یون مقابل بر CMC تاثیر شدیدی گذارد در حالیکه باقی فاکتورها تاثیر کوچکی بر یون ساده غیر آلی میگذاردCMC.

دودسیل سولفاتهای مختلفdodecylsulfate با یون مقابل دوظرفیتی (مانند$(Ca^{2+}, Mg^{2+},Pb^{2+},Zn^{2})$ در حدود ۲ میلی مولار در حالیکه دودسیل سولفاتهای قلیایی،CMC در حدود ۸ میلی مولار دارند .

۵-۲- تغییرات CMC با پارامترهای تشدیدی

۵-۲-۱- دما

تغییرات دمایی تاثیر کمتری بر CMC در قیاس با اغلب پدیده های شیمیایی تعاونی دیگر دارد. با تغیر دما انواع متعددی از رفتار مشاهده می شود CMC :ممکن است با افزایش دما، افزایش یا کاهش بیابد یا به حداقل برسد. مثالهای از وابستگیهای دمایی در شکل ۳ آورده شده است

۵-۲-۲-فشار

وابستگی CMC به فشار حتی در فشارهای خیلی بالا ضعیف میباشد. به عنوان نمونه سدیم دودکانوات (sodium dodecanoate)در شکل ٤ آمده است

۵-۲-۳- الکترولیتهای ساده افزوده شده

تاثیر نمکهای غیر آلی بر روی CMC برای سیستمهای غیریونی کوچک است، در حالیکه برای سورفاکتانتهای یونی بزرگ می باشد

۵-۲-٤- اضافه شده غیر الکترولیتها و دوگانه دوستها

همانطور که انتظار میرود تاثیر غیرالکترولیتهای اضافه شده با توجه به قرار گرفتن در میسل یا در دورن محلول میسلی کاملاً متفاوت میباشد.

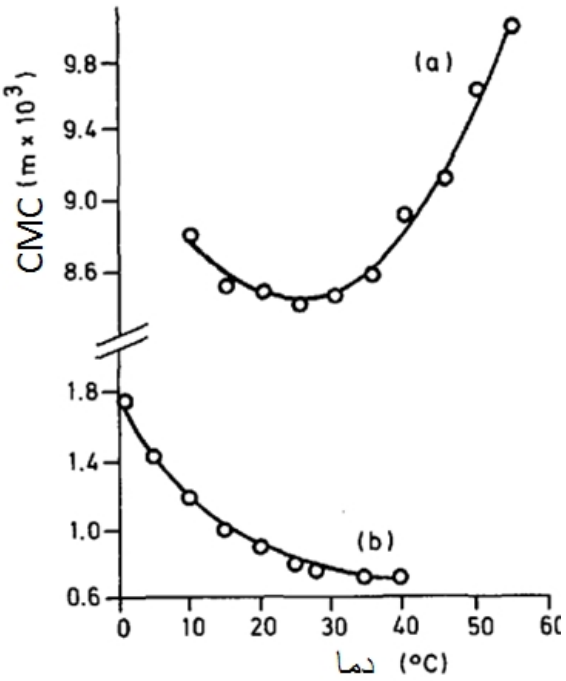
حال که با CMC آشنا شدیم در قسمت بعد به تشریح حلال پوشی سورفاکتانتها و میسلها تشکیل شده در حلالهای آبی می پردازیم.

http://edu.nano.ir

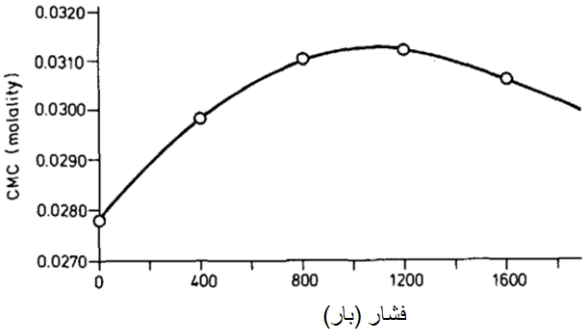
٦- حلال پوشی

مولکولهای منفرد سورفاکتانتی که در سیستم هستند ولی جزئی از میسل نیستند را مونومر می نامند. میسلهای لیپیدی یک اجتماع مولکولی را نشان می دهندکه در آن تک تک اجزاء بصورت ترمودینامیکی در حال تعادل با مونومرهای همان گونه در محیط اطراف آن هستند. در آب (صرف نظر از اینکه سورفاکتانها بعنوان مونومرها یا جزئی از میسل باشند) سر آبدوست مولکولهای سورفاکتانت همیشه در تماس با حلال می باشد. اما دم آب گریز مولکولهای سورفاکتانت در هنگامیکه جزئی از یک میسل باشند، تماس کمتری با مولکولهای آب دارند تا پایداری بیشتری بدست آید .این پایه ای برای تحریک پر انرژی برای تشکیل میسل می باشد. در مقابل مونومرهای سورفاکتانتی با مولکولهای آب احاطه می شوند که این مولکولهای آب که بوسیله پیوند هیدروژنی به هم متصل شده اند، ایجاد یک قفس بدور این مولکولهای سورفاکتانتی می کنند. این قفس آبی شبیه هیدارتهای کلاتره(clathrate hydrates) است.

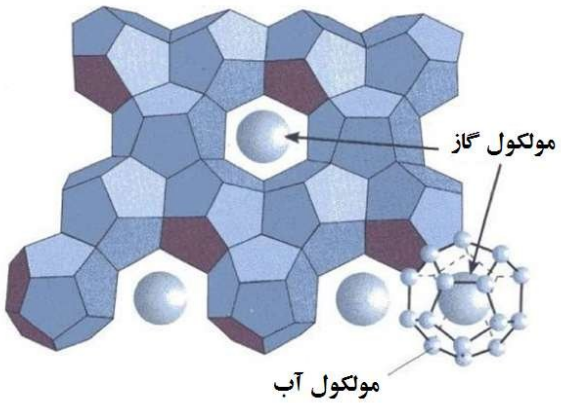
این هیدارتهای کلاتره کریستالهای جامد بر پایه آب هستند که بطور فیزیکی شبیه کریستالهای یخ می باشند. هیدارتهای کلاتره یا ترکیبات کلاتره در جایی بکار می رود که مولکول میزبان آب و مولکولهای میهمان بطور معمول گاز یا مایع باشد شکل ۵ نمایی شماتیک از این هیدراتهای کلاتره نشان می دهد. این مولکولهای آب دور تا دور مولکول میهمان را گرفته و با اتصالات هیدروژنی که با هم دارند مانند نرده های یک قفس این مولکولهای میهمان را احاطه کرده و در درون خود محبوس می کنند. این مولکولهای میهمان می توانند مولکولهای کوچک غیر قطبی (بطور نمونه گاز)، یا مولکولهای قطبی با بخشهای بزرگ آبگریز باشند. مقدار حلالیت لیپیدها بوسیله سهم نامطلوب آنتروپی unfavorable entropy contribution مشخص میگردند.



شکل ۳- تغییرات CMC با تغییرات دما برای (a) مولکول $CH_3(CH_2)_{11}SO_4Na$ و برای (b) مولکول $CH_3(CH_2)_9$



شکل ٤- رابطه تغییرات CMC را با تغییرات فشار نشان میدهد



شکل ٥- نمایی شماتیک از هیدراتهای کلاتره نشان میدهد. مولکولهای آب مانند یک قفسمولکولهای گاز را احاطه نموده اند

http://edu.nano.ir

بحث و نتیجه گیری

امروزه محققان علوم نانو به دنبال ابزارهای دارورسان با خصوصیات مناسب برای ورود دارو به بدن می باشند. یکی از این ابزارهای مهم و نوین برای حمل دارو میسلها هستند که از تراکم مولکولهای سورفاکتانت انتشار یافته دریک مایع کلوئیدی تشکیل می شوند. در این مقاله پس از بیان تاریخچه به چگونگی تشکیل میسل، اجزاء، شرایط تشکیل و پایداری آن، پرداخته شد. یکی از فاکتورهای مهم در تشکیل میسل توسط مولکولهای دوگانه دوست تعیین غلظت بحرانی میسل یا CMC می باشد که فاکتور وشرایط تاثیرگذار برآن مورد بررسی قرار گرفت CMC .به وسیله ساختار شیمیایی و پارامترهای تشدیدی تحت تاثیرقرار میگیرد .

فهرست

منابع

.1McBain, J.W., Mobility of highly-charged micelles. Trans. Faraday Soc, 1913. 9: p. 99.

.2 Hartley, G.S., Aqueous solutions of paraffin-chain salts: a study in micelle formation. 1936: Hermann & cie.

.3 http://en.wikipedia.org/wiki/Micelle, 2012/09/10.

.4 http://urbagram.net/microplexes/.

.5 MJ, R. and K. JT, Surfactants and Interfacial Phenomena (4th ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. p. 1. ISBN 1-118-22902-9., 2012.

.6 http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant, 2012/7/27.

.7 Lindman, B. andH. Wennerström, Micelles. 1980, Springer Berlin / Heidelberg. p. 1-83.

.8 Shinoda, K. and e. al., Some Physico-Chemical Properties. Colloidal Surfactants, 1963.

.9 http://www.thefreedictionary.com/fluorination, 2012/09/07.

.10 MUKERJEE, P. and K.J. MYSELS, Colloidal Dispersions and Micellar Behavior. ACS Symposium Series. Vol. 9. 1975: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 372.

.11 Mukerjee, P. and A.Y.S. Yang, Nonideality of mixing of micelles of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants and evidence of partial miscibility from differential conductance data. The Journal of Physical Chemistry, 1976. 80(12): p. 1388-1390.

.12 Elworthy, P.H., A.T. Florence, and C.B. Macfarlane, Solubilization; Surface active agents. Chapman & Hall. 1968, London.

.13 Brun, T.S., H. Høiland, and E. Vikingstad, Partial molal volumes and isentropic partial molal compressibilities of surface-active agents in aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, 1978. 63(1): p. 89-96.

.14 http://en.wikipedia.org/wiki/Clathrate_hydrate, 2012/9/11.

.15 http://www.cryostasis.com/clathrate_structure.php.

http://edu.nano.ir

قسمت دوازدهم: میسل ها و کاربرد آنها در دارورسانی(۲)

بنابر اهمیت میسلها در ذخیره سازی و حمل دارو، در این مقاله در ابتدا به انواع میسلهای موجود پرداخته و به نحوه حمل دارو و تکنیکهای رایج برای حمل دارو توسط میسلها می پردازیم. در نهایت از بین انواع میسلها، به علت استفاده روز افزون از میسلهای پلیمری در سیستمهای دارورسانی نوین و خاصیت تنظیمی آنها و نیز راحتی سنتز این نوع از میسلها نسبت به سایر حاملهای میسلی، بر این نوع حاملهای میسلی تمرکز کرده و به تشریح خواص فیزیکوشیمیایی آنها خواهیم پرداخت.

مقدمه

تخمین زده می شود که در حدود ٪۴۰ از مولکولهای کوچک که کاندیدای استفاده در داروهای جدید هستند، آبگریز باشند. بهره برداری کامل از پتانسیل درمانی این داروها به انحلال پذیری آنها در فرمولاسیون غیر سمی، زیست سازگار و زیست تخریب پذیری متکی است که دارو را در حین حمل ونقل محافظت کرده وآن را در بافت هدف رها میکند . در دهه‌های اخیر تعداد حیرت انگیزی از نانوذرات و سیستمهایی با ابعاد بین ۱تا۱۰۰ نانومتر تهیه شدند. یکی از این سیستمها، میسلها می باشند. این نانوذرات شامل مولکولهای آلی، قادر به تغییر خواص فیزیکوشیمیایی ظاهری ترکیبات منفرد خود هستند .برای مثال داروهای کپسوله شده با برخی از میسلها با افزایش حلالیت در محیط آبی مواجه می شوند پس می توانند به طورهدفمند به بافت بیمار رفته و شاخص درمانی دارو را بهبود بخشند.

پارامترهای سیستمهای دارورسان شامل سازگاری بین سیستم حمل (میسل) و دارو همچنین بین خواص سطح و اندازه میسل می باشد. بهینه کردن مطابقت بین دارو و محیط انحلال، می تواند به طور عمده ای بارگیری دارو، ممانعتهای دارویی و نتیجتا پایداری شیمیایی ترکیب را بهتر کند. علاوه براین خواص سطح میسل، پایداری آن را در حین ذخیره سازی دارو و در پی آن اجرای درون تن را تحت تاثیر قرار می دهد. تاکنون داروهای مختلفی با تکنیکهای گوناگون به طور موفقیت آمیز در میسلها بارگیری شده اند. به دلیل تنوع در انواع میسلها تکنیکهای بارگیری و نحوه حمل دارو، متفاوت خواهد بود .

یکی از شاخص های دسته بندی میسلها، مولکولهای سازنده آنها می باشد که براین اساس میسلهای پلیمری به دلایل وجود هم بسپارهای خطی، دوقطعه ای و سه قطعه ای آبدوست وخواص منحصر به فردی که این اجزاء به آنها می بخشند، مورد توجه ویژه قرار گرفته و به عنوان ابزارهایی برای استفاده در گستره وسیعی از کاربری بیوپزشکی، دارو رسانی و مهندسی بافت، ظهور یافتند. میسلهای پلیمری در بردارنده یک هسته آبگریز هستند که می تواند محموله های دارویی را بارگیری و ذخیره کند و واجد پوسته ای آبدوست می باشند که می تواند هسته آبگریز را احاطه کرده و اجزاء را از برهمکنش با سیستم فاگوسیتوزکننده تک هسته ای منع کند.

این مقاله بر مروری بر انواع مایسلها و بارگیری دارو در آنها متمرکز بوده و به طور اختصاصی به میسلهای پلیمری و مشخصات فیزیکوشیمیایی آنها می پردازد .

۷-انواع میسل

در مورد دسته بندی میسلها باید گفت که دسته بندی آنها مختلف میباشد: برحسب مولکولهای سازنده، بر حسب نوع فاز، و یا شکل و اندازه میسلها. جدول ۱ دسته بندی بر

* علیرضا ولی زاده خاکی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تبریز
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

جدول ۱– دسته بندی میسلها را بر اساس عوامل مختلف را نشان می دهد

دسته بندی بر اساس:	توضیح	انواع
۱. **بر حسب مولکولهای سازنده**	میسل های میتوانند یا از مولکولهای طبیعی مانند لیپیدها یا از مولکولها کوپلیمرهای سنتزی مانند PLGA یا PEG-PE ساخته شوند.	۱. **طبیعی:**لیپیدها که فسفولیپید نمونه شاخص آن میباشد.
		۲. **سنتزی:**مانند انواع پلیمرهای سنتزی مانند PLGA* که دارای یک ناحیه آبدوست (PLA) و یک بخش آبگریز (PGA) هستند.
۲. **بر حسب نوع فاز** (شکل ۶)	بر اساس نوع فازی که در آن حل میشوند تقسیم بندی میشوند.	۱. فاز نرمال (میسلهای روغن در آب): مونومرهای میسلها در درون حلال آبی حل میشوند
		۲. فاز معکوس (میسلهای آب در روغن): در این فاز سرهای آبدوست میسلها در مرکز تجمع میابند ودمهای آبگریز میسل به سمت خارج میسل امتداد میابند. از این رو به آنها میسلهای معکوس می گویند (شکل ۶) [۲].
۳. **بر حسب شکل و اندازه میسها** (شکل۶)	شکل و اندازه میسلها نتیجه هندسه مولکولی مولکولهای سورفاکتانت سازنده میسلها و همچنین حالت محلولمانند غلظت، دما، pH، و قدرت یونی سورفاکتانت سازنده آنها می باشد. شکلهای بخش رفتار فازی خیلی از لیپیدها منطبق بر چند شکلی هایشان (polymorphism) می باشد [۳].	۱. کروی ۲. بیضی ۳. استوانه ای ۴. لاملار (تیغه ای)

اساس این عوامل را نشان می دهد.

PLGA*یک نوع کوپلیمر ساخته شده از مونومرهای PLA و PGA می باشد که که خواص سمی بسیار کمی در محیطهای بیولوژیک دارد. از این رو در کاربردهای بالینی از این نوع کوپلیمر بسیار استفاده می شود.

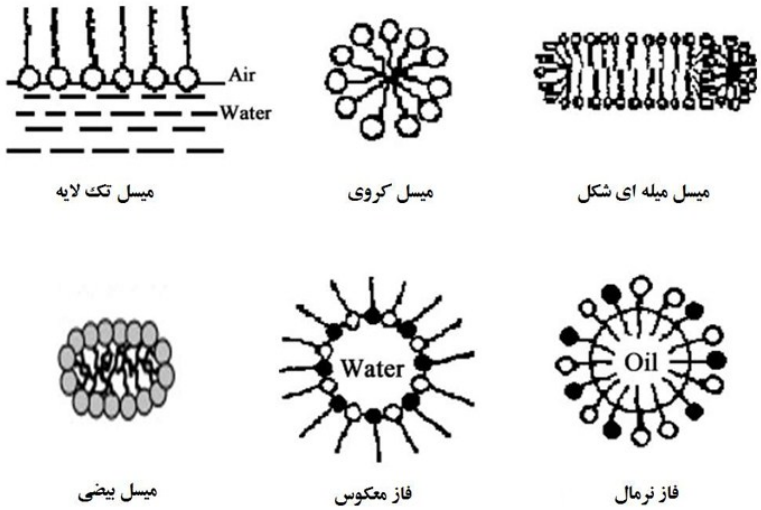
۸–بارگیری دارو در میسلها

در این قسمت به نحوه بارگیری دارو در درون میسلهای پلیمری می پردازیم .تکنیکهای مختلفی برای تهیه میسلهای با دارو بارگیری شده ارائه شده است .دیالیز حلالهای آلی یا محلولهای میسلی شوینده ها (detergents) برای این مقصود میتوانند بکار رود در این موارد داروی مورد نظر به محلول پلیمر اضافه میشود و میسلهای با دارو بارگیری شده به محض حذف حلال آلی یا شوینده تشکیل می شود (برای مثال بوسیله دیالیز). در روش دیگر دارو در یک حلال آلی بخار شدنی حل شده و به یک دیپرسیون میسلی تشکیل شده اضافه گردد و سپس حلال آلی بخار شود بطور مثال، تکنیک بسیار مرسوم و متداول برای تهیه میسلهای PEG-PE(Polyethylene glycol-phosphatidyl ethanolamine) با دارو بارگیری شده شامل انتشار ساده یک مخلوط دارو–میسل در یک بافر آبی می باشد. پروتوکل معمول برای تهیه میسلهای با دارو بارگیری شده شامل مراحل زیر می باشد

۱– محلولهای PEG-PE و داروی مورد نظر را در حلال آلی بخار شدنی قابل حل، مخلوط کرده و حلالهای آلی بخار شده تا یک غشای (film) دارو PEG-PE-تشکیل گردد .

۲– غشای بدست آمده سپس در حضور یک بافر آبی هیدراته میشود و میسلها بوسیله تکان دادن شدید تشکیل می گردند

http://edu.nano.ir



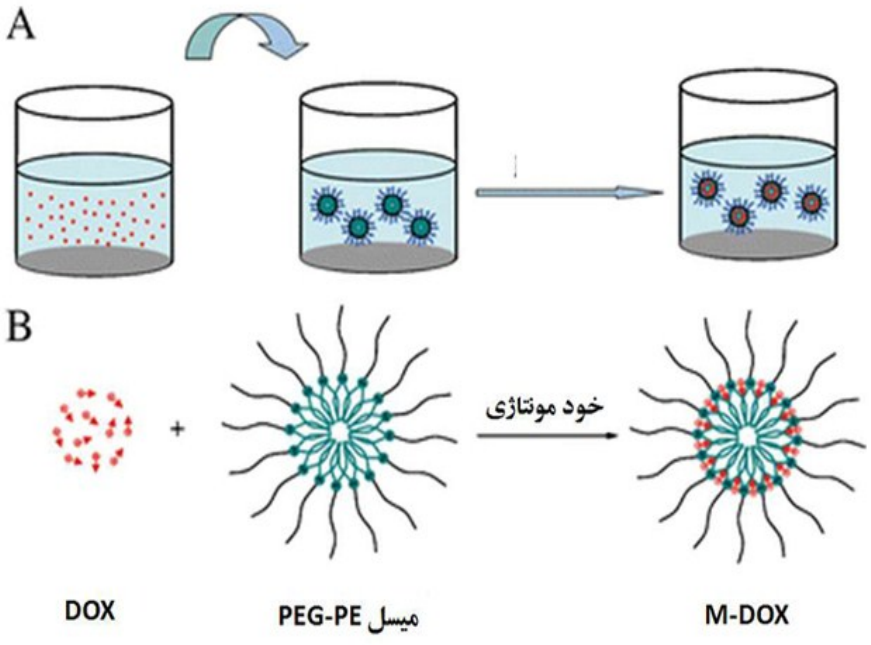
شکل٦ -نمایی شماتیک از انواع میسلهای تشکیل شده در فاز نرمال و فاز معکوس و همچنین انواع شکلهای میسلها

نحوه بارگیری دارو در درون میسلها بسیار شبیه فرایند بارگیری دارو در درون لیپوزومها میباشد. اکثر داروها آبگریز میباشند از این رو این داروها هنگامیکه در درون فاز آبی که مونومرهای تشکیل دهنده میسل نیز قرار دارند وارد می شوند، در هسته این میسلهای در حال تشکیل وارد شده و محبوس میشوند البته در مورد فاز روغن در آب) و بالعکس در مورد داروهای آبدوست با استفاده از فاز آب در روغن این داروها در قسمت آبدوست میسلهای معکوس تجمع میکنند شکل ۷ نمایی شماتیک از بارگیری دارو را در درون میسلهای معکوس نشان میدهد.

۹- میسلهای پلیمری و مشخصات فیزیکوشیمیایی آنها

از بین انواع میسلها، به علت استفاده روز افزون از میسلهای پلیمری در سیستمهای دارورسانی نوین و به علت خواصیت تنظیمی و همچنین راحتی سنتز آن نسبت به سایر حاملهای میسلی، در این مقاله ما بیشتر بر روی این نوع از حاملهای میسلی تمرکز می کنیم و به تشریح خواص فیزیک وشیمیایی میسلهای پلیمری میپردازیم

بطور کلی مزایای حاملهای میسلی پلیمری نسبت به سایر



شکل ۷– نمایی شماتیک از بارگیری دارو در میسل معکوس.

http://edu.nano.ir

حاملها عبارتند از

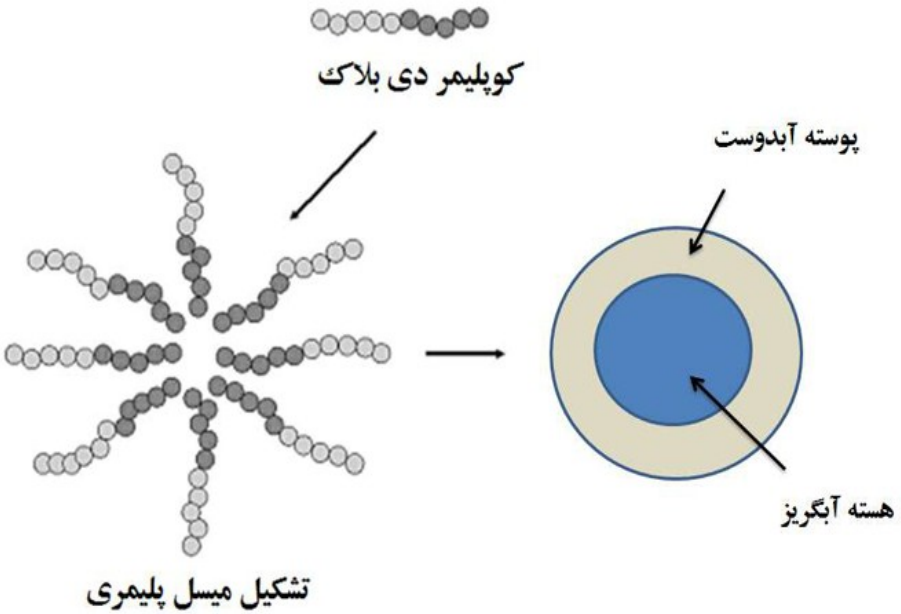
•سایز کوچک در قیاس با لیپوزومها و میکروسفرهای پلیمری: میسل ها اندازه ای از ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر و در فاصله ای بین ماکرومولکولها (۱۰ نانومتر) تا میکروذرات (۱۰۰ نانومتر به بالا)دارند. این امر برای انتخاب مسیر تجویز دارو مهم می باشد. مانند رسانش پوستی لنفاوی دارو (percutaneous lymphatic delivery)و نشت بداخل تومورهای جامد. (extravasation into solid tumors)

•خواص سطحی: بلاکهای پلیمری انعطاف پذیر تشکیل دهنده پوسته آبدوست، برهمکنش میسلهای پلیمری با ماکروفاژها را کاهش می دهند. از این رو خواص محافظت سطحی به حامل دارویی می دهد. اندازه بلاک آبدوست مشخص کننده مدت زمان نیمه عمر ذرات در گردش خون میباشد.

•برهمکنش ویژه با بافت هدف میتواند بدست آید: گروه های عاملی سلولهای هدف با سطح میسل در انتهای دیستال بلاک آبدوست جفت می شوند

•.از نقطه نظر عملی، آماده سازی میسل همچون تهیه، بکاربردن و استریل بوسیله فیلتراسیون آسان میباشد که عمدتاً بخاطر اندازه کوچکشان است.

میسلهای پلیمری بر پایه کوپلیمرهای بلاک با واحدهای آبدوست وآبگریز می باشند که در یک محیط آبی به سمت ساختاری با هسته آبگریز پایدار شده با پوسته آبدوست، خود مونتاژ (self-assemble) می شوند. این بلاکها می توانند به طرق مختلف دسته بندی شوند: نوع کوپلیمرهای A-Bکوپلیمرهای دی بلاک(diblock copolymer) ، کوپلیمرهای نوع) A-B-A کوپلیمرهای تری بلاک)، و کوپلیمرهای پیوندی .(grafted copolymers) کوپلیمرهای پیوندی شاخه ای، کوپلیمرهایی می باشند که شامل یک اسکلت آبدوست و یک تا چند زنجیره های جانبی یا بر عکس پلیمر آبگریز میباشند. در فاز مایع این بلاکها بطور معمول بداخل هسته غیر محلول در آب و پوسته محلول در آب منتشر می شوند وابسته به نسبت طول بلاکها، بلاکهای هسته میتوانند بطور خود به خودی تعدادی ساختار فوق مولکولی با مورفولوژی گوناگون تشکیل دهند. در موارد معمول این بلاکها بوسیله قرار گیری دمهای آبگریز در کنار



شکل۸ -نمایی شماتیک از تشکیل میسل های پلیمری. در این شکل میسل از تجمع کوپلیمرهای دی بلاک (مانند PLGA که دارای یک بخش آبدوست (PGA) و یک بخش آبگریز (PLA) می باشد تشکیل می شود. بخش آبدوست، پوسته را تشکیل میدهد و بخش آبگریز تشکیل هسته میسل را می دهد

http://edu.nano.ir

یکدیگر و سرهای آبدوست کنار همدیگر تشکیل میسلهای کروی پوسته/هسته ای (core/shell spherical form) میدهد شکل ۸ نمایی شماتیک از این ساختار را نشان میدهد. البته با نسبتهای طولی بلاکهای مختلف، تجمع انواع گوناگون اشکال میسلها مانند میله ای، سه گوش و غیره با استفاده از میکروسکوپ TEM قابل مشاهده می شود

کوپلیمرهای دوگانه دوست معمولاً CMC بسیار پایینتر نسبت به سورفاکتانتهای با وزن مولکولی کم از خود نشان می دهند CMC .میسلهای پلیمری بطور معمول در محدوده 10^{-6} تا 10^{-7} M مولار) می‌باشد در حالیکه برای سورفاکتانت های با وزن مولکولی کم در حدود 10^{-3} تا 10^{-4} می باشد اطلاعات اخیر بر روی CMC میسلهای پلیمری مدارکی دال بر پایداری استثنایی از چنین سیستمهایی فراهم آورده است که در آن مقدار CMC در حد میکرومولار و حتی در محدوده نانومولار بوده است. بخاطر CMC کم میسلهای پلیمری، در غلظتهای خیلی پایین میسلهای پلیمر پایدار باقی میمانند که باعث می شود آنها تقریباً غیر حساس به رقت (غلظت) باشند که این امر منجر به افزایش دوره گردش خون در قیاس با میسلهای سورفاکتانتی می شود.رزونانسهای ترمودینامیکی که منجر به ذرات پایدار می شوند به شدت تغییر منفی انرژی دارند که نتیجه ناسازگاری حلال بلاک هسته ای در رابطه با دافعه فضایی و الکترواستاتیکی زنجیره های پلیمری تشکیل دهنده پوسته محلول می باشد پلیمرهای میسلی بعنوان حاملهای دارویی اولین بار توسط Ringsdorf و همکارانش ایده پردازی شد در اصل تصور کلی طراحی اتصالات کوالانت پلیمرهای بسیار حل شونده در حلال با داروهایی بطور ناچیز حل شونده در حلال مانند مشتقات سیکلوفسفامید بود. زمانهای رهش In vitro مشتقات PEO- بلاک PLL -با درجات آبگریزی (hydrophobization) متفاوت بلاک PLL از چند دقیقه تا چند ساعت متغیر می باشد. مطالعات بیشتر نشان داد که داروهایی که حلالیت ناچیزی دارند همچنین میتوانند بطور غیرکوالانت در درون میسلهای پلیمری جای بگیرند. ظرفیت انحلال هسته آبگریز با افزایش وزن مولکولی پلیمر و دما افزایش میابد. مشخص شده است که ترکیبات آبگریز قطبیتر در قیاس با ترکیبات غیر قطبی، آسانتر به داخل هسته میسل وارد میشوند و قرار می گیرند در حقیقت، سورفاکتانتهای مبتنی بر پلی یا الیگو اتیلن گلیکول هم اکنون بعنوان انحلال پذیر کردن داروهای با محلولیت بسیارکم و یا غیر محلول در تکنولوژی دارویی مورد استفاده قرار می گیرد. اخیراً موفقیت ترکیب غیر کووالان) Adriamycin نام تجاری داروی دوکسوروبیسین که جزء داروهای ضد سرطان میباشد)بداخل هسته میسلهای پلی اتیلن اکساید– کو -β -بنزیل -L -آسپارتات (poly ethyleneoxide-co-b-benzyl L -aspartate)گزارش شده است .

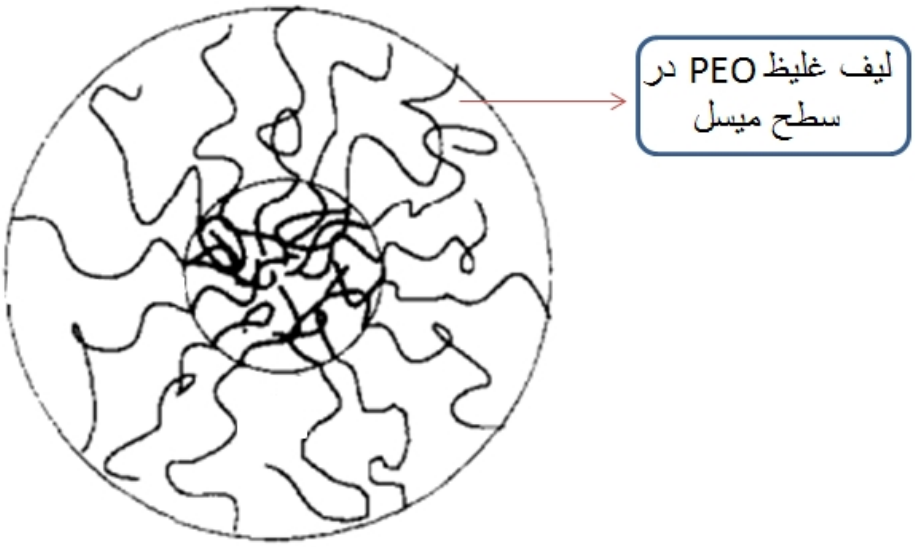
۹–۱– رهایش دارو از میسلهای پلیمری

داروها برای دارورسانی هدفدار باید به آرامی از میسلهای پلیمری آزاد شوند. رهش سریع دارو از میسلهای پلیمری (یعنی دوز آزادسازی) بطور بالقوه موجب رسوب داروهای آبگریز در سیستم عروقی می شود. همچنین زمان کافی برای میسلهای پلیمری وجود ندارد تا در جایگاه های هدف تجمع پیدا کنند. به عبارت دیگر رهش آهسته دارو از میسلهای پلیمری (یعنی اثر مخزنی) اجازه می دهد تا میسلهای پلیمری در جایگاه های هدف با کمترین حد از دست دادن دارو تجمع کنند و باعث انتشار موضعی دارو می شوند. بطور ایده آل ما باید بتوانیم رهش دارو را از میسلهای پلیمری کنترل کنیم. کوپلیمرهای بلاک حساس به pH، دما، نور و اولتراسونیک کنترل گسستگی میسلها و شروع رهش دارو را فراهم می آورد

۹–۲– دارورسانی هدفمند غیرفعال و فعال میسلهای پلیمری

دارورسانی بر پایه میسلها در روشهای گوناگون پیشرفت کرده است. در این قسمت دو نوع کلی دارورسانی با استفاده از میسلها را شرح می دهیم.

http://edu.nano.ir



شکل۹ -لیف غلیظ میسل که موجب عدم جذب پروتئینها و اتصال سلولهایی که موجب ارتقا شناسایی و برداشته شدن میسل بوسیله MPS از خون میشود را نشان میدهد

۹-۲-۱ دارو رسانی غیر فعال و مکانیسم عمل آن

برای دارو رسانی موفق، حاملهای دارویی نانویی باید از شناسایی و حذف شدن بوسیله سیستم اندوتلیال خون (Mononuclear Phagocyte System=MPS)فرار کنند .

میسلهای پلیمری زمان گردش خون بالایی دارند که برای دارورسانی هدفمند غیر فعال (passive drug targeting) بسیار مناسب می باشند لیف غلیظ پلی اتیلن اکسایدpoly) (ethylene oxide) = PEO)باعث جلوگیری از جذب پروتئینها و اتصال سلولهایی می شود که شناسایی میسلها و برداشته شدن بوسیله MPS از خون را افزایش می دهند.

منظور از لیف یعنی اینکه سطح میسلها پر از PEOباشد.

شکل ۹ لیف غلیظ PEO را در اطراف میسل نشان میدهد.

میسلهای PEO- β-Poly(aspartate)-DOX کونژوگه (جفت شده) بطور غیر فعال در تومورهای جامد موش در سطح های بالاتر از داروهای آزاد تجمع پیدا کرده اند که نتیجه برداشته شدن کم توسط MPS ، زمان گردش خون بالا و نشت مویرگها در نزدیکی تومورهای جامد می باشد.

مکانیسم عمل: مدارک بسیاری وجود دارد که حاملهای دارویی با اندازه نانو بطور غیر فعال در محلهای پاتولوژیک تجمع می کنند مویرگها در محلهای آلودگی، التهاب و تومورهای جامد از عمل سد کردن ساقط می شوند و اجازه نشت حاملهای دارویی را می دهند. قطر منافذ مویرگها در این نقاط بسیار بیشتر از حد نرمال است.

۹-۲-۲- دارو رسانی فعال و مکانیسم عمل

علاوه بر دارورسانی غیر فعال، میسلها می توانند بوسیله لیگاند برای دارورسانی فعال اصلاح شوند تا انتخاب پذیری برای سلولهای تومور و همچنین دارورسانی درون سلولی را افزایش دهند و از طرف دیگر سمیّت سیستمیک و اثرات جانبی مضر را در قیاس با میسلهای بی هدف (دارو رسانی غیرفعال) و شیمی درمانی سیستمیک، کاهش می دهند

مدارکی دال بر دارورسانی هدفمند فعال (داروی haloperidol)سلولهای مغز موش بوسیله میسلهای پلیمری وجود دارد آنتی بادیهای پلی کلونال موش با آنتی ژن فیبرهای اسیدی گلیا سلولهای گلیای مغز، به میسلهایPEO -β-poly-(propylene Oxide)-β-PEO-متصل شده بودند .

افزایش در فعالیت نورولپتیک (neuroleptic action) و سمیّت haloperidol برای میسلهای اصلاح شده با آنتی بادی وجود داشت .

تحقیقات بر روی میسلهای اصلاح شده با لیگاندهای هدف یاب(Targeting Ligand) ، نتایج برتری را در قیاس با میسلهای اصلاح نشده با لیگاند (بی هدف) نشان دادند .

Kataokaو همکارانش میسلهای پلیمری حساس به pH

http://edu.nano.ir

بارگیری شده با دوکسوروبیسین تهیه کردند که با لیگاند فولات برای دارو رسانی فعال اصلاح شده بود. در مطالعات in vitro با سلولهای سرطانی حلقی انسان (human pharyngeal cancer cells)، سمیّت میسلهای اصلاح شده با لیگاند ۸ برابر میسلهای غیر اصلاح شده بود

مکانیسم عمل: هنگامی که لیگاندهای متصل به میسل به رسپتور مخصوص خودشان بر روی غشای میسل اتصال میی یابند، میسلها بوسیله اندوسیتوز به داخل سلول وارد می شوند با این روش غلظت دارویی درون سلولی بیشتری بدست می آید.

بحث و نتیجه گیری

میسل از تراکم مولکولهای سورفاکتانت انتشار یافته دریک مایع کلوئیدی ایجاد می شود و بین سورفاکتانتهای یونی و یونهایی احاطه کننده آنها جاذبه ای الکترواستاتیک شکل می گیرد. به فرایند تشکیل میسل، میسلاسیون گفته می شود . میسلها براساس مولکولهای سازنده، نوع فاز، شکل و اندازه آنها به انواع گوناگونی تقسیم بندی می شوند که یکی از مهمترین و پرکاربردترین آنها میسلهای پلیمری می باشند. برتری این نوع میسلها به دلیل سایز کوچک در قیاس با لیپوزومها و میکروسفرهای پلیمری، خواص سطحی و برهمکنش ویژه با بافت هدف، می باشد. سایر موارد از ویژگی های میسلهای پلیمری به تفصیل در این مقاله بحث شده و نمونه ای موفق از حمل داروی ضدسرطان با این میسلها نقل شده است .علاوه بر این، به میسلها به عنوان حاملهای دارویی نگاه ویژه ای شده و نحوه بارگیری دارو با آنها به طور مجزا بحث شده است .

فهرست

مراجع

1. Lindman, B. and H. Wennerström, Micelles. Amphiphile aggregation in aqueous solution. Topics in current chemistry, 1980. 87: p. 1.
2. Uskoković, V. and M. Drofenik, Reverse micelles: Inert nano-reactors or physico-chemically active guides of the cappedreactions. Advances in colloid and interface science, 2007. 133(1): p. 23-34.
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Micelle, 2012/09/10.
4. Zhang, W., X. Qiao, and J. Chen, Synthesis of silver nanoparticles—Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. Materials Science and Engineering: B, 2007. 142(1): p. 1-15.
5. Harada, A. and K. Kataoka, Supramolecular assemblies of block copolymers in aqueous media as nanocontainers relevant to biological applications. Progress in Polymer Science, 2006. 31(11): p. 949-982.
6. La, S.B., T. Okano, and K. Kataoka, Preparation and characterization of the micelle□forming polymeric drug indomethacinincorporated poly (ethylene oxide)–poly (β benzyl Las partate) block copolymer micelles. Journal of pharmaceutical sciences, 1996. 85(1): p. 85-90.
7. Benahmed, A., M. Ranger, and J.C. Leroux, Novel polymeric micelles based on the amphiphilic diblock copolymer poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)-block-poly (D, L-lactide). Pharmaceutical Research, 2001. 18(3): p. 323-328.
8. Weissig, V., C. Lizano, and V.P. Torchilin, Micellar delivery system for dequalinium-a lipophilic cationic drug with anticarcinoma activity. Journal of Liposome Research, 1998. 8(3): p. 391-400
9. Yokoyama, M., et al., Incorporation of water-insoluble anticancer drug into polymeric micelles and control of their particle size. Journal of Controlled Release, 1998. 55(2): p. 219-229.
10. Shin, I.G., et al., Methoxy poly (ethylene glycol)/epsilon-caprolactone amphiphilic block copolymeric micelle containing indomethacin. I. Preparation and characterization. Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society, 1998. 51(1): p. 1.
11. Lukyanov, A.N. and V.P. Torchilin, Micelles from lipid derivatives of water-soluble polymers as delivery systems for poorly soluble drugs. Advanced Drug Delivery Reviews, 2004. 56(9): p. 1273-1289.
12. Torchilin, V.P., Structure and design of polymeric surfactant-based drug delivery systems. Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society, 2001. 73(2-3): p. 137.
13. Yue, J., et al., Reduction-responsive shell-crosslinked micelles prepared from Y-shaped amphiphilic block copolymers as a drug carrier. Soft Matter, 2012. 8(28): p. 7426-7435.
14. Trubetskoy, V.S., Polymericmicelles as carriers of diagnostic agents. Advanced Drug Delivery Reviews, 1999. 37: p. 81–88.
15. Torchilin, V.P., Micellar nanocarriers: pharmaceutical perspectives. Pharmaceutical Research, 2007. 24(1): p. 1-16.
16. Jones, M.C. and J.C. Leroux, Polymeric micelles-a new generation of colloidal drug carriers. European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics, 1999. 48(2): p. 101-111.

http://edu.nano.ir

17. Oerlemans C Fau - Bult, W., et al., Polymeric micelles in anticancer therapy: targeting, imaging and triggered release. Pharm Res, 2010(1573-904X (Electronic)).
18. Tuzar, Z. and P. Kratochvil, Micelles of block and graft copolymers in solutions. Surface and colloid science, Plenum Press, New York, 1993. 15: p. 1–83.
19. Zhang, L., K. Yu, and A. Eisenberg, Ion-Induced Morphological Changes in “Crew-Cut” Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers. Science, 1996. 272(5269): p. 1777-1779.
20. Lazzari, M., G. Liu, and S. Lecommandoux, Block copolymers in nanoscience. 2007: Wiley-VCH.
21. Adams, M.L., A. Lavasanifar, and G.S. Kwon, Amphiphilic block copolymers for drug delivery. Journal of pharmaceutical sciences, 2003. 92(7): p. 1343-1355.
22. Zhao, C.L., et al., Fluorescence probe techniques used to study micelle formation in water-soluble block copolymers. Langmuir, 1990. 6(2): p. 514-516.
23. Wilhelm, M., et al., Poly(styrene-ethylene oxide) block copolymer micelle formation in water: a fluorescence probe study. Macromolecules, 1991. 24(5): p. 1033-1040.
24. Bader, H., H. Ringsdorf, and B. Schmidt, Watersoluble polymers in medicine. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1984. 123(1): p. 457-485.
25. Collett, J.H. and E.A. Tobin, Relationships between poloxamer structure and the solubilization of some para-substituted acetanilides. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1979. 31(1): p. 174-177.
26. Lin, S.Y. and Y. Kawashima, The influence of three poly(oxyethylene)poly(oxypropylene) surface-active block copolymers on the solubility behavior of indomethacin. Pharm Acta Helv, 1985. 60(12): p. 339-44.
27. Kwon, G.S., et al., Physical Entrapment of Adriamycin in AB Block Copolymer Micelles. Pharmaceutical Research, 1995. 12(2): p. 192-195.
28. Kazunori, K., et al., Block copolymer micelles as vehicles for drug delivery. Journal of Controlled Release, 1993. 24(1–3): p. 119-132.
29. Yokoyama, M., Block copolymers as drug carriers. Critical reviews in therapeutic drug carrier systems, 1992. 9(3-4): p. 213-248.
30. Kwon, G., et al., Enhanced tumor accumulation and prolonged circulation times of micelle-forming poly (ethylene oxide-aspartate) block copolymer-adriamycin conjugates. Journal of Controlled Release, 1994. 29(1–2): p. 17-23.
31. Yokoyama, M., et al., Toxicity and Antitumor Activity against Solid Tumors of Micelle-forming Polymeric Anticancer Drug and Its ExtremelyLong Circulation in Blood. Cancer Research, 1991. 51(12): p. 3229-3236.
32. Kwon, G.S., et al., Biodistribution of Micelle-Forming Polymer–Drug Conjugates. Pharmaceutical Research, 1993. 10(7): p. 970-974.
33. Kwon, G.S. and T. Okano, Polymeric micellesas new drug carriers. Advanced Drug Delivery Reviews, 1996. 21(2): p. 107-116.
34. Maeda, H., L.W. Seymour, and Y. Miyamoto, Conjugates of anticancer agents and polymers: advantages of macromolecular therapeutics in vivo. Bioconjugate Chemistry, 1992. 3(5): p. 351-362.
35. Gabizon, A., et al., Prolonged Circulation Time and Enhanced Accumulation in Malignant Exudates of Doxorubicin Encapsulated in Polyethylene-glycol Coated Liposomes. Cancer Research, 1994. 54(4): p. 987-992.
36. Gangadharam, P.R., et al., Therapy of Mycobacterium avium complex infections in beige mice with streptomycin encapsulated in sterically stabilized liposomes. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 1995. 39(3): p. 725-730.
37. Kreuter, J., Drug targeting with nanoparticles. European Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics, 1994. 19(3): p. 253-256.
38. Mahmud, A., et al., Polymeric micelles for drug targeting. Journal of drug targeting, 2007. 15(9): p. 553-584.
39. Kabanov, A.V., et al., The neuroleptic activity of haloperidol increases after its solubilization in surfactant micelles: Micelles as microcontainers for drug targeting. FEBS Letters, 1989. 258(2): p. 343-345.
40. Bae, Y., et al., Multifunctional polymeric micelles with folate-mediated cancer cell targeting and pH-triggered drug releasing properties for active intracellular drug delivery. Mol. BioSyst., 2005. 1(3): p. 242-250.
41. Torchilin, V.P., Cell penetrating peptide□modified pharmaceutical nanocarriers for intracellular drug and gene delivery. Peptide Science, 2008. 90(5): p. 604-610.

http://edu.nano.ir

قسمت سیزدهم: میسل ها و کاربرد آنها در دارورسانی(۳)

در دهه گذشته نانوابزارهای مهندسی شده مثل میسلها، پیشرفتهای شگرفی در حوزه توسعه فرمولاسیونهای درمانی و دارورسانی داشته اند به طوری که می توانند هم برای تصویربرداری وهم درمان مورد استفاده قرارگیرند. در این مقاله به کاربری های گوناگون میسلها در حمل دارو، عوامل درمانی مخصوصا داروهای ضد سرطان، عوامل تصویربرداری و حمل ژن پرداخته می شود .

مقدمه

سورفاکتانتها نقش مهمی را در زمینه های مورد علاقه در علوم پایه و کاربردی ایفا می کنند. یکی از نقشهای مهم آنها تشکیل کلاسترهای در ابعاد کلوئیدی در محلول، به نام میسل، می باشد که به دلیل افزایش میزان انحلال پذیری آنها در آب، دارای اهمیت خاص در داروسازی هستند.

میسلها به خصوص میسلهای پلیمری ابزارهای جذابی هستند که در آنها فرمولاسیونی می تواند طراحی شود که محموله های دارویی با عوامل تصویر برداری همراه شوند. میسلها به عنوان حاملهای دارویی مجموعه ای از منفعتها را فراهم می کنند،از جمله اینکه آنها می توانند مواد دارویی را به طور فیزیکی گیرانداخته و در غلظتی مطلوب به ناحیه مدنظر تحویل دهند. پایداری دارو نیز به این صورت و با مشارکت میسل، افزایش می یابد. اثرات جانبی نامطلوب مثل برهمکنش دارو با گونه های غیرفعال کننده، کاهش می یابد. همچنین میسلها به مقدار زیاد و قابل تکراری می توانند تهیه شوند. مهمترین ویژگی سیستمهای میسلی دارورسان، اندازه کوچک آنها و توزیع باریک ابعادشان می باشد. اما کاربرد میسلها در حمل عوامل تصویربرداری یکی از برجسته ترین مزایای این حاملها در تشخیص محل بافت سرطانی می باشد. از دیگر توانایی های برشمرده شده برای میسلهای پلیمری امکان حمل نوکلوئیک اسیدها می باشد.

در اینجا برهمکنش بین میسل پلیمری کاتیونی و نوکلوئیک اسید های با بار منفی می تواند منجر به بارگیری DNA و RNA شود. لذا میسلها ابزارهای تشخیصی- دارورسانی چند منظوره در مطالعات بالینی محسوب می شوند. در ادامه مروری کوتاه بر نقش ها و ویژگی های متعدد میسلها خواهیم داشت .

۱۰-کاربردهای میسلها

۱۰-۱- تصویر برداری

یکی از کاربردهای میسلها، استفاده آنها به عنوان حامل برای رسانش عوامل تمایز دهنده برای مقاصد عکس برداری و تصویر برداری برای شناسایی سلولهای هدف می باشد. میسلهای اصلاح شده با لیگاند میتوانند رسپتورهای بیش از حد بیان شده سلولهای تومور را تشخیص دهند و بطور اختصاصی به آنها متصل شوند و با شلاته (chelation)یا ترکیب شدن جزء تصویربرداری میتوان میسلها را درin vivo برای مطالعات توزیع زیستی دنبال کرد . تصویر برداری هسته ای، تصویر برداری رزونانس مغناطیسی(MRI) و توموگرافی (فن تشخیص امراض از روی عکسبرداری با اشعه X کامپیوتری اشعه (CT) X نقش مهمی در تشخیص سرطان و ارزیابی پاسخ درمانی بازی می کنند. از این رو تکامل سیستمهای رسانش، برای رسانش عوامل تمایز دهنده ضروری می باشد. تکامل حاملها بویژه برای MRI و CT مورد نیاز است که بخاطر حساسیت کمتر آنها در قیاس با تصویر برداری هسته ای می باشد. از این رو انواع میسلها

* علیرضا ولی زاده خاکی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تبریز
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

برای بهبود کیفیت روشهای گفته شده ساخته و تکامل پیدا کرد:

*میسلهای بارگیری شده با تابش کننده های گاما برای تصویر برداری هسته ای بکارگرفته شده اند.

*میسلهای ترکیب شده با ذرات اکسید آهن یا استفاده از شلاته کننده ها برای ترکیب فلزات پارامغناطیس با بلاک آبدوست کوپلیمرهای بلاک تشکیل دهنده میسل برای تصویر برداری MRI مورد استفاده قرار گرفته است .

*بعلت غلظت نسبتاً زیاد عوامل تمایز دهنده مورد نیاز برای تصویر برداریCT ، این روش برای تصویر برداری مولکولی زیاد مناسب نمی باشد. از این رو با افزایش زمان گردش خون عوامل تمایز دهنده بوسیله ترکیب با میسل این عیب CT نیز برطرف می شود

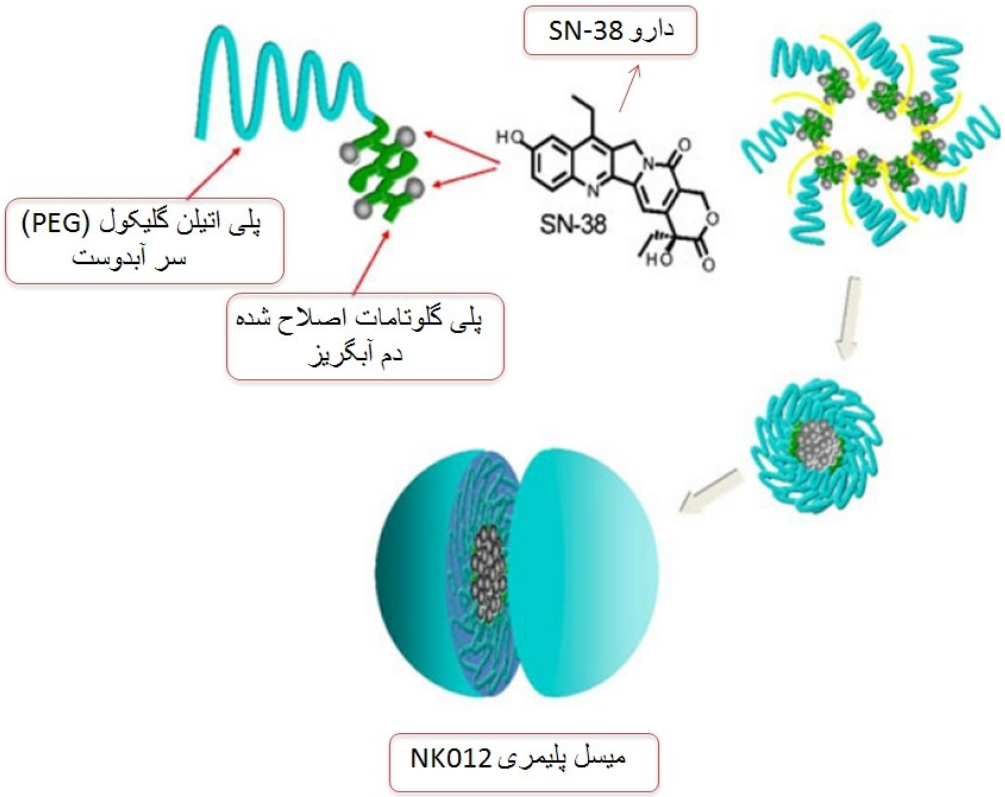
۱۰-۲-دارو رسانی داروهای ضد سرطان بوسیله حاملهای میسلی

دسترسی زیستی داروهای ضد سرطان بعد تجویز خوراکی معمولاً بخاطر کاهش در جذب این داروها کم می شود بعلاوه تزریق داخل وریدی این داروها چالش برانگیز می باشد و نیازمند فرمولاسیونی با حلالهای آلی و سورفاکتانتهای کلاسیک است .حل شدن داروهای آبگریز در هسته میسلها می تواند بر این مشکلها فایق بیاید .در حال حاضر خیلی از میسلهای پلیمری بار گذاری شده با دارو برای درمان ضد سرطانی در حال بررسی در مطالعات پیش بالینی هستند تا اثر دارو را پیشرفت دهند. پنج فرمولاسیون میسلی در آزمایشات بالینی آزمایش شده اند)جدول ۲).

شکل ۱۰ نمایی شماتیک از میسلاسیون میسل پلیمری NK012 را نشان می دهد. در این شکل ترتیب قرار گرفتن داروی SN-38 در درون هسته آبگریز میسل نشان داده شده است.

۱۰-۳- ژن درمانی بوسیله حاملهای میسلی

پیشرفتهای اخیر در درک مکانیسم های زیستی محرک فرایندهای حیات در سطح مولکولی به تکامل درمانهای نوین بر پایه نوکلئیک اسید مانند DNA پلاسمید و siRNA بعنوان داروهای جدید منجر شده است کاربرد بالینی آنها مشکلاتی به همراه دارند، مانند ناپایداری تحت شرایط فیزیولوژیک همچون راندمان کم برداشته شدن سلولی (cellular uptake)که بخاطر وزن مولکولی زیاد و ماهیت



شکل ۱۰– نمایی شماتیک از میسل پلیمری) NK012 مرجع

http://edu.nano.ir

جدول ۲– میسلهای پلیمری در آزمایشات بالینی

میسلهای پلیمری	کوپلیمر بلاک	دارو	قطر	علت تجویز	فاز بالینی	مراجع
NK012	PEG-PGlu(SN-38)	SN-38	۲۰ نانومتر	سرطان سینه Breast cancer	II	[۱۰,۱۱]
NK105	PEG-P(aspartate)	پاکلی تاکسل Paclitaxel	۸۵ نانومتر	سرطان پیشرفته معده Advanced stomach cancer	II	[۱۲,۱۳]
SP1049C	پلارونیک L61 و F127 Pluronic L61 and F127	دوکسوروبیسین Doxorubicin	۲۲-۲۷ نانومتر	آدنوکارسینومای مری، اتصال مری معدی و معده Adenocarcinoma ofoesophagus,gastroesophageal junction and stomach	III	[۱۴,۱۵]
NC-6004	PEG-PGlu(cisplatin)	سیس پلاتین Cisplatin	۳۰ نانومتر	تومورهای جامد Solid tumors	I/II	[۱۶,۱۷]
ژنوکسول-PM Genexol-PM	PEG-P(D,L-lactide)	پاکلی تاکسل Paclitaxel	۲۰-۵۰ نانومتر	سرطان سینه Breast cancer	IV	[۱۱,۱۸,۱۹]
				سرطان پانکراس Pancreatic cancer	II	[۲۰,۲۱]
				سرطان ریه سلولهای غیر کوچک در ترکیب با کاربوپلاتین Non-small-cell lung cancer in combinationwith carboplatin	II	[۲۲]
				سرطان پانکراس در ترکیب با ژمسیتابین Pancreatic cancer in combination withgemcitabine	I/II	[۱۱]
				سرطان تخمدان در ترکیب با کاربوپلاتین Ovarian cancer in combination with carboplatin	I/II	[۱۱]

http://edu.nano.ir

بار منفی شان می باشد. هنگامیکه DNA یا RNA بطور مستقیم به داخل جریان خون تزریق می شوند به سرعت حذف میشوند که اکثراً بخاطر حمله DNase و RNase می باشد. از این رو جا دادن DNA و RNA به داخل یک حامل نانویی برای استفاده کاربردیشان ضروری است. برای ژن رسانی به هسته، رسانش داخل سلولی نیز علاوه بر تجمع در بافتهای هدف نیز مورد نیاز است. بخاطر این الزام مشکل و سخت، وکتورهای ویروسی (viral vectors) مانند رترو ویروسها (retroviruses)، آدنو ویروسها(adenoviruses) و وکتورهای مرتبط با آدنو (adeno-associated vectors) بطور معمول برای ژن رسانی در آزمایشات بالینی (برای ژن درمانی)، مورد استفاده قرار گرفته اند. اما مشکلات مرتبط با واکنشهای ایمنی مانند احتمال نوترکیبی با ژن های دورن سلولی که منجر به اثرات آنکوژنیک oncogene effects می شد از استفاده آنها در درمان بالینی جلوگیری کرد. از نقطه نظر تهیه نیز، تهیه کردن وکتورهای ویروسی در مقیاس زیاد مناسب نمی باشد بنابراین وکتورها محدود به آزمایشات بالینی می باشند. به عبارت دیگر وکتورهای غیر ویروسی متشکل از پلیمرها و لیپیدها جایگزین برتری از لحاظ ایمنی، تهیه حجم زیاد و قیمت نسبت به وکتورهای ویروسی هستند. به این منظور سیستم میسلهای پلیمری نوید بخش فرمولاسیون صحیح برای نوکلوئیک اسید رسانی می باشند که بخاطر مشخصات پیشرفته و تنظیم پذیر آنهاست. یک میسل پلیمری شامل نوکلوئیک اسید بوسیله کمپلکس چند یونی (polyioncomplexation) بین بار منفی DNAو RNA و کوپلیمر بلاک دارای بخشی با بار مثبت و بخشی آبدوست تشکیل شده است ترکیب DNA پلاسمید (pDNA)با-PEG پلی کاتیونه مانند -PEGپلی لیزین بطور خود به خود اتفاق می افتد و منجر به میسل کمپلکس چند یونی (میسل PIC یا میسل (polyplex با اندازه در حدود ۱۰۰ نانومتر میشود میسل polyplex زتا پتانسیل در حد طبیعی نشان میدهد که بخاطر پوسته PEGحتی در حضور مقادیر اضافی پلی کاتیونهای PEG-می باشد. بنابراین تعامل غیر اختصاصی با پروتئین ها و سلولهای در قسمتهای خون انتظار می رود که متوقف شود. سرانجام خاصیت گردش خون طولانی و همچنین تجمع تومور بوسیله تاثیر (EPR افزایش نفوذ پذیری و نگهداری enhanced permeability) and retentionمورد انتظار میباشد. میسلهای کمپلکس چند یونی pDNA در واقع معرفی موثر ژن در سلولهای کشت شده را نشان میدهندو همچنین بیان ژن را در کبد به دنبال تزریق درون رگی ورید دم موش نشان می دهند. با بسته بندی کردن DNA در داخل میسلهای پلیمری گردش خون طولانی بدست می آید که در آن pDNA در خون برای ۳ ساعت باقی می ماند در حالیکه این pDNA بدون استفاده از میسلهای پلیمری در کمتر از چند دقیقه در خون به سرعت تجزیه می شوند. این نتایج نشان می دهد که میسلهای پلیمری حاملهای ژن رسانی بسیار خوبی در دارورسانی نوین می باشند

بحث و نتیجه گیری

میسل ها ابزاری هستند که به علت اهمیتشان بعنوان حاملهای دارویی در دارورسانی نوین، آشنایی با ساختار و ویژگیها و همچنین کاربردهایشان امری ضروری می نماید. میسل تراکم مولکولهای سورفاکتانت انتشار یافته دریک مایع کلوئیدی است. فرایند تشکیل میسل بعنوان میسلاسیون شناخته می شود. در یک میسل معمولی در حلال آبی، ناحیه سر آبدوست عناصر سازنده آن در تماس با حلال اطراف و همزمان نیز ناحیه دم های منفرد آبگریز آن در مرکز میسل تشکیل توده میدهد. به غلظتی که در آن این میسل ها شروع به تشکیل شدن می کنند غلظت بحرانی تشکیل مسیل CMC Critical Micellization Concentrations گویند و میسلها فقط هنگامی که غلظت سورفاکتانت بیشتر از غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) و دمای سیستم بیشتر از دمای بحرانی میسل یا دمای کرافت (Krafft temperature) شود تشکیل می شوند .عوامل موثر بر CMC عبارتند از: طول

http://edu.nano.ir

زنجیره هیدروکربنی، وجود زنجیره های جانبی و همچنین پیوند های دوگانه، وجود حلقه بنزنی، جانشینی گروه های قطبی، زنجیره های فلوروکربنی، گروه های قطبی، یونهای مقابل(Counterion)، دما، فشار(بصورت ناچیز)، الکترولیتهای ساده افزوده شده، اضافه شده غیر الکترولیتها و دوگانه دوستها. در مورد دسته بندی میسلها باید گفت که دسته بندی آنها مختلف میباشد: برحسب مولکولهای سازنده، بر حسب نوع فاز، و یا شکل و اندازه میسلها. از بین انواع میسلها، به علت خواصیت تنظیمی و همچنین راحتی سنتز میسلهای پلیمری نسبت به سایر حاملهای میسلی در سیستمهای دارورسانی نوین، این نوع از میسلها استفاده روز افزونی دارند. بطور کلی مزایای حاملهای میسلی پلیمری نسبت به سایر حاملها عبارتند از :

۱- سایز کوچک در قیاس با لیپوزومها و میکروسفرهای پلیمری ۲- کاهش برهمکنش میسلهای پلیمری با ماکروفاژها ۳- برهمکنش ویژه با بافت هدف ٤- تهیه، بکاربردن و استریل بوسیله فیلتراسیون آسان.

میسلهای پلیمری بر پایه کوپلیمرهای بلاک با واحدهای آبدوست وآبگریز می باشند که در یک محیط آبی به سمت ساختاری با هسته آبگریز پایدار شده با پوسته آبدوست، خود مونتاژ (self-assemble)می شوند CMC .میسلهای کوپلیمرهای دوگانه دوست بطور معمول در محدوده 10^{-6} تا 10^{-7} M می باشد در حالیکه برای سورفاکتانتهای با وزن مولکولی کم در حدود 10^{-3} M تا 10^{-4} M می باشد که این امر منجر به افزایش دوره گردش خون در قیاس با میسلهای سورفاکتانتی می شود. بطور ایده آل ما باید بتوانیم رهش دارو را از میسلهای پلیمری کنترل کنیم. کوپلیمرهای بلاک حساس بهpH ، دما، نور و اولتراسونیک کنترل گسستگی میسلها و شروع رهش دارو را فراهم می آورد. دارورسانی بر پایه میسلها در روشهای گوناگون پیشرفت کرده است که دو گونه کلی آن دارو رسانی فعال و غیر فعال می باشد .

دو مورد از کاربردهای میسلها، استفاده آنها به عنوان حامل برای ۱- رسانش عوامل تمایز دهنده برای مقاصد عکس برداری و تصویر برداری برای شناسایی سلولهای هدف و ۲- دارورسانی می باشد. در حال حاضر خیلی از میسلهای پلیمری بار گذاری شده با دارو برای درمان ضد سرطانی در حال بررسی در مطالعات پیش بالینی هستند تا اثر دارو را پیشرفت دهند. استفاده از وکتورهای متشکل از پلیمرها و لیپیدها جایگزین برتری از لحاظ ایمنی، تهیه حجم زیاد و قیمت نسبت به وکتورهای ویروسی هستند. نتایج نشان می دهد که میسلهای پلیمری حاملهای ژن رسانی بسیار خوبی در دارو رسانی نوین می باشند.

فهرست

http://edu.nano.ir

۱۴

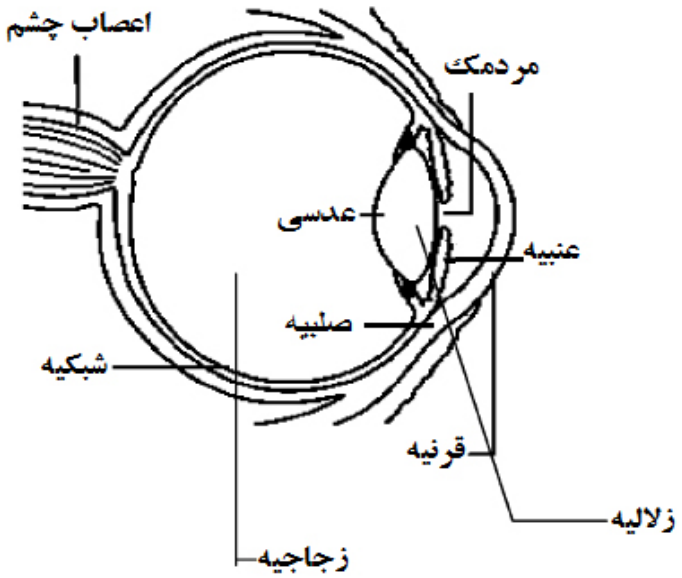
قسمت چهاردهم: نانوذرات و دارورسانی به چشم

داروهایی که برای درمان بیماری های چشم به کار می روند اغلب مدت زمان ماندگاری و تماس کمی در چشم دارند. داروهای چشمی باید به گونه ای فرموله شوند که موجب تحریک و تاری دید بیمار نگردند. از طرفی داروهای رایج موجود در بازار با وجود داشتن ویژگی های مثبت مانند عدم التهاب زایی و عدم تحریک چشم، ماندگاری کمی دارند و همین امر موجب می شود که بیمار مجبور به استفاده ی مکرر از دارو در طول روز شود. این مشکلات محققان را به سمت استفاده از نانوذرات سوق داد تا با بهینه سازی فرمولاسیون های نانوذرات لیپیدی و پلیمری، علاوه بر ماندگاری بیشتر دارو در چشم امکان استفاده از داروهای نوین (مانند داروهای چربی دوست که قبلا به سختی وارد فرمولاسیون های چشمی می شدند) را نیز فراهم آورند.

۱-چشم و مشکلات دارورسانی به آن

داروهایی که برای استعمال چشمی استفاده می شوند غالبا برای اثرگذاری بر سطح چشم و یا قسمت جلویی (anterior) آن کاربرد دارند. با توجه به فیزیولوژی و آناتومی چشم (شکل ۱)، درصد کمی از داروی تجویزی قابلیت جذب دارد زیرا توسط مکانیسم های محافظتی نظیر اشک ریزی، پلک زدن رفلکسی و جریان اشک از چشم بیرون رانده می–شود.خود اشک به دلیل داشتن لایه ی موکوزی، میکروارگانیسم ها، مواد زائد و حتی داروها را از سطح چشم پاک می کند. به علاوه قسمتی از داروی تجویز شده به پروتئین موجود در اشک متصل شده و در نتیجه غیرفعال می گردد

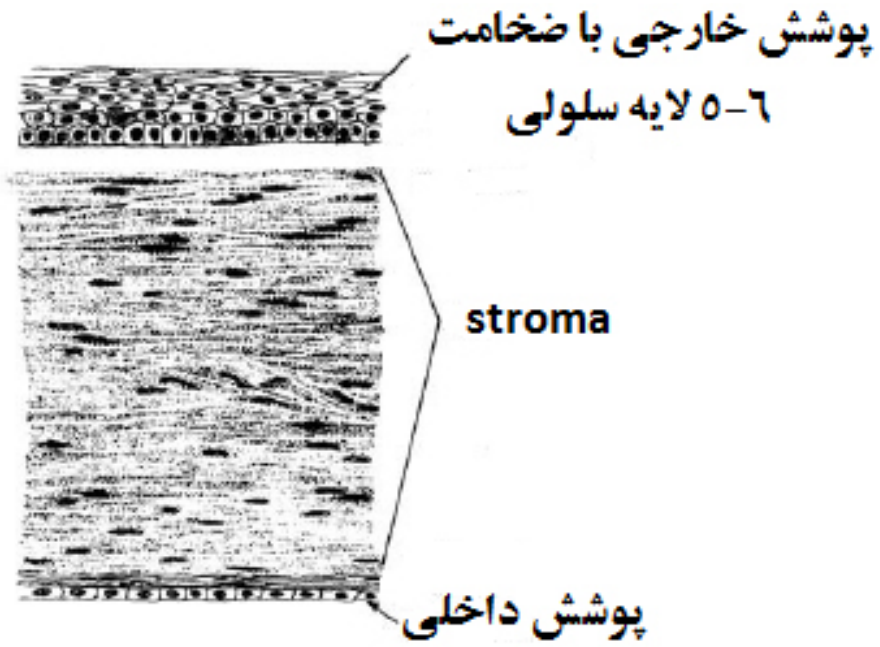
در حال حاضر برای استعمال موضعی بیشتر از فرم های محلول مایی و سوسپانسیون ها استفاده می شود زیرا استفاده و نگهداری آنها راحت تر است و نیز بعد از استعمال باعث اختلال در دید نمی شوند. اما این فرمولاسیون ها به سرعت با لایه ی اشکی رقیق می شوند و



شکل ۱– قسمت های مهم چشم انسان

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

http://edu.nano.ir



شکل۲- ساختار قرنیه و لایه های مختلف آن

از آنجا به مجرای اشکی-بینی رفته و از چشم پاک می گردند. در نتیجه ماندگاری کوتاهی در چشم دارند

قرنیه ی چشم می تواند به عنوان پوششی محکم در برابر داروها از نفوذ آنها جلوگیری نماید.قرنیه از سه لایه تشکیل شده است(شکل۲)

۱- پوشش خارجی (outer epithelium)که چربی دوست است و از ۶-۵ لایه ی سلولی تشکیل شده است.

۲- Stroma که ۹۰ درصد ضخامت قرنیه را شامل شده و آب دوست است

۳-پوشش داخلی(inner epithelium) که از یک لایه سلول تشکیل شده است

چون قرنیه هم خاصیت چربی دوستی و هم آب دوستی دارد در نتیجه داروهایی که از نظر این دو خاصیت بهینه شده اند و Log P(Partition coefficient (ضریب توزیع یا همان Log P نسبت غلظت یک ماده در فاز آلی (معمولا اکتانول) نسبت به فاز آبی است که هر چه ترکیب چربی دوست تر،عدد ضریب توزیع بزرگتر) حدود ۲ دارند، قابلیت جذب پیدا می کنند

زمان تماس دارو با چشم نیز حدود ۵ دقیقه است و همین امر باعث می‌شود که فقط حدود ۵ درصد داروی تجویزی وارد چشم گردد.

برای جبران مدت زمان کوتاه تماس دارو با سلول های چشم می توان از تجویز مکرر استفاده نمود که این امر خود موجب افزایش احتمال اثر سمی دارو در چشم می شود.

حفره ی چشم انسان می تواند حدود ۲۰ میکرولیتر مایع را در خود نگه دارد اما اکثر دوزهای تجویزی حدود ۵۰ میکرولیتر است. در نتیجه مقدار زیادی از دارویی که تصور می شود برای بیمار تجویز شده است عملا نتوانسته وارد محل اصلی خود شود تا سایر مراحل جذب را طی کند .

بعلاوه یکی از معضلات، درمان بیماری های قسمت خلفی (posterior)چشم است که می توان آن را با تزریق داخل چشمی برطرف نمود اما این عمل برای داروهایی با نیمه عمر کوتاه (مثل داروهای ضد باکتری و ضد ویروس) امکان پذیر نیست زیرا تزریق مکرر احتمال خونریزی چشم را افزایش می دهد

حدود ۴۰٪ از داروهایی که برای درمان بیماری های چشم

http://edu.nano.ir

در حال مطالعه هستند داروهایی کم-محلول در آب و چربی دوست می باشند. در نتیجه امکان استفاده از آنها در فرمولاسیون های رایج که پایه ی آبی دارند، وجود ندارد.

از این رو نانوذرات زیست سازگار و زیست تخریب پذیر برای تجویز داخل چشم انتخاب شدند تا هم مدت ماندگاری قابل قبول و قدرت اتصال به موکوس چشم را داشته باشند و هم توانایی ایجاد فرم مایی برای سهولت استعمال دارو توسط بیمار ایجاد شود. به همین علت حامل های کلوییدی و پلیمری به عنوان جایگزینی برای داروهای معمول انتخاب شدند.

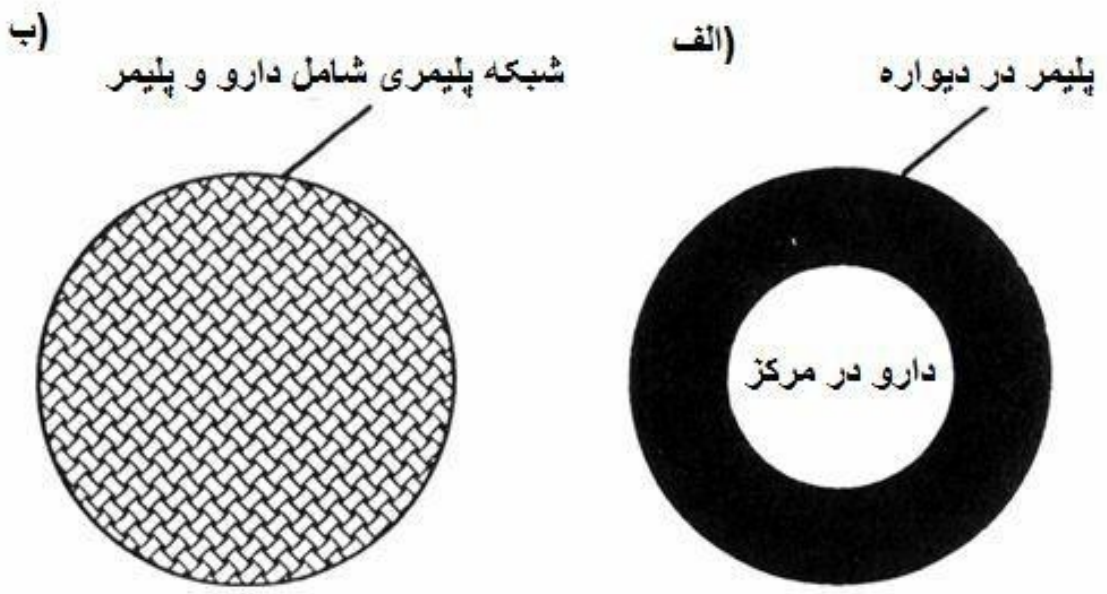
۲- نانوذرات پلیمری

نانوذرات ایجاد شده توسط پلیمرها برای دارورسانی به چشم می توانند به دو صورت نانوسفرها (nanospheres) و نانوکپسول ها (nanocapsules)باشند (شکل ۳ .(نانوکپسول ها ساختارهایی کیسه مانند (vesicular) هستند که دارو در آنها در حفره ای که توسط پلیمر احاطه شده است قرار می گیرد. در مقابل نانوسفرها سیستم های ماتریکسی هستند که دارو و پلیمر در آن به صورت همگن و یکدست وجود دارد .

پلیمرهای انتخاب شده بسته به میزان چربی دوستی داروها متفاوت هستند. این پلیمرها باید توانایی ایجاد ذرات کوچک (حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر) را داشته باشند.از هر دو گروه پلیمرهای طبیعی و سنتزی می توان برای ساخت استفاده نمود

۲۰-۱- پلیمرهای طبیعی

پلیمرهای طبیعی مثل پروتئین ها و پلی ساکاریدها به دلیل داشتن ویژگی تخریب پذیری و سازگاری تاکنون مورد مطالع ی فراوان قرار گرفته اند.فرآیند تخریب توسط گرم کردن یا سرد کردن آغاز می گردد و در ادامه فرآیندهای شیمیایی اتصال باعث ایجاد ماتریکس های متراکم تر از نانوذرات پروتئینی می شود. روش دیگر برای تهیه ی این ذرات بر اساس حلالیت زدایی از درشت مولکول ها و در نتیجه ایجاد رسوب است. سپس یک ماده ی اتصال دهنده (مثل گلوتارآلدهید) به محصول افزوده می شود تا نانوذرات پروتئینی تشکیل شوند. به دلیل حضور گروه های باردار، نانوذرات پروتئینی می توانند به عنوان ماتریکسی عمل نمایندکه دارو یا با آنها احاطه می گردد و یا بر سطح آنها اتصال شیمیایی می یابدجدول زیر برخی انواع پلیمرهای طبیعی بکار برده شده به صورت نانوذرات، نوع داروی مورد آزمایش و نتایج حاصل در خرگوش را نشان می دهد:



شکل ۳- الف) ساختار شماتیک نانوکپسول و ب) ساختار شماتیک نانوسفر

http://edu.nano.ir

جدول ۱- پلیمرهای طبیعی بکار برده شده در ساخت نانوذرات برای دارورسانی به چشم در خرگوش

پلیمر	دارو	مشاهدات
آلبومین	پیروکسیکام	افزایش فراهمی زیستی
آلبومین	گانسیکلوویر	افزایش مدت ماندگاری در چشم به ۲ هفته، بدون التهاب
کیتوزان	سیکلوسپورین A	افزایش ماندگاری تا ۴۸ ساعت
پکتین	پیروکسیکام	افزایش فراهمی زیستی تا ۲/۵ برابر در مایع زلالیه
کیتوزان همراه با پلی اتیلن اکسید	اوفلوکساسین	افزایش غلظت در زلالیه

جدول ۲- پلیمرهای سنتزی مورد استفاده در تهیه ی نانوذرات پلیمری

دارو	پلیمر	مشاهدات
آمیکاسین /بتاکسولول	Polyalkylcyanoacrylate (PACA)	افزایش فراهمی زیستی
ایبوپروفن	Eudragit RS100	عدم ایجاد التهاب، افزایش ماندگاری دارو
پیلوکارپین /آمیکاسین	Poly(butylcyanoacrylate)	افزایش ماندگاری دارو
بتاکسولول/ایندومتاسین	Polycaprolactone	افزایش ماندگاری دارو در چشم
پیلوکارپین	Polylactic acid	افزایش غلظت دارو

۲-۲- پلیمرهای سنتزی و ویژگی های آنها

از پلیمرهای سنتزی زیست سازگار و زیست تخریب پذیر نیز در مطالعات استفاده شده و نتایج مناسب و قابل تعمیمی به دست آمده است. مثلا آکریلات ها به دلیل مخاط چسب بودن مورد استفاده قرار گرفته اند که منجر به آهسته سازی آزاد شدن دارو و در نتیجه نیاز کمتر به تجویز مکرر آن می شوند. این پلیمر از مسیرهای خارج سلولی عبور کرده و موجب دارورسانی به سلول های چشم می گردد

(اودراژیت های) RS100یعنی eudragitو RL100که در pHفیزیولوژیک بدن نامحلول هستند و توانایی متورم شدن دارندنیز برای تهیه ی نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته اند.

این پلیمرها گروه-های آمونیوم نوع چهارم دارند و در محیط آبی بار مثبت ایجاد می کنند در نتیجه، برای انتقال داروهایی مثل ایبوپروفن که دارای گروه کربوکسیل است و توانایی ایجاد برهمکنش الکترواستاتیک با پلیمر را دارد، استفاده می شوند

در جدول ۲ برخی از پلیمرهای سنتزی استفاده شده در پژوهش های مرتبط با دارورسانی به چشم نشان داده شده است:

دو پلیمر دیگر که بیشتر برای بررسی آزادسازی داروهای قابل تزریق به داخل چشم و نه کاربرد موضعی، مورد استفاده قرار گرفته اند، پلی لاکتیک اسید (PLA) و پلی

http://edu.nano.ir

جدول ۳- ارزیابی اثرات داروهای تزریقی استفاده شده به همراه دو پلیمر PLA و PLGA در حیوانات آزمایشگاهی

دارو	مشاهدات
آسیکلوویر	افزایش ۱۳ برابری غلظت دارو در زلالیه
۵- فلوروییوراسیل (5-fluorouracil)	ماندگاری دارو تا ۷ روز، بدون ایجاد التهاب و ایجاد سمیت
ونکومایسین	افزایش غلظت دارو در زلالیه تا ۲ برابر
بودزوناید(budesonide)	ماندگاری دارو تا ۱۴ روز و کنترل آزاد شدن تدریجی دارودر شبکیه

لاکتیک گلیکولیک اسید (PLGA)هستند. این دو پلیمر زیستتخریب پذیر و زیست سازگار می باشند و قابلیت اتصال به پلی اتیلن گلیکول (polyethylene glycol, PEG) را برای بهبود خصوصیات سطحی خود دارند. وزن مولکولی این پلیمرها در تحقیقات مختلف بین ۳ تا ۱۰۹ کیلودالتون (KD) گزارش شده است .برای ساخت این نانوذرات قابل تزریق نیز از روش های متداول ساخت نانوذرات مانند تبخیر حلال (solvent evaporation) و یا خشک کردن افشانه ای (spray drying) استفاده می شود. هر چه اندازه ی نانوذرات حاصل از این پلیمرها کوچک تر باشد، جذب آنها بهتر صورت می پذیرد

۲-۳- نانوذرات پلیمری با سطح اصلاح شده (Surface modified nanoparticles)

تاکنون تحقیقاتی درباره ی اثر حضور پلیمرهای اصلاح کننده ی سطح مثل پلی اتیلن گلیکول(PEG)بر دارورسانی به چشم انجام گرفته است. به طور مثال برای افزایش ماندگاری آکریلات در قسمت قدامی چشم (قبل از قرنیه)، پلی اتیلن گلیکول به آکریلات متصل شده که نتایج نشانگر افزایش ماندگاری دارو بوده است. با اتصال PEGبه پلی کاپرولاکتون، عبور پلیمرهای حاوی دارو از قرنیه بهبود می یابد اما اتصال آن به کیتوزان باعث ماندگاری بیشتر دارو بر لایه های سطحی چشم می گردد. بنابراین در مورد اثر حضور PEGدر دارورسانی به نواحی مختلف چشم نتایج متفاوتی وجود دارد که نیاز به پژوهش های بیشتر را نشان می دهد

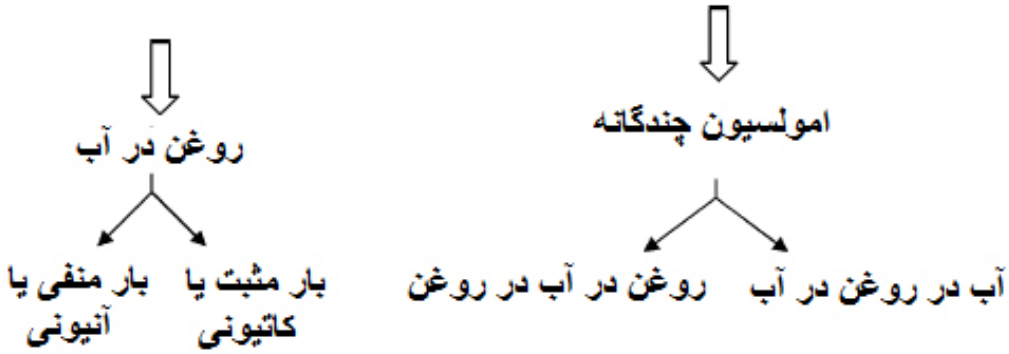
برای ساخت نانوذرات از پلیمرهای سنتزی اغلب از روش پلیمره کردن امولسیون (emulsion polymerization) استفاده می شود. در این روش مونومر کم محلول در فاز خارجی امولسیون وارد می شود. سپس مونومر بعدی که با کمک امولسیون کننده پایدار شده است به آن افزوده می گردد و سایر فرآیندها مانند ساخت نانوامولسیون با کمک تبخیر حلال انجام می شود .

دو دارویی که تاکنون با کمک فناوری نانو با موفقیت وارد بازار دارویی شده اند، داروهای Pioplex®و Glaupex® هستند که حاوی داروی پیلوکارپین بوده و به ترتیب از پلیمرهای پلی متیل متاآکریلات-آکریلیک اسید و پلی آکریل سیانوآکریلات ساخته شده اند

۳-فرمولاسیون سل-ژل (Sol-gel)

با کمک برخی از پلیمرها می توان سیستم هایی را برای تولید ژل در ناحیه ی چشم ایجاد کرد. مثلا پلیمر سلولز استات فتالات هنگامی که در مایع اشکی که دارایpHحدود ۲/۷-٤/۷ است قرار میگیرد، به سرعتبه ژل تبدیل می شود (in situ gelation)و مدت ماندگاری دارو در چشم را افزایش می دهد. البته قابل ذکر است که این روش باعث تاری دید می گردد .

http://edu.nano.ir



شکل ٤- ساختارهای لیپیدی برای دارورسانی به چشم

جدول ٤- نانوذرات لیپیدی ساخته شده برای دارورسانی به چشم

دارو	نوع امولسیون ساخته شده
پیلوکارپین	امولسیون با بار منفی
ایندومتاسین	امولسیون با بار مثبت و منفی
پیروکسیکام	امولسیون با بار مثبت
مایکونازول	امولسیون با بار مثبت و منفی
پردنیزولون	امولسیون چندگانه
هیدروکورتیزون	امولسیون چندگانه

٤- لیپیدها

بجای پلیمرها می توان از لیپیدها برای ساخت نانوذرات استفاده نمود. نانوذرات لیپیدی جامد (solid lipid nanoparticles, SLNs) حاوی لیپید در مرکز و یک سورفاکتانت دوگانه دوست در قسمت خارج هستند. از جمله مزایایSLNها می توان موارد زیر را برشمرد: قابلیت صنعتی شدن علاوه بر قابلیت سنتز در مقیاس آزمایشگاهی، سهولت تنظیم آزادسازی دارو، عدم استفاده از حلال های آلی در تهیه آنها، توانایی تنظیم نسبت های لیپید/ سورفاکتانت و در نتیجه تفاوت در مقادیر بارگیری و آزادسازی داروها.

برای ساخت نانوذرات لیپیدی جامد از امولسیون‌سازی استفاده می شود که هم به صورت امولسیون یگانه single emulsion و هم به صورت امولسیون چندگانه multiple emulsion است (شکل ٤). حضور لیپید در این ساختارها به انحلال بهتر داروهای چربی-دوست که اکثرا به دلیل انحلال کم موجب بروز اشکال در فرمولاسیون می شوند، کمک می‌نماید.

نکته ای که گاه مورد سوال قرار می گیرد آن است که حضور چربی در این فرمولاسیون ها موجب تاری دید بیمار بعد از استعمال دارو نمی شود؟

پاسخ آن است که با توجه به بهینه سازی اندازه و فرمولاسیون دارویی، تمامی اشکال لیپیدی ضریب شکست برابری با اشکال دارویی مایی بدون لیپید دارند و بعد از مصرف اختلالی در بینایی بیمار ایجاد نمی نمایند

همان طور که اشاره شد، در ساخت نانوذرات لیپیدی جامد از سورفکتانت ها استفاده می شود که شامل دو نوع کاتیونی و آنیونی هستند و باعث ایجاد بار مثبت یا منفی بر سطح نانوذرات می گردند (شکل ٤).از آنجا که قرنیه دارای بار منفی است در نتیجه ایجاد بار مثبت بر روی نانوذرات باعث افزایش جذب دارو از طریق تداخلات الکترواستاتیک می شود. از طرفی بار منفی سطح نانوذرات نیز باعث افزایش ماندگاری آنها در قسمت هایی مثل صلبیه و قسمت های پیشین قرنیه می گردد

http://edu.nano.ir

تاکنون داروهای بسیاری به صورت بارگیری در لیپیدها مورد بررسی قرار گرفته اند (جدول ٤)

٥- بیماری های چشمی

در این قسمت به طور خلاصه بیماری های چشم را شرح می دهیم:

•گلوکوما (آب سیاه)(Glaucoma)

از دست دادن بینایی به دلیل آسیب عصب بینایی که خود می تواند به علت افزایش فشار داخل چشم باشد. در مرحله ی اول درمان از داروهایی مثل اپی نفرین و تیمولول و در مرحله ی بعد از پیلوکارپین استفاده می شود

•سندروم چشم خشک (Dry eye syndrome)

کاهش حجم ترشح اشک چشم که اغلب با تجویز اشک مصنوعی درمان می شود. یک نمونه از درمان های جدید این بیماری توسط نانوذرات، کاربرد داروی سیکلوسپورین در تهیه ی نانوذرات حاصل از امولسیون با بار منفی است

•التهاب چشم

این بیماری به دلیل عوامل خارجی مثل ضربه و اجسام خارجی یا به دلیل عوامل داخلی مثل پاسخ های التهابی رخ می دهد. گل مژه (blepharitis) و conjunctivitisاز جمله بیماری–های التهابی چشم هستند. برای درمان آنها می توان از کورتون ها یا ضدالتهاب های غیراستروئیدی مثل دیکلوفناک استفاده نمود. اگر عفونت عامل التهاب باشد از ترکیباتی مثل اوفلوکساسین استفاده می شود

•عفونت های چشم

عفونت ها می توانند به دلیل عوامل باکتریایی یا ویروسی باشند. این عوامل علاوه بر عفونی نمودن چشم باعث عوارضی مانند تغییر فشار داخل چشم نیز می گردند.

همان گونه که ذکر شد نمونه های تحقیقاتی و تجاری از نانوذرات حاوی داروهای نام برده برای درمان بیماری ها وجود دارد اما هنوز تلاش های بیشتری برای بهبود دارورسانی به چشم نیاز است

بحث و نتیجه گیری

نانوذرات می توانند یکی از روش های امیدبخش برای انتقال دارو به چشم باشند. با توجه به خصوصیات فیزیکوشیمیایی خود دارو و مواد مورد استفاده در ساخت نانوذرات، ویژگی های مختلفی را می توان در فرمولاسیون نهایی مشاهده کرد. ذرات کوچکتر و فرمولاسیون های دارویی به شکل محلول بهتر توسط بیمار تحمل می شوند.

نتایج مطالعات درون تن (in vivo)برای ارزیابی عملکرد نانوذرات در انتقال دارو به چشم که ابتدا در حیوانات آزمایشمی شود نشان می دهد که نانوذرات قابلیت زیست چسبی برای افزایش ماندگاری دارو و افزایش احتمال جذب دارو را دارند .استفاده از پلیمرهای زیستتخریب پذیر هم یک روش بسیار مناسب برای انتقال دارو به نواحی خلفی و درمان بیماری های مزمن چشم است. با بهینه سازی سطح نانوذرات می توان فراهمی زیستی و ماندگاری داروها را در چشم بهبودبخشید.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Benita, S. "MicroencapsulationMethods and Industrial Applications", 2nd Edition, USA: CRC Press, (2006).

2. Thassu, D., Deleers, M., Pathak, Y. "NanoparticulateDrug Delivery Systems", USA: Informa Healthcare Inc, (2007).

3. Das, S., Suresh, P. K. "Drug Delivery to Eye: Special Reference to Nanoparticle",International Journal of Drug Delivery, Vol. 2, pp. 12-21, (2010).

4. Ranade, V. V., Hollinger, M. A. "Drug Delivery Systems", 2nd Edition,USA: CRC Press, (2004).

5. Diebold, Y., Jarrin, M., Saez, V., Carvalho, E. L. S., Orea, M., Calonge, M. "Ocular Drug Delivery by Liposome-Chitosan Nanoparticle Complexes (LCS-NP)", Biomaterials, Vol. 28, pp. 1553-1564, (2007).

۱

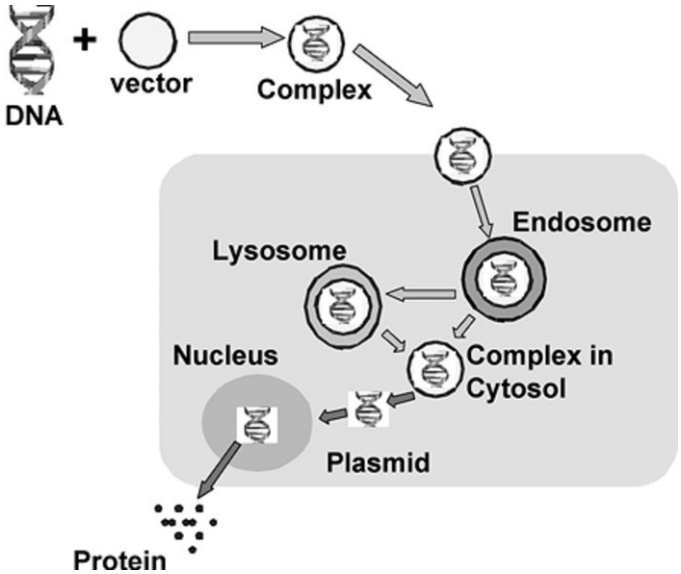
۱۵

قسمت پانزدهم: نانومواد به عنوان انتقال‌دهنده‌های ژنی غیرویروسی (۱)

ژن درمانی امید ها را برای درمان گستره زیادی از بیماری ها مانند سرطان زنده نگه می دارد و نانوذرات در این بین به عنوان حامل های امید بخش برای انتقال موثر و ایمن ژن ها به سلول ها یا بافت های ویژه شناخته می شوند. این موضوع می تواند راهکار های درمانی جایگزین را برای رویکرد های معمول که از ویروس ها به عنوان حامل های ژن استفاده می کنند فراهم کند. در این مقاله ژن رسانی معمول و مشکلات آن، کاربرد انواع نانوذرات مانند نانوذرات پلیمری، لیپوزوم ها، ذرات لیپیدی جامد، در انتقال هدفمند ژن به طور مختصر مرور خواهد شد.

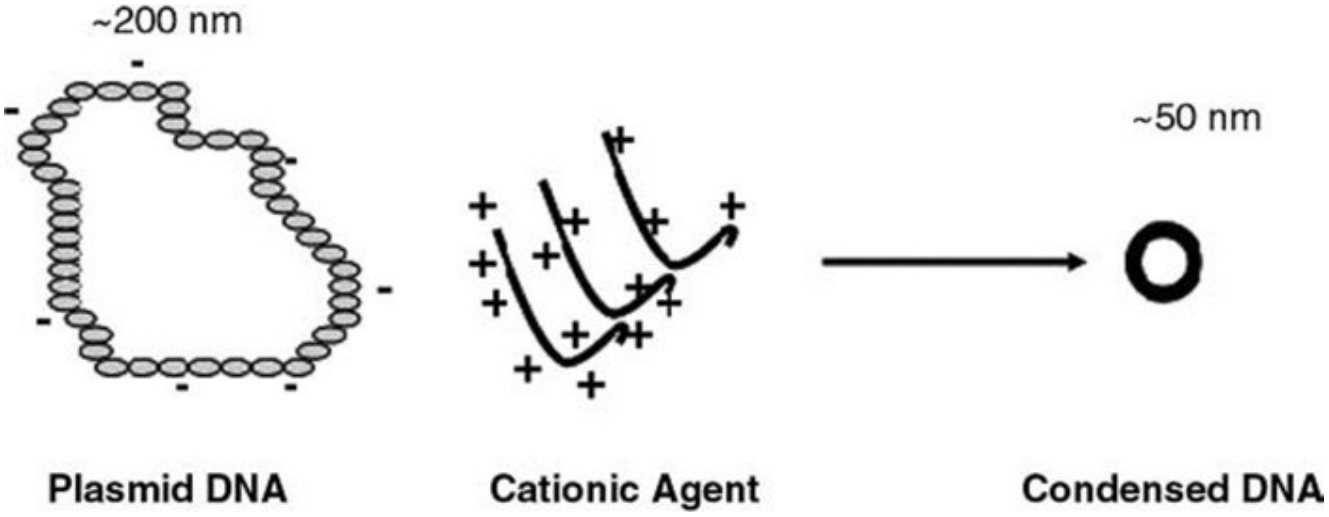
۱-مقدمه ای بر رسانش ژن

ژن درمانی به عنوان روش بالقوه ای برای درمان ناهنجاری‌های ژنتیکی و سایر بدخیمی‌ها در سال‌های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. در ژن درمانی پلاسمید DNA پلاسمیدها معمولاً به شکل یک مولکول DNAدورشته‌ای حلقوی هستند (هرچند انواع خطی پلاسمید نیز وجود دارد) که همانند سازی آنها بطورمستقل از هسته انجام می‌گیرد.) برای بیان پروتئین درمانی خاص و یا الیگونوکلوتیدهایی برای خاموش کردن ژن ایجادکننده بیماری((Antisense Therapy) بکار می روند. تزریق مستقیم DNA خالص (Naked DNA) امکان پذیر است ولی سلول‌های کمی DNA را برداشت کرده و احتمال کمی وجود دارد که منجر به تولید پروتئین شود. اهمیت اصلی پلاسمید DNA خالص برای توسعه و تولید واکسن است که مقدار کمی از پروتئین می‌تواند منجر به ایجاد پاسخ ایمنی دلخواه شود. در اغلب موارد استفاده از DNA خالص برای انتقال مواد ژنتیکی در شرایط درون تن (In Vivo) مناسب نیست و این امر به علت تخریب DNA به وسیله‌ی نوکلئازهای سرم است. بنابر این معمولا یک سیستم حامل توصیه می‌شود که بایستی زیست سازگار



شکل ۱–شکل شماتیک موانع بیولوژیکی که بایستی حامل انتقال ژن برآنها غلبه کند.

* سید محمد امینی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۲– شکل شماتیک فرایند برهمکنش حامل پلیمری با بار مثبت با DNA منفی با اندازه ۲۰۰ نانومتر

Biocompatibleو غیر ایمنی‌زا Non Imonogenic باشد، از DNA در مقابل عوامل سیستم رتیکواندوتلیال =RES (Reticuloendothelial system) حفاظت کند و برای سلول یا بافت هدف ویژه باشد.

انتظار می‌رود که فرآیند ورود حامل نانویی به سلول آندوسیتوز باشد، بنابراین سیستم حامل بایستی توانایی فرار آندوزمی و رسانش DNA به هسته را داشته باشد. همانطوریکه در شکل ۱ دیده می‌شود یک سیستم خوب بایستی حاوی انواع اجزا ساختمانی برای رفتار های ویژه باشد.

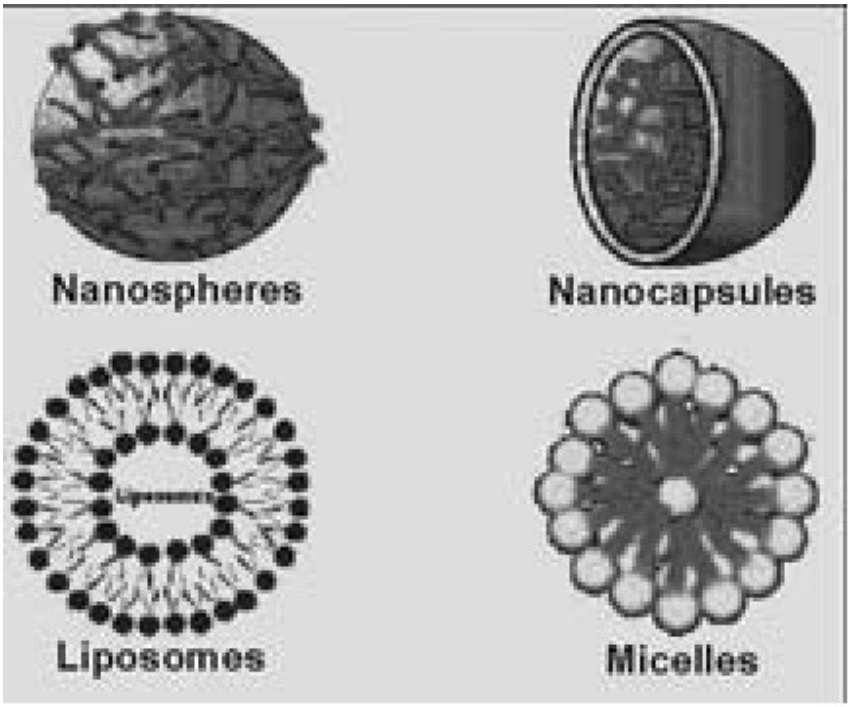
کاربردهایی بالینی ژن‌داروها به علت ناپایداری آنها در مایعات بدن و برداشت کم بافتی آنها که در نتیجه وزن مولکولی بالای آنها و باردار بودن اسید های نوکلئیک است، رشد چشمگیری نداشته است. بنابراین طراحی یک سیستم رسانش مناسب که بتواند DNA یا رشته‌ی اولیگونوکلوتیدی را به هدف مورد نظر برساند ضروری است.دو روش کلی برای نایل شدن به این هدف وجود دارد: ۱. استفاده از حامل های ویروسی و ۲. حامل های غیر ویروسی. علیرغم کارایی بالای حامل های ویروسی برای انتقال DNA به گستره‌ی وسیعی از سلول‌ها،ایجاد مشکلات عمده از جمله خطر ایجاد پاسخ ایمنی به حامل ویروسی و نیز امکان اختلاط اتفاقی حامل ویروسی با ویروس دست نخورده ی اصلی (Wild Type Viruses) وجود دارد .بنابراین نیاز به یک حامل مطمئن‌تر برای رسانش DNAوجود دارد. این حامل بایستی دانسیته‌ی بار سطحی و هیدروفوبیسیته‌ی لازم برای بر همکنش با اجزای لیپیدی سلول و نیز DNA را داشته باشد.

به سبب بار ذاتی منفیDNA که به علت وجود گروه‌های ساختاری فسفات است) معمولا از موادی با بار مثبت به عنوان حامل برای رسانش DNAاستفاده می شود تا با استفاده از برهمکنش الکترواستاتیک بتوان حامل را به DNA متصل کرد(شکل۲). پلیمر های کاتیونی و فسفولیپیدهای کاتیونی دو نوع اصلی حامل‌های رسانش ژن غیر ویروسی حال حاضرند که مورد بررسی قرار می‌گیرند.

به علت بار سطحی مثبت، هر دو نوع با DNA منفی به صورت الکترواستاتیک واکنش داده و ترکیب می‌شوند .

علی‌رغم ساخت راحت ترکیبات لیپیدی، انتقال ژن پایین و سمیت اکثر آنها، باعث محدودیت استفاده از آنها می‌شود. ترکیبات پلیمری کاتیونی اغلب پایدار تر از ترکیبات لیپیدی کاتیونی اند، ولی به طور کلی در مقایسه با حامل های ویروسی، انتقال ژن کمتری دارند. این حامل ها با DNA ترکیبی پلی الکترولیت می سازند و آن را از تخریب نوکلئازی حفاظت می کنند. این حامل های پلیمری تطبیق پذیری و تغییرپذیری ساختاری مناسبی دارند که

http://edu.nano.ir



شکل ۳–ساختارهای مختلف نانوذرات مورداستفاده درکاربردهای دارویی انتقال ژن

امکان متصل کردن اجزائ خاص برای هدفمند کردن حامل در بیان ژن از طریق گیرنده‌های خاص را فراهم می کنند. مطالعاتی بر روی سایر نانوساختار ها برای انتقال DNA صورت گرفته است که در مقاله بعدی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

انتقال موفق DNA به وسیله مشکلات زیر محدود می‌شود.

الف :هدفمند کردن سیستم رسانش برای سلول های خاص،ب: انتقال از غشاء سلول،ج :برداشت توسط سلول و تخریب در آندوزم ها و د: انتقال داخل سلولی پلاسمید DNAتا هسته

۲– نانوذرات برای انتقال ژن و دارو

در سال ۱۹۷۰ Speiser و همکارانش برای اولین بار، ذرات کلوئیدی با قطر کمتر از یک میکرومتر را که حاوی ترکیبات ماکرومولوکولی بودند ساختند. از آن زمان به بعد کارهای بسیار زیادی در زمینه استفاده از نانوذرات برای دارورسانی و ژن رسانی صورت گرفته است. در ابتدا بیشتر نانوذرات به عنوان حامل واکسن و داروهای ضد سرطان طراحی شدند. البته استفاده از این حامل‌ها برای امکان بکارگیری داروها و واکسن‌ها به صورت خوراکی و چشمی در حال حاضر در دست بررسی است .

داروها و یا سایر مولکول های فعال بیولوژیکی در داخل نانوذرات بدام انداخته و یا کپسوله می شوند و یا اینکه به صورت شیمیایی به نانوذرات متصل و یا به سطح ذرات جذب می شوند. انتخاب روش مناسب برای آماده سازی داروی حمل شده توسط نانوذره بستگی به خواص دارو و نانوذره دارد .دو نوع مختلف سیستم با ساختار داخلی متفاوت امکان‌پذیر است.

۱– سیستم‌هایی از نوع ماتریسی که از در هم پیچیده شدن اولیگومرها و یا واحد های پلیمری تشکیل می‌شوند که به نانواسفر یا نانوذره معروف‌اند.

۲– سیستم‌های از نوع ذخیره‌ای که حاوی هسته‌ی پوشیده شده با دیواره ی پلیمری هستندو به عنوان نانوکپسول تعریف می‌شوند.

سیستم های کلوییدی مختلف برای دارورسانی و یا ژن رسانی در شکل ۳ نشان داده شده است.

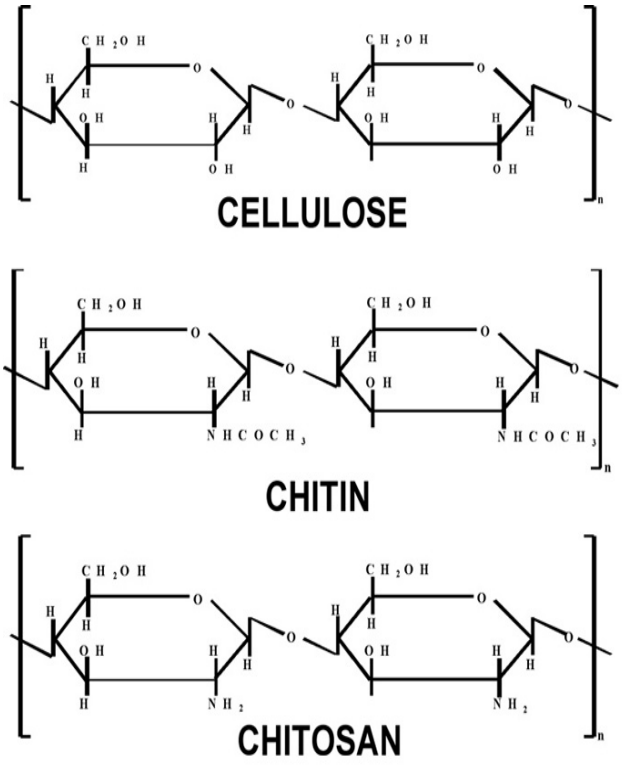
۳– نانوذرات غیرویروسی در حال بررسی و گسترش

۳–۱– کیتوزان

کیتین فراوانترین آمینوپلی‌ساکارید طبیعی استو در دیواره ی

http://edu.nano.ir

سلولی قارچ‌ها و اسکلت خارجی سخت‌پوستانی مثل خرچنگ ها و میگوها و نیز در حشرات دیده می شود. تخمین زده می‌شود که تولید سالیانه‌ی آن به اندازه‌ی سلولز باشد .کیتین بسیار مورد توجه است البته نه به خاطر اینکه منبعی در دسترس است بلکه به علت پتانسیل بسیار بالایی که در کاربرد های مختلف دارد. کیتوزان، آمینو پلیساکاریدی است که از داستیلاسیون کیتین در شرایط قلیایی بدست می‌آید و بسیار شبیه سلولز است(شکل ٤).کیتوزان یک پلیمر زیست سازگار غیر سمی است که کاربردهای بسیاری در داروررسانی و اخیرا در ژن رسانی دارد.



شکل ٤-شباهتهای ساختاری بین سلولز،کیتین،وکیتوزان

MacLaughlinو همکارانش از کیتوزان و الیگومر های دپلیمریزه شده کیتوزان برای رسانش پلاسمید در شرایطدرون تن استفاده کرده است.برای ساخت حامل های حاوی پلاسمید، اولیگومر های کیتوزان و یا پلیمر آن در داخل اسید استیک سونیکه می شوندومحلول حاصل را با فیلتراسیون استریل کرده تا نانوذرات با اندازه بزرگتر از ۲۰۰ نانومتر پاک شوند. محلول حاصل به مدت ۵-۳ دقیقه به شدت به هم زده می شود و سپس برای ۳۰ دقیقه در دمای اتاق رها می‌شود تا ترکیب ذره با پلاسمید به خوبی صورت گیرد. انتقال ژن در شرایط برون تن با سلول‌های Cos-1 صورت گرفت و مطالعات درون تن نیز بر روی بافت روده‌ای انجام شد. میزان بالایی از بیان ژن در فرمولاسیون کیتوزان-پلاسمید نسبت به DNA خالص در قسمت فوقانی روده‌ی کوچک مشاهده شد. در این مطالعه پارامترهای تاثیر گذار بر اندازه ذره ای و پایداری سیستم حامل، وزن مولکولی کیتوزان ، غلظت پلاسمید و نسبت بار تعیین شد. نشان داده شد که ترکیب پلاسمید و کیتوزان با وزن مولکولی بالا در مقابل نمک و چالش های ناشی از برهمکنش با سرم پایدارتر است.در مطالعه دیگری، جزئیات کیتوزان به عنوان یک حامل انتقال ژن، در مطالعات برون‌تن و درون‌تن به وسیله‌ی Leong و همکارانش بررسی شد. در یکی از مطالعات این گروه، آنها پارامترهای موثر بر اندازه ذره و خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوذرات را بررسی کردند و حفاظت DNA توسط کیتوزان را اثبات کردند. آنها همچنین نانوذرات کیتوزان پگیله شده (پوشانده شدن نانوذرات توسط پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول)(شکل ۵) را به منظور بهبود پایداری نگه داری و نیز بهبود بازده فرمولاسیون بررسی کردند. توزیع بافتی نانوذرات کیتوزان حاوی DNA و نانوذرات کیتوزان حاویDNA پگیله شده بررسی و مشاهده گردید که پاکسازی نانوذرات پگیله شده در ۱۵ دقیقه اول بسیار کند تر بود. بایستی ذکر شود که کارایی انتقال ژن به نوع سلول نیز بستگی دارد Sato .و گروهش متوجه شدند که کارایی انتقال ژن در کیتوزان به وزن مولکولی، pHمحیط کشت، سرم و استوکیومتری سیستم طراحی شده بستگی دارد.

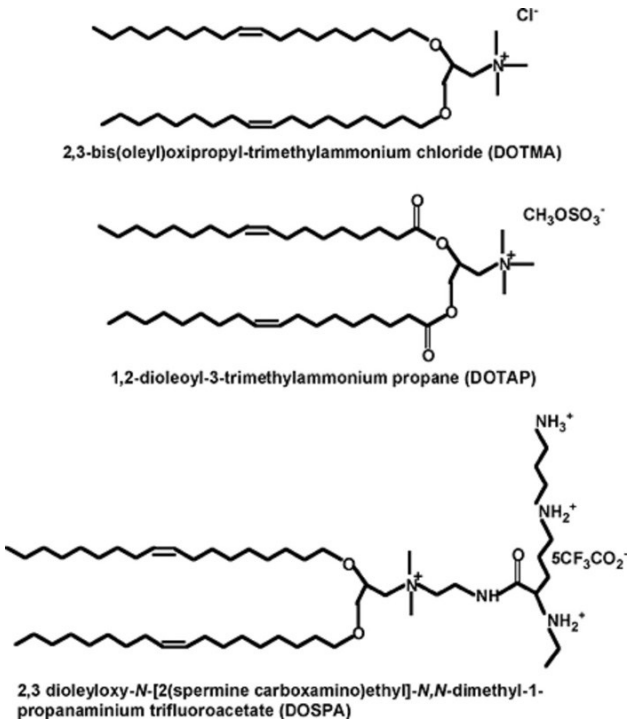
۳-۲- لیپوزم‌ها

Felgner و همکارانش اولین کسانی بودند که لیپید کاتیونی DOTMA= Dioleyl tri methyl ammonium chloride را با لیپید خنثی DOPE= Dioleoyl phosphat idyl ethanol amine ترکیب و از آن به عنوان حامل

http://edu.nano.ir

انتقالDNA استفاده کردند. از آن به بعد انواع مختلفی از ترکیبات لیپیدی به عنوان حامل انتقال ژن بکار گرفته شدند. به سبب طبیعت دوگانه دوست (Amphiphilic)، این لیپید ها به راحتی در آب تشکیل میسل می‌دهند و به علت بار مثبت به سرعت و با کارایی بالا با DNA برهمکنش می دهند. لیپوزم های کاتیونی از تبخیر حلال آلی از مخلوطحاوی لیپید کاتیونی و سپس آب پوشی فیلم لیپیدی حاصل در محیط آبی تحت شرایط هم زدن شدید تهیه می شوند که منجر به ساخت وزیکول های چند دیواره (MLVs= Multi layer vesicles)می شود. وزیکول های تک دیواره نیز از سونیکه کردن و یا استخراج (Extraction) وزیکول‌های چند دیواره بدست می‌آیند. اضافه کردن DNA به لیپوزوم کاتیونی باعث تغییرات شگرفی در لیپوزوم و DNA می شود. این امر باعث تغییر ساختار اولیه لیپوزوم و ایجاد ساختاری تطبیق یافته می‌شود. نتایج برخی از محققان نشان می دهد که تغییر مشخصات سطحی لیپوزوم ها باعث بهبود توزیع زیستی و نیز رسانش هدفمندDNA با لیپوزوم می‌شود. ساختار بعضی از لیپیدهای کاتیونی مورد استفاده در رسانش DNA در شکل ۵ نشان داده شده است.

به نظر می‌رسد یک سیستم به تنهایی نتواند کارایی خوبی در انتقال DNA به هسته داشته باشد،از این رو Oku و همکارانش روش ژن رسانی جدیدی را گزارش کردند که نام سیستم لیپوزومی پلی کاتیونی (PCL= polycation liposome system) را بر آن نهادند. آنها با اضافه کردن پلی کاتیون پلی اتیلن ایمین polycation liposome system PCL با لیپوزوم، PCLرا ساخته اند .حاصل نیازی به فسفاتیدیل اتانل آمین و یا کلسترول به عنوان اجزا یک لیپوزوم معمول ندارد .این محققان، تاثیر وزن مولکولی PEI را نیز در ژن رسانی در این روش بررسی کردند.نتایج آنها نشان داد که PEI با وزن مولکولی پایین از PEI با وزن مولکولی بالا در ژن رسانی برون تن، موثرتر است. محققان دیگر کارایی این روش را در ژن رسانی درون تن اثبات کردند.



شکل ۵– برخی از لیپید های کاتیونی مورد استفاده در ژن رسانی

Huang و همکارانش با ترکیب لیپید های کاتیونی با پلی لیزین (poly-L-lysine =PLL)حامل مناسبی را برای ژن رسانی توسعه داده اند Szoka.پروتکلی را برای بررسی توزیع بافتی و کارایی ژن رسانی از طریق ترکیبات لیپیدی فلورسانس در مقاطع بافت ریه معرفی کرده اند Baraldo.و همکارانش از لیپوزوم های بر پایه اسفنگوزین ساخت یک حامل ژن رسانی عضلانی را گزارش کردند.

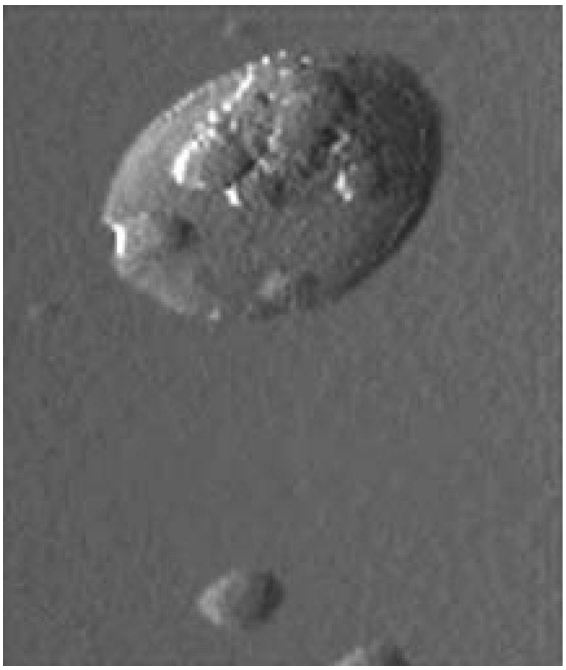
۳-۳- ذرات چربی جامد (SLN= Solid Lipid Nanoparticles)

Müller و همکارانش از نانوذرات چربی جامد به عنوان حامل انتقال ژن استفاده کرده اند. آنها پی بردهند که SLN علاوه بر انتقال دارو می تواند حامل مناسبی برای انتقال DNA پلاسمیدی نیز باشد.

این گروه از طریق تکنیک هموژناسیون داغ (hot homogenization technique نانوذرات چربی جامد به شدت کاتیونی با پتانسیل زتای بیشتر از ۴۰+ و اندازه ۱۰۰ نانومتر را تولید کردند. آنها پی بردند که نانوذرات چربی جامد بعد از اتصال با DNA پلاسمیدی با یکدیگر ترکیب شده و تولید ذرات بزرگتری را می کنند که اندازه‌ای در حدود ۳۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر دارند (شکل٦). کارایی انتقال ژن

http://edu.nano.ir

این حامل در شرایط برون تن در رده‌ی سلولی Cos-1 نشان داده شده است.



شکل ٦ - نانوذرات چربی جامد به همراه DNA پلاسمیدی (نیمه فوقانی) که از ترکیب چندین ذره ی کوچک تر درست شده

بحث و نتیجه گیری

به دلیل بروز مشکلاتی که بر سر راه ورود یا پس از ورود DNAی تنها به بدن ایجاد شد، تفکرات بشری به سمت استفاده از حاملهایی رفت که علاوه بر هدفمند بودن، زیست سازگار و غیر ایمنی زا بوده و از DNA در مقابل سیستم رتیکواندوتلیال محافظت کنند و توانایی فرار آندوزمی و رسانش DNA به هسته را نیز داشته باشند. لذا استفاده از حاملهای ویروسی وغیرویروسی، مورد بررسی قرارگرفت که با توجه به مشکلات موجود برای استفاده از حاملهای ویروسی انواع غیر ویروسی در اولویت بررسی قرارگرفتند. در ابتدا ذرات کلوئیدی در ابعاد ماکرو و سپس این ذرات به صورت حاملهای به شکل نانواسفر و نانوکپسول تهیه شدند.انواع حاملهای غیرویروسی تحت بررسی که در این مقاله به آنها اشاره شد، شامل کیتوزان، لیپوزومها و نانوذرات چربی جامد می باشند. هر یک از نانوحاملها توسط گروه های تخصصی مختلفی مطالعه شده و در مطالعات برون‌تن و درون‌تن به صورت خالص یا اصلاح سطح شده منجر به نتایج امیدوارکننده‌ای شدند.

فهرست

منابع

1. Gupta, R. B. ,Kompella, UB. “Nanoparticle Technologyfor Drug Delivery”,1st Edition, USA: Taylor & Francis, (2006).
2. Niemeyer, C. M., Mirkin, C.A. “Nanobiotechnology Concepts, Applications and Perspectives” , 1st Edition, Germany: WILEY-VCH, (2004).
3. Mintzer, M.A. and E.E. Simanek, Nonviral vectors for gene delivery. Chem. Rev, 2008. 109(2): p. 259-302.

قسمت شانزدهم: نانومواد به عنوان انتقال‌دهنده‌های ژنی غیرویروسی (۲)

بیان مواد ژنتیکی نظیر DNA, RNA به سلولها وبافتها امیدهای قابل توجهی را برای اهداف درمانی و تشخیصی ایجاد کرده است. اما وارد کردن نوکلوئیک اسیدها به درون سلول، با چالشهایی نیز مواجه میشود. این چالشها برای حاملهای غیرویروسی به عنوان شیوه ی حمل ژن و دارو، به نسبت انواع حاملهای ویروسی یا حمل آزاد،کمتر بوده و لذا به صورت کم خطرترو مناسبتر مورد توجه قرارگرفته اند .

در ادامه بحث نانوحاملهای غیرویروسی در حال گسترش، به مواردی چند از این نانوحاملها مثل پلی لیزین، پلی اتیلن آمین، پلی لاکتیک کوگلیکولیک اسید، سیلیکا، هم‌بسپارهای دسته‌ای، نقاط کوانتومی، نانوذرات طلا و نانولوله‌های کربنی خواهیم پرداخت. ما در این مقاله به دنبال ارائه راهکارهایی برای بهبود برداشت سلولی سیستم‌های حامل غیرویروسی و بیان چشم‌اندازهای استفاده از این حامل‌ها هستیم.

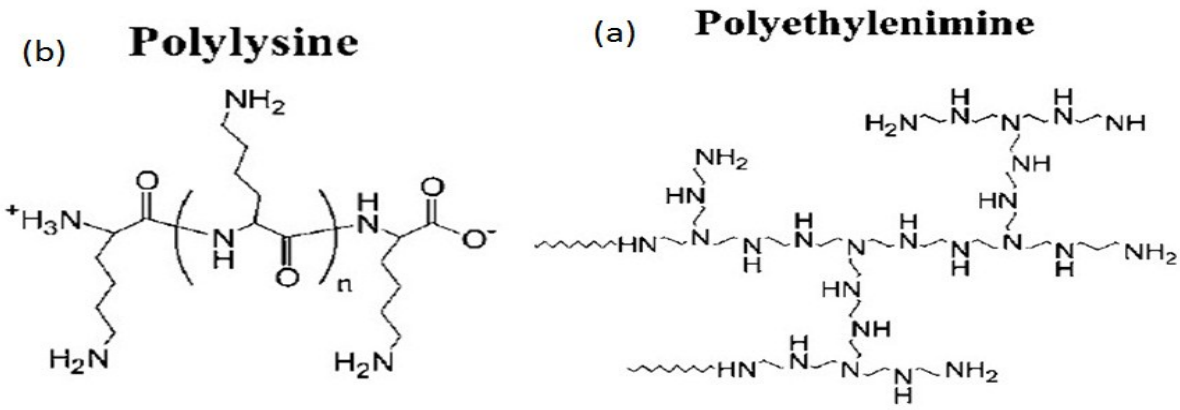
مقدمه

ژن درمانی دارای پتانسیل برای درمان کردن بیماری های انسانی است که از ژنهای معیوب ایجاد می شوند. تعدادی از این بیماری ها شامل فیبروز کیسه ای، degeneration macular، بیماری پارکینسون و انواع سرطان های مختلف می شود. همچنین ژن درمانی برای بیان ژن‌های مختلف و یا برای خاموش‌کردن آنها در بافت‌های حیوانی از قبیل سیستم عصبی مرکزی، ریه، کبد و غیره بکارگرفته شده است. توسعه موثر ژن درمانی به انتقال کارامد ژنهای درمانی به سلول، برای جابه جا کردن یا ساکت کردن موارد معیوب تولید کننده بیماری در انسان، مربوط میشود. معمولا ناقلهای ویروسی مثل ادنو ویروسها و رتروویروسها به دلیل کارایی بالایی که در تحویل ژن دارند، در ژن درمانی مورد استفاده قرار می گیرند. اما بروز برخی مشکلات منجر به بازبینی دراستفاده از ناقلهای ویروسی در تستهای کلینیکی برای انسان شده است. اخیرا ذرات غیر ویروسی در ژن درمانی مورد توجه گسترده قرار گرفته اند. این توجه به این خاطر است که آنها می توانند بر انواع سمیت ناشی از تحویل ویروسی فائق آیند. برخی از ناقل های غیر ویروسی رایج که اجازه عبور ماده ژنتیکی از بین سدهای سلولی را می دهند در این مقاله مطرح شده اند .

۳-٤- پلی لیزین و پلی اتیلن آمین

پلی ال لیزین (شکل ۷) یکی از اولین پلیمر های مورد استفاده در ژن رسانی است.زیست تخریب‌پذیری بالا و البته سمیت بالایی نیز دارد که کاربرد درون تن آن را محدود می کند. مطالعات اولیه بیان می کنند که اگر از پلی لیزین با وزن مولکولی مناسب و نسبت بار مناسب استفاده شود می توان نانوذرات ۱۰۰ نانومتری ساخت که به مقدار کم توسط سلول برداشت می شوند. علت این امر کمبود گروه آمین در سطح ذره (بار مثبت کم) بیان شده است. البته با استفاده از گروه های هدف گیری سلولی و نیز عوامل لیز آندوزومی از قبیل Chloroquine می توان این نقص برداشت انتقال ژن کم را برطرف کرد. در تلاش برای بهبود کارایی انتقال ژن و کاهش سمیت، Leeو همکارانش حاملی را با استفاده از اتصال پلی اتیلن گلیکول PEG= (Poly Ethylene Glycol به پلی لیزین و نیز Fusogenetic peptide سنتز کردند. در این روش ابتدا PEG به پلی لیزین متصل شده و سپس با DNA برهمکنش می دهد و در ادامه با پپتید

* سید محمد امینی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۷- ساختار پلی اتیلنایمین (a)و پلی لیزین(b)

فوزوژنیک متصل می شود. ذره ی حاصل دارای بار مثبت بوده و در نتیجه ذرات حاصل پایداری خوبی دارند و البته استفاده از PEG و پپتید باعث کاهش سمیت و افزایش بهبود انتقال ژن می‌شود.

پلی اتیلن ایمین (PEI) (شکل ۷) نخستین حامل انتقال ژن کشف شده است و بنابراین تاکنون مطالعات بسیاری بر روی آن صورت گرفته است .البته سمیت پلی اتیلن ایمین بزرگترین نقص این حامل می باشد. مقاله ای Kircheisو همکارانش در ارتباط با طراحی و سنتز PEI اصلاح شده برای ژن رسانی بسیار جامع است و بر اصلاح سطحیPEI ، غلظتDNA، اندازه ی ذره، برداشت سلولی ذره ، فرار آندوزومی، ژن‌رسانی درون تن و بسیاری دیگر از جنبه‌های مرتبط تمرکز دارد.

Sagaraو Kim استفاده از ترکیب گالاکتوز، پلی اتیلن گلیکول و پلی اتیلن ایمین(Glc-PEG-PEI) را برای ژن رسانی به سلول‌های هپاتوسیت گزارش کردند و انتقال بهتر این سیستم را نسبت به حامل مشابه PEI نشان دادند .آنها این سیستم را سیستمی مناسب برای ژن رسانی کبدی معرفی می کنند Rudolph .و همکارانش استفاده از PEI پوشانده شده با PEG برای انتقال DNA به ریه از طریق استفاده از نبولایزر (nebulizer) و یا تزریق تراکئال (intratracheal)را گزارش کرداند.نویسنده گزارش کرده که استفاده از وزن مولکولی بالای PEG باعث کاهش کارایی انتقال ژن می شود و این امر می تواند به علت ممانعت فضایی PEG برای برهمکنش حامل با ذره باشد.

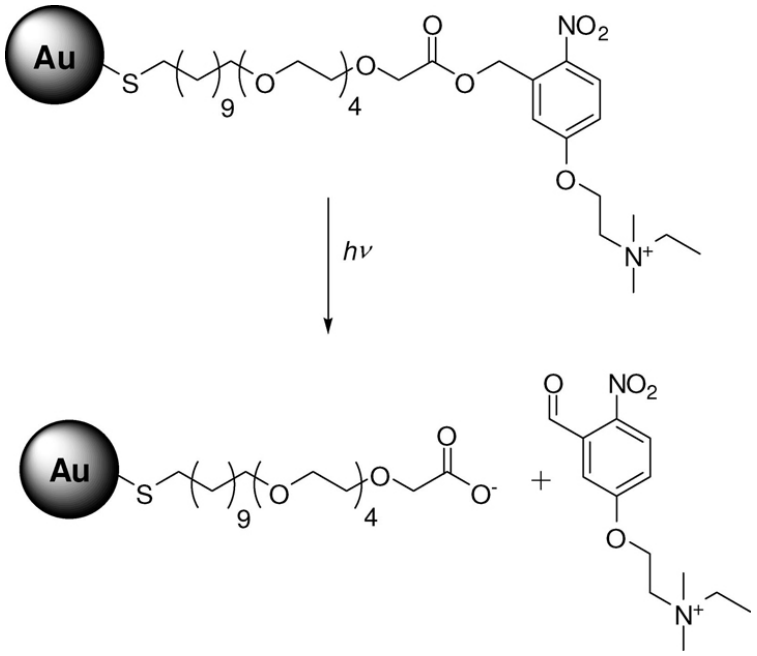
۳-۵- پلی لاکتیک کوگلیکولیک اسید

PLGA= Poly(lactide-co-glycolide)

برای کاربرد های دارورسانی و ژن رسانی پلیمر های گوناگونی بکار گرفته شده‌اند اما (PLA=poly(lactic acid و PLGA تنها پلیمرهای تایید شده توسط FDA هستند که بسیار مورد توجه‌اند .روش تبخیر حلال امولسیونemulsion (evaporation-solvent) به عنوان یکی از رایج ترین روش‌های سنتز ذرات PLA و PLGAمد نظر است و در این روش پلی وینیل الکل (PVA)به عنوان پایدارکننده (Stabilizer)معمول بکار می‌رود. با این تکنیک هم ذرات بزرگ و هم ذرات کوچک بدست می‌آیند و در صورتی که از غشاهای دیالیز ۱۰۰ نانومتری استفاده کنیم، ذرات ریز با اندازه میانگین ۲ ۷۰ ±نانومتر را جدا می شوند و ذرات عبور نکرده‌ی بزرگتر دارای میانگین اندازه‌ی میانگین ۹ ± ۲۰۲نانومتر هستند.ذرات کوچکتر ۲۷ برابر ذرات بزرگتر در انتقال ژن به سلول‌هایCos-7 و ٤ برابر در سلول‌های HEK-293کارا هستند. بار سطحی،برداشت سلولی و آزادسازی DNA هر دو گروه تقریبا برابر است.

دیگران مطالعاتی بر روی نقش باقیمانده‌ی PVA بر روی برداشت سلولی و نیز بر روی نانوذرات PLGAداشته اند. حذف PVA در حین فرآیند آماده‌سازی بسیار سخت است، بنابراین مقداری از PVA با ذرات باقی خواهد ماند که این

http://edu.nano.ir



شکل ۸– نانوذرات فلزی طلا متصل شده به گروه‌های تیولی مختلف

PVAباقی مانده به مقدار PVAاولیه، نوع حلال آلی مورد استفاده در امولسیون وچندین عامل دیگر بستگی دارد . PVAبر روی اندازه ذره، پتانسیل زتا، شاخص پلی دیسپرسیتی Poly dispersity factor (PDI) و آبگریزی سطح نانوذره تاثیر می‌گذارد. ذرات با PVAباقیمانده‌ی زیاد با اینکه اندازه‌ی کوچکتری دارند ولی برداشت سلولی کمی نیز دارند که این امر می تواند ناشی از کاهش هیدروفوبیسیته‌ی بیشتر سطح نانوذرات باشد .

۳-۶- سیلیکا

استفاده از نانوذرات سیلیکا برای کاربردهای ژن رسانی زیاد مورد توجه قرار نگرفته است. در یک سری از مطالعات نشان داده شده که ذرات سیلیکا با بار مثبت سطحی توانایی برهمکنش با DNAپلاسمیدی و بکارگیری در انتقال ژن به صورت برون تن را دارند. این ذرات از طریق تغییر سطح سیلیکای موجود در بازار تهیه شده اند. در مقایسه با ذرات PEIسمیت خاصی برای این ذرات در غلظت‌های موردنیاز دیده نمی‌شود.

۳-۷- هم‌بسپارهای دسته‌ای (Block Copolymers)

هم‌بسپار دسته‌ای ترکیبی از بخش کاتیونی و بخش آبگریز اند که به صورت خودسامان با DNA پلی آنیون واکنش می‌دهند و مایسل هایی را می‌سازند Kataoka .و همکارانش پیشروهای این حیطه از تحقیق اند. آنها جنبه های گوناگون ساخت این هم بسپارهای دسته ای کاتیونی، خواص فیزیکوشیمیایی و جنبه های بیولوژیکی از قبیل برداشت سلولی و فرار آندوزمی را بررسی کرده‌اند.

۳-۸- نقاط کوانتومی

Burgess و همکارانش نشان دادند که DNA پلاسمیدی را می‌توان به صورت کوالان به نقاط کوانتومی متصل کرد. آنها نقاط کوانتومی را با TOPO=triocytylphosphine oxide و TOP=triocytylphosphine کپسوله کرده و سپس با استفاده از اتصال دهنده (linker) ملامید که حاوی پیوند دی‌سولفیدی است، نقاط کوانتومی را به DNA پلاسمیدی متصل کردند. این سیستم سمیت بسیار کم و رسانش بالای DNA به هسته‌ی سلول را نشان داد Bhatia .و همکارانش نیز با استفاده از عامل فرار آندوزومی endosome escape agent لیپوفکتامین siRNA را به نقاط کوانتومی متصل کردند و توانستند ژن EGFP(Enhanced green fluorescent protein را تا ۲۹ درصد خاموش کنند.

۳-۹- نانوذرات طلا

استفاده از DNAپوشیده شده بر روی نانوذرات فلزی (برای انتقال ژن) در ابتدا به وسیله‌ی دستگاه‌های شتاب‌دهنده‌ی ذره‌ای (particle accelerationdevices) تفنگ ژنی صورت

http://edu.nano.ir

گرفت. در مطالعات اولیه، DNAبروی نانوذرات تنگستن رسوب داده شد و این نانوذرات بروی ذرات بزرگ پلی پروپیلن قرار گرفتند. از فشار انفجاری دستگاه برای هل دادن ذرات استفاده می‌شود و ذرات بزرگ در انتهای لوله‌ی دستگاه بر روی دیسک پلی کربناتی گیر می‌کنند در حالیکه نانوذرات تنگستن از دیسک عبور کرده و به سلول‌ها وارد می‌شوند. مدتی بعد از دستگاه‌هایی با فشار گاز هلیم که ایجاد یک شوک موجی می‌کردند برای انتقال نانوذرات طلا به داخل بافت‌ها استفاده می‌شد. این دستگاه‌ها باعث انتقال ٤ برابری ژن لوسیفراز در پوست موش در مقایسه با دستگاه‌های سری قبل می‌شدند، اما شوک ایجاد شده توسط فشار گاز هلیم می توانست باعث صدمه ی سلولی شود . بنابراین در مدل های بعدی از فشار گاز هلیم برای پرتاب گلوله‌ای استفاده می‌شد، فشار حاصل از پرتاب گلوله باعث متوقف شدن گلوله بر روی دیسکی که در انتهای لوله ی دستگاه قرار داشت می‌شد ولی مانند نمونه‌های قبلی که از فشار گاز هلیم استفاده نمی‌کرند ذرات DNA به آن طرف دیسک پرتاب می‌شدند که باعث کمترین آسیب ممکن به سلول‌ها می‌شد.

علاوه بر این، تفنگ های تخلیه قوس الکتریکی(arc-discharge guns) نیز به عنوان شتاب‌دهنده‌ی ذره‌ای استفاده شده‌اند. در این سیستم‌ها ذرات طلا پوشیده شده بر روی یک فیلم میلار(Mylar film) لایه پلی استری وجود دارند. قوس الکتریکی ایجاد شده توسط دو الکترود باعث شتاب دادن فیلم بر روی یک پرده می شود. فیلم بر روی پرده متوقف می شود ولی ذرات طلا از پرده عبور کرده و به سلول‌ها می‌رسند .با این روش حجم ذرات انتقال داده‌شده توسط دستگاه را می‌توان با تغییر ولتاژ، دانسیته ذرات طلا- DNA و یا اندازه ی ذرات تغییر داد. بمباران ذره ای از روش های اولیه انتقال DNA می باشدکه میتوان از آن برای کاربردهای ایمنی‌سازی استفاده کرد.

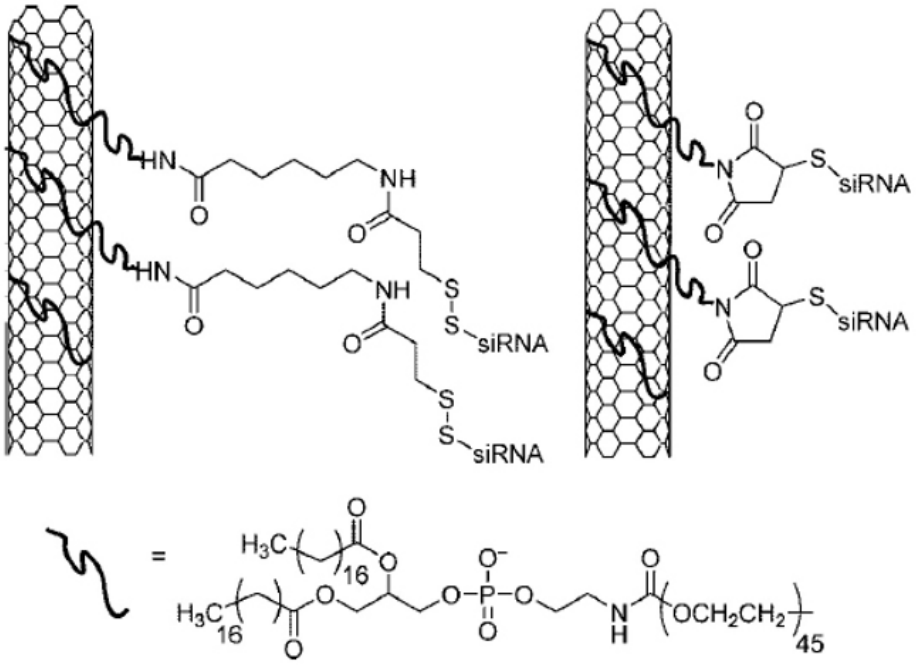
اخیرا محققان به فکر تغییر سطح نانوذرات طلا برای انتقال آندوسیتوزی آنها به سلول هستند Rotello .و همکارانش با واکنش آلکانوتیول ها با نانوذرات طلای ۲ نانومتری خوشه‌های پوشیده‌شده‌ی تک لایه‌ای (MMPCs = mixed monolayerprotected gold clusters)را سنتز کردند (شکل۸). خوشه های با بار مثبت بیشترین قابلیت انتقال ژن را داشتند(٦٨٪).این گروه نشان دادند که قابلیت انتقال ژن با طول زنجیره ی آلکیلی نسبت مستقیم دارد Klibanov .و همکارانش نانوذرات طلای کانژوکه شده باPEIرا سنتز کردند. ذرات سنتز شده قابلیت انتقال ژن ۱۵ تا ٦ برابری را نسبت به ذرات PEI را داشتند، البته سمیت این ذرات نیز بیشتر از ذرات PEI بود .

Rosi و همکارانش اولیگونوکلتیدهای آنتی سنس با گروه های تیولی را به نانوذرات ۱۳ نانومتری طلا متصل کردند و نتایج خوبی برای خاموشی ژن EGFP گرفتند. به منظور بهبود انتقال بهتر اولیگونوکلئتید ها با نانوذرات، تلاش هایی برای ساخت ترکیباتی از نانوذرات و DNA با اتصالات ناپایدار، شده است که این اتصالات در سیتوپلاسم سلولی شکسته می شوند و رشته ی اولیگونوکلتیدی از نانوذره جدا می شود. به این منظور در یکی از روش ها با افزایش غلظت گلوتاتیون داخل سلولی امکان آزاد سازی رشته ی اولیگونوکلوتیدی که با اتصال تیولی به ذره متصل شده است فراهم می‌آید.

۳-۱۰- نانولوله های کربنی

استفاده از نانولوله های کربنی برای ژن درمانی مربوط به سال های اخیر است. این ساختار های کربنی به شدت نامحلول اند و تکنیک های عامل دار کردن (techniques Functionalization)کووالان و غیرکووالان جهت افزایش حلالیت این ساختارها گسترش یافته است. عامل‌دار کردن کووالان شامل دو روش است .اکسیداسیون نانولوله های کربنی در شرایط اسیدی باعث تولید انتها های اسیدی می شود. عامل دار کردن غیر کووالان به طور معمول دربرگیرنده برهمکنش‌های هیدروفوبیک و یا پای-پای بین

http://edu.nano.ir



شکل ۹– نمای شماتیک عامل‌دار کردن نانولولههای کربنی با زنجیره‌های فسفولیپید PEG - که متاقبا به siRNA متصل شده‌اند.

نانولوله کربنی و سورفاکتانت، اسید آمینه و یا رشته نوکلوتیدی است(شکل ۹)

Biancoو همکارانش از نانولوله‌های کربنی که به صورت کووالان به گروه های عاملی کاتیونی متصل شده اند برای اتصال DNA استفاده کرده‌اند. برداشت سلولی این ترکیبات حاوی DNA در رده‌ی سلولی Hella از طریق آندوسیتوز بود.نتایج میکروسکوپی نشان داده است که اتصال DNA به نانولوله‌های کربنی چنددیواره بسیار قویتر از اتصال DNA به نانولوله‌های تک‌دیواره است .

مطالعات زیادی برای انتقال siRNA به سلول و خاموش کردن یک ژن خاص با استفاده از نانولوله های کربنی صورت گرفته است Dai .و همکارانش از نانولوله‌های عامل دار شده با فسفولیپید PEG-برای واکنش با siRNA دارای انتهای تیول استفاده کردند. آمین انتهایی زنجیره‌ی متصل به نانوذره به گروه سولفور متصل به DNA واکنش می دهد. این ساختارها توانایی رسانش siRNA و خاموش کردن ژن بسیار خوبی را نشان داده‌اند. تست های درون تن که با نانولوله‌های کربنی صورت گرفته نیز چشم‌انداز روشنی را برای این روش بیان می‌کند.

٤–راهکارهایی برای بهبود برداشت سلولی سیستم‌های حامل غیرویروسی

ژن رسانی غیرویروسی برای بیان ژن‌های مختلف و یا برای خاموش کردن آنها در بافت های حیوانی از قبیل سیستم عصبی مرکزی،ریه، کبدو غیره بکار گرفته شده است. میزان رسانش ژن با این حامل ها در مقایسه با حامل‌های ویروسی اغلب ناکافی است و بقای ژن نیز در شرایط درون تن اغلب ضعیف است. پیشرفت های بیشتر در فن‌آوری ژن رسانی غیرویروسی می تواند کاربرد های آنرا گسترش دهد و جانشین مطمئنی را برای حامل های ویروسی فراهم آورد. برای درمان‌های درون تن بسیار مهم است که حامل را برای یک سلول مشخص هدفمند کنیم تا از تاثیرات بر سایر بافت ها و سلول های غیر هدف جلوگیری کنیم. هدفمند کردن اغلب به صورت فعال(Active tageting) برای یک سری از سلول‌ها صورت می گیرد. ولی در بعضی از موارد وابسته به شرایط فیزیولوژیک هدفمند کردن حامل به صورت غیر فعال (Pasive targeting) نیز صورت می‌گیرد.برای مثال وجود منفذهای نامنظم در بافت اندوتلیال رگ‌های توموری (Irregular endothelial fenestration)

http://edu.nano.ir

امکان ورود نانوذرات با اندازه و یا ترکیب خاص را فراهم می آورند .(EPR effect)برای ایجاد هدف گیری فعال در شرایط درون تن، حامل بایستی برهمکنش های غیراختصاصی را از طریق پوشانده شدن با پوشش پلیمری مانند PEG به حداقل برساند و دارای عوامل هدف گیری مختص سلول های خاص باشد .لیگاند های مختلفی برای این کار استفاده می شود که بسته به ساختار و نوع سلول هدف می تواند شامل فولات، ترانسفرین، EGF(Epithelial growth factor)، FGF(Fibroblast growth factor) ،وآفی‌بادی، نانوبادی، آنتی بادی‌های مختلف باشند.

۵- چشم‌انداز حامل‌های غیرویروسی

امروزه تحقیقات ژن رسانی در جستجوی حامل های بهتری است که با ویژگیهای بیمار و نوع بیماری هم‌خوانی داشته باشند. بنابراین احتمال طراحی حامل های خاص برای بیماری های گوناگون در آینده زیاد است. برای اکثر بیماری های ژنتیکی نیاز به حامل هایی است که بتوانند ژن‌هایی با اندازه‌ی متوسط و بزرگ را انتقال دهند. تزریق ژن تنها مشکل پیش رو در ژن رسانی نیست در بعضی از موارد حامل بایستی شرایطی را فراهم آورد که ژن در بافت هدف فعال شود. بنابراین حامل بایستی دارای دستگاهِ تنظیمی باشد که اجازه ی روشن و خاموش کردن ژن و تغییرات سطح پروتئین درمانی را را برای پزشک فراهم آورد. از جمله‌ی این ابزار ها می توان به پروموتورهایی با اندازه‌ی بزرگ و شکل پیچیده اشاره کرد که البته قرارگیری این پروموتورها در وکتور یک مشکل اساسی است. بسیار واضح است که در آینده پلیمرها نقش اساسی در پیشبرد حامل‌های ژن‌رسانی دارند با انتخاب وزن مولکولی مناسب، آنها را می توان برای کاربردهای خاص بهینه کرد. با اتصال عوامل هدف گیری بافت و یا سلول های خاص ویا سایر تغییرات می توان خواص زیستی و فیزیکو شیمیایی آنها را بهبود داد. بعد از آگاهی کامل از ساختار حامل مناسب، صنعتی سازی ساخت حامل معمولا آسان است البته کاملا روشن است که انجام تمامی این موارد تنها برای حامل‌های غیرویروسی امکان‌پذیر است.

نتیجه‌گیری

آنچه در این مقاله به آن اشاره شد، انواع حاملهای غیر ویروسی، ازحاملهایی نظیر پلیمرهای کاتیونی مثل پلی لیزین، پلی اتیلن آمین و PLGA گرفته تا نانوذرانی از سیلیکا،همبسپارهای دسته ای، نقاط کوانتومی، نانوذرات طلا و نانولوله های کربنی هستند. در اکثر موارد اشاره شده، به معرفی ساختار حامل و دلایل استفاده از آن، همچنین به موارد عملی بارگیری، اصلاح سطح و بررسی های درون تن و برون تن برخی، اشاره شد. راهکارهایی که برای بهبود برداشت سلولی این حاملها مطرح شد شامل بهره بردن از هدفمند کردن به شکل فعال وغیر فعال، می باشد. چشم اندازهای استفاده از حاملهای ویروسی اخرین مبحثی است که به آن پرداخته شده است. در اینجا ایده الهای مد نظر در ژن درمانی مطرح شده و دستیابی به نوعی از حاملهایی که با ویژگیهای بیمار و نوع بیماری قابل تطابق هستند، جزء آرمانهای این رشته، مطرح میشود. در این خصوص زمزمه های طراحی حاملهای خاص برای بیماریهای مختلف به گوش می رسد .

فهرست

منابع

1. Gupta, R. B. ,Kompella, UB. “Nanoparticle Technologyfor Drug Delivery”,1st Edition, USA: Taylor & Francis, (2006).
2. Niemeyer, C. M., Mirkin, C.A. “Nanobiotechnology Concepts, Applications and Perspectives” , 1st Edition, Germany: WILEY-VCH, (2004).
3. Mintzer, M.A. and E.E. Simanek, Nonviral vectors for gene delivery. Chem. Rev, 2008. 109(2): p. 259-302.

http://edu.nano.ir

قسمت هفدهم: نانو سرامیک های مورد استفاده در دارورسانی

نانوسیستم های سنتز شده از مواد آلی و معدنی توجه زیادی را به منظور کاربردهای بیوپزشکی به خود جلب کرده اند. این کاربردها می تواند در زمینه های بیوسنسورها، ساخت سیستم های تصویربرداری، سنتز حامل های دارویی و تحویل هدفمند دارو باشد. از جمله نانوسیستم های مورد استفاده می توان به نانوسرامیک هایی اشاره داشت که به موازات مایسل ها، لیپوزوم ها، دندریمرها و سیستم های پلیمری، می تواند به عنوان حاملهای دارویی قلمداد شوند

۱ -مقدمه

بعد از گذشت یک دهه تحقیق و پیشرفت، نانوتکنولوژی توانست شیوهٔ سنتی استفاده از سرامیک در دارورسانی را تغییر دهد. هر چند که دارورسانی تحت سلطه پلیمرها قرار داشته است، اما اکنون استفاده از سرامیک هااست، که امیدهای زیادی را در دارورسانی ایجادکرده است. نانوتکنولوژی علم استفاده از مواد و سیستم هایی است که وقتی به ابعادنانو (۱۰۰ <nm)می رسند، ساختار و اجزای آنها خواص تغییر یافته جدید و گسترده ای از خود نشان می دهند. امروزه دارورسانی یکی از پدیده های سریع و پیشرفته برای نانوسرامیک ها است که مورد توجه بسیاری قرارگرفته است. خصوصیات فوق العاده نانوسرامیک ها (شامل اندازه، منافذ ساختاری، سطوح بسیار فعال، خواص بی نظیر شیمیایی وفیزیکی وآسان بودن اصلاحات) نشان می دهدکه در مقایسه باگونه های پلیمری، نانوسرامیک ها وسیله ای عالی برای انتقال و آزادسازی کنترل شده و طولانی مدت دارو هستند. نانوسرامیک های پیشرفته مورد استفاده در سیستمهای دارورسانی، این امید را می دهند که قادر به حل بسیاری از مسائل چالش برانگیز پزشکی هستند.

۲ -دسته بندی نانو سرامیک ها

۲ -۱ -نانو ذرات سرامیکی

نانو ذرات سرامیکی حاملهای دارویی ویژه ای هستند که حائز منافع مختلفی برای استفاده در سیستم دارورسانی بوده و امروزه سامانه سرامیکی تحویل دارو قلمداد می‌شوند. این حاملها درست مثل همتاهای پلیمری خود دارو را در مسیرهایی با حجم محدود (مثل رگهای خونی، ناحیه گوارشی و عرض غشاهای زیستی)انتقال داده و به شیوهایی با کمترین تهاجم، تحویل می دهند. همچنین حامل های نانوسرامیکی نسبت سطح به حجم بالایی دارند که بارگیری مقدار زیاد دارو و رهاسازی طولانی مدت دارو را امکان پذیر می‌کند .همچنین، این مواد آسان ساخته شده و ارزان تولید می شوند.

پیشرفتها در نانوتکنولوژی موجب تولید ذرات بسیار کوچک با خلوص بالا و با نسبت سطح به حجم بسیار بالا، شده است و امکان ساخت را با کنترل زیاد بر اندازه ذرات، مورفولوژی و منافذ، ایجاد می کند. نانوذرات حامل داروها، اندوسیتوز داروها را توسط سلول های هدف افزایش می دهند و به منظور افزایش جذب، نفوذ عمیق تر به مویرگ ها و غشاء ها را تسهیل می کنند. برای مثال نانوذراتی با ابعاد ۷۰–۱۰ نانومتر می توانند به مویرگ ها نفوذ کنند و نانوذراتی به اندازه ۲۰۰–۷۰ نانومتر، طولانی ترین گردش را در مقایسه با سایر اندازه ها خواهند داشت. نسبت بالای سطح به حجم نانوذرات و فعالیت سطحی بالای آنها کارایی نانوذرات را در پایداری و بارگیری دارو افزایش می دهد.

* فاطمه مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه تبریز دانشکده شیمی گروه شیمی معدنی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

جدول ۱– نانو ذرات سرامیکی با کاربردهای تحویل دارو

نوع سرامیک	مشخصه ساختاری	کاربردها
فسفات کلسیم	نانولوله های آپاتیت میان تهی	آزادسازیon-off دارو کنترل شده با امواج فراصوت
اکسید آهن	نانوذرات	آزادسازی کنترل شده دارو توسط گرمای مغناطیسی، حامل های چندکاره دارو دارای توان هدفمندشدن و تصویربرداری
سلیکا	نانوذرات	گرم شونده نوری به منظور فوتودینامیک درمانی(PDT)
	نانوسفیر های میان تهی	افزایش ظرفیت بارگیری دارو
	نانولوله های میان تهی	بهبود ظرفیت بارگیری وزیست سازگاری سیستم تحویل دارو

۲ -۱ -۱-برتری نانوذرات سرامیکی بر پلیمرها در دارورسانی

تقریبا همه منافع عنوان شده برای نانوذرات، برای پلیمرها هم صدق می کند. بنابراین چگونه نانوذرات سرامیکی در تحویل دارو بر پلیمرها برتری می یابند؟

نانوذرات سرامیکی در مقایسه با پلیمرها یا نانو ذرات فلزی واجد چندین خصلت بی نظیر هستند .

• مدت زمان زیست تخریب پذیری نانوذرات سرامیکی، معمولا طولانی است. خصلتی که در سرعت نفوذپذیری و کنترل آزادسازی دارو حیاتی به نظر می رسد .تخریب‌پذیری آهسته و یا حتی تخریب ناپذیری ماتریکس های سرامیکی، می تواند داروها را برای مدت زمانی طولانی بعد از اجرا نگه دارد و در این حالت آزادسازی طولانی مدت دارو به شیب غلظتی بستگی خواهد داشت .

• برخلاف پلیمرها، نانو ذرات سرامیکی در آب متورم نمی شوند یا از نظر منافذ تغییر نمی‌کنند و وقتی که تغیراتی در pHیا دما حادث می شود، بسیار پایدار باقی می مانند. برای مثال، مسئله ای که معمولا در سیستم های تحویل داروی هیدروژلی رخ می دهد آزادسازی انفجاری داروها است که با وجود نسبت های کوچک تورم در سرامیک ها از آن جلوگیری می شود .

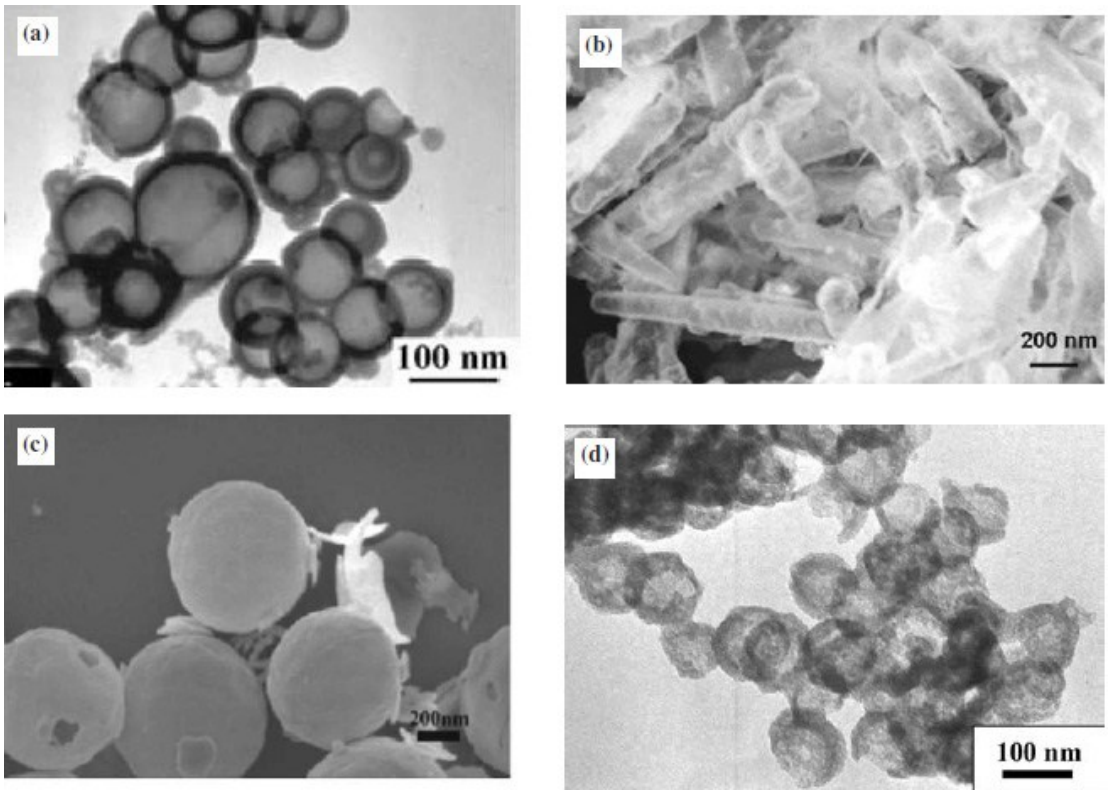
•نانوذرات سرامیکی ساخته شده می توانند به عنوان تشکیل دهنده بافت های هدف (مثل انواع مختلف فسفات کلسیم در استخوان)، شیمی، ساختار کریستالی و اندازه یکسانی داشته باشند.

۲ -۱ -۲ -رهاسازی کنترل شدهٔ دارو

مدلهای دارورسانی می تواند به مدل پیوسته ویا ناپیوسته (on-off)، تقسیم شوند. در هر مدل برای کنترل دارورسانی از نانوتکنولوژی استفاده می شود. برای نمونه، محققان پزشکی در مواردی مثل درمان بیماری دیابت یا فرونشاندن التهاب بعد از عمل، مدل دارورسانی پیوسته اما با تاخیر زمانی همراه با رهاسازی پایدار را به رهاسازی اولیه انفجاری دارو ترجیح می دهند. برعکس برای تحویل ناپیوسته، مثل تحویل زمانمند دارو به سلول های سرطانی یا ناحیه پاتوژن، اغلب آزادسازی انفجاری دارو مطلوب تر به نظر می رسد .

در مرحله بعد محققان هدف گیری دارو را به سمت نواحی خاص مثل پاتوژن ها، بافت ها یا سلول های خاص می برند .هدف گیری، چون کارایی دارو را افزایش داده و

http://edu.nano.ir



شکل (a): ۱- نانوکره های سیلیکا با حفرات خالی، (b): نانولوله های متخلخل میان تهی مغناطیسی، (c): نانوکره های آلومینای میان تهی و (d): نانوکره های کربنات میان تهی

اثرات جانبی مثل سمیت را کاهش می دهد، بسیار مطلوب و البته چالش برانگیز است، هرچند که نانو ذرات سرامیکی به دلیل خصوصیات منحصر به فرد، پتانسیل قابل توجهی در مواجه شدن با چالش ها دارند. چند نمونه اخیر از سرامیک های نانوفازی که به عنوان سامانه دارورسان جدید مورد استفاده قرار گرفته اند در جدول ۱ خلاصه شده است .

۲ -۱ -۳- فسفات کلسیم ها

فسفات کلسیم نمونه ای از نانوسرامیک هایی است که به خاطر زیست سازگاری، جذب و فعالیت زیستی مناسب، به طورگسترده مورد مطالعه قرارگرفته است. فسفات کلسیم به عنوان حامل جدید تحویل آنتی بیوتیک (جنتامایسین سولفات، تتراسایکلین)،عاملهای ضدالتهابی(مثل سالیسیلیک اسید)، داروهای ضد درد و ضد سرطان (مثل مرکاپتوپوریل) ، فاکتور رشد و ژن، مورد استفاده قرارگرفته اند .مشتقات نانویی فسفات کلسیم به طور موفقیت آمیزی در محدوده زمان، رهاسازی پایدار و پیوسته ای را انجام می دهند. بررسی ها نشان می دهد که سرعت آزادسازی دارو می تواند با اندازه دانه بندی نانوذرات فسفات کلسیم، مساحت سطح و نسبت کلسیم به فسفات متناسب باشد. محققان، نانوذرات فسفات کلسیمی را طراحی و ساخته اند که به صورت on-off داروها را به طور برنامه ریزی شده و توسط نیروهای بیرونی مثل ارتعاشات فراصوتی با مقدار توان معین، تحویل می دهد .

۲ -۱ -٤- نانو ساختارهای سرامیکی میان تهی

همه نانوساختارهای میان تهی ساخته شده از مواد سرامیکی، به طور کلی واجد یک چیز هستند و آن قابلیت بی نهایت زیاد در بارگیری دارو به همراه آزاد سازی تاخیری آن، نسبت به نانوسفیرهای حجیم است. برای مثال مطالعات نشان می دهد که نانوسفیرهای سلیکای میان تهی این قابلیت را دارند که در مقایسه با نانوسفیرهای سلیکای جامد، هشت برابر بیشترگونه های دارویی را در خود محبوس کنند. همچنین نانوسفیرهای سلیکای میان تهی دارای پروفایل رهاسازی تاخیری چندین مرحله ای هستند که شامل رهاسازی انفجاری اولیه برای ۲۰ دقیقه، رهاسازی

http://edu.nano.ir

پایدار طولانی مدت بیش از ۱۰ ساعت و رهاسازی نهایی سریع برای ۲ ساعت دیگر می شود .

شکل ۱ انواع نانوذرات سرامیکی میان تهی را نشان می دهد:

۲ -۱ -۵ -وظایف چندگانه نانوذرات سرامیکی

دارورسانی هدفمند، با تغییر بیوشیمیایی حامل های دارویی که به طوراختصاصی به سلول های هدف متصل می شوند یا با استفاده از ابزارهای بیرونی که موجب حرکت حامل دارو به سمت نواحی آسیب دیده می شوند، مورد بررسی قرار می گیرد. اخیرا دو عنوان نوظهور برای استفاده از نانوذرات سرامیکی در دارورسانی، مورد توجه قرار گرفته اند .یکی فوتودینامیک درمانی (photodynamic therapy, PDT)و دیگری نانولایه های هیدروکسید مضاعف (layered double hydroxides), LDHsشده است PDT). روشی برای معالجه بیماری های مختلف نظیر بیماریهای غده ای، قلبی، پوستی و چشمی محسوب می شود PDT . عامل جذب مواد حساس به نور (سیلیکا) توسط بافت های تشخیصی (بافت های سرطانی) بعد از پرتوزایی نوری است .

LDH ها به دسته ای از مواد سرامیکی با لایه های آنیونی مربوط می شوند که از لایه های باردار شده هیدروکسید فلزی و مجموعه تنظیم کننده آنیونی تشکیل شده اند . کاتیون های فلزی در LDH شامل Mg^{2+} ، Zn^{2+}، Ni^{2+}، Cu^{2+}، Al^{3}و Fe^{3+}بوده و آنیون های درون لایه ای می تواند CO_3^{2-}، NO_3^-و SO_4^{2-} باشند .LDH ها زیست جذب پذیر هستند و قابلیت بالایی در تبادل یون، رشد زیاد و انحلال پذیری وابسته بهpH ، دارند. این خصوصیات LDHرا به منظور تحویل دارو و ژن، پرآتیه نشان می دهد . LDH، از طریق افزودن محلول باز قوی به محلول حاوی کاتیون های فلزی، ساخته می شوند و اندازه آنها به راحتی توسط pH، دما و زمان واکنش، قابل کنترل است .

داروی ضدسرطان متوترکسات متصل به LDH در شرایط آزمایشگاهی اثر ضدسرطانی خیلی بیشتری در مقایسه با دوکسوربیوسین که به طور بالینی استفاده می شود، دارد. اعتقاد بر این است که این اتفاق به دلیل جذب سلولی زیاد دارو از طریق اندوسیتوزهای وابسته به کلاترین و آزاد سازی کنترل شده درون سلول است. بررسی های اخیرنشان می دهدکه ممکن است LDH های در ابعاد ۲۰۰–۱۰۰ نانومتر، دارورسانی بهترو سمیت کمتری داشته باشند .

۲-۲ -نانوداربست های سرامیکی برای دارورسانی و احیای بافت ها

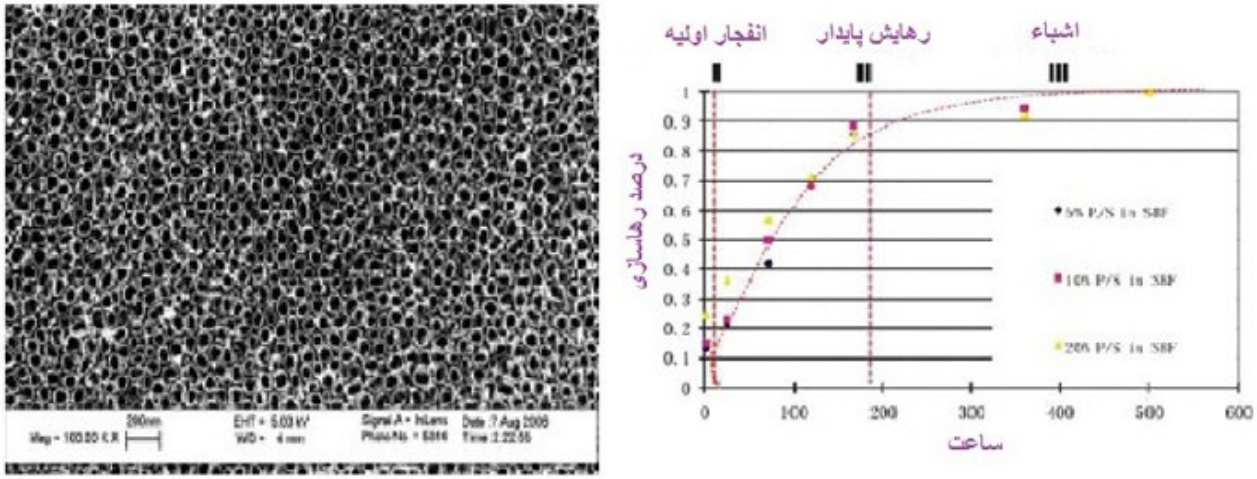
داربست های سرامیکی، مشابه همتاهای نانو ذره خود، پتانسیل زیادی در دارورسانی کنترل شده دارند. در ابتدا این داربست ها به عنوان ساختارهای حفاظتی برای کنترل و هدایت رفتارهای سلولی توسط محیط، تقلید و طراحی شدند. نمونه آن، داربست های فسفات کلسیم هستند که ساختار و ترکیب شیمیایی استخوان طبیعی را تقلید می کند . داربست های فسفات کلسیم نه تنها استحکام ساختاری اولیه را برای سلول های استخوانی فراهم می کنند بلکه باعث تکثیر و تمایز می شوند و می توانند در تجمع نهایی بافت جدید، کمک کنند. این گونه داربست ها محیط درون بدن سلول ها را کامل تر از نانوذرات، شبیه سازی می کنند. بنابراین توسعه نانوداربست های با خصلت زیست تقلیدی، نیازی ضروری به نظر می رسد .استخوان در ابعاد نانو، ترکیبی از فیبرهای کلاژن و کریستال های فسفات کلسیم است که هر دو جزء، نانوهستند .

منافع ساختاری نانوداربست های سرامیکی، شامل منافذ زیاد، نسبت حجم به سطح بالا، مساحت سطح زیاد، پایداری ساختاری بالا و زمان زوال طولانی، می باشد. این ویژگی ها آنها را به سیستمی نیرومند برای ذخیره سازی و رهاسازی دارو در محل برای اهداف ضدعفونی و ضدالتهابی، تبدیل می کند. بنابراین بیشتر نانو داربست های سرامیکی سیستم‌های دارویی چندکاره (تحویل دارو، هدایت رشد سلولی یا تولید بافت و محافظت مکانیکی)محسوب می شوند. از این رو محافظت های مکانیکی ایجاد شده

http://edu.nano.ir

جدول ۲ -نانوداربست های سرامیکی برای تحویل دارو

سرامیک	مواد و ساختار	کاربردها
تیتانیا	سطوح نانولوله ای	بهبود بازده بارگیری دارو و آزادسازی طولانی مدت آنتی بیوتیک ها برای ایمپلنت های ارتوپدی، تحویل فاکتور رشد
فسفات کلسیم (CaP)	سیمان فسفات کلسیم (CPC) نانوداربستهای متخلخل	تحویل کنترل شده فاکتور رشد و تحریک رشد استخوان جدید
سیلیکا	نانوکره های سلیکا ضمیمه شده به داربستهای شیشه ای	بهبود ظرفیت بارگیری و تحویل دارو



شکل ۲– نانولوله های تیتانیم (چپ)، پروفایل رهاسازی پنی سیلین/ استرپتومایسین هم رسوب شده در محلول بافر فسفات(راست.)

http://edu.nano.ir

توسط داربست های سرامیکی، نسبت به داربست های پلیمری فراتر از حد انتظار است. جدول ۲ نانوداربست های سرامیکی برای دارورسانی، را خلاصه می کند .

۲-۲ -۱ -نانولوله تیتانیا

محققان نانولوله های تیتانیا و داربست های پایه فسفات کلسیم را برای تحویل دارو و فاکتور رشد مورد بررسی قرار داده اند. ساختارهای نانولوله تیتانیا با عرض دهها نانومتر و طول لوله ای با چند صد نانومتر، رشد استخوان را بیشتر از انواع تیتانیم های متداول، افزایش می دهند .نوعی از نانو لوله تیتانیومی می‌تواند آنتی بیوتیک ها و فاکتور رشد را بعد از ایمپلنت شدن، آزاد کند.

اخیرا محققان نمونه ای از موارد استفاده نانو لوله تیتانیا را به عنوان سامانه تحویل دارو تشریح کرده اند که طی آن آنتی بیوتیک پنی سیلین روی نانو ساختارها بارگیری می شود (شکل۲)این سیستم های تحویلی، آزادسازی تاخیری آنتی بیوتیک در طی سه هفته را نشان می دهند که این عمل با یک انفجار کوچک اولیه، و بعد از جذب فیزیکی نانو لوله تیتانیا آزاد سازی کامل دارو در ۱۵۰ دقیقه انجام می شود. همچنین این سیستم زیست سازگار، به همراه استئوبلاست یا سلول های تشکیل دهنده استخوان تست شده و نشان می دهدکه این ماده پتانسیل بالایی برای محافظت از رشد استخوان دارد. در بررسی دیگر، نانو لوله تیتانیا با اتصال گروه های آمین یا متیل تغییر می یابد. ایمپلت های اورتوپدی که از این سیستم استفاده می کنند، بازده بارگیری دارو را افزایش داده و رهاسازی طولانی مدت دارو را موجب می شوند. تحقیقی دیگر نشان می دهد که به موازات آنتی بیوتیک ها، فاکتورهای رشد هم به طور موفقیت آمیزی می توانند برای بهبود چسبندگی استئوبلاست، به ساختارهای نانولوله ای تیتانیا ضمیمه شوند.

۳ -بحث و نتیجه گیری

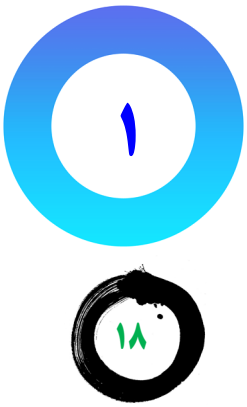
روزانه تحقیقات زیادی بر نانومواد سرامیکی اعم از نانوذرات و نانو داربست ها انجام می شود. هرچند چالش هایی که نانوفازهای سرامیکی با آن مواجه اند جدی است و سمیت نانو مواد یک نگرانی رو به افزایش است، اما خواص برجسته نانوفازهای سرامیکی و پیشرفت های پیوسته در فهم متابولیسم و شیوه های حذف آنها از بدن، راه های امیدوار کننده ای را برای تشخیص، فهم و درمان بسیاری از بیماری ها، پیشنهاد می کند .

فهرست

منابع

1. Yang, L., Sheldon, B. W., Webster, T. J., “Nanophase Ceramics for Improved Drug Delivery: Current Opportunities and Challenges”, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 89, No. 2, pp.24-32.

http://edu.nano.ir



قسمت هجدهم: نانوذرات مزومتخلخل سیلیکا : ابزارهای رهاسازی کنترل شده دارو

در این مقاله به معرفی ساختارهای نرم انتقال دارو و معایب آنها و در مقابل به معرفی سلیکا وکاربردهای آن به عنوان حامل های ویژه انتقال دارو و نانوذرات سیلیکای مزومتخلخل(silica nanoparticle (MSN) mesoporous)، می پردازیم. در ادامه به مواردی همچون منافع استفاده و مقایسه MSN با موارد مشابه، مورفولوژی MSN ، نحوه جذب و روشهای عامل دار کردن آنها اشاره کرده و در نهایت به بیان مفهوم□درپوش□ و دارورسانی هدفمند می پردازیم.

۱ –مقدمه

در دهه های اخیر، پیشرفت های مهم در ساخت دارو برای انوعی از بیماری ها، موجب پیشرفت در فهم خواص فیزیکوشیمیایی مولکول های دارو و پیشرفت درتشخیص مکانیسم های جذب سلولی که به استراتژی های درمانی وسیع و موثری منجر می شود، شده است. اما در بعضی موارد همچون شیمی درمانی برای بیماری سرطان، در ابتدا شیوه های درمانی رایج بر استفاده از داروهای سمی سنتی که اثرات جانبی نامطلوب و اثرات مطلوب محدودی داشتند، متکی بود. بسیاری از این مشکلات ناشی از عدم وجود هدف مشخص در داروهای ضد توموری رایج است به طوری که دارو در سیستم گردش خون وارد شده و همه سلول های سالم و بیمار را درگیر می‌کند .برای غلبه بر این مشکل، سیستم دارورسانی هدفمند طراحی شده است که قابلیت حمل دوزهای موثری از دارو به سلول های بافت هدف رادار است. موفقیت این دستاورد به توانایی در ساخت حامل های زیست سازگار بستگی دارد که اجازه بارگیری زیاد مولکول های دارو بدون رهاسازی زود هنگام محموله بارگیری شده قبل از رسیدن به مقصد، را می دهد. چند ویژگی موادی که می توانند به عنوان سیستم های انتقال دارو به کار روند:

۱ -مواد حامل بایستی زیست سازگار باشند.

۲–توانایی بارگیری زیاد و کپسوله کردن مولکول های دارویی مد نظر راداشته باشند.

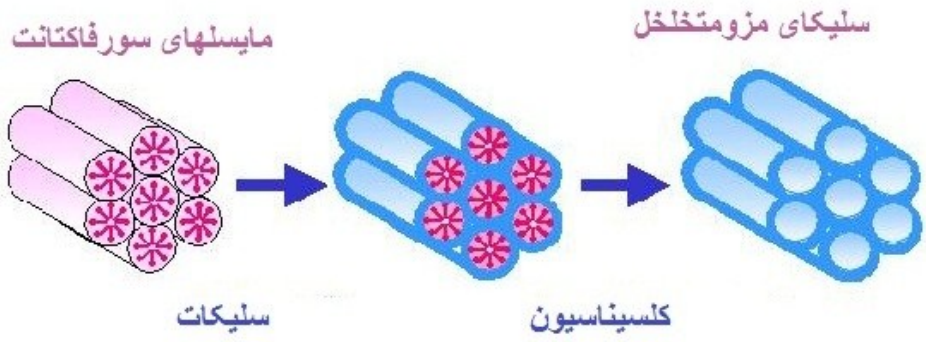
۳ -رها سازی قبل از موقع نداشته باشند و امکان ترشح و نشت مولکول های دارویی از آنها وجود نداشته باشد

٤ -توانایی هدایت به سمت نوع خاصی ازسلول ها، بافت یا ناحیه ای مشخص را داشته باشند.

٥ -مولکولهای دارو را کنترل شده و با سرعتی مناسب آزادکنند تا به غلظت موضعی موثر برسند

در نگاه اول یافتن ماده ای که قابلیت بالایی در جذب دارو داشته و قادر به آزادسازی آن در هنگام رسیدن به ناحیه، بافت یا سلول مورد نظرباشد، غیر ممکن به نظر می رسد. برای بررسی، تعداد ۲۲ موقعیت و تعدادی ماده زیست تخریب پذیر همچون نانوذرات پلیمری، دندریمرها و لیپوزوم ها، به عنوان سیستم های تحویل داروی هوشمند که داروها را در محیط آبی به صورت کنترل شده و بر اثر تخریب ساختار حامل ازطریق عوامل مختلف شیمیایی مثل pHو موقعیت های فیزیولوژی، آزاد می کنند، انتخاب شدند. در حالی که تعدادی از سیستم های انتقال دارو موجود، از این دستاورد تبعیت می کنند، امکان صفر بودن آزادسازی پیش از موعد داروها در اینچنین مواد نرم و ناپایداری سخت است. در بسیاری از حالات ماتریکس

* فاطمه مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه تبریز دانشکده شیمی گروه شیمی معدنی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۱ – مکانسیم سنتز سلیکای مزومتخلخل

دارویی گیر افتاده به محض قرار گرفتن سیستم در آب، از حامل های زیست تخریب پذیر به بیرون نشت می کنند . مسئله رها سازی قبل از موقع نه تنها کاربرد سیستم های انتقال داروی زیست تخریب پذیر را برای درمان موثر سرطان محدود می کند، بلکه چالشی بزرگ برای تحویل پروتئین ها و داروهای پایه نوکلوئیدی از طریق دهان به ناحیه انتخابی، محسوب می شود. در صورتی که حامل ها نتوانند حفاظت موثری داشته باشند محموله های گرانبهای دارویی یا تغذیه ای، آنزیم ها، DNAو RNA ، در محیط به شدت اسیدی معده تخریب خواهند شد. پس عدم ترشح دارو یا تخریب حامل دارو تا زمان رسیدن به مقصد و آزادسازی مطمئن دارو با غلظت موضعی زیاد در بافت هدف، بسیار حیاتی است .

با توجه به اهمیت موضوع، تحقیقات اخیر بر توسعه سیستم های تحویل دارویی پایدار به لحاظ ساختاری متمرکز شد که بدون مشکل آزادسازی زود هنگام قادر به تحویل مقادیر نسبتا زیاد دارو به بافت های هدف یا حتی اندامکهای درون سلولی، هستند. از میان تعداد زیادی از مواد پایدار به لحاظ ساختاری که برای دارورسانی در نظر گرفته شده اند، ماده سیلیکا با ساختار و خصوصیات سطحی مشخص، به عنوان ترکیب زیست سازگار شناخته شده است. سیلیکا نانوذره ای معدنی است که اغلب در موارد بیولوژیکی استفاده می شود. برای کنترل فرایند آزادسازی، سیلیکا قادر به ذخیره و آزادسازی تدریجی داروهایی مثل آنتی بیوتیک ها است .به علاوه سیلیکا برای افزایش زیست سازگاری برخی از سیستم های تحویل دارو مثل نانوذرات مغناطیسی، بیوپلیمرها و مایسل ها مورد استفاده قرار می گیرد

۲ -نانو ذرات مزو متخلخل

مزوپورهای سلیکا به عنوان موادی طبیعی یا ساخته شده واجد بافتی متخلخل یکنواخت در ابعادی در حدود۱۰-۲ نانومتر هستند و آرایشهای آنها هگزاگنال، لایه ای و ساختار داربستی است. شکل ۱ نشاندهنده شماتیک مکانیسم مدل مایع- کریستال، است .آرایش هگزاگنالی مایسلهای استوانه ای، در محلول شکل می گیرد و سیلیکاتها ما بین فضای استوانه ها را اشغال می کنند و به این ترتیب ساختار مزومتخلخل به دست می آید.

۲-۱ -کنترل مورفولوژی

سیلیکاهای مزومتخلخل، موادی جامد شامل ساختارهای متخلخل لانه زنبوری با صدها کانال خالی (مزومتخلخل) هستند که قابلیت جذب و کپسوله کردن مقادیر نسبتا زیاد مولکول های زیست فعال را دارند. خواص برجسته سیلیکا های مزومتخلخل شامل مساحت سطح زیاد (۹۰۰<m^2/g) حجم بالای روزنه(۰.۹<cm/g) ، اندازه تنظیم شده روزنه ها با توزیع محدود (۲ تا ۱۰ نانومتر)و پایداری خوب شیمیایی و گرمایی است که آنها را برای اهداف آزادسازی کنترل شده مناسب کرده است .

از زمان کشف مواد سیلیکای مزومتخلخل در سال ۱۹۹۲، از آنها به عنوان کاتالیست، جداساز و حسگر استفاده شده است. علارغم پیشرفت های موجود در استفاده از این مواد،

http://edu.nano.ir

تا دهه ۲۰۰۰ گزارشی راجع به کاربرد این مواد برای آزادسازی کنترل شده و کاربردهای تحویلی، منتشر نشد. یکی از دلایل احتمالی این موضوع نداشتن کنترل بر مورفولوژی بود. روش های سنتی ساخت سیلیکای مزومتخلخل، ذرات و تکه های نامرتب با اشکال و ابعاد مختلف ایجاد می کرد. کنترل خواص انتقال جرم در سطوح نانو اهمیتی اساسی در تحویل دارو و آزادسازی کنترل شده در سیستم های بیولوژیکی دارد، که طبیعت نامرتب سیلیکای مزومتخلخل، چالشی بزرگ برای آن محسوب می شود

۲-۲ -نانوکره های سیلیکای مزومتخلخل:(MSN)

سیلیکاهای مزومتخلخل از نظر اندازه ذرات می‌توانند میکرو یا نانو باشند. میکروکره های سیلیکای مزو متخلخل برای بسیاری از اهداف غیر بیولوژیکی مناسب اند، اما برای کاربردهای بسیار مهم بیوتکنولوژی و بیوپزشکی مناسب نیستند. برای مثال میکرو کره ها عامل مناسبی برای انتقال ژن یا حاملی مناسب برای تحویل درون سلولی دارو نیستند، چون سلول های پستانداران نمی توانند به طور موثر ذرات بزرگ را از طریق اندوسیتوز احاطه کنند. از سوی دیگر میکرو کره ها دارای ابعاد مناسب جهت بلعیده شدن توسط ماکروفاژها هستند و بنابراین در درون بدن با پاسخ های ایمنی شدیدی مواجه می شوند. برای حل این مشکلات، نانو ذرات سیلیکایی مزو متخلخل MSN طراحی شدند.

در ادامه به خواص برجسته MSN با کاربری تحویل با آزادسازی کنترل شده، اشاره خواهد شد

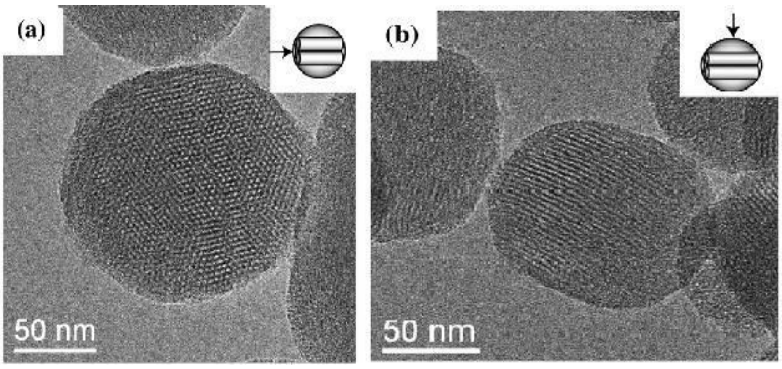
•اندازه مناسب و تنظیم شده ذره: اندازه ذره MSN بین ۳۰۰ –۵۰ نانومتر قابل تنظیم است که بدون هیچ گونه سمیتی موجب اندوسیتوز آسان توسط سلول های زنده گیاهی و جانوری می شود. اسکلت سخت و پایدار: در مقایسه با سایر حامل های پلیمری دارویی، MSNخیلی بیشتر به گرما، pH، استرس های مکانیکی و تخریب های ناشی ازهیدرولیز مقاوم است .

•اندازه تنظیم شده و یک شکل منافذ: توزیع اندازه منافذ MSNبسیار باریک بوده و ابعاد منفذ بین۶-۲ نانومتر قابل تنظیم است. این ویژگی موجب دقت بیشتر در بارگیری مولکول های مختلف دارویی می شود

•مساحت سطح بالا و حجم حفره بزرگ: همانطور که قبلا گفته شد مساحت کل سطح ($>۹۰۰ m^2/g$) و حجم منافذ ($>۰.۹ cm/g$)، بسیار بزرگ بوده و بارگیری گسترده مولکول های دارویی را موجب می شود .

•سطوح دو بعدی MSN :ها واجد سطحی درونی (منافذ استوانه ای) و سطح بیرونی(سطح بیرونی ذرات) هستند. این ویژگی موجب عامل دار شدن انتخابی سطوح درونی و یا سطوح بیرونی MSNمی شود .

•ساختار بی نظیر منافذ: بسیاری از مواد که در دارورسانی استفاده می شوند، مثل دندریمرها با ساختار شاخه ای متخلخل و لیپوزوم ها با حفره ای بزرگ داری ساختارهای متخلخلی هستند که از درون به هم متصل اند. پوششی کامل برای جلوگیری از ترشح دارو به بیرون لازم است



شکل ۲– تصاویر TEM نشاندهنده جهتگیری در :(a) MSNجهت های موازی با محور بلند مزوکانال :(b)جهت های عمود بر محور بلند مزوکانال

http://edu.nano.ir

چون مولکولهای کپسوله شده در منافذ می توانند از طریق مجموعه منافذی که از داخل به هم متصل اند و احتمالا برخی از آنها پوشیده نشده اند، ترشح شوند. در مقابل MSNبا منافذی شش وجهی لانه زنبوری و استوانه ای مانند که از یک سمت کره به سمت دیگر آن امتداد دارند، می باشد (شکل۲). بین کانال های منافذ مجزا، هیچ گونه تماس داخلی وجود ندارد. این ویژگی از انتشار مواد به بیرون حتی در حالاتی که پوشش گذاری به صورت کامل انجام نگرفته، جلوگیری می کند. یعنی اینکه منافذ مجزای استوانه ای شکل هر یک به طور مستقل به عنوان انباری برای کپسوله کردن و آزادسازی دارو محسوب می شوند.

۳ -جذب درون سلولی MSN

۳-۱ -زیست سازگاری MSN

زیست سازگاری MSN با سطح عامل دار شده یا بدون آن با روش های مختلف مورد آزمایش قرار گرفته است. مطالعات بر قابلیت بقا و تکثیر سلول های پستانداران مختلف نشان می دهد که این خواص با درونی شدن MSN در غلظت های زیر ۱۰۰µg/ml در۱۰ ^{5}سلول و حتی بعد از ۷ سیکل سلولی، تحت تاثیر قرار نمی‌گیرند .

استحکام غشاهای سلولی بعد از جذب MSN حفظ می شود. آنالیزهای میکروسکوپی بعد از جذب MSNها، نشان دهنده مورفولوژی نرمال سلولی هستند، فعالیت های میتوکندری در سطح نرمال باقی می ماند و سرعت رشد سلول هایی که در معرض MSNقرارگرفته اند مشابه با سلول هایی است که فاقد MSNهستند .

۳-۲ -مکانیسم جذب سلولی

تکنیکهای متعدد اسپکتروسکوپی مثل فلوسیتومتری، میکروسکوپ الکترونی عبوری ومیکروسکوپ فلوئورسانس کنفوکال، برای مشخص کردن جذب سلولی MSNمورد استفاده قرار گرفته است .

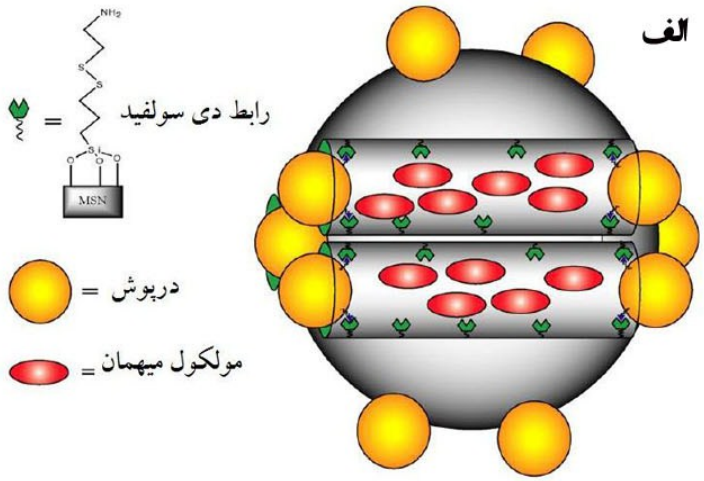
بررسی ها بر روی سیلیکا نشان می دهد که حتی اگر هیچ گیرنده ای بر سطح سلول وجود نداشته باشد هم، جذب MSNاز طریق مسیر اندوسیتوز پوشیده از کلاترین و از طریق پینوسیتوز اتفاق می افتد. همچنین با تزئین سطح خارجی MSNبا عوامل مختلف، می توان جذب و فرار MSNاز محفظه اندوزومی را کنترل کرد .های یونی با بار سطحی زیاد می توانند از تله های اندوزومی فرارکنند که این پدیده به خاطر فشار اسمزی تولید شده توسط یونهای با دانسیته زیادی است که سطح به شدت باردارشده MSNرا احاطه کرده اند .

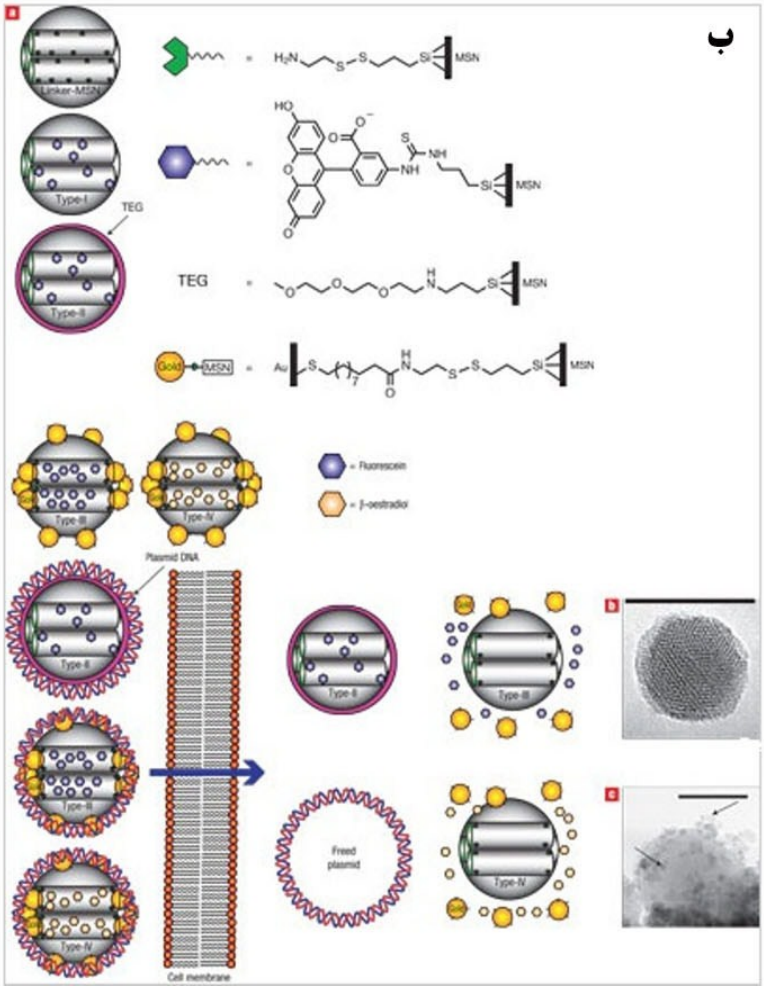
٤ -مفهوم درپوش

هر سیستم دارورسان می بایست شامل مجموعه ای از خواص مطلوب باشد تا موفق به رهاسازی دارو با غلظت مناسب در هدف مورد نظر و در محدوده زمانی مشخص شود .بنابراین MSN های درپوش دار ابداع شدند. این سیستم ها از انواعی از گونه های شیمیایی (مثل نانوذرات، مولکول های آلی یا تجمعات سوپرمولکولی)، به عنوان درپوشی برای تنظیم کپسوله کردن و رهاسازی دارو، بهره می برند (شکل۳ .(این نوع سیستم انتقال دارو با قابلیت رهاسازی بدون ترشح دارو، برای مواردی که مواد بارگیری شده سمی هستند، مثل داروهای ضد سرطان، حائز اهمیت است.

نمونه ای از کاربرد نانوذرات به عنوان درپوش: اخیرا سیستم دارورسان که با احیا کنترل می شود توسعه یافته و اساس آن MSNبا درپوشهایی از cadmium sulfide nanoparticles (CdS)است. در این سیستم، CdSبه طریق شیمیایی وبا رابط های دی سولفیدی به MSN متصل شده است. به طور آزمایشی، وانکومایسین و ATP به عنوان میهمان انتخاب شدند. قدرت پوششیCdS با معلق کردن MSN پوشانده شده با CdSدر بافرسالین فسفات تست شد .بعد از گذشت ۱۲ساعت از تعلیق در محلول آبی، هیچ گونه نشتی از مولکولهای میهمان از این سیستم مشاهده نشد. در مطالعه آزمایشگاهی دیگر قدرت رهاسازی سیستم CdS–MSN با استفاده از غلظت های مختلف از مواد کاهنده ارزیابی شد. بعد از افزودن عامل کاهنده دی سولفید، سیستم MSN،

http://edu.nano.ir





شکل ۳ MSN -حامل مولکولهای میهمان و درپوش(کنترل کننده های ورود و خروج)(الف) و شمای تعدادی MSNs با عاملهای سطحی (درپوش)، برای رهایش کنترل شده درون سلولی مولکولهای حمل شده و تحویل درون سلولی آنها(ب)

http://edu.nano.ir

۵۴٪ ازمحموله وانکومایسن و تنها ۲۸٪ از ATP را آزادکرد. این اختلاف در میزان رهاسازی به برهمکنش های مختلف الکتروستاتیک بین MSN عاملدار شده با رابط (که در محیط خنثی دارای بار مثبت است) و مولکولهای وانکومایسین (که در محیط خنثی کاتیونی است) و ATP (که در محیط خنثی آنیونی است) مربوط می‌شود .

۵ -رهاسازی کنترل شده دارو

برای به کاربردن سیستم CdS–MSNبرای رهاسازی مولکولهای فعال بیولوژیکی به سلول های زنده، رهاسازی کنترل شده داروها مثل وانکومایسین و ناقل های عصب (ATP)به سلولهای زنده مورد بررسی قرارگرفت. از رهاسازی کنترل شده ATP از CdS–MSN استفاده شد تا به طور مصنوعی یک فرایند بیولوژیکی مورد بررسی قرارگیرد. نمونه آن بهبود در افزایش کلسیم درون سلولی در آستروسیت ها است که درآن ATP نشان دهنده گیرنده ای واسطه ای در این افزایش است. لذا ATP بارگیری شده در سیستم CdS–MSNبه همراه ماده ای فلئورسنت به محیط کشت آستروسیت اضافه و سپس ماده ای درپوش زدا به نام مرکاپتواتانول افزوده شد. بعد از اضافه کردن درپوش زدا افزایش قابل توجهی در میزان یون کلسیم در آستروسیت مشاهده شد .

والت–رگی و همکارانش با استفاده از استراتژی های مختلف در رهاسازی کنترل شده دارو، موفق به رهاسازی داروهای ایبوپروفن، اریترومایسین و آلندرونات شدند. اخیرا تامانوئی و همکارانش موفق به رهاسازی camptothecin (CPT),از MSN شدند وبا استفاده از میکروسکوپ فلئورسانس کونفکال رها سازی CPT درون رده های مختلف سلول های سرطانی را تاییدکردند. علاوه بر این آنها توانستند ممانعت از رشد و مرگ سلولها را پس از تحویل CPT به سلولهای سرطانی مشاهده کنند. تحویل درون سلولی پپتیدها و پروتئین ها نیز برای اهداف درمانی استفاده می‌شود. از MSNبا منفذهای گسترش یافته برای تحویل پروتئین غشائی غیرقابل نفوذ (سیتوکوروم C) به سلولهای سرطانی هلا استفاده شد و دیده شد که نه تنها داروهای کوچک بلکه ماکرومولکولها نیز می‌توانند با سیستم های پایه MSN تحویل داده شوند. از طرف دیگر، ژن درمانی هم در پزشکی به دلیل فراهم کردن فرصت های بزرگ برای درمان بیماریها، التهاب ها و سرطان مورد توجه بسیار قرار گرفته است. یکی از نقطه ضعف های این تکنیک عدم وجود سیستم سالم و موثر برای تحویل ژنهای درمانی به بافت یا اندامی خاص است. استفاده از سیستم G2-PAMAM –MSNمی تواند ناقل DNAپلاسمید را در مقابل آسیب های آنزیمی حفظ کند .

۶ -بحث و نتیجه گیری

در این مقاله برخی از یافته ها در رابطه با استفاده از نانوذرات سلیکای مزومتخلخل به عنوان عاملی برای تحویل دارو با رهاسازی کنترل شده درون سلولی مطرح شد. مکانیسم انتقال داروتوسط MSN های ساده و عامل دار شده و همچنین پیشرفت های بعدی در این زمینه مثل به کارگیری درپوش مطرح شد. ساختارهای مزومتخلخل به دلیل افزایش ظرفیت بارگیری، کپسوله کردن مناسب و عدم ترشح دارو به بیرون تا رسیدن به هدف، داشتن ظرفیت بالا برای ایجاد تغییرات بر سطح آنها مثل عامل دار کردن و یا به کار بردن تکنولوژی جدید استفاده از درپوش بر سطح آن، امیدواری هایی را در زمینه های تحویل داروی موثر و هدفمند ایجاد می‌کند .

فهرست

منابع

Loeing, I. L., Vivero-Escoto. J. I., Wu, C. W, Lin, V. S. –Y.,” Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers”, Advanced Drug Delivery Reviews, Vol, 60,pp. 1278–1288, (2008).

http://edu.nano.ir

۱۹

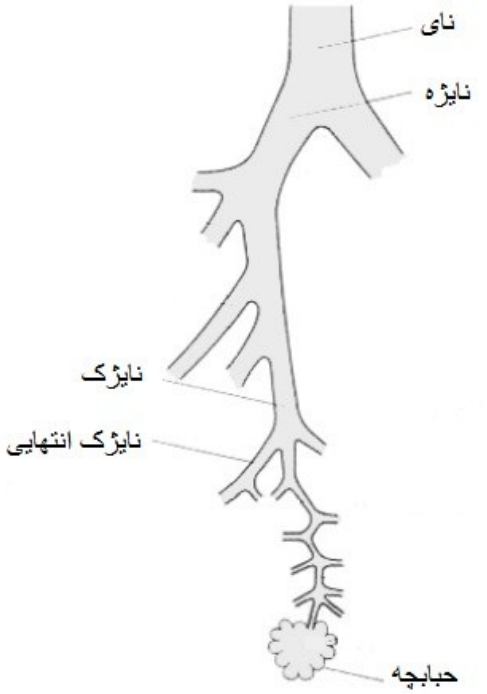
قسمت نوزدهم: نانوذرات و دارورسانی به ریه

بیماری‌های ریه در بین شایعترین و کشنده‌ترین بیماری‌هایی هستند که با آنها روبرو می‌شویم. سیستم تنفسی به محیط خارج راه دارد در نتیجه باید علیه عوامل عفونی خارجی محافظت شود. ذرات با عبور از راه‌های هوایی به سمت پایین بامخاط تنفسی، مژک ها و شاخه های ریه روبرو می‌شوند که ذرات بزرگتر از ۵ میکرومتر را در خود نگه می‌دارند و اجازه ی عبور به سمت پایین تر و حبابچه ها را، که محل اصلی تبادل مواد با خون است، به آنها نمی دهند. به علاوه ریه سرشار از ماکروفاژ است که هر جسم خارجی وارد شده به ریه را خنثی می‌کند.

به همین دلیل استفاده از نانوذرات می تواند یک مزیت محسوب شود چون با کاهش اندازه ذرات میزان دسترسی ماکروفاژها به آنها کمتر می شود. ضمناً مدت زمان اقامت ذرات در بدن نیز افزایش می یابد. از این رو حرکت به سوی استفاده از فناوری نانو برای دارورسانی به ریه در حال پیشرفت است.

۱- مقدمه

ابتدایی ترین عملکرد ریه تبادل گاز بین خون و محیط خارجی و نگهداری pH هموستاتیک است. در فرآیند تنفس، ریه ها در تماس با مواد مختلفی با اندازه های گوناگون از باکتری‌ها گرفته تا دود و آلاینده های موجود در هوا قرار می‌گیرند این ذرات درقسمت‌های مختلف هوایی مانند حلق، نای، نایژه و نایژک‌ها و حبابچه های تنفسی به دام می‌افتند (شکل ۱).تقریبا ۳۰۰ میلیون حبابچه در ریه ها وجود دارد که سطحی حدود ۱۰۰ مترمربع ایجاد می‌کنند. ضخامت دیواره ی این حبابچه ها حدود ۰.۱ میکرومتر است. در نتیجه ریه محلی مناسب برای تبادل ترکیبات می‌باشد ذرات بزرگ‌تر از ۵ میکرومتر در دهان و راه‌های بالاتر تنفسی به دام می افتند. اگر اندازه ی ذرات بین ۱ تا ۵ میکرومتر باشد،آنها می‌توانند به راه‌های انتهایی تنفسی و حبابچه ها برسند. اما ذرات کوچکتر از ۱ میکرومتر اغلب معلق مانده و با بازدم از بدن خارج می‌شوند.



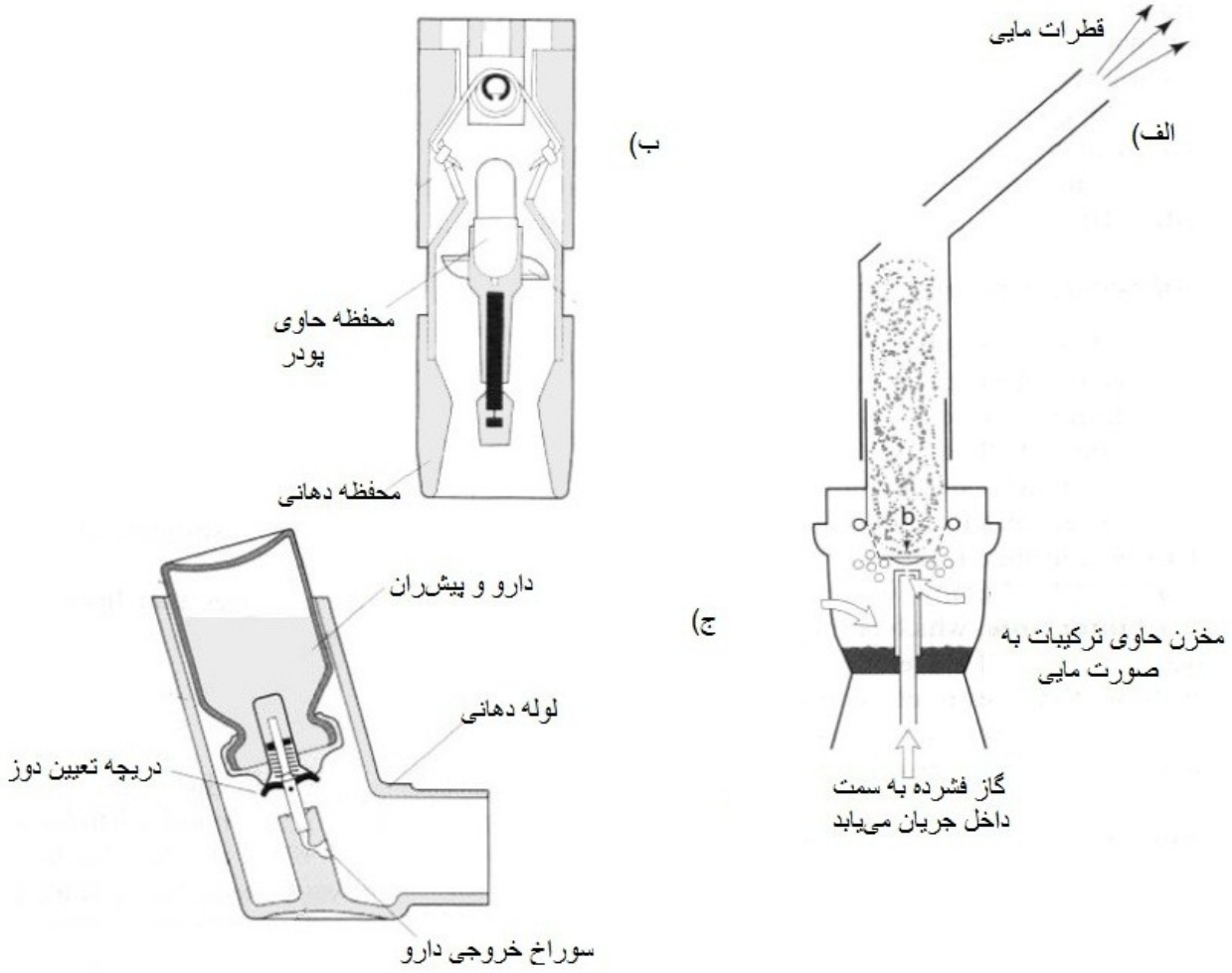
شکل ۱– راه های هوایی در انسان

ریه هدفی جالب برای دارورسانی است زیرا برای دارورسانی به آن روش های غیرتهاجمی وجود دارد. به علاوه ریه فراهمی زیستی بالا و سطح تماس زیادی برای جذب ترکیبات ایجاد می کند سیستم‌های نانو برای دارورسانی به ریه مزایای زیر را دارند:

*با کاهش اندازه نسبت سطح به حجم ذرات افزایش می‌یابد

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

http://edu.nano.ir



شکل ۲- الف) نبولایزر، ب DPI (و ج MDIو)

در نتیجه سطح تبادل مواد با ریه بیشتر می‌شود.

* با کاهش اندازه ی ذرات سرعت انحلال آنها بیشتر می‌شودکه خود باعث افزایش سرعت انتقال آنها در محیط اطراف می گردد.

* امکان توزیع دوز نسبتا یکسان به تمام حبابچه های ریه فراهم می شود.

*نانوذرات آزادسازی کنترل شده از دارو دارند

* برای انتقال مولکول‌های بزرگ (مثل پروتئین‌ها) مناسب هستند.

*احتمال ورود دارو به سلول‌ها با توجه به اندازه ی ذرات افزایش می‌یابد.

۲- انواع تجهیزات استنشاقی

ابزارهای نوین استنشاقی به سه گروه نبولایزرnebulizer، افشانه‌های تنفسی با دوز معین Metered dose inhalers=MDIs و افشانه های تنفسی با پودر جامد Dry powder inhalers (DPIs) تقسیم می‌شوند (شکل۲).

حامل های نانو به شکل پراکندگی کلوییدی در نبولایزر یا به شکل جامد در MDI و DPI وجود دارند. در نبولایزر هوا با سرعت بالا و فشار به محلول یا سوسپانسیون ذخیره شده در محفظه برخورد کرده و آنرا به ذرات ریز تبدیل می کند.

درMDI ، پودر در تماس با یک پیش برنده یا همان پروپلانت(propellant) قرار می گیرد. با کمک فشار ایجاد شده بر دستگاه، پیشران دارو را با فشار و به صورت پودر ریز از دستگاه خارج می کند. در این نوع دستگاه‌ها در هربار مصرف مقدار معینی از دارو خارج می شود و باید بین زمان خروج دارو از دستگاه و زمان تنفس فرد هماهنگی وجود داشته باشد تا دارو مستقیم وارد ریه شود.

در DPI بسته به قدرت تنفس فرد پودر از دستگاه خارج می

http://edu.nano.ir

شود و هرچه قدرت تنفس بیشتر باشد پودر داخل دستگاه نیز راحت تر و بیشتر خارج می گردد. مزیتی که این دستگاه نسبت به MDI دارد عدم حضور پیشران وعدم نیاز به هماهنگی بین زمان تنفس و استفاده از دستگاه است.

به دلیل تداخلات بین ذرات در پراکندگی‌های مایی کلوییدی در نبولایزرها، احتمال کلوخه شدن وجود دارد. به علاوه در این نوع از فرمولاسیون ها احتمال تخریب شیمیایی مانند هیدرولیز نیز بیشتر است. به همین دلیل استفاده از پودر خشک رایج تر می‌باشد.

همانگونه که قبلا ذکر شد، احتمال خروج ذرات با ابعاد نانو از طریق بازدم زیاد است در نتیجه بهتر است که برای تهیه فرمولاسیون های نهایی استنشاقی، پودرهایی در مقیاس میکرومترکه در داخل آنها داروهای دارای ابعاد نانو محصور شده اند، تولید شوند

۳- داروهای قابل استفاده برای استنشاق

داروهای متعددی برای دارورسانی موضعی یا سیستمی از راه ریه وجود دارند که شامل مولکول‌های کوچک و بزرگ هستند. مولکول‌های کوچک بیشتر برای دارورسانی موضعی و برای درمان بیماری های مزمن مانند آسم یا chronic obstructive) pulmonary disease =COPD)استفاده می شوند اما مولکول های بزرگ مثل پروتئین ها و پپتیدها هم برای دارورسانی موضعی به ریه و هم برای هدف درمانی بیماری هایی نظیر دیابت و ترومبوز مورد استفاده قرار می گیرند

٤- حامل‌های نانو برای دارورسانی به ریه

٤-١- نانوذرات پلیمری

هدف از استفاده از پلیمرها در دارورسانی، حمل مولکول دارویی، محافظت آن از تخریب و کنترل رهاسازی دارو است. چنین پلیمرهایی ترکیباتی زیست سازگار و زیست تخریب پذیر هستند که در جدول زیر به برخی از آنها اشاره شده است .زیست سازگاری و سمیت پلیمرها در طول زمان باید به دقت مورد آزمایش‌های دورن‌تن (in vivo)و برون‌تن (in vitro)قرار گیرد تا در هنگام استنشاق مشکلی برای بیمار ایجاد نشود

٤-٢- لیپوزوم ها

این ساختارها برای دارورسانی به ریه بسیار مورد توجه هستند زیرا می توان آنها را از ترکیبات طبیعی خود ریه مثل سورفاکتانت ریه تهیه نمود. اولین داروی لیپوزومی وارد

جدول ۱- پلیمرهای بکار رفته در ساخت نانوذرات و نوع داروی بارگیری شده برای دارورسانی به ریه

پلیمر	دارو	پاسخ
PLGA	انسولین	باقی ماندن اثر کاهش قند خون تا ۴۸ ساعت
PBCA	انسولین	باقی ماندن اثر کاهش قند خون تا ۲۰ ساعت
PLGA	ایزونیازید/ ریفامپیسین	آزادسازی دارو تا ۱۱ روز در ریه
Alginate	ایزونیازید/ ریفامپیسین	افزایش مدت آزادسازی دارو تا ۱۵ روز
Polysorbate	ایتراکونازول	افزایش نیمه عمر دارو

PBCA:Poly(butylcyanoacrylate)
PLGA:Poly(lactic-co-glycolic acid)

http://edu.nano.ir

بازار شده که از سورفاکتانت های ریوی تهیه شده است، Alveofactنام دارد. اغلب فرمولاسیون های لیپوزومی در حالت مایی و با کمک نبولایزرها استفاده می شوند. هرچند همان طور که قبلا نیز ذکر شد، در مورد پایداری این فرمولاسیون ها مشکلاتی وجود دارد. به همین دلیل استفاده از فرم خشک شده ی لیپوزوم ها رو به افزایش است

٤-٣- نانوذرات لیپیدی جامد

مزیت این ساختارها که از لیپید، سورفاکتانت و آب تشکیل می‌شوند، کنترل آزادسازی دارو، آزادسازی طولانی مدت و تخریب سریعتر در فاز درون تن نسبت به نانوذرات پلیمری است. به علاوه این ساختارها سازگاری بیشتری را نسبت به برخی پلیمرها در داخل ریه نشان می دهند. در تحقیقی از این ساختارها برای انتقال انسولین استفاده شده که نتیجه ی آن انتقال موفق انسولین به داخل بدن از راه ریه بوده است

٤-٤- درختسان‌ها

درختسان ها، پلیمرهایی هستند که ساختار شاخه دار دارند. این ساختارها بیشتر برای انتقال ژن به داخل سلول استفاده می شوند که برای این کار نیاز به قرارگیری لیگاندهای خاص بر سطح درختسان برای اتصال به گیرنده های سلولی است.

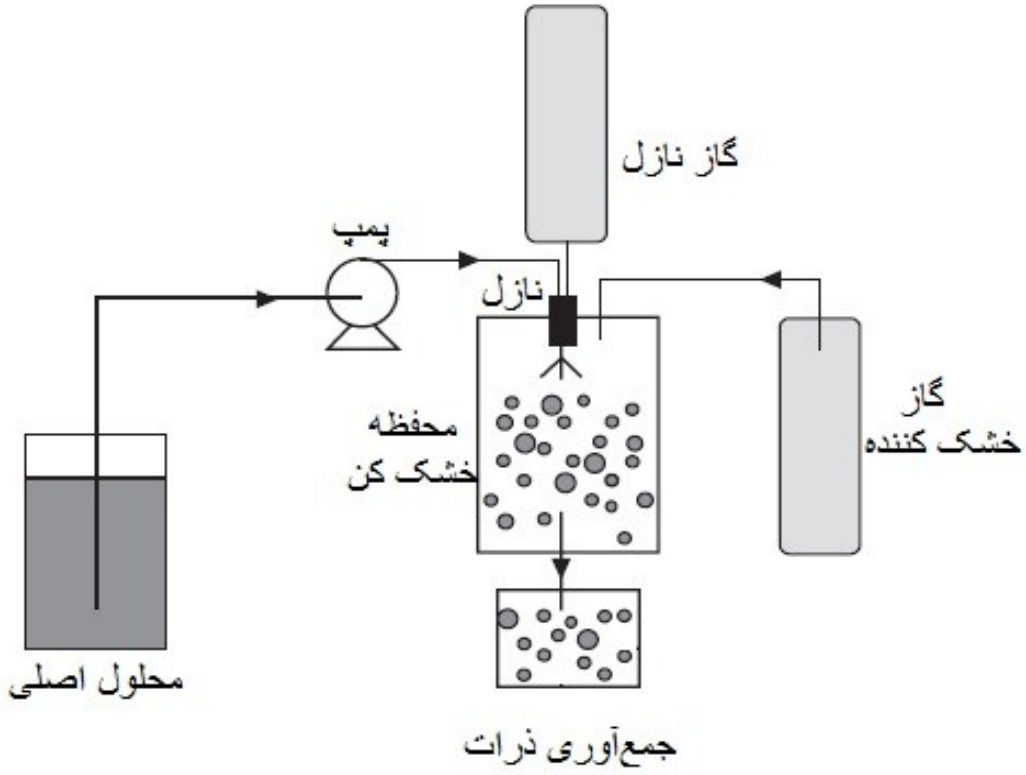
در یک مطالعه، از مولکول هپارین به عنوان یک درشت مولکول برای درمان بیماری های آمبولی ریوی با کمک درختسان ها استفاده شده است. نتایج این کار به صورت افزایش نیمه عمر و جذب دارو در مقایسه با حالتی که از درختسان استفاده نشود، گزارش شده است

در جدول زیر انواع داروهای مورد استفاده در درمان بیماری‌ها و نوع سیستم نانوذره ‌هایی که برای بارگیری دارو مورد استفاده قرار گرفته، نشان داده شده است:

جدول ۲– نمونه هایی از داروهای بکار رفته در انواع ساختارهای نانو برای دارورسانی ریوی

دارو و نوع بیماری		نوع دارو	ساختار نانوذره
آسم	فلوتیکازون	مولکول کوچک	لیپوزوم
	دگزامتازون	مولکول کوچک	درختسان
	کتوتیفن	مولکول کوچک	لیپوزوم
عفونت	توبرامایسین	مولکول کوچک	لیپوزوم
	ایزونیازید	مولکول کوچک	درختسان
	سیپروفلوکساسین	مولکول کوچک	لیپوزوم
	ایتراکونازول	مولکول کوچک	نانوذرات لیپیدی جامد/ لیپوزوم
سرطان	کمپتوتسین	مولکول کوچک	نانوذرات پلیمری
	دوکسوروبیسین	مولکول کوچک	لیپوزوم
دیابت	انسولین	پروتئین / پپتید	نانوذرات لیپیدی جامد/ لیپوزوم
ترومبوز	یوروکیناز	پروتئین / پپتید	درختسان
	هپارین	پروتئین / پپتید	نانوذرات دارو

http://edu.nano.ir



شکل۳- خشک کردن افشانه ای

۵- تولید نانوذرات استنشاقی

فناوری‌های ساخت نانوذرات برای استنشاق مختلف هستند اما در کل در تمام آنها نانوذرات در داخل میکروذرات محصور می شوند تا به اندازه ی مناسب برای استنشاق برسند .این پوشش های افزایش دهنده ی اندازه اغلب از جنس مانیتول یا لاکتوز هستند که با کمک تکنیک اسپری شدن اطراف نانوذرات قرار می گیرند.

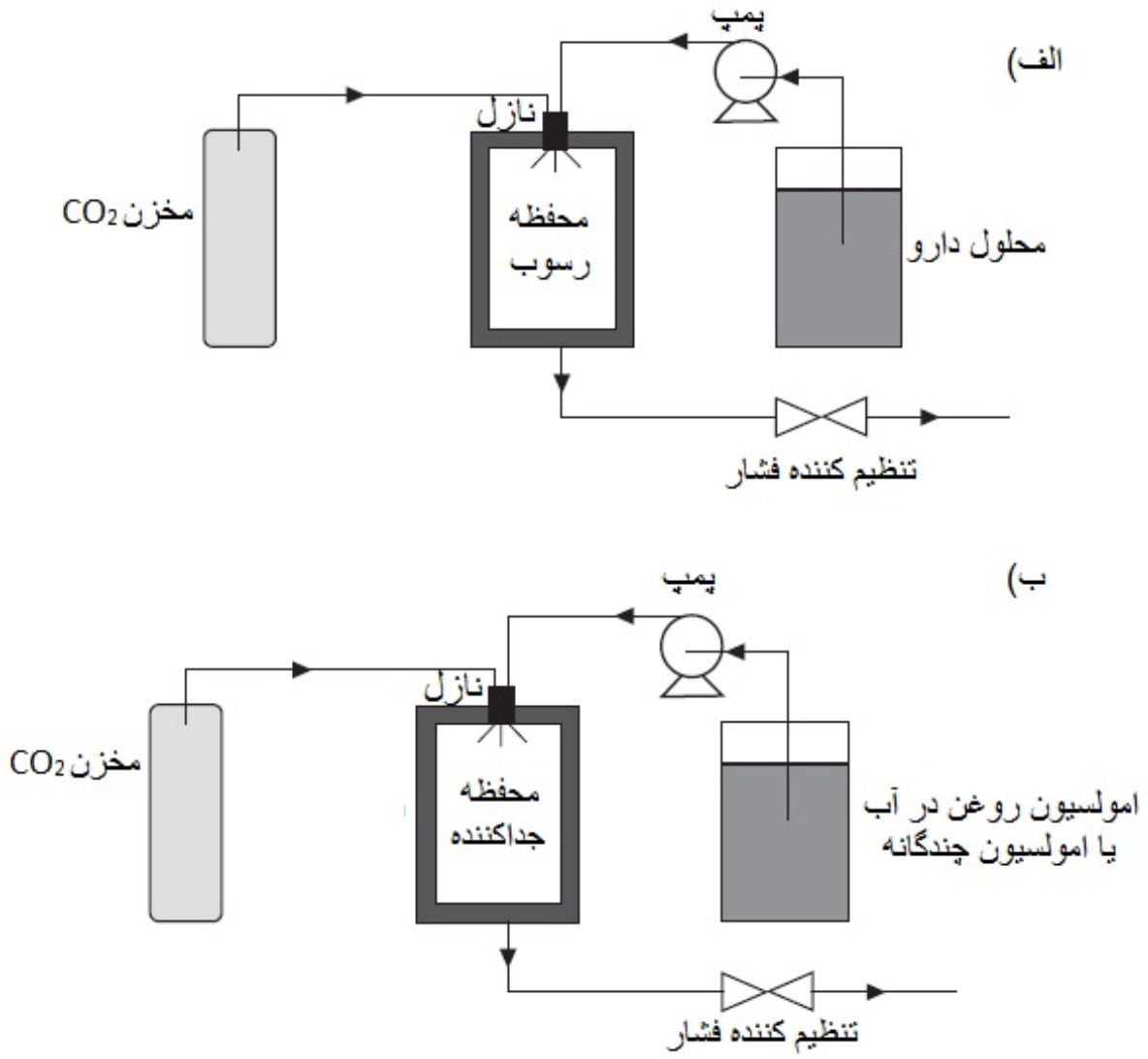
۵-۱- خشک کردن افشانه ای (Spray-drying)

خشک کردن افشانه ای فرآیندی است که در آن ذرات قابل استنشاق به صورت جامد ایجاد می شوند. در این فرآیند، محلول در دمای اتاق توسط نازل و با کمک گاز نازل به ذرات ریز تبدیل می شود. سپس این ذرات ریز شده توسط گاز گرم خشک می گردند و ذرات جامد را باقی می گذارند. مراحل انجام کار به صورت شماتیک در شکل۳ نشان داده شده است. این روش برای ترکیبات حساس به حرارت مثل پروتئین‌ها و پپتیدها مناسب است چرا که در آن انرژی زیادی که باعث تخریب ساختار گردد، مورد نیاز نیست در ادامه برای ایجاد اندازه مناسب میکرو برای ورود به ریه، نانوذرات را توسط مانیتول یا لاکتوز و مجددا با روش خشک کردن افشانه ای به اندازه مناسب می‌رسانند به این صورت که نانوذرات ایجاد شده را همراه با محلول مانیتول یا لاکتوز وارد دستگاه نموده و در نهایت نانوذراتی که توسط یک پوشش به اندازه میکرو رسیده‌اند بصورت جامد استخراج می شوند. اندازه این ذرات به حدود۲ میکرومتر می‌رسد که برای رسیدن به حبابچه ها مناسب می‌باشد.

۵-۲- خشک کردن افشانه ای-انجمادی (Spray-freeze-drying =SFD)

در این فرآیند خشک کردن افشانه ای و خشک کردن از طریق یخ زدن باهم انجام می شود. محلول مورد نظر وارد محیطی که از نیتروژن مایع پر شده است می گردد و همزمان که حلال خود را بر اثر تصعید از دست می دهد، به پودر جامد تبدیل می شود. با این تکنیک پودر جامد ریز و نرم(fine powder) بدست می آید

http://edu.nano.ir



شکل ٤-تکنیک های سیال فوق بحرانی الفSAS(، ب SFEE

۵-۳- فناوری مایع فوق بحرانی (Supercritical fluid technology, SCF)

قاعده ی اصلی این فرآیند کریستالی شدن کنترل شده ی دارو در مایع فوق بحرانی (مانند دی اکسید کربن)می باشد .

این فرآیند بر دو نوع است :

supercritical antisolvent precipitation=SAS و supercritical fluid extraction) of emulsions=SFEE (شکل٤). در SAS مکانیسم اصلی، رسوب سریع در هنگام تماس مایع با دی اکسید کربن است اما در SFEE ابتدا حلال آلی از امولسیون روغن در آب یا امولسیون چندگانه توسط دی اکسید کربن جدا می شود و سپس ذرات به صورت جامد درمی آیند. از آنجا که اغلب داروها در CO_2 نامحلولند، در نتیجه فرآیندSAS روش بهتری برای ایجاد پودر دارویی قابل استنشاق است

۵-٤- تکنیک امولسیون دوگانه/ تبخیر حلال (Double emulsion/solvent evaporation technique)

در این فرآیند امولسیون روغن در آب تهیه و در ادامه فاز آلی آن با تبخیر خارج می گردد این فرآیند بیشتر برای تهیه‌ی نانوذرات از پلیمرها استفاده می‌شود فاز آلی که حاوی دارو، پلیمر و حلال آلی است به فاز مایی افزوده شده و در فاز مایی پراکنده می شود. سپس با تبخیر آن نانوذرات حاوی پلیمر ایجاد می گردند. در نهایت با قرارگیری نانوذرات در محلولی از مانیتول و لاکتوز و خشک کردن افشانه ای آنها می توان میکروذراتی با

http://edu.nano.ir

مرکزیت نانوذرات پلیمری برای دارورسانی به ریه ایجاد نمود

۵-۵- رسوب با کمک ضدحلال (Antisolvent precipitation)

ذرات جامد دارو با توزیع اندازه ی کوچک می توانند توسط این روش ایجاد شوند .دارو که در یک حلال آلی قابل امتزاج با آب حل شده است با استفاده از حلالی که غیرقابل امتزاج با آب است، رسوب می کند. ذرات نهایی ایجاد شده نرم و یک دست خواهند بود

٦- سمیت نانوذرات استنشاقی

نانوذرات می توانند از محل استنشاق به سمت سایر بافت ها و اعضا حرکت کنند و باعث پاسخ ناخواسته در آنها شوند. این پاسخ ها می تواند از یک التهاب ساده تا ترومبوز عروق باشد. به طور مثال در یک تحقیق از یک سورفاکتانت غیرزیستی در ساخت نانوذرات استفاده شد. بعد از عکسبرداری از سلول های ریه مشخص گردید که این سورفاکتانت در حبابچه های ریه به صورت یک لایه فیلم باقی مانده است که این امر مانع عملکرد طبیعی حبابچه در انتقال اکسیژن می شود.

در تحقیقی دیگر نشان داده شد که حدود ۱٪ از نانوذرات کوچکتر از ۳۵ نانومتر توانسته اند خود را به عروق کرونر قلب برسانند. گاه اندازه ی کوچک نانوذرات خود می تواند به عنوان یک عیب محسوب شود .ماندگاری برخی نانوذرات در ریه حتی تا ۷۰۰ روز نیز گزارش شده است.

این ذرات توانسته اند از سیستم های پاک کننده مانند ماکروفاژها فرار کرده و در بدن باقی بمانند با این وجود، نتایج کلی بدست آمده از تحقیقات نشان می دهد که اگر در فرمولاسیون نانوذرات به زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری توجه شود، خطری جدی برای فرد ایجاد نمی گردد و در حقیقت فناوری نانو می تواند به عنوان یک راه درمانی مناسب برای بهبود دارورسانی به ریه بدون ایجاد آسیبی جدی استفاده شود

بحث و نتیجه گیری

انتقال ریوی نانوذرات روشی غیرتهاجمی است که می تواند برای هدف درمانی به سلول های ریوی استفاده شود. با فرموله کردن دارو به صورت نانوذرات علاوه بر پایداری، امکان استفاده ی آسان تر از دارو نیز برای بیمار فراهم می شود. با استنشاق مستقیم دارو به داخل دستگاه تنفس از مصرف بیشتر دارو و عوارض جانبی ناشی از انتقال دارو به سایر بافت ها جلوگیری بعمل می آید .ویژگی مهم استفاده از این تکنیک انتقال داروهایی نظیر انسولین و پروتئین ها به داخل بدن از راه استنشاق است که خود می تواند نویدبخش حرکت به سوی درمان بیماری هایی مانند دیابت با کمک روش های جایگزین تزریق انسولین به بیمار باشد. تنها مشکل دارورسانی با فناوری نانو به ریه سرنوشت این ذرات و پاک شدن سریع آنها از دستگاه تنفس است که می توان این مشکل را از راه محصور کردن نانوذرات در پوشش های قابل تخریب و بزرگتر شدن سطح ذرات تا حد مطلوب برای باقی ماندن در ریه برطرف نمود. سرطان های ریه و سل هنوز هم از معضلات پزشکی در جهان محسوب می شوند. با استفاده از فناوری نانو امید است که راه های دارورسانی به این بافت بهبود یافته و گامی بزرگ در جهت درمان بیماری های مرتبط برداشته شود.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Bailey, M. M., Berkland, C. J."Nanoparticle Formulations inPulmonary Drug Delivery", Medicinal Research Reviews, Vol. 29, pp. 196-212, (2009).

2. Aulton, M. E."PharmaceuticsThe Science of Dosage Form Design", UK: Elsevier Science Health Science Division, (2002).

3. Sung, J. C., Pulliam, B. L., Edwards, D. A."Nanoparticles for Drug Delivery to the Lungs", TRENDS in Biotechnology, Vol. 25, pp. 563-570, (2007).

4. Mansour, H. M., Rhee, Y., Wu, X."Nanomedicine in Pulmonary Delivery",International Journal of Nanomedicine, Vol. 4, pp. 299-319, (2009).

قسمت بیستم: دارورسانی به سرطان بر مبنای علم نانو (۱)
ویژگی های بافت تومور و هدف گیری آن

سرطان در نتیجه جهش در سلول های بدن ایجاد می شود. سلول های جهش یافته با سرعت بالاتری نسبت به سلول های سالم تکثیر شده و مواد مغذی و اکسیژن را از دسترس این سلول های خارج می‌کنند.انواعی از روشها مثل جراحی، شیمی درمانی و پرتودرمانی و یا ترکیبی از آنها، برای مهار این بیماری استفاده میشود.دوره های درمانی سخت وطاقت فرسا از یکسو و ازبین رفتن سلولهای سالم و بیماراز سوی دیگر، شیوه های رایج درمانی را پر هزینه و با مضراتی هنگفت کرده است .در این مقاله به مبحث دارورسانی به بافت تومور پرداخته می شود، شیوه ای که موثرتر از روش های سنتی دارورسانی می نمایند.

۱- مقدمه

۱-۱-سیستم های نوین دارو رسانی برای درمان سرطان

در حال حاضر، درمان سرطان شامل روش های تهاجمی از قبیل استفاده از کاتر برای انجام شیمی درمانی، شیمی درمانی اولیه برای کوچک کردن توده های سرطانی موجود، جراحی برای خارج کردن تومور در صورت امکان و پرتودرمانی است .هدف از شیمی درمانی و پرتودرمانی از بین بردن سلول های سرطانی است که به دلیل رشد و تقسیم بسیار سریعتری که نسبت به سلول های سالم بدن دارند، حساسیت بیشتری به داروهای شیمی درمانی و پرتوها نشان میدهند. تحقیقات موجود در زمینه شیمی درمانی به دنبال تهیه حامل های دارویی با مسیرهای ورود دارویی متفاوت، یافتن هدف های درمانی جدید از قبیل رگهای خونی تغذیه کننده بافت توموری و توسعه اشکال دارویی هدفمند و اختصاصی هستند. کارایی یک روش درمانی به طور مستقیم به توانایی آن در کشتن سلول های سرطانی بستگی دارد به گونه ای که سلول های سالم بدن تحت تاثیر قرار نگیرند

۲- دارو رسانی هدفمند

دارو رسانی هدفمند شامل نمونه سازی فعال و غیر فعال می باشد. در هدفمند سازی فعال عامل درمانی یا حامل به بافت یا سلول مشخصی متصل میشودولی در هدفمند سازی غیر فعال عامل دارویی به همراه حامل به صورت غیر فعال به سلول وبافت هدف میرسد.می توان نانوذرات را طوری طراحی کرد که از سد های بیولوژیکی که داروهای سنتی توانایی عبور ندارند، به راحتی عبور کنند.مطالعات نشان داده است که نانوذرات پس از اینکه اتصالهای محکم توسط اثر هایپراسموتیک مانیتول باز شدند، از سد خونی مغزی عبور می کنند. بنابراین می توان با این روش داروهای آهسته رهش را برای درمان بیماریهای سختی مانند تومور مغزی دارورسانی کرد

۲-۱ هدف گیری غیر فعال

نانوسیستم ها قادربه استفادهاز ویژگی های ساختاری بافت تومور، برای هدفگیری غیرفعال هستند. هنگامیکه حجم تومور به $۲mm^3$ یا بیشتر می رسد، دچار محدودیت نفوذپذیری می گردد. این محدودیت، بر روی قابلیت جذب غذا، مواد زائد و اکسیژن رسانی به سلول ها، اثر می گذارد. بافت توموری به منظور غلبه بر این مشکل، فرایند رگ زایی را شروع می کند. از ویژگی های این پدیده، می توان به ناهنجاری در غشای پایه، فقدان پریست های پوشش دهنده اندوتلیال و در نتیجه شکل گیری رگ های نشت کننده

* سید حسین مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

حاوی منافذ و پنجره های به اندازه بین ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ نانومتر اشاره کرد. اندازه منافذ با توجه به نوع تومور متفاوت است. به علاوه به دلیل فقدان سیستم لنفاتیک کارامد در بافت توموری، فشار میان بافتی در مرکز تومورها بیشتر از محیط اطراف است. این افزایش فشار داخلی، موجب ایجاد جریان رو به بیرون سیال میان بافتی می گردد و در نتیجه انتشار دارو به مرکز تومور را کاهش می دهد. مشخص شده است که بافت توموری قادر است پرتئین های پلاسما را به دام بیاندازد و از محصولات حاصل از تجزیه آنها جهت رشد خود استفاده کند .

۲-۱-۱ هدفگیری غیرفعال با استفاده از شبکه مویرگی نشت پذیر تومور

بسیاری از نانوسامانه های دارورسان از ویژگی افزایش نفوذپذیری و نگهداری (EPR) Enhanced Permeation Retention بافت توموری بهره میبرند. این ویژگی بر پایه دو خصوصیت بافت توموری است:الف) اندوتلیال مویرگ دربافت بدخیم، نامنظم تر از بافت های سالم است ونفوذپذیری بالاتری به ماکرومولکول‌ها دارد. این امر امکان خروج نانوحامل های دارویی از رگها را در اندوتلیال تومور فراهم می کند. ب)عدم وجود تخلیه لنفاوی در بستر تومور منجر به گیر افتادن دارو در این ناحیه می شود. در نتیجه با اتصال داروی شیمی درمانی به پلیمر یا حامل مناسب می توان تجمع دارودر بافت هدف را به میزان ۱۰-۱۰۰ برابر نسبت به داروی آزاد افزایش داد.

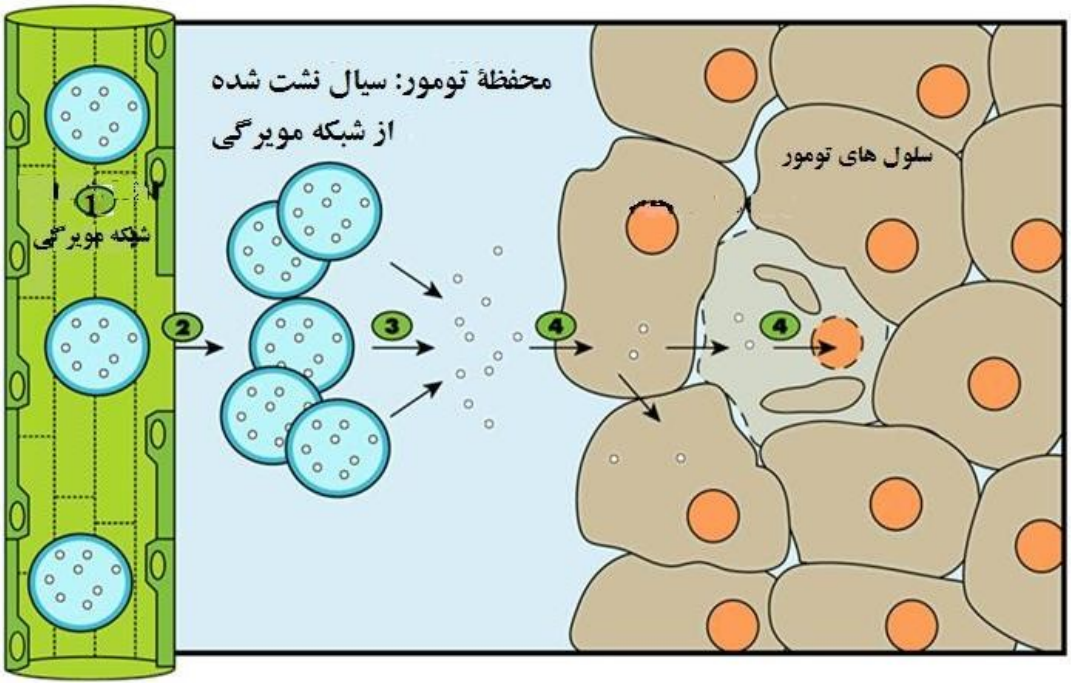
۲-۱-۲ -هدف گیری غیرفعال با استفاده از محیط بافت تومور

۲-۱-۲-۱ -هدف گیری آنزیمی

نوع دیگری از هدفگیری غیرفعال مبتنی بر ویژگی های محیط بافت توموری است. دارو به فرم غیرفعال به بیمار تزریق می شود و سپس در شرایط خاص و معینی به فرم فعال خود تبدیل می شود.به عنوان مثال فرم غیر فعال وغیر سمی داروی ضد سرطان اتر لیپید فسفولیپید کولین توسط فوسفولیپاز A_2 که در محیط تومور به فراوانی یافت می شود به فرم فعال و سمی اتر لیپید فوسفولیپید کولین تبدیل می شود. حال اگر با استفاده از فرم غیرفعال فوسفولیپید، لیپوزوم حاوی داروی ضدسرطان ساخته شود، لیپوزوم ها همزمان با ورود به محیط تومور و در معرض قرار گرفتن با فوسفولیپاز A_2 علاوه بر تخریب و رهایش دارو، واحد های ساختمانی لیپوزوم نیز به فرم فعال تبدیل می شوند و در نتیجه به صورت دو گانه اقدام به کشتن سلول های تومور می کنند(شکل۲.)

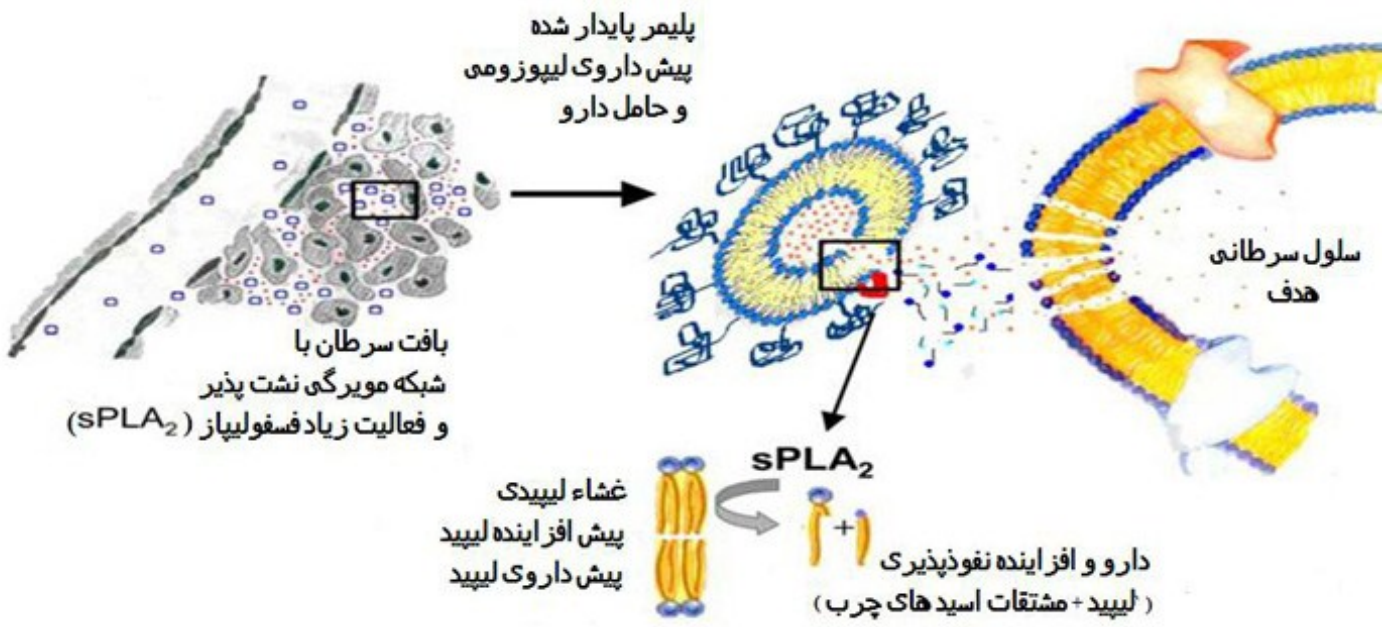
۲-۱-۲-۲- هدف گیری بر مبنای اسیدیته محیط

رشد و تکثیر بیش از اندازه سلول های سرطانی این نیاز را



شکل۱– هدفگیری غیرفعال با استفاده از شبکه مویرگی نشت پذیر تومور

http://edu.nano.ir



شکل۲- فوسفولیپاز A_2یا ($sPLA_2$) که در محل تومور به فراوانی یافت می‌شودتوانایی تبدیل ساختار شیمیایی پیش داروی غیرفعال به فرم فعال را دارد. این آنزیم پس از ورود لیپوزوم‌ها به محل تومور باعث تخریب لیپوزوم و رهایش دارو از آن نیز می‌شوند.

در آنها ایجاد می کند که علاوه بر روشهای طبیعی کسب انرژی، که توانایی پاسخ گویی به نیازهای متابولیک و کسب اکسیژن و انرژی آنها را ندارد، از روش های دیگری مانند گلیکولیز استفاده کنند و این خود باعث ایجاد یک محیط اسیدی خفیف در محیط تومور می شود. دانشمندان با طراحی و ساخت نانوذرات پلیمری حاوی دارو که در محیط اسیدی تغییر آرایش پیدا میکنند، از این خاصیت تومورها استفاده میکنند .دو مشکلی که در این روش وجود دارد: الف) باتوجه به فاصلهٔ محیط اسیدی از تومور، دارو قبل از رسیدن به تومور رها شده و به بافتهای اطراف تومور آسیب میزند. ب) با توجه به اینکه اسیدیته تومور چندان پایینتر از محیط طبیعی بدن نیست(حدود ٦.٥)، طراحی نانوذره ای که در محیط طبیعی بدن دارو را آزاد نکرده و در محیط تومور آزاد کند بسیار سخت و مشکل خواهد بود.

۲-۱-۲-۳- هدفگیری بر مبنای تغییرات دمایی

با توجه به فعالیت بسیار زیاد، در محیط تومور دما تا اندازه ای از محیط طبیعی بدن بالاتر است، بنابراین می توان با طراحی نانوذرات دارویی حساس به دما از این خاصیت به بهترین نحو استفاده نمود.

۲-۲- هدفگیری فعال

هدف گیری فعال با اتصال مولکولهای هدف گیرنده به سامانه های دارورسانی این امکان را فراهم می کند که بتوان دارو را بصورت کاملا اختصاصی به بافت توموری، درون سلول های سرطانی، اندامک های درون سلولی ویا مولکولهای اختصاصی در سلول های سرطانی منتقل کرد. این روش حامل های دارویی را به سمت کربوهیدراتهای سطحی، گیرنده ها و آنتیژن های اختصاصی بافت هدف هدایت می کند و به خصوص در درمان تومورهای اولیه که هنوز متاستاز نکرده اند، مورد توجه است

۲-۲-۱- هدف گیری علیه کربوهیدرات

مثالی از هدف گیری فعال، سیستم کربوهیدرات- لکتین است. کربوهیدرات های سطح سلولی، برهمکنش های سلولهای توموری با سلول های سالم بدن و نیز با ماتریکس خارج سلولی، را تحت تاثیر قرار میدهند. این برهمکنش ها به واسطه پروتئین هایی به نام لکتین صورت میگیرد که دارای قابلیت اتصال به کربوهیدراتها هستند. برخی از لکتین ها قادرند الگوی کربوهیدراتی متفاوت سلول های سرطانی را به عنوان الگویی بیگانه شناسایی کنند و از این طریق سبب بروز پاسخ های ایمنی ذاتی و اکتسابی شوند.

http://edu.nano.ir

تحقیقات نشان داده اند که لکتین نقش مهمی در بقای سلول های توموری، اتصالشان به اندوتلیوم و به ماتریکس خارج سلولی و نیز رگزایی توموری ایفا میکند. این برهمکنش ها می تواند برای تهیه سیستم دارورسانی هدف‌گیری شده، با اتصال به لیگاند های کربوهیدراتی (هدف گیری لکتینی مستقیم) و یا با اتصال به لکتین ها (هدف گیری لکتینی معکوس) به کار گرفته شود.

۲-۲-۲- هدف گیری علیه آنتیژن و گیرنده

بیان بالای آنتی ژن ها و گیرندهها در سلولهای سرطانی، روشی برای ورود سامانه های دارویی از طریق آندوسیتوز است. داروی متصل به حامل های پلیمری از طریق برهمکنش های گیرنده–لیگاند وارد سلول می شود. جدا شدن دارو از پلیمرممکن است در فضای خارج سلولی، در سطح سلول و از همه مهمتر در لیزوزوم و به وسیله آنزیم های لیزوزومی صورت گیرد.

۲-۲-۲-۱ - آنتی‌بادی‌های مونوکلونال

آنتی‌بادی‌های مونوکلونال اولین وکارآمدترین گروه مولکول‌های هدف گیرنده هستند که قابلیت اتصال به آنتی‌ژن‌های اختصاصی تومور را دارند. توسعه آنتی‌بادی‌های ضدسرطان در گرو شناسایی آنتی‌ژن‌های مناسب است. یک آنتی‌ژن مناسب، در سطح همه سلولهای سرطانی بیان می‌شود، اما در سطح سلول‌های سالم وجود ندارد.برای درمان لنفومایB ، Rituximabدر سال ۱۹۹۷ مورد تایید FDA سازمان جهانی غذاودارو) قرار گرفت. آنتی بادی دیگری که در درمان سرطان سینه استفاده می شود trastuzumab است. این آنتی‌بادی به گیرنده Her2متصل می‌شود و بیان بالایی در، حدود ۲۰–۳۰ درصد از زنان مبتلا به سرطان سینه نشان می‌دهد. تحقیقات نانوتکنولوژی پزشکی در سال های اخیر بر اتصال این آنتی‌بادی ها به سطح نانوسامانه‌های دارویی متمرکزشده تا عوامل شیمی‌درمانی با کمک آنتی‌بادی‌ها، به طور اختصاصی به سلول‌های سرطانی هدایت شوند. به عنوان مثال Rituximab و trustuzumab به نانوذرات پلی‌لاکتیک متصل شده‌اند .این هدف گذاری ورود نانوذرات به درون سلول را به میزان ٦ برابر افزایش می‌دهد

۲-۲-۲-۲آپتامرها

گروه جدیدی از مولکول‌های هدف گیرنده آپتامرها هستند. آپتامرها الیگونوکلوئیدهای RNA یا DNA هستند که در نتیجه برهمکنش‌های درون مولکولی، شکل فضایی خاصی به خود می گیرند که به آنها توانایی اتصال به لیگاندها را می‌بخشد. آپتامرها می‌توانند به گونه‌ای تهیه شوند که همانند آنتی‌بادی ها به طوراختصاصی وباتمایل بالا به آنتی‌ژن‌های هدف متصل شوند.برتری آپتامرها به عنوان مولکول های هدفگیرنده نسبت به آنتی بادی ها:اولا آپتامرها، لیگاندهای بسیار متنوعی مثل یون‌ها، متابولیت های سلولی، ویتامین ها، ویروس‌ها و داروهای مختلف مانند آسپرین و... را شناسایی می کنند. آپتامرها حتی می توانند آنانتیومرهای فضایی مولکول های مختلفی مثل کافئین و تئوفیلین را تشخیص دهند. دوما، آپتامرهای با تمایل بالا به یک مولکول هدف می توانند در محیط آزمایشگاه با استفاده از روشی به نام تکامل سیستم لیگاندها با غنی‌سازی نمایی تهیه شوند

۲-۲-۲-۳الیگوپپتیدها

استفاده از پپتیدها به عنوان مولکول‌های هدف گیرنده در سالهای اخیر مورد توجه قرارگرفته است. مزیت پپتیدها به آنتی‌بادی‌ها عبارت است از : اندازه کوچک؛ ایمنی زایی پایین‌تر؛ پایداری بالاتر و تولید آسانتر.از جمله این پپتید ها می‌توان به تری‌پپتید آرژنین–گلایسین– آسپارتیک‌اسیداشاره کرد.

۲-۲-۲-٤- فولات

فولیک اسید (فولات) یکی از مهمترین و پرکاربردترین مولکول‌های هدف‌گیرنده می باشد .گیرنده فولات در انواع زیادی از سرطان‌ها از جمله سرطان سینه، رحم، ریه، مغز و روده بزرگ به میزان بالا بیان می شود. فولات به طور اختصاصی به گیرنده فولات متصل می شود. این مولکول هدف گیرنده به انواع مختلفی از دارورسانها از جمله لیپوزوم‌ها، نانوذرات پلیمری و دندریمرها متصل شده است .

http://edu.nano.ir

اما به این دلیل که اینگیرنده در سلول‌های اپی تلیال نرمال روده، ریه، کلیه، جفت و شبکه های مشیمیه نیز وجود دارد، این سیستم ها نیازبه تحقیق بیشتری دارند.

۲-۲-۲-۵- سایر مولکول‌های هدف‌گیرنده نوظهور

از دیگر انواع مولکول های هدف گیرنده میتوان به افی‌بادی‌ها، نانوبادی‌هاو اویمرها نام برد.

۳- بحث و نتیجه گیری

در سالهای اخیر، نانوسیستم های دارو رسانی مورد توجه قرارگرفته اند.هدف از توسعه این سیستم ها که عموما متشکل از دارو، حامل، لیگاندهای هدف یابی و اصلاح سطح کنندهمی باشند، رهایش کنترل شده دارو، حفظ غلظت دارو در محدوده درمانی برای مدت زمان مناسب و انتقال اختصاصی دارو به بافت هدف است. از جمله این سیستم های نانوپزشکی می توان به لیپوزوم ها، میسل ها، نانوذرات، کونژوگه های آنتی بادی و کونژوگه های پلیمری اشاره کرد که هم اکنون در فاز کلینیکی هستند و یا وارد بازار شده اند در این مقاله به طور خلاصه به ماهیت بافت تومور وشیوه های فعال و غیرفعال دارورسانی به بافت تومور اشاره شد .

فهرست

منابع

Brannon-Peppas, L. and J.O. “Blanchette, Nanoparticle and targeted systems for cancer therapy”., Advanced Drug Delivery Reviews,Vol, 56(11)., pp, 1649-1659., 2004.

Duncan, R., et al., “Polymer-drug conjugates: towards a novel approach for the treatment of endrocine-related cancer”.,EndocrRelat Cancer. 2005 Jul;12Suppl 1:S189-99.

Hanna, N., et al., “Etoposide, ifosfamide and cisplatin (VIP) plus concurrent radiation therapy for previously untreated limited small cell lung cancer (SCLC): a Hoosier Oncology Group (HOG) phase II study”., Lung Cancer, Vol. 35(3): p. 293-297., 2002.

Gu, F.X., et al., Targeted nanoparticles for cancer therapy. Nano Today, Vol. 2(3): pp. 14-21. 2007.

Abou-Jawde, R., et al.,” An overview of targeted treatments in cancer”.ClinTher ,Vol , 25(8), 2121-37., Aug. 2003.

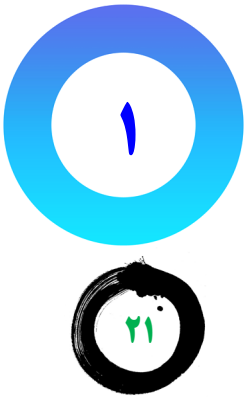
Nobs, L., et al., “Poly(lactic acid) nanoparticles labeled with biologically active Neutravidin for active targeting”.Eur J Pharm Biopharm., Vol, 58(3), pp, 483- , 2004 Nov.

Wilson, D.S. and J.W. Szostak, “In vitro selection of functional nucleic acids”.Annu Rev Biochem.Vol, 68, pp, 611-47., 1999.

Brissette, R., J.K. Prendergast, and N.I. Goldstein, “Identification of cancer targets and therapeutics using phage display”.,CurrOpin Drug DiscovDevel.Vol, 9(3),pp, 363-9., 2006 May.

Sudimack, J. and R.J. Lee, “Targeted drug delivery via the folate receptor”., Advanced Drug Delivery Reviews, Vol, 41(2), pp,162-14,. 2000.

http://edu.nano.ir



قسمت بیست و یکم: دارورسانی به سرطان بر مبنای علم نانو
(۲) انواع نانو ذرات مورد استفاده

هنوز هم سرطان یکی از چالش برانگیزترین بیماری ها محسوب می شود.با گسترش دانش پیرامون این بیماری پیشرفت های زیادی نیز برای درمان آن صورت پذیرفته است. با وجود این، اثرات سمی داروهای شیمی درمانی همچنان یکی از معضلات درمان به شمار می آید زیرا این داروها غالبا به‌طور غیراختصاصی عمل می‌کنند. در طول دو دهه‌ی گذشته سیستم‌های دارورسانی نوینی ابداع شده اند که تا حدودی توانسته‌اند مشکلات مربوط به شیمی درمانی را مرتفع نمایند. از جمله این سیستم‌ها نانوذرات حاوی ترکیبات آلی و معدنی هستند. برخی از این سیستم‌ها هم اکنون راه خود را به بازار دارویی باز نموده اند و بسیاری دیگر مراحل پیش بالینی خود را می گذرانند. بسیاری از نانوذرات جدید معضل مقاومت سلولی به دارو را نیز برطرف نموده اند و عرصه ی جدیدی را در درمان سرطان فراهم کرده اند.

۱– مقدمه

در حال حاضر عامل محدودکننده در شیمی درمانی سرطان، عدم انتخابی بودن داروهادر مقابل سلول های سرطانی است به علاوه اغلب داروهای ضدسرطان شاخص درمانی (therapeutic index) کوچکی دارند که همین موضوع موجب بروز عوارض جانبی سمی داروها می شود. در طول شیمی درمانی برخی از سلول ها به درمان مقاوم می شوند که برای رفع این مشکل یا دوز دارو را در حین درمان افزایش می دهند و یا از چند دارو به طور هم زمان استفاده می گردد.اما با این تدابیر سمیت دارو نیز بیشتر می‌شود. برای کم کردن این عوارض و بهبود داروهای موجود، انواع سیستم های دارورسانی توسعه یافته اند که شامل کانژوگه های محلول دارو–پلیمر، میسل های پلیمری، نانوذرات، لیپوزوم ها و میکروذرات هستند. در این میان نانوذرات بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند زیرا روش تولید آسان تری دارند و از طریق پلیمرهای زیست سازگار هم قابل تهیه هستند .با توجه به آنکه عروق اطراف بافت توموری نفوذپذیری بیشتری نسبت به عروق بافت های معمول دارند و نیز به دلیل سرعت رشد بالاتر نیازمند اکسیژن و مواد

جدول۱– تحقیقات انجام گرفته بر روی درختسان ها برای بارگیری داروهای ضدسرطان(۳)

دارو	فرمولاسیون	فاز تحقیقاتی
دوکسوروبیسین	درختسان پلی لایزین آمینوپروپیل	برون‌تن
متوترکسات	درختسان پلی پروپیلن ایمین	برون‌تن
متوترکسات	درختسان‌های پلی آمیدوآمین	برون‌تن

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

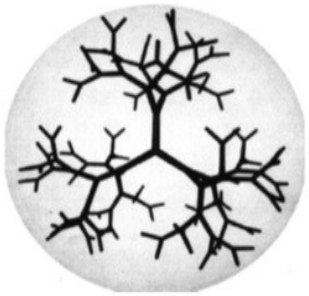
غذایی بیشتری هستند، در نتیجه امکان جذب دارویی بهتری دارند که به این پدیده نفوذ و ماندگاری افزایش یافته (enhanced permeability and retention=EPR)گویند .

۲- انواع نانوذرات

نانوذرات استفاده شده برای انتقال دارو شامل انواع ساختارها با اندازه، شکل و مواد مختلف هستند که هرکدام ظرفیت بارگیری دارو، آزادسازی، هدفگیری سلولی و پایداری متفاوت دارند.

۲-۱- درختسان ها(Dendrimers)

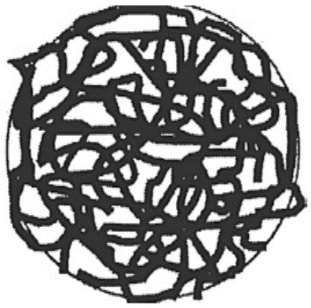
درختسان ها معمولا ساختارهایی سه بعدی شبیه به درخت با مولکولی مرکزی هستند(شکل ۱) شاخه ها می توانند توسط پلیمریزه کردن مولکول مرکزی یا توسط سنتز به بخش مرکزی افزوده شوند. شاخه ها محدودیت اندازه دارند تا درنهایت شکلی دایره ای با اندازه ی کوچک اما وزن زیاد ایجاد کنند. مولکول دارویی می تواند به گروه های عاملی روی سطح درختسان متصل شود و یا در بین شاخه های آنقرار گیرد. درختسان ها می توانند هم مولکول های آب دوست و هم آب گریز را در خود جای دهند. معمولا مرکز آب گریز حفره ای دارد که می تواند داروی آب گریز را در خود جای دهد.گرچه درختسان ها چندان مورد توجه نیستند اما تحقیقاتی درباره ی بارگیری برخی داروهای آب گریز مثل متوترکسات در داخل درختسان انجام گرفته است (جدول ۱).



شکل ۱- ساختار درختسان

۲-۲- نانوسفرها (Nanospheres)

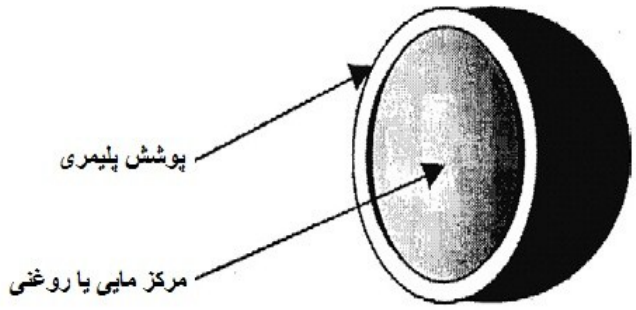
این نانوذرات ساختارهایی کروی ماتریکسی هستند که در آنها دارو در تمام قسمت ها پراکنده شده است (شکل ۲).



شکل ۲- ساختار یک نانوسفر

۲-۳- نانوکپسول ها(Nanocapsules)

این ساختارها سیستم هایی کروی هستند که در مرکز خالی آنهادارو قرار می گیرد .مرکز، که محیطی روغنی یا مایی است، توسط پوششی پلیمری پوشانیده می‌شود (شکل ۳)بر روی این پلیمرها می توان لیگاند یا آنتی بادی قرار داد و به صورت هدفمند دارورسانی را انجام داد. ترکیبات در مرکز این ساختار می توانند به صورت جامد، مایع یا گاز باشند



شکل ۳- ساختار یک نانوکپسول

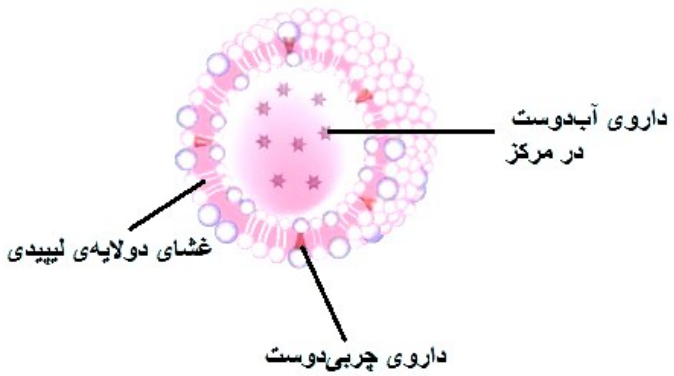
سطح این ساختارها می تواند توسط افزودن پلیمرها یا مواد زیستی مثل لیگاندها (ligands) یا آنتی بادی ها تغییر کند تا برای دارورسانی هدفمند قابل استفاده باشند.

۲-۴- لیپوزوم ها (Liposomes)

این ساختارها وزیکول هایی (vesicles) بسته هستند که از لایه های لیپیدی دوگانه دوست تشکیل شده اند و بسته به تعداد لایه های لیپیدی به دو گروه تک لایه و چندلایه تقسیم می شوند. سیستم‌های تک لایه مرکزی مایی دارند و توانایی بارگیری داروهای محلول در آب را دارا می باشند در حالیکه ساختارهای چندلایه داروهای محلول در چربی را بارگیری می‌کنند

دارورسانی هدفمند توسط لیپوزوم ها نیز امکان پذیر است

http://edu.nano.ir



شکل ٤- ساختار یک لیپوزوم که دو داروی آب دوست و چربی دوست را همزمان بارگیری کرده است

جدول۲- لیپوزومهای حاوی دارو و مراحل بالینی دارورسانی[۳]

دارو	مرحله‌ی بالینی
سیتارابین و داناروبیسین	فاز II
ایرینوتکان و سیس پلاتین	درون‌تن
مرکاپتوپورین و داناروبیسین	برون‌تن
وینکریستین	برون‌تن
دوکسوروبیسین و وراپامیل	برون‌تن

یعنی بر سطح این ساختارها نیز می-توان لیگاند یا آنتی بادی متصل نمود.

برای ساخت این ذرات غالبا از انرژی بیرونی مثل انرژی فراصوت، هموژنایز کردن، به هم زدن یا گرم کردن استفاده می‌شود.

فرمولاسیون های فعلی از لیپوزوم ها در بازار دارویی دنیا Doxil، DaunoXome®، DepoCyt® و ONCO-TCS هستند که به ترتیب داروهای دوکسوروبیسین، داناروبیسین، سیتارابین و وینکریستین را بارگیری نموده اند.

بارگیری دارو در لیپوزوم به دو صورت قابل انجام است:

اول آنکه دارو در محلول آبی حل شود و سپس به فاز لیپیدی افزوده گردد. با این فرآیند لیپوزوم های چندلایه حاصل می‌شوند.

دوم آنکه ابتدا لیپوزوم های تک لایه ساخته شوند و سپس در محلول آبی دارو وارد گردند. در این حالت دارو به طور غیر فعال از خلال لیپوزوم عبور می کند تا حفره ها اشباع شوند. سپس داروی بارگیری نشده توسط دیالیز، ستون کروماتوگرافی و یا سانتریفیوژ از لیپوزوم ها جدا می شود.

لیپوزوم ها با توجه به ساختاری که دارند می توانند داروهای محلول در آب را در قسمت آب‌دوست خود و داروهای آب گریز را در بخش چربی دوست خود بارگیری نمایند. با این کار می توان هم زمان دو یا چند دارو را در لیپوزوم بارگیری نمود و در درمان های چند دارویی بکار برد. به دلیل همین ویژگی است که لیپوزوم ها بیشترین استفاده را در ساخت نانوذرات دارند (شکل ٤) جدول۲نیز برخی تحقیقات و مراحل بالینیرا که با کمک لیپوزوم ها انجام گرفته است نشان می دهد.

۲-۵- میسل ها(Micelles)

میسل ها ساختارهایی کروی یا گویچه ای هستند که از دو قسمت آب‌گریز در مرکز و آب‌دوست در اطراف تشکیل می شوند.این ساختارها برای انتقال داروهای آب گریز مناسب هستند زیرا دارو در قسمت مرکزی که خود نیز آب گریز

http://edu.nano.ir

جدول۳- نانوذرات پلیمری حاوی دارو و نوع میزبان آزمایش شده[۱]

جدول ۳-نانوذرات پلیمری حاوی دارو و نوع میزبان آزمایش شده [۱]

دارو	پلیمر	میزبان
دوکسوروبیسین	PLGA, PIBCA, Albumin, PAMA	موش، خرگوش، انسان
متوترکسات	PBCA	موش
۵-فلوروبوراسیل	Albumin, PGL	موش
پکلیتاکسل	PVP	موش
داکتینومایسین	PHCA, PIBCA	موش
ایرینوتکان	PLA, PPG	موش

PAMA: poly(alkyl methacrylate); PBCA: poly(butyl cyanoacrylate);PGL: polyglutaraldehyde; PLA: poly lactic acid; PLGA: polylactic glycolic acid; PHCA: poly(hexyl cyanoacrylate); PIBCA: poly(isobutyl cyanoacrylate); PPG: polypropelene glycol; PVP: polyvinyl pyrrolidone

استقرار می گیرد.نوعی از میسل ها نانوذرات میسلی پلیمری هستند که پیشرفت های زیادی را در دارورسانی به تومورها ایجاد نموده اند.

۲-۵-۱ میسل های پلیمری

تعداد بسیار زیادی از پلیمرهایی که توسط Food and Drug Administration(FDA)تایید شده اند برای ساخت نانوذرات پلیمری استفاده می‌شوند. این ساختارها در مقایسه با لیپوزوم ها پایدارتر هستند و دامنه اندازه ی کوچکتری دارند .آزادسازی دارو توسط این ذرات نیز قابل کنترل تر است. در ساخت نانوذرات اغلب از پلیمرهای دوگانه دوست استفاده می شود. برای بارگیری دارو در این ذرات نیز می توان از روش های زیر استفاده نمود:

۱- دارومی تواند در هنگام ساخت نانوذرات وارد آنها شود. برای مثال با کمک تکنیک نانورسوب (nanoprecipitation) از یک حلال قابل امتزاج با آب مثل استونیتریل برای انحلال داروهای آب گریز و کوپلیمر(copolymer) دوگانه دوست استفاده می‌شود .این محلول سپس با آب مخلوط می شود و با اختلاط حلال با آب و تبخیر آن نانوذرات ایجاد می گردند.

۲- در روشی دیگر می توان ابتدا بین دارو و پلیمر اتصال شیمیایی برقرار کرد و سپس از این پلیمر کانژوگه در ساخت نانوذره استفاده نمود

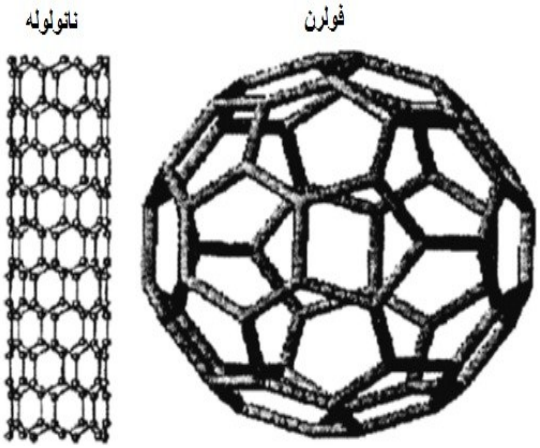
هم چنین می توان با بهینه سازی سطحی پلیمرها از آنها به منظور هدف درمانی نیز بهره برد. میسل ها با توجه به طبیعت دوگانه دوستی که دارند یکی از گزینه های مناسب برای بارگیری چندگانه ی داروها نیز به حساب می آیند جدول ۳ برخی از پلیمرهای بکار رفته در ساخت نانوذرات و نوع میزبانی را که آزمایش ها در آنانجام شده است، نشان می دهد.

۲-۵-۲ میسل های شبه کرم (Worm-like micelles)

این ساختارها، میسل های پلیمری سیلندری هستند که به عنوان دسته ی جدیدی از حامل ها استفاده می‌شوند. این میسل ها باآنکه طولی در حد میکرومتردارند اما مانند کرم می توانند از خلال سوراخ های ریز عبور کنند. با بارگیری دارو در داخل این ساختارها و تغییر سطحی، از آنها در دارورسانی به تومورها استفاده شده است. داروهای چربی دوست نیز توانایی ورود به میسل های شبه کرم را دارند

۲-۶- فولرن ها و نانولوله ها (Fullerenes and nanotubes)

http://edu.nano.ir



شکل ۵- فولرن و نانولوله

این ساختارها، مولکول هایی از جنس کربن و به شکل کره ای توخالی یا لوله ای هستند (شکل ۵). فولرن های کروی با نام Bucky ball هم شناخته می‌شوند که شبیه به یک توپ فوتبال می باشند. نانولوله های کربنی همان فولرن های سیلندری اند و می توانند یک لایه یا چندلایه باشند. دارو در داخل این ساختارها قرار می گیرد و می توان آنتی بادی یا لیگاند بر سطح آنها قرار داد

۲-۷- پلیمرزوم ها(Polymersomes)

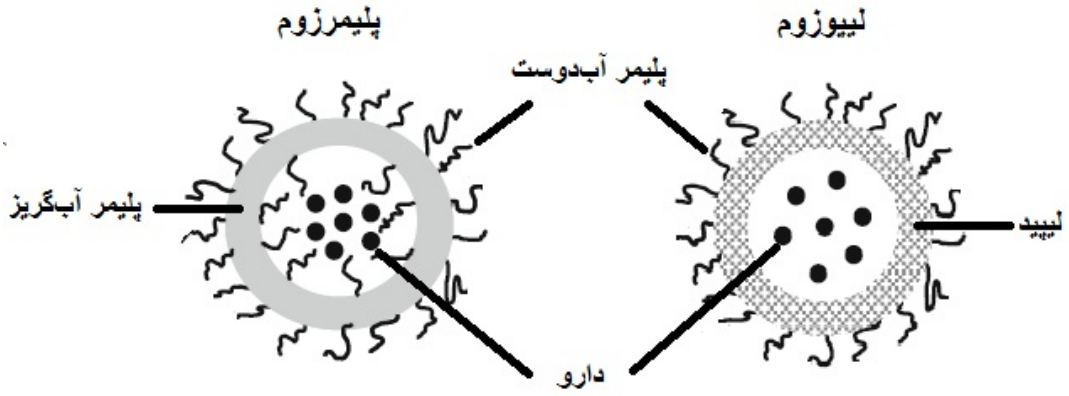
پلیمرزوم ها ساختارهایی شبیه به لیپوزوم ها هستند با این تفاوت که از پلیمرها/پپتیدهای دوگانه دوست تشکیل شده اند و به شکل ساختارهای گویچه ای وجود دارند (شکل ٦). این ساختارها نسبت به لیپوزوم پایدارتر ومنعطف تر هستند.هنگامی که کوپلیمر هیدراته می‌شود پلیمرزوم ها به طور خود بخود تشکیل می‌گردند. هرچه ضخامت کوپلیمر بیشتر باشد، ماندگاری دارو در بدن نیز بیشتر می‌شود.

۳- اصلاح سطحی(Surface modification)

با تجویز وریدی،ماکروفاژها سریعا نانوذرات چربی دوست را از جریان خون پاک کرده و به کبد یا طحال می برند.اگر هدف درمان کبد باشد این نکته یک مزیت به حساب می آید اما اگر هدف دارورسانی به سایر نواحی است، باید بر این اثر ماکروفاژها غلبه نمود. به علاوه یکی از معضلات دارورسانی، اتصال داروها به پروتئین های داخل خون است که موجب کاهش میزان داروی آزاد موجود در خون و در نتیجه کاهش مقدار داروی قابل دسترس برای بافت سرطانی می شود. برای رفع این مشکلات، دسته ای از حامل های بهینه شده به نام حامل های مخفی (stealth carriers)ساخته شده اند

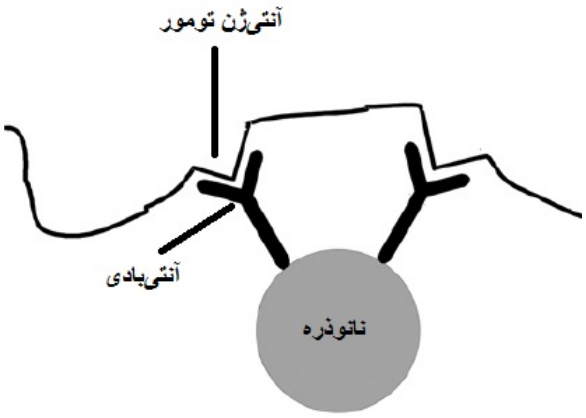
پلیمرهای آب‌دوست مثل پلی اتیلن گلیکول

(PEG=poly ethylene glycol)، پلی ساکاریدها، پلاگزامین ها(poloxamines) و پلاگزومرها (poloxamers)به عنوان اصلاح کننده های سطحی در این ساختارها به کار می روند.این ترکیبات می توانند توسط پیوند شیمیایی، مخلوط شدن با سایر اجزا در هنگام ساخت نانوذرات و یا جذب سطحی وارد ساختار کلی ذره شوند.با حضور این ترکیبات،ابری از زنجیره های خنثی و آب‌دوست در سطح ذره قرار می گیرد و همین امر موجب حفاظت از نانوذره در برابر پروتئین ها و ماکروفاژها می‌شود. این نانوذرات نیمه عمر طولانی تری داشته و باعث رهاسازی طولانی مدت

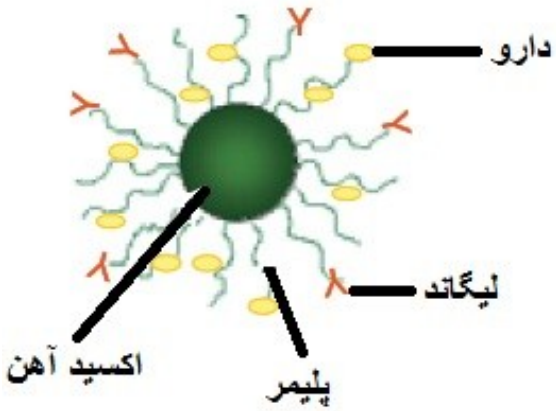


شکل ٦- مقایسه ی ساختار پلیمرزوم و لیپوزوم

http://edu.nano.ir



شکل ۷- اتصال آنتی بادی موجود در سطح نانوذره به آنتی ژنی خاص بر سطح تومور



شکل ۸- نانوذرات آهن به همراه یک پلیمر برای دارورسانی هدفمند

دارو در بدن می‌شوند

٤- نانوذرات هدفمند

همان گونه که در قسمت های قبل نیز ذکر شد، با قرارگیری لیگاندهای خاص بر روی سطح نانوذرات می توان آنها را برای اتصال به گیرنده های خاص سلولی و در نتیجه دارورسانی هدفمند به سلولی ویژه مورد استفاده قرار داد. یک نمونه از دارورسانی هدفمند، قرارگیری آنتی بادی بر سطح نانوذره برای اتصال به آنتی ژن خاص در سطح تومور است که به طور شماتیک در شکل ۷ نشان داده شده است. در کل هدف از بهینه سازی سطحی نانوذرات و هدفمندسازی آنها افزایش احتمال دارورسانی به سلول های تومور و کاهش عوارض جانبی ناشی از داروها است.

یک روش تحقیقاتی دیگر برای دارورسانی هدفمند به بافت تومور استفاده از نانوذرات مغناطیسی است. در این روش ابتدا نانوذرات حاوی ماده ی فعال مغناطیسی مثل Fe_3O_4 ساخته می‌شوند و سپس توسط یک الکترومغناطیس خارجی به بافت مورد نظر هدایت می‌گردند. به این ذرات نانوذرات غیر آلی (inorganic nanoparticles)نیز می گویند با این کار دارو دقیقا در خود بافت مورد نظر قرار می گیرد. این ساختارها اغلب به تنهایی کاربردی ندارند و همراه با سایر ساختارها مانند پلیمرها استفاده می‌شوند. اگر لیگاند خاصی

جدول٤- انواع داروهای ضدسرطان تجاری شده و نوع حامل آنها

دارو	نام محصول	حامل
داناروبیسین	DaunoXome	لیپوزوم غیر پگیله
دوکسوروبیسین	Myocet	لیپوزوم غیرپگیله
دوکسوروبیسین	Doxil/Caelyx	لیپوزوم پگیله
پلاتین	ProLindac	پلیمر
پکلیتاکسل	Abraxane	نانوذرات آلبومین
آسپارژیناز	Oncaspar	نانوذره‌ی پلیمر-پروتئین
پکلیتاکسل	Genexol-PM	میسل پلیمری
پکلیتاکسل	NK105	میسل
دوکسوروبیسین	NK911	میسل

http://edu.nano.ir

به این ذرات اتصال یابد می توان از آنها برای دارورسانی هدفمند نیز استفاده نمود. البته این نوع از نانوذرات در تومورهای سطحی حیوانات آزمایش شده اند و گاه به علت دوز بالای داروی رسیده به سلول های مورد نظر، باعث تخریب آنها گردیده اند.

۵- محصولات تجاری شده

جدول زیر داروهای موجود در بازار دارویی را که به طور کلی در آنها از نانوذرات به عنوان حامل استفاده شده است، نشان می دهد:

٦- نکات قابل توجه در ساخت نانوذرات

یکی از مزیت های نانوذرات بارگیری همزمان چند دارو در ساختار آنهاست. اما در هنگام قرارگیری آنها در کنار هم توجه به فارماکوکینتیک آزادسازی تک تک داروها در بدن وتداخلات متقابل دارو دارو و دارو پلیمرضروری است.

قابلیت ساخت و صنعتی شدن یکی دیگر از نکات مهم در ساخت نانوذرات است. اگر فرآیند ساخت طولانی و پیچیده باشد علاوه بر اینکه از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست، احتمال تغییرات دارو و تفاوت محصولات حاصل را نیز افزایش می دهد.

در انتخاب داروهای همراه نیز باید به ترتیب آزادسازی هرکدام دقت شود. به طور مثال در تحقیقی نشان داده شد که اگر داروی ایبندرونات قبل از تاموکسیفن آزاد شود نابودی تومور بهتر از زمانی است که دو دارو همزمان آزاد شوند یا اینکه تاموکسیفن زودتر آزاد شود. برای رسیدن به این نکات باید بر روی فرمولاسیون های دارویی بهینه سازی و تحقیقات زیادی صورت پذیرد

۷- بحث و نتیجه گیری

با توجه به مزایای زیادنانوساختارها مانند توانایی حمل چند دارو به طور همزمان و کاهش سمیت با هدف درمانی به سلول سرطانی، این ساختارها توانسته اند توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نمایند. به علاوه انواع مختلفی از حامل ها برای ساخت نانوذرات قابل استفاده هستند که بسیاری توسط FDA هم تایید شده اند. برای تهیه ی این ساختارها نیز تنوع روش زیادی وجود دارد. در نتیجه این ویژگی ها نانوفناوری پتانسیل زیادی برای درمان سرطان ایجاد کرده است که می تواند از آزمایشگاه تحقیقاتی به سمت بالین بیمار حرکت کند

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Benita, S. "MicroencapsulationMethods and Industrial Applications", 2nd Edition, USA: CRC Press, (2006).

Haley, B., Frenkel, E. "Nanoparticles for Drug Delivery in Cancer Treatment", Urologic Oncology: Seminars and Original Investigations, Vol. 26, pp. 57–64, (2008).

Hu, C.M. J.,Aryal, S., Zhang, L. "Nanoparticle-assisted Combination Therapiesfor Effective Cancer Treatment",Therapeutic Delivery, Vol.1, pp. 323–334, (2010).

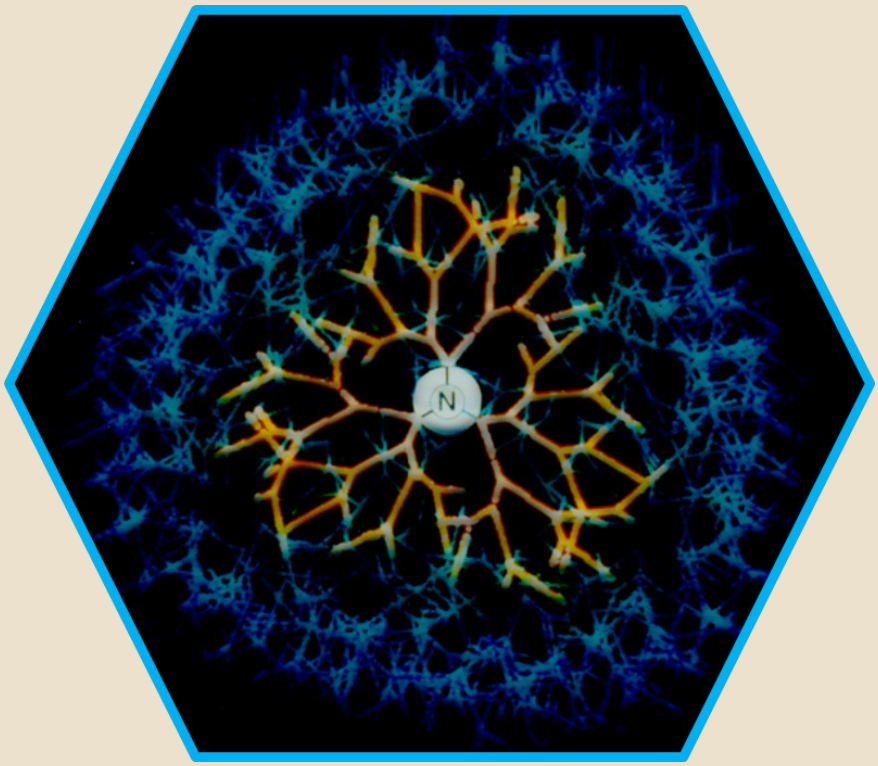
Korting, M. S."Drug Delivery",Berlin:Springer-Verlag, (2010).

Thassu, D., Deleers, M., Pathak, Y. "NanoparticulateDrug Delivery Systems", USA: Informa Healthcare Inc, (2007).

Gogotsi, Y."Nanomaterials Handbook", USA:CRC Press, (2006).

Banerjee, D., Sengupta S. "Progress in Molecular Biology and Translational Science", USA: Elsevier Inc,(2011).

Vlerken, L.E., Amiji, M. M."Multi-functional Polymeric Nanoparticles for Tumour-targeted Drug Delivery",Expert Opinion in Drug Delivery, Vol. 3, pp. 205-216, (2006).



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۳

۱ کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۳

۲۲ قسمت ۲۲ : نانوذرات و دارورسانی به مغز ۹۳۱
۲۳ قسمت ۲۳ : دارورسانی مبتنی بر نانوذرات پلیمری پایه PLGA ۹۳۹
۲۴ قسمت ۲۴ : نانو پلیمرهای زیست تخریب پذیر PLA ۹۴۷
۲۵ قسمت ۲۵ : نانو پلیمرهای زیست تخریب پذیر -کیتوزان ۹۵۳
۲۶ قسمت ۲۶ : نانوذرات و دارورسانی از طریق پوست ۹۵۹
۲۷ قسمت ۲۷ : اتوزوم (Ethosome)و کاربرد آن در دارورسانی پوستی ۹۶۵
۲۸ قسمت ۲۸ : لایه هیدروکسیدهای مضاعف و کاربرد در دارورسانی ۹۷۳
۲۹ قسمت ۲۹ : نانوکریستال‌های دارویی ۹۷۹
۳۰ قسمت ۳۰ : نانوذرات و دارورسانی خوراکی ۹۸۷
۳۱ قسمت ۳۱ : نانوذرات هیدروژل در دارورسانی ۹۹۳

۱

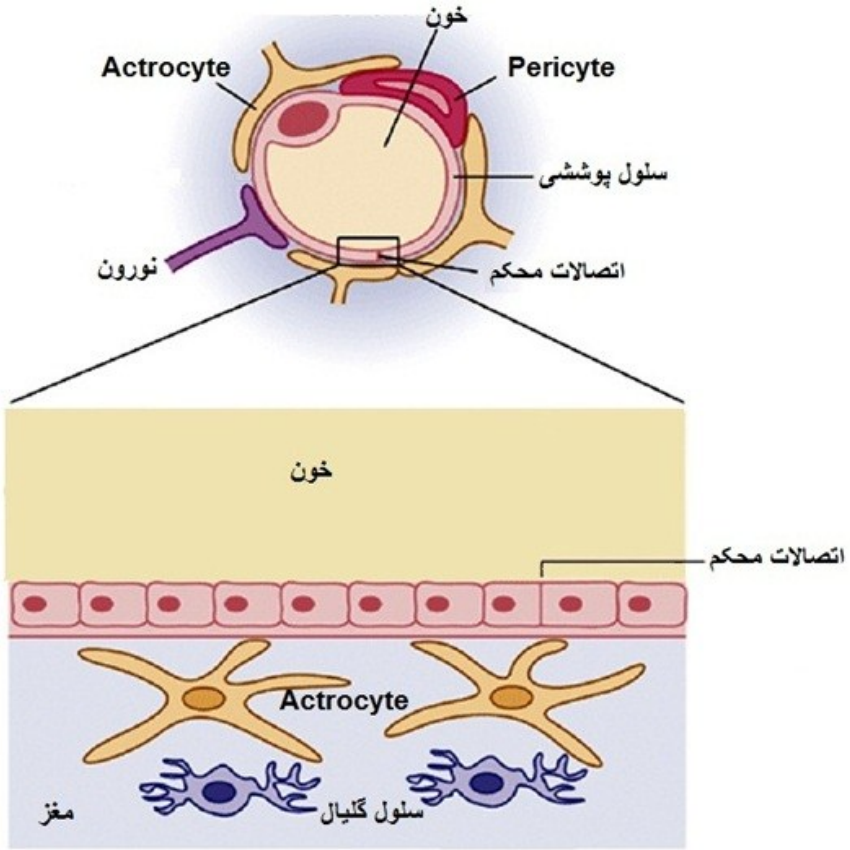
۲۲

جلسه بیست و دوم: نانوذرات و دارورسانی به مغز

مغز انسان حساس‌ترین و پیچیده‌ترین عضو در بدن است که توسط سدی بسیار کارآمد به نام سد خونی- مغزی Blood Brain Barrier, BBB محافظت می‌شود. این سد به خوبی قابلیت دفاع از سلول‌های مغزی را در برابر محتویات خون و ترکیبات سمی موجود در آن دارد .اما همین سد ورود داروها به مغز را نیز محدود می‌نماید. برای دسترسی داروها به بافت مغز می‌توان از تزریقات داخل نخاعی استفاده کرد که البته محدود به نواحی خاصی از مغز است و روشی تهاجمی محسوب می‌شود. روش‌های غیر تهاجمی دسترسی به مغز بهترین راه دارورسانی به آن هستند. با توجه به سطح تماس زیاد خون با مغز (حدود ۲۰ متر مربع) انتظار می‌رود داروها از این راه قابلیت جذب داشته باشند. در این میان نانوداروها برای انتقال داروهایی که نفوذ کمی به سلول‌های مغزی دارند استفاده می‌شوند. با توجه به اندازه‌ی کوچک این ذرات، آنها آزادانه در عروق خونی حرکت می‌کنند و به بافت مغزی وارد می‌شوند.

۱- سد خونی- مغزی طبیعی

سد خونی- مغزی در پوشش اندوتلیوم (endothelium) عروق مغزی و در تماس نزدیک با سلول‌های پریسایت (pericyte)، آستروسیت(actrocyte) ، نورون‌ها و سلول‌های گلیال (glial cells) قرار دارد (شکل ۱)



شکل ۱- ساختار سد خونی- مغزی

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

این سد دارای ویژگی‌های زیر است:

۱– اتصالات محکم (tight junctions) که سلول‌های پوششی را به هم متصل نموده و انتشار غیر فعال(passive diffusion) به مغز را محدود به ترکیبات ریز چربی‌دوست با وزن مولکولی بین ۴۰۰ تا ۵۰۰ دالتون و Log P بین ۱ تا ۳ کرده است (Partition coefficien) (ضریب توزیع) یا همان Log P ، نسبت غلظت یک ماده در فاز آلی (معمولا اکتانول) نسبت به فاز آبی است که هر چه ترکیب چربی دوست تر، عدد ضریب توزیع بزرگتر است.

۲– یک سیستم پیچیده از ناقل‌های پروتئینی که باعث ورود انتخابی ذرات محلول آبدوست و درشت‌مولکول‌های لازم برای هموستاز (hemostasis) سیستم عصبی مرکزی می‌شود .بعلاوه قابلیت بیرون راندن ترکیبات سمی و متابولیت‌ها را نیز دارد.

۳– سدی متابولیسمی با قابلیت تغییر مولکول‌ها و سم‌زدایی از مغز

٤– عمل پینوسیتوز (pinocytosis) محدود

عمل اصلی سلول‌های پریسایت سنتز و آزادسازی ترکیبات مختلف در غشای پایه و کنترل جریان خون است. آستروسیت‌ها نیز مسئول هموستاز و تنظیم یونی مغز هستند

مقاومت الکتریکی بالا در پوشش عروق مغز باعث محدود شدن نفوذ ترکیبات یونی می گردد. سد خونی– مغزی مسئول عدم عبور ۹۸٪ از مولکول های کوچک و ۱۰۰٪ مولکول های بزرگ به داخل مغز است. البته در حالت‌های آسیب به مغز مانند ضربه به سر، سکته، بیماری های میکروبی و متابولیسمی، میزان این نفوذپذیری افزایش می‌یابد

۲– مکانیسم‌های انتقال ترکیبات از سد خونی– مغزی

همان‌طور که در قسمت قبل بیان شد، سد خونی– مغزی به درصد محدودی از مواد اجازه‌ی عبور می‌دهد. این ترکیبات برای عبور از سلول‌های مغزی از روش‌های مختلفی استفاده می کنند که در شکل ۲ به‌طور شماتیک به آنها اشاره شده است.

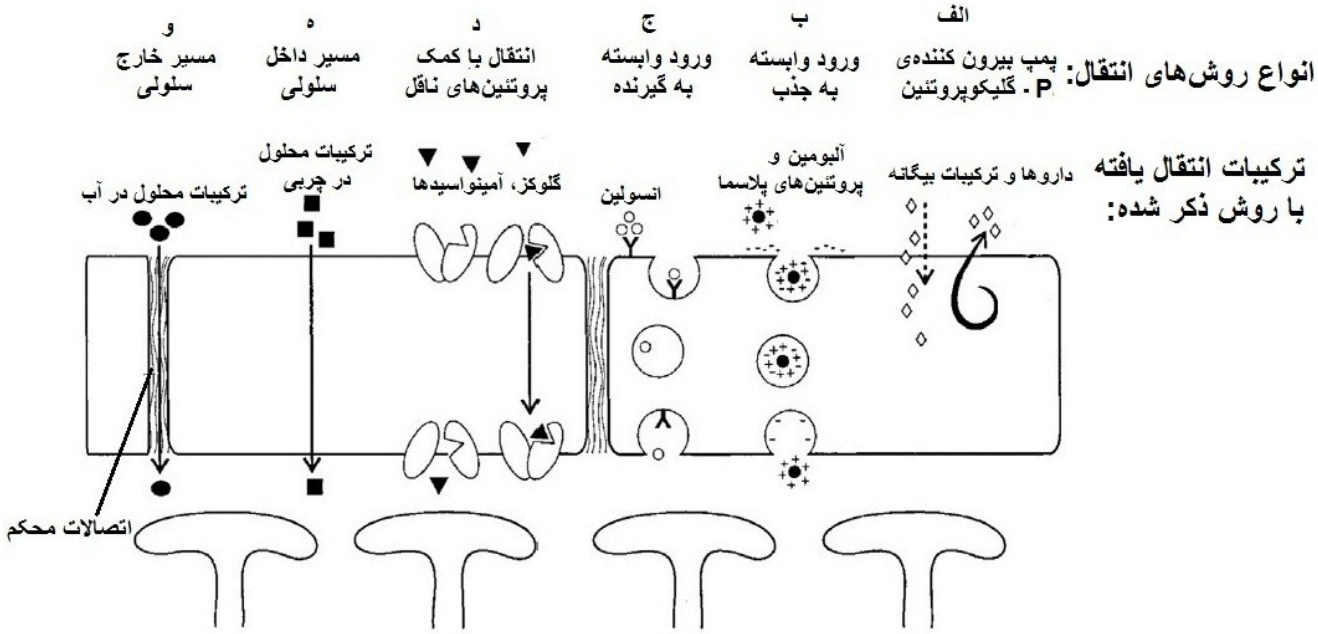
۳– راه‌های پیشنهادی برای رساندن دارو به مغز

به طور کلی راه های دارورسانی به مغز را می توان به دو دسته‌ی تهاجمی (invasive) و غیر تهاجمی (noninvasive) تقسیم بندی کرد

۱– راه‌های تهاجمی

•تخریب سد خونی– مغزی

تخریب اسمتیک و باز کردن اتصالات محکم بین سلولی



شکل ۲–انواع روش‌های عبور مواد از سد خونی– مغزی-P .گلیکوپروتئین‌ها دسته‌ای از پمپ‌ها هستند که با خروج داروها از سلول مورد نظر باعث عدم دسترسی دارو به هدف می‌شوند.

http://edu.nano.ir

۲– راه‌های غیر تهاجمی

استفاده از پیش‌داروها(prodrugs)

حامل‌های کلوئیدی (مانند نانوذرات)

باز کردن اتصالات محکم با کمک فشار اسمزی می‌تواند علاوه بر ورود داروها، موجب ورود سموم و سایر مواد ناخواسته به مغز گردد. به‌همین علت تحقیقات بیشتر به سمت روش‌های غیر تهاجمی پیش رفته است.

به‌طور کلی، با افزایش خاصیت چربی‌دوستی مولکول‌های دارویی کوچک، امکان انتقال آنها به داخل مغز افزایش می‌یابد. پیش‌داروها نیز غالبا با همین ویژگی تولید می‌شوند. البته افزایش چربی‌دوستی همه‌ی داروها موثر و امکان‌پذیر نیست زیرا گاه با این تغییرات داروها اثر درمانی خود را از دست می‌دهند یا فعالیت پروتئین‌های بیرون‌کننده مانند P-گلیکوپروتئین بر آنها افزایش می‌یابد. با افزایش چربی‌دوستی، متابولیسم و میزان پراکندگی دارو در بدن نیز افزایش می‌یابد که این امر خود موجب افزایش دوز داروی مصرفی و در نتیجه افزایش عوارض جانبی می‌شود. به‌علاوه همه‌ی پیش‌داروها در مغز توانایی شکستن ندارند. در چنین مواردی می‌توان از نانوذرات برای دارورسانی استفاده نمود. ویژگی‌های نانوذرات که موجب انتخاب آنها برای دارورسانی به مغز می‌شود، به‌طور خلاصه در جدول ۱ بیان شده است.

همان‌طور که قبلا اشاره شد، مولکول‌های بزرگ مانند پپتیدها، پروتئین‌ها یا ژن‌ها، توانایی عبور از سد خونی–مغزی را ندارند. به علاوه، این ترکیبات پایداری کمی در محیط زیستی داشته، سریعا متابولیزه شده و در داخل مغز انتشار نمی یابند. در نتیجه برای مشاهده ی اثر درمانی این مولکول‌ها نیز نیازمند حرکت به سمت نانوذرات هستیم

٤– انواع نانوذرات برای دارورسانی به مغز

٤–١– نانوذرات لیپیدی جامد Solid Lipid Nanoparticles SLNs

این حامل‌های کلوئیدی از لیپیدهای زیست‌سازگار یا زیست تخریب‌پذیر ساخته شده‌اند که در دمای بدن جامد بوده و بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر هستند .لیپیدها شامل تری‌گلیسیریدهای خالص شده یا مخلوط گلیسیریدها و موم‌ها می‌باشند

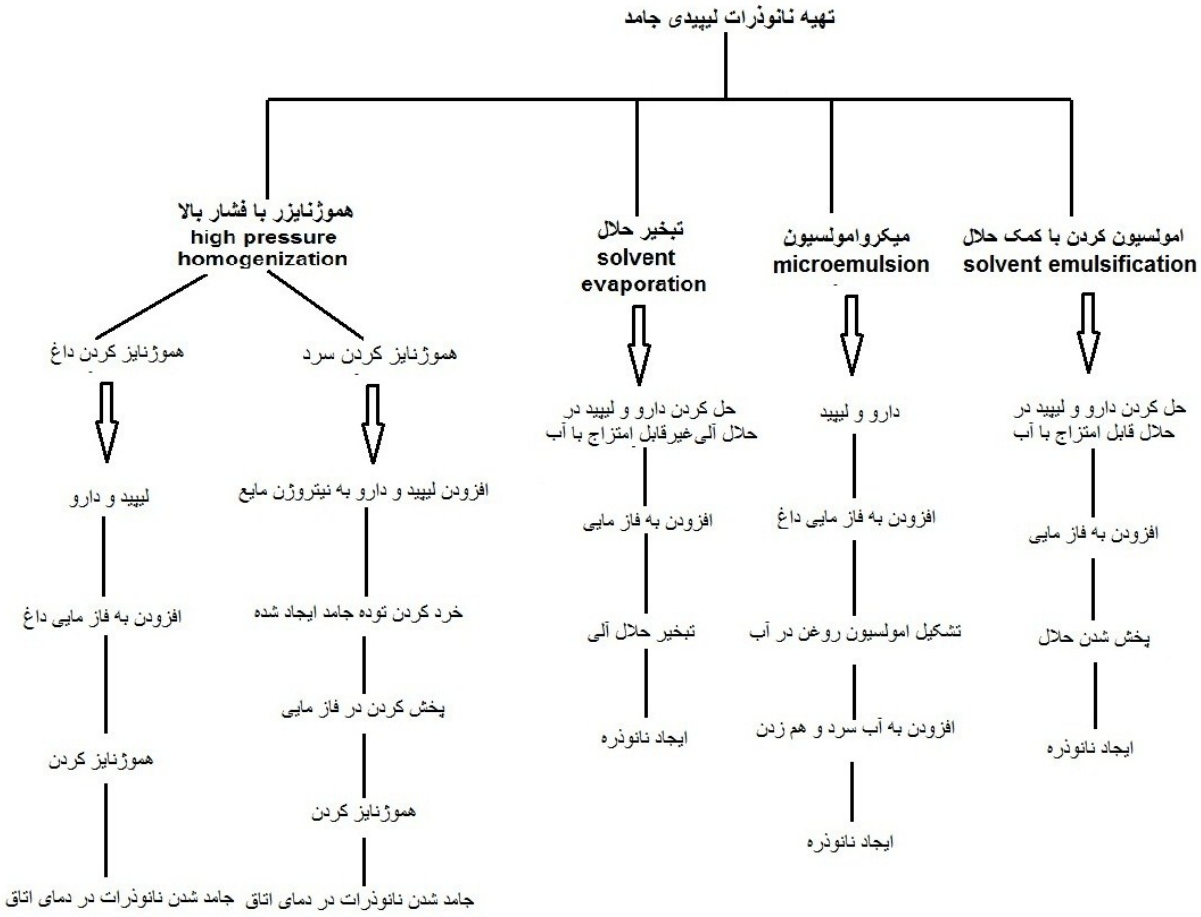
یکی از مشکلات استفاده از این نوع نانوذرات، امکان پاک شدن سریع آنها از جریان خون توسط سیستم رتیکولواندوتلیال (reticuloendothelial system)و ماکروفاژها است برای غلبه بر این مشکل می‌توان از راه‌های زیر استفاده نمود:

اگر اندازه نانوذرات لیپیدی جامد حدود ۱۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر باشد، عمدتا قابلیت فرار از سیستم‌های پاک کننده را دارند همچنین با اتصال ترکیبات آبدوست مانند پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG) و یا اتصال آنتی بادی ها بر روی این

جدول ۱– ویژگی‌های ایده‌آل نانوذرات برای دارورسانی به مغز

ویژگی‌های عمومی انتقال دارو	ویژگی‌های جریان‌یابی در خون	ویژگی‌های مختص به مغز
* غیر سمی، زیست تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار * تنظیم آزادسازی دارو * قابل استفاده برای مولکول‌های کوچک یا بزرگ * قابلیت صنعتی شدن و مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی	* قابلیت عبور از رگ (قطر ذرات در حد نانومتر) * پایداری در خون * عمر طولانی در خون، عدم اثر ماکروفاژها بر آنها	* غیر تهاجمی بودن برای سلول‌های مغزی * قابلیت انتقال دارو به داخل سلول

http://edu.nano.ir



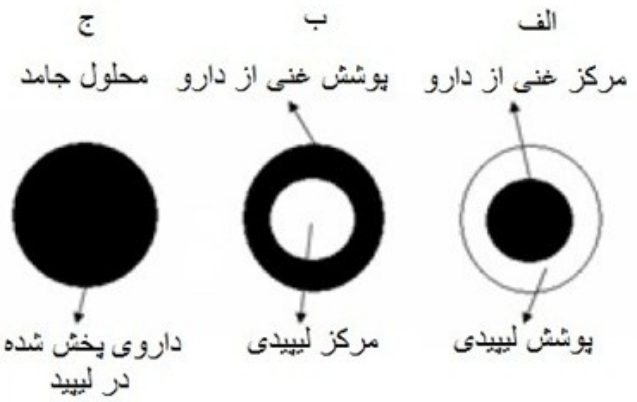
شکل ۳– روش‌های مختلف سنتز نانوذرات لیپیدی جامد

ساختارها می توان علاوه بر محافظت از نانوذرات در مقابل سیستم های پاک کننده ی خونی، آنها را برای هدف درمانی اختصاصی به سلول‌های مغزی آماده نمود

تهیه‌ی نانوذرات لیپیدی جامد از نظر اقتصادی و صنعتی نیز مقرون به صرفه است. روش‌های تهیه ی این نانوذرات در سایر مقالات ذکر شده است و در اینجا فقط به طور شماتیک به سنتز آنها اشاره می‌شود.

با توجه به روش‌های ساخت، نانوذرات لیپیدی جامد اشکال مختلفی مانند مدل دارو در مرکز، دارو در پوشش و محلول جامد که دارو و لیپید به صورت یکدست و پراکنده در نانوذره قرار می‌گیرند، خواهند داشت (شکل ٤)

جدول ۲ برخی از تحقیقاتی را که تاکنون پیرامون دارورسانی نانوذرات لیپیدی جامد به مغز صورت گرفته است، نشان می دهد:



شکل ٤– انواع اشکال قرارگیری دارو در داخل نانوذرات لیپیدی جامد

٤-۲- نانوذرات پلیمری

این نانوذرات در مقایسه با سایر نانوذرات کلوئیدی در مواجهه با مایعات بدن پایداری بیشتری دارند. به علاوه پلیمر آنها می تواند با تغییراتی، خاصیت آزادسازی کنترل شده نیز داشته باشد. نانوذرات می توانند از پلیمرهای آماده یا از پلیمریزه کردن مونومرها تشکیل شوند و نانوکپسول یا

http://edu.nano.ir

جدول ۲– داروهای استفاده شده در تحقیقات برای دارورسانی به مغز با کمک نانوذرات لیپیدی جامد

دارو	بیماری	راه تجویز
پکلیتاکسل و دوکسوروبیسین	سرطان	IV (intravenous)
کلونازپام	سایکوز	IV
کمپتوتسین	سرطان	IV
بروموکریپتین	پارکینسون	IP
توبرامایسین	آنتی‌بیوتیک	IV

نانوسفر ایجاد نمایند یک نمونه موفق نانوذرات استفاده شده در فاز درون‌تن برای دارورسانی به مغز پلیمر سریع تخریب شونده ی پلی بوتیل سیانوآکریلات است .بر سطح این نانوذرات می توان تغییراتی ایجاد کرد و با اتصال لیگاند یا پلیمر پلی اتیلن گلیکول موجب بهبود دارورسانی به سلول‌ها و هدفمندسازی آن شد.

٤-۲-۱ تهیه نانوذرات پلیمری

روش‌های متعددی برای تهیه ی نانوذرات وجود دارد که در ادامه به طور خلاصه به آنها اشاره خواهد شد.

پلیمریزه کردن امولسیون(Emulsion polymerization)

این روش یکی از سریع‌ترین و رایج ترین روش‌های تولید نانوذرات پلیمری است .برای این کار مونومر به فاز پیوسته افزوده شده و با سرعت ثابتی به هم زده می‌شود. پلیمریزه کردن می‌تواند با استفاده از رادیکال‌های آزاد یا تشکیل یون آغاز گردد. ابتدا مونومر با آغازکننده (initiator) واکنش می‌دهد. انرژی شروع واکنش نیز می‌تواند از نور فرابنفش، یون های هیدروکسیل یا تابش با انرژی زیاد تامین شود. سپس این سیستم مونومر– آغازگر با سایر مونومرها واکنش داده و تشکیل زنجیره پیش می رود. در پایان هم از راه سانترفیوژ، مونومرهای واکنش نداده را جدا می کنند. این پلیمرها میسل و قطره هایی ایجاد می‌کنند که از حدود ۱۰۰ تا $۱۰^{۷}$ مولکول پلیمری تشکیل شده اند. پلیمرهای ایجاد شده توسط این فرآیند، قابلیت بارگیری دارو را چه بر سطح و چه در درون خود دارند.

این فرآیند دارای مزیت‌های زیر است: سریع بودن، عدم نیاز به پایدارکننده و قابلیت صنعتی شدن. در ضمن این روش در فاز آلی هم قابل انجام است که برای تهیه نانوذرات از پلیمر پلی آلکیل سیانوآکریلات استفاده می‌شود. در مقابل به علت نیاز به کاربرد نور فرابنفش، تابش یا آغازکننده، استفاده از پروتئین‌ها و پپتیدها در این روش امکان‌پذیر نیست.

پلیمریزه کردن بین سطحی(Interfacial polymerization)

برای این کار مونومرها باید در سطح مشترک بین دو فاز غیر قابل امتزاج (یک فاز آلی و یک فاز آبی که در حال هموژن شدن یا به هم خوردن شدید هستند) قرار گیرند. اولین عیب این روش استفاده از نیروهای برشی شدید است. در نتیجه از پروتئین‌ها یا پپتیدها نمی‌توان استفاده نمود. در حین کار، مونومر خودبخود به پلیمر تبدیل شده و نانوکپسولی را که داخل آن فاز آلی و پوشش آن پلیمر است تشکیل می‌دهد. مزیت این روش آن است که دارو در داخل کپسول و نه در سطح قرار می‌گیرد. در نتیجه از اثر آنزیم‌ها بر دارو که ممکن است باعث تخریب آن پیش از رسیدن به سد خونی– مغزی شوند، جلوگیری به عمل می‌آید.

تبخیر حلال(Solvent evaporation)

این روش برای ساخت ذرات کوچکتر از ۱ میکرومتر و بزرگتر از آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش پلیمر از پیش ساخته و دارو در یک حلال آلی قابل تبخیر اما غیر

http://edu.nano.ir

جدول ۳– انواع داروها و پلیمرهای به‌کار رفته برای دارورسانی به مغز توسط نانوذرات پلیمری و نتایج آنها

دارو	پلیمر	مشاهدات
دالارژین	پلی بوتیل سیانوآکریلات	افزایش اثر دارو تا حدود ۵۰ درصد
دوکسوروبیسین	بوتیل سیانوآکریلات	حضور دارو در مغز با غلظت حدود ۶ mg/g (در مقایسه با حالتی که غلظت دارو در هنگام عدم استفاده از نانوذرات برابر صفر بوده است)
آمی‌تریپتیلین	پلی بوتیل سیانوآکریلات	افزایش بیش از ۵۰ درصدی دارو
توبوکورارین	بوتیل سیانوآکریلات	ورود دارو به مغز

قابل امتزاج با آب حل می‌شوند. سپس این فاز آلی به فاز مایی در حال چرخیدن افزوده می گردد. فاز آلی با کمک حرارت یا کاهش فشار خارج شده و نانوذراتی که شامل داروی پخش شده در ماتریکس پلیمری هستند، رسوب می‌کنند. سپس ذرات با کمک فیلتراسیون یا سانتریفیوژ خالص‌سازی می‌شوند.

ته نشینی حلال (Solvent deposition)

در این فرآیند پلیمر و لیپید در حلال آلی قابل تبخیر حل شده و سپس محلول حاصل به فاز آبی که در حال چرخش با سرعت متوسط است افزوده می‌شود. در نهایت، نانوکپسول‌هایی با مرکزی روغنی و پوششی پلیمری بدست می‌آیند. با کاهش فشار می‌توان حلال آلی را نیز خارج نمود.

دناتوره کردن(Denaturation)

نانوذرات می‌توانند با دناتوره کردن درشت‌مولکول‌های طبیعی مثل آلبومین و ژلاتین در یک امولسیون روغنی بدست آیند. برای این کار درشت مولکول در یک فاز آلی توسط هموژنایز کردن محصور می‌گردد و سپس به آرامی به فاز مایی افزوده می‌شود. در نهایت ذرات با استفاده از آلدهید، تخریب از طریق گرما یا سرد کردن زیر نقطه تشکیل ژل، به شکل جامد در می‌آیند. بسته به سرعت چرخش، قدرت هموژنایزر و قدرت برش آن اندازه ذرات متفاوت خواهد بود.

جدول ۳ برخی از تحقیقات انجام گرفته روی نانوذرات پلیمری برای دارورسانی به مغز را نشان می‌دهد.

۵–روش‌های غالب عبور نانوذرات از سد خونی– مغزی

روش‌های مختلفی که مواد می‌توانند از طریق آن از سد خونی– مغزی عبور کرده و به سلول‌های مغز برسند، در شکل ۲ توضیح داده شده است. اما در این میان به نظر می‌رسد دارورسانی نانوداروها از روش‌های زیر باشد:

انتقال با کمک جذب Absorptive-mediated endocytosis, AME

این انتقال با ایجاد برهمکنش الکترواستاتیک بین ذره با بار مثبت و غشاهای پلاسمایی با بار منفی آغاز می‌شود. این مسیر مختص مغز نیست و در کبد، کلیه و یا ریه هم وجود دارد. در یک تحقیق با استفاده از پلیمر پلی لاکتاید که به پلیمر PEG اتصال یافته بود، نانوذرات تهیه شدند و نتایج، انتقال نانوذرات ایجادی با کمک جذب را نشان داد (هدف از حضورPEG ، بهبود عملکرد فرمولاسیون ایجادی و

http://edu.nano.ir

افزایش ماندگاری نانوذرات است).

انتقال با کمک گیرنده(Receptor-mediated transcytosis)

برای این نوع انتقال، باید بر روی نانوذره لیگاند خاصی قرار داده شود تا با اتصال به یک گیرنده‌ی خاص امکان ورود به سلول‌های مغزی را داشته باشد.

انتشار غیر فعال

با توجه به خاصیت لیپیدی نانوذرات لیپیدی جامد، احتمال عبور آنها از طریق انتشار غیر فعال وجود دارد. در چند تحقیق میزان دارو در سلول‌های مغزی نیز اندازه‌گیری شد که نشانگر افزایش ورود دارو به سلول در هنگام حضور لیپید در سطح نانوذره در مقایسه با حالتی که لیپید حضور نداشت، بود .

٦- پایداری

در تعدادی از تحقیقات که بر روی پایداری نانوذرات ایجاد شده در محیط‌های مختلف مانند محیط اسیدی، سرم انسانی و آب صورت پذیرفته است، نانوذرات پایداری مناسبی داشته اند .مثلا نانوذرات در محیط اسیدی تا چندین ماه بدون رسوب باقی می مانند یا سوسپانسیون آنها در سرم انسانی تا ۸ روز پایدار است. در نتیجه این ساختارها توانایی ایجاد فرمولاسیون دارویی چه به صورت محلول و چه به صورت پودر لیوفیلیزه را دارند

بحث و نتیجه گیری:

برای دارورسانی به مغز باید بر سد خونی- مغزی غلبه نمود. فناوری نانوذرات می‌تواند روشی ارزشمند برای انتقال داروها از این سد باشد زیرا نانوذرات اندازه‌ای کوچک در حدود ۲۰۰ نانومتر دارند و قابل پخش شدن در محیط مایی هستند. بسته به روش ساخت می توان دارو را در داخل نانوذره یا در سطح آن قرار داد. به علاوه نانوذرات پایداری کافی برای ایجاد فرمولاسیون‌های دارویی را دارند. در نتیجه مبحث دارورسانی به مغز از راه نانوذرات می‌تواند یکی از شاخه های قابل پیشرفت برای درمان بیماری ها با کمک فناوری نانو باشد.

فهرست

منابع

[1] Thassu, D., Deleers, M., Pathak, Y. "Nanoparticulate Drug Delivery Systems", USA: Informa Healthcare Inc, (2007).
[2] Blasi, P., Giovagnoli, S., Schoubben, A., Ricci, M., Rossi, C. "Solid Lipid Nanoparticles for Targeted Brain Drug Delivery", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 59, pp. 454-477, (2007).
[3] Humtsoe, L. C. "Brain Delivery by Solid Lipid Nanoparticles for CNS Drugs", International Journal of Pharmaceutical Research and Development, Vol. 3, pp. 206-216, (2011).
[4] Roney, C., Kulkarni, P., Arora, V., Antich, P., Bonte, F., Wu, A. "Targeted Nanoparticles for Drug Delivery through the Blood-Brain Barrier for Alzheimer's Disease", Journal of Controlled Release, Vol. 108, pp. 193-214, (2005).
[5] Lockman, P. R., Mumper, R. J., Khan, M. A., Allen, D. D. "Nanoparticle Technology for Drug Delivery Across the Blood-Brain Barrier", Drug Development and Industrial Pharmacy, Vol. 28, pp. 1-12, (2002).
[6] Nalwa, H. S. "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", Vol. 7, pp. 91-104, (2004).

http://edu.nano.ir

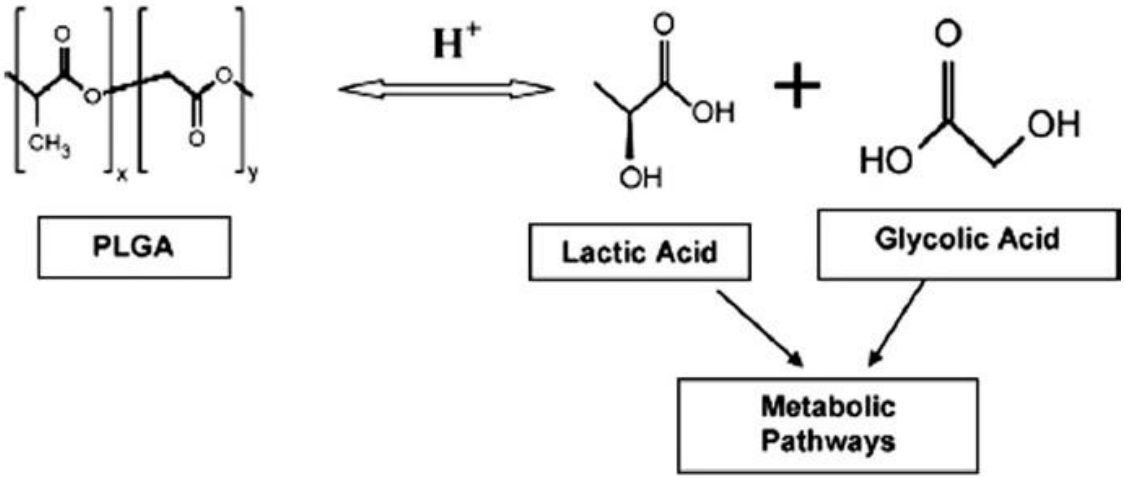
قسمت بیست و سوم: دارورسانی مبتنی بر نانوذرات پلیمری پایه PLGA

پلی لاکتیک-کو-گلیکولیک اسید Poly lactic-co-glycolic acid=PLGA یکی ازتوسعه یافته ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر است و به خاطر خواص جذابش به طور گسترده‌ای در اهداف دارورسانی مورداستفاده قرار می گیرد. دلایل اینکه چرا برای طراحی نانوذرات به عنوان سیستم های دارورسان در زمینه های مختلف بیوپزشکی مثل واکسیناسیون، التهاب و سایر بیماریها از PLGA استفاده شده، را در این مقاله خواهیم خواند .

۱ -مقدمه

پلی لاکتیک-کو-گلیکولیک اسید(PLGA)،یکی از موفق ترین پلیمرهایمورد استفاده در دارورسانی است چون هیدرولیز آن منجر به تولید مونومرهای متابولیتی لاکتیک اسید و گلیکولیک اسید می شود (شکل ۱). چون این دو مونومر اندوژن بوده و به راحتی توسط بدن و از طریق چرخه کربس متابولیزه می شوند، بنابراین با استفاده از PLGAکمترین سمیت سیستماتیک در کاربردهای دارورسانی یا بیوپزشکی ایجاد می شود PLGA .برای استفاده در سیستم های مختلف دارورسانی در انسان، دارای تاییدیه از FDA (سازمان غذا و داروی آمریکا) و آژانس پزشکی اروپا (EuropeanMedicine Agency =EMA)می باشد. این پلیمرها به صورت تجاری با جرم مولکولی و ترکیبات کوپلیمری مختلف موجود هستند و زمانتخریب آنها برحسب جرم مولکولی و کوپلیمریزاسیون، می تواند بین چندین ماه تا چندین سال به طول بیانجامد.

فرمولاسیون نانودارو به انتخاب سیستم پلیمری مناسب با بیشترین امکان کپسولاسیون (بازده بالای کپسولاسیون)، ارتقاء زیست دسترس پذیری و زمان نگهداری، بستگی دارد. قابلیت هدفگیری نانودارو با اندازه ذرات، بارسطحی، اصلاح سطح وآبگریزی، تحت تاثیرقرار می گیرد. از میان این موارد اندازه نانوذرات و توزیع آنها، برای تعیین برهمکنش آنها با غشاء سلولی و نفوذ آنها از میان موانع فیزیولوژیکی حائز اهمیت اند. برای درونی سازی سلولی



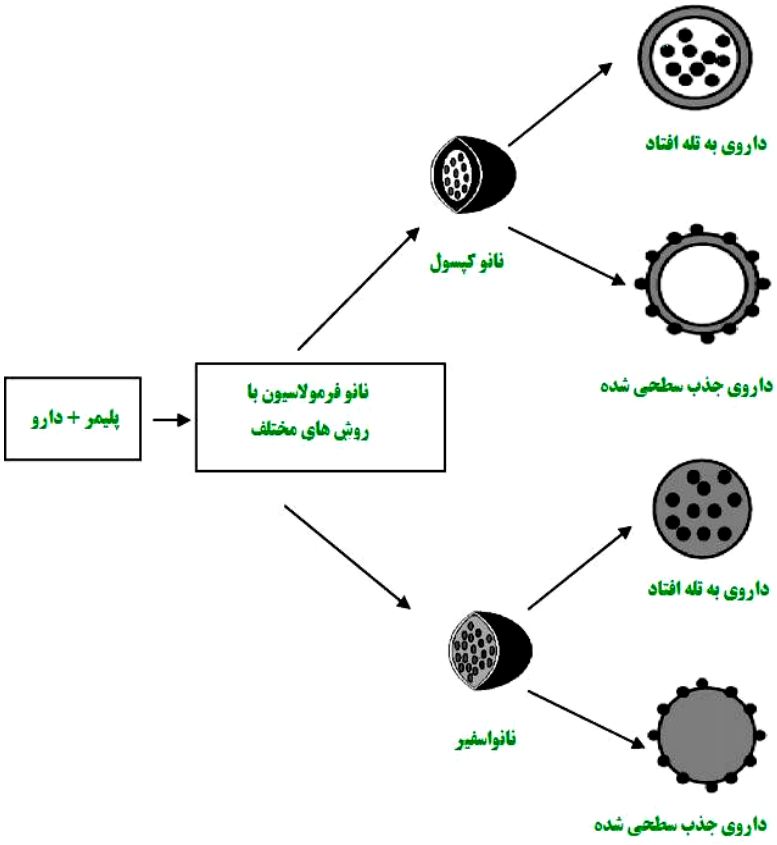
شکل ۱-هیدرولیز PLGA

* سید حسین مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

نانوذرات، دانستن نوع بارسطحی برای تخمین اینکه آیا نانوذرات در جریان خون خوشه می شوند و یا که به سلول های دارای بار مخالفمتصل می شوند، مهم است. بارسطحی کاتیونی، به دلیل اینکه برهمکنش نانوذرات با سلول ها را بهبود بخشیده و موجب افزایش سرعت و وسعت درونی سازی می شود، مطلوب تر است .برای تحویل هدفمند، نانوذرات پایدار در گردش سیستماتیک در بدن، مورد نیازهستند. اما نانوذرات متداول با سطوح آبگریز به سرعت فاگوسیت شده و پاک سازی می شوند. برای افزایش مدت گردش و پایداری در خون، سطوح نانوذرات با مولکول های گوناگون اصلاح می شود. پوششی از پلیمرهای آبدوست موجب تشکیل ابری از زنجیره ها بر سطح ذره شده که پروتئین های پلاسما را دفع می کند .مکانیسم رهاسازی با وزن مولکولی پلیمرهای استفاده شده، تغییر می کند .

۲- تهیه وکپسولاسیون داروها در نانوذرات پلیمری

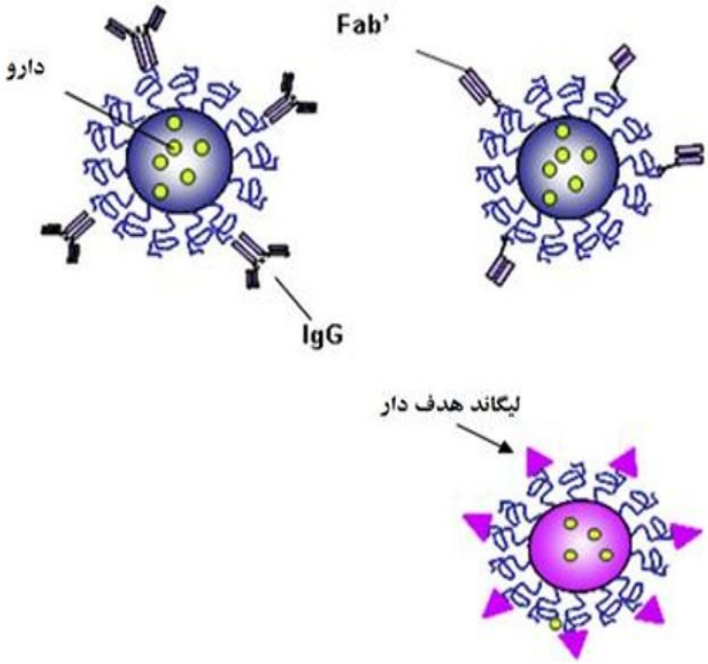
نانوذرات پلیمری، بر اساس نوع کاربرد و نوع داروی کپسوله شده، با روش های گوناگونی تهیه می شوند. این امرموجب ارتقاء دانش نانوداروها می شود. نانوذرات پلیمری زیست تخریب پذیربه دلیل امیدبخشی هایی که در زمینه دارورسانی دارند، به شدت بر انواع دیگر حامل ها ترجیح داده می شوند. این نانوذرات ویژگی رهاسازی کنترل شده و ممتد دارند، اندازه ای درابعاد سلولی داشته وبا بافت وسلولها، زیست سازگاری دارند. علاوه بر این نانوداروها در خون پایدارو غیر سمی بوده و ازمضراتی چون: لخته کردن خون، تحریک سیستم ایمنی، التهاب زایی و فعال کردن نوتروفیلها عاری هستند.این ذرات زیست تخریب پذیربوده و از سیستم رتیکولو اندوتلیال دوری میکنند و برای حمل انواع مولکولهای دارویی، پروتئینی، پپتیدی یا نوکلوئیک اسیدی، مناسب هستند.روش عمومی تهیه و کپسولاسیون نانوداروهای زیست تخریب پذیر در شکل ۲، نشان داده شده است .مولکولهای دارو، هم می توانند به سطح نانوکره متصل شده یا درون نانوکپسول، قرارگیرند. مولکول های دارو هم می توانند در داخل نانو ذره به تله



شکل ۲ -نوع نانو ذرات زیست تخریب پذیر: نانوکپسول و نانوکره (اسفیر)

http://edu.nano.ir

شکل ۳- پگیله کردن نانو ذرات



شکل ٤- نانو ذرات هدف دار

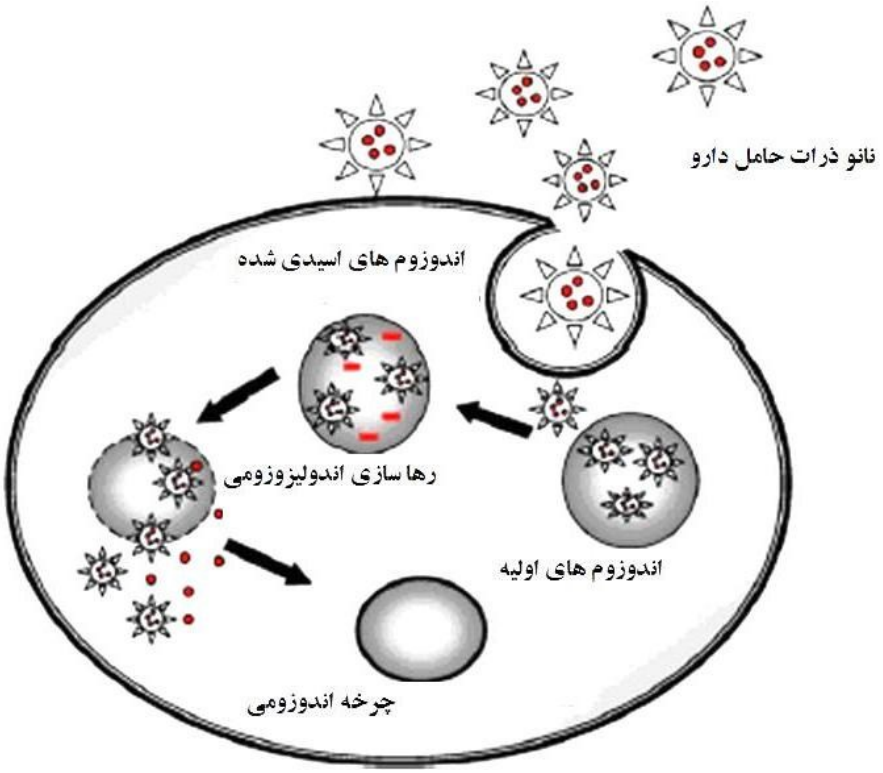
بیافتند هم بر سطح آن جذب شوند.

۳- اصلاح سطح

چندین روش اصلاح سطح برای تولید نانوذرات غیر قابل تشخیص توسط سیستم رتیکواندوتلیال(RES) ، وجود دارد. نانوذرات می توانند با مولکول هایی پوشیده شوند که با ایجاد لایه‌ای آبدوست در سطح، موجب پنهان شدن سطوح آبگریزشود. گونه بسیار رایج برای اصلاح سطح، پلیمرآبدوست و غیر یونی پلی اتیلن گلیکول(PEG) است (شکل۳). پگیله کردن(PEGylation)نیمه عمرگردش خون نانوذرات را تا چندین برابر افزایش می دهد. علاوه براین PEGزیست سازگاری خوبی دارد. انواع دیگر پلیمرها مثل پولاکسامر، پولاکسامین یا کیتوزان برای اصلاح سطح بررسی شدند که این گروه ها از برهمکنش های آبگریز و الکتروستاتیک ممانعت به عمل می آورند. علاوه بر این، مولکول های پلی کلونال ایمونوگلوبولین G یا (IgG) به عنوان پوشش نانوذرات PLGA مورد استفاده قرارگرفتند که موجب افزایش پاسخ ایمنی نانوذرات شدند. برای پرهیز از جذب شدن توسط سیستم فاگوسیتوز تک هسته ای mononuclear phagocytic system, MPS نانوذرات پوشیده شده با کربوهیدرات، گزارش شده اند.

از دیگر کاربردهای اصلاح سطح، هدف قرار دادن تومورها یااندامها است تا اتصال گزینشی سلولی و ورود از طریق

http://edu.nano.ir



شکل۵- نمایی از نانوذرات وارد شده به سلول

گیرنده های آندوسیتوز را افزایش دهد. اغلب لیگاندهای هدف از طریق اتصالات زنجیره هایPEG به سطح نانو ذرات پیوند می خورند(شکل٤ .(لازم است که لیگاندها به طور مناسبی به نانو ذرات متصل شوند تا بتوانند تمایل خود را برای اتصال به گیرنده ها حفظ کنند. همانقدر که پوشش مناسبی از PEG برای اجتناب از تشخیص توسط RES لازم است، لیگاندها هم می‌بایست دور از سطوح نانو ذرات قرارگیرند تا بوسیله زنجیره هایPEG پوشیده نشوند.

همچنین بارهای سطحی نانو ذرات تاثیر مهمی برجذب و برهمکنش آنها با سلول ها دارد.نانو ذرات با بارهای مثبت به دلیل برهمکنش های موجود بین ذرات باردار مثبت و غشاءهای سلولی با بار منفی، مقدار ورود بیشتری را نشان می دهند. علاوه بر این به نظر می‌رسد که نانوذرات با بارهای مثبت بعد از ورود وساکن شدن در نزدیکی هسته مجبور به فرار از لیپوزوم ها هستند در حالی که نانو ذرات خنثی یا با بارمنفی به لیپوزوم ها وارد می شوند. نانوذرات PLGA دارای بار منفی هستند و می توانند با اصلاح سطح به بارهای خنثی یا مثبت تغییر کنند .

٤- نحوه ورود به بدن

نانوذرات PLGAبه تدریج از طریق فاز سیال پینوسیتوزو همچنین از طریق آندوسیتوز به واسطه کلاترین وارد سلول می شوند.نانوذرات PLGA به سرعت از لیزوزوم های درونی گریخته و در مدت زمان نهفتگی ۱۰دقیقه ای وارد سیتوپلاسم می شوند (شکل ۵)برهمکنش های تسهیل شده نانوذرات با غشاء های وزیکولی، به طورموضعی و موقت منجر به از بین رفتن پایداری غشاء شده و زمینه فرار نانوذرات به درون سیتوزول را فراهم می‌کند. بدن، ذرات آبگریز را به عنوان اجزای خارجی می‌شناسد. سیستم رتیکولو-اندوتلیال (RES) آنها را از جریان خون حذف کرده و به کبد می برد که یکی از مهمترین موانع بیولوژیکی برای دارورسانی کنترل شده پایه نانوذرات محسوب می شود. اتصال پروتئین های اوپسونین موجود در سرم خون به نانوذرات تزریق شده، منجر به اتصال ذرات اوپسنی به ماکروفاژها شده و تدریجا منجر به درونی کردن آنها توسط فاگوسیتوزیز می شود.آقای لوتسیاک و همکارانشان به تازگی نشان داده اند که جذب نانوذراتPLGAتوسط

http://edu.nano.ir

سلولهای دندریتیکی انسانی صورت می پذیرد. نانوذرات PLGA ای که حاوی نشانگر تترامتیل رودامین-دکستران هستند و با روش تبخیر حلال تولید می شوند؛ بر روی سلول های دندریتیکی و ماکروفاژهایی که ازلوکوسیت های فرعی خون بدست آمده اند،آزمایش شد. بررسی سلول ها توسط میکروسکوپ کانفوکال مشخص کرد که بعد از ۲٤ ساعت نانوسفرها همانند ماکروفاژها و به اندازه مساوی در مدل های مختلف سلول به درون سلولهای دندریتیکی وارد شدند.

۵- چالشهای نانوذرات PLGA

نانوذرات باید توان کپسوله کردن بالا (میزان درصد داروی بارگیری شده به مقدارکل داروهای استفاده شده برای فرمولاسیون) و توان زیادی در بارگیری دارو(میزان درصد داروی بارگیری شده نسبت به مقدار کل نانوذرات) داشته باشند. تخمین دقیق ظرفیت دارو آسان نیست چون نانوذرات سیستمی کلوئیدی دارند. بنابراین بیشترین روش مطرح شده برای جداسازی نانوذرات از داروهای کپسوله نشده یا جذب نشده، اولتراسانتریفیوژ است. بازده کپسوله کردن داروها از ٦٪ تا ۹۰٪ برای دگزامتازون و پاکلیتاکسل متغیر است .

از چالش های عمده نانوذرات پایه PLGA ، بارگیری ضعیف آنها است. بنابراین وقتی اغلب راندمان کپسوله شدن آنها بالا است، بارگیری دارو عموما پایین است(در حدود۱٪، یعنی نانوذرات حاوی ۱ میلی گرم از جزء ترکیبی فعال در ۱۰۰ میلی گرم نانوذرات پلیمری هستند). بارگیری ضعیف مشکلاتی را برای برخی از داروها در طرح هاینانوذرات پایه PLGA ایجاد می‌کند. چالش مهم دیگر، رهاسازی انفجاری دارو است که برای اغلب نانوذرات پایه PLGAمطرح می شود. لذا احتمال نرسیدن دارو به بافت یا سلول های هدف وجود دارد که باعث کاهش راندمان می شود .

٦- کپسوله کردن انواع داروها در نانوذرات PLGA

٦-۱- کپسوله کردن پروتئین ها

کپسوله کردن پروتئین های درمانی در نانوذرات PLGA گزینه امید بخشی برای غلبه بر مشکلاتی است که با تزریق دهانی پروتئین ها ایجاد می‌شود. متصل کردن پروتئین ها به ماتریکس پلیمری، سدی در مقابل تخریب آنزیمی و هیدرولیتیکی در محیط بدن است. ازسوی دیگر احتمال زیست سازگاری و در برخی حالات حمل پروتئین به ناحیه هدف، بهبود بخشیده می شود(شکل٦)

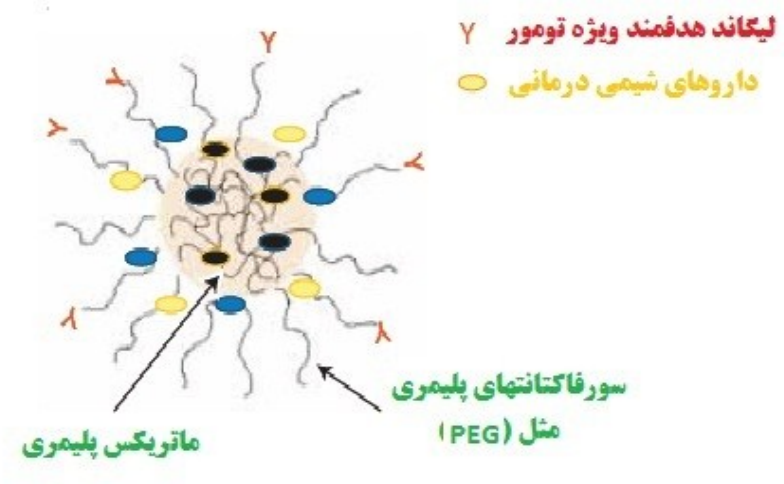
٦-۲- کپسولاسیون هورمون ها در نانوذرات PLGA

استروئید یکی از قدرتمندترین استروژن طبیعی است و عمدتا برای علائم پس از یائسگی، به عنوان بخشی از هورمون درمانی، به تنهایی یا با هورمون دیگری به نام پروجستین تجویز می شود. همچنین دیده شده که جذب استروئید خطر ابتلا به بیماری آلزایمر را به واسطه ارتقاء رشد و بقای نورون های کولینرژیک (cholinergic)وته نشینی آمیلوئید مغزی، کاهش می دهد و بر ساختار اندامی همچون استخوان هم تاثیرگذار است. ازنانوذرات PLGA ، برای کپسوله کردن استروئید استفاده می شود. تغییر در وزن مولکولی وترکیب کوپلیمری PLGA در شرایط آزمایشگاهی و بدنی ، رهاسازی متغییری دارد. در شرایط آزمایشگاهی، رهاسازی دارو با افزایش وزن مولکولی و محتوای لاکتیدی PLGA، کاهش می یابد .بنابراین استروئید بارگیری شده با نانوذرات PLGA می تواند موجب بهبود زیست دسترس پذیری دهانی و کاهش میزان دوزهای مصرفی شود و در پی آن کاهش اثرات جانبی و افزایش رضایت بیمار حاصل می شود.

٦-۳- کپسولاسیون داروی دگزامتازون با نانوذرات PLGA

اغلب دگزامتازون در مورد منتژیت باکتریایی، قبل از آنتی بیوتیک تجویز می شود .این دارو پاسخ التهابی بدن به باکتری، با تحریک آنتی بیوتیک ها را کاهش داده و بازده را بهبود می بخشد. دگزامتازون موجب جلوگیری از نفوذ

http://edu.nano.ir



شکل٦- شمایی از پلیمر حاوی لیگاندهای هدفمند بارگیری شده با دارو

لوکوسیت ها به ناحیه عفونی می شود. دگزامتازون، کورتکوئیدی کم محلول و کریستالی است که برای معالجه ورم ماکولار دیابتی، به صورت ایمپلنت استفاده می شود . دگزامتازون با روش تبخیر حلال بر نانوذرات PLGA قرار می گیرد. بیشترین بارگیری با مقدار ۱۰۰mg در مخلوط استون- دی کلرو متان بانسبت حجمی (۱:۱) و ۱۰mg دگزامتازون، بدست آمد. در شرایط آزمایشگاهو بعد از ٤ ساعت نهفتگی در دمای۳۷ درجه سانتی گراد، دارو به صورت کامل از این فرمولاسیون، رها می شود.

٦-٤- کپسولاسیون داروی دیابت(انسولین) در نانوذرات PLGA

چهار تزریق زیرپوستی انسولین در روز لازم است تا سطح گلوکز سرم در سطح معمولی، قرار بگیرد. فرمولاسیون ویژه ۱/٦ ٪ زینک انسولین در PLGA با افزودنی های الیگومر فوماریک انیدرید و اکسید آهن، برای تجویز دهانی موثر یافته شد .بازده این فرمولاسیون درتحویل درون روده ای زینک انسولین ۱۱/٤ ٪ است و وقتی که با تجمع همزمان گلوکز مواجه شود، قادر به کنترل سطح گلوکز پلاسما است. انسولین بارگیری شده با PLGA استفاده می شود تا استحکام انسولین را در حین فرمولاسیون و تحویل، حفظ کند. هنگامی که نانوذرات با تکنیک تبخیر حلال تهیه شدند، بالاترین بازده کپسولاسیون، ۷۵ ٪ مشاهده می شود.

٦-٥- کپسولاسیون داروی اعصاب و روان(هالوپریدول) در نانوذرات PLGA

هالوپریدول دارویی علیه بیماری های روان است که برای معالجه اسکیزوفرنی و در حالت های روانی حاد، استفاده می شود. هالوپریدول فعالیت قوی ای علیه توهم وتصور دارد که عمدتا به خاطر انسداد گیرنده دوپامین در مزوکرتکس و سیستم لیمبیک مغز است. از PLGA برای کپسوله و رهاسازی کنترل شده هالوپریدول استفاده می شود. گروههای انتهایی PLGA تاثیر عظیمی بر راندمان تشکیل هالوپریدول و آزادسازی آن از نانوذرات PLGA دارند. میزان راندمان الحاق دارو به نانوذرات PLGA (پوشیده شده)با گروههای انتهایی هیدروکسیلی، بیشتر از ۳۰٪ است در حالی که همین میزان برای نانوذرات PLGA با گروههای انتهایی متیلی در حدود ۱۰ %است. الحاق هالوپریدول به PLGA با گروههای انتهایی COOH- (پوشیده نشده)، سه برابر بیشتر از PLGA پوشیده شده، می باشد PLGA .های پوشیده نشده رهاسازی اولیه انفجاری کمتر و دوره طولانی تری از رهاسازی هالوپریدول در مقایسه با PLGA پوشیده شده دارند.

٦-٦- کپسولاسیون داروهای مختلف ضدسرطان با نانوذرات PLGA

PLGA دارای تایید یه درمانی برای استفاده برای انسان از

http://edu.nano.ir

FDA است و بسیاری از داروهای ضدسرطان در درون PLGA قرارگرفته اند. این نانوذرات بارگیری شده، داروهای با انحلال پذیری ضعیف و ناپایدار را از محیط بیولوژیکی محافظت می کنند و آنقدر کوچک اند که می توانند در مویرگها نفوذ کرده، در سلول ها وارد شده و از آندوزوم فرار کنند. علاوه براین سطح آنها برای تحویل هدفمند مولکول ها به تومور یا سایر بافت ها قابلیت اصلاح دارد شکل ٦ PLGA های با اندازه منافذ بزرگتر دارای کاربری چندگانه بوده و برای تصویربرداری و آشکارسازی مورد استفاده قرار میگیرند. از نانوذرات PLGA برای کپسوله کردن داروهای مربوط به سرطان مثل پاکلی تاکسل، دکسوروبیسین، ۵- فلئوروواوراسیل، ۹-نیتروکامپتوتسین، سیس پلاتین، تریپترولین، دگزامتازون و زانتون با موفقیت انجام شده است .

۷- واکسیناسیون با نانوذات پایه PLGA

تحویل نانوسیستمی قادر به افزایش جذب آنتی ژن ها یا محرک ها توسط سلول های ارائه کننده آنتی ژن (Antigen Presenting Cells , APCs)می باشد و عکس العملهای ایمنی بهتری نسبت به همتاهای محلول خود دارد . آنتی ژن های زیادی به عنوان پروتئین ها، پپتیدها، لیپوپپتیدها، ویروس ها یا DNA پلاسمید در نانوذات PLGAبا موفقیت فرموله شده اند. رهاسازی طولانی مدت آنتی ژن ها در واکسیناسیون، پاسخ های ایمنی بسیار موثری تولید می‌کند. نانوذات PLGA می توانند در شرایط آزمایشگاه به طور پیوسته آنتی ژن های گیرافتاده را در مدت زمان طولانی رهاکنند.نانوذات PLGAبه عنوان سیستم های تحویلی می توانند، آنتی ژن، ترکیبی از آنتی ژن های مختلف و یا مهمتر از سایرین، ترکیب آنتی ژن ها ومواد‌کمکی را در ذره یکسان، کپسوله کنند .گفته می شود که بایستیآنتی ژن ها و موادکمکی درذره یکسان و با هم تحویل داده شوند تا به طور همزمان به سلول یکسان وارد شوند. علاوه بر آن نانوذات PLGAحاوی دوز های بسیار کم آنتی ژن و موادکمکی، منجر به تولید پاسخهای قوی سلول های Tمی شوند. مصرف پایین دوزهای این مولکول ها نه تنها در کاهش دادن اثرات جانبی تولید شده توسطموادکمکی موثر است بلکه از دیدگاه اقتصادی هم حائز سودمندی هایی هستند و چندین آنتی ژن و موادکمکی می توانند به طور موفقیت آمیزی در درون نانوذاتPLGAکپسوله شوند .

۸- بحث و نتیجه گیری

نانوذاتPLGA حائز منافع زیادی در دارورسانی هستند. این نانوذات می توانند دارو ها را از تخریب محافظت کرده و پایداری آنها را زیاد کنند. در این مقاله به معرفی PLGA پرداخته و نحوه ورود به بدن PLGA، چالش های موجود و شیوه های حمل مولکولهای زیستی مختلف مورد بررسی قرار گرفت .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

.[۱]Danhier, F., Ansorena, E., Silva, J-M., Coco, R., Breton, A-L., Preat, V., "PLGA-based nanoparticles: An overview of biomedical applications", Journal of Controlled Release, Vol, 161.,pp, 505–522, (2012).

[2].W.H,Suh, et al.,"Nanotechnology, nanotoxicology, and neuroscience"., Progress in Neurobiology,.Vol, 87(3),pp, 133-170., 2009.

[3]. R,Pintoeis, C., et al.,"Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles.Nanomedicine: Nanotechnology", Biology and Medicine,Vol, 2(1),pp, 8-21., 2006.

[4].Kumari.A, Yadav,S. K., Yadav, S. C., "Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems"., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,Vol, 75.,pp, 1–18., 2010.

http://edu.nano.ir

۱

۲۴

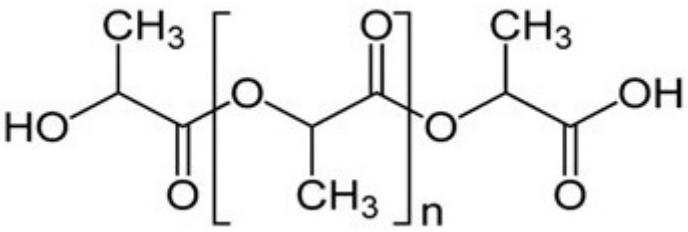
قسمت بیست و چهارم: نانو پلیمرهای زیست تخریب پذیر PLAسیستمی دارو رسان

نانوذرات زیست تخریب پذیر به عنوان ابزارهای دارورسان مورد استفاده قرارگرفته اند که این امر به دلیل زیست دسترس پذیری بسیارخوب، کپسولاسیون خوب، رهاسازی کنترل شده و سمیت کم، میباشد. نمونه ای از این پلیمرها، PLA است که به وفور در موارد مختلف دارویی و بیوپزشکی مورد مطالعه قرارگرفته است. دراین مقاله به کپسولاسیون برخی از داروها، هورمونها و پروتئینها با PLA و فرم اصلاح سطح شده آن، اشاره خواهد شد .

۱- مقدمه

نانوذرات زیست تخریب پذیر برای بهبود کیفیت درمانی داروهای پزشکی مختلف (محلول یا نامحلول در آب) و مولکولهای زیست فعال، استفاده شده که با بهبود زیست دسترس پذیری، حلالیت و زمان نگهداری همراه است. فرمولاسیون های نانوذره–دارو، هزینه های پرداختی بیماران و خطر مسمویت با دارو را کاهش می دهند.

نانوکپسولاسیون داروها (نانودارو)، بازده دارو، ویژگی های دارو، قابل تحمل بودن و شاخص های درمانی را افزایش می دهد و فواید بسیاری در محافظت در مقابل تخریب زود هنگام، برهمکنش با محیط بیولوژیکی، افزایش جذب به بافت انتخابی،افزایش زیست دسترس پذیری، بهبود زمان نگهداری و نفوذ درون سلولی دارد. چندین مولکول دارو یا مولکولهای زیست فعال مربوط به برخی بیماریها، برای بهبود زیست دسترس پذیری، فعالیت زیستی و تحویل کنترل شده، به طور موفقیت آمیزی کپسوله شده اند. نانو داروهای بیماریهای رعب آوری همچون سرطان، ایدز، دیابت، مالاریا و سل در فازهای مختلف آزمایش برای تست وجود دارند و برخی از آنها تجاری سازی شده اند. به هرحال پیدایش و ظهور نانو حاملهای دارو رسان، امیدهای تازه ای را در خصوص بهبود شاخص های درمانی وکیفیت دارورسانی از خود نشان می دهند. نمونه ای از این سیستم های دارو رسان پلی لاکتید اسید است (شکل ۱)،که در این مقاله مد نظر قرار خواهد گرفت.

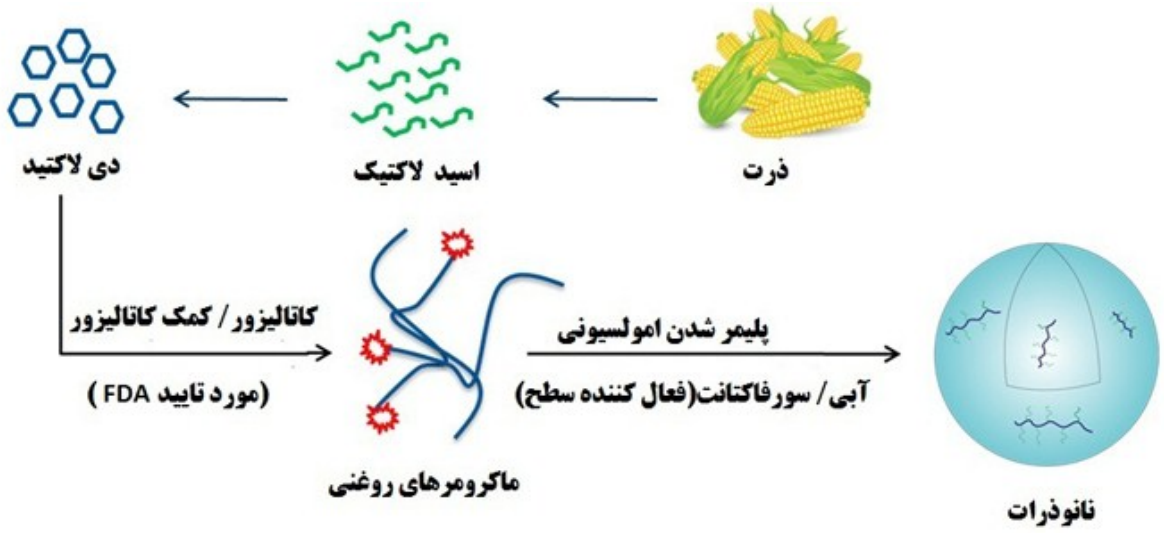


شکل ۱- پلیمر پلی لاکتید اسید(PLA)

۲- پلی لاکتید اسید (PLA)

پلیمرهای(polylactic acid) PLA موادی زیست سازگار و زیست تخریب پذیری هستند که در بدن و به دنبال متابولیسم کربوهیدرات، به واحدهای مونومری لاکتیک اسید که واسطه هایی خنثی هستند، تبدیل می شوند PLA .به دلیل زیست سازگاربودن و زیست تخریب پذیر بودن، به طورگسترده ای در پزشکی کاربرد دارد.این ماده به دلیل سهولت تغییر آبگریزی اش، بیشتر در فرمهای PLGA کوپلیمری از PLA و poly glycolide PGA، استفاده میشود. نانوذرات PLA ازجمله امیدبخش ترین سیستمها برای دارورسانی و دارورسانی هدفمند، محسوب میشود. به منظور موثر بودن نانوذرات PLA می بایست الزامات ویژه ای مثل اندازه، بارسطحی، بازده کپسولاسیون و رفتارهای

* سید حسین مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۲– شمایی از شیوه تهیه نانوذرات PLAبا قابلیت زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری

رهاسازی دارو به خوبی رعایت شوند. برای مثال، برای بافت تومور هدف از طریق هدفگیری غیرفعال و یا برای نفوذ به سدهای بیولوژیکی(مثل سد خونی مغز)، نانوذراتی کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر و ابعاد باریک مورد نیاز است. اما روشهای سنتی به نانوذرات PLA با ابعادی بیشتر از ۱۰۰ نانومتر منجر می شود .

شکل ۲ شمایی از شیوه تهیه نانوذرات PLA با قابلیت زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری را نشان می دهد.

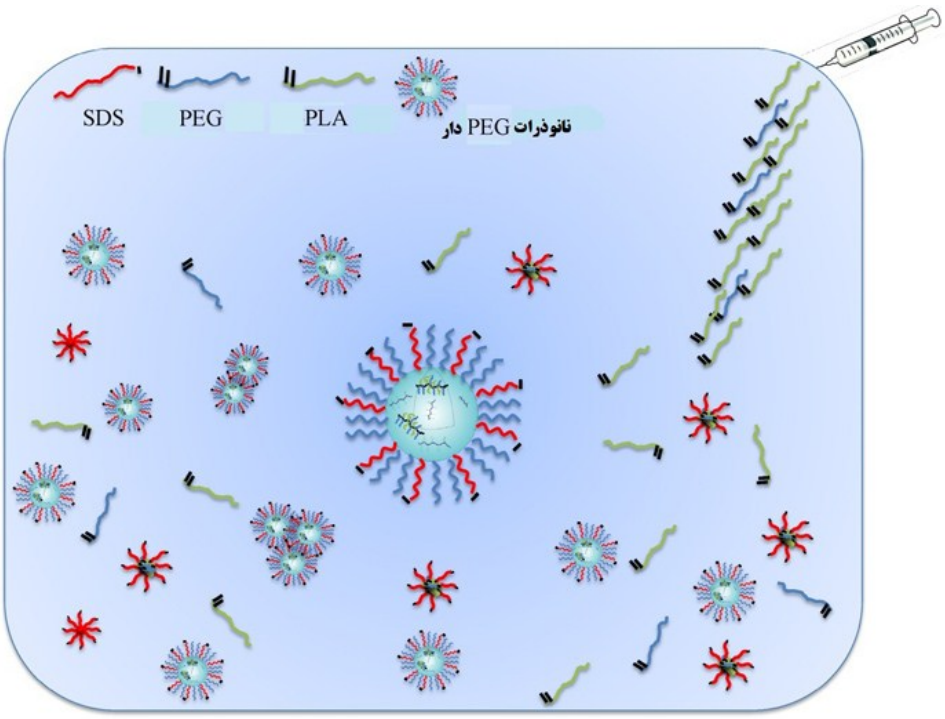
۳- روشهای ساخت PLA

نانوذرات PLAبیشتر با روشهایی مثل تبخیرحلال، جابه جایی حلال، نفوذ حلال، پلیمرشدن امولسیونی، نمکی شدن، نانوترسیب وهم ترسیبی، تهیه می شوند. روش نمکی شدن برپایه جداسازی حلال قابل اختلاط با آب از محلول آبی با عاملهای نمکی همچون منیزیم کلرید یا کلسیم کلرید است و روش پلیمرشدن امولسیونی، برای فراهم کردن نانوذراتی با ابعادکمتر از۲۰ نانومتر، بسیار مناسب است. در این روش PLAبا کمک کاتالیزور، باگروههای انتهایی آکریلات اصلاح می شود .ماکرومونومرهای حاصل ازطریق پلیمرشدن امولسیونی پلیمریزه میشوند تا نانوذرات پراکنده باریک تولیدکنند (شکل ۲). تخریب پذیری و آبگریزی این نانوذرات توسط زنجیرههای جانبی PLA با طولهای مختلف،کنترل می شود. بااین روش نانوذرات PLA با قابلیت تخریب پذیری وآبگریزی در یک محیط واکنش ودر غیاب سورفاکتانت، به راحتی PEG دار می شوند PLA .می تواند با آکریلات و دیگرگروه ها نیز، عامل دار شود

۳-۱- اصلاح سطح

همانطورکه عنوان شد، نانوذرات PLA علاوه بر استفاده وسیع در دارورسانی به عنوان بخیه های جراحی و ایمپلنتهای بدن هم استفاده میشوند. اما به دلیل تحریک سیستم ایمنی بدن به عنوان جسم خارجی استفاده از آنها با محدودیت مواجه میشود. این امر به دلیل جذب سریع پروتئین ازسیال بیولوژیکی برسطح PLA است که معمولا باعث پاسخ ایمنی یا منعقد شدن خون میشود. برای حذف یا کاهش جذب سطحی پروتئین بر سطح زیست مواد و نانوذرات، ویژگی سطحی ابزارهای تحویلی می بایست اصلاح شود .سطوح باید آبدوست باشند و لایه های طبیعی پذیرنده باید بیشتر پذیرنده پیوند هیدروژنی باشند تا دهنده آن. به این منظور از ژلاتین یا دکستران برای پوشش PLA استفاده شده است. اما این اصلاح سطح ناموفق بود چرا که نانوذرات با سیستم رتیکولواندوتلیال، حذف میشدند. پلیمر (PEG), Poly ethylene glycolیا یا (poly(ethylene oxide)=PEO)به عنوان یکی ازموثرترین پلیمرهای ساخته

http://edu.nano.ir



شکل۳- شمایی از پلیمریزاسیون امولسیونی برای تهیه نانوذرات تخریب پذیر PLA، PEGدار شده SDSسورفکتانت)

شده است که از جذب پروتئین از سیال بیولوژیکی ممانعت میکند. در دارورسانی هدفمند، نانوذرات PEG دار شده به دلیل زمان طولانی مدت گردش در بدن ترجیح داده می شوند. پلیمرآبدوست (tocopheryl polyethylene glycol succinateیا (TPGS، نیز برای اصلاح سطح نانوذرات مورد استفاده قرار می گیرد. این پوشش هم با ایجاد موانع آبدوست، موجب دفع پروتئینهای پلاسما میشود. اصلاح سطح با TPGSموجب افزایش چسبندگی نانوذرات به سطح سلولهای تومور میشود. نانوذرات PLA-TPGSمحیط ملایم تری را در مقایسه با PLAتنها ایجاد میکنند.شکل ۳ تهیه نانوذرات تخریب پذیرPLA ، PEGدار شده با روش پلیمریزاسیون امولسیونی را نشان می دهد .

٤- انتقال دارو به بدن با حاملهای PLA

نانوحامل های PLA برای انتقال داروهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است (جدول۱.)

٤-١- کپسولاسیون داروی اعصاب (ساوکسپین) در نانوذرات PLA

ساوکسپین ازطریق مسدودکردن گیرنده انتخابگر دوپامین D2عمل میکند. نانواسفیرهای حامل ساوکسپین با روش استخراج به شکل نمک، تهیه میشوند. بارگیری دارو به بالاتر از ١٦.٧ ٪ و بازده کپسولاسیون به بیشتر از ۹۵%می رسد. مطالعات رها سازی در شرایط آزمایشگاهی نشان میدهندکه این نوع حاملهای دارویی تحویل گسترده دارو را در بیشتر ازیک هفته انجام میدهند .درمحیط بدن، نانوذرات بارگیری شده با داروی اعصاب ساوکسپین قادر به ایجاد سطوح پلاسمایی پایدار بعد از تزریق درون عضلانی یا درون رگی هستند .نانوذراتی که به شیوه عضلانی تزریق می شوند درناحیه تزریق باقی میمانند، درحالی که موارد تزریق شده در رگ، بیشتر درماکروفاژها متمرکز میشوند .از٦٠٠٠ PEGو ٢٠٠٠٠ PEGبه عنوان پوششی اضافی، در حین تهیه و کپسولاسیون نانوذرات PLA استفاده میشود .این پوششها درشرایط آزمایشگاهی وحداقل درپلاسما، موانعی حفاظتی را در مقابل جذب گسترده مونوسیتهای انسان، فراهم میکنند. تجزیه پروتئینهای پلاسماکه بر نانوذرات جذب شده اند و بررسیهای آزمایشگاهی بر سلولهای ایزوله شده، نشان دهنده برخی اختلافات بین مراحل فاگوسیت بین نانوذرات معمولی و نانوذرات پوشش دار است .

http://edu.nano.ir

جدول ۱- دارو های حمل شده با نانوذرات PLA

ماده کپسوله شده	بازده کپسولاسیون	پیشرفت درمانی	ماده کپسوله شده	بازده کپسولاسیون	پیشرفت درمانی
هالوپریدول	%۳۰	رهایش دارو در بیش از ٤ روز	زیدوودین	%۵۵	فاگوسیتوز کمتر
هموگلوبین	٪ ۹/۸۷	جذب ماکروفاژی کمتر	BSA	٪ ۷۵/۶	گردش طولانی تر در خون به نسبت داروی آزاد
دگزامتازون	%۶	رهایش آهسته دارو در بیش از ۵۰ ساعت	اوریدونین	٪ ۸۸/۹۱	رهایش دارو در بیش از ۷۲ساعت
الاجیک اسید	%۵۰	بهبود جذب دهانی	نوروتوکسین- ۱	٪ ۵/۳۵	افزایش دارورسانی به مغز
پروتئین C -	٪ ۳/۸۶	رهایش C - پروتئین با PLA آبدوست، افزایش می یابد	ساوکسپین	%۹۵	رهایش کنترل شده دارو در بیش از یک هفته
پروژسترون	%۷۰	-			

٤-۲- کپسوله کردن داروهای جلوگیری از تنگی دوباره عروق (تیرفوستین ها) در نانوذرات PLA

عارضه اصلی آنژیوپلاستی عروق کرونر تنگی دوباره عروق (ری استنوز) است که مسئول ۳۵- ٤۰٪ شکست بلند مدت عمل آنژیو پلاستی عروق کرونر شناخته می شود .تشکیل لخته های جدید در عروق کرونری به تکثیر و مهاجرت سلولهای ماهیچه ای صاف (SMC) بستگی دارد. انتقال سیگنال از طریق فاکتور رشد مشتق از پلاکت (PDGF)و گیرنده های آن مسئول تنگی دوباره عروق پس از آنژیوگرافی است .تلاش های ناموفق برای کنترل تنگی دوباره عروق توسط مداخلات دارویی متداول بسیاری از پژوهشگران را وادار به تغییر رویکرد درمانی به سوی درمانهای موفق تری همچون روش تحویل موضعی دارو کرده است.گیرنده تیروزین کیناز در رد و بدل کردن سیگنال از غشای سلول نقش دارد، و تیروزین کیناز داخل سلولی در انتقال سیگنال در داخل سلول از جمله هسته شرکت می کند. تیرفوستین ها مولکولهای با وزن پائین هستندکه تیروزین کیناز را مهار می کنند. بنابراین جلوگیری از حلقه پاراکراین و اوتوکراین PDGFو bFGF ممکن می شود. این امر از طریق مهار گیرنده های فاکتورهای رشد مرتبط با فعالیت های تیروزین کیناز صورت می گیرد. تحویل داروی تیرفوستین از طریق سیگنالینگ بین غشایی بسیار ضعیف است. تحویل موضعی بازدارنده تیرفوستین (نام تجاریAG (1295-بارگذاری شده بر نانوذرات PLA به شریان کاروتید موش هیچ تاثیری بر فعالیت پرولیفراتیو و ایجاد لخته جدید در شریان آنژیوپلاستی شده نداشت که نشانگر اثر ضد مهاجرت AG-1295 بر سلول های عضلانی صاف است.

٤-۳- کپسولاسیون هورمون ها (پروژسترون) در نانوذرات PLA

پروژسترون هورمونی استروئیدی است. پروژسترون بارگیری شده با نانوذرات PLA-PEG-PLA با روش تبخیر حلال بدست می آید. بازده گیراندازی دارو در حدود ۵%± ۷۰ با ابعاد ۱۰۰ ±۲٦۰-۳۲۰ نانومتر گزارش شده است. این اختلاف، به اندازه نانوذرات PLAبه دلیل اصلاح سطح با PEGبا وزن مولکولی متغیر(٦۰-۱۲۰KDa)مربوط می شود. نانوذرات بزرگتر تهیه شده با PEG های با وزن مولکولی مختلف، رهاسازی بیشتری به نسبت نانوذرات PLAاصلاح نشده دارند. مقدار رهاسازی دارو با افزایش محتوای PEG و افزایش وزن مولکولی کوپلیمرهای-PLA PEG-PLA، افزایش می یابد و وزن مولکولی کل کوپلیمر نانوذرات، کاهش می یابد. رهاسازی انفجاری اولیه دارو با

http://edu.nano.ir

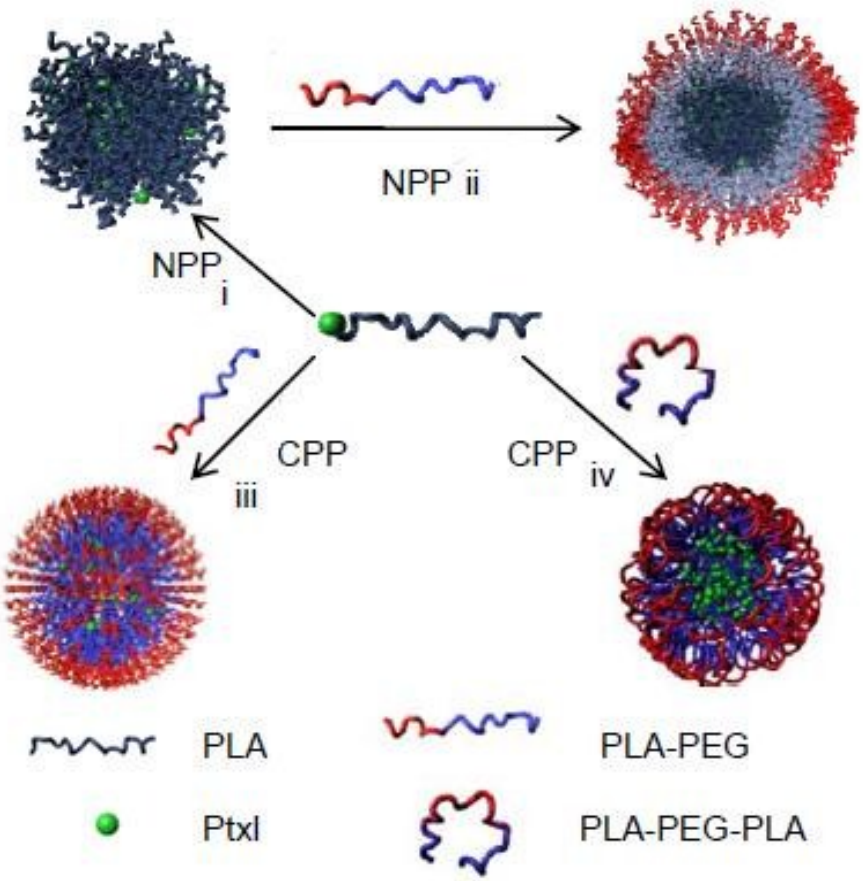
حذف قسمتهای با وزن مولکولی کم از پلیمر،کاهش یافت . به نظرمیرسدکه رهاسازی نانوذرات PLA-PEG-PLA با قسمت های آبدوست قرارگرفته بر پلیمر مادر آبگریز (PLA)، کنترل می شود

٤-٤ کپسولاسیون اوریدونین در نانوذرات PLA

اوریدونین، یک دی ترپنوئید طبیعی(ترپنوئید: هیدروکربنی غیر اشباء با فرمول C10H16است که درروغنهای ضروری یافت میشود)، است. این ماده موجب توقف رشد شده و سلولها را از لنفوئید بدخیم متلاشی میکند. موفقیت کاربرد کلینیکی آن به علت حلالیت کم در محیط آبی و شاخص درمانی پایین، بسیار محدود است. اوریدونین بارگیری شده با نانوذرات پلی (لاکتید اسید) با روش نفوذ همزمان امولسیون -حلال تهیه شد. بازده بارگیری ۸۳/۱٪±۹۸/۸۸ و میزان واقعی بارگیری دارو در نانوذرات برابر با ۳۲/۲±۰۵/۰٪ می باشد. نتایج فارماکوسنتیک نشان میدهدکه اوریدونین کپسوله شده در نانوذرات PLA به طور بارزی درگردش طولانی مدت اوریدونین درخون، موثراست. بعد از تزریق وریدی نانوذره اوریدونین PLA-غلظت پایدار و بالای اوریدونین درکبد، ریه و طحال گزارش شد. درحالی که توزیع این دارو در قلب و کلیه ها، به مقدار قابل توجهی کاهش یافت .

٤-٥- کپسولاسیون پروتئین (BSA) در نانوذرات PLA

پلیمر قورباغه ای شکل مونو(٦-(٢-آمینواتیل)آمینو-٦-داکسی-ß(سیکلودگسترین PLA-، برای کپسوله کردن موفق آلبومین سرم گاوی (bovine serum albumin, BSA) با روش امولسیون دوگانه و نانو ترسیب، تهیه شد. بازده کپسولاسیون بیشتر از ٦/٧١ % بود. نتایج نشان دادند که کوپلیمر جدید، میتواند به طور موثر BSA را بارگیری کرده و BSA بعد از رهاسازی از نانوذره پایدار باقی می ماند . کپسولاسیون موفق و تحویل پروتئینهای مربوط به



شکل ٤ -فرمولاسیون داروی ضد سرطان نانوذرات پاکلی تاکسل Ptxl– PLA، :iنانوترسیب Ptxl– PLA، :iiinانوترسیب Ptxl– PLA پس از پوشش دادنPLA-PEG ، :iiiهم ترسیبی Ptxl– PLA و PLA-PEG ، NPP= nanoprrecipitatio, CPP= co- precipitation

http://edu.nano.ir

بیماریهای گوناگون با این روش، امیدهای تازه ای را برای پروتئین درمانی، ایجاد می کند .

۵- مشخصات رهاسازی

رهاسازی دارو از نانوذرات پلیمری به دلیل کاربردهای متصور شده در دارورسانی ممتد، یکی از مهمترین ویژگیهای فرمولاسیون دارو/پلیمرمحسوب می‌شود. فاکتورهای گوناگونی بر سرعت رهاسازی داروهای گیرافتاده را موثراست. ذرات بزرگتر نسبت به ذرات کوچکتر، رهاسازی اولیه انفجاری کمتر و رهاسازی ممتد طولانی تری دارند. علاوه بر این بارگیری زیادتر دارو موجب انفجار بزرگتر و رهاسازی سریع تری میشود. برای مثال نانوذرات PLA حاوی ساوکسیپین ۱۶.۷ ٪، درمقایسه با نانوذرات حاوی ساوکسیپین ۱/۷ ٪ که محتوای خود را طی سه هفته آزاد میکند، ۹۰% دارو را طی ۲٤ ساعت رهاسازی میکند. به نظر می رسد که رهاسازی انفجاری اولیه به علت گیراندازی ضعیف دارو و یا جذب دارو در بیرون ذرات باشد. وقتی از پلیمرهایی استفاده میشودکه با دارو پیوند می دهند مثل PLGA که حاوی گروههای COOHآزاد است و یا پروتئینها، رهاسازی انفجاری کمتر میشود و در برخی حالات حتی از بین میرود و رهاسازی دارو طولانی میشود. همچنین افزودن سایر پلیمرها به پلیمرهای پایه PLA میتواند برای رهاسازی کنترل شده دارو مورد استفاده قرارگیرد. مقدار رهاسازی دارو(پروژسترون)، از کوپلیمر PEG - PLA ، با وزن مولکولی کوپلیمر، افزایش می یابد. حضور PEG در کوپلیمر، اندازه ذرات و تخریب پلیمرها را تحت تاثیر قرار می دهد. تاثیرات مشابهی با نانوذرات PLGA-mPEG بارگیری شده با سیس پلاتین مشاهده شد. این امکان وجود دارد که بتوان سرعت رهاسازی دارو را با تغییر مقدار PEG درکوپلیمر و وزن مولکولی پلیمرها، تغییر داد.

۷- بحث و نتیجه گیری

نانوپلیمری مثل PLA به عنوان ابزارهای دارورسانی جدید شناسایی شده ومثل سایر فناوری ها کانون تحقیقات عظیمی قرارگرفته است. این نانوذرات هم مثل سایر ابداعات حائز فواید و مضراتی خواهند بود. در بحث فوق به نمونه های موفق PLA در دارورسانی داروهای مختلف، اوریدونین، پروژسترون، تیرفوستین، ساوکسپین وپروتئین(BSA) ، پرداخته شد. در اکثر موارد اصلاح سطح موجب بهتر شدن شرایط حمل می شود، اما همانگونه که در متن گفته شد اصلاح سطح داروی گلسیریزین با PEGچندان موثر نیست.

فهرست

منابع

[1] Kumari. A, Yadav,S. K., Yadav, S. C., “Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems”., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,Vol, 75.,pp, 1–18., 2010.

[2] Athanasiou, K A., Niederauer, G G., “ Sterilization, Toxicity, Biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/ polyglycolic acid copolymers” ., Biomaterials, Vol, 17, No,2, pp, 93-102. 1998.

http://edu.nano.ir

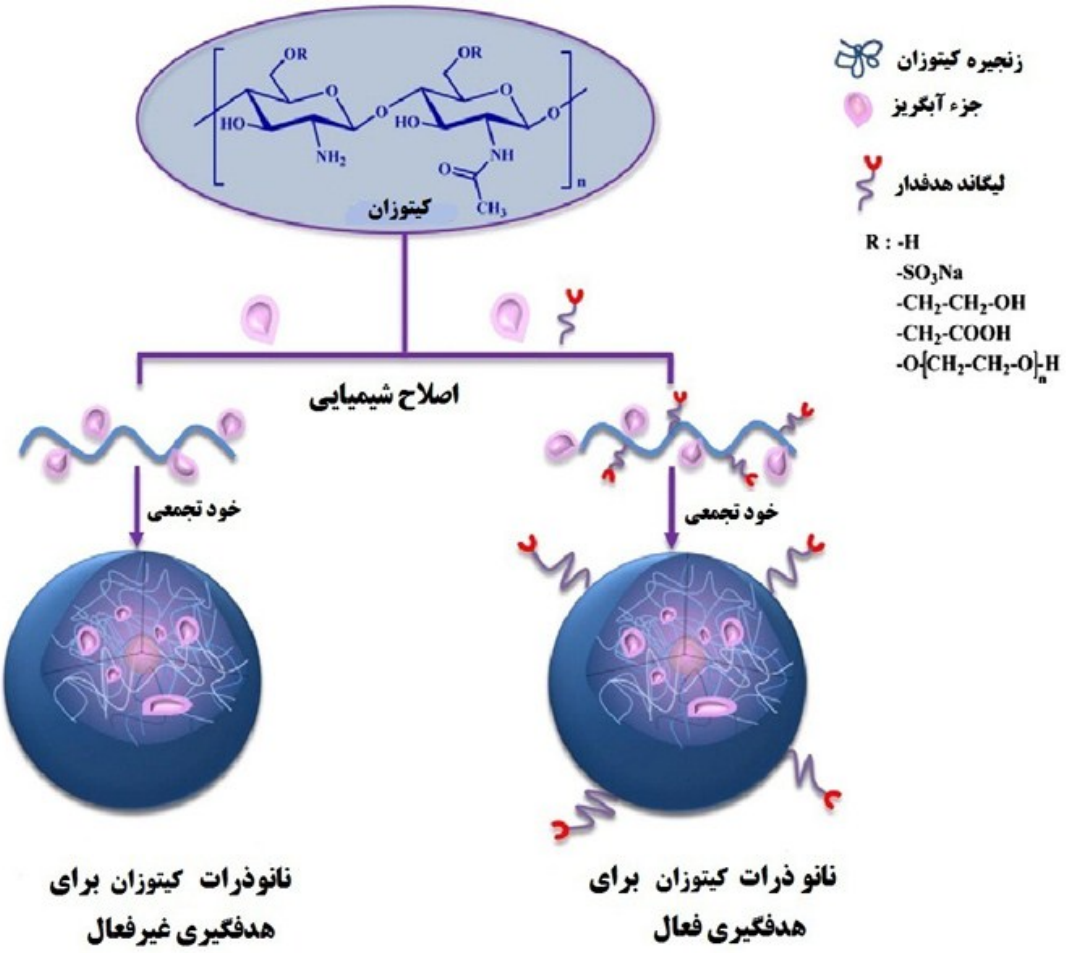
قسمت بیست و پنجم: نانو پلیمرهای زیست تخریب پذیر کیتوزان سیستمی دارو رسان

کیتوزان بدلیل ویژگیهای فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی بی نظیراش، انگیزه های بسیاری را برای توسعه سالم و موثر سیستم دارورسانی برانگیخته است. گروههای هیدروکسیل وآمین نوع اول واقع شده بر بدنه کیتوزان، اجازه اصلاح شیمیایی برای کنترل خواص فیزیکی را می دهد. وقتی که جزء آبگریز با مولکول کیتوزان مزدوج شود، ترکیب دوگانه دوست ایجادشده ممکن است نانوذرات خودتجمع تشکیل دهد که قادر به کپسوله کردن دارو وتحویل آن به ناحیه هدف، است. اتصال شیمیایی دارو به کیتوزان از طریق گروههای عاملی می تواند پیش داروهای سودمندی تولید کند. براساس آنچه که در ادامه خواهیم خواند از این پلیمر طبیعی درتحویل داروهای مختلف استفاده می شود.

۱- مقدمه

کشف و توسعه یک داروی جدید شامل مراحلی با چالش های عظیم، پرزحمت و پرهزینه است. مراحل توسعه هر داروی جدید به طور متوسط ۱۵ سال با قیمت تخمینی حدودا ۸۰۲ میلیون دلار آمریکاست و این قیمت با سرعت سالیانه ٤.٧ ٪ بیش از ارزش تورم عمومی، افزایش می یابد. بیشتر داروها در فاز کلینیکی بدلیل نداشتن توانایی دستیابی به ناحیه عمل هدف، رد می شوند. مقدار عمده ای از داروهای استفاده شده در بافتها و اندامهای نرمال تخریب می شوند که اغلب منجر به اثرات جانبی شدیدی می شود. دستاورد موثر برای غلبه بر این مشکلات توسعه سیستمهای دارورسان هدفمند است که داروها یا عاملهای زیست فعال را در ناحیه عمل مدنظر، آزاد می کنند. این امر می تواند اطمینان بیمار و بازده درمانی عاملهای درمانی را از طریق بهبود فارماکوسنتیک و توزیع زیستی، افزایش دهد .ایده توسعه دارویی که به طور گزینشی به سلولهای بیمار آسیب رساند بدون اینکه آسیبی به سلولهای سالم وارد کند، در تقریبا یک قرن پیش و توسط Paul Ehrlichپیشنهاد شد. او داروی فرضی اش را گلوله جادویی نامید. بنابراین در طی چندین دهه گذشته بسیاری از محققان توجه خود را به توسعه داروهای ایده ال که به طور اختصاصی ناحیه عمل را هدف قراردهند، معطوف کردند. سیستم دارورسان هدفمند شامل سه جزء است: عامل درمانی، جزء هدفدار و سیستم حامل .گستره عظیمی از مواد مثل پلیمرهای طبیعی یا ساخته شده، لیپیدها، سورفاکتانتها و دندریمرها به عنوان حامل به کارگرفته شده اند. در میان آنها پلی ساکاریدها بدلیل ویژگیهای فیزیکی و بیولوژیکی برجسته شان، مورد توجه گسترده ای قرارگرفته اند. کیتوزان یک آمینو پلی ساکارید خطی ترکیبی از رابطهای به طورتصادفی پراکنده شده (١→٤) واحدهای-D گلوکزآمین و -Nاستیل-D-گلوکزآمین است. کیتوزان توسط داستیلاسیون کیتین (پلی ساکارید طبیعی و فراوان موجود در اسکلت خارجی سخت پوستانی همچون خرچنگ و میگو)، تهیه می شود. این پلی ساکارید کاتیونی به دلیل دسترس پذیری فراوان، چسبندگی بی نظیر، خواص دارویی مناسب و دیگرخواص سودمند بیولوژیکی مثل زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری، عدم سمیت و تحریک کم سیستم ایمنی، در موارد بیوپزشکی و داروی مورد توجه گسترده قرارگرفته است. خواص فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی کیتوزان به شدت توسط وزن مولکولی و درجه داستیلاسیون، تحت تاثیر قرار می گیرد. حضور

* سید حسین مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل۱–پلیمر کیتوزان اصلاح سطح شده با اجزاء آبگریز

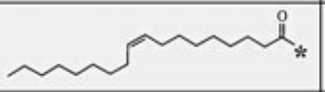
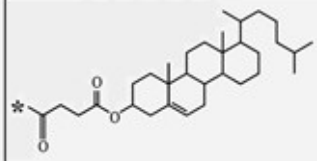
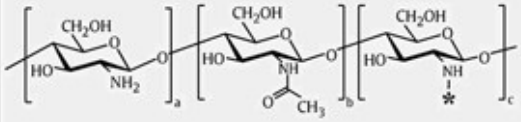
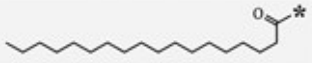
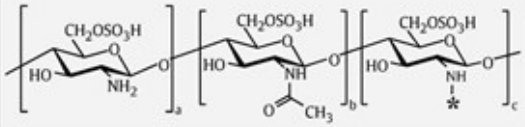
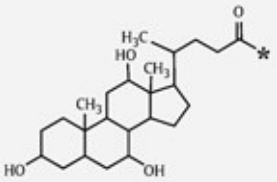
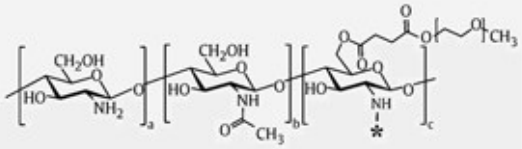
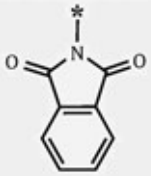
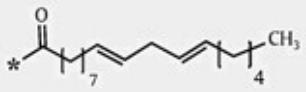
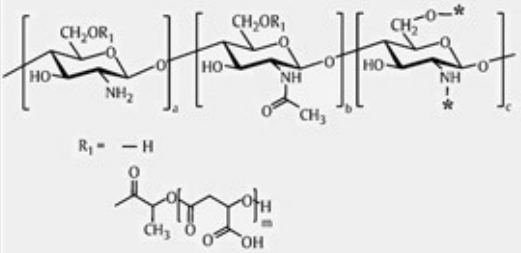
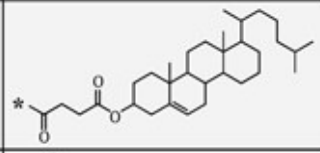
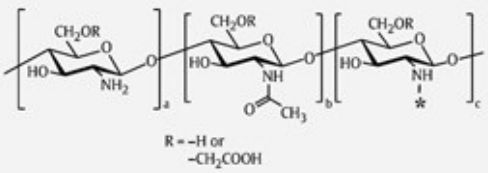
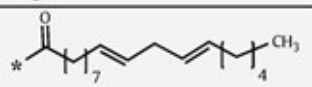
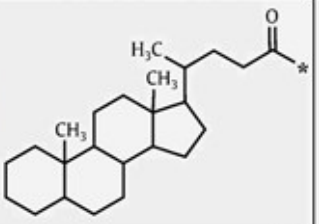
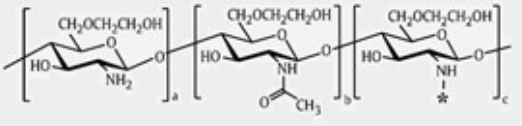
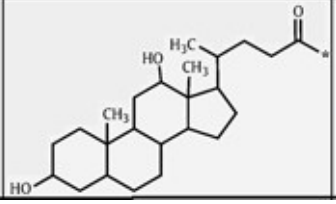
گروههای عاملی واکنش پذیر در کیتوزان فرصتهای عظیمی برای اصلاح شیمیایی ایجاد می کند که طیف گسترده ای از مشتقات را نظیر N,N,N-تری متیل کیتوزان، کربوکسی الکیل کیتوزان، کیتوزان گوگرد دارشده،کیتوزانهای تعدیل کننده اسید صفرا و کیتوزانهای با رابطهای سیکلودکستریـن را در بر می گیرد. این مشتقات کیتوزان برای بهبود خواص ویژه کیتوزانهای طبیعی طراحی شده اند. برای مثال، گوگرددارکردن کیتوزان به طورقابل توجهی ویژگیهای چسبندگی مخاطی آن را به دلیل تشکیل پیوندهای دی سولفیدی با گلیکوپروتئینهای مخاطی غنی از سیستئین، بهبود می بخشد. اصلاح شیمیایی کیتوزان آبدوستی آنها را آشکار می کند که خصلت مهمی برای تشکیل نانوذرات خود تجمع است و به طور ذاتی برای کاربردهای دارورسانی مناسب است .حفره های آبگریز می توانند به عنوان انبار یا میکرو محفظه برای مواد زیست فعال گوناگون عمل کنند. نانوذرات به دلیل ابعاد کوچکشان می توانند از طریق تزریق های درون وریدی برای دارورسانی هدفمند بکارگرفته شوند. اتصال اجزاء هدفدار به سطح نانوذرات بارگیری شده با دارو، می تواند بازده درمانی دارو را بهبود بخشد (شکل ۱). کیتوزان به فراوانی به عنوان سیستم دارو رسان برای داروهای با وزن مولکولی کم، پپتیدها یا ژن، مورد استفاده قرارگرفته است

۲– روشهای ساخت نانوذرات کیتوزان

حداقل چهار روش برای تهیه نانوذرات کیتوزان وجود دارد: ژله ای شدن IONOTROPIC، میکروامولسیون، نفوذ حلال امولسیفه و کمپلکس پلی الکترولیت. ژله ای شدن IONOTROPICبراساس برهمکنش الکتروستاتیک بین گروههای آمینی کیتوزان و گروههای با بار منفی پلی آنیونی

http://edu.nano.ir

جدول۱– مشتقات آبدوست کیتوزان در دارورسانی

دارو	ساختار شیمیایی جزء آبگریز	بخش آبگریز	ساختار شیمیایی کیتوزان (مشتقات)	کیتوزان (مشتات)
دکسوروبیسین		الوئیک اسید		
اپی روبیسین		کلسترول		کیتوزان
دکسوروبیسین پاکلی تاکسل		استاریک اسید		
پاکلی تاکسل		اکنالدئید		کیتوزان سولفات دارشده
کامپتوتسین		کولیک اسید		کیتوزان mPEG دار شده
همه ترانس رتنوئیک اسیدها کامپتوتسین		گروه فتالیمیدو		
پاکلی تاکسل		لینولئیک اسید		کیتوزان - g- پلی (β – مالئیک اسید)
پاکلی تاکسل		کلسترول		O - کربوکسی متیل کیتوزان
دکسو روبیسین		لینولئیک اسید		
پاکلی تاکسل کامپتوتسین سیس پلاتین دکسوروبیسین		β ,5-کولانیک اسید		کلیکول کیتوزان
دکسوروبیسین		د اکسی کولیک اسید		

http://edu.nano.ir

نظیر تری پلی فسفات (TPP) است. در این روش کیتوزان در اسید استیک در حضور یا غیاب عامل تثبیت کننده، حل می شود. سپس پلی آنیون اضافه می شود و نانوذرات به تدریج با همزن مکانیکی تشکیل می شوند. در روش میکروامولسیون، یک سورفاکتانت در حلالی آلی نظیر n-هگزان، حل می شود. سپس کیتوزان در محلول استیک اسید و گلوتارالدئید به مخلوط سورفاکتانت/ هگزان در شرایط همزدن پیوسته در دمای اتاق، اضافه می شود .کمپلکس پلی الکترولیت(Polyelectrolyte complex (PEC)) یا پلی الکترولیت خودتجمع واژه ای برای بیان کمپلکسهای تشکیل شده توسط خودتجمعی پلیمرهای کاتیونی و DNA پلاسمید است. مکانیسم تشکیل PECشامل خنثی سازی بار بین پلیمرکاتیونی و DNA منجر به افت آبدوستی جزء پلی الکترولیت خود تجمع می شود. در این روش نانوذرات به تدریج بعد از افزودن محلول DNA به محلول کیتوزان در استیک اسید در حین همزدن مکانیکی و یا در دمای اتاق، تشکیل می شوند

۳- اصلاح سطح در کیتوزان

۳-۱ نانوذرات PEG دارشده کیتوزان

مهندسی سطح نانوذرات کیتوزان با PEG توجه زیادی را به دلیل پتانسیل موثر در کاربردهای درمانی، به خود جلب کرده است PEG .دار کردن نانوذرات کیتوزان می تواند خواص فیزیکی آنها را افزایش داده و دوره گردش آنها در خون را از طریق کاهش حذف آنها از سیستم رتیکلواندوتلیال، طولانی تر کند. به علاوه اصلاح کیتوزان با PEGمی تواند بارمثبت سطح ذرات را کاهش دهد.

نانوذرات کیتوزان PEGدارشده به عنوان حامل برای مولکولهای دارویی کوچکی نظیر پاکلی تاکسل، کامپتوتسن، متوترکسات و همه ترانس- رتینوئیک اسیدها بررسی شده است (شکل۲ .(یافته شده که ذرات PEG دارشده کمتر از انواع فاقد PEGتوسط سیستم رتیکولواندوتلیال، فاگوسیت می شوند. در جدول۱ چند نوع از کیتوزان های اصلاح سطح شده معرفی شده اند.

٤- دارورسانی با کیتوزان

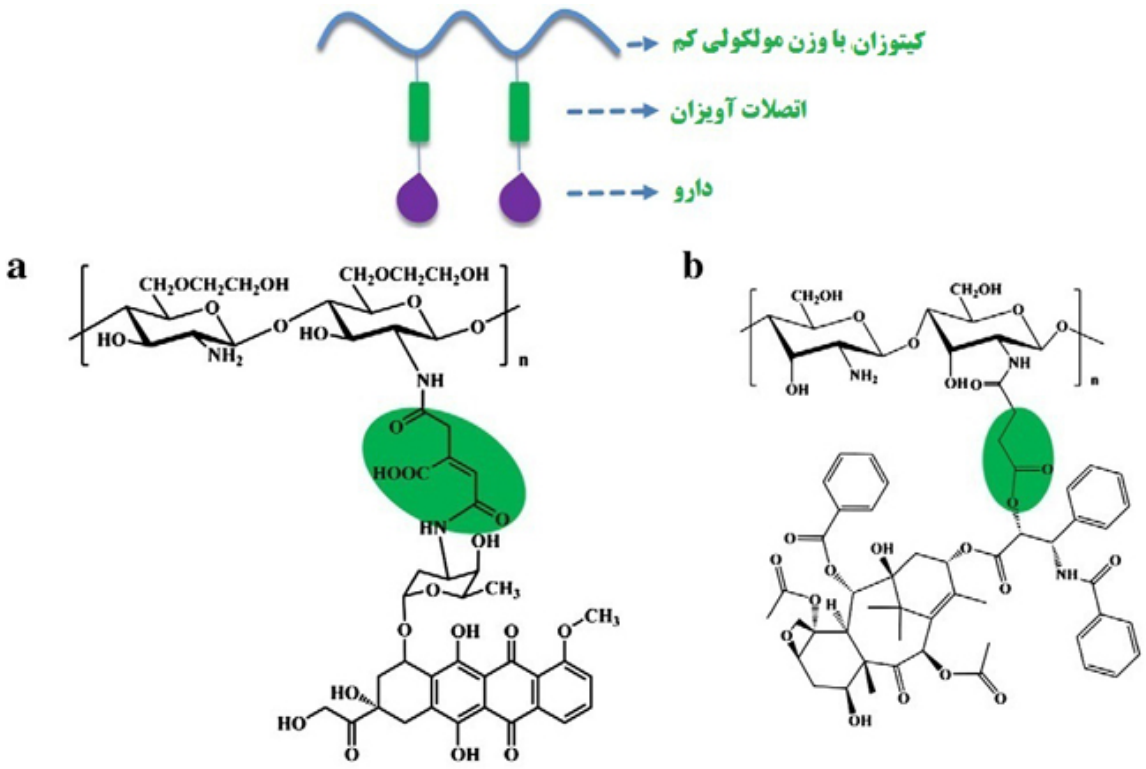
٤-۱ کپسولاسیون داروهای ضدهورمونی(گلسیریزین)، در نانوذرات کیتوزان

گلیسیرتیک اسید Glycyrrhetic acid,GLA به طور غیرمستقیم با ممانعت از تولید تری فسفوپریدین نوکلئوتید یا به صورت مستقیم با ممانعت از تولید پروژسترون، از متابولیسم پروژسترون جلوگیری می کند. گلیسیرتیک اسید تاثیرات درمانی همچون، ضد التهاب، ضدتوموری و فعالیت ضد سمیت کبدی دارد. گلیسیرتیک اسید، واجد نقشی مهم در فعالیت بیولوژیکی تجویز دهانی گلایسرین است چون بعد از تجویز دهانی گلایسرین، تنها GLA در گردش خون آشکار می شود. نانوذرات کیتوزان ظرفیت بی نظیری برای همراهی با آمونیوم گلایسریزینات، دارند. اصلاح سطح با ساخت پلیمر کیتوزان همراه با آنیونهای تری فسفات و PEG، بدست می آید. این اصلاح سطح موجب کاهش بار مثبت و بازده کپسولاسیون شده و جذب به واسطه افزایش ابعاد ذره را، کاهش می دهد. بنابراین در این مورد خاص اصلاح سطح چندان موثر نیست. پروفایل رهاسازی آمونیوم گلایسریزینات از نانوذرات اثر انفجاری آشکاری دارد و یک فاز رهاسازی آهسته در ادامه آن اتفاق می افتد .نانوذره ممکن است جذب دهانی آمونیوم گلایسریزینات را بهبود بخشد.

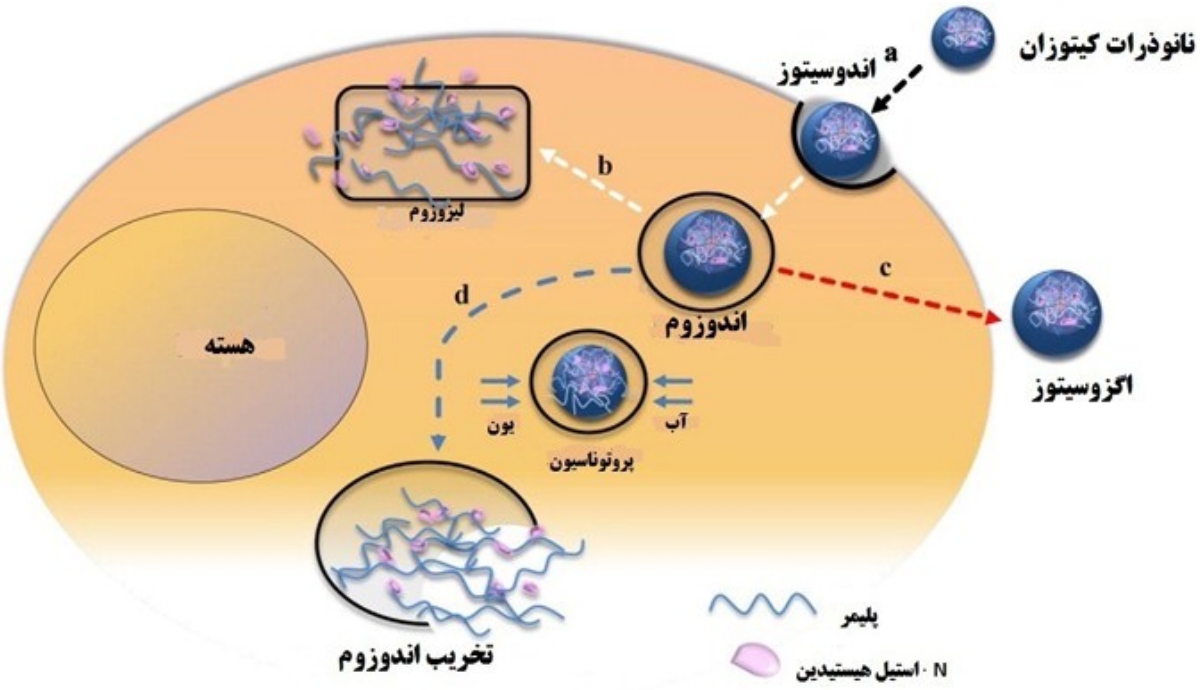
٤-۲- کپسولاسیون انسولین در نانوذرات کیتوزان

انسولین به طورمستقیم توسط انتروسیتها با تماس با روده کوچک و بزرگ درونی می شود و نگهداری دارو در نواحی جذبی با حاملهای چسبنده مخاطی، فاکتور همکاری محسوب می شود. اثر هیپوگلایسیمی وسطح انسولین بیشتر از انسولینی است که از محلول انسولین و مخلوط فیزیکی انسولین دهانی و نانوذرات خالی، بدست می آید .به نظر می رسد که مکانیسم جذب انسولین، ترکیبی از درونی سازی انسولین از طریق ساختار وزیکولی در انتروسیتها و جذب انسولین بارگیری شده با نانوذرات توسط سلولهای محیط کشت Peyers است

http://edu.nano.ir



شکل۲– شمایی از زوج کیتوزان– دارو . ساختار شیمیایی (a زوج گلیکول کیتوزان– دکسوروبیسین)B .زوج کیتوزان– پاکلی تاکسل.



شکل۳– شمایی از مدل متصور شده برای درونی سازی سلولی دارو و رهاسازی آن از نانوذراتNAcHis–GC

http://edu.nano.ir

٤-۳- کپسولاسیون داروهای چشمی (سیکلواسپورین) A بر نانوذرات کیتوزان

توانایی سیکلواسپورین A، (cyclosporin A, Cy A) در ممانعت کردن از فعالیت سلولهای T-شکل، در معالجه بیماریهایی مثل سندروم نفروتیک، بیماری سخت Crohn، سیروز صفرایی، آپلاستیک آنمی، آرتریت روماتیسمی، مایستینی گراویس (ضعف ماهیچه ها)و درماتومیوسیتیس، است. ملاحظات بیشتر در دهه اخیر این ذهنیت را تایید می کند که سرکوب ایمنی موضعی با Cy A برای معالجه بیماریهای چشمی موثر است .علارغم شواهدی که نشان می دهد نواحی هدف سیستمهای تحویل Cy A ، برای درمان بیماریهای چشمی، قرنیه و ملتحمه چشم هستند اما تا به حال بررسی ها موفقیت آمیز نبوده است. نانوذرات کیتوزان بارگیری شده با Cy A به دلیل بار مثبت می توانند از نزدیک با سطوح قرنیه و ملتحمه با بر منفی، تماس برقرارکنند و بنابراین بدون لطمه زدن به ساختارهای درونی چشم و در معرض دارو قراردادن سیستمک، تحویل به بافتهای بیرونی چشم افزایش می یابد. این امر به سطح بالای تاثیرگذاری دارو در بافتهای هدف کمک می کند.

٥- جذب داروهای حمل شده با کیتوزان به سلولهای سرطانی

برای داروهای ضدسرطان که مولکولها را درون سلولها مورد هدف قرار می دهند، قبل از بروز اثرات بیولوژیکی، دارو می بایست به غشاء سلولی نفوذکرده و از اندوزوم فرارکند. درمورد پاکلی تاکسل غلظت درون سلولی آن برای اثرات فارماکولوژی، حیاتی است. بنابراین تحویل کافی درون سلولی این داروها برای از بین بردن سرطان ضروری است. اخیرا زوج-N استیل هیستیدین–گلیکول کیتوزان-N (acetyl histidine conjugated glycol chitosan (NAcHis –GC))، برای تحویل موثر درون سیتوپلاسمی پاکلی تاکسل، توسعه یافت. تحت شرایط اسیدی ملایم (مشابه آنچه در اندوزومها یافت می شود)، گروه ایمیدازول از NAcHis پروتنه می شود. وقتی که نانوذرات به سلولها جذب می شوند، ممکن است موجب سرازیر شدن آب و یونها به اندوزوم شوند که موجب برهم خوردن غشاء اندوزومی می شود. درنتیجه نانوذرات واپاشیده می توانند پاکلی تاکسل کپسوله شده را درون سیتوزول آزاد کنند (شکل۳).

٦- بحث و نتیجه گیری

استفاده از پلیمرهایی مانند کیتوزان برای انتقال داروها به محل های مناسب در سیستم های بیولوژیک مورد توجه زیادی است. کیتوزان در طول زمان در سیستم های بیولوژیک تخریب می شود. میزان تخریب پذیری کیتوزان با کنترل مقدار استیل زدائی آن قابل کنترل است. این ویژگی باعث می شود داروها به طور کنترل شده در بدن آزاد شود و بنابراین اثر گذاری آن را افزایش می دهد. گروه های آزاد آمین که به کیتوزان بار مثبت می دهد برای انتقال دارو ضروری است. این بارهای مثبت باعث برهمکنش با بارهای منفی داروها، پلیمرها و مولکولهای زیست فعال، می شود. نانوذرات کیتوزان به دلیل ویژگی های منحصربه فرد آن برای انتقال انواع مختلفی از داروها مانند داروهای ضد هورمونی، انسولین و داروهای ضد سرطان استفاده شده اند .

فهرست

منابع

[1] Park, J, H., Saravanakumar, G., Kim, K,. Kwon, I, C., “Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives”., Advanced Drug Delivery Reviews,Vol, 62, pp,28–41., 2010.
[2] Kumari. A, Yadav,S. K., Yadav, S. C., “Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems”., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,Vol, 75.,pp, 1–18., 2010.

http://edu.nano.ir

۱

۲۶

قسمت بیست و ششم: نانوذرات و دارورسانی از طریق پوست

به منظور بهبود انتقال داروها از طریق پوست فناوری های متنوع شیمیایی و فیزیکی ابداع شده اند. یک نمونه از این فناوری ها بکارگیری نانوذرات در دارورسانی است. برای بهینه سازی دارورسانی می بایست ابتدا با فیزیولوژی پوست آشنا شد و روش هایی را که متناسب با سلول های این ساختار گسترده بر بدن است، استفاده نمود. با توجه به اندازه بسیار کوچک راه های ورود ترکیبات به پوست (کمتر از ۱۰ نانومتر)، برای تهیه فرمولاسیون های نانوذرات باید از ترکیباتی استفاده شود که بتوانند به ورود مواد به لایه های عمیق تر پوست کمک کنند. ترکیباتی مانند سورفاکتانت‌ها در فرمولاسیون نانوذرات به عنوان عاملی برای بهینه‌سازی جذب مواد از خلال پوست شناخته شده اند. به همین دلیل است که در ساختمان بیشتر نانوذراتی که قابلیت مصرف موضعی یافته اند (مانند نانوذرات لیپیدی و نانوذرات پلیمری)، از سورفاکتانت ها استفاده شده است.

۱- مزایای دارورسانی موضعی از طریق پوست

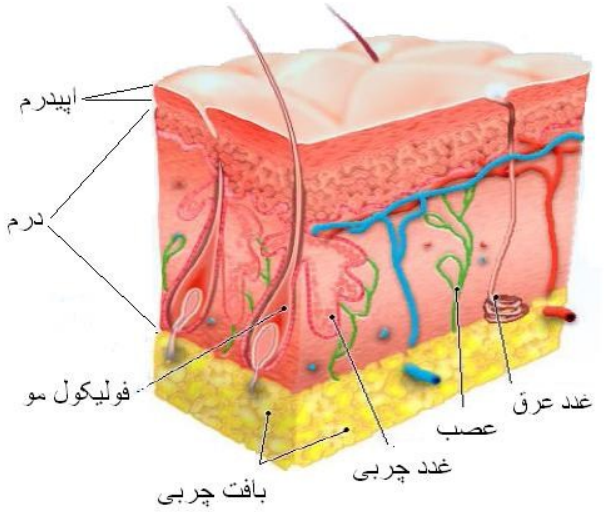
پوست انسان تمام سطح بدن را می پوشاند و باعث ایجاد تماس بین محیط اطراف و بدن می‌شود. این سطح وسیع به راحتی قابل دسترسی است و در نتیجه به‌عنوان یک راه آسان و غیر تهاجمی برای دارورسانی انتخاب می‌شود. دارورسانی موضعی از سطح پوست نسبت به سایر راه ها مزایای زیادی دارد از جمله امکان استفاده از غلظت بالای دارو بر روی پوست، کاهش استفاده‌ی سیستمیک از دارو و به دنبال آن کاهش عوارض جانبی، امکان حضور طولانی‌مدت دارو بر سطح و کاهش دفعات مصرف به ویژه برای داروهایی با نیمه عمر کوتاه، آسان و بدون درد بودن مصرف و افزایش همراهی بیمار ، با وجود این مزایا پوست فقط توانسته است کمتر از ده داروی موجود را به روش سیستمی انتقال دهد. زیرا پوست انسان برای اغلب داروها نفوذناپذیر است. برای رفع این مشکل راهکارهای مختلفی استفاده می‌شود که در ادامه به آنها اشاره می گردد.

۲- لایه های پوست

پوست از سه لایه اصلی تشکیل شده است (شکل۱)

اپیدرم غیر زنده یا لایه شاخی

سد اصلی نفوذ داروها که باعث محافظت پوست انسان در برابر خروج رطوبت و ورود ترکیبات سمی و میکروارگانیسم ها نیز می شود، لایه شاخی horny layer پوست است که ضخامتی حدود ۸-۵ میکرومتر دارد. این لایه از کورنئوسیتها corneocytes در داخل ماتریکسی از لیپید بین سلولی تشکیل شده است. این ساختار را به دیواری آجری (که آجرها همان کورنئوسیت ها و سیمان آن



شکل ۱- ساختار پوست و لایه های آن

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

لیپیدها هستند)، تشبیه می کنند. لایه شاخی میزان آب بسیار کمتری در مقایسه با لایه های زیرین پوست دارد.

اگرچه کورنئوسیت ها ۸۵٪ ساختار لایه شاخی را شامل می‌شوند اما ۱۵٪ دیگر یعنی لیپیدها از اهمیت بیشتری برخوردارند و نقش سد را در برابر ورود مواد به ویژه ترکیبات آبدوست به پوست ایفا می نمایند.

اپیدرم زنده

در زیر لایه شاخی، لایه اپیدرم (با ضخامت ۱۰۰- ۵۰ میکرومتر) قرار می‌گیرد .این لایه از سلول‌های کراتینوسیتی (keratinocytes)تشکیل شده است. سلول‌های این لایه هرچه به سطح پوست حرکت کنند ویژگی‌های سلولهای لایه‌ی شاخی را بدست میآورند

درم

در زیر اپیدرم لایه درم با ضخامت ۱-۲ میلی‌متر قرار دارد. در این لایه از پوست عروق خونی، اعصاب، غدد عرق و فولیکول های مو موجود هستند که در انتقال موادی نظیر داروها و مواد مغذی به داخل خون و بافت های زیرین پوست دخیل می‌باشند.

۳- ویژگی‌های ذرات مناسب برای عبور از پوست

داروهای بکار برده شده روی پوست به دو منظور استفاده می‌شوند: گاه هدف، درمان موضعی بیماری های پوستی است که در این مورد باید دارو بر سطوح خارجی پوست نفوذ کند تا به محل اثر خود برسد. در چنین حالتی جذب سیستمی ناچیز و یا صفر است. در مقابل برخی مواقع هدف، رسیدن دارو به جریان خون است. برای این منظور دارو باید به درم برسد تا از این طریق به عروق خونی راه یابد

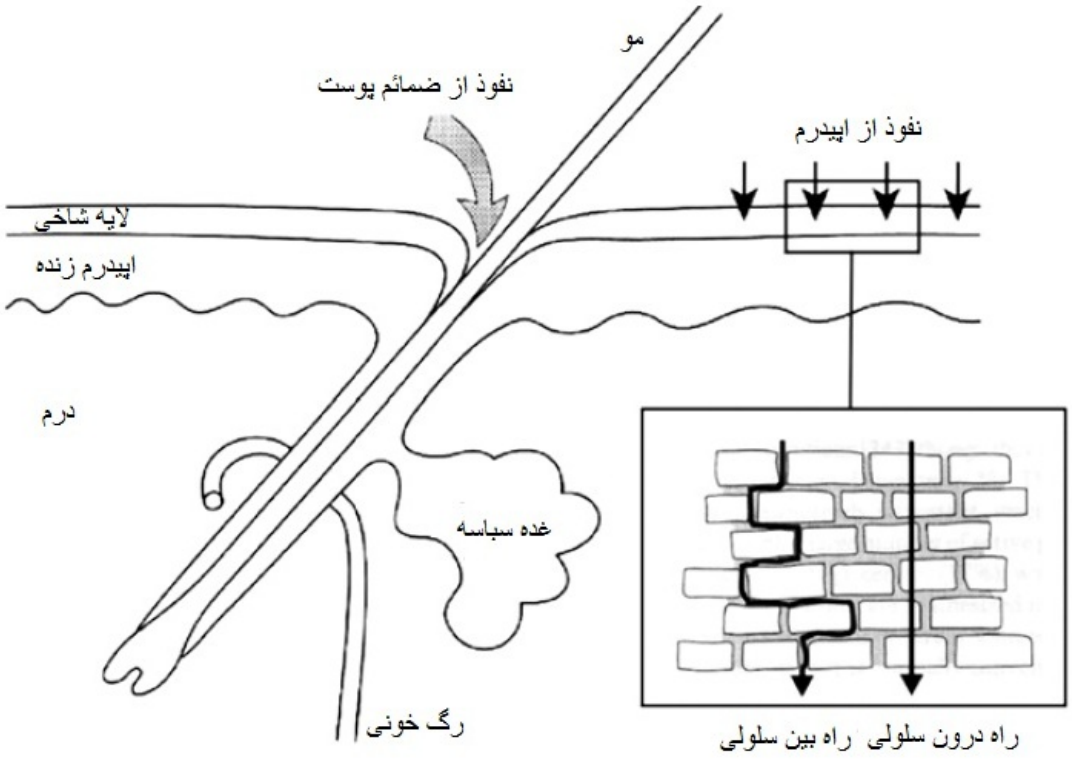
برای عبور از پوست، ترکیبات باید وزنی حدود ۰.۶ کیلودالتون، حلالیت مناسب در روغن و آب و غلظت بالا داشته باشند. ضریب توزیع ترکیبات نیز باید بین ۱ تا ۳ باشد تا بهترین نفوذ را در داخل پوست نشان دهند

٤- مکانیسم‌های عبور ذرات از پوست

در شرایط طبیعی سه راه برای جذب مواد از پوست وجود دارد:

از درون سلول ها transcellular

از بین سلول ها intercellularparacellular



شکل ۲- راه های عبور ذرات از پوست

http://edu.nano.ir

و از خلال ضمائم پوست transappendageal (شکل ۲)
راه عبور از خلال ضمائم شامل انتقال دارو از غدد عرقی sweat glands و یا فولیکول های مو و غدد سباسه است. به این راه ها مسیرهای انحرافی یا میانبر shunt نیز می گویند زیرا دیگر نیازی به عبور از مسیرهای معمولی پوست نیست. البته مسیرهای ضمائم پوست چندان اهمیتی ندارند زیرا حدود ۰.۱٪ کل سطح پوست را شامل می‌شوند. در نتیجه، عبور اغلب ترکیبات از مسیرهای سلولی انجام می‌پذیرد. راه عمده نفوذ، از طریق روش intercellular است. از این رو روش های بهبود دارورسانی نیز بیشتر بر این روش انتقال متکی هستند

۵- راهکارهای غلبه بر سد پوست

در طی سال های گذشته محققان راهکارهای متعددی را برای بهبود عبور داروها از پوست ارائه نموده اند:

•روش های فیزیکی

Iontophoresis شامل استفاده از جریان ضعیف درون یک الکترود است که در تماس با پوست قرار دارد و موجب بهبود نفوذ داروها و کاهش مقاومت پوست می‌شود.

Electroporation شامل ایمپالس های الکتریکی با ولتاژ بالا است که در زمان کوتاهی بر پوست وارد شده و موجب ایجاد سوراخ های موقتی بر سطح پوست می‌گردد.

Sonophoresis به معنای استفاده از انرژی فراصوت با فرکانس پایین برای تخریب موقت لایه‌ی چربی در پوست و ایجاد سوراخ های مایی برای عبور بهتر داروها است.

Micro-needles array شامل از دست دادن موقتی سختی پوست تا زمانی است که خود پوست به طور طبیعی دوباره بازیابی و ترمیم شود.

•روش های شیمیایی

افزایش آبرسانی به پوست با استفاده از فرمولاسیون هایی مانند پمادها که مانع از دست رفتن آب از سطح پوست می شوند، یک نمونه از روش های شیمیایی برای بهبود دارورسانی به پوست است. نمونه ای دیگر استفاده از بهبوددهنده‌ها (enhancers)می باشد که شامل ترکیباتی نظیر آزون ها، الکل ها و اسیدهای چرب هستند و با کمک به تغییر ساختار پروتئینی غشا و یا افزایش انحلال دارو در پوست، موجب افزایش دارورسانی می گردند. مهم ترین عیب بهبوددهنده ها آن است که اغلب آنها موجب تحریک و ایجاد حساسیت در پوست و نیز آسیب به عملکرد طبیعی آن در طولانی‌مدت می‌شوند.

•سیستم های دارورسانی نوین

با کمک حامل‌های نانو می‌توان پایداری و بارگیری دارو را افزایش داد و امکان استفاده از داروهای آبدوست و آبگریز را فراهم کرد.

٦- انواع نانوذرات بکار رفته در انتقال داروها از طریق پوست

نانوذرات لیپیدی جامد Solid lipid nanoparticles SLNs

ویژگی های اصلی این ساختارها پایداری فیزیکی، حفاظت داروی بارگیری شده از تخریب، هدف‌درمانی برای سلول های خاص و زیست تخریب‌پذیر بودن آنها است.

روش های ساخت این ذرات متفاوت است و شامل هموژنایز کردن داغ و سرد، میکروامولسیون، تبخیر حلال، امولسیون دوگانه و چند روش کمتر رایج دیگر می‌باشد که در مقالات دیگر به آنها اشاره شده است

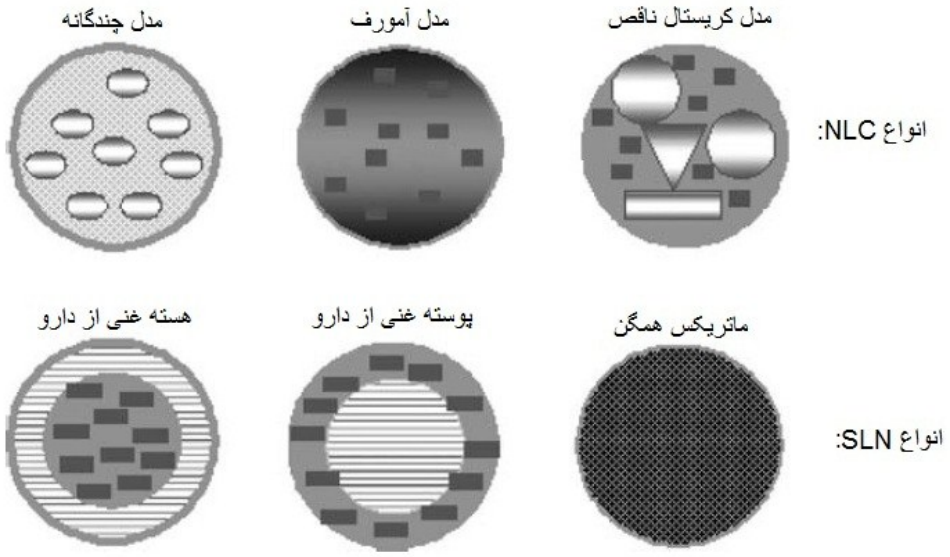
در بسیاری از مقالات از این ساختارها برای بارگیری داروهایی نظیر کلوتریمازول، ایزوترتینوئین، کورتون ها و ... استفاده شده است و نتایج حاصل در مجموع نشان دهنده‌ی افزایش حضور دارو در موضع، کاهش دفعات مصرف، کاهش عوارض جانبی نظیر التهاب و آزادسازی کنترل شده‌ی دارو می‌باشد

با وجود آنکه SLN ها توانایی بارگیری دارو را دارند اما محدودیتهایی نیز برای ورود به بازار دارویی خواهند داشت از جمله:

محدودیت بارگیری دارو با توجه به محدودیت انحلال دارو در لیپید جامد

بیرون راندن دارو بر اثر تبدیل لیپید به فرم پایدار آن

http://edu.nano.ir



شکل ۳- انواع مدل های بارگیری دارو در NLC و SLN از منبع

غلظت کم ذرات در پراکندگی های مایی (از ۱ تا حداکثر ۳۰ درصد)

برای غلبه بر این محدودیت ها از حامل‌های جدیدی به نام NLC استفاده شد

حامل‌های لیپیدی با ساختار نانو (Nanostructured lipid carriers, NLCs)

تفاوت این ساختارها با SLN در آن است که احتمال کریستاله شدن این ذرات کمتر از SLNمی‌باشد در نتیجه، یکی از معایب بزرگ ذکر شده برای SLN توسط NLC مرتفع گردیده است. مفهوم NLC با کمک تبدیل لیپید به نانوذره و مفهوم SLN با تبدیل شدن لیپید مایع موجود در امولسیون روغن در آب به لیپید جامد شکل می گیرد. در NLC از مخلوط لیپید مایع و جامد استفاده می‌شود. آزادسازی دارو از ساختارهای NLC توسط انتشار یا تخریب لیپید در بدن انجام می پذیرد .در مقالات پیشین به انواع شکل های SLN اشاره شد که شامل سه مدل زیر است:

الف) ماتریکس همگن (homogeneous matrix) که اغلب توسط روش هموژنایز سرد ایجاد می‌شود.

ب) پوسته‌ی غنی از دارو (drug-enriched shell) که توسط روش هموژنایز داغ ایجاد می گردد.

ج) هسته‌ی غنی از دارو (drug-enriched core) نیز هنگامی ایجاد می‌شود که غلظت ماده‌ی مورد نظر (دارو) بالا و به نقطه‌ی اشباع نزدیک باشد. در این حالت در هنگام تبخیر حلال میزان محلولیت ماده کم شده و در مرکز ذره تجمع می‌یابد.

NLC نیز سه مدل ساختاری دارد:

الف) مدل کریستال ناقص :(imperfect crystal model)
این مدل هنگامی که لیپیدهای جامد با تعداد کمی از روغن های مایع همراه می‌شوند، به‌دست می آید

ب) مدل آمورف :(amorphous model)این مدل نیز هنگامی که از لیپیدهای خاص مانند ایزوپروپیل میریستات (isopropylmyristate)استفاده شود حاصل می گردد زیرا این نوع لیپیدها نمی توانند بعد از هموژنایز و خنک شدن مجددا به ساختار کریستالی تبدیل شوند

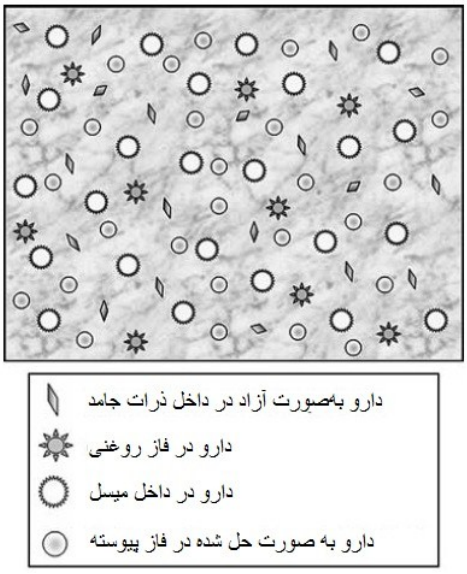
ج) مدل چندگانه :(multiple model) این مدل نیز هنگامی ایجاد می‌شود که مخلوط لیپیدهای مایع و جامد به صورتی است که میزان محلولیت لیپید جامد افزایش می یابد. از این ساختار برای بارگیری چندگانه داروها استفاده می‌شود.

نانوذرات میسلی (Micellar nanoparticles, MNP)

در یک توضیح کلی،MNP یک نانوامولسیون چندفازی است. در یک سیستم MNP پنج ترکیب پایه وجود دارد: ماده‌ی دارویی حلال پایدارکننده روغن و محیط مایی. هنگامی که این ترکیبات با هم مخلوط شوند ماده‌ی فعال

http://edu.nano.ir

دارویی در یک یا چند قسمت می‌تواند قرار گیرد: ذرات جامد/ داخل میسل/ در فاز روغنی حل شده در محیط مایی یا حلال (شکل ٤)



شکل ٤- انواع محل های قرارگیری دارو در داخل میسل ها

این ساختارها هم داروهای محلول در آب و هم داروهای کم محلول را بارگیری می‌کنند. بسته به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی دارو و دوز مورد نیاز، تا حدود ۲۰درصد بارگیری توسط این ساختارها گزارش شده است. حلال رایج در تهیه‌ی MNP اتانول است، گرچه از حلال‌های دیگری نظیر پروپیلن گلیکول، پلی اتیلن گلیکول های با وزن کم و متیل پیرولیدینون نیز استفاده می‌شود. فاز روغنی در حقیقت فاز داخلی امولسیون است که بسته به نوع دارو می توان از این فاز نیز برای افزایش انحلال دارو استفاده نمود. فاز مایی نیز معمولا آب یا بافر با pHمعین است. جدول زیر به برخی از داروهایی که با کمک فرمولاسیون MNP تهیه شده اند، اشاره می کند. ترکیبی با نام تجاری Estrasorb که حاوی داروی استرادیول است یک نمونه تجاری شده از میسل های حاوی دارو است که برای هورمون‌درمانی از آن استفاده می‌شود. این فرمولاسیون موجب آزادسازی تدریجی دارو در بدن شده و در مقایسه با فرمولاسیون هایی نظیر ژل و قرص خوراکی استرادیول نیمه عمر طولانی تری دارد .

نانوذرات پلیمری

کاربرد این دسته از نانوذرات به اندازه‌ی نانوذرات لیپیدی مانند SLN و NLC نیست .پلیمرهای طبیعی مانند پروتئین ها و پلی ساکاریدها نیز چندان برای ساخت مورد توجه نیستند زیرا برای خلوص آنها مشکلاتی وجود دارد. به علاوه برای ساخت نانوذرات پلیمری گاه از فرآیندهایی استفاده می‌شود که باعث تخریب دارو می گردد.

اغلب پلیمرهای بکار رفته سنتزی هستند و بیشتر از polyalkylcyanoacrylates، poly(glycolic acid)، poly (lactic acid)یا کوپلیمرهای آنها مثل poly (lactide-co-

جدول ۱- برخی از داروهای بارگیری شده در ساختار میسل ها و فاز تحقیقاتی آنها

دارو	فاز بالینی	نتایج
Testosterone	فاز I	غلظت وابسته به دوز در خون
Nicotine	فاز پیش‌بالینی استفاده شده در خرگوش	شروع اثر سریع، طول اثر متوسط برای درمان علائم ترک سیگار
Oxybutynin	فاز پیش‌بالینی استفاده شده در خرگوش	امکان استفاده‌ی یک‌بار در روز از دارو
Clonidine	فاز پیش‌بالینی استفاده شده در خرگوش	امکان استفاده‌ی یک‌بار در روز از دارو
Raloxifene	برون‌تن	افزایش ورود دارو به بدن

http://edu.nano.ir

glycolide) استفاده می‌شود. با کمک این ساختارها می‌توان دارو را به‌عنوان یک مخزن در داخل نانوذرات پلیمری نگهداری کرد و از آنها برای انتقال دارو استفاده نمود.

یک نمونه‌ی استفاده‌ی پوستی از نانوذرات پلیمری تولید کرم های ضد آفتاب با این فناوری است. اکتیل متوکسی‌سینامات (octyl methoxycinnamate, OMC) با کمک پلیمرهایی نظیر سلولزاستات فتالات و پلی کاپرولاکتون به صورت نانوذرات درمی‌آید و موجب افزایش میزان ماندگاری و اثرگذاری ضد آفتاب می‌گردد.

در تحقیقی دیگر با کمک نانوذرات پلیمری حاوی پلیمر poly caprolactone-poly ethyleneglycol و داروی ماینوکسیدیل مقدار غلظت بافتی به میزان ۱.۵ برابر افزایش یافته است.

ساختارهای دیگری از نانوذرات مانند لیپوزوم ها نیز در حال تحقیق برای بارگیری داروها به منظور دارورسانی به پوست هستند.

۷- عبور نانوذرات از پوست

در بسیاری از تحقیقات نشان داده شده است که ذراتی در حد ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر قابلیت عبور از پوست را ندارند. با توجه به آنکه اندازه‌ی منافذ پوست برای عبور بسیار کوچکتر است (در حدود ۱۰ نانومتر) در نتیجه باید به فکر عوامل دیگری برای بهبود عبور نانوذرات به داخل پوست باشیم. البته ذرات یاد شده توانایی جذب از راه ضمائم پوستی نظیر فولیکول های مو را دارند.

یکی از این عوامل سورفاکتانت های استفاده شده در فرمولاسیون های نانوذرات مثل میسل ها است. سورفاکتانت ها می‌توانند به عنوان بهبود دهنده عمل کرده و باعث افزایش نفوذ داروها به داخل پوست شوند

به علاوه روشی دیگر برای عبور ذرات از سد پوست، میزان آب موجود در فرمولاسیون ها است که موجب ایجاد یک گرادیان آب از خلال لایه شاخی و ورود ذرات به لایه های بعدی پوست می‌گردد.

بحث و نتیجه گیری

موفقیت یک فرمولاسیون جدید بستگی به میزان انتقال دارو به بافت هدف مورد نظر به همراه عوارض کم و سهولت مصرف برای بیمار دارد. مصرف موضعی داروها دارای مزیت های زیادی نظیر کنترل آزادسازی دارو، همکاری بیشتر بیمار و سطح جذب بالا است .البته انتقال پوستی دارو نیازمند توجهات خاص به طبیعت و عملکرد محل اثر می باشد. باید به خاطر داشت که عملکرد اصلی پوست محافظت در برابر ورود مواد بیگانه است. در نتیجه ورود نانوذرات به پوست نیز مشکل خواهد بود. اما با بهینه سازی فرمولاسیون های نانوذرات می توان باعث انتقال آنها به پوست و دارورسانی مناسب به بافت ها شد.

فهرست

منابع

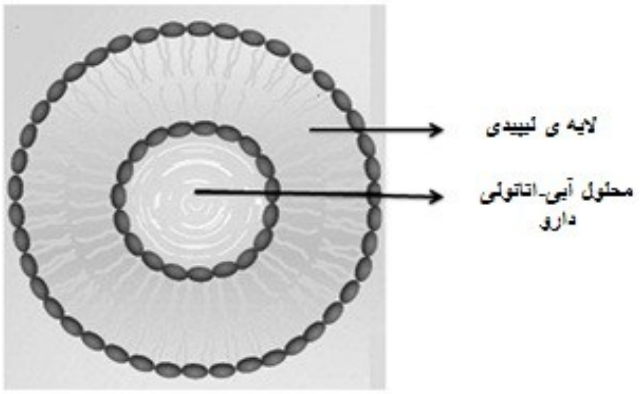
Benita, S. "Microencapsulation Methods and Industrial Applications", 2nd Edition, USA: CRC Press, (2006).
[2] Jain, J., Bhandari, A., Shah, D. "Novel Carriers for Transdermal Drug Delivery: A Review", International Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences, Vol. 1, pp. 62-69, (2010).
[3] Schäfer-Korting, M., Mehnert, W., Korting, H. C. "Lipid Nanoparticles for Improved Topical Application of Drugs for Skin Diseases", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 59, pp. 427-443, (2007).
[4] Chaudhari, Y. S. "Nanoparticles- A Paradigm for Topical Drug Delivery", Chronicles of Young Scientists, Vol. 3, pp. 82-85, (2012).
[5] Thassu, D., Deleers, M., Pathak, Y. "Nanoparticulate Drug Delivery Systems", USA: Informa Healthcare Inc, (2007).
[6] Kulkarni, V. S. "Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems", USA: Elsevier Inc., (2010).
[7] Guterres, S. S., Alves, M. P., Pohlmann, A. R. "Polymeric Nanoparticles, Nanospheres and Nanocapsules for Cutaneous Applications", Drug Target Insights, Vol. 2, pp. 147-157, (2007).
[8] Cevc, G., Vierl, U. "Nanotechnology and the Transdermal Route, A State of the Art Review and Critical Appraisal", Journal of Controlled Release, Vol. 141, pp. 277-299, (2010).

قسمت بیست و هفتم: اتوزوم Ethosome و کاربرد آن در دارورسانی پوستی

اتوزوم ها حامل های داروئی غیرتهاجمی هستند که توانایی دارو رسانی به لایه‌های عمیق تر پوست (درمال) و یا گردش خون سیستمیک (ترانس درمال، بین جلدی) را دارا می باشند. این وزیکول ها نرم و قابل انعطاف بوده و با وجودی که سیستم پیچیده ای تصور می شوند، آماده سازی آنها بسیار ساده بوده و از ایمنی و اثربخشی بالائی برخوردارند و همین خصوصیات باعث گسترش کاربردهای آنها گردیده است. در این مقاله، مروری خواهیم داشت بر ترکیب و محتوای اتوزوم ها، نحوه ی آماده سازی و مکانیسم نفوذ دارو توسط اتوزوم ها و در نهایت روش های مختلفی که برای آنالیز وشناسایی اتوزوم ها به کار گرفته میشود.

۱–مقدمه

اتوزوم در واقع همان لیپوزوم میباشد که به مقدار بسیار ناچیز اصلاح شده است. این حامل ها توسط Touitou و همکارانش در سال ۱۹۹۷ توسعه یافتند. اتوزوم ها متشکل از فسفولیپید، الکل (اتانول و ایزوپروپیل الکل) با غلظت نسبتا زیاد (۲۰-٤٥%)و آب میباشند (شکل ۱). اتوزوم ها می توانند مولکولهای داروئی با خصوصیات فیزیکوشیمیائی مختلف یعنی نوع هیدروفیل (آب دوست) ، لیپوفیل (چربی دوست) و یا آمفی فیل (دارای یک سر آب دوست ویک سرآب گریز) را بدام بیاندازند. محدوده سایز اتوزوم ها ممکن است بسیار متغیر بوده و از ده ها نانومتر تا چندین میکرون را شامل شود. غلظت بالای اتانول خصوصیات منحصر به فردی به اتوزوم بخشیده است، از جمله اینکه باعث نفوذ وزیکول به داخل لایه شاخی۱)خارجی ترین لایه ی پوست که در اپیدرم واقع شده و سد اصلی نفوذ داروها به لایه های زیرین محسوب می شود) می شود و همچنین غلظت بالای اتانول باعث میشود غشای لیپیدی اتوزوم ثبات معادل ولی فشردگی کمتری در مقایسه با وزیکول های رایج داشته باشد و همین خصوصیات ساختار قابل انعطافی در وزیکول به وجود آورده است که باعث بهبود توزیع دارو در لیپیدهای لایه شاخی می شود .اگر چه مکانیسم دقیق نفوذ اتوزوم در لایه های عمیق تر پوست هنوز روشن نشده است ولی تصور می شود اثر هم افزایی۲ ترکیب فسفولیپیدها و غلظت بالای اتانول موجود در فرمولاسیون وزیکول، مسئول توزیع عمیق تر و نفوذ در لیپیدهای دو لایه ای پوست باشد



شکل ۱– نمای شماتیک اتوزوم

۲– مزایای دارورسانی اتوزومی

در مقایسه با سایر سیستم های دارورسانی درمال وترانس درمال، نفوذ تسهیل یافته تری از دارو از طریق پوست فراهم می شود.

انتقال مولکولهای درشت تر(پپتیدها،مولکولهای پروتئین) امکان پذیر میباشد. در فرمولاسیون آن مواد اولیه غیرسمی به کار رفته است .پذیرش بالای بیماران (داروهای اتوزومی در فرم ژل یا کرم تهیه میشوند)

* ثریا بابائی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تبریز

http://edu.nano.ir

جدول ۱- مواد به کاررفته درترکیب اتوزوم

مورد استفاده	مثال	نوع ترکیب
ترکیب سازنده وزیکول	فسفولیپیدسویا،فسفولیپید تخم مرغ، دی پالمیتیل فسفاتیدیل کولین، دی ستیریل فسفاتیدیل کولین	فسفولیپید
تسهیل کننده نفوذ به پوست	پروپیلن گلیکول،ترانس کوتولRTM	پلی گلیکول
نرم کننده غشای وزیکول، بعنوان تقویت کننده نفوذ	ایزو پروپیل الکل،اتانول	الکل
پایدارکننده ی غشای وزیکول	کلسترول	کلسترول
جهت مطالعه خصوصیات	رودامین-۱۲۳،رودامین قرمز فلورسن ایزوتیوسیانات 6-کربوکسیل فلورسنس	رنگ
به عنوان سازنده ژل	Đ934کربوپول	ناقل (vehicle)

سیستم اتوزومی غیرفعال، غیرتهاجمی و قابل تجاری سازی میباشد. سیستم دارورسانی اتوزومی می تواند به طور گسترده در دارورسانی، دامپزشکی و وسایل آرایشی به کار گرفته شود.

۳- ترکیب اتوزوم

سیستم اتوزومی محتوی فسفولیپیدها، الکل وآب میباشد. ساختار شیمیایی فسفولیپیدها متنوع بوده وشامل فسفاتیدیل کولین(PC) ، فسفاتیدیل کولین هیدروژنه، فسفاتیدیل اتانول آمین(PE) ، فسفاتیدیل گلیسیرول(PPG) ، فسفاتیدیل اینوزیتول (PI)و... میباشد. الکل ممکن است شامل اتانول و ایزوپروپیل الکل باشد. علاوه بر این، رنگ ها یا پروب فلورسنت آمفی فیلیک مثل D-289 ، رودامین-۱۲۳، فلورسن ایزوتیوسیانات (FITC) و٦-کربوکسیل فلوروسنس اغلب به منظور مطالعه ی خصوصیات و در فازهای مطالعاتی به اتوزوم اضافه می گردد.

مواد به کاررفته درترکیب اتوزوم در جدول۱ نشان داده شده است.

٤- مکانیسم نفوذ دارو

چنین تصور میشود که اولین بخش از مکانیسم نفوذ مربوط به اثر اتانول باشد، به این صورت که برهمکنش اتانول با لیپیدهای بین سلولی سیالیت لیپیدها را افزایش داده و تراکم لیپیدهای چند لایه ای را کاهش می دهد. مرحله ی بعد به وسیله ی اثر اتوزوم اعمال می شود که شامل نفوذ به داخل لیپیدهای بین سلولی و باز کردن مسیرهای جدید به علت انعطاف پذیری و آمیخته شدن اتوزوم با لیپیدهای پوست می باشد. نفوذ اتوزوم هنوز به وضوح مشخص نشده است، اما احتمالا نفوذ داروئی در پی دو فاز اتفاق می‌افتد. شکل۲ .

٤-۱- اثر اتانول

اتانول با سر قطبی مولکولهای لیپید واکنش می دهد، در نتیجه سختی لیپیدهای لایه شاخی پوست را کاهش داده و سیالیت آنها را افزایش می دهد.

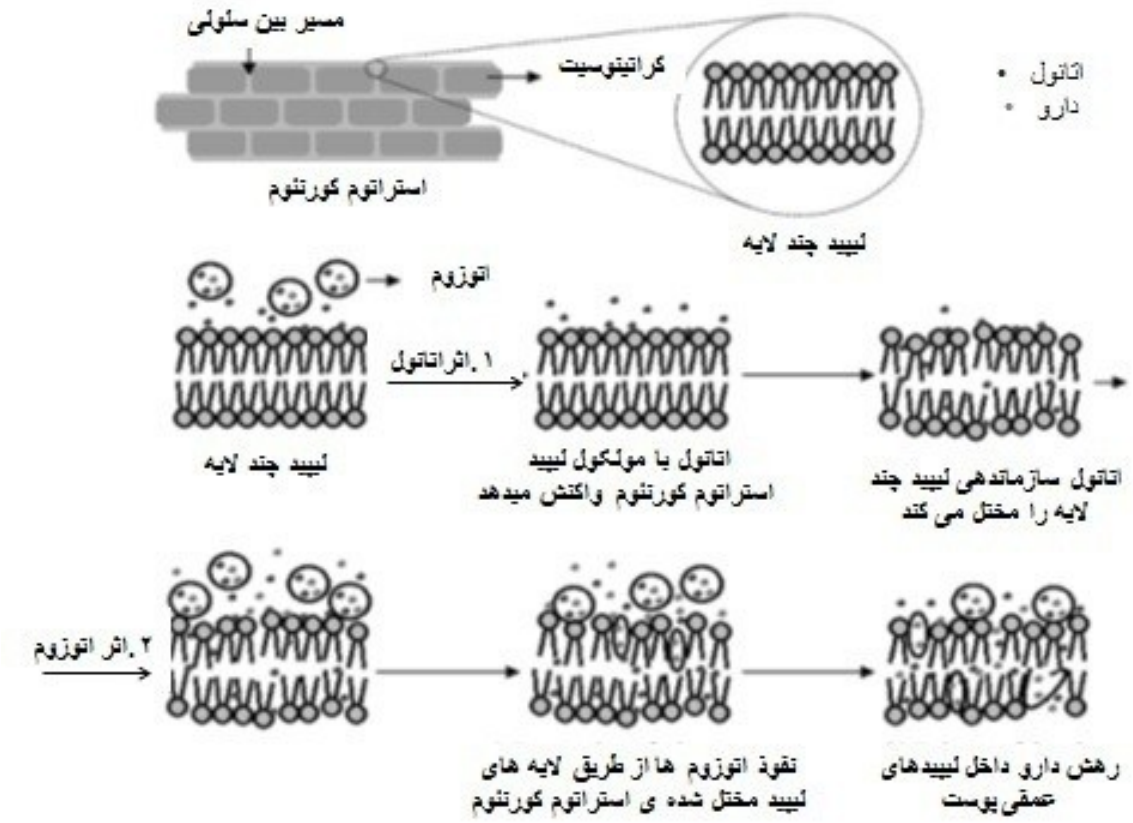
٤-۲- اثر اتوزوم

سیالیت لیپید غشای سلول که به وسیله ی اتانول موجود در اتوزوم اتفاق می افتد، نفوذپذیری پوست را افزایش می دهد. به همین علت اتوزوم ها به راحتی تا نزدیکی لایه های عمقی پوست نفوذ می کنند و در آنجا با لیپیدهای پوست ادغام شده و دارو در داخل لیپیدهای عمقی پوست آزاد می شود.

٥- روشهای آماده سازی اتوزوم

اتوزوم ها توسط دو روش ساده و آسان روش گرم

http://edu.nano.ir



شکل۲ مکانیسم نفوذ دارو توسط اتوزوم

(شکل۳) و روش سرد (شکل٤) آماده میشوند .

۵-۱- روش گرم

در این روش فسفولیپید با گرم کردن در یک حمام آب در دمای ٤٠ در آب پخش میشود تا یک محلول کلوئیدی به دست آید، در ظرف جداگانه دیگر اتانول و پروپیلن گلیکول مخلوط شده و تا ٤٠ گرم می‌شوند، سپس دارو بستگی به محلولیتش در آب یا اتانول حل شده و اضافه می گردد، در مرحله بعد فاز آلی در فاز آبی پخش می‌شود. اندازه وزیکول اتوزوم آماده شده بااستفاده از روش‌های سونیکاسیون۳ و اکستروژن٤ به اندازه مطلوب کاهش داده میشود.

۵-۲- روش سرد

این روش به طور گسترده برای آماده سازی اتوزوم مورد استفاده قرار می گیرد. در این روش فسفولیپیدها، دارو وسایر مواد لیپیدی در دمای اتاق و در یک ظرف سربسته در اتانول حل شده و محکم هم زده می شود، پروپیلن گلیکول و سایر پلی گلیکول ها طی هم زدن اضافه شده و مخلوط تا دمای ۳۰ گرم میشود. در یک ظرف جداگانه ی دیگری آب تا ۳۰ گم شده و به مخلوط اضافه میشود و به مدت ۵ دقیقه هم زده می شود.

اندازه وزیکول اتوزوم آماده شده با روشهای سونیکاسیون و اکستروژن به اندازه مطلوب کاهش داده میشود.

٦- روش های مختلف شناسایی اتوزوم

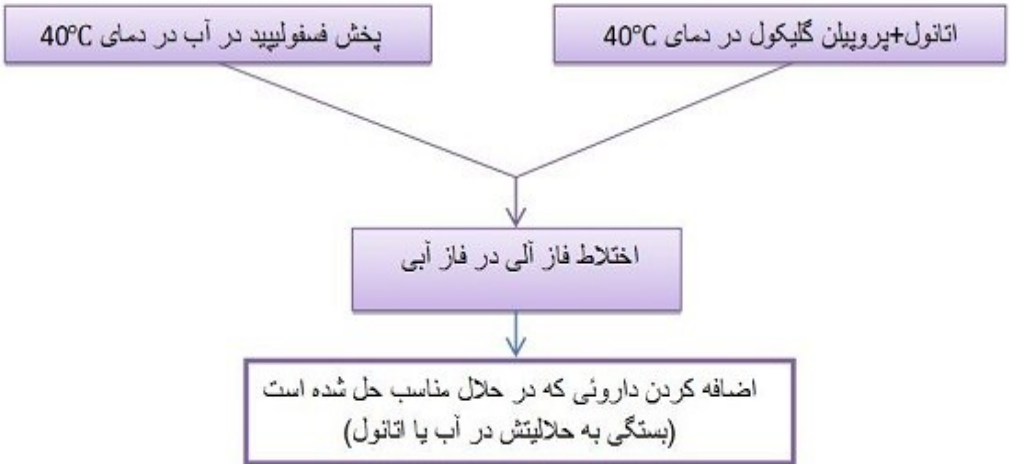
٦-۱- شکل وزیکول(Vesicle shape)

اتوزوم ها توسط میکروسکوپ الکترونی نگاره (SEM) و میکروسکوپ الکترونی گذاره (TEM) به راحتی قابل مشاهده می باشند (شکل ۵)

٦-۲- اندازه وزیکول و توزیع اندازه (Vesicle Size and Size distributio)

اندازه و توزیع اندازه وزیکول ها با روش پراکندگی دینامیکی نور (DLS) تعیین می شود. محدوده اندازه وزیکولها بین ده ها نانومتر تا چندین میکرون بوده که بسیار تحت تاثیر ترکیب اتوزوم میباشد. در محدوده غلظت اتانول

http://edu.nano.ir



شکل۳- مراحل کلی آماده سازی اتوزوم به روش گرم

شکل٤- مراحل کلی آماده سازی اتوزوم به روش سرد

٦-٣- راندمان به دام انداختن دارو Drug Entrapment (Efficiency)

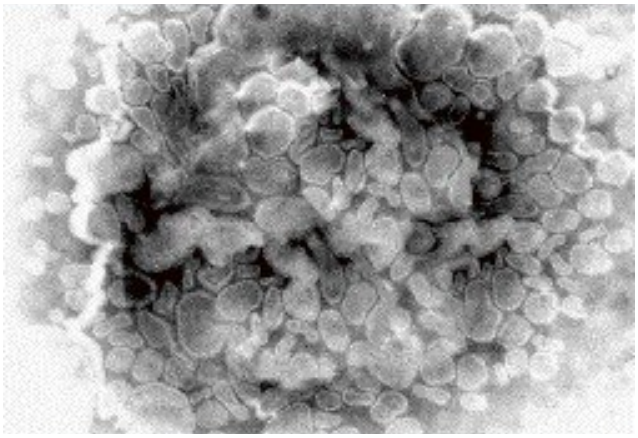
راندمان به دام انداختن دارو توسط اتوزوم را می توان با استفاده از روش اولتراسانتریفوکاسیون به دست آورد

٦-٤- گنجایش داروئی(Drug content)

گنجایش داروئی اتوزوم ها بااستفاده از اسپکتروفتومتر UV-Visibleسنجیده می شود و می توان با استفاده از روش کروماتوگرافی مایع (liquid chromatographic method) به صورت کمی بیان کرد

٦-٥- مطالعه ی پایداری

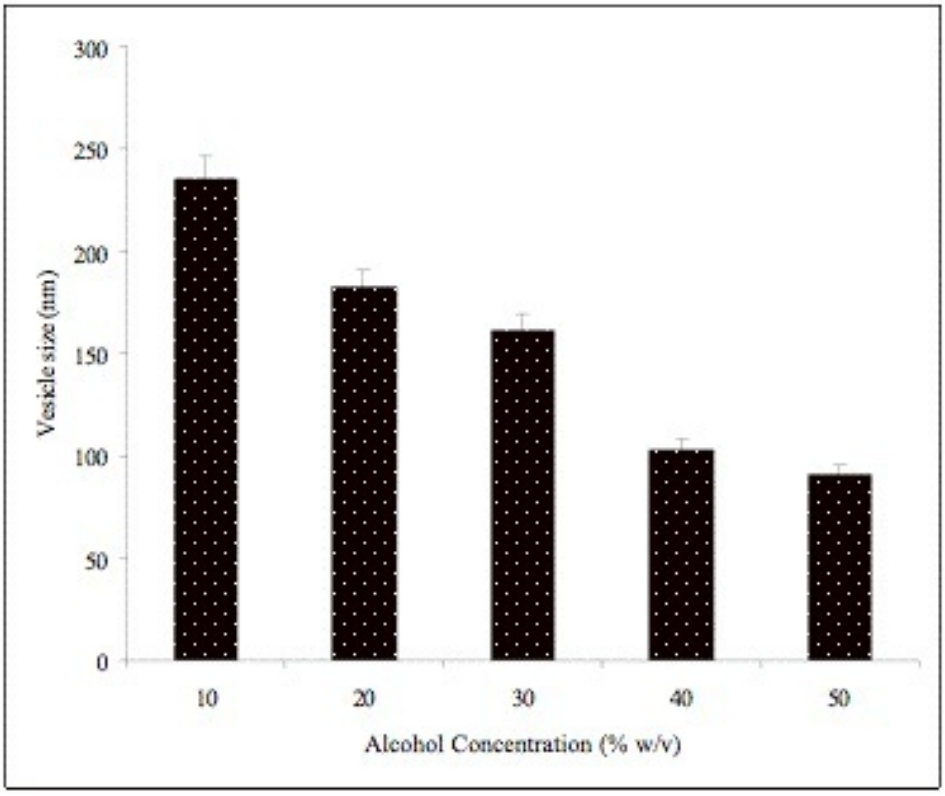
پایداری وزیکول ها با ارزیابی اندازه و ساختار وزیکول در طول زمان تشخیص داده می شود. اندازه توسط روش پراکندگی دینامیکی نور (DLS3) وتغییر ساختار نیز توسط



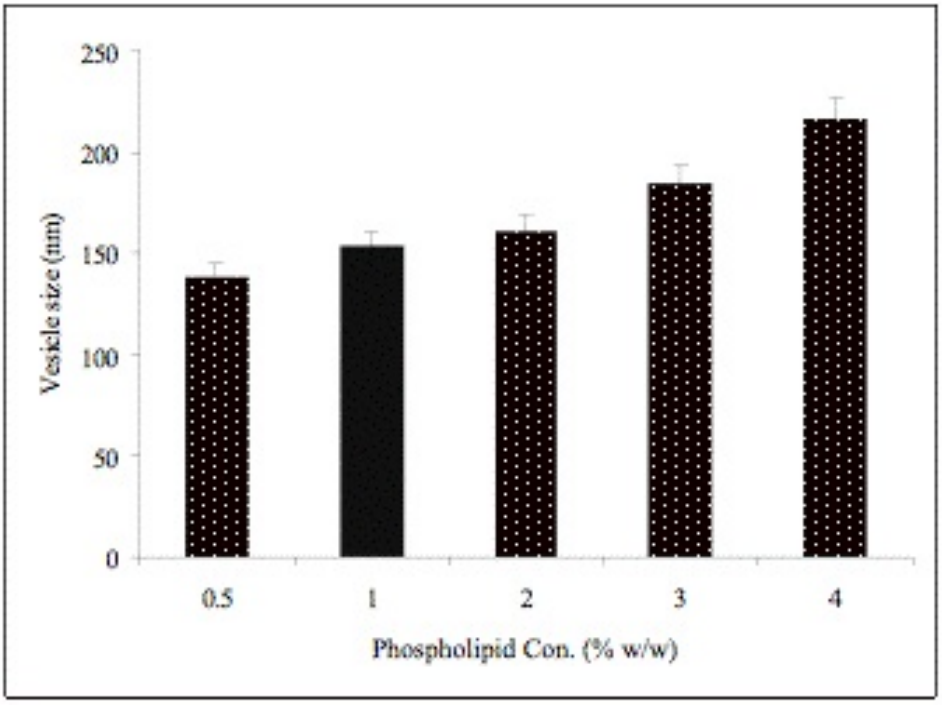
شکل٥- تصویر (TEM) گرفته شده از اتوزوم، بزرگنمائی (x 80, 000)

٥٠-١٠٪ اندازه اتوزوم ها با افزایش غلظت اتانول کاهش می یابد (شکل ٦). درشت ترین وزیکول ها با اندازه۲۳۵۸ نانومتر با محتوای الکلی ١٠٪ و کوچکترین وزیکول بااندازه٥ ٩١ نانومتر و محتوای الکلی ٥٠٪ ارائه شده است. یک افزایش هشت تائی در غلظت فسفولیپید از ٥/ تا٤٪ افزایش چشمگیری در اندازه ی اتوزوم ها از٥نانومتر به٨نانومتر مشاهده شده است (شکل٧)

http://edu.nano.ir



شکل ٦– اثر غلظت اتانول بر اندازه اتوزوم



شکل ۷. اثر غلظت فسفولیپید بر اندازه اتوزوم

http://edu.nano.ir

جدول ۲–استفاده از اتوزوم ها به عنوان سیستم حامل برای دارورسانی سیستمیک و موضعی د

ردیف	دارو	هدف از دارورسانی اتوزومی	کاربرد
۱	Azelaic acid(آزلائیک اسید)	بهبود رهش پایدار	درمان آکنه (جوش صورت وپوست)
۲	DNA	بیان داخل سلولهای پوست	درمان اختلالات ژنتیکی
۳	Diclofenac(دیکلوفناک)	به‌طور انتخابی هدف قرار دادن سلولها	ضد التهاب غیر استروئیدی
٤	Erythromycin(اریترومایسین)	جذب بهتر سلولی	آنتی میکروب
٥	Zidovudine (زیدوودین)	جذب بهتر سلولی	ضد ویروس HIV
٦	Bacitracin (باسیتراسین)	جذب بهتر سلولی	آنتی باکتری
۷	Insulin (انسولین)	ممانعت ازتجزیه معدی-روده ای	درمان دیابت
۸	Trihexyphenidyl Hydrochloride(تری هگزی فنیدیل هیدروکلراید)	٤.٥ بار موثرتر از لیپوزوم	درمان بیماری پارکینسون
۹	Cannabidol (کانابیدول)	به علت فراهمی زیستی پایین	درمان روماتوئید
۱۰	Acyclovir (آسیکلوویر)	به علت نفوذ ضعیف پوستی	درمان هرپس لبی
۱۱	Enalaprilmaleate(انالاپریل مالئات)	فراهمی زیستی پایین عوارض جانبی عمده دراستفاده خوراکی	درمان افزایش فشار خون
۱۲	Minoxidil (مینوکسیدیل)	هدف قرار دادن پیلوسباسئوس افزایش تجمع در پوست	درمان طاسی
۱۳	Ammonium glycyrrhizinate(آمونیوم گلیسریزینات)	به علت نفوذ ضعیف پوستی فراهمی زیستی پایین	درمان التهاب مبتنی بر بیماریهای پوستی
۱٤	Fluconazole (فلوکونازول)	به علت نفوذ ضعیف پوستی	درمان کاندیدیازیس (candidiasis)
۱٥	Methotrexate(متوترکسات)	به علت نفوذ ضعیف پوستی	درمان پسوریازیس(psoriasis)
۱٦	Salbutamol(سالبوتامول)	تسهیل دارورسانی از راه پوست	ضد آسم
۱۷	پروتئین وپپتیدها	مولکولهای درشت	غلبه برمشکلات مرتبط با دارو رسانی دهانی

http://edu.nano.ir

TEMقابل مشاهده می باشد

٦-٦- مطالعه ی نفوذ پوستی

توانائی نفوذ اتوزوم های آماده شده به داخل لایه های پوستی با استفاده از میکروسکوپ CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy)قابل ارزیابی میباشد

۷- پایداری اتوزوم ها

•انتخاب مناسبی از ترکیب لیپید به نظر میرسد عامل مهمی در به دست آوردن ثبات پراکندگی اتوزوم٤ به همراه خصوصیت مناسب داروئی و درمانی آن باشد. در مورد لیپوزوم ها پس از ذخیره سازی بسیاری از تغییرات مختلف می تواند رخ دهد.

•لیپوزوم ها تمایل دارند باهم جوش خورده و وزیکول های بزرگتری را تشکیل دهند و این، هم جوشی لیپوزوم ها در ذخیره سازی آنها یک مشکل مهم محسوب می شود که باعث نشت دارو از وزیکول می گردد.

•فقدان دافعه ی الکترواستاتیک به احتمال زیاد علت تجمع۵ لیپوزوم های خنثی می باشد، ولی در مورد اتوزوم ها، اتانول باعث به وجود آمدن بار منفی وافزایش ثبات پراکندگی٦ و جلوگیری از انباشتگی۷ سیستم شده، درنتیجه ممکن است منجر به کاهش اندازه وزیکول گردد.

•افزایش غلظت اتانول از۱۵ تا٤۵٪ به علت افزایش سیالیت غشا وزیکول راندمان به دام انداختن۸ را افزایش می دهد.

•افزایش بیشتر در غلظت اتانول بالاتر از٤۵٪ احتمالا باعث نشت پذیری غشاء وزیکول می گردد، بنابراین راندمان به دام انداختن کاهش یافته و اتوزوم ها ناپایدار می گردند.

•فسفولیپیدهایی که حاوی اسیدهای چرب غیر اشباع هستند متحمل واکنش های اکسیداتیو (oxidative reactions)شده و محصولات واکنش باعث تغییرات نفوذپذیری اتوزوم دولایه ای می گردند.

با افزودن آنتی اکسیدان ها نظیر-α توکوفرول (-tocopherol α)و با حفاظت چربی آماده شده از نور می توان تخریب اکسیداتیو چربی ها را به حداقل رسانید.

۸- مطالعات مختلف مربوط به استفاده از اتوزومها به عنوان یک سیستم حامل

مطالعات مختلف با استفاده از فرمولاسیون اتوزومی نفوذپذیری پوستی بهتر داروها را نشان داده است. استفاده از اتوزوم ها به عنوان سیستم حامل برای دارورسانی سیستمیک و موضعی در جدول زیر به صورت خلاصه آورده شده است.

بحث ونتیجه گیری

ابداع اتوزوم ها فضای جدیدی را در تحقیق روش وزیکولی به منظور دارورسانی پوستی آغاز کرده است، این وزیکول ها به صورت قابل توجهی بر لایه ی اپیدرم پوست که به عنوان فاکتور اصلی محدود کننده ی نفوذ داروئی میباشد فائق می آیند در نتیجه می توانند داروها را درلایه های عمیق تر پوست و درنهایت گردش خون سیستمیک توزیع کنند. اتوزوم ها فرصت مناسبی را جهت دارورسانی مولکولهای درشت مثل پپتیدها و پروتئین ها فراهم می کنند و چون به فرم نیمه جامد (ژل یا کرم) تهیه می شوند به راحتی توسط بیماران پذیرفته می شوند. این مولکولها کاربردهای مختلفی در حیطه ی داروسازی، دامپزشکی و لوازم آرایشی فراهم می کنند .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. AKILADEVI,D., BASAK,S. " ETHOSOMES A NONINVASIVE APPROACH FOR TRANSDERMAL DRUG DELIVERY", International Journal of CURRENT PHARMACEUTICAL RESEARCH, Vol.2, pp.1-4,) 2010.(

2.Nandure,H.P., Puranik,P., Giram,P., Lone,V. " Ethosome: A Novel Drug Carrier", International Journal of Pharmaceutical Research &Allied Sciences,Vol.2, pp. 18-30, (2013).

3.Parashar,T., Soniya., Sachan,R., Singh,V., Singh,G., Tyagi,S., Patel,Gh., Gupta,A. " ETHOSOMES: A RECENT VESICLE OF TRANSDERMAL DRUG DELIVERY SYSTEM", International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences,Vol.2, No.2, pp. 285-292, (2013).

4.Pratima,N.A., Shailee,T. " Ethosomes: A Novel Tool for Transdermal Drug Delivery", International Journal of Research in Pharmacy and Science,Vol.2, pp. 1-20, (2012).

5.. Jain,S., Mishra,D., Kuksal,A., Tiwary,A.K., Jain,N.K. " Vesicular Approach for Drug Delivery into or Across the Skin: Current Status and Future Prospects", Pharmacy Online,Vol.1, pp.1-32, (2006).

http://edu.nano.ir

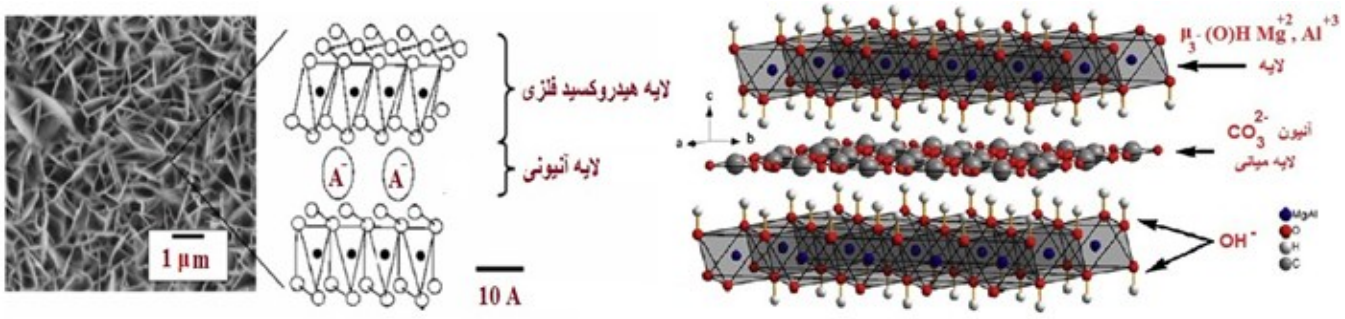
۲۸

قسمت بیست و هشتم: لایه هیدروکسیدهای مضاعف و کاربرد در دارورسانی

ترکیب مواد لایه‌ای دوبعدی و تکنیک میان لایه سازی دوران تازه‌ای در توسعه نانوهیبریدها ایجاد کرده است .لایه هیدروکسیدهای مضاعف، (Layered double hydroxides =LDH) موادی معدنی و ساخته شده با بار مثبت و از لایه هایی از نوع brucite) بروسیتها: مواد معدنی شامل هیدروکسیدمنیزیم آبدار و به رنگهای سفید، خاکستری و سبزرنگ) و مخلوط هیدروکسیدهای فلزی، تشکیل می شوند. چون بیشتر بیو مولکولها دارای بار منفی هستند، می توانند در فواصل LDHs قرار بگیرند. انواعی از داروها نیز میتوانند با LDHs به منظور رهایش کنترل شد، حمل شوند .

۱- مقدمه

نانوکومپوزیتهای آلی-معدنی یکی از زمینه های امیدوارکننده تحقیقاتی در شیمی مواد است .اخیرا لایه آلی هیدروکسید مضاعف، به عنوان موضوعی مهم در حوزه نانوکومپوزیت های آلی- معدنی، شیمیدانها را مجذوب خواص بی نظیرش کرده است .هیدروکسیدهای مضاعف لایه ایLDHs ،که به شنهای آنیونی نیز مشهوراند، نوعی جامد لایه ای میهمان-میزبان با فرمول کلی $M(II)_{1-X}M$ $(III)_X(OH)_2(A^{n-}) \times yH_2O$ هستند که M(II)، و M(III) : کاتیون ۲و۳ ظرفیتی، A: آنیون میان لایه ای، n: بار یون میان لایه و x,y ثابتهای جزئی، هستند (شکل ۱). طیف وسیعی از LDH ها با تغییر کاتیونهای M^{+3} و M^{+2} وآنیونهای میانی A به دست می آیند که از میان آنها، برخی زیست سازگار خواهند بود. به دلیل خصلت میان لایه سازی در LDHها، بیومولکولها وترکیبات آنیونی سودمند مثل DNA، آمینواسید، حشره کشها، تنظیم کننده های رشدگیاهان و داروها در میان LDHقرارگرفته اند. مخصوصا به دلیل ویژگیهای برجسته ای چون افزایش خصلت انحلال، افزایش پایداری دمایی و سرعت رهاسازی کنترل شده، توجه زیادی به هیبرید-LDH دارو شده است. گروه آمبورگی، دیکلوفناک میان لایه سازی شده در Mg-Al-LDHs و مراحل رهاسازی آن را بررسی کردند. مقدار رهایش دیکلوفناک در بافر فسفات درpH۰/۷= ، بعد از۱۰ساعت کمتر از ۷۰ ٪ بود. آنالیز سنتیکی اهمیت تراوش از طریق ذره را در رهایش کنترل شده دارو نشان می دهد.گروه وی آی ناپاروکسین را در Mg-Al-LDHs لایه سازی کرده و خصلت گرمایی و پتانسیل ذخیره سازی آن را، بررسی کردند

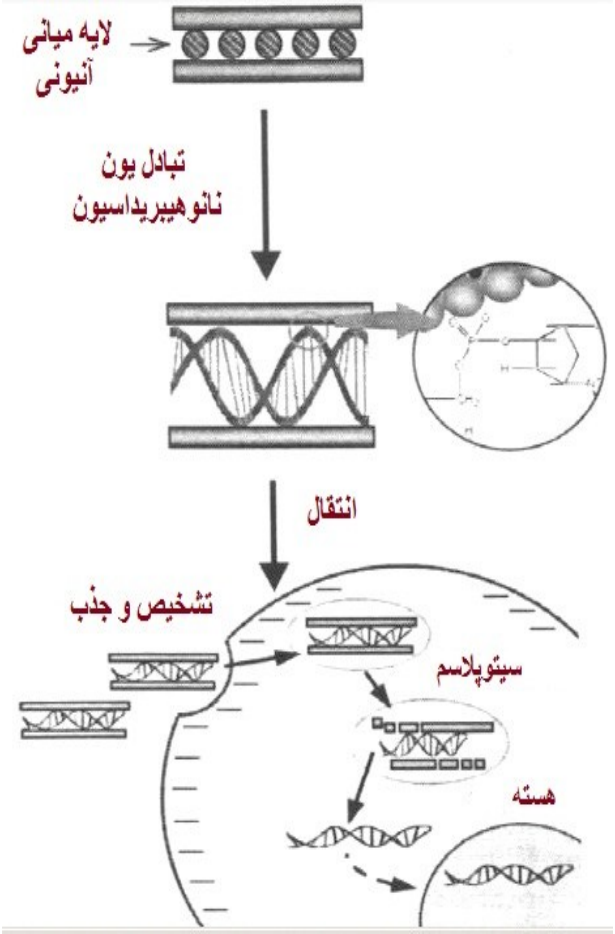


شکل ۱ -شمایی از ساختارLDH ، لایه های فلزی در بالا و پایین لایه آنیونی که در وسط قرار گرفته و مدل سه بعدی ازLDH (راست)

* فاطمه مصطفوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه تبریز دانشکده شیمی گروه شیمی معدنی
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

۲- نحوه بارگیری مواد میانی و چگونگی انتقال آنها به بدن

دارو با روشهای تبادل یون یا ترسیب در بین لایه هیدروکسید قرار می گیرد LDH .ها به عنوان ناقلهای معدنی محلول برای ژنها، DNAو دارو عمل می کنند . LDHها هدفدار تهیه شده و کاربردهای وسیعی در اهداف کاتالیتیکی و بیوفارماکوتیکال دارند. از دیدگاه فارماکوتیکال توجه زیادی به LDH ها شده و آنها به عنوان عاملهای ضد اسید در فرمولهای تجاری کاربرد دارند. علاوه براین هیبریدهای LDHبا داروهای ضدالتهاب، آنتی بیوتیک، ضد فشارخون و ضد سرطان، به عنوان وسیله ای با ویژگی رهایش کنترل شده دارو از طریق موضعی، روده ای یا از طریق تزریق درون رگی یا ماهیچه ای مورد بررسی قرار گرفته است. به طورکلی مکانیسم رهاسازی هم از طریق تعویض یون در محیط اصلی یا با انحلال در محیط اسیدی رخ می دهدLDH .، می تواند از میان غشاء مخاطی روده گذشته و وارد جریان خون شود. سپس هیبرید می تواند بدون مزاحمت برهمکنش های تدافعی الکتروستاتیکی که می تواند برای مولکول آنیونی تنها ایجاد شود، با عبور از غشاء سلولی با بار منفی، وارد سلول شود. درون سلول، LDHتوسط لیزوزومها، تخریب شده و رهاسازی رخ می دهد (شکل۲). مواد تشکیل دهنده LDH در محیط اسیدی ناپایدارند و بنابراین برای مدت طولانی نمی توانند در معده دوام داشته باشند. ولی پوشش مناسب و رهاسازی آهسته دارو به درون روده کوچک می تواند موجب تحویل موثر به درون سلولها شود. در مسیر روده ای به علت اسیدی بودن سیال معده (pH=۲.۱) ، تخریب LDH حیاتی است و استفاده از پوششی برای دست یابی به رهایش کنترل شده در روده لازم است. ازسوی دیگر انحلال LDH ها در لیزوزوم با (pH)مکانیسم رهاسازی در روش تزریق، برای تحویل درون سلولی DNA و داروهای ضدسرطان است. این مثالها بیان می کنند که تخریب LDH فاکتوری کلیدی در بهینه کردن عملکرد آن در سرعت رهاسازی و انحلال



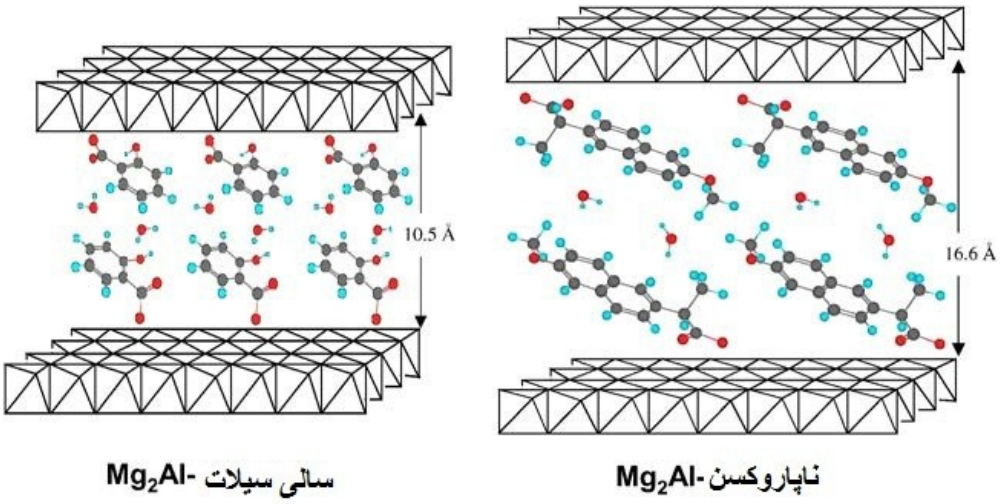
شکل ۲- مکانیسم انتقال نانوهیبرید bio LDH به سلول

پذیری، به عنوان ابزار دارورسانی تلقی می شود.

۳- دارورسانی کنترل شده با استفاده از LDH ها

افزودن LDHبه محلولی آبی داروی هدف در دمای اتاق، منجر به قرارگیری دارو بین صفحات میزبان می شودLDH . ها خاصیت ضد اسیدی و ضد پپسینی داشته و قادرند برای پذیرش مولکولهای جدید به ابعادی بیش از ۲۰Å، متورم شوند. محصولات ضداسیدی انحصاری مثل ($TALCID^{TM}$) و ($ALTACITE^{TM}$) حاوی $LDH[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3$ هستند. داروهای نام آشنای دیکلوفناک(Diclofenac(DIC، ایبوبروفن، ناپروکسن، جم فیبروزیل، ۲- پروپیل پنتانوئیک اسید، ٤- بی فنیل استیک اسید و تولفنامیک اسید، به طور برگشت پذیر درون LDH لایه سازی شدند. تعدادی از عاملهای ضدالتهابی قلبی عروقی که کربوکسیلیک اسید یا مشتقات آن هستند نیز میتوانند به منظور رهاسازی کنترل شده، در LDH لایه سازی شوند. علاوه بر وجود پتانسیل

http://edu.nano.ir



شکل۳- شمایی از موقعیت های ممکن برای سالی سیلات و ناپاروکسین در فضای بین لایه ای Mg Al هیدروتالسیت

اینگونه مواد در دارورسانی به بدن، با انتخاب یونهای فلزی در لایه های میزبان(LDH) ، امکان کنترل مکان رهاسازی و پروفایل فارماکوسنتیک نیز وجود خواهد داشت. پایداری در pHنیز با انتخاب لایه های فلزی، که از برهمکنشهای مولکولی ممانعت می کنند، قابل کنترل است. میان لایه سازی کردن در هیدروتالسیت (hydrotalcite(HTlc) رهاسازی DIC را تغییر می دهد. ناحیه درون لایه ای این ماتریکس می تواند میکرو رگی در نظرگرفته شود که دارو در آن ذخیره شده و توسط مراحل حذف لایه ها در نتیجه یونهای موجود در روده کوچک، رها می شود. رهاسازی DICبه تراوش از میان ذره و نه به غلظت دارو، بستگی دارد. مطالعات آزمایشگاهی نشان می دهد که دارو با از بین رفتن لایه سازها، رها شده و با یونهای موجود در محیط تعویض می شود. در pH=5.7 ، رهایش دارو از HTlc-DIC آهسته تر از رهایش از مخلوط فیزیکی است و بعد از ۹ ساعت کامل می شود. آنالیزهای سنتیکی نشان دهنده اهمیت نفوذ از ذرات در سرعت رهاسازی کنترل شده دارو است. درنتیجه میان لایه سازی معکوس تعدادی از عاملهای ضد التهابی قلبی عروقی در LDH ها، می تواند منجر به سیستم دارورسان قابل تنظیم جدید شود.

۳-۱- دارو درمانی سرطان با استفاده از LDH ها

مشتقات فولیک اسید(فولیک اسید ومتوترکسات (methotrexate(MTX)، با روش تعویض یون با LDH هیبرید شدند .MTX در درمان سرطان های مختلف رایج است. از معایب آن نیمه عمر بسیار کوتاه در پلاسما است و لذا با تجویز دوزهای زیاد همراه است که منجر به ایجاد مقاومتهای دارویی و سمیت در سلولهای طبیعی در حال تکثیر می شود. میان لایه سازی MTX درونLDH، MTX را از تخریب در حین انتقال محافظت می کند. احتمالا LDHنفوذپذیری MTX از طریق سد سلولی را تحت تاثیر قرار می دهد. تفرق پرتو X و آنالیزهای طیف سنجی نشان دهنده قرارگیری مولکولها درون لایه داخلی هیدروکسیدی است. تست جذب سلولی از هیبرید MTX-LDH در فیبروبلاست (تاندون انسان) و سلول SaOS-2 (اوستئوسارکوما، انسان)، انجام شد. تکثیر اولیه سلول SaOS-2نسبت به MTX تنها، به شدت توسط هیبرید MTX-LDHسرکوب می شود. بنابراین LDH به عنوان ماتریکس زیست سازگار تحویل دارو عمل می کند و بازده تحویل را به طور عمده افزایش می دهد. داروی دیگر کامپتوسین است(Campothecin(CPT))، کامپتوتسین، یکی از بازدارنده های توپوایزومراز I آنزیم درگیر در تکثیر DNAدر معالجه برخی از انواع سرطانها، مورد بررسی قرار گرفت CPT .ایندول الکالئیدی پنج حلقه ای با حلقه ای انتهایی است که به سرعت در محیط اسیدی(pH< 5) ، به

http://edu.nano.ir

لاکتون و در (pH< 8) به فرم کربوکسیلات تبدیل می شود. برای فعال شدن CPT می بایست فرم لاکتونی غالب شود. فرم فعال، تنها کمی در آب محلول است که منجر به پراکندگی ضعیف در محلولهای فیزیولوژی شده و مشکلاتی را در کارایی دوزهای تحویلی ایجاد می کند. بررسی ها شیوه های تحویلی جدیدی را برای داروهای غیریونی نامحلول نظیر CPT، شرح می دهند. دارو درون مایسل بارگیری شده و سپس درون فضای نانومتری LDH لایه سازی می شود. این کمپلکس ویژگیهای سمیتی مشابهی با داروی آزاد ایجاد می کند اما نانوهیبریدها در مدلهای دوزهای کنترل شده هستند و درنتیجه پراکندگی کمپلکس در آب، به خوبی انجام می شود. همچنین افزایش۳ برابری انحلال پذیری درمقایسه با داروی آزاد ملاحظه می شود. با توجه به توانایی اتصال به بیومولکولهای هدف، سطح خارجی هیبرید و پتانسیل رهاسازی کنترل شده، این هیبریدها می توانند برای تحویل ویژه داروهای غیریونی با انحلال پذیری ضعیف، مورد استفاده قرار گیرند.

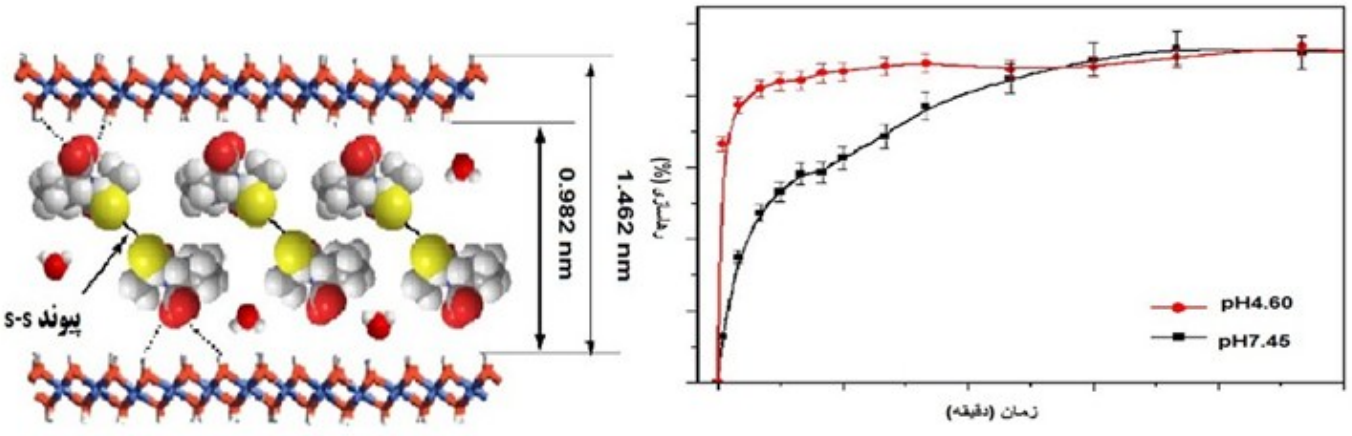
۳-۲ -انتقال کاپتوپریل با LDH

کاپتوپریل (captopril (Cpl))، بازدارنده آنزیم مبدل آنژیوتانسین است که برای پرفشاری خون استفاده می شود. این دارو به عنوان مدل انتخاب و درون Mg-Al-LDHs با موفقیت لایه سازی شد. شمایی از ساختار سوپرا مولکولی cpl- LDHدر شکل٤ (چپ) نشان داده شده است

ویژگی دارو با افزودن ترکیبات میان لایه ای به نمونه شبیه سازی شده مایع روده ای و روده ای – معده ای، در آزمایشگاه بررسی شد. شکل٤ (راست)، پروفایل رهاسازی cpl-LDHs، را در محلولی با ۷.٤٥ و pH٤.٦٠ ، نشان می دهد. رهاسازی دارو درpH٤.٦٠ ، در ۱ دقیقه اول خیلی سریع است که احتمالا به دلیل انحلال جزئی لایه LDH در محلول اسیدی ضعیف است. در pH۷.٤٥ ، رهاسازی-cpl LDHs، آهسته است و بعد از گذشت ۱، ۱۰ و۱٤۰ دقیقه درصد رهاسازی به ترتیب، ۸.۱۲%، % ۴.۴۷، ۴.۹۲% خواهد بود. قابل ذکر است که رهایش انفجاری در آغاز تست، اتفاق نیافتاد. رهاسازی دارو از سیستم دارو LDH - هم می تواند با انحلال ذرات LDH و یا از طریق تراوش دارو از میانLDH کنترل شود.

۳-۳- انتقال فن بوفن باLDH

Fenbufen، دارویی غیراستروئیدی وضد التهابی است که برای کاهش علائم آرتیریت روماتیسمی و استئوآرتریت، تجویز می شود. استفاده از این دارو به دلیل وجود اثرات جانبی بر معده– روده و سیستم قلبی عروقی، محدود است. انتظار می رود که رهایش کنترل شده بتواند این اثرات ناخوشایند را کاهش دهد. حضور گروه کربوکسیلات، قرارگیری فن بوفن در LDH را آسان میکند. داروی میان لایه سازی شده در LDH پوشیده شده با پلیمرEudragit ، در شرایط آزمایشگاهی، رهاسازی آهسته دارد و تنها ٦٧ ٪ دارو بعد از ٥ساعت در pH۷.٤=، آزاد می شود



شکل٤– مدل ساختار سوپرمولکولی (cpl- LDHsچپ) پروفایل رهاسازی cpl از cpl-LDHs در محلول بافر در pH مختلف(راست)

http://edu.nano.ir

٤- سودمندهای مهم :LDHs اجتناب از اثرات جانبی دارو و بهبود پایداری ویتامینها

جاذبهای آلی پرتو(UVمورد استفاده در محصولات حفاظت از پرتوخورشید) با جذب پوستی در غلظتهای بالای مصرف، مشکلاتی را برای سلامتی ایجاد می کنند. این مشکل می تواند با لایه سازی جاذب پرتو UV در نانوفضاهایLDH ، برطرف شود. داروهای ضد التهابی غیراستروئیدی مورد استفاده در معالجات روماتیسمی، اثرات جانبی مثل ایجاد زخم معده–اثنی عشرایجاد می کنند. لایه سازی اندومتاسین باLDH ها آسیب های گوارشی را کاهش می دهد. ویتامینها(رتینوئیک اسید (ویتامینA)آسکوربیک اسید (ویتامین)Cو توکوفرول(ویتامین E)که خیلی به نور، دما، اکسیژن و.. حساس اند، با لایه سازی شدن در LDH ها پایدار خواهند ماند .

٥- بحث و نتیجه گیری

هیبریداسیون دارو یا بیومولکول با LDH موجب راندمان قابل توجهی در انتقال و پایداری آنها می شود. بنابراین هیبریدهایLDH می توانند به عنوان ذخیره کننده و حامل مفیدی برای ژنها، داروها و سایرمولکولها باشند LDH .به بسیاری از بیماریها اجازه ردیابی، تشخیص و معالجه در کمترین روشهای تهاجمی را می دهد و بنابراین LDH می تواند امیدهای زیادی را ارتقاء سلامتی و زندگی طولانی مدت، ایجادکند. در این مقاله ضمن شناختLDH ، به میان لایه سازی دارو، ورود هیبرید دارو LDH-به بدن، حمل دارو و چند داروی حمل شده باLDH ، پرداخته شد .

فهرست

منابع

1. Gao, L., Zhang, D., Chen, M. "Drug Nanocrystals for the Formulation of Poorly Soluble Drugs and Its Application as a Potential Drug Delivery System", Journal of Nanoparticles Research, Vol. 10, pp. 845-862, (2008).
2.Junghanns, J., Müller, R. H. "Nanocrystal Technology, Drug Delivery and Clinical Applications", International Journal of Nanomedicine, Vol. 3, pp. 295-309, (2008).
3.Che, E., Zheng, X., Sun, C., Chang, D., Jiang, T., Wang, S. "Drug Nanocrystals: A State of the Art Formulation Strategy for Preparing the Poorly Water-Soluble Drugs", Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 7, pp. 85-95, (2012).
4.Aulton, M. E. "Pharmaceutics The Science of Dosage Form Design", UK: Elsevier Science Health Science Division, (2002).
5.Keck, C., Kobierski, S., Mauludin, R., Müller, R. H. "Second Generation of Drug Nanocrystals for Delivery of Poorly Soluble Drugs: Smartcrystals Technology", Dosis, Vol. 24, pp. 124-128, (2008).
6.Bansal, S., Bansal, M., Kumria, R. "Nanocrystals: Current Strategies and Trends", International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences, Vol. 3, pp. 406-419, (2012).

http://edu.nano.ir

قسمت بیست و نهم: نانوکریستال‌های دارویی

امروزه بسیاری از داروها به دلیل انحلال کم در حلال‌های مایی و غیر مایی، در مراحل اولیه‌ی تحقیقات کنار گذاشته می شوند. یک راه مناسب برای رفع این مشکل استفاده از نانوکریستال ها است که قابلیت استفاده در صنعت و آزمایشگاه را دارند. برای تولید این ساختارها روش هایی مانند بکارگیری هموژنایزر با فشار بالا یا استفاده از سایش و همچنین روش رسوبی وجود دارد. این ساختارها تاکنون توانسته اند به خوبی جایگاه خود را در بازار و تحقیقات دارویی پیدا کنند و نمونه‌های موفقی از فرمولاسیون را در سطح دنیا معرفی نمایند .سادهتر بودن ساخت و نیز عوارض کمتر از ویژگی‌های اصلی این نانوساختارها است که دلیل عمده‌ی آن، عدم نیاز به فرمولاسیون‌های پیچیده برای وارد کردن دارو در ساختار نانو و حفظ پایداری محصول می‌باشد.

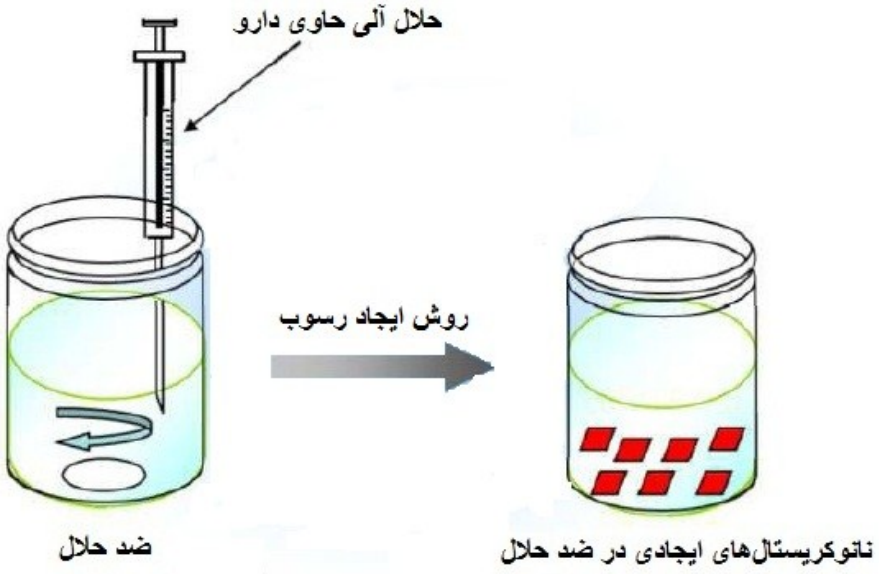
در طی دهه های گذشته با کمک شیمی و کامپیوتر طراحی های زیادی برای ساختارهای دارویی انجام شده است هر چند، حدود ۶۰٪ از این ساختارها در آب کم محلول هستند. فرموله کردن این ساختارها از مشکلات اساسی محققان داروسازی است زیرا این دسته از ترکیبات، به دلیل سرعت انحلال و پخش شدن آهسته، فراهمی زیستی و جذب کمی خواهند داشتبرای جذب خوراکی، داروها باید بتوانند شیب غلظتی مناسبی را بین محیط گوارشی و جریان خون ایجاد نمایند. اما در مورد داروهای کم محلول این شیب غلظتی اندک و در نتیجه جذب نیز کم می شود. در راه های غیر خوراکی نیز، اگر دارو کم محلول باشد به خوبی در محل تزریق حل نمی‌شود و در نتیجه نمی توان سطح مناسبی از دارو را در خون ایجاد نمود. برای رفع این مشکلات راه حل‌هایی نظیر استفاده از کمک حلال ها، ایجاد نمک، داخل کردن به سیکلودکسترین‌ها (ساختارهایی شبیه به سبد با حفره‌ای در وسط که قابلیت ورود ترکیبات به درون این حفره وجود دارد) یا استفاده از حامل ها نظیر لیپوزوم ها و پراکندگی جامدات ارائه شده است.

متاسفانه استفاده از این راهکارها برای همه ی داروها امکان‌پذیر نیست مثلا برخی داروها به سختی به یون تبدیل می شوند تا بتوان از آنها نمک ایجاد نمود یا برای داخل شدن به ساختار سیکلودکسترین‌ها مناسب نیستند. همچنین افزودنی‌هایی که در فرمولاسیون‌ها استفاده می‌شود همیشه کمک کننده نیست. به طور مثال محلول دارویی تزریقی تاکسول که هم اکنون در بازار دارویی وجود دارد حاوی مقادیر بالایی از Cremophor EL است که برای بهبود فراهمی زیستی پاکلیتاکسول استفاده شده است اما موجب عوارض جانبی نظیر شوک آلرژیک می‌گردد.

در دهه ۹۰ میلادی، نانوکریستال‌های دارویی توجه محققین دارویی را به خود جلب نمود. نانوکریستال های دارویی، پراکندگی کلوئیدی با اندازه‌ی کمتر از میکرومتر هستند که تقریبا حاوی ۱۰۰٪ ماده ی فعال دارویی بوده و با کمک مقادیر ناچیز از پایدارکننده هایی نظیر پلیمرها یا سورفاکتانت‌ها پایدار می‌شوند.

محیط پراکنده کننده این ساختارها می تواند آب، محلول‌های مایی یا غیر مایی (مثل پلی اتیلن گلیکول مایع یا روغن‌ها) باشد.

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۲- تولید نانوکریستال‌ها به روش رسوبی

در این روش معمولا دما را نیز پایین در نظر می‌گیرند. در دمای پایین‌تر اشباع‌پذیری سریعتر انجام می‌شود به‌علاوه، با توجه به گرمازا بودن واکنش هسته‌زایی، هرچه دما کمتر باشد هسته‌زایی بهتر انجام می‌شود

روش رسوبی ساده و مقرون به صرفه است و نیاز به تجهیزات گران‌قیمت ندارد .به علاوه به دلیل عدم نیاز به انرژی بالا برای انجام آن، احتمال تخریب دارو نیز کاهش می‌یابد.

گاه با استفاده از این روش، اشکال آمورف نیز ایجاد می‌شود که موجب افزایش سرعت انحلال دارو می‌گردد. اشکال آمورف یک عیب دارند و آن این است که حالت‌های آمورف با انرژی بالاتر تمایل دارند به فرم کریستاله که پایدارتر است برسند و این مورد بر پایداری دارو موثر خواهد بود

باقی ماندن حلال در محصول نهایی و نیاز به محلول بودن دارو در حداقل یک حلال، از دیگر محدودیت‌های این روش برای تولید نانوذرات کریستالی است.

۳-۲- روش سایش دانه‌ای(Pearl milling technique)

در این روش دارو، سورفاکتانت و آب وارد محفظه ی سایش حاوی دانه های سایشی (milling pearls)که از جنس شیشه، زیرکونیوم اکسید یا رزین پلی استایرن هستند شده و با چرخش دانه ها با انرژی بالا، دارو به نانوذره تبدیل می‌شود (شکل ۳). در کل، بهینه سازی این روش به عوامل زیر بستگی دارد: میزان دارو / تعداد دانه های سایشی/ سرعت سایش/ زمان سایش/ دما.

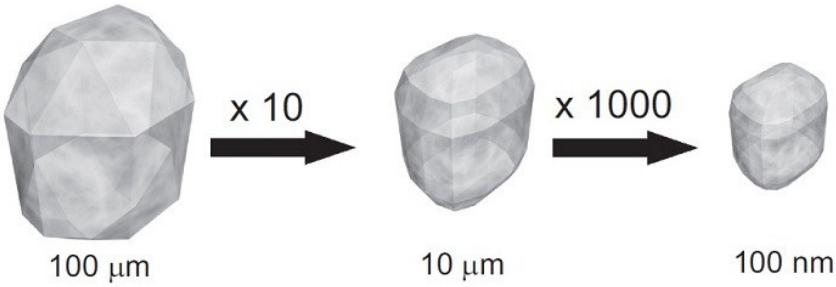
اگر میزان دارو و زمان سایش زیاد باشد، احتمال تجمع ذرات و کلوخه شدن آنها افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت سایش و نیز تعداد دانه های سایشی، میزان انرژی مصرفی توسط دستگاه بیشتر می‌شود که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

در برخی گزارش‌ها ذکر شده است که کاهش دما از کلوخه شدن ذرات جلوگیری می‌نماید. به همین دلیل در بسیاری از فرآیندهای تولید، با وارد کردن نیتروژن مایع دمای محفظه ی سایش را کاهش می‌دهند.

روش سایش دانه‌ای ساده است و برای داروهای نامحلول در محیط مایی و غیر مایی کاربرد دارد. این فرآیند در حجم های مختلف از میلی لیتر تا لیتر قابل استفاده است و در نتیجه هم در آزمایشگاه های تحقیقاتی و هم در صنعت قابلیت اجرا دارد.

اولین محصولی که با این روش تولید شد، Rapamune® بوده است که در سال ۲۰۰۰ معرفی گردید. این روش تولید در مقایسه با تکنیک رسوبی نیاز به انرژی بیشتری

http://edu.nano.ir



شکل ۱- با کاهش اندازه‌ی ذرات سطح تماس افزایش می‌یابد

بسته به تکنولوژی ساخت، ذرات جامد ایجاد شده می توانند آمورف یا کریستالی باشند که در نتیجه به این ذرات، نانوکریستال در ساختار آمورف نیز گفته می‌شود.

۲-مزایای نانوکریستال‌ها

•افزایش سرعت انحلال

با کاهش اندازه‌ی ذره سطح تماس بین ذره و محیط اطراف افزایش یافته و در نتیجه سرعت انحلال (که به میزان سطح تماس مرتبط است) افزایش می‌یابد (شکل ۱)

•احتمال ایجاد ساختارهای آمورف و مزایای آن

ساختارهای آمورف سرعت انحلال بیشتری دارند در نتیجه اگر حین تولید این ساختارها ایجاد شوند زمان مورد نیاز برای انحلال کمتر شده و سرعت اثر دارو افزایش می‌یابد

•بهبود ویژگی‌های زیستی

همان‌طور که در مقالات قبل نیز ذکر شده است، نانوذرات نسبت به ذرات بزرگتر از نظر جذب و اثربخشی بهتر عمل می‌کنند

۳- روش‌های تهیه‌ی نانوذرات کریستالی

در کل روش های تولید نانوذرات کریستالی به دو دسته‌ی بالا- پایین (top-down) و پایین- بالا (down-top) تقسیم می‌شوند. روش پایین- بالا مانند روش رسوبی به این معنا است که نانوکریستال‌ها از مولکول‌ها ساخته می‌شوند اما در روش بالا- پایین مانند تکنیک هموژنایز کردن و سایش دانه ای، نانوکریستال ها با تخریب و واپاشی مرحله به مرحله از پودر سخت ایجاد می‌گردند

۳-۱- تکنولوژی رسوبی (Precipitation technique)

داروی کم‌محلول در آب، در یک حلال (غالبا حلال آلی) حل و محلول به یک ضد حلال (antisolvent)قابل امتزاج با آب (حلال مایی) افزوده و چرخیده می‌شود (شکل ۲)با این کار اشباع سریع رخ داده و موجب هسته‌زایی و ایجاد رسوب می‌گردد .روش رسوبی این مزیت را دارد که یک داروی خاص می تواند در حلال های مختلف، میزان انحلال های متفاوتی داشته باشد که این امر خود بر هسته زایی موثر است. هرچند ذرات ایجاد شده در فرمولاسیون نهایی می‌توانند رشد کنند و با افزایش اندازه، موجب بروز مشکلاتی در فراورده‌های دارویی شوند. برای جلوگیری از این پدیده اغلب پایدارکننده‌ها به فرمولاسیون افزوده می‌شوند

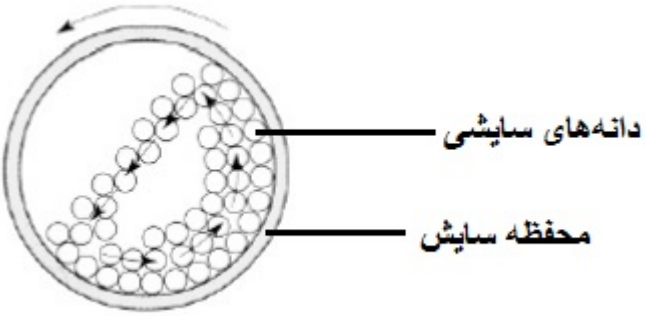
در روش رسوبی، برخی از عوامل بر اندازه و یکسان‌سازی ذرات اثرگذار است: سرعت چرخش/ نسبت حلال به ضد حلال/ مقدار دارو/ دما

با افزایش سرعت چرخش، ذرات کوچکتر می‌شوند زیرا سرعت بالاتر، پخش شدن دارو را بین فازها افزایش داده و موجب ازدیاد تعداد هسته‌های ایجاد شده و در نتیجه تولید ذرات کوچکتر می‌گردد

اگر نسبت ضد حلال به حلال نیز افزایش یابد موجب اشباع‌پذیری بین سطوح فازها و هسته‌زایی سریعتر می‌شود میزان داروی وارد شده نیز نباید زیاد باشد زیرا موجب افزایش احتمال تجمع ذرات اطراف هم و بزرگتر شدن آنها می‌گردد.

http://edu.nano.ir

دارد. به علاوه این نگرانی نیز وجود دارد که با سایش دانه ها ترکیباتی از آنها وارد محصول شده و موجب آلودگی محصول نهایی شود. همچنین این روش زمانبر است و این زمان ممکن است از چند ساعت تا چند روز ادامه یابد که همین موضوع احتمال آلودگی میکروبی فرآورده را افزایش می دهد.



شکل ۳- محفظه‌ی سایش و دانه‌های سایشی. دارو در این محفظه ریخته شده و با حرکت دانه‌ها بر روی هم ذرات دارو کوچک می‌شوند

۳-۳- روش هموژنایز کردن با فشار بالا (High-pressure homogenization technique)

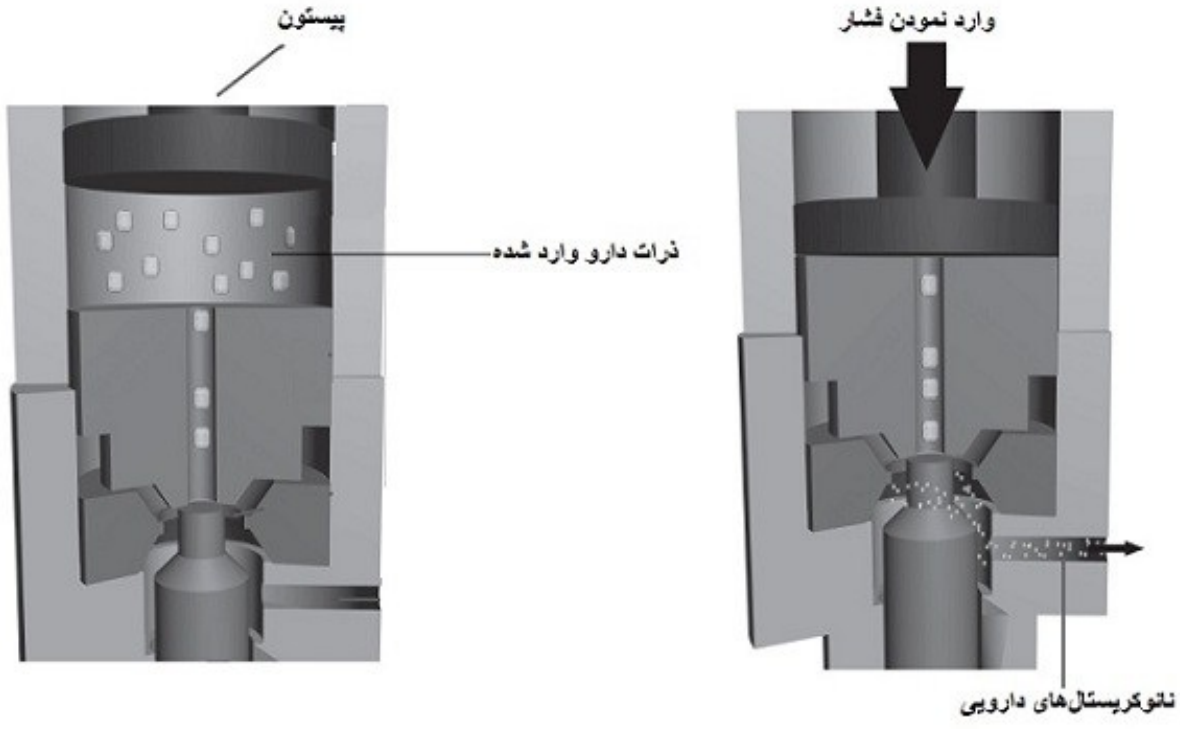
در این روش، سوسپانسیونی حاوی دارو، سورفاکتانت و آب از یک شکاف بسیار باریک با سرعت بسیار بالا عبور کرده و ذرات را به اندازه‌ی نانو در می‌آورد (شکل ٤) .این روش نیز مانند روش سایش دانه‌ای، برای داروهای نامحلول در محیط مایی و غیر مایی مناسب است.

عوامل زیر بر بهینه عمل کردن این روش موثر هستند:

سختی ترکیبات وارد شده/ فشار اعمال شده/ تعداد دفعات هموژنایز کردن/ دما

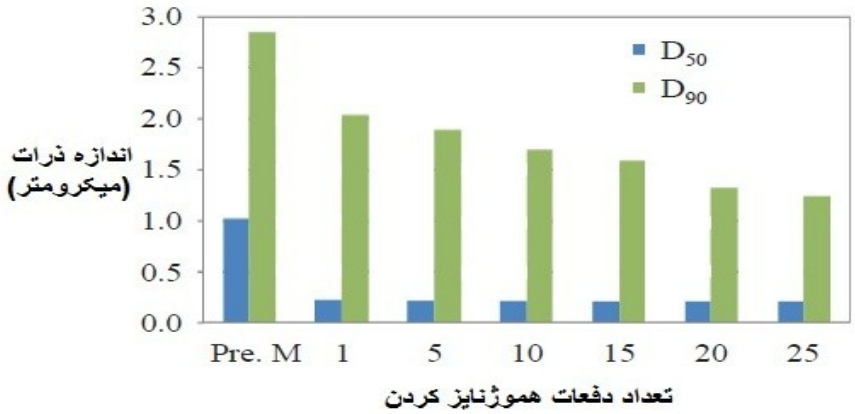
با افزایش فشار اعمال شده معمولا اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد. اغلب در آزمایشگاه‌ها حداکثر فشار لازم برای تهیه‌ی نانوذرات کریستالی دارویی حدود ۱۵۰۰ بار است. البته هر چه ذرات سخت‌تر باشند فشار لازم برای کاهش اندازه آنها بیشتر خواهد بود.

هرچه تعداد دفعات هموژنایز کردن بیشتر شود، ذرات اندازه‌ی یکسان‌تری خواهند داشت. با کمک شکل ۵ این موضوع روشن‌تر خواهد شد. طی یک تحقیق اثر تعداد دفعات هموژنایز کردن بر اندازه‌ی ذرات بررسی شد و نشان داد که با افزایش تعداد دفعات قطر کلی ذرات به هم نزدیکتر شده و گستردگی اندازه‌ی ذرات که یکی از معایب تولید است، کاهش می‌یابد



شکل ٤- روش کار هموژنایزر

http://edu.nano.ir



شکل D50 -۵و D90 به‌ترتیب نشان دهنده‌ی قطر متوسط ۵۰٪ و ۹۰٪ از محصولات است .با افزایش تعداد دفعات هموژنایز کردن، قطر متوسط عمده‌ی ذرات به هم نزدیکتر می‌شود

با انجام عمل هموژنایز کردن دمای محفظه‌ی انجام فرآیند افزایش می‌یابد که برای داروهای حساس به حرارت مناسب نیست در نتیجه اغلب از یک دستگاه خنک کننده در این روش استفاده می‌شود.

یک مزیت عمده در این روش قابلیت تولید زیاد محصول بدون نگرانی از آلوده شدن آن است که نسبت به روش سایش دانه‌ای یک مزیت بزرگ محسوب می‌شود.

٤- نسل دوم نانوکریستال‌ها

محصولاتی را که با بکارگیری روش‌هایی که تاکنون نام برده شد تولید می‌شوند، نسل اول نانوکریستال‌ها گویند. در نسل دوم از مخلوطی از روش‌ها برای تولید استفاده می‌شود. اصل این روش‌ها بر پایه‌ی هموژنایز کردن است با این تفاوت که پیش از ورود ذرات به هموژنایزر یکسری عملیات بر روی آنها صورت می‌گیرد جدول زیر به طور خلاصه نام فرآیندهای نسل دوم و پیش‌عملیات لازم بر روی ذرات قبل از مرحله‌ی هموژنایز کردن را نشان می‌دهد.

٤-١- مزیت‌های نسل دوم نانوکریستال‌ها

•نانوکریستال‌های کوچکتر

در نسل اول اغلب ذرات ایجاد شده اندازه‌ای کمتر از ۲۰۰ نانومتر دارند اما در نسل دوم این محدوده کوچکتر شده و به زیر ۱۰۰ نانومتر می‌رسد

•افزایش پایداری فیزیکی

با همراهی روش هایی نظیر سایش و هموژنایز کردن در نسل دوم نانوکریستال ها، در حقیقت از دو راه اندازه ی ذرات کاهش می یابد که این امر به کم شدن گستره ی اندازه ی ذرات کمک می کند. هرچه ذرات اندازه ی مشابه تری داشته باشند احتمال تجمع و کلوخه شدن آنها کاهش می‌یابد که این امر خود از مزایای نسل دوم نسبت به نسل اول است

٥- داروهای وارد شده به بازار

جدول زیر داروهای نانوکریستالی را که تاکنون با موفقیت وارد بازار شده‌اند، نشان می‌دهد:

Rapamune®حاوی داروی سیرولیموس است که به عنوان سرکوب‌کننده‌ی ایمنی بکار می‌رود .این دارو به دو صورت سوسپانسیون خوراکی و قرص در بازار وجود دارد که البته قرص‌ها ۲۱٪ فراهمی زیستی بالاتری دارند

Emend®حاوی داروی Aprepitant است که یک ضد تهوع می‌باشد. این دارو برخلاف اغلب داروهای ضد تهوع در شیمی‌درمانی که به صورت تزریقی مصرف می‌شوند، به صورت قرص بوده و همین امر یک مزیت عمده محسوب می‌شود که باعث بیشتر شدن همراهی بیمار می‌گردد

TriCor®حاوی داروی Fenofibrate است. اثر دارو بسته به آنکه بیمار دارو را با معده‌ی پر یا خالی مصرف کند

http://edu.nano.ir

جدول ۱- مقایسه‌ی دو روش هموژنایز کردن و سایش دانه‌ای

روش	مزایا	معایب
هموژنایز کردن با فشار بالا	قابل کاربرد برای تقریبا تمام داروها روش ساده قابلیت انجام برای حجم بالای دارو جلوگیری از آلودگی داروها	توزیع اندازه‌ای ناهمگون غیر کارا بودن برای داروهای حساس به دما
سایش دانه‌ای	ساده بودن عدم نیاز به کمک‌حلال قابلیت استفاده برای حجم بالای دارو مقرون به صرفه بودن از نظر تولید و اقتصاد	زمانبر بودن آلودگی محصول با سایش دانه ها با افزایش حجم دانه‌های بکار رفته، میزان حجم ورودی دارو کم می‌شود

متفاوت است .هنگام پر بودن معده انحلال افزایش یافته و جذب بیشتر می‌شود. با کاهش اندازه‌ی این دارو به نانوذرات، حلالیت دارو افزایش می‌یابد و دیگر تفاوتی بین خالی یا پر بودن معده‌ی بیمار وجود ندارد. فرمولاسیون دیگر حاوی این دارو که به صورت نانوکریستال است Triglide®نام دارد.

محصول دیگر Megace® است که حاوی داروی Megestrolمی‌باشد. مزیت این فرمولاسیون که به صورت پودر است، راحت‌تر بودن بلع توسط بیمار به علت کاهش گرانروی دارو در فرم نانو و نیز کمتر بودن حجم داروی مصرفی می‌باشد

داروهای دیگری نیز به صورت نانوکریستال وجود دارند که در حال گذراندن مراحل بالینی برای ورود به بازار دارویی هستند. نام این داروها در جدول ٤ ذکر شده است.

٦- محدودیت‌های نانوکریستال‌ها

نانوذرات با اندازه‌های کمتر از ۱۵۰ نانومتر احتمال سمیت سلولی را افزایش می‌دهند زیرا این ساختارها توانایی ورود به همه ی سلول‌های بدن و ایجاد سمیت در آنها را دارند. به علاوه این روش تولید اغلب برای داروهای دسته II در داروسازی یعنی داروهایی با انحلال کم و در عین حال قابلیت نفوذ بالا به بافت ها قابل استفاده است.

بحث و نتیجه گیری

نانوکریستال های دارویی یکی از مهم ترین راه های فرمولاسیون برای داروهای کم محلول است که تاکنون معرفی شده است. این فرمولاسیون‌ها ساده بوده و نیاز به همراهی ترکیبات دیگر (که خود می توانند باعث ایجاد عوارض شوند) برای بهینه سازی ندارند. با توجه به آنکه تعداد داروهای معرفی شده ی کم محلول در حال افزایش است، گمان می رود که نانوکریستال ها بتوانند در آینده جایگاه مناسبی را در بین فرمولاسیون‌های دارویی برای وارد کردن این داروها داشته باشند.

فهرست

http://edu.nano.ir

جدول ۲– نسل دوم نانوکریستال‌ها

فرآیند	پیش عملیات	عملیات اصلی
Nanopure	پیش عملیات لازم نیست اما دارو را در محیط های مایی وارد کرده و سپس هموژنایز می‌کنند.	هموژنایز کردن با فشار بالا
H42	خشک کردن افشانه‌ای	هموژنایز کردن با فشار بالا
H69	رسوب دادن	هموژنایز کردن با فشار بالا
H96	لیوفیلیزه کردن	هموژنایز کردن با فشار بالا
CT	سایش دانه‌ای	هموژنایز کردن با فشار بالا

جدول ۳– داروهای نانوکریستالی وارد شده به بازار دارویی دنیا

شرکت سازنده	زمان پذیرش و ورود به بازار	روش ساخت
Wyeth	آگوست ۲۰۰۰	سایش
Merck	مارس ۲۰۰۳	سایش
Abbott	نوامبر ۲۰۰٤	سایش
Par Pharmaceutical	جولای ۲۰۰۵	سایش
Skye Pharma	می ۲۰۰۵	هموژنایز کردن با فشار بالا

جدول ٤ داروهای نانوکریستالی در مرحله تست بالینی

مرحله ی بالینی	شرکت سازنده	مورد مصرف	دارو	نام تجاری
فازII	Cytokine Pharma science	مهارکننده‌ی آلفاTNF	Guanylhydrazone	Semapimod
فازIII	Angiotech	ضد التهاب	Paclitaxel	Paxceed
فازII	Celmed	ضد سرطان	Thymectacin	Theralux
فازII	Nucryst Pharmaceutical	ضد باکتری	Silver	Nucryst

http://edu.nano.ir

منابع

Rieux, A., Fievez, V., Garinot, M., Schneider, Y., Preat, V. "Nanoparticles as Potential Oral Delivery Systems of Proteins and Vaccines: A Mechanistic Approach", Journal of Controlled Release, Vol. 116, pp. 1-27, (2006).

2.Ensign, L. M., Cone, R., Hanes, J. "Oral Drug Delivery with Polymeric Nanoparticles: The Gastrointestinal Mucus Barriers", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 64, pp. 557-570, (2012).

Win, K. Y., Feng, S. "Effects of Particle Size and Surface Coating on Cellular Uptake of Polymeric Nanoparticles for Oral Delivery of Anticancer Drugs", Biomaterials, Vol. 26, pp. 2713-2722, (2005).

4.Hunter, A. C., Elsom, J., Wibroe, P. P., Moghimi, S. M. "Polymeric Particulate Technologies for Oral Drug Delivery and Targeting: A Pathophysiological Perspective", Maturitas, Vol. 73, pp. 5-18, (2012).

5.Jung, T., Kamm, W., Breitenbach, A., Kaiserling, E., Xiao, J. X., Kissel, T. "Biodegradable Nanoparticles for Oral Delivery of Peptides: Is There a Role for Polymers to Affect Mucosal Uptake?", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 50, pp. 147-160, (2000).

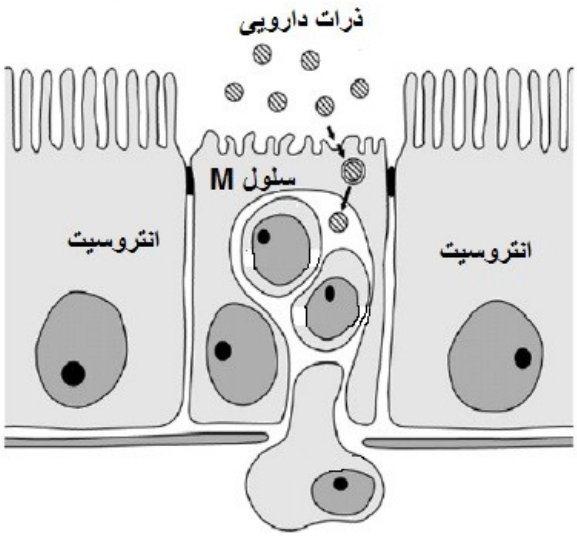
۳۰

قسمت سیم: نانوذرات و دارورسانی خوراکی

دارورسانی خوراکی رایج ترین راه دارورسانی محسوب می شود چرا که راهی غیر تهاجمی برای بیمار است هرچند که رسیدن به غلظت درمانی مورد نیاز برای برخی داروها به علت محلولیت کم، پایداری کوتاه مدت و پایین بودن میزان داروی ورودی به خون با کمک روش خوراکی از مشکلات این روش به شمار می آید. برای رفع این مشکلات از نانوذراتی استفاده می شود که می‌توانند داروها را از تخریب در دستگاه گوارش حفظ نموده و آنها را به محل مناسب برای درمان برسانند. نمونه هایی از این ذرات، نانوذرات پلیمری، نانوذرات لیپیدی جامد و نانوکریستال‌ها هستند که هر کدام می توانند در حالت بهینه، میزان داروی جذبی را افزایش داده و موجب بیشتر شدن زمان ماندگاری دارو و پایداری آن در دستگاه گوارش شوند.

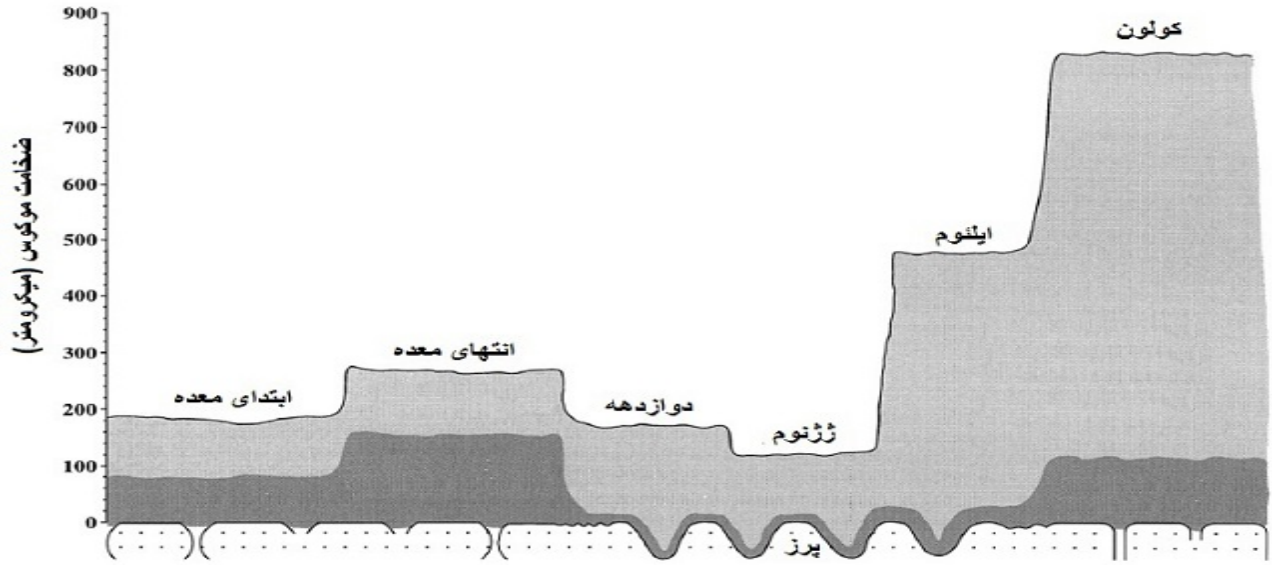
۱- دارورسانی خوراکی و ویژگی‌های آن

دارورسانی خوراکی بهترین انتخاب برای دارورسانی است زیرا خاصیت تهاجمی ندارد. این راه نسبت به راه تزریقی که بیشترین درصد ورود دارو به بدن را دارد، مزیت‌هایی مانند جلوگیری از درد و ناراحتی و نگرانی از آلودگی همراه با تزریق را داراست سلول‌های پوششی روده قابلیت جذب بالا دارند و در ساختار خود دارای پرز (villi) هستند که سطح کل جذب را تا حدود ۳۰۰ تا ۴۰۰ متر مربع افزایش می دهد. البته مصرف دارو از راه گوارشی معایبی نیز دارد . گاه میزان دارورسانی از این راه فراهمی زیستی بسیار کمی دارد که این امر می تواند ناشی از عدم پایداری ترکیب در دستگاه گوارش، نفوذناپذیری غشای گوارشی نسبت به ترکیب یا ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ماده‌ی دارویی باشد فقط ذرات کوچک توانایی عبور از خلال غشای گوارشی را دارند و اگر ترکیبی برای عبور از این غشاها گیرنده داشته باشد، می‌بایست ضریب توزیع مناسب را دارا باشد. بنابراین ترکیبات بسیار آب‌دوست یا بسیار آب‌گریز توانایی عبور ندارند. به‌علاوه بعد از عبور نیز ممکن است ترکیبات دچار



شکل ۱- سلول‌های غشای گوارشی

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۲- ضخامت موکوس در نواحی مختلف دستگاه گوارش

عبور اول کبدی زیادی شوند هنگامی‌که یک دارو تجویز و وارد بدن می‌شود (به‌طور عمده از طریق گوارشی) پیش از ورود به جریان خون سیستمیک، از سیستم پورتال (ورید باب در کبد) گذر می‌کند. در این گذار بخشی از دارو توسط کبد متابولیز شده و در نتیجه به جریان خون سیستمیک نمی‌رسد. به این فرآیند عبور اول کبدی گویند.

۲- ساختار سلولی غشای گوارشی

انواع مختلفی از سلول‌ها ساختار غشایی دستگاه گوارش را شامل می‌شوند. انتروسیت‌ها و سلول‌های گابلت ترشح‌کننده‌ی موکوس، پرزها را می‌پوشانند. یکی از نقش‌های اصلی انتروسیت‌ها، کنترل عبور درشت‌مولکول‌ها و پاتوژن‌ها و نیز اجازه‌ی جذب راحت‌تر ترکیبات هضم شده است. نواحی لنفوئیدی یعنی peyer's patches با سلول‌های M پوشانیده شده‌اند (شکل ۱). سلول‌های M برای نمونه‌گیری از آنتی‌ژن‌ها استفاده می‌شوند به این معنی که نمونه‌هایی از ماده‌ی بیگانه را از لومن به بافت لنفوئیدی برده تا موجب پاسخ‌های ایمنی شود. سلول‌های M برای انتقال دارو بسیار مهم هستند زیرا چندان با موکوس پوشانیده نشده‌اند و در نتیجه به عنوان راهی مهم برای انتقال داروهایی نظیر پروتئین‌ها و پپتیدها و نیز نانوذرات محسوب می‌شوند.

۳- نقش موکوس در دستگاه گوارش

موکوس به‌عنوان سدی بزرگ برای جذب ذرات محسوب می‌شود. موکوس سطح سلول‌های پوششی را می‌پوشاند تا به‌خوبی پاتوژن‌ها را به دام اندازند و سریع آنها را پاکسازی نمایند. به‌علاوه موکوس می‌تواند سطح سلول‌ها را لغزاننده کند تا زمان باقی ماندن ذراتی را که قابلیت جذب ندارند، کاهش دهد.

موکوس هیدروژلی پیچیده از پروتئین، کربوهیدرات، لیپید، نمک، آنتی‌بادی، باکتری و بقایای سلولی است. ترکیب پروتئینی اصلی موکوس موسین است. موکوس ماتریکسی با بار منفی و ضخامت متوسط بین ۱۰۰ تا ۸۰۰ میکرومتر در نواحی مختلف دستگاه گوارش ایجاد می‌کند (شکل ۲). مونومرهای موسین با پیوندهای دی‌سولفیدی به هم اتصال یافته و مولکول‌های درشت را ایجاد می‌نمایند. برخی از قسمت‌های موسین با قندها اتصال یافته و گلیکوزیله شده‌اند. حضور این قندها باعث اثر محافظتی از موسین در برابر برخی آنزیم‌های گوارشی مانند پروتئازها می‌شود

٤- انواع نانوذرات بکار رفته در انتقال داروها از دستگاه گوارش

•نانوذرات لیپیدی جامد (SLN)

SLNها به‌طور گسترده برای بررسی بهبود دارورسانی داروهای کم‌محلول و پروتئین‌ها مورد سنجش قرار گرفته‌اند. هسته‌ی لیپیدی آنها می‌تواند از ترکیبات مختلف

http://edu.nano.ir

مانند مونو، دی و تری‌گلیسیرید، اسید چرب، استروئید و موم باشد. از این ساختار برای انتقال داروی سیکلوسپورین استفاده شده است SLN .های حاوی این دارو توانسته‌اند اثر درمانی مناسبی را هم در خوک و هم در انسان نشان دهند . Neoralنام تجاری فرمولاسیون SLN این دارو است که به‌عنوان سرکوب‌کننده‌ی سیستم ایمنی در پیوند اعضا و کولیت اولسراتیو استفاده می‌شود. جالب آن است که این فرمولاسیون حاوی ترکیبی به نام polyoxyl 40 hydrogenated castor oil است که باعث واکنش‌های حساسیتی شدید در تزریق وریدی می‌شود. اما گزارشی از بروز حساسیت در فرمولاسیون Neoral ارائه نشده است که این خود نشانگر مقاومت دستگاه گوارش به این ترکیب و تفاوت راه‌های دارورسانی می‌باشد

•سیستم‌های خود نانوامولسیون‌شونده برای انتقال دارو (Self-nanoemulsifying drug delivery systems (SNEDDS)

SNEDDها معمولا از ژلاتین یا هیدروکسی پروپیل متیل سلولز یا کپسول‌های سخت فرموله می‌شوند. این ساختارها از مخلوط‌های دارو، روغن و سورفاکتانت تهیه شده و در ادامه در تماس با مایعات فیزیولوژیک دستگاه گوارش باعث ایجاد نانوامولسیون‌های روغن در آب با اندازه‌های کوچکتر از ۲۰۰ نانومتر خواهند شد. داروهایی که در این سیستم‌ها بکار می‌روند با توجه به آنکه ناگهان با حجم فراوانی از مایع فیزیولوژیک روبرو می‌شوند، سرعت انحلال زیادی دارند و همین امر برای انحلال داروهای چربی‌دوست بسیار اهمیت می‌یابد. فاز روغنی در این ساختارها می‌تواند ترکیباتی نظیر اولئیک اسید، مونوگلیسیریدهای کاپریلیک اسید و استرهای پروپیلن گلیکول از کاپریلیک اسید باشد که همگی باعث بهبود نفوذ داروها به دستگاه گوارش می‌شوند. این ساختارها از طریق دو مکانیسم، عبور اول کبدی کمی دارند که در برخی مقالات به آنها اشاره شده است. اول آنکه باعث مهار فعالیت آنزیم‌های حاضر در دستگاه گوارش می‌شوند و دوم حضور گلیسیریدهای بلندزنجیر باعث بهبود انتقال لنفاتیک آنها می‌گردد

•نانوکریستال‌ها (Nanocrystals)

نانوکریستال‌ها کاملا کریستاله هستند (گرچه گاه آمورف نیز می‌توانند باشند) و صرفا حاوی دارو بوده و به صورت سوسپانسیون و یا قرص و کپسول فرموله می‌شوند. در حقیقت این ساختارها هیچ حاملی را همراه ندارند. در تماس با مایعات گوارشی، فرمولاسیون با آب ترکیب شده و نانوکریستال‌ها را به صورت یک پودر نرم آزاد می‌کند .

فرمولاسیون‌هایی که از این ساختارها در بازار دارویی وجود دارد شامل Rapamune (sirolimus)، Emend (aprepitant)و TriCor (fenofibrate) است. یک مزیت عمده‌ی این ساختارها، عدم استفاده از سورفاکتانت‌ها و در نتیجه کم شدن مشکلاتی مانند حساسیت‌زایی برخی از این ترکیبات است

نانوذرات پلیمری

این ساختارها قابلیت ایجاد نانوکپسول و نانوسفر را دارند و نحوه‌ی تهیه‌ی آنها در مقالات پیشین ذکر شده است. در تجویز خوراکی یک ویژگی دیگر از این پلیمرها بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد و آن خاصیت مخاط‌چسب بودن برخی از پلیمرها است.

اغلب داروهای تجویزی مدت زمان کمی را در دستگاه گوارش می‌مانند و همین امر موجب کاهش احتمال جذب آنها می شود. برای رفع این مشکل، ذرات مخاط چسب پیشنهاد شدند. در تحقیقات اولیه که بر روی این ساختارها انجام پذیرفت مشکلاتی دیده شد زیرا احتمال چسبیدن به سطوحی غیر از سطح گوارشی نیز وجود داشت. به همین دلیل تحقیقات بر روی این ساختارها به سمت استفاده از پلیمرهای خاص یا ساختارهای حساس به pH حرکت نمود

•پلیمرهای مخاط‌چسب

برای بهینه‌سازی مخاط‌چسبی پلیمرها می‌توان از بهینه‌سازی سطح آنها استفاده نمود. ذرات ساخته شده از پلیمرهایی

http://edu.nano.ir

مانند پلی لاکتیک اسید (PLA) و پلی لاکتیک گلایکولیک اسید (PLGA) می توانند با کمک ایجاد پیوند هیدروژنی، اتصال پلیمر به موسین، اتصالات آب گریز یا مجموعی از این روش‌ها، به مخاط اتصال یابند.

علاوه بر اتصالات آب گریز، بار الکتریکی نانوذرات هم می‌تواند بر مخاط چسب بودن آنها اثر بگذارد. اگر بین سطح مثبت ذرات و بار منفی سطح قندهای مخاط اتصالات الکترواستاتیک ایجاد شود، افزایش جذب نیز دیده می‌شود. به همین دلیل سعی می‌شود از پلیمرهایی با بار مثبت مانند کایتوزان برای بهبود ورود دارو استفاده گردد.

•سیستم‌های مخاط‌چسب حساس به pH

انتقال ذرات با کمک تفاوت pH بسیار در دارورسانی خوراکی مورد توجه است زیرا در دستگاه گوارش pH های متفاوتی وجود دارد: از pH بسیار اسیدی در معده تا pH بازی در کولون و البته قسمت‌هایی از روده با pH نزدیک به خنثی. در یک تحقیق از پلیمرهای بر پایه‌ی آکریلیک مانند پلی متاکریلیک اسید (poly(methacrylic acid), PMAA) استفاده گردید. این پلیمر در pH اسیدی به صورت در هم تنیده و در pH بازی به صورت متورم است.

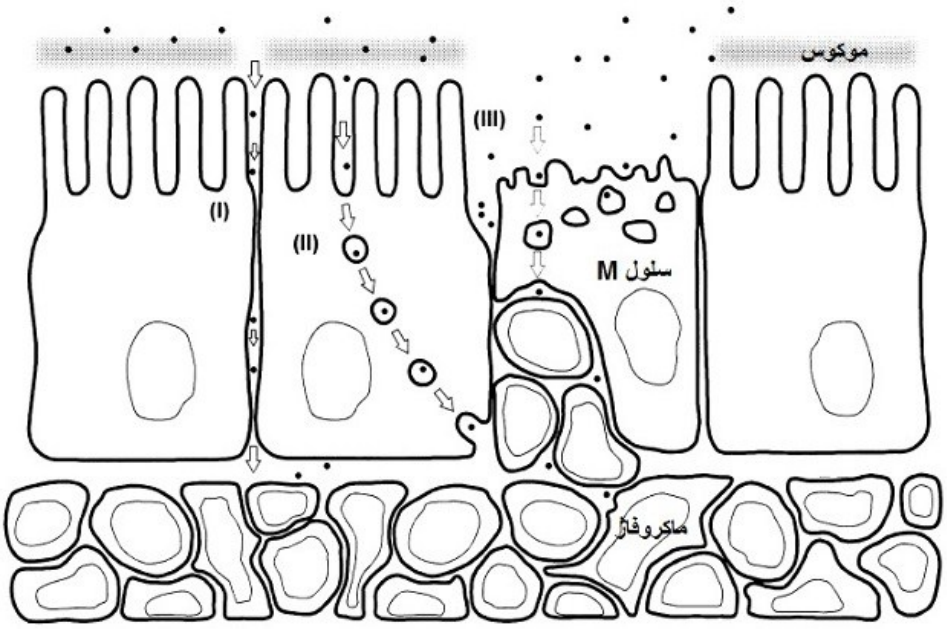
در تحقیقی دیگر با کمک نانوذرات کایتوزان/ پلی گلوتامیک اسید، داروی انسولین بارگیری شد و در موش آزمایش گردید. نتایج نشان داد که مصرف خوراکی این نانوذرات موجب رهاسازی آهسته‌ی دارو در pH اسیدی و آزادسازی سریع در pH بازی می‌شود .همچنین، در مقایسه با تزریق زیرپوستی انسولین که موجب کاهش سریع قند خون می‌شود، نانوذرات توانستند در مدت ۳ ساعت به حداکثر اثر خود برسند و در نتیجه اثر منفی کاهش سریع قند خون نیز از بین رفت.

هرچند آزمون‌های انسانی درباره‌ی نانوذرات حساس به pH هنوز کامل نشده‌اند اما آزمایش‌های انجام شده دورنمای مناسبی را برای ادامه‌ی تحقیقات نشان می‌دهد.

•سیستم‌های لیپیدی مخاط‌چسب

لیپیدها در مقادیر بسیاری در دستگاه گوارش وجود دارند در نتیجه می‌توان از این سیستم‌ها برای دارورسانی استفاده نمود. مزیت اصلی سیستم‌های لیپیدی، افزایش محلولیت و فراهمی زیستی داروی بارگیری شده است. عیب عمده‌ی آنها نیز ناپایداری در دستگاه گوارش در مقایسه با نانوذرات پلیمری است. انواع فرمولاسیون‌های لیپیدی شامل نانوذرات لیپیدی جامد، لیپوزوم‌ها و نانومولسیون‌ها هستند.

۵- مکانیسم‌های جذب ذرات در دستگاه گوارش



شکل۳- مسیرهای مختلف ورود ذرات به سلول‌های گوارشی، :(I)مسیر بین سلولی :(II)مسیر اندوسیتوز :(III) به دام انداختن ذرات بیگانه توسط ماکروفاژها و سلول‌های دفاعی گوارشی

http://edu.nano.ir

•مسیر بین سلولی

از آنجا که مسیرهای بین سلولی از اتصالات محکم تشکیل شده‌اند و کمتر از ۱ درصد سطح را تشکیل می‌دهند، این راه انتقال چندان اهمیتی ندارد. گرچه با کمک تشکیل برخی نانوذرات پلیمری مانند کایتوزان، پلی‌آکریلات یا نشاسته این روش ورود را بهبود داده‌اند. روشی که احتمال می‌رود این پلیمرها از طریق آن توانسته باشند موجب بهبود ورود داروها از مسیر بین سلولی شوند، اتصال وابسته به بار ذرات بر روی پروتئین‌های اتصالات محکم است به این صورت که بار مثبت این پلیمرها و بار منفی روی سطح غشا با هم ایجاد پیوند الکترواستاتیک نموده و موجب بهبود ورود ذرات می‌شودپلیمرهای تیول دار یا تیومرها یک دسته‌ی دیگر از ترکیباتی هستند که موجب بهبود ورود ذرات به سلول‌های گوارشی از راه بین سلولی می‌شوند و بیشتر در انتقال پروتئین‌ها مطرح هستند. مکانیسمی که برای عمل این پلیمرها پیش‌بینی شده است اثر آنها بر مهار پروتئین تیروزین فسفاتاز و در نتیجه باز نمودن فاصله‌ی بین اتصالات محکم است

•مسیر اندوسیتوز یا مسیر درون سلولی

اندوسیتوز فرآیندی است که با تشکیل وزیکول‌های غشایی از غشای سلولی و وارد کردن ترکیبات خارج سلولی به داخل سلول رخ می‌دهد (شکل ۳). انتقال ذرات به این روش به عواملی مانند اندازه‌ی ذرات مورد مطالعه، آب‌گریز یا آب‌دوست بودن ذرات، مدل حیوانی که بر روی آن آزمایش انجام می‌شود و فیزیولوژی دستگاه گوارش بستگی دارد. در کل هرچه اندازه‌ی ذرات کوچکتر باشد انتقال ذرات از این راه بیشتر می‌شود

۶- راه‌های بهبود عبور ذرات از سلول‌های گوارشی

۶-۱- هدف‌درمانی بر روی سلول‌های اپیتلیال روده‌ای

بهبود دارورسانی با قرار دادن لیگاند بر روی سطح نانوذرات روشی مناسب برای هدف درمانی است. مشهورترین این دسته از تحقیقات بهینه سازی سطح ذرات با کمک لکتین است. سطح انتروسیت‌ها وسلول‌های M از کربوهیدرات‌های خاصی پوشیده شده است که محل مناسبی برای حامل‌های دارویی می باشد. گلیکوپروتئین لکتین به این ساختارهای سطحی با مکانیسم انتخابی متصل می‌شود و موجب ورود دارو به سلول‌ها می‌گردد.

استفاده از لکتین مشکلاتی را نیز به همراه دارد:

۱- این مطالعات در حیوانات نتایج مختلفی را نشان می‌دهد و الگوی ورود با کمک لکتین متفاوت است.

۲- درباره ی الگوی اتصالات لکتین در دستگاه گوارش انسان اطلاعات کمی وجود دارد.

۳- اتصال لکتین به پرزها باعث تخریب آنها می شود در نتیجه استفاده از این مولکول هنوز نیاز به مطالعات بیشتری دارد.

۶-۲- راه‌های غیر انتخابی برای بهبود ورود ذرات به سلول‌های گوارشی

•اندازه‌ی ذرات

برای بهبود جذب می توان از راه های غیر اختصاصی نیز استفاده نمود. یکی از این روش ها استفاده از اثر اندازه‌ی ذرات بر جذب است.

مطالعاتی که با کمک نانوذرات پلی استایرن انجام شده است نشان می‌دهد که ذراتی با اندازه‌ی بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر نسبت به ذرات بزرگتر جذب بهتری دارند. با افزایش اندازه‌ی ذرات به ۵۰۰ نانومتر میزان جذب از ۳۳٪ به ۱۰٪ کاهش می‌یابد.

نتایج مشابهی برای ذرات تهیه شده از پلیمر پلی لاکتیک گلایکولیک اسید گزارش شده است. در نتیجه یکی از راه‌های بهبود جذب کاهش اندازه‌ی ذرات است.

•آب‌گریزی و بار سطحی

به غیر از اندازه، ویژگی‌های سطحی ذرات نیز بر جذب آنها موثر است. جذب ذراتی که از پلیمرهای آب‌گریز تشکیل شده‌اند بیشتر از پلیمرهایی است که تا حدودی خاصیت آب‌دوستی دارند.

نانوذرات پلیمری تهیه شده از پلی استایرن که بار منفی بر

http://edu.nano.ir

جدول ۱- تدابیر استفاده شده برای بهبود دارورسانی خوراکی داروها

هدف	پارامتر	تدابیر بکار رفته	نتایج
سلول پوششی	مخاط چسبی	نانوذرات همراه با پلیمر مخاط‌چسب	افزایش ورود ذرات به محل اثر
سلول پوششی	اندازه ی ذرات	کاهش اندازه‌ی ذرات	افزایش ورود ذرات به محل اثر
سلول پوششی	بار ذرات	اتصال پلیمر کاتیونی	افزایش ۷۰٪ جذب دارو
سلولM	اندازه‌ی ذرات	کاهش اندازه‌ی ذرات	افزایش ورود ذرات به سلول
سلول پوششی	هدف درمانی	اتصال به پکتین	افزایش ۱۲ برابری غلظت دارو در محل اثر
سلولM	هدف درمانی	اتصال به پکتین	افزایش ۱۰۰ برابری غلظت دارو در محل اثر در موش

سطح خود دارند کمتر از ذرات دارای بار مثبت از روده به ویژه سلول‌های M قابل جذب هستند. در عوض نانوذرات دارای بار منفی پلیمرهای پلی انیدرید اسیدهای سباسیک جذب بیشتری را نشان می‌دهند.

در کل این نتایج نشانگر آن است که نانوذرات بدون بار یا دارای بار مثبت از پلیمر آب‌گریز و نانوذرات دارای بار منفی از پلیمرهای آب‌دوست‌تر قابلیت جذب بهتری توسط سلول‌های گوارشی دارند جدول زیر نمونه‌هایی از تحقیقات انجام شده برای بهبود دارورسانی را نشان می‌دهد.

بحث و نتیجه گیری

دارورسانی خوراکی مقبول‌ترین راه تجویز داروها است. بسیاری از مولکول‌های دارویی به طور موفقیت‌آمیزی با قابلیت جذب بالا از این راه منتقل می‌شوند. البته برخی از داروها هنوز برای جذب خوراکی مشکلاتی نظیر انحلال و پایداری کم دارند. ورود این داروها به داخل نانوذرات می‌تواند برخی مشکلات را رفع نماید و موجب ماندگاری و جذب بیشتر دارو در دستگاه گوارش شود. سدهای زیاد موجود در دستگاه گوارش به عنوان یک معضل در دارورسانی محسوب می‌شوند اما نانوساختارهایی نظیر ذرات مخاط‌چسب نیز وجود دارند که با کمک همین سدها توانسته‌اند موجب بهبود دارورسانی شوند. با وجود پیشرفت‌های زیاد، دارورسانی خوراکی حیطه‌ای بسیار گسترده در میان انواع سیستم‌های دارورسانی است که هنوز نیاز به تحقیقات بیشتر در آن وجود دارد.

فهرست

منابع

Rieux, A., Fievez, V., Garinot, M., Schneider, Y., Preat, V. "Nanoparticles as Potential Oral Delivery Systems of Proteins and Vaccines: A Mechanistic Approach", Journal of Controlled Release, Vol. 116, pp. 1-27, (2006).

2.Ensign, L. M., Cone, R., Hanes, J. "Oral Drug Delivery with Polymeric Nanoparticles: The Gastrointestinal Mucus Barriers", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 64, pp. 557-570, (2012).

Win, K. Y., Feng, S. "Effects of Particle Size and Surface Coating on Cellular Uptake of Polymeric Nanoparticles for Oral Delivery of Anticancer Drugs", Biomaterials, Vol. 26, pp. 2713-2722, (2005).

4.Hunter, A. C., Elsom, J., Wibroe, P. P., Moghimi, S. M. "Polymeric Particulate Technologies for Oral Drug Delivery and Targeting: A Pathophysiological Perspective", Maturitas, Vol. 73, pp. 5-18, (2012).

5.Jung, T., Kamm, W., Breitenbach, A., Kaiserling, E., Xiao, J. X., Kissel, T. "Biodegradable Nanoparticles for Oral Delivery of Peptides: Is There a Role for Polymers to Affect Mucosal Uptake?", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Vol. 50, pp. 147-160, (2000).

http://edu.nano.ir

قسمت سی و یکم: نانوذرات هیدروژل در داروسانی

هیدروژلها شبکه‌های سه بعدی آبدوست و دارای اتصالات عرضی هستند که در تماس با آب متورم می‌شوند اما حل نمی‌گردند. این ترکیبات می‌توانند اشکال فیزیکی مختلفی شامل ورقه، میکروذره، نانوذره، ساختار پوششی و فیلم داشته باشند. به دلیل همین تنوع ساختار، هیدروژل‌ها به طور متداول در زمینه های گوناگون پژوهشی نظیر زیست‌حسگرها، مهندسی بافت، جداسازی مولکول‌های زیستی یا سلول‌ها و تنظیم چسبندگی زیستی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند. موادی که دارای ساختار هیدروژل نانوذره‌ای هستند ویژگی هایی را که هیدروژل‌ها و نانوذرات هر یک به طور جداگانه دارا می‌باشند، به طور همزمان نشان می‌دهند .نانوذرات هیدروژل کاربردهای گسترده‌ای دارند که یکی از مهم‌ترین آنها هدف‌درمانی سلولی است. این ساختارها همچنین برای آزادسازی کنترل شده‌ی پروتئین هایی مانند لیزوزیم، آلبومین و ایمونوگلوبولین نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

هیدروژل‌ها شبکه های بسپاری با پیکربندی سه‌بعدی هستند که قادر به جذب مقدار زیادی آب یا مایعات زیستی می‌باشند. تمایل این ترکیبات به جذب آب به دلیل حضور گروه‌های آبدوست نظیر OH-، CONH-، $CONH_2$- و SO_3H- در بسپارهایی است که ساختار هیدروژل را تشکیل می‌دهند. بسته به ماهیت محیط آبی و ساختار بسپار، ژل با نسبت‌های مختلفی آبدار می‌شود که گاه این میزان به بیش از نود درصد وزنی بسپار می‌رسد. محتوای آبی هیدروژل‌ها نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های کلی شبکه‌ی بسپاری ایفا می‌کند. بر این اساس در مقایسه با شبکه‌های بسپاری آبگریز، هیدروژل‌های آبدوست خصوصیات متمایزی از خود نشان می‌دهند. همچنین شرایط تهیه‌ی هیدروژل‌ها نیز به طور قابل ملاحظه‌ای ملایمتر است و علاوه بر تشکیل ژل در دمای محیط، به ندرت از حلال‌های آلی در فرآیند تولید آنها استفاده می‌شود. هیدروژل‌ها به ویژه انواعی که در داروسانی و اهداف پزشکی زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید زیست‌سازگاری و زیست تخریب‌پذیری قابل قبولی داشته باشند .

ساختار شبکه هیدروژل‌ها می‌تواند ماکرومتخلخل (macroporous)، میکرومتخلخل (microporous)یا غیر متخلخل (nonporous) باشد. هیدروژل‌های ماکرومتخلخل منافذ بزرگی در ابعاد ۰.۱ تا ۱ میکرومتر دارند. این هیدروژل‌ها داروی به دام افتاده درون خلل و فرج خود را از طریق مکانیسمی که بستگی به ضریب پخش دارو دارد آزاد می‌کنند. هیدروژل‌های میکرومتخلخل منافذ کوچکی در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر دارند و داروی داخل آنها از طریق فرآیندهای انتشار و جریان همرفت مولکولی آزاد می‌شود. هیدروژل‌های غیر متخلخل ساختارهای غربال‌مانند در ابعاد درشت‌مولکول محسوب می‌شوند که منافذ آنها ۱ تا ۱۰ نانومتر است و از طریق ایجاد اتصالات عرضی در زنجیره های تکپار (monomer) تشکیل می‌گردند. در این ساختارها آزادسازی دارو فقط از طریق مکانیسم انتشار صورت می‌گیرد .

۲- طبقه بندی هیدروژل ها

به طور کلی هیدروژل ار، ساختار فیزیکی (بی‌شکل (amorphous)، شبه بلوری، دارای پیوند هیدروژنی،

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

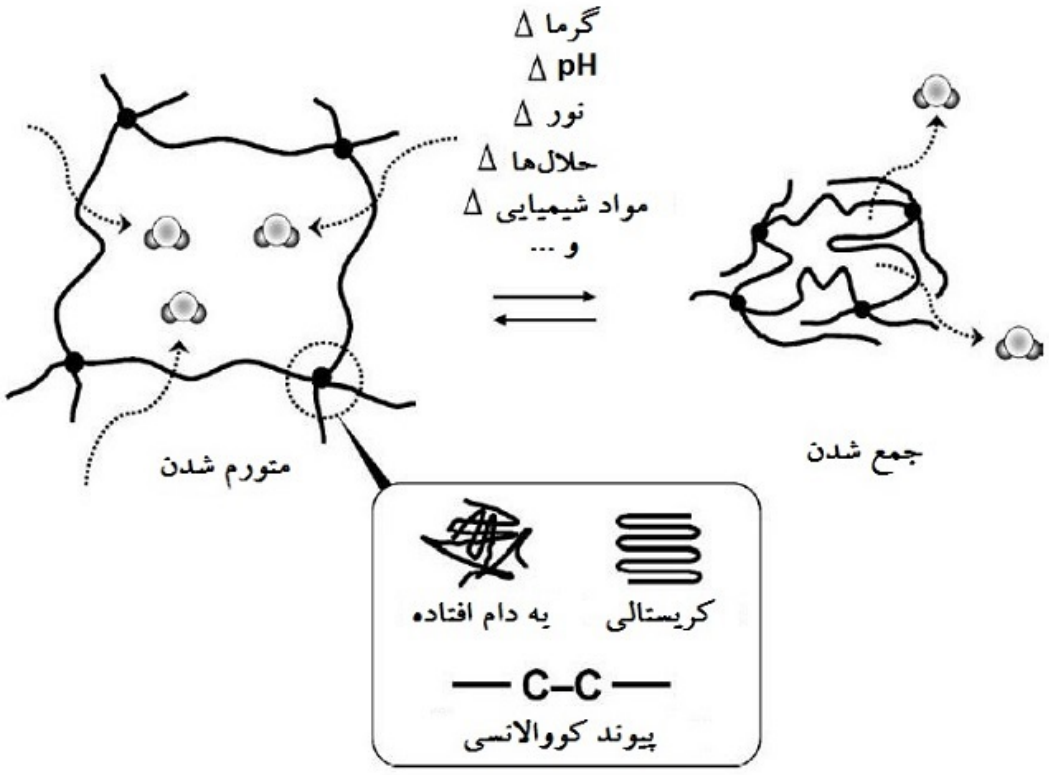
ابرمولکول و هیدروکلوئیدی) و پاسخ‌دهی به محرک‌های محیطی(pH ، قدرت یونی، دما، تابش الکترومغناطیس و غیره) طبقه‌بندی می‌شوند. بسپارهایی که به طور متداول در تهیه ی هیدروژل‌های دارای کاربردهای دارویی و زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند، منشا طبیعی یا سنتزی دارند .

۳- سیستم های هیدروژل با آزادسازی کنترل شده

سیستم‌های دارورسانی مبتنی بر هیدروژل به دو گروه عمده تقسیم می‌شوند: ۱) سیستم‌های دارای کنترل زمانی و ۲) سیستم های آزادسازی به واسطه ی حضور یک محرک. به گروه دوم نام‌های دیگری نظیر حساس به محرک، پاسخ دهنده به محرک، حساس به محیط، پاسخ دهنده به محیط یا به‌طور کلی سیستم های هیدروژل پاسخ دهنده نیز اطلاق می‌شود. با وجود توجه زیادی که به سیستم های دارورسانی نوین بر مبنای هیدروژل های حساس به محیط معطوف شده است، این سیستم ها معایب خاص خود را دارند. مهم‌ترین نقطه ضعف هیدروژل های حساس به محرک، زمان پاسخ آهسته‌ی آنها است. سیستم‌های هیدروژل حساس به محیط که به عنوان سیستم های هوشمند نیز شناخته می‌شوند، خود به سه زیرشاخه تقسیم می‌گردند: ۱) سیستم‌های آزادسازی با محرک فیزیکی، ۲) سیستم های آزادسازی با محرک شیمیایی و ۳) سیستم‌های آزادسازی با سایر محرک‌ها. دما، جریان الکتریسیته، نور، فشار، صوت و میدان مغناطیسی از جمله محرک های فیزیکی هستند در حالی که pH ، ترکیب حلال، یون‌ها و برهمکنش‌های ویژه‌ای که به شناسایی مولکول‌ها می انجامند از محرک های شیمیایی محسوب می‌شوند . شکل ۱ رفتار متورم شدن – جمع شدن هیدروژل های حساس به محیط را نشان می‌دهد.

٤- نانوذرات هیدروژل (نانوژل)

به عنوان خانواده‌ای از ذرات نانومقیاس، مطالعات بسیاری در زمینه ی دارورسانی با نانوذرات هیدروژل که نانوژل نیز خوانده می شوند صورت گرفته است. موادی که دارای ساختار هیدروژل نانوذره ای هستند ویژگی هایی را که هیدروژل ها و نانوذرات هر یک به طور جداگانه دارا می‌باشند، به طور همزمان نشان می‌دهند .از این رو می‌توان از آبدوستی، انعطاف‌پذیری، تطبیق‌پذیری، میزان زیاد جذب



شکل ۱- نمایش رفتار متورم شدن- جمع شدن هیدروژل‌های حساس به محیط

http://edu.nano.ir

آب و زیست‌سازگاری این ذرات و همه‌ی مزایای نانوذرات به ویژه طول عمر زیاد در چرخه‌ی مورد استفاده و امکان کاربرد روی سایت هدف به صورت فعال یا غیر فعال بهره گرفتروش های مختلفی برای تهیه ی نانوذرات هیدروژل مورد استفاده قرار گرفته است که از آن میان می توان به بسپارسازی امولسیونی، بسپارسازی بین سطحی، تبخیر حلال، ته‌نشینی حلال، نانورسوب‌گیری، انحلال بسپارهای طبیعی و امولسیون سازی- پخش اشاره کرد. در کنار بسپارهای سنتزی متداول، پژوهش های گسترده ای روی تهیه ی نانوذرات با استفاده از بسپارهای آبدوست طبیعی متمرکز شده است. در ادامه به بررسی انواع نانوذرات هیدروژل بر اساس نوع مواد بسپاری بکار رفته در تهیه‌ی آنها خواهیم پرداخت.

٤-١- نانوذرات هیدروژل بر پایه کیتوزان

کیتوزان فرم استیل‌زدایی شده کیتین که پلی‌ساکارید موجود در پوسته سخت پوستان است می باشد. کیتوزان در آب محلول و دارای بار مثبت است و این ویژگی از نقطه نظر تکنیکی اهمیت بسیاری دارد چراکه بسپار را قادر می‌سازد تا با بسپارهای دارای بار منفی، درشت‌مولکول ها و حتی با برخی پلی آنیون‌ها در محیط آبی برهمکنش داشته باشد. از این برهمکنش‌ها و حالت‌های گذار محلول-ژل ایجاد شده برای اهداف نانوکپسوله کردن استفاده می شود. از سوی دیگر کیتوزان امکان چسبیدن به سطوح مخاطی درون بدن را دارد و این سبب می‌گردد تا در داروسانی مخاطی مورد توجه قرار گیرد. علاوه بر این خصوصیات، زیست‌سازگاری و سمیت کم کیتوزان باعث شده است تا از آن برای انتقال ترکیبات درشت‌مولکول نظیر پپتیدها، پروتئین ها، آنتی‌ژن ها، الیگونوکلئوتیدها و ژن‌ها بهره برداری شود.

نانوذرات مبتنی بر کیتوزان با اتصالات عرضی کووالانسی

نخستین کارها روی نانوساختارهای مبتنی بر کیتوزان مربوط به ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی بین زنجیره های بسپار است. بر این اساس نانوکره‌های کیتوزان که حامل داروی ضد سرطان ۵-فلوئورو اوراسیل بودند سنتز شدند. برای تهیه‌ی این نانوکره‌ها از گلوتارآلدهید به عنوان عامل ایجاد کننده‌ی اتصالات عرضی بین گروه های آمینو در کیتوزان استفاده شد. از آنجا که مشتقات ۵-فلوئورو اوراسیل خود دارای گروه آمین انتهایی هستند، افزودن گلوتارآلدهید سبب اتصال دارو به بسپار و عدم تحرک دارو به جای کپسوله شدن آن می‌گردد.

نانوذرات مبتنی بر کیتوزان با اتصالات عرضی یونی

همان‌طور که اشاره شد از ماهیت کاتیونی کیتوزان به خوبی برای توسعه سامانه‌های دارورسان بهره‌برداری شده است. علاوه بر تشکیل کمپلکس با بسپارهای دارای بار منفی، یک ویژگی جالب کیتوزان توانایی آن در ایجاد ژل در تماس با برخی پلی‌آنیون‌ها است. این فرایند که انعقاد یونوتروپیک (ionotropic gelation) نامیده می‌شود به دلیل تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های بسپار (inter crosslinking)و درون آنها (intra crosslinking) روی می‌دهد. از نانوذرات کیتوزان که از انعقاد یونوتروپیک کیتوزان با تری پلی‌فسفات به وجود آمده‌اند برای کپسوله کردن دارو استفاده می‌شود. به عنوان مثال نانوذرات کیتوزان با اندازه‌ی 400-300 nm برای انتقال انسولین مورد استفاده قرار گرفته‌اند .

٤-٢- نانوذرات هیدروژل بر پایه آلژینات

آلژینیک اسید یک بسپار زیستی آنیونی است که ویژگی‌هایی مانند انحلال پذیری زیاد در محیط آبی، تمایل به تشکیل ژل در شرایط مناسب و تخلخل زیاد ژل حاصل، زیست سازگاری و عدم سمیت دارد. به طور کلی ایجاد اتصالات عرضی و به دنبال آن تشکیل شبکه‌های بسپاری با افزودن یون مخالف (counter ion) به آلژینات منجر به تولید حامل های دارورسان با ساختار نانوذرات هیدروژل می گردد. گرچه هر گونه کاتیونی می‌تواند واکنش را آغاز نماید اما بیشتر پژوهشگران ترجیح می‌دهند از کلسیم کلرید استفاده کنند. نخستین حامل دارویی که از سدیم آلژینات

http://edu.nano.ir

ساخته شد دارای گستره‌ی اندازه ذرات وسیعی (۸۵۰-۲۵۰)نانو متر بود. از آنجا که گستره‌ی اندازه‌ی نانوذرات آلژینات به میزان زیادی وابسته به ترتیب افزودن یون مخالف به محلول آلژینات است، برخی گروه‌های تحقیقاتی با اضافه کردن مرحله‌ی ایجاد کمپلکس پلی‌الکترولیت، نانوذراتی با توزیع اندازه محدود به دست آورده اند. نانوذرات مبتنی بر آلژینات برای انتقال انسولین، داروهای ضد سل و ضد قارچ و حتی در زمینه‌ی انتقال ژن مورد استفاده قرار گرفته اند. مقایسه داروهای ضد سل گوناگون به صورت آزاد و کپسوله شده در نانوذرات آلژینات نشان می دهد که فراهمی زیستی (bioavailability)همه داروهای کپسوله شده به طور قابل ملاحظه ای بیش از داروهای آزاد می‌باشد .

٤-٣- نانوذرات هیدروژل بر پایه‌ی پلی(وینیل الکل)

پلی(وینیل الکل (PVA) (که محصول بسپارسازی رادیکال آزاد (free radical polymerization) وینیل استات و به دنبال آن هیدرولیز گروه‌های استات به گروه‌های هیدروکسیل است، از امیدبخش‌ترین بسپارها برای مطالعات هیدروژل به شمار می‌رود. نانوذرات PVA نخستین بار به منظور دارورسانی پروتئین/پپتید تهیه شدند. کامپوزیت‌های ناهمگنی که این بسپار را در خود دارند، در زمینه‌ی تهیه‌ی نانوذرات هیدروژل بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. بر این اساس پلی استرهای زیست تخریب پذیر پیوند خورده با PVAیا سولفوبوتیل-پلی(وینیل الکل) سنتز شدند. این بسپارها خودبخود خودآرایی می کنند و نانوذرات را به وجود می آورند که این نانوذرات کمپلکس های پایداری با برخی پروتئین‌ها نظیر آلبومین سرم خون و سیتوکروم C تشکیل می‌دهند .

٤-٤- نانوذرات هیدروژل بر پایه پلی(اتیلن اکسید) و پلی(اتیلن ایمین)

خانواده ای جدید از مواد نانومقیاس بر مبنای شبکه های پراکنده پلی(اتیلن اکسید (PEO) (و پلی(اتیلن ایمین) (PEI) که به صورت PEO-cl-PEI نشان داده می شود، گسترش یافته اند. برای به دست آوردن سیستم‌هایی با پخش مناسب، واکنش ایجاد اتصالات عرضی با روش اصلاح شده امولسیون‌سازی/تبخیر حلال انجام می گیرد. بر این اساس ذراتی با اندازه‌ی بین ۳۰۰ تا ٤۰۰ نانومتر تولید می‌شوند که قطر میانگین بخش عمده آنها ۱۵۰ تا ۲٤۰ nm خواهد بود. برهمکنش مولکول‌های آنیونی یا دوگانه‌دوست یا الیگونوکلئوتیدها با PEO-cl-PEI منجر به تشکیل مواد نانوکامپوزیتی می گردد. برای بهبود دارورسانی با استفاده از گیرنده ها می‌توان ذرات نانوژل حامل ترکیبات فعال زیستی را با لیگاندهای پلی پپتید اصلاح نمود. تحقیقات نشان داده است که الیگونوکلئوتیدهای مستقر شده در نانوژل-PEO-cl PEIجذب سلولی و آزادسازی درون‌سلولی موثری دارند .

٤-٥- نانوذرات هیدروژل بر پایه پلی(وینیل پیرولیدون)

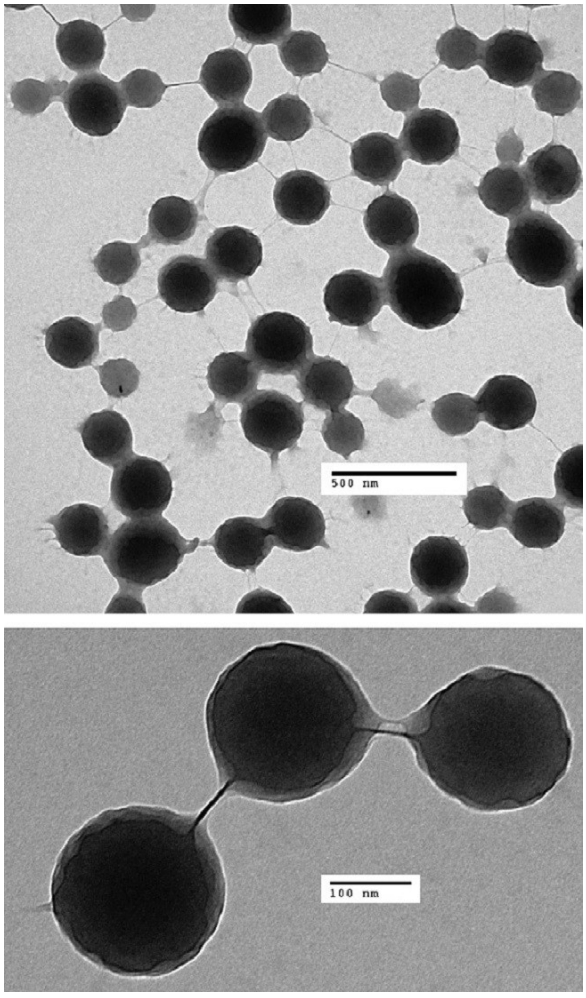
پلی(وینیل پیرولیدون (PVP) (یک بسپار آبدوست است که به عنوان ترکیبی زیست سازگار و غیر آنتی ژنی شناخته می‌شود و از این رو برای آزمایش‌های زیستی ایمن می‌باشد. یکی از روش‌های تهیه‌ی نانوذرات هیدروژل بر پایه PVP استفاده از هسته های مایی ریزقطره های میسل معکوس به عنوان نانوراکتور است. از آنجا که ریزقطرات میسل معکوس بسیار تک‌پخش (monodispersed) هستند و اندازه‌ی آنها به خوبی قابل کنترل است، نانوذراتی که به این روش تهیه می‌شوند توزیع اندازه‌ی کوچکی دارند و قطر آنها معمولا کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. نانوسفرهای مغناطیسی هیدروژل PVP آزادسازی غیر فعال دارو از خود نشان می دهند که از این خاصیت می توان برای افزایش تاثیر درمانی بهره برد. این ساختارها قابلیت استفاده به عنوان حامل‌های دارویی را در شیمی درمانی با هدایت مغناطیسی دارا می باشند .

٤-٦- نانوذرات هیدروژل بر پایه‌ی پلی-N-ایزوپروپیل آکریل آمید

پلی-N-ایزوپروپیل آکریل آمید (PNIPAM) احتمالا شناخته شده‌ترین عضو خانواده بسپارهای پاسخ دهنده (responsive) است. شبکه‌های نانوذرات هیدروژل این

http://edu.nano.ir

ترکیب که حاوی دکستران (dextran) هستند و نیز نانوذرات دارای ساختار هسته-پوسته (core-shell)آن تهیه شده‌اند. ساختارهای نانوهیدروژل هسته-پوسته با اندازه‌ی ۵۰ تا ۱۵۰ نانومتری از همبسپار پلی(آکریلونیتریل-N-co-ایزوپروپیل آکریل‌آمید) تهیه شده و به عنوان حامل های دارویی مورد مطالعه قرار گرفته اند. ویژگی قابل توجه این نانوذرات این است که هسته آبگریز آنها که از پلی (آکریلونیتریل) تشکیل شده است، به سادگی با تبدیل گروه های نیتریل به آمیداکسیم خصلت آبدوستی زیادی پیدا می کند. این خصوصیت امکان تنظیم تعادل آبگریزی/آبدوستی نانوذرات را فراهم می‌آورد. از پوسته‌ی حساس به دمای این ساختار برای آزادسازی پروپرانولول استفاده شده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که ظرفیت بارگیری و آزادسازی این نانوذرات با آمیداکسیم‌دار کردن هسته تقریبا دو برابر می‌شود (شکل ۲).



شکل ۲- تصاویر TEM پلی(آکریلونیتریل-N-co-ایزوپروپیل آکریل‌آمید) با دو بزرگنمایی

۴-۷- نانوذرات هیدروژل از سایر بسپارها

جدول زیر تکپارهایی را که به طور متداول در سنتز هیدروژل‌های دارای کاربرد دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرند، نشان می‌دهد.

جدول ۱- مونومرهای متداول در سنتز هیدروژل‌های دارای کاربرد دارویی

نام شیمیایی تکپار	نام اختصاری تکپار
هیدروکسی اتیل متاکریلات	HEMA
هیدروکسی اتوکسی اتیل متاکریلات	HEEMA
هیدروکسی دی اتوکسی اتیل متاکریلات	HDEEMA
متوکسی اتیل متاکریلات	MEMA
متوکسی اتو کسی اتیل متاکریلات	MEEMA
متوکسی‌دی اتوکسی اتیل متاکریلات	MDEEMA
اتیلن گلیکول دی متاکریلات	EGDMA
N-وینیل-2-پیرولیدون	NVP
N-ایزوپروپیل Aam	NIPAAm
وینیل استات	VAc
آکریلیک اسید	AA
متاکریلیک اسید	MAA
N-2-هیدروکسی‌پروپیل (متاکریل آمید	HPMA
اتیلن گلیکول	EG
آکریلات پگیله	PEGA
متاکریلات پگیله	PEGMA
دی آکریلات پگیله	PEGDA
دی متاکریلات پگیله	PEGDMA

پپتیدهای دارای فعالیت زیستی که برای مقاصد درمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند، عموما نیمه عمر نسبتا کوتاهی دارند و در نتیجه نیازمند سیستم های آزادسازی کنترل شده برای درمان موثرتر هستند. با این وجود آزادسازی کنترل شده پپتیدها به سادگی سایر داروهای متداول نیست چرا که اندازه مولکولی بزرگ آنها عامل مهمی در جلوگیری از پخش و آزادسازی آنها از حامل‌های بسپاری محسوب می‌شود. یک راه غلبه بر این مشکل استفاده از حامل های میکروکپسولی حاوی نانوژل های آکریلات می‌باشد. به این منظور ذرات لاکتوز حامل انسولین با بسپاری از آکریلات

http://edu.nano.ir

پوشیده می‌شوند. تجویز خوراکی میکروکپسول‌های حاصل بر روی حیوانات نشان می‌دهد که با انتقال اختصاصی انسولین به روده‌ی بزرگ، غلظت گلوکز خون آنها به طور چشمگیری کاهش می یابد. این میکروکپسول‌ها دارای کنترل زمانی هستند و مستقل از تغییرات pH عمل می کنند. شکل ۳ نمونه هایی از نانوذرات هیدروژل به کار رفته در دارورسانی داروهای پپتیدی را نشان می‌دهد.

۵- کاربردهای دارویی هیدروژل‌ها

به منظور فراهم آوردن شرایط دارورسانی پایدار یا کنترل شده، طراحی و بهینه سازی هیدروژل‌ها برای کاربردهای درون‌تن (in vivo) انجام گرفته است. در حال حاضر هیدروژل‌ها در دارورسانی از طریق مسیرهای غیر گوارشی، چشمی، روده‌ای، پوستی و از راه بینی مورد استفاده قرار می گیرند. در ادامه برخی از مهم‌ترین کاربردهای دارویی هیدروژل‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

درمان جراحات

از یک پلی ساکارید اصلاح شده که در غضروف وجود دارد برای تشکیل هیدروژل و درمان عیوب غضروفی استفاده شده است. پلی ساکارید با متاکریلات و گروه آلدهیدی عامل‌دار می گردد و متاکریلات با ایجاد اتصالات عرضی با دی‌ساکارید غضروف و گروه آلدهیدی با برهمکنش با پروتئین‌های بافت پوست، شبکه‌ای را به وجود می آورند که از آن سلول‌های غضروف آزاد می شوند.

دارورسانی اختصاصی به روده‌ی بزرگ

به دلیل حضور غلظت زیاد آنزیم های پلی ساکاریداز درون روده بزرگ، هیدروژل‌های پلی ساکاریدی اختصاصی این منطقه باید به دقت طراحی شوند .داروهای بارگیری شده بر روی چنین هیدروژل هایی در مقابل یک بافت ویژه به‌طور اختصاصی عمل می کنند و با تغییر pH یا فعالیت های آنزیمی، آزاد می شوند

مواد آرایشی

از هیدروژل‌ها به عنوان مواد حجم دهنده استفاده می‌شود. این ترکیبات در محیط مایی درون بدن متورم می شوند و آب را در خود نگه می‌دارند.

دارورسانی موضعی

هیدروژل‌ها برای ارسال ترکیبات فعال نظیر دزونید (Desonide)که یک کورتیکواستروئید سنتزی است و معمولا به عنوان ضد التهاب از آن استفاده می شود، کاربرد دارند. به جای کرم‌های متداول، هیدروژل‌ها به گونه ای فرموله شده اند که رضایت بیشتر بیمار را در پی دارند. این هیدروژل‌ها خصلت مرطوب کنندگی دارند و از این رو خشکی پوست به همراه نمی آورند.

دارورسانی به چشم

برای دارورسانی چشمی پیلوکارپین و تیمولول، از بسپارهای تشکیل دهنده‌ی ژل نظیر زایلوگلوکان (xyloglucan) استفاده شده است. هیدروژل های برخی از بسپارها مانند پلی هیدروکسی‌اتیل متاکریل‌آمید از طریق قرنیه به طور کامل جذب می‌شوند.

قابلیت های صنعتی

بسترهای هیدروژل به عنوان جاذب دی‌اکسین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند DNA .ی ماهی آزاد دی‌اکسین‌ها را جذب می‌کند که خطراتی مانند سرطان‌زایی، مسمومیت و اختلال در عملکرد غدد درون‌ریز را در پی دارد.

دوزهای دارویی اصلاح شده

دارورسانی مبتنی بر هیدروژل از آزادسازی و افت ناخواسته ی داروهایی نظیر انسولین جلوگیری می‌کند.

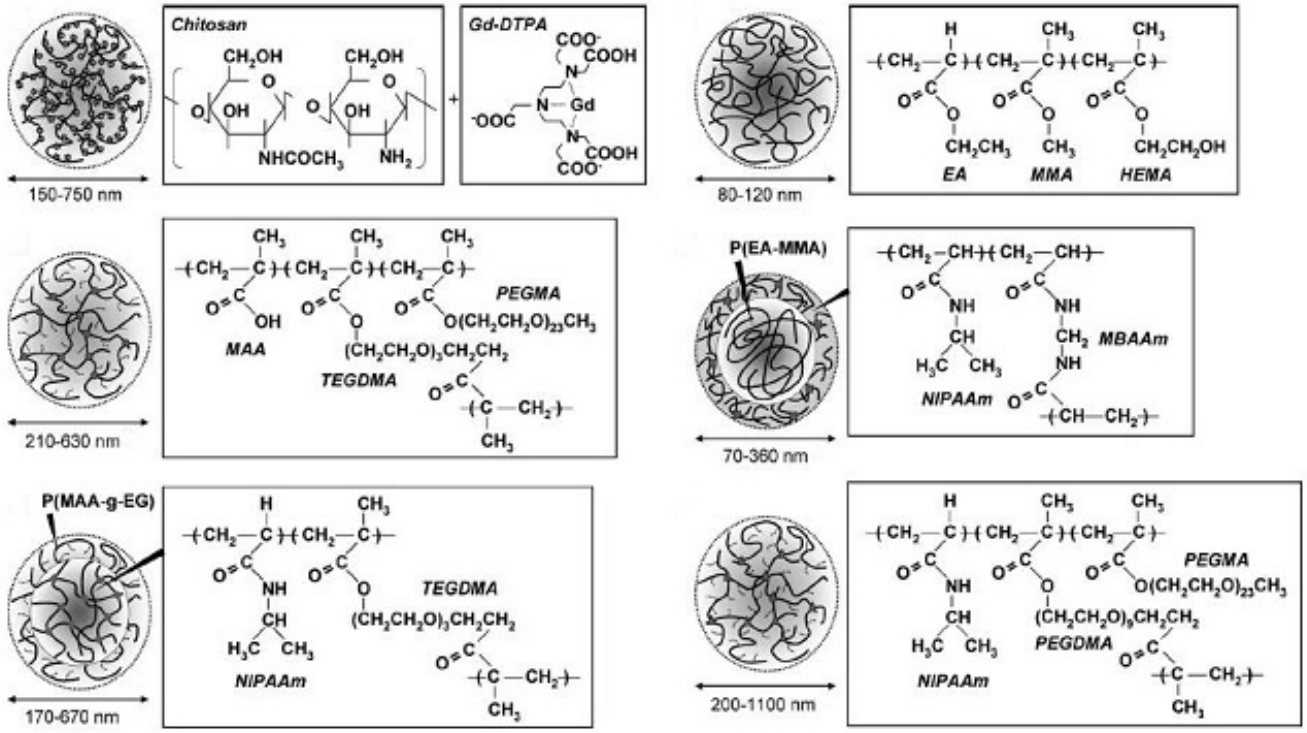
مهندسی بافت

علاوه بر ترمیم غضروف که به آن اشاره شد، هیدروژل هایی با ابعاد میکرومتر که میکروژل نامیده می‌شوند، برای ارسال درشت مولکول هایی مانند فاگوزوم ها به سیتوپلاسم سلول‌های دارای آنتی ژن مورد استفاده قرار می‌گیرند.

دارورسانی پروتئین

در حال حاضر اینترلوکین (interleukin) که عموما به صورت تزریقی تجویز می شود، به شکل هیدروژل ارائه می

http://edu.nano.ir



شکل ۳- نمونه هایی از نانوذرات هیدروژل به کار رفته در داروسانی داروهای پپتیدی؛ EA: اتیل آکریلات، Gd-DTPA: گادوپنتتیک اسید، HEMA: 2-هیدروکسی اتیل متاکریلات، MAA: متاکریلیک اسید، MBAAm: متیلن بیس آکریل آمید، MMA: متیل متاکریلات، NIPAAm: N-ایزوپروپیل آکریل آمید، PEGDMA: پلی(اتیلن گلیکول) دی متاکریلات، PEGMA: پلی(اتیلن گلیکول) منومتاکریلات، TEGDMA: تترا اتیلن گلیکول دی متاکریلات

گردد که رضایت بیشتر بیمار را به دنبال دارد. این هیدروژل‌ها به طور درجا (in situ) شبکه بسپاری تشکیل می دهند و پروتئین‌ها را به آهستگی آزاد می کنند .

سایر کاربردها

از نانوهیدروژل هایی که دارای سطحی الگومند (surface-patterned)هستند برای تهیه آرایه های (arrays) پروتئینی با چگالی و حساسیت بالا استفاده می‌شود. نانوآرایه‌های پروتئینی شرایط مناسبی را برای مطالعه‌ی جنبه‌های بنیادی ماهیت و عملکرد پروتئین سلولی فراهم می‌آورند. به علاوه، این ساختارها به عنوان ابزارهایی برای کشف داروها، شناخت مولکول‌های زیستی جدید برای تشخیص بیماری‌ها و ارتقای سنجش های ایمنی‌شناسی مورد استفاده قرار می‌گیرند .

بحث و نتیجه گیری

از میان کاربردهای مختلف، داروسانی مبتنی بر هیدروژل‌ها به زمینه ای مورد توجه و در حال پیشرفت تبدیل شده است. هیدروژل‌ها می توانند از دارو در مقابل عوامل مهاجم محیطی مانند آنزیم‌ها یا تغییرات pH محافظت کنند. تخلخل آنها سبب بارگیری دارو درون ماتریکس ژل و آزادسازی آن با سرعت از پیش تعیین شده می گردد. مواد کنترل کننده فعالیت آنزیم‌ها، عوامل ناپایدارکننده فسفولیپیدهای دولایه، مواد کنترل کننده اتصال برگشت پذیر سلول، نانوراکتورهایی با امکان گنجاندن دقیق گروه های فعال در فضای سه بعدی، میکروسیالات هوشمند با هیدروژل‌های پاسخ دهنده و سیستم های تبدیل انرژی کاربردهای نوید بخش هیدروژل ها در زمینه های پزشکی و داروسازی می باشند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P. "Hydrogel Nanoparticles in Drug Delivery", Advanced Drug Delivery Reviews, Vol. 60, pp. 1638-1649, (2008).

2.Amin, S., Rajabnezhad, S., Kohli, K. "Hydrogels as Potential Drug Delivery Systems", Scientific Research and Essay, Vol. 3, pp. 1175-1183, (2009).

3.Ichikawa, H., Fukumori, Y. "Design of Nanohydrogel-Incorporated Microcapsules for Appropriate Controlled-Release of Peptide Drugs", Yakugaku Zasshi, Vol. 127, pp. 813-823, (2007).

4.Lee, S. M., Yoo, E. S., Ghim, H. D. "Alginate Nanohydrogels Prepared by Emulsification-Diffusion Method", Macromolecular Research, Vol. 17, pp. 168-173, (2009).

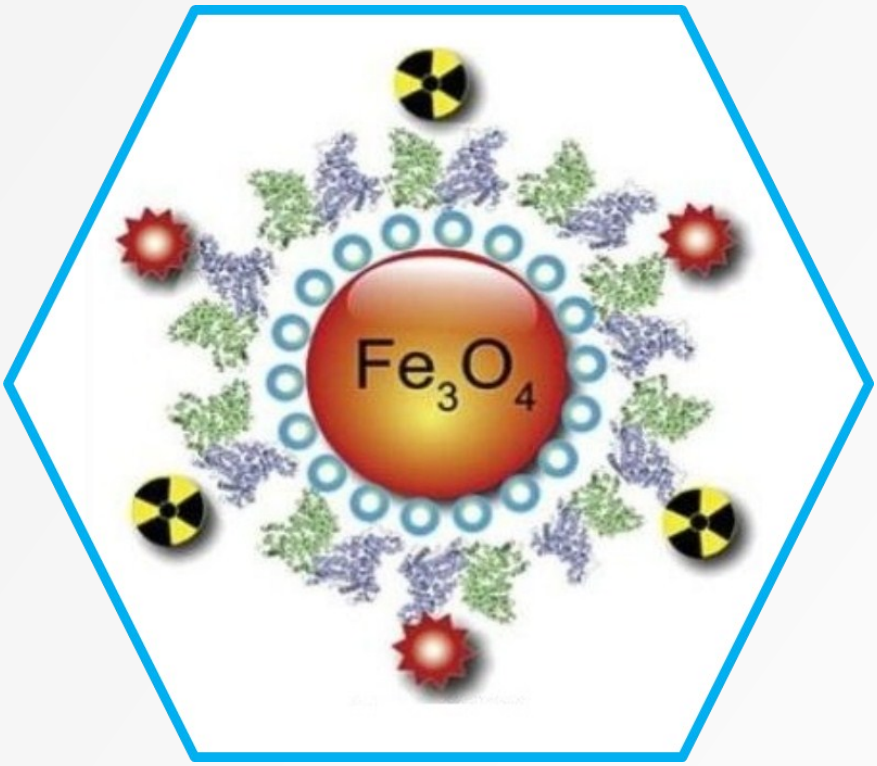
5Sahiner, N., Alb, A. M., Graves, R., Mandal, T., McPherson, G. L., Reed, W. F., John, V. T. "Core-shell Nanohydrogel Structures as Tunable Delivery Systems", Polymer, Vol. 48, pp. 704-711, (2007).

6.Saaem, I., Papasotiropoulos, V., Wang, T., Soteropoulos, P., Libera, M. "Hydrogel-Based Protein Nanoarrays", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 7, pp. 1-10, (2007).

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۴

۱ کاربرد فناوری نانو در درمان و پزشکی(نانوپزشکی) ۴

۳۲ قسمت۳۲: نانو ذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی (۱) ۱۰۰۳

۳۳ قسمت۳۳ : نانو ذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی (۲) ۱۰۱۱

۳۴ قسمت ۳۴ : نانو ذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی (۳) ۱۰۱۷

۳۵ قسمت ۳۵ : سدهای زیستی در برابر ورود نانوذرات از راه خون ۱۰۲۵

۱

۳۲

جلسه سی و دوم: نانو ذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی (۱)

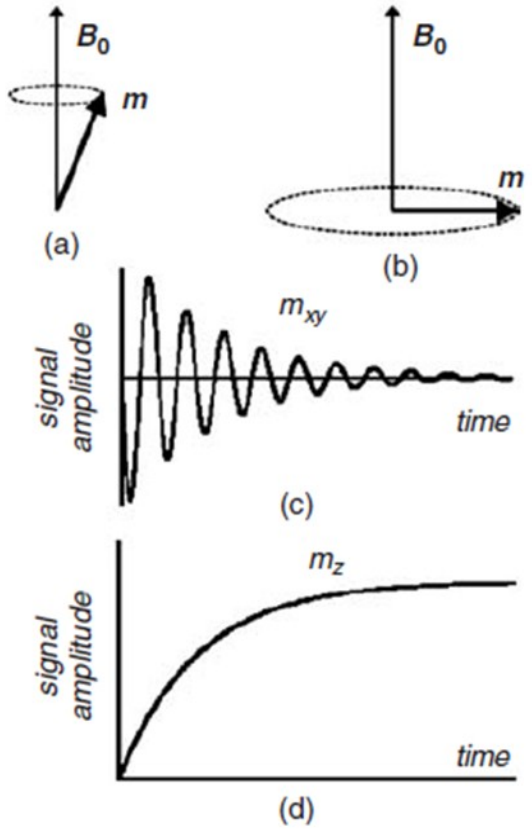
ویژگیها و مزایای منحصر به فرد نانوذرات مغناطیسی برتری این ذرات به عنوان عوامل کنتراست در تصویربرداری تشدید مغناطیسی(MRI) را موجب می شود. اساس کار MRIبر پایه بر هم کنش بین میدان مغناطیسی و پروتون های بافتی می باشد .بررسی ها نشان داده است که استفاده از نانوذرات مغناطیسی درMRI ، کنتراست بهتری از تصاویر را به همراه دارد و امکان تصویربرداری در سطوح سلولی و ملکولی را فراهم می کند. در این مقاله توضیح مختصری از نحوه عملکرد MRI داده شده است، همچنین مقایسه‌ای بین نانوذرات مغناطیسی و سایر عوامل کنتراست انجام شده است و علت برتری و افزایش کنتراست حاصل از نانوذرات مغناطیسی بحث شده است و در ادامه توضیحات کلی در مورد ساختار ذرات استفاده شده، داده شده است.

۱- تصویربرداری تشدید مغناطیسی(MRI)

MRI (magnetic resonance imaging)یک ابزار قدرتمند پزشکی در زمینه تشخیص می باشد [۱]. استراژی اصلی برای درمان بیماری ها در تشخیص سریع آنها می باشد و هرچه بیماری در مراحل ابتدائی تر شناسایی شود امید به درمان موفقیت آمیز آن بیشتر است MRI .بر پایه پدیده رزونانس مغناطیسی هسته همراه با عامل کنتراست مناسب، امکان تشخیص زودهنگام سرطان وانواع بیماری ها را فراهم می آورد .

۱-۱- اصول کنتراست MRI

در MRI یک میدان مغناطیسی قوی بکار می رود که ممان های مغناطیسی پروتون در نمونه را هم جهت می کند و یک مغناطیس پذیری به بزرگی M_0 در راستای محور$z (M_z)$ تولید می کند (شکل ۱). یک پالس فرکانس رادیویی (RF) در فرکانس تشدید و با قابلیت انتقال انرژی به پروتون، با چرخش ممان های مغناطیسی پروتون ها، باعث دور شدن آنها از محور Z و قرار گرفتن آنها در زاویه ای می شود که زاویه فلیپ نام دارد. انتخاب زاویه فلیپ وابسته به توالی تصویر برداری اعمالی می باشد، اما عموما در صفحه عرضی (صفحه xy)قرار می گیرد و باعث مغناطیس پذیری خالصM_{xy} می شود. با برداشتن RF ممان های مغناطیسی پروتون به حالت اول (تعادل)آسایش می یابند. زمان مورد نیاز برای آسایش ممان های مغناطیسی به حالت تعادل، که اصطلاحا زمان آسایش نام دارد، به نوع بافت وابسته است.



شکل ۱- رزونانس مغناطیسی برای تجمعی از پروتون ها با گشتاور مغناطیسی شبکه m در حضور میدان مغناطیسی خارجیB_0

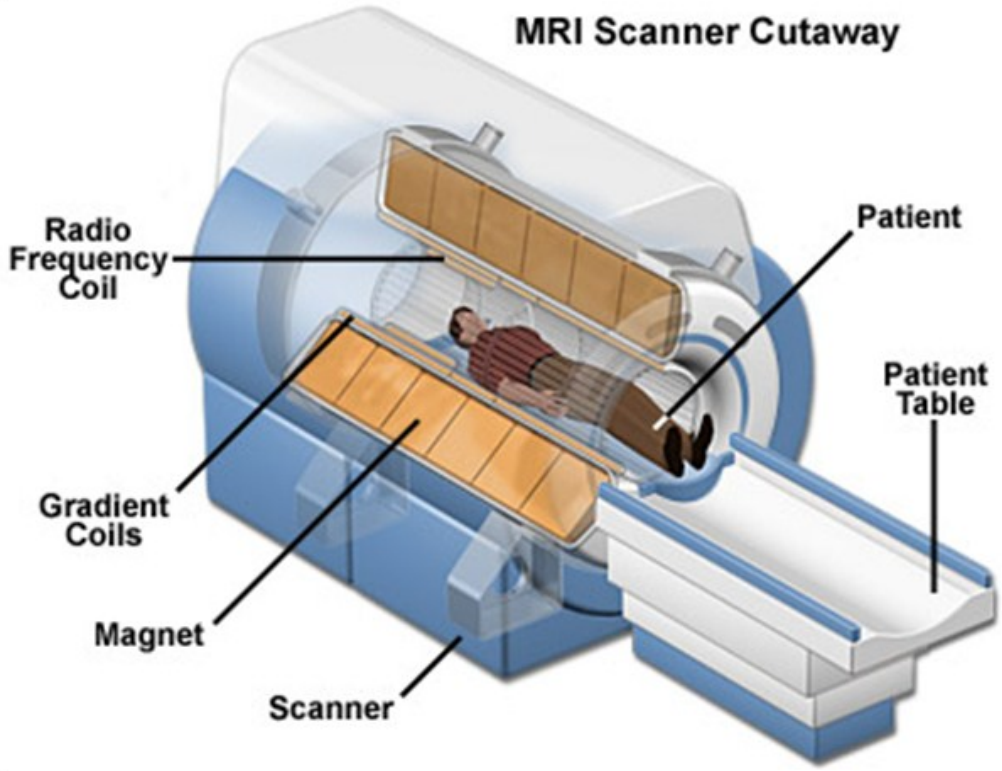
* حورا نکونام (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

http://edu.nano.ir

کنتراست MRI در بافت های نرم به علت تفاوت در دانسیته پروتون، زمان آسایش اسپین–شبکه (T_1) و زمان آسایش اسپین–اسپین (T_2) پروتون ایجاد می شودT_1.ثابت زمانی فرآیند بازیابی نمایی M0 در راستای محور Z بعد از اعمال پالس RF می باشد .پروتون هایی که سریع آسایش می یابند T_1(کوتاه دارند)، مغناطیس پذیری کامل در جهت محور Z را دوباره ایجاد می کنند و سیگنال با شدت های بالا تولید می کنند. برای پروتون هایی که آهسته تر آسایش می یابند T_2(طولانی دارند)، مغناطیس پذیری کامل قبل از برداشتن پالسRF ، مجددا ایجاد نمی شود و بنابراین این پروتون ها به طور ذاتی سیگنال ضعیف تری تولید می کتند و منجر به ایجاد پدیده ای به نام اثر اشباع می شوند. تصاویر وزنT_1 آناتومی را به خوبی نشان می دهند و هنگامی که تصاویر واضح از ساختار مورد نیاز است، ارجحیت دارند.

T_2 ثابت زمانی از بین رفتن نمایی مغناطیس پذیری عرضی (M_{xy}) بعد از اعمال پالس RF می باشد T_2 .مرتبط با مقدار زمان مورد نیاز ممان های مغناطیسی پروتون ها برای تغییر جهت و قرار گرفتن تصادفی در راستای صفحه xy بعد از اعمال RF می باشد و نهایتا منجر به ممان مغناطیسی خالص صفر در صفحه xy می شود. این فرآیند بی فاز شدن، می تواند به وسیله ترکیب شدن ناهمگونی های موضعی میدان مغناطیسی در نتیجه بر همکنش مولکول های مجاور و همچنین بوسیله اثرات ماکروسکوپیک مرتبط با تغییرات کوچک در میدان مغناطیسی خارجی ایجاد شود. وقتی که زمان بی فاز شدن هم برای برهمکنش های مولکولی و هم برای ناهمگونی های میدان مغناطیسی خارجی محاسبه شود، اصطلاحا به آن T_2* گفته می شود و تصاویر تولید شده تصاویر با وزن T_2* خوانده می شوند. تصاویر با وزن T_2با حذف اثرات بی فاز شدن مربوط به ناهمگونی های میدان خارجی تولید می شود و فقط برای برهمکنش های مولکولی محاسبه می شود. تصاویر وزن T_2 زمانی که مایعات غیرنرمال در برابر زمینه بافت نرمال روشن ظاهر می شوند، اطلاعات پاتولوژیک خوبی می دهد.

از آنجایی که بین محتوای آب اندامها و بافتها تفاوت وجود دارد، و همچنین در خیلی از بیماریها روند آسیب رسانی



شکل۲–نمایی از دستگاهMRI

http://edu.nano.ir

منجر به تغییر در محتوای آب می شود، این روش تصویر برداری بطور وسیع در پزشکی بکار برده می شود . دستگاه MRIلوله‌ای است که بوسیله آهنربای دایره‌ای شکل دواری احاطه شده است (شکل۲). این آهنربا میدان مغناطیسی ایجاد می کند. در اینجا امواج رادیویی با طول موجهای متفاوت سطح نمونه را اسکن می کنند .

هنگامیکه یک میدان مغناطیسی یکنواخت استفاده می شود، هسته چرخشی در فرکانس لارمور (Larmor)دارد و از دو سطح انرژی بالا و پایین تشکیل می شود نمونه با جذب انرژی از موج رادیویی هم فرکانس با تفاوت دو تراز، به حالت انرژی بالاتری می روند و در راستای میدان مغناطیسی خارجی قرار می گیرند و با قطع میدان، این هسته ها به حالت اولیه خود برمی گردند و در برگشت به سطح قبلی امواج رادیویی(RF) در فرکانس Larmor را منتشر می کنند. سیگنال RF با سیم پیچ رادیوفرکانسی دریافت می‌شود و آن میزان تفاوت بین دو سطح را نشان می دهد . سپس سیم امواج دریافتی را به جریان الکتریکی تبدیل می‌کند. این جریانها تقویت می‌شوند و به عنوان سیگنالهای MRI به رایانه داده می‌شود .رایانه با استفاده از سیستم تبدیلی به نام تبدیل فوریه این داده ها را به تصویر تبدیل می‌کنند. این تصویر بسیار دقیق است و تغییرات بسیار کوچک را نیز می‌تواند نشان دهد.

۱-۲- مزایای MRI:

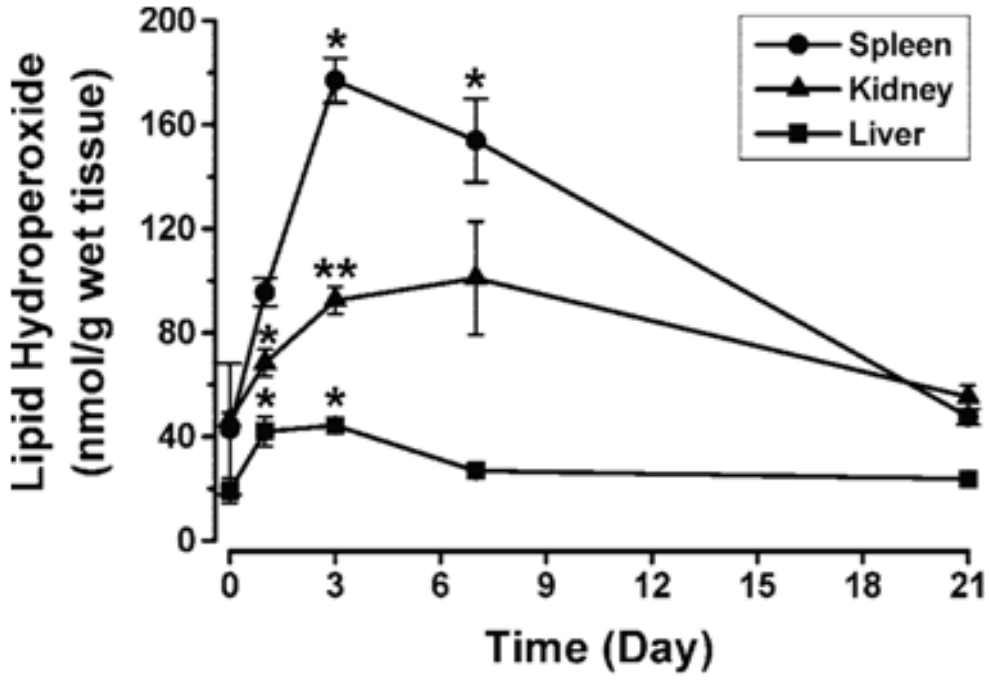
- غیر هجومی است
- رزولوشن فضایی بالایی دارد
- توانایی توموگرافی چند بعدی دارد

و مشکل آن حساسیت پایین می باشد.

توانایی تکنیک های مدرن MRI در تمایز بین بافت های بیمار، توموری وملتهب به عامل کنتراست استفاده شده بستگی دارد. عوامل کنتراست که غالبا استفاده می شده است شامل یون های فلزی پارامغناطیس مثل Mn^{2+},Fe^{3} یا شلات های نادر زمین مثل Gd^{3+} می باشد که استفاده از اینها یکسری معایبی دارد.

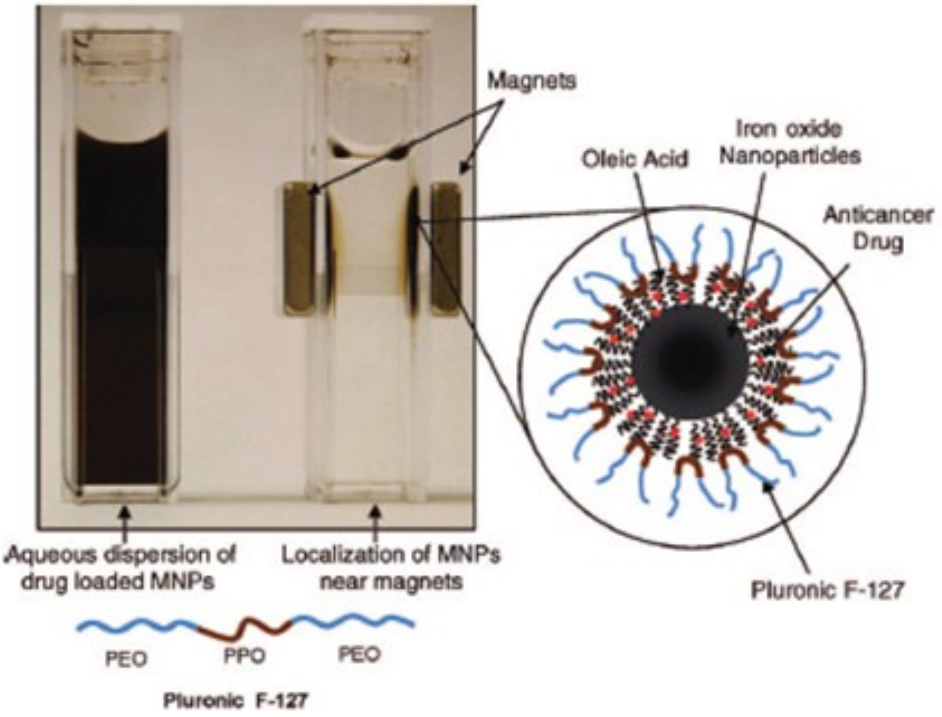
۱-۳- عوامل کنتراست در MRI

در بیشتر بافت ها، تغییرات ذاتی T_1 و T_2 کوچک است و اغلب در کاربرد های بالینی، مواد خارجی برای تقویت کنتراست بین بافت هدف و بافت های اطراف بکار می روند. در حالی که تقریبا تمام عوامل کنتراست MRI بر هر دو زمان T_1 وT_2 تاثیر دارند، اما اثر عوامل کنتراست معمولا

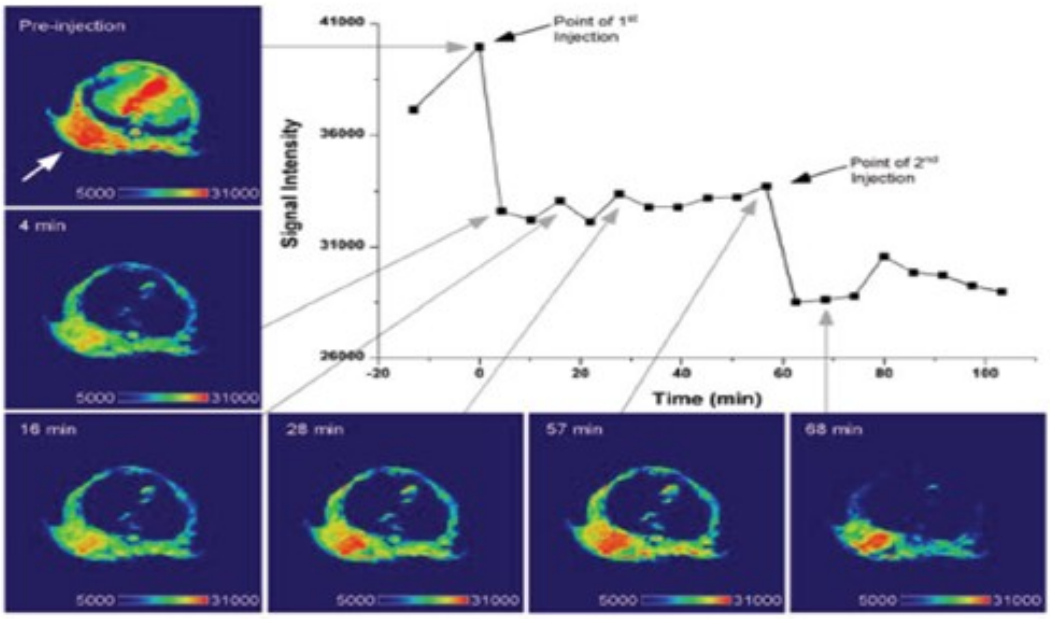


شکل ۳– تاثیر نانوذرات مغناطیسی بر استرس اکسیداتیو و میزان آنزیم های کبدی

http://edu.nano.ir



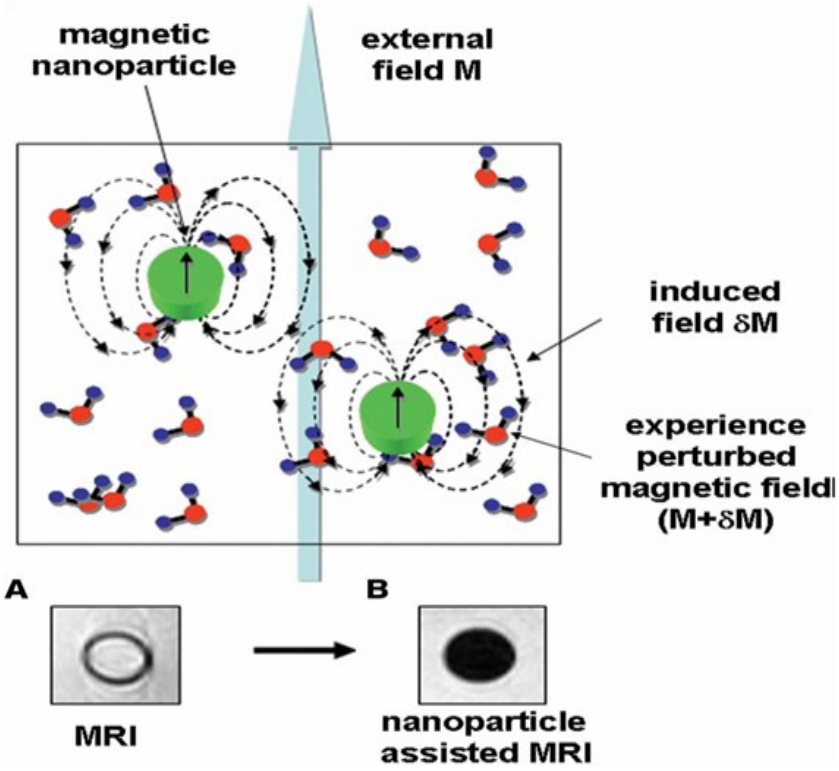
شکل ٤– امکان همراهی دارو با نانو ذرات



شکل ۵ – کنتراست خوب تصاویر حاصل از نانوذرات

بر روی یکی از زمان های T_1 یا T_2 برجسته تر است که منجر به تقسیم بندی این پروب ها به عوامل کنتراست T_1 یا T_2می شود. عوامل کنتراستT_1 برای افزایش شدت سیگنالی بکار می رود که با عث تقویت کنتراست مثبت در تصاویر وزنT_1 می شود، در حالی که عوامل کنتراستT_2 شدت سیگنال را کاهش می دهد و منجر به تقویت کنتراست منفی در تصاویر وزنT_2 می شود. در حال حاضر بیشتر عوامل کنتراست مورد استفاده در بالین، مبتی بر شلاته های پارامغناطیس فلزات لانتانید مانند گادولینیم می باشد .حضور یون های پارامغناطیس نزدیک پروتون های آب، زمان آسایش T_1آنها را از طریق هماهنگی با مولکول های آب کاهش می دهد و باعث افزایش کنتراست می شود. با وجود اینکه که شلاته های گادولینیم به طور وسیع استفاده می شوند اما زمان کوتاه در گردش خون آنها، حساسیت ردیابی

http://edu.nano.ir



شکل ٦ – تاثیر نانو ذرات مغناطیسی در افزایش کنتراست تصاویر

ضعیف و نگرانی های مربوط به سمیت، منجر به توسعه پیوسته نانوذرات مغناطیسی ها به عنوان تقویت کننده های کنتراست شده است .

٤-١ معایب عوامل کنتراست معمول در MRI

سمیت

منگنز آزاد مشکلاتی در سیستم های مختلف بدن از جمله قلبی عروقی، سیستم عصبی مرکزی، ریه،کبد، سمیت روی تولیدمثل و جنین را بدنبال دارد و گادولونیوم سمیت زیادی بر عملکرد کلیه دارد .

زمان حضور در بدن بسیار کوتاهی دارند که بررسی را مشکل می کند .

توانایی مشخص کردن کامل بافت ملتهب اترواسکلروزیس، متاستاز سرطان و نشان دادن مراحل بهبود حاصل از درمان را ندارد.

این عوامل عملکرد منفردی دارند و قابلیت های دیگر مثل انتقال دارو را ندارند .

١-٥- محاسن نانوذرات مغناطیسی به عنوان عوامل کنتراست

سمیت پایینی دارند و زیست سازگارهستند مثلا در استفاده ازآهن اکسید چون مقدار آن نسبت به آهن بدن بسیار کمتر است طبق مکانیسم های هموستاتیک آهن فیزیولوژیک متابولیزه می شود و تغییر چندانی در میزان آنزیم های کبدی و استرس اکسیداتیو به همراه ندارد (شکل۳) وعلاوه بر این استفاده از پوشش روی سطح سمیت آن را کمتر می کند.

مدت زمان حضور بالایی در خون دارند و با استفاده از پوشش در سطح می توان کلیرانس ذرات را به تعویق انداخت و مدت زمان حضور خونی را افزایش داد .

توانایی حمل انواع داروهای هیدروفوب مثل doxorubicin, paclitaxelبه بافت را نیز دارند (شکل٤)

کنتراست خوبی دارند . شکل ٥ کنتراست بهتر در تصاویر با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی را نشان می دهد.مغناطیسی -چگونه نانوذرات مغناطیسی کنتراست تصاویر را بهبود می بخشند؟

این ذرات با ساختار کوچک خود منجر به کاهش زمان T1و T2می شوندکه منجر به تیره شدن زمینه تصویر و افزایش کنتراست و حساسیت می شود.

http://edu.nano.ir

نانوذرات سوپر پارامغناطیس (SPM)در میدان مغناطیسی به کاررفته درMRI ، اشباع مغناطیسی شده و قادر به تولید میدان دوقطبی مختل کننده موضعی می باشند و بدین شکل مقدار T_1,T_2 را کاهش می دهند. واژه سوپرپارامغناطیس از طبیعت پارامغناطیس قوی ذرات با این سایز ناشی می شود . این ذرات وقتی تحت میدان مغناطیسی خارجی قرار می گیرند مومنتوم ذرات در راستای میدان قرار می گیرد و جریان مغناطیسی را افزایش می دهد.

بنابراین، تصویرسازی از ذرات SPIO ها نیست بلکه اثر آن روی آسایش طولی و عرضی از هسته های محیط اطراف می باشد به ذرات آهن اکسید با خصوصیات سوپرپارامغناطیسی می گویند که از اندازه آنها در محدوده نانو منشا می گیرد .وقتی ذرات به محدوده سوپرپارامغناطیسی وارد می شوند لوپ هیسترزیس را از دست می دهند، بنابراین شدیدا از میدان مغناطیسی خارجی تاثیر می پذیرند.

بعد از حذف میدان مغناطیسی، در جهت حذف پسماند های میدان، حرکات براونی جهت دهی تصادفی SPIO ها را موجب می شود. حرکات براونی از تجمع SPIO ها به دلیل جاذبه مغناطیسی جلوگیری می کند. هم چنین با ایجاد پوشش در سطح نانوذرات با گروه های عملکردی خاص مثل آنتی بادی مونوکلونال و پروتئین اختصاصیت تشخیص و هیدروفیلیسیتی را درکاربری های MRI افزایش می دهند. به همین دلایل برای تقویت سیگنال از نانوذرات و نانوکریستال های مغناطیسی (با ویژگی هایی مثل اندازه کوچک، مغناطیس قوی، زیست سازگاری و عملکرد فعال برای گیرنده) استفاده می کنند در سال ۲۰۰۵ ایده استفاده از نانو ذرات آهن اکسید سوپرپارامغناطیس (SPIO)[3] در MRI مطرح شد

پروب های نانو ذرات مغناطیسی برای کاربردهای تصویربرداری درزیست پزشکی شامل هسته SPIO های با اندازه نانو از نوع مگنتیت (Fe_3O_4)[4] و یا مگهمیت (γ)[5] -. (Fe_2O_3)با کاربرد بیشترازمگنتیت- همراه پوششی از پلی ساکارید، پلیمر و یا مونومر سنتزی می باشد .

۳ -تصویربرداری ملکولی

تکنولوژی در حال گسترش تصویر برداری ملکولی نقش اساسی در بخش پژوهشی و کاربردی علوم زیستی دارد. تصویر برداری ملکولی حد فاصل علوم زیستی و فیزیک است و با تسهیل برهم کنش تکنیک استفاده شده با ساختار زیستی در سطح ملکولی تصویر ایجاد می کند .

تصویربرداری ملکولی تعاریف مختلفی دارد و به عنوان روشی غیر هجومی،کمی وتکرار پذیر، تصویربرداری از ماکروملکول های مورد نظر و یا پروسه های زیستی در موجودات زنده را فراهم می کند. با توجه به اینکه بسیاری از پروسه های بیماری زا با تغییر پروفایل ملکولی و یا تغییر رفتار سلولی قبل از آثار آناتومی مشخص می شود، این روش

-امکان تشخیص سریع بیماری

-پیش بینی با دقت بیشتر از سطح بیماری وامکان درمان توسط خود بیمار در جهت کاهش پروسه های درمانی

-توانایی نمایش تاثیر عامل درمانی

و بهبود فهم ما از برهم کنش سلول با محیط اطراف را فراهم می آورد.

بنابراین قابل پیش بینی است که تصویر برداری ملکولی در هر دو بخش آزمایشگاهی و درمانی تاثیر ژرفی خواهد داشت .

تکنیک های مختلف تصویربرداری نوری، تصویر برداری هسته ای و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی از گسترده ترین تکنیک های تصویر برداری ملکولی قابل استفاده هستند که بحث ما در مورد تصویر برداری رزونانس مغناطیسی می باشد MRI .اطلاعات آناتومیکی و مورفولوژیکی با رزولوشن فضایی بالا و عمق نفوذ بدون محدودیت را فراهم می کند که با استفاده ازعوامل افزایش دهنده تضاد مثل MNP ها تا سطح سلولی و ملکولی بهبود

http://edu.nano.ir

می یابد.

اگرچه حدود ٤٥ سال است که ازذرات آهن اکسید به عنوان عامل کنتراست استفاده شده است اما توسعه سنتز و پوشش نانو ذرات مغناطیسی در دهه اخیر افزایش کاربرد های آنها را در مطالعات زیستی از جمله ادغام خونی، به عنوان عوامل کنتراست اختصاصی سلول و بافت در تصویربرداری مغناطیسی، ردیابی سلولی و تشخیص بیوملکول ها ممکن ساخته است.

نتیجه گیری

MRI بر پایه بر هم کنش امواج رادیویی با سطح نمونه در حضور میدان مغناطیسی می باشد و با دریافت و تبدیل امواج منتشر شده از پروتون های بافتی تصاویر دقیقی از بافت می توان تهیه کرد. عوامل کنتراستی که به طور معمول استفاده می شوند، یکسری معایبی از جمله سمیت، نیمه عمر پایین و عدم امکان عملکرد چندگانه دارند، در مقابل نانوذرات مغناطیسی با سمیت پایین، نیمه عمربالا و عملکرد چندگانه و از همه مهمتر کنتراست بهتر، گوی سبقت را از دیگر عوامل کنتراست ربوده اند. ساختار این ذرات شامل هسته مگنتیت و مگهمیت همراه با پوششی از پلی ساکارید، پلیمر و یا مونومر می باشد. استفاده از این ذرات زمان T_1 و T_2را کاهش داده و موجب افزایش کنتراست تصاویر می شود.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1.http://fa.wikipedia.org/wiki/
2.SHI Y. Superparamagnetic Nanoparticle for magnetic Resonance Imaging(MRI) Diagnosis. School of Chemical Engineering.(2006)
3.Varadan VK, Chen L, Xie J. NANOMEDICINEDESIGN AND APPLICATIONS OF-MAGNETIC NANOMATERIALS,NANOSENSORS AND NANOSYSTEMS. A John Wiley and Sons, Ltd, Publication. 2008
4.Zachary R. Stephen, F. M. K., and Miqin Zhang. Magnetite nanoparticles for medical MR imaging. Department of Materials Science and Engineering 14 (2011).
5.Labhasetwar V, Leslie-Pelecky D, Jain T. Multifunctional Magnetic Nanoparticles for Imaging and Drug Delivery. The Science of innovation.(2007).
6.http://www.rxlist.com/feridex-iv-drug.htm
7.CA Mirkin and CM Niemeyer Nanobiotechnology I. Wiley-VCH, Weinheim, As i an J 2, 1363 (2007).
8.Thorek, D. L., Chen, A. K., Czupryna, J. & Tsourkas, A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. Annals of biomedical engineering 34, 23-38 (2006).
9.Goodwill, P. W. et al. X-Space MPI: Magnetic Nanoparticles for Safe MedicalImaging. Advanced Materials 24, 3870-3877, doi:10.1002/adma.201200221(2012).

http://edu.nano.ir

قسمت سی و سوم: نانو ذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی (۲)

در این مقاله عمده بحث بر روی خواص و ویژگی های نانوذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی می باشد. در ابتدا ویژگی های مورد نیاز برای این ذرات نامبرده شده و در ادامه عوامل موثر در این خواص بحث شده است، از جمله اندازه ذره و اثر آن بر کنتراست تصاویر ، روش تهیه ذرات و اثر آن بر خواص فیزیکی و شیمیایی آنها و انواع پوشش های استفاده شده و مزایای آنها نامبرده شده است.

در ادامه انواع نانو ذرات مورد استفاده به صورت مختصر معرفی شده اند و در نهایت نحوه انتقال ذرات به بافت هدف به صورت غیر فعال بررسی شده است.

٤- ویژگی های مورد نیاز برای نانوذرات در تصویربرداری مغناطیسی

گشتاور بالا و یکنواختی سوپرپارامغناطیسی

پایداری کلوییدی بالا در شرایط فیزیولوژیک (غلظت بالای نمک،تغییرات Ph)

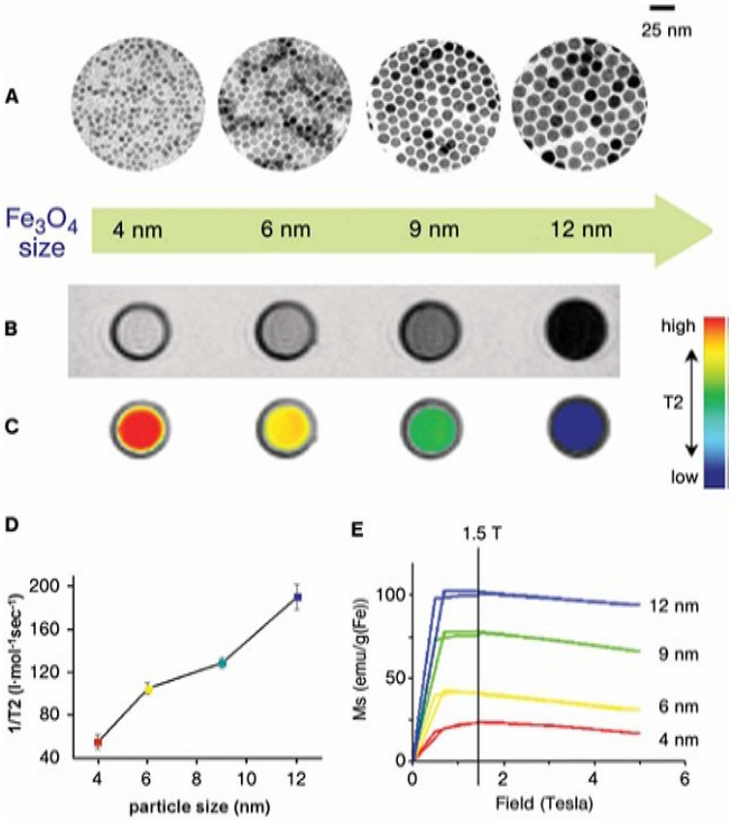
توانایی گریز از سیستم رتیکلواندوتلیال

سمیت پایین و زیست سازگاری بالا

قابلیت عملکردی شدن برای اتصال به گونه های فعال زیستی مثل پروتئین و نوکلئیک اسید

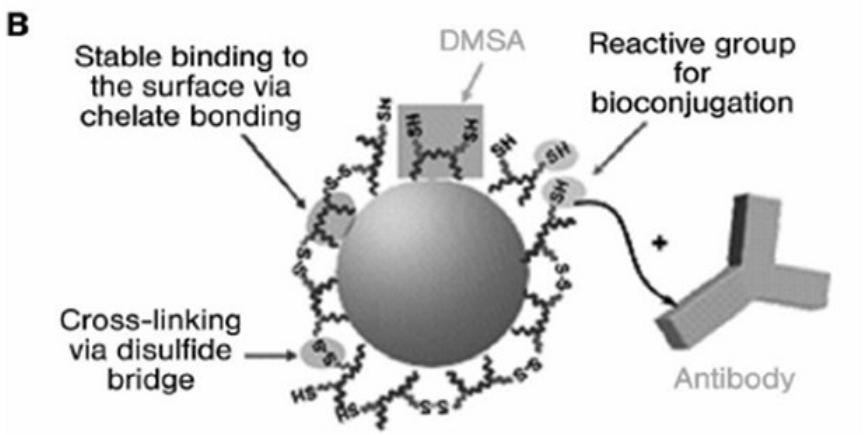
٥ -عوامل موثر در ویژگی های ذرات

کیفیت و ویژگی های مورد نیاز برای نانوذرات به عنوان عوامل کنتراست، به مواد هسته ای ذرات، توزیع اندازه ذره ای، بار سطحی ذرات، پایداری در محلول آبی ومایعات فیزیولوژیکی، شیمی فضایی نانو ذرات،خواص مغناطیسی



شکل ۷- ارتباط بین اندازه ذره و شدت سیگنال

* حورا نکونام (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی



شکل ۸ - SPIO –با پوشش DMSA

رابطه ۱ $1/T2 = (32\pi NA[M]/405000rD)\ \gamma\ I\ 2\ \mu\ 2\{6.5j\ 2(\omega s,\tau) + 1.5j1(\omega I,\tau)j1(0,\tau)$

مطلو بو خصوصیات شیمیایی ملکول های عملگر در سطح ذرات بستگی دارد .

۵-۱-اندازه ذرات

آزمایشات نشان می دهد قطر نانوذرات مغناطیسی روی میزان تشدید سیگنال و نیمه عمر ذرات در بدن موثر است . بررسی ها نشان داده است که ذرات با قطر ۱۰ نانو متر نیمه عمر بیشتری نسبت به ذرات با قطر ۳۰ و بزرگتر دارند (۱)

γ نسبت ژیرومغناطیسی پروتون در آب، M:مولاریته محلول نانوذرات، r:شعاع ذرات، N:عدد آووگادرو، μ: گشتاورمغناطیسی نانوذرات، Ws:فرکانس لارمور محلول الکترونیک و wI: فرکاانس لارمور پروتون های آب می باشد طبق فرمول شماره ۱ بین اندازه ذره و میزان کاهش T_2 و بنابراین کنتراست تصویر رابطه وجود دارد. ذراتی با سایز های ۱۲، ۹، ٦ و ٤ نانومتر داریم و هر کدام گشتاور مغناطیسی خاص خود را دارند به طوریکه تحت میدان T 1.5 ،گشتاور مغناطیسی به ترتیب ۱۰۲، ۸۰، ٤۳ و ۲۵ $emug^{-}$ Fe^{1} می باشد. گرادیان آسایش پذیریی یا $1/T_2$ از ٥٦ به ۱۰٦، ۱۳۰ و ۱۹۰ افزایش می یابد که همان گرادیان کنتراست تصویراست .همانطور که سایز ذرات از ٤ به ۱۲ می رسد تفاوت رنگ از سفید تا سیاه دیده می شود و همانطور که سایز ذرات بزرگ می شود شدت سیگنال های MRIکاهش می یابد. شکل ۷ ارتباط سایز و شدت سیگنال را نشان می دهد

از طرف دیگر بررسی ها نشان داده است که ذرات با قطر ۱۰نانومتر نیمه عمر بیشتری نسبت به ذرات با قطر ۳۰ و بزرگتر دارند .

۱-۱-۵-دسته بندی ذرات

نانوذرات مغناطیسی بر اساس قطر کلی آنها که شامل هسته و پوشش می باشد به دسته بندی می شوند:

جدول۱– انواع پوششهای استفاده شده در SPIO 6

مزایا	مواد پوشش
هسته SPIO بزرگ با پوشش نازک از ترکیب ارگانوفیلیک	Citric,gluconic,oleic
نیمه عمر پلاسمایی بالا	Dextran
کاهش قطر، افزایش نیمه عمر پلاسمایی	Polycarboxymethyl dextran
نیمه عمر طولانی درپلاسمای خون	Polyvinyl alcohol
زیست سازگاری، دسترسی زیستی و پایدارنگه داشتن pH , همراه با قابلیت تغییر سطحی	Starches
حامل دارو رسانی مغناطیسی	PMMA
پوشش زیست سازگار تایید شده توسط سازمان غذا و دارو	PLGA
ماتریکس با قابلیت به دام انداختن ذرات چند گانه	PAM
افزایش نیمه عمر در پلاسمای خون، قابلیت تغییر شیمیایی سطح	PEG
پوشش نازک و الحاقات زیستی در دسترس	PEG-lipid
واکنش نسبت به الکل و عوامل جفت شدگی سیلان نشان می دهد	Silane
پوشش خنثی و زیست سازگار	Silica

http://edu.nano.ir

جدول ۲– انواع اشکال SPIO با پوشش های سطحی مختلف

عامل	اندازه هسته اکسید آهن (نانومتر)	اندازه کلی ذره (نانومتر)	مواد پوشاننده	آسایش T_2 ($L\ mol^{-1}\ S^{-1}$)	نیمه عمر در خون
AMI-121(Lumirem; Gastromark)	10	300	سیلیکون	72	کمترازه دقیقه
AMI-25 Feridex; Endorm	6-5	150-80	دکستران	98	6دقیقه
(SHU 555A (Resorvist	4-2	62	کربودکستران	151	5,3
AMI-227(Combidex; Sinerem)	6-4	40-20	دکستران	53	کمترازه۲٤ساعت

SPIO -های دهانی با سایز بین ۳۰۰ nm و ۳.۵ µ که از طریق مسیر دهانی مصرف می شوند و غالبا در جهت تصویربرداری سیستم گوارشی به کار می روند.

SPIO -های استاندارد (SSPIO)با اندازه ۱۵۰–۶۰ nm

SPIOهای خیلی کوچک (USPIO)با اندازه حدود ۱۰۰– ٤۰ nm .

-نانو ذرات مونوکریستال آهن اکسید MION که زیر مجموعه USPIO می باشد با سایز حدود ۱۰– ۳۰ nm.

-ذرات بزرگتر از ۵۰ nm که شامل کریستال های چندگانه می باشند.

ذرات با سایز کمتر از ۵۰nm در کارهای تصویربرداری ملکولی در شرایط درون تن استفاده می شود، بنابراین SPIOها تمام انواعMIONT ، USPIOو CLIO (MION هایی که با پوشش دکستران اتصال متقاطع دارند)را شامل می شود

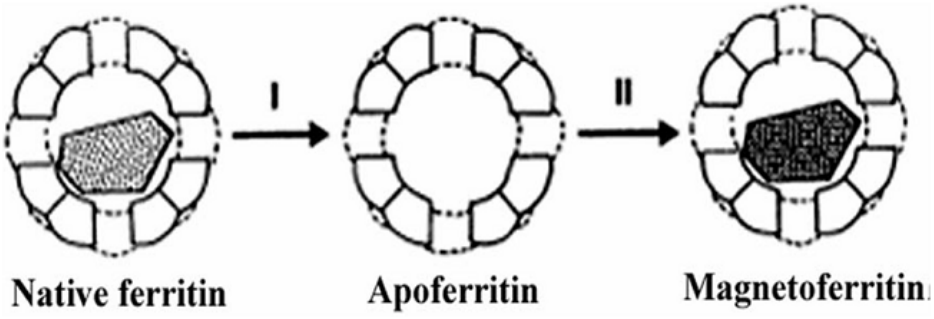
۵–۲– روش تهیه نانوذرات مغناطیسی به منظور استفاده درMRI

در روش های مرسوم ساخت نانو ذرات از جمله میکروامولسیون وسل – ژل کنترل دقیقی روی اندازه ومونودیسپرسیتی وجود ندارد. نانوذرات کریستالیتی نسبتا ضعیفی دارد و ترکیبات شیمی فضایی گسترده ای دارند. در مقابل، روش های با شرایط بدون آب و دمای بالا ، کنترل اندازه بهتری را نشان می دهند، تک کریستال های زیادی تولید می کنند و شیمی فضایی خوبی دارند . تنها مشکل این روش ها حلالیت کم در آب است بدین منظور از پوشش های مختلف استفاده می کنند.

۵–۳ -پوشش ذرات

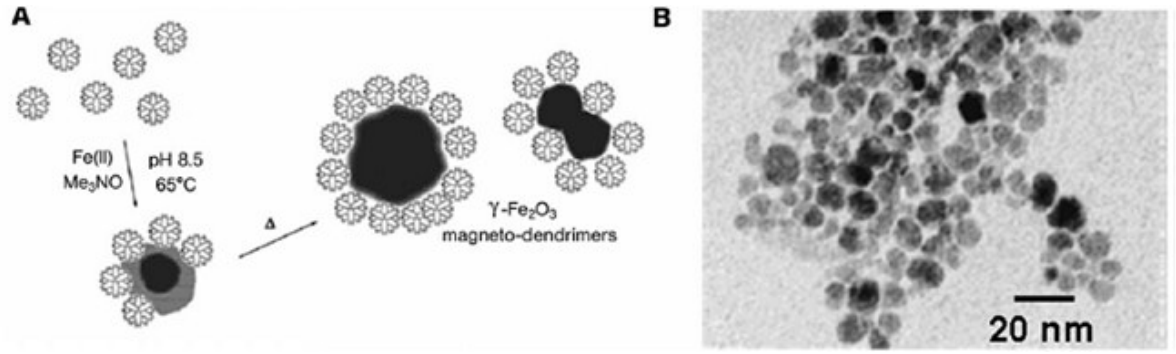
انواع پوشش برای افزایش زیست سازگاری، تغییر بار سطحی ذرات ، افزایش نیمه عمر آنها در خون و بهبود عملکرد و اختصاصیت ذرات استفاده می شود .

انواع پوشش ها (جدول۱) از جمله لیگاند های دو عاملی، پلیمری، سیلوکسان (siloxane)، میسل های فسفولیپیدی پگیله شده (که این ذارت توانایی اتصال به پپتیدهای Tat

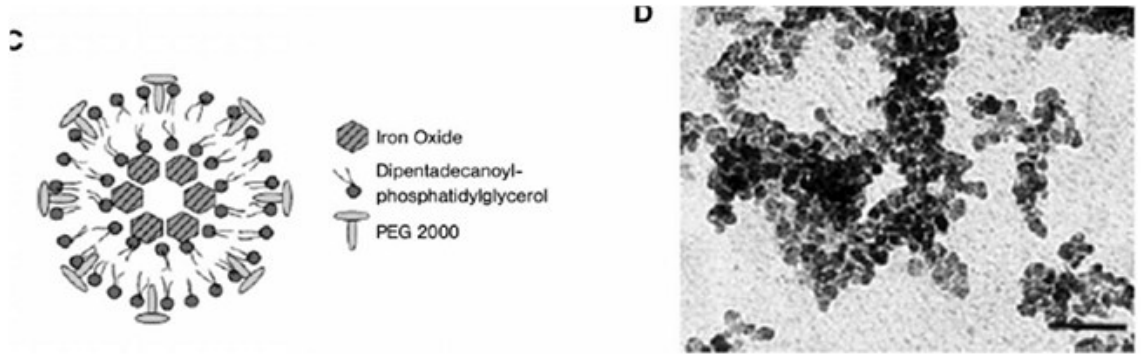


شکل ۹–مراحل آماده سازی مگنتوفریتین

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰- مگنتودندریمر



شکل ۱۱-مگنتولیپوزوم

برای نشانه گذاری سلولی را دارند) و در بعضی مواقع از ۲,۳-dimercaptosuccinic acid (DMSA)استفاده می شود(شکل۸ DMSA .(شلات های کربوکسیلات را به آهن متصل می کند، اتصال متقاطع دی سولفیدی بین لیگاند ها ایجاد می کند و همچنین گروه های تیول روی سطح می نشاند که امکان اتصال به مارکر های اختصاصی و عملکردی را بدنبال دارد. این ذرات پایداری بالایی در آب و بافر سالین فسفات و شرایط پر نمک دارند وبنابراین گزینه مناسبی برای اتصال به مارکر های سرطانی در شرایط درون تن و برون تن می باشند .

برای بهبود زیست سازگاری نانوذرات سوپر پارامغناطیس (SPM)برپایه اکسیدآهن، ذرات را با پلیمری از دکستران پوشش می دهند که بعد از درمان توسط کبد به راحتی دفع می شود

یکی از پوشش هایی که برای افزایش آبدوستی نانو ذرات آهن اکسید استفاده شده است، سیلیکا است که مشکل آگلومره شدن در خون را داردکه به همین دلیل به جای آن از دکستران استفاده کردند که پایداری بیشتری در شرایط فیزیولوژیکی دارد و به این تربیت انواع اشکال SPIO ها ساخته شد.

در جدول ۲ انواعی از نانوذرات بر پایه اکسید آهن قابل استفاده در MRI با ذکر ویژگی های کاربردی آنها دیده می شود.

٦ - انواع نانوذرات مغناطیسی برپایه SPIO

٦-١-نانو ذرات آهن اکسید تک کریستال (MION)و آهن اکسید به صورت کراس لینک شده(CLIO) دیده شده که ذرات آهن اکسید کوچکتر که شامل آهن اکسید مونوکریستال (MION) و یاآهن اکسید کراس لینک شده (CLIO) با پوشش دکستران می باشند نیمه عمر بیشتری داشته و قابلیت بیشتری برای اتصال به ملکول های فعال زیستی دارند، بنابراین برای کاربرد های پزشکی در شرایط درون تن کارایی بهتری دارند. در این ذرات اندازه مرکز آهن اکسید ۲.۸nmو اندازه با پوشش دکستران حدود۱۰nm-30nmمی باشد

٦-٢- مگنتو فریتین

فریتین یک پروتئین ذخیره کننده آهن در بدن می باشد که دارای هسته فری هیدراته ۶نانومتری(۵ $Fe_2O_3_9H_2O$)و

http://edu.nano.ir

پوسته پلی پپتیدی آپوفریتین می باشد (شکل۹). مگنتوفریتین در تصویر برداری نیز استفاده می شود و مقدار آسایش پذیری T_2 حدود157 $L\ mmol^{-1}\ s_1$ دارد و انتظار می رود زیست سازگاری و پایداری کلوئیدی بالایی در خون داشته باشد. اما نتایج،پاکسازی کمتر از ۱۰ دقیقه را برای این ذرات نشان می دهد، زیرا توسط سیستم رتیکلواندوتلیال به کبد، طحال و گره های لنفی رفته و بنابراین برای تصویربرداری این اندام ها گزینه مناسبی است ولی برای تصویربرداری ملکولی مناسب نیست .

۱- خارج کردن فری هیدارت از فریتین و تشکیل آپوفریتین

۲- جایگذاری نانوذرات مغناطیسی در آپوفریتین و مگنتوفریتین تشکیل می شود.

۳-٦-مگنتودندریمر

ساختار چندعملکردی بواسطه گروه های انتهایی و منفذ واحد، دندریمر ها را برای حمل دارو در دارو رسانی مطلوب کرده است که به طور مشابه می توانند حامل نانو ذرات مغناطیسی باشند این ذرات خواص مغناطیسی بیشتری را نشان می دهند اشباعیت مغناطیسی حدود emu g^{-1} Fe 94و میزان بالایی آسایش پذیری T_2 از ۲۰۰ تا ٤۰٦ $L\ mmol^{-1}\ s^{-1}$دارد و به راحتی بدون نیاز به عامل انتقالی به داخل سلول نفوذ می کنند(شکل۱۰). بدین وسیله از این عوامل در نشانه گذاری سلولی و ردیابی سلولی می توان استفاده کرد. اندازه هسته آهن اکسید به nm-7nm۸و هسته همراه با پوشش دندریمری به ۲۰ nm-30nmمی رسد .

٤-٦-مگنتولیپوزوم

لیپوزوم نیز بسیار برای انتقال مواد دارویی استفاده می شود و پوشش خوبی برای هیدروفیل ساختن نانوذرات مغناطیسی است (شکل ۱۱). ذرات در مرکز لیپوزوم قرار می گیرند که اندازه هسته آهن اکسیدی آن nm۱٦و اندازه ذرات در حالت لیپوزومی حدود ٦۰ nmاست و در این ساختارآسایش پذیری$L\ s^{-1}$ T_2 240 $mmol^{-1}$ می باشد .

۷- نحوه انتقال نانو ذرات مغناطیسی به بافت ها

۱-۷-انتقال غیر فعال

در انتقال غیر فعال قطر هیدرودینامیک و بار سطحی SPIO ها (که از فاکتور های وابسته به مواد پوشاننده سطح می باشد)، زمان گردش خون نانو ذرات، دسترسی به بافت، اپسونیزاسیون و میزان برداشت سلولی را تحت الشعاع قرار می دهد. در ادامه مواردی از انتقال غیر فعال پروب های مغناطیسی MRI بیان می شود

مسیرهای برداشت متفاوت نانوذرات مغناطیسی در بافت های مختلف کنتراست MRI را مشخص می کند. ذرات کوچک توسط سیستم رتیکلواندوتلیال جمع آوری می شوند در سلول های توموری به علت غیاب سیستم رتیکلواندوتلیال، زمان آسایش با وجود عوامل کنتراست MNP، تغییر نمی کند. بنابراین شناسایی بدخیمی گره لنفاوی، تومور کبد و مغز با مقایسه تصاویر کنتراست بدست آمده از MRI با کمک نانو ذرات مغناطیسی ممکن می شود. پروب های SPIO فاقد اختصاصیت ملکولی برای تصویربرداری سیستم های بیولوژیکی، بوسیله پروسه های فیزیولوژیکی شامل برداشت سلولی غیر اختصاصی،به دام افتادن در داخل ماکروفاژهای فاگوسیت کننده بافتهای توموری و ملتهب و یا تجمع در طحال،کبد و گره های لنفاوی به صورت طبیعی هدایت می شوند

۱-۱-۷ تصویربرداری کبد و طحال

تحقیقات نشان داده است که ذرات بزرگتر از nm۱۵۰با پوشش دکستران ، به صورت غیر اختصاصی بوسیله سلول های کوپفر در کبد سالم برداشت می شود. با توجه به نبود سلول های کوپفر در کبد های بدخیم امکان تشخیص بافت سالم ومعیوب فراهم می شود

۲-۱-۷ تصویربرداری گره های لنفاوی

کوچکترین ذرات با اندازه ۳۰ nmتوسط عروق لنفاوی جمع آوری و در گره های لنفاوی مجتمع می شوند. تجمع SPIO در گره های نرمال با کاهشT_2 همراه است و غیاب SPIO

http://edu.nano.ir

ها در تصاویر MRI با دقت بالایی اختلال جریان و یا متاستازگره ها را نشان می دهد و بدین وسیله، بدون مارکر اختصاصی اجازه تمایز بین ساختارهای مبتلا و سالم را ممکن می سازد بنابراین ماکروفاژی که حاوی ذرات باشد تصویر سیاهی را ایجاد می کند و بافت سرطانی روشن می باشد

۷-۱-۳ تصویربرداری سرطان

مطالعات زیادی نشان داده که علاوه بر تشخیص متاستاز گره های لنفاوی، SPIOها می توانند تومورهای جامد را نیز به طور مستقیم شناسایی کنند. این ذرات می توانند بوسیله نشت از عروق و برداشت ماکروفاژی به صورت غیر فعال در محل حاضر شوند. میزان نشت، به میزان تخلخل عروق توموری بستگی دارد. در بررسی مغز استخوان از AMI-25 استفاده شده و آسیب مغز استخوان با حساسیت بالا تشخیص داده می شود AIMیک نوع از نانو ذرات مغناطیسی قابل استفاده در MRI می باشد که مشخصات آن در جدول شماره ۲ ذکر شده است

۷-۱-٤ تصویربرداری ماکروفاژ

MRIدر تشخیص التهاب و بیماری های تخریبی با فعالیت بالای ماکروفاژی، بر پایه برداشت موثر ذرات بوسیله ماکروفاژها و سایر سلول های فاگوسیت کننده عمل می کند و امکان شناسایی محل دفع پیوند، شناسایی محل صفحات آترواسکلروزیس و امکان تشخیص قبل از تنگی مجرا را ممکن می سازدکه یقینا درمان مطلوبتری را به همراه دارد. نقش ماکروفاژها در بافت های بیمار سیستم عصبی مرکزی امکان تصویر برداری برای تشخیص سکته، مالتیپل اسکلروزیس، تومور مغزی و آترواسکلروز کاروتید را فراهم می کند.

قابل ذکر است که کنتراست تصاویر، به طور وسیعی به زمان گردش خونی و بار سطحی ذرات بستگی دارد. تجربه نشان داده است که ذرات کوچک با سایز nm-15nm۳۰با مدت گردش خون بیشتر، کنتراست بهتری در محل التهاب در مقایسه با ذرات بزرگتر نشان می دهند

نتیجه گیری:

در این مقاله مشاهده شد که کاهش اندازه نانو ذرات مغناطیسی موجب افزایش کنتراست و نیمه عمر ذرات می شود و ذرات بر اساس اندازه دسته بندی شدند .تهیه نانوذرات در شرایط بدون آب و دمای بالا کنترل بهتر بر اندازه ذره و کریستالیتی را به همراه دارد ولی حلالیت ذرات را کم می کند که برای رفع این نقیصه از پوشش بر سطح ذرات استفاده می کنند که البته انواع پوشش با کاربری های مختلف موجود است و منجر به تنوع در نانو ذرات شده است. پوشش فاکتور بسیار مهم و تاثیرگذار به ویژه در کاربردهای پزشکی می باشد و موجب کاهش سمیت ذرات، تسریع و تسهیل مکانیسم های دفع ذره،افزایش امکان عملکردی کردن سطح ذرات و تسهیل اتصال آنتی بادی و افزایش پایداری فیزیکوشیمیایی ذرات در بدن می شود. انواع نانو ذرات قابل استفاده شامل MION ، CLIO، مگنتوفریتین، مگنتودندریمر و مگنتولیپوزوم می باشد. این ذرات می توانند به صورت غیر فعال به بافت ها منتقل شوند و تصویربرداری از بافت های مختلف مثل کبد و طحال،گره های لنفاوی، سرطان و ماکروفاژ را امکان پذیر می کنند.

فهرست

منابع

1.CA Mirkin and CM Niemeyer. Nanobiotechnology, I. Wiley-VCH, Weinheim, As i an J 2, 1363 (2007).

2.SHI Y. Superparamagnetic Nanoparticle for magnetic Resonance Imaging(MRI)Diagnosis. School of Chemical Engineering.(2006)

3.Varadan VK, Chen L, Xie J. NANOMEDICINEDESIGN AND APPLICATIONS OFMAGNETIC NANOMATERIALS,NANOSENSORS AND NANOSYSTEMS. A John Wiley and Sons, Ltd, Publication. 2008.

4.Thorek, D. L., Chen, A. K., Czupryna, J. & Tsourkas, A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. Annals of biomedical engineering 34, 23-38 (200

http://edu.nano.ir

۱

۳۴

قسمت سی و چهارم: نانوذرات مغناطیسی در تصویربرداری پزشکی (۳)

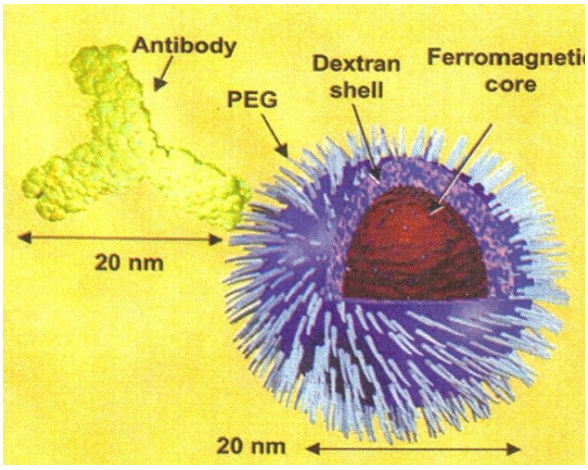
در این مقاله انتقال فعال نانوذرات مغناطیسی به منظور تشخیص و تصویربرداری به انواع بافت ها از جمله مشکلات قلبی و عروقی، بررسی بافت ملتهب، رگ زایی، آپوپتوز، بیان ژن، سرطان و ردیابی سلولی توضیح داده شده است و توضیح مختصری در مورد چگونگی و کاربردهای تغییر آسایش سطحی بیان شده است.

۷-۲- انتقال فعال پروب های سوپرپارامغناطیس

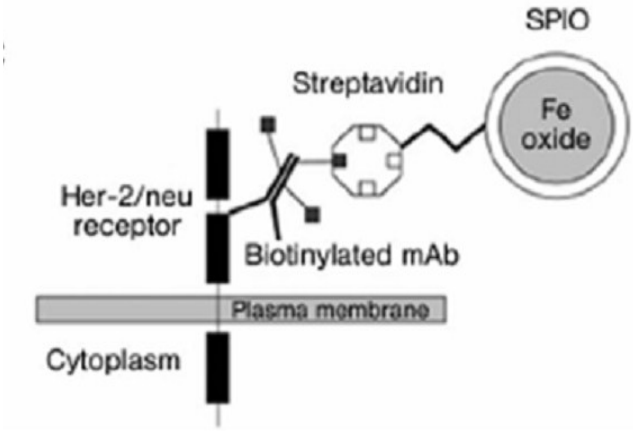
وقتی اندازه ذرات کوچک باشد از سیستم های فاگوسیتی فرار می کند به همین دلیل از این ذرات به همراه مارکرهای اختصاصی، برای انتقال هدفمند استفاده می کنند(شکل ۱۲) .انتقال هدفمند نسبت به حالت غیر فعال برتری دارد زیرا هم باعث افزایش کنتراست می شود و هم توانایی تشخیص ملکولی را پیدا می کند که علاوه بر اطلاعات فیزیولوژیکی، بینشی از مکانیسم ملکولی را فراهم می کند ومنجر به تشخیص سریعتر و دقیق تر می شود.

تصویربرداری التهاب، انفارکتوس، آنژیوژنز، آپوپتوز، بیان ژن و سرطان با این روش تا به حال انجام شده است.

به منظور دستیابی به انتقال هدفمند نانوذرات سوپرپارا مغناطیس اکسید آهن (SPIO)، بیومارکرهای خاص هر بافت نیاز است. در مرحله اول عامل به طور مستقیم به سطح پوشش داده شده هیدروفیلیک متصل می شود. پوشش های پلیمری، گروه های عاملی فعال مختلف مثل آمین، سولفیدریل وکربوکسیل را دارند و باعث تسریع مراحل کانژوگاسیون می شوند. در مرحله بعد تجمع کافی ذرات در بافت، مورد نظر است. شاید بزرگترین مانع برای انتقال هدفمند، مکاندهی مقدار مناسبی از SPIO در محل آسیب، برای ایجاد کنتراست کافی می باشد. به همین منظور تکنیک های مختلفی برای افزایش تجمع ذرات در محل خاص استفاده می شود .روشی که بیشتر کاربرد دارد تله اندازی داخل سلولی است و از طریق برداشت با واسطه گیرنده ایجاد می شود و سطح بالایی از کنتراست را در سلول آسیب دیده ایجاد می کند. روش دیگر شامل روش های تقویت دو مرحله ای می باشد، مثل استفاده از آنتی



شکل ۱۲– انتقال فعال نانوذرات مغنا طیسی بر اساس قرار دادن آنتی بادی مربوط به مارکر بیماری بر سطح

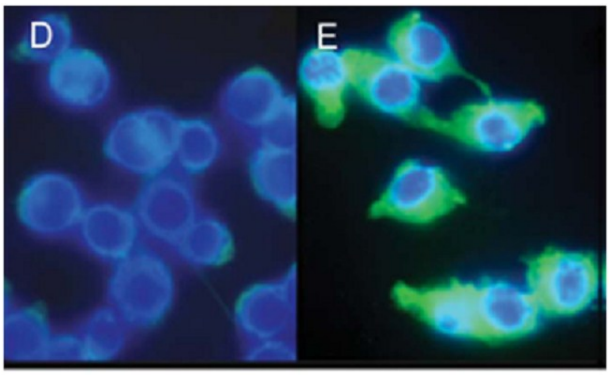


شکل ۱۳–افزایش امکان تجمع ذرات بوسیله بیوتین و استرپتوویدین

* حورا نکونام (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

بادی بیوتینه شده که در محل های بیماری مجتمع می شوند و SPIOمتصل به استرپتوویدین در محیط قرار می گیرد (شکل۱۳). از آنجایی که بیوتین و آویدین تمایل بالایی دارند، ذرات در محل مورد نظر مجتمع می شوند.

پروب های MRI با آنتی بادی هدف سرطانی کانژوگه می شوند و گاهی این پروب ها ی مغناطیسی را با رنگ های فلورسنت همراه می کنند(شکل ۱٤)که امکان مطالعات درون تن و برون تن را فراهم می کند



شکل ۱٤-همراه کردن رنگ فلورسنت با پروب های مغناطیسی MRI

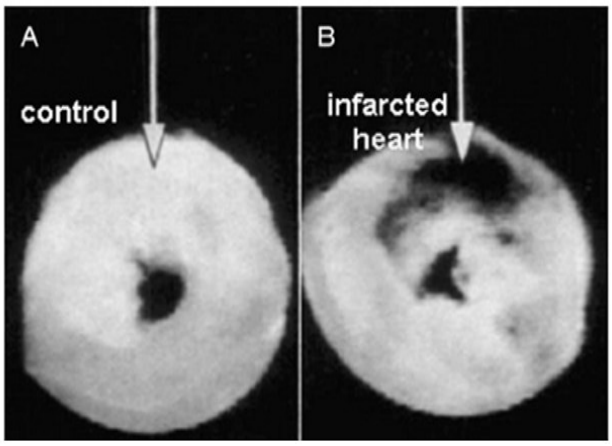
۷-۲-۱ تصویربرداری قلبی-عروقی

علاوه بر فراهم آمدن امکان تشخیص آپوپتوز (مرگ برنامه ریزی شده سلولی) و تصویربرداری ملکولی، امکان تشخیص زود هنگام بیماری های قلبی عروقی مختلف از جمله آترواسکلروزیس، ترومبوز و نقایص میوکارد فراهم می شود.

تشخیص زود هنگام آترواسکلروز با SPIO هدفگذاری شده با anti-VCAM-1 و با پپتید اختصاصی VCAM-1 انجام می شود. عامل دیگری که در این مطالعات استفاده می شود E-selectinمی باشد که یک مارکر پیش التهابی سلول های اندوتلیال است که در اترواسکلروزیس، تکثیر اندوتلیال عروق توموری و آنژیوژنز کاربرد دارد. با استفاده از SPIO کانژوگه شده با ضد E-selectin انسانی می توان بوسیله MRIمیزان فاکتور نامبرده را در محیط کشت برون تن نمایش داد.

تشخیص ترومبوز بر پایه تشخیص اختصاصی αIIb-β3- می باشد که از پلاکت های فعال شده آزاد می شود. پلاکت فعال شده، از طریق SPIO کانژوگه شده با RGD شناسایی می شود.RGDیک پپتید اسیدی حلقه ای مشتمل از سه اسید آمینه آرژنین،گلایسین و اسپارتات می باشد که به طور اختصاصی اینتگرین αIIb-β3 را شناسایی می کند SPIO.همراه با RGD تشخیص بهتری نسبت به SPIO بدون مارکر فراهم می کند و امکان مشاهده لخته با قطر ۰.۲ mmدر ۰.۲ mmرا ممکن می سازد.

از نانوذرات آهن اکسید تک کریستال (MION) متصل شده با آنتی میوزین براساس جاذبه الکتروستاتیکی و یا کوالانتی بین گروه های لیزین آنتی بادی و گروه های هیدروکسیل سطحی فعال شده بوسیله پتاسیم پریودات در جهت تشخیص انفارکتوس قلبی استفاده می شود(شکل ۱۵). یک سلول انفارکتوس شده قلبی، غشا متخلخل تری نسبت به سلول نرمال دارد .SPIO کانژوگه شده با Fab آنتی میوزین به صورت موثر وارد سلول آسیب دیده می شود و میوزین را شناسایی می کند و در تصاویر محل آسیب دیده به رنگ سیاه دیده می شود در حالیکه در نمونه بدون مارکر کنتراست خوبی دیده نمی شود.

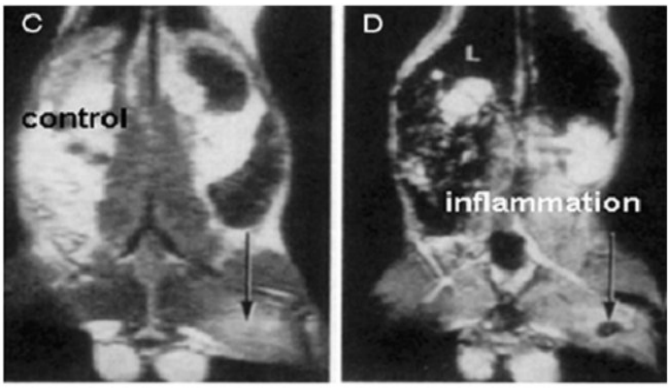


شکل ۱۵- تشخیص بهتر انفارکتوس قلبی به کمک تصویربرداری با نانوذرات مغناطیسی

۷-۲-۲ التهاب

برای بررسی بافت های ملتهب نیز با اتصال آنتی بادی پلی کلونال ایمونوگلوبولین انسانی به سطح SPIO امکان شناسایی بافت فراهم می شود(شکل ۱٦.)

http://edu.nano.ir



شکل ۱۶– بررسی التهاب بافتی بوسیله نانوذرات مغناطیسی به عنوان عوامل کنتراست

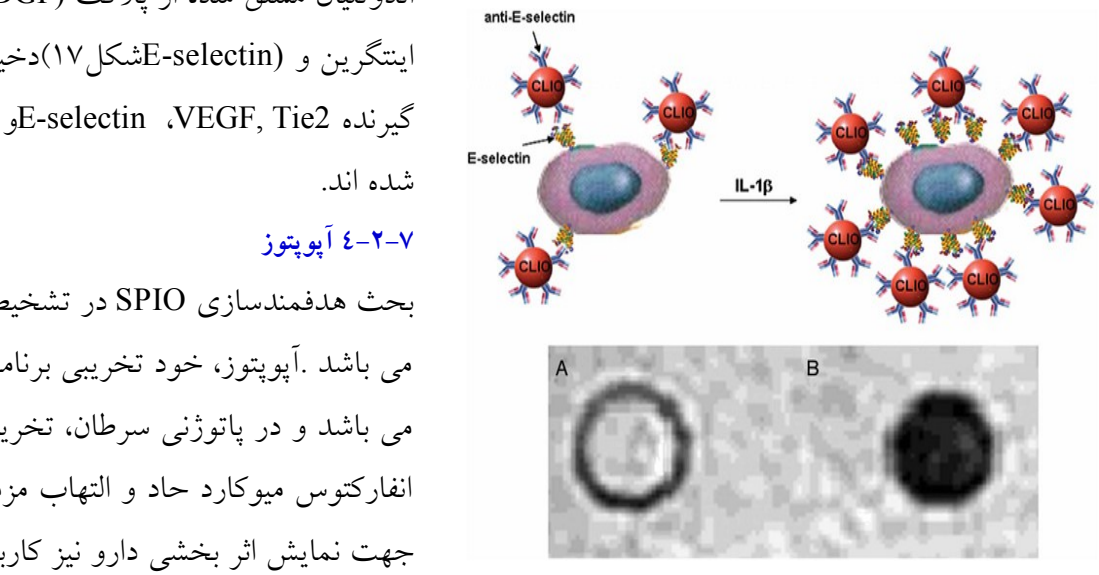
۷-۲-۳ آنژیوژنز

رگ‌زایی (آنژیوژنز)یک پروسه ضروری رشد رگهای خونی جدید برای توسعه، تکثیر و تعمیر بافت‌ها می باشد و البته از نشانه‌های آشکار رشد تومور نیز محسوب می‌شود. بنابراین بررسی شدت آنژیوژنز در تشخیص سرطان و بررسی مراحل بهبود موثر است. چندین مولکول در آنژیوژنز از جمله فاکتور رشد اندوتلیال عروقی (VEGF)، فاکتور رشد فیبروبلاست(FGF) ، فاکتور رشد سلول های اندوتلیال مشتق شده از پلاکت (PD-EDGF)،گیرنده Tie2 ، اینتگرین و (E-selectinشکل۱۷)دخیل هستند و در این بین گیرنده VEGF, Tie2، E-selectin و اینتگرین بیشتر بررسی شده اند.

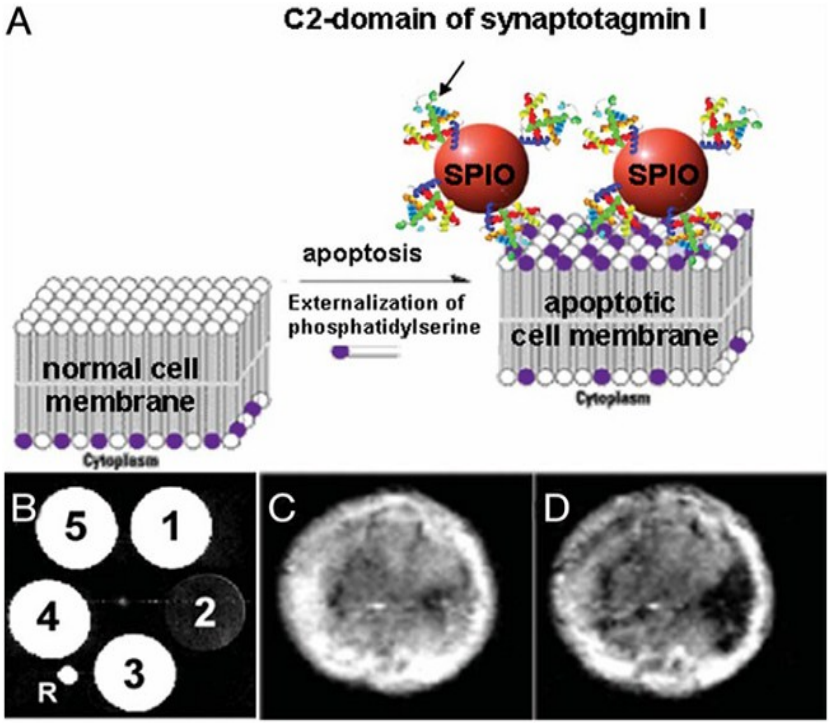
۷-۲-٤ آپوپتوز

بحث هدفمندسازی SPIO در تشخیص آپوپتوز نیز مطرح می باشد .آپوپتوز، خود تخریبی برنامه ریزی شده سلول ها می باشد و در پاتوژنی سرطان، تخریب بافتهای عصبی، انفارکتوس میوکارد حاد و التهاب مزمن دیده می شود و در جهت نمایش اثر بخشی دارو نیز کاربرد دارد

از اولین مراحل این پروسه تخریب فسفاتیدیل سرین در غشا سلول می باشد. برای شناسایی این مرحله از

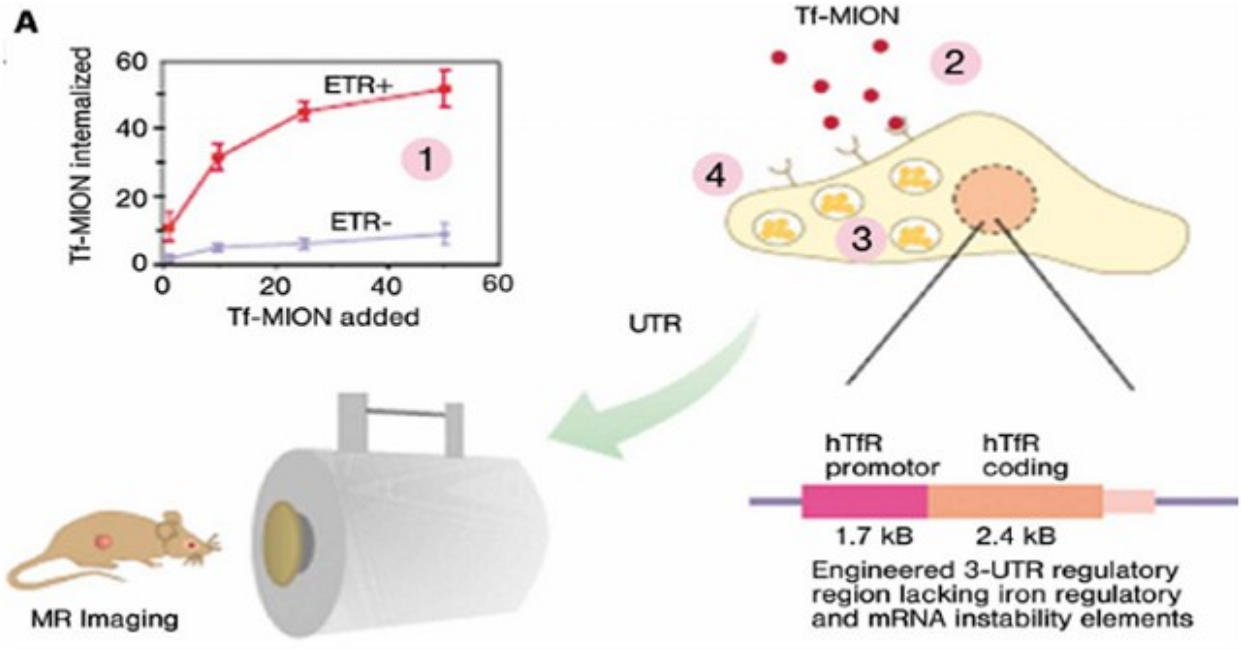


شکل ۱۷– ساختار های CLIO متصل شده به E-Selectin به منظور بررسی آنژیوژنز



شکل ۱۸– استفاده از SPIOها در بررسی آپوپتوز سلولی بر اساس synaptotagmin

http://edu.nano.ir



شکل ۱۹– بررسی بیان ژن به کمک نانوذرات مغناطیسی در MRI

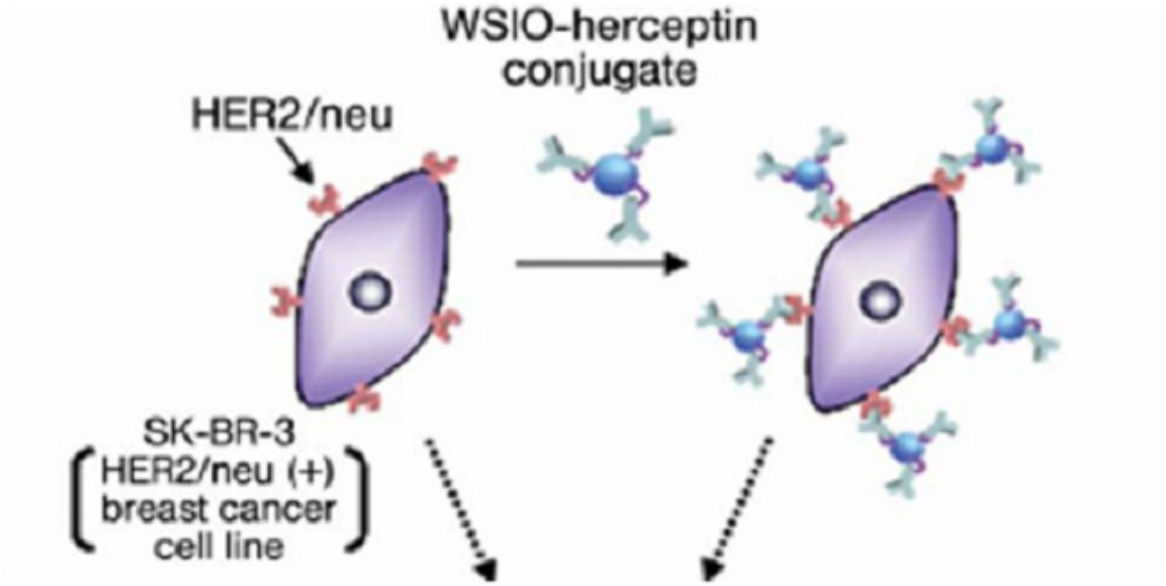
synaptotagminو annexinاستفاده می کنند. استفاده از SPIOهای متصل به ناحیه C2 از synaptotagmin، سلول آپوپتوز شده را شناسایی می کنند (شکل۱۸) و رزولوشن ۰.۱nm دارد که در مقابل روشهای مرسوم ۳ برابر بهبود داشته است.

روش دیگر در این بخش شامل استفاده از فسفولیپید فسفاتیدیل سرین و Annexin V. می باشد. استفاده از نانو ذرات کانژوگه شده با Annexin V. غلظت ۰.۱ µgدر شرایط برون تن از سلول های آپوپتوز را تشخیص می دهد

۷-۲-۵ بیان ژن

بررسی میزان و یا چگونگی بیان ژن، یکی از شاخه های در حال گسترش در علوم زیست پزشکی می باشد. روش های مختلفی برای بررسی بیان ژن وجود دارد ولی محدودیت هایی دارند از جمله در تصویربرداری های نوری عمق نفوذ کمی دارند و در تصویر برداری ها به کمک رادیوایزوتوپ ها رزولوشن فضایی کمی وجود دارد.

به عنوان مثال بیان ژن گیرنده ترانسفرین در سلول های توموری را بررسی می کنند .بدین منظور بر سطح MION



شکل ۲۰ – اتصال اختصاصی نانوذرات مغناطیسی با مارکر Her-2 در جهت تشخیص مارکراختصاصی سرطان سینه به کمکMRI

http://edu.nano.ir

ها، ترانسفرین قرار می دهند، در صورت وجود گیرنده در محیط، این ذرات متصل می شوند (شکل ۱۹).هرچه بیان آن بیشتر باشد گرادیان کاهشی در T_2بیشتر دیده می شود..

۷-۲-۶ تصویربرداری سرطان

تشخیص غیر هجومی سرطان بسیار قابل توجه است که می تواند در افزایش درصد حیات بیماران موثر باشد. روش های مرسوم MRI جرم cm ۱را شناسایی می کند اما به کمک نانوذرات می توان محدوده تشخیص را به ملکولی و برهم کنش های ملکولی وارد کرد و جرم های خیلی کوچک سرطان را از بافت نرمال تشخیص داد.

بسیاری از مارکر های سرطانی به عنوان اهدافی از لیگاند مستقیم SPIO ها مطرح هستند. مارکرهایی که برای انتقال هدفمند انتخاب می شوند علاوه بر داشتن سطح بیان بالاتر در سلول های سرطانی باید امکان تجمع بالاتر در داخل سلول از روش اندوسیتوز بواسطه گیرنده را فراهم کنند (شکل ۲۰)

یکی از این مارکرها گیرنده های ترانسفرین می باشند که بیان بالایی روی سطح اکثر سلول های سرطانی علی الخصوص سرطان سینه دارند و با استفاده از SPIO های متصل شده به ترانسفرین، نمایش بیان و تنظیم گیرنده ترانسفرین در شرایط درون تن و برون تن فراهم می شود.

از طرف دیگر قرار دادن فولات (فولیک اسید) به سطح SPIO امکان برداشت سریع و موثر توسط سلول های سرطانی که سطح بالایی از گیرنده فلات را دارند فراهم می کند و کاهش ۳۸٪ در شدت T_2 را نشان می دهد.

مارکر دیگری که به وسیله SPIO ها شناسایی می‌شود شامل آنتی ژن توموری MUC-1می باشد که عامل معمول در بسیاری از آدنوکارسینومای سلول های اپیتلیال می باشد و در سرطان سینه، پانکراس،کلرکتال، ریه، پروستات و معده وجود دارد و با پپتید EPPT1 ردیابی می شود. مارکرهای زیادی در این زمینه استفاده شده اند از جمله متالوپروتئیناز ماتریکسی۲، اندوپپتید متصل شده به غشا که در گلیوما سطح بیان بالایی دارد.

راه دیگر برای شناسایی بافت سرطانی، هدفمند کردن ذرات با گیرنده های اختصاصی در سطح سلول نرمال می باشد که در سلول سرطانی بیان نمی شود .مثلا گیرنده CCKدر سطح SPIO متصل شده و گیرنده ACCK در سطح سلول نرمال پانکراس شناسایی می شود و با توجه به کاهش T_2 در بافتهای سالم می‌توان به محدوده بافت توموری پی برد.

سرطان کبد غالبا بدنبال متاستاز ناشی از سرطان های سینه، ریه، رکتوم و کلون می باشد. پژوهشگران بدنبال مارکر خاص برای عامل کنتراست در تصویربرداری MR برای مشخصه یابی سرطان کبد بودند. گیرندهASG) asialoglycoprotein)در هپاتوسیت های نرمال وجود دارد و در سلول هایی ابتدائی و فرم متاستاز سلول های سرطانی از بین می رود. بدین منظور SPIO ها را به ارابینوگالاکتان (AG)که لیگاند پلی ساکاریدی ASG می باشد متصل می کنند. تصاویر MR نشان می دهد که استفاده از AG-SPIO در تصویربرداری هدفمند کنتراست خوبی بین دو بافت نرمال و سرطانی ایجاد می کند.

۷-۲-۷ ردیابی سلولی

یکی از کاربردهای SPIO بررسی توزیع سلولی در شرایط درون تن است. در حال حاضر از SPIOها برای ردیابی سلول های بنیادی بسیار استفاده می شود و به طور کلی امکان شناسایی سلول به صورت منفرد را فراهم می کند. برای این منظور از روش های مختلفی استفاده می کنند که عبارتند از

-جایگذاری SPIO های همراه سلول در بدن موجود زنده وردیابی حرکت و مکان یابی آنها در بافت خاص

-همراه کردن این ذرات با سلول هایT

-ورود ذرات از طریق اندوسیتوز وابسته به گیرنده به سلول و بررسی مهاجرت سلول. به عنوان مثال آنتی بادی ضد گیرنده ترانسفرین را به نانوذره کانژوگه کردند و نانوذره از طریق اندوسیتوز وابسته به گیرنده وارد سلول می شوند که

http://edu.nano.ir

امکان بررسی حرکت سلول های الیگودندرسیت فراهم میشود. نتایج کار مهاجرت ۱۰ mmذرات در ۱٤ روز را نشان دهند

۸- تغییر آسایش مغناطیسی

تجمع SPIOها یک پدیده مغناطیسی به نام تغییر آسایش مغناطیسی (MRS)را ایجاد می کند. در این شرایط تجمعی از نانو ذرات منفرد SPIOدر دفاز کردن اسپین پروتون های محیط اطراف موثرتر می شوند که موجب افزایش زمان آسایش اسپین-اسپین T2می شود. اخیرا از این تکنیک برای تشخیص بیوملکول ها در آزمایش هموژن استفاده می کنند و امکان تشخیص الیگونوکلئوتید، پروتئین، آنزیم و انانتیومر با حساسیت بالایی را فراهم می کند. دقت تشخیص این روش حدود ۵۰۰ اتم می باشد.

مزیت MRS نسبت به دیگر روشهای تشخیصی این است که تغییرات مغناطیسی در شرایط کدر و لیز شده سلولی بدون نیاز به تخلیص پروتئینی را ممکن می کند و از طرف دیگر در MRS امکان بررسی SPIO ها در عمق بافت وجود دارد. بنابراین اهمیت آن در کاربردهای درون تن افزایش می‌یابد.

۸-۱- تشخیص الیگونکلئوتید

اولین کاربرد سیستم MRS در تشخیص نوکلئیک اسید در محلول بوده است. دو گروه از SPIOها ی کانژوگه شده با الیگونوکلئوتید سنتز می شوند که بر اساس مکمل رشته هدف بودن طراحی می شوند. هیبرید شدن با رشته DNA یک تغییر قابل توجه در زمان آسایش T_2 را ایجاد می کند و یکی از کاربرد های این روش در بررسی میزان بیان ژن تلومراز می باشد که مشخصه بافت های توموری است و می توان به دقت در حد تک رشته از ژن تلومراز دست یافت

۸-۲- تشخیص پروتئین وآنزیم

پروب MRS در بیوسنسورها قادر به تشخیص پروتئین خاص و حتی ویروس ها بر اساس برهم کنش خاص آنتی بادی می باشد .

سطح SPIOرا با آنتی بادی سطحی مخصوص آدنوویروس و یا هرپس متصل می کنند و قادر است تعداد ۵ عدد ویروس در lμ10 را شناسایی کند. از تکنیک مشابهی در جهت جستجوی پروتئین خاص مثل پروتئین فلورسنت سبز (GFP)در ترکیب لیز شده سلولی استفاده می کنند. بعضی روش ها نیز در جستجوی آنزیم ها مثل اندونوکلئاز، متیلاز و پروتئاز می باشند، مثلا برای اندونوکلئاز دو گروه از SPIOهای متصل به رشته الیگونوکلئوتیدی مکمل تهیه می شوند. وقتی ذرات باهم مجتمع شوند زمان آسایش T2 کاهش می یابد و چنانچه آنزیم اندونوکلئاز در محیط وجود داشته باشد دو ذره از هم جدا می شوند و منجر به افزایش زمان آسایش T2 می شوند.

میلوپراکسیداز آنزیمی (MPO)است که در اترواسکلروزیس و التهاب نقش دارد برای تشخیص این آنزیم از SPIO نشانه گذاری شده با سروتونین استفاده شده است MPO .بین این ذرات اتصال متقاطع ایجاد می کند و این تجمع کاهش T2 را به همراه دارد

۸-۳- تشخیص انانتیومر

با توجه به تفاوت های زیاد در فعالیت فارموکولوژیکی انانتیومر های خاص، نیاز به سیستم های متمایز کننده انانتیومر ها با سرعت،حساسیت و میزان محصول بالا ضروری است .امروزه نانو ذرات MRS به عنوان سنسور های بسیار حساس به ناخالصیهای انانتیومری کاربرد دارند.

به عنوان نمونه SPIO ها با فنیل آلانین(D-Phe) D نشانه گذاری شدند سپس از محلول حاوی آنتی بادی D-Phe استفاده کردند که منجر به ایجاد شاخه هایی از ذرات و بدنبال آن کاهش T_2 می شود چنانچه محلول راسمیکی ازD -Pheو L-Pheداشته باشیم از این اتصال به صورت رقابتی ممانعت کرده بنابراین افزایش قابل توجه T_2را خواهیم داشت

http://edu.nano.ir

نتیجه گیری

انتقال ذرات به بافت به صورت فعال و غیر فعال امکانپذیر است که با توجه به خصوصیات و روش های انتقال در هر بافت انجام می شود. انتقال فعال از غیر فعال کنتراست بیشتری را موجب می شود و در روش های ملکولی کارامدتر است و تشخیص سریعتر و دقیق تر بیماری را به ارمغان می آورد . بحث پوشش هیدروفیلیک ذرات و چگونگی تجمع آنها در بافت هدف به صورت جزئی در هر بخش مطرح شده است. از طرف دیگر تجمع ذرات باعث افزایش سیگنال می شود و با فراهم کردن شرایط تجمع ذرات می توان به کنتراست مطلوب تری دست یافت و تشخیص الیگو نوکلئوتید، پروتئین ،آنزیم و انانتیومر فراهم می شود.

فهرست

منابع

1.CA Mirkin and CM Niemeyer Nanobiotechnology I. Wiley-VCH, Weinheim, As i an J 2, 1363 (2007).

2.Varadan VK, Chen L, Xie J. NANOMEDICINEDESIGN AND APPLICATIONS OFMAGNETIC NANOMATERIALS,NANOSENSORS AND NANOSYSTEMS. A John Wiley and Sons, Ltd, Publication. 2008.

3.Thorek, D. L., Chen, A. K., Czupryna, J. & Tsourkas, A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticle probes for molecular imaging. Annals of biomedical engineering 34, 23-38 (2006).

قسمت سی و پنجم: سدهای زیستی در برابر ورود نانوذرات از راه خون

نانوذرات به عنوان حامل های جدید داروها مورد استفاده قرار می گیرند. در سال های اخیر نیز پیشرفت های زیادی در فناوری تهیه، تشخیص و آزادسازی این حامل ها ایجاد شده است و انواع گوناگونی از نانوذرات نظیر لیپوزوم ها، میسل ها، نانوذرات پلیمری و انواعی دیگر مورد تحقیق قرار گرفته اند. هرکدام از این فناوری ها ویژگی هایی دارد که تحت اثر مشخصات زیستی سلول ها قرار می گیرد و موجب می شود تا توانایی توزیع و اثربخشی نانوذرات تغییر نماید .بنابراین طراحی حامل های دارویی برای مقاصد درمانی و تشخیصی باید با توجه به سدهای زیستی بدن برای ورود ذرات و نحوه‌ی توزیع آنها در بافت های مختلف باشد. در مقالات قبلی به صورت خلاصه سدهای زیستی برای اعضای مختلف بدن ذکر شده اند اما در این بحث بیشتر درباره تداخلات احتمالی نانوذرات بعد از عبور از سدهای بافتی و ورود به خون توضیح داده می شود.

هرچند حامل های نانو ممکن است بر روی مواضع متعددی مورد استفاده قرار گیرند اما نگرانی بیشتر در مواردی است که این ذرات در سیستم های تزریقی بکار می روند . بنابراین ساختار خون، نحوه پاک‌سازی نانوذرات از آن و ویژگی‌های پوشش عروقی، همه می توانند جزئی از فاکتورهای توزیع زیستی نانوذرات باشند. درک این نکات و جلوگیری از پاک‌سازی سریع نانوذرات در محل اثر، اولین نکته ی مهم در نانوفناوری دارویی است

۲- تداخلات احتمالی نانوذرات با جریان خون

نانوذرات در ابتدای تزریق ممکن است با سلول‌ها و پروتئی ن‌های پلاسمای خون روبرو شوند. اتصال به پروتئین‌های پلاسما نقش مهمی را در تعیین درجه تجمع درون‌تن نانوذرات و میزان جذب توسط تک‌سلول‌های فاگوسیتی ایفا می کند. به علاوه، حامل های نانو ممکن است با سلول‌های خونی در گردش مانند پلاکت‌ها و گلبول های سفید تماس داشته و این امر بر عملکرد سلول‌ها و حامل‌ها اثرگذار باشد

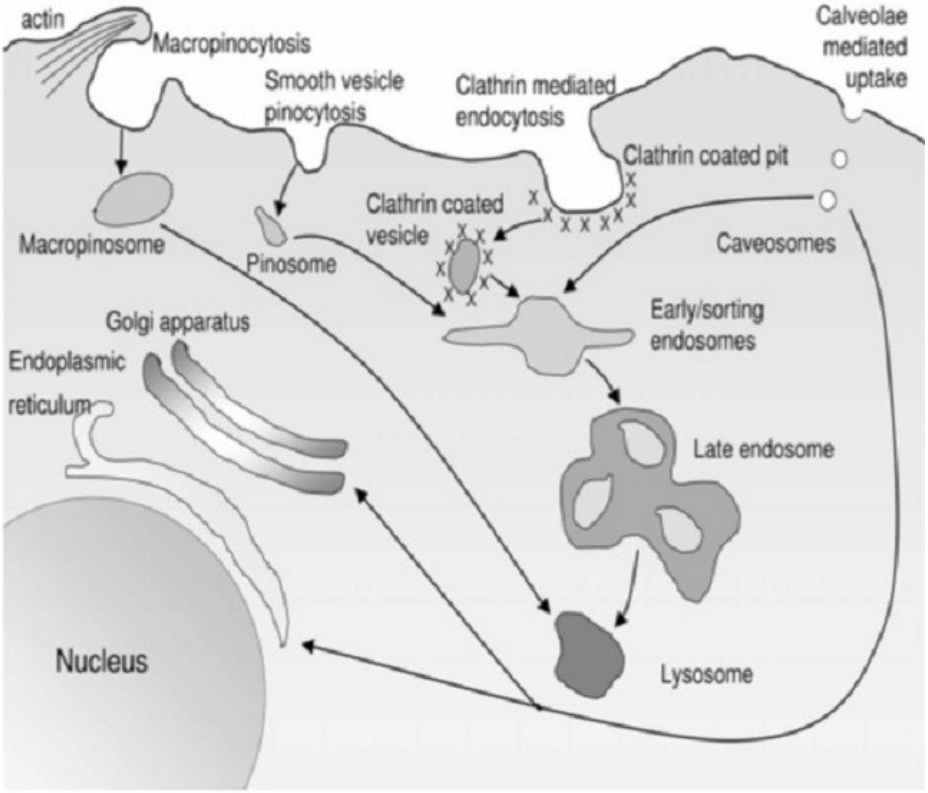
۳- نفوذپذیری از خلال پوشش‌ها در بافت‌های مختلف و تومورها

نانوذرات برای هر بافتی که در نظر گرفته شده باشند، ابتدا باید از خلال پوشش داخلی عروق عبور کنند تا بتوانند از خون خارج شوند. سلول‌های پوششی عروق، به طور محکم توسط اینتگرین‌ها (integrin) به ماتریکس خارج سلولی (extracellular matrix, ECM)زیرین خود اتصال دارند. نفوذ مولکول‌های کوچک و بزرگ از پوشش بافت‌های سالم از خلال روزنه های کوچک موجود در بین سلول‌های پوششی بافت عروقی یا همان مسیر بین سلولی (paracellular)با اندازه ای در حد Å ۴۵و یا بزرگتر در حدود 250 Åانجام می‌شود. این مطلب نشان می‌دهد که ذرات بزرگتر از حدود ۲۵ نانومتر به‌راحتی توانایی عبور از خلال پوشش‌های عروقی را ندارند

نحوه عبور درشت مولکول‌ها هنوز به طور کامل مشخص نیست. از طرفی حضور روزنه های بزرگ برای عبور این ذرات از خلال پوشش عروقی هنوز بحث برانگیز است. از طرف دیگر نظریه هایی برای عبور آنها بیان می شود. سلول‌های پوششی حاوی تعداد زیادی وزیکول‌های

* الهه ناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – داروسازی – دانشگاه علوم پزشکی شیراز دانشکده داروسازی
* گلناز پرهیزگار (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* اسماعیل میرزایی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی

http://edu.nano.ir



شکل ۲– انواع راه‌های ورود ذرات به سلول

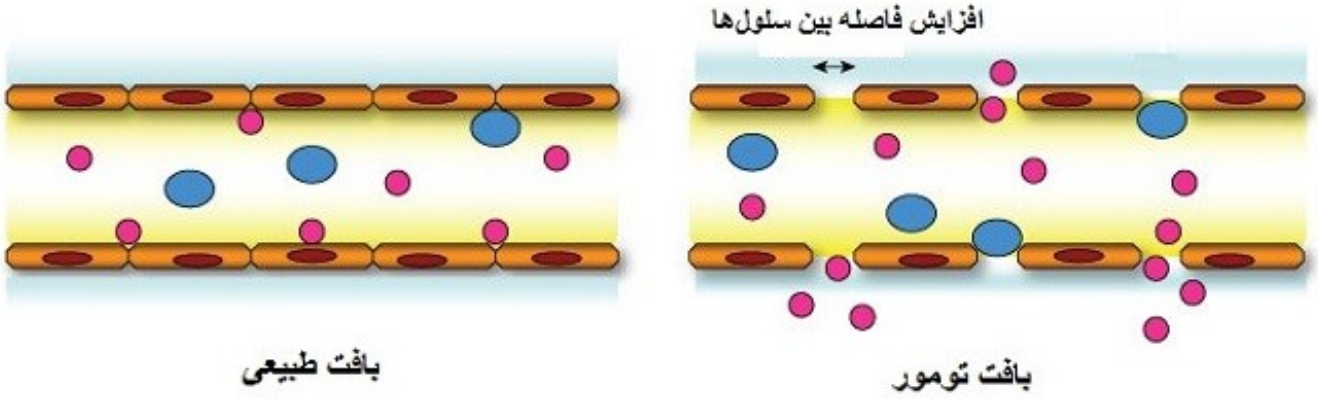
اندوزومی مشتق شده از calveolae هستند که ساختاری غنی از چربی و پروتئین calveolin دارند. یک نظریه بیان می‌کند که ورود ذرات بزرگ طی عمل transcytosis انجام می شود که به معنی جذب درشت مولکول‌ها به داخل کالوئولا در یک طرف سلول، عبور وزیکول‌های کالوئولار از غشای سلولی و آزادسازی آنها در طرف دیگر سلول است. در یک نظریه دیگر بیان می شود که چندین وزیکول کالوئولاری به هم وصل می‌شوند تا کانال‌هایی را در خلال غشای سلول ایجاد نموده و یک مسیر غیر فعال برای انتقال ذرات بزرگ ایجاد نمایند .در هر صورت در کل آنچه مسلم است، در عروق معمول بسیاری از بافت‌ها عبور ذرات بزرگتر از 25) Å250 نانومتر) بسیار بعید است

در برخی از بافت‌ها ساختار پوششی عروق برای ورود ذرات بزرگتر سازگار شده است .برای مثال عروق ریز در کبد و طحال دارای پنجره‌هایی (fenestration) با قطر ۲۰۰ ۱۰۰ -نانومتر هستند. این ویژگی به همراه حضور فراوان فاگوسیت‌های تک سلولی در این دو بافت یک دلیل واضح برای تجمع نانوذرات در آنها است. در اینجا ذکر یک نکته اهمیت دارد و آن این است که در طی التهاب، انتقال آب و مولکول‌های بزرگ به سلول‌ها بیشتر می شود. بنابراین محل‌های التهاب به راحتی در دسترس نانوذرات قرار می گیرند

نفوذ از خلال پوشش عروقی توسط فرآیندهای سیگنال‌دهی کنترل می شود. انواع سیگنال‌ها شامل ترومبین، هیستامین، فاکتور رشد پوشش عروقی (vascular endothelial growth factor, VEGF)، فاکتور تخریب تومور (tumor necrosis factor-alpha, TNF-a)و گونه‌های فعال اکسیژن (reactive oxygen species, ROS)است. در برخی تحقیقات این ترکیبات با نانوذرات همراه شده‌اند تا عبور از رگ‌ها را بهبود بخشند

تومورها یکی دیگر از مناطقی هستند که در آنها عروق کوچک ویژگی‌های طبیعی ندارند و در نتیجه مسیر عبور نانوذرات هموارتر است. البته بافت تومور نسبت به بافت طبیعی تفاوت‌های زیادی دارد. مثلا تعداد، طول، میزان شاخه دار شدن و سرعت جریان خون در عروق کوچک تومور نسبت به بافت طبیعی متفاوت است. برخی مطالعات

http://edu.nano.ir



شکل ۱– تغییر فاصله‌ی بین سلول‌های پوششی در بافت تومور در مقایسه با بافت سالم

نشان می‌دهد که روزنه ها یا پنجره های داخل عروق تومورها اندازه‌ای بین ۱۰۰تا ۷۰۰ نانومتر دارند و در نتیجه نسبت به بافت طبیعی نفوذ بیشتری خواهند داشت (شکل۱) عامل دیگری نیز در برابر ورود نانوذرات از خون به بافت‌ها وجود دارد و آن، فشار بالای مایعات درون بافتی (interstitial fluid pressure)است. در تومورها نیز این فشار بالا است که علت آن را به حضور میزان کم سیستم‌های لنفاتیکی در تومور نسبت می‌دهند. همین نکته ویژگی دیگری را به تومورها داده است که به آنEPR (enhanced permeability and retention) گویند و موجب تجمع نانوذرات در آنها می شود. روزنه های بزرگتر موجود در تومورها موجب ورود ذرات بزرگتر به آنها و جریان لنفی کمتر موجب افزایش ماندگاری ذرات در آنها می گردد.

٤- سلول‌های تک هسته ای و برداشت ذرات

سلول های فاگوسیتی در سیستم رتیکولواندوتلیال یا همان سیستم فاگوسیت تک هسته‌ای (mononuclear phagocyte system, MPS)، نقش مهمی در توزیع زیستی نانوذراتی که به صورت سیستمی مصرف می شوند دارند. نقش طبیعی MPSپاک کردن بدن از پاتوژن‌های ورودی مانند باکتری و قارچ و نابودی سلول‌های مرده در بدن است.

بر سطح ماکروفاژها گیرنده‌های مختلفی برای انواع لیگاندها وجود دارد و موجب ورود ذرات به داخل ماکروفاژ می‌شود. از جمله‌ی این لیگاندها، دسته‌ای از پروتئین های پلاسمایی به نام اپسونین ها (opsonin) هستند. اگر نانوذرات در پلاسما به این لیگاندها اتصال یابند، با اتصال این لیگاندها به گیرنده‌های خود در سطح ماکروفاژ، نانوذرات به داخل ماکروفاژ وارد می شوند و با شروع فعالیت آنزیم درون لیزوزوم تخریب می گردند.

سلول‌های MPS در کل بدن وجود دارند اما در کبد و طحال از سایر نقاط بیشتر هستند در نتیجه به علت حضور بیشتر این سلول‌ها و نیز ساختار بازتری که عروق این دو عضو دارند درصد زیادی از نانوذرات تجویزی در این دو عضو تجمع می یابند .راهکارهای مختلفی برای کم کردن این رخداد وجود دارد که در ادامه به آنها اشاره خواهد شد.

اگر فرض بر آن باشد که نانوذره در بدن در حال چرخش است و میزان کمی از آن توسط سیستم‌های ماکروفاژی از بین می‌رود، در ادامه باید راهی برای ورود ذره به سلول مناسب آن و هدف درمانی در پیش گرفت.

فرآیند هدف درمانی سلول‌ها در کل شامل اتصال نانوذرات به گیرنده های سطحی سلول‌ها، ورود به داخل سلول در قالب اندوزوم و سپس آزادسازی نانوذرات یا جزیی از آنها در داخل سیتوپلاسم سلول است. این مسیرها گرچه به طور کامل شناخته نشده اند اما برخی ویژگی های کلی آنها را در ادامه بیان می‌کنیم

نکته مهمی که درباره‌ی گیرنده های سطح سلول وجود دارد آن است که این گیرنده ها به عنوان کلیدی برای ورود ذرات محسوب می شوند. باید به خاطر داشت که گیرنده اختصاصی ویژه برای یک لیگاند خاص در سطح یک نوع

http://edu.nano.ir

سلول وجود ندارد بلکه برخی از گیرنده‌ها به میزان بیشتری بر سطح برخی سلول‌ها بیان می شوند و همین موضوع موجب اختصاصی تر شدن عملکرد آنها می گردد. حضور گیرنده‌های اختصاصی تر در سرطان بسیار مورد توجه است. مثلا گیرنده HER2 در برخی زیرگروه‌های سرطان سینه بیشتر بیان می شود. اما همین نوع گیرنده ها هم به میزان کمی در سایر انواع سلول‌ها بیان شده اند. در نتیجه گیرنده کاملا اختصاصی در بدن وجود ندارد.

نکته دومی که باید به آن دقت نمود آن است که گیرنده باید بتواند لیگاند را به طور کامل در داخل سلول وارد نماید . برای ورود ذرات به داخل سلول حداقل ٤ راه شناخته شده وجود دارد (شکل ۲)

۱– راه وابسته به کلاترین که راه کلاسیک انتقال به درون سلول است. لیگاند متصل به گیرنده، وارد وزیکولی پوشیده از کلاترین شده و در ادامه وارد سلول می شود. سپس این وزیکول کم‌کم متلاشی شده و به اندوزوم تبدیل می گردد. در داخل اندوزوم، لیگاند از گیرنده جدا شده، گیرنده مجددا به سمت غشای سلولی رفته و لیگاند به سمت اندوزوم نهایی می رود. این اندوزوم نهایی با اتصال به لیزوزوم باعث واکنش بر لیگاند می شود.

۲– Calveolaeساختارهای غشایی غنی از اسفنگولیپید و کلسترول هستند که در ورود گیرنده‌هایی که دارای گلیکوزیل فسفاتیدیل اینوزیتول و یا متصل به G-protein باشند، نقش دارند Calveolae .ایجاد وزیکولی به نام caveosomeمی‌کند که در نهایت به جسم گلژی متصل می‌شود. این مسیر ورودی به اندازه‌ی سایر راه‌های ورود ذرات اهمیت ندارد.

۳ – ماکروپینوسیتوز فرآیندی است که در آن سلول‌ها با کمک ماشین انقباضی اکتین و میوزین خود، برجستگی های غشایی را بزرگتر کرده و سپس با کمک همین ساختار اندوزومی ایجاد شده، حجم بالایی از مایعات خارج سلولی را وارد خود می‌کنند. این اندوزوم ایجاد شده می‌تواند هم به لیزوزوم متصل شود و هم اینکه مجددا به سطح سلول بازگردد. این روش با کمک سیگنال‌هایی نظیر فاکتور رشد فعال می شود.

٤– روش دیگری که چندان شناخته شده نیست بدون کمک کلاترین و کالوئولین رخ می‌دهد که طی آن یک اندوزوم ایجاد و سپس به جسم گلژی وصل می شود.

هر کدام از این مسیرها در ورود نوعی از نانوذرات استفاده می‌شوند که به ویژگی های سطحی نانوذره، نوع سلول و ویژگی های زیستی فرد بستگی دارد.

۵–ترکیبات زیستی و شیمیایی برای هدف گذاری اختصاصی سلول

هرچند هنوز هم دارورسانی اختصاصی به سلول‌ها یک چالش محسوب می شود اما روش‌هایی برای بهبود این مساله یافت شده است. یکی از این راه‌ها، اتصال آنتی‌بادی به نانوذرات است زیرا تحقیقات نشان داده است که آنتی بادی موجب بهبود جذب و اثر ضد سرطانی داروها می شود.

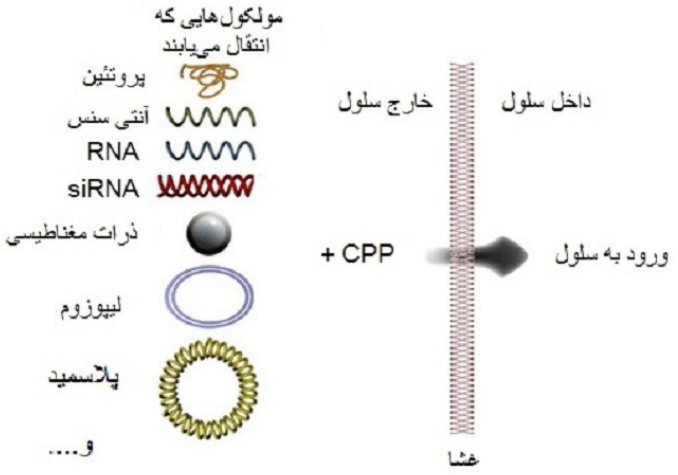
یک راه دیگر برای دارورسانی هدفمند، استفاده از فاژ است. در اینجا پروتئین‌هایی در سطح باکتریوفاژ بیان می شوند که توانایی شناسایی و در نهایت اتصال به یک مولکول هدف را خواهند داشت.

٦–ترکیبات بهبود دهنده ورود ذرات به سلول

۱–علاوه بر ورود به سلول گاه لازم است که نانوذره به هسته یا سیتوپلاسم وارد شود. در قسمت های قبل گفته شد که ذره وارد اندوزوم می شود اما این انتقال صرفا مناسب ورود ذره نیست. در حال حاضر توجه زیادی به پیدا کردن راهی برای بهبود ورود ذرات به سیتوپلاسم می گردد که نتیجه ی آن، یافتن پپتیدهای وارد شونده به سلول(cell-penetrating peptides, CPPs) بوده است. درCPP های اولیه از سکانس‌های پلی‌کاتیونی ویروسی یا فاکتورهای نسخه برداری یوکاریوت‌ها استفاده می شد. این واحدها برای ورود پپتیدها و اولیگونوکلئوتیدها به داخل سیتوپلاسم بسیار مناسب هستند. مکانیسم دقیق عملکردCPP ها

http://edu.nano.ir

مشخص نیست اما به نظر می رسد که ترکیبات اتصال یافته به آنها، از آسیب توسط اندوزوم‌ها فرار کرده و می‌توانند به سایر بخش‌های سلول بروند (شکل ۳)



شکل ۳– انتقال ذرات مختلف با کمک CPP امکان‌پذیر است

۲–یکی از موفق ترین راه‌ها برای طولانی اثر کردن داروها، استفاده از روشی به نام passivation سطح ذرات با کمک پلیمرهای بسیار آب‌دوست مانند پلی اتیلن گلیکول (poly ethylene glycol, PEG)است. این کار مانع پاک شدن سریع ذرات توسط سلول‌های ماکروفاژی می‌شود.

۳– علاوه برPEG ، یک راه دیگر برای عمل passivation ، استفاده از دکستران‌ها و ترکیباتی نظیر پلاگزامین‌ها (poloxamine)و پلاگزامرها (poloxamer) است. مکانیسم دقیق عمل این ترکیبات بر سطح ذرات کاملا مشخص نیست اما احتمالا مانع اتصال آنها به پلیمرهای پلاسما مانند پروتئین‌ها و جلوگیری از اپسونیزه شدن ذرات می‌شوند

در کل روش‌های پیشنهاد شده برای هدف درمانی داروها به سلول های خاص به دو دسته تقسیم می‌گردند (شکل٤)

۱– هدف درمانی فعال(active targeting)

۲– هدف درمانی غیر فعال (passive targeting)

انواع مختلفی از هدف‌درمانی فعال وجود دارد. در این نوع هدفمندسازی، نحوه‌ی دارورسانی با کمک تغییراتی که بر روی ذرات ایجاد می‌شود، بهبود می‌یابد .قرار دادن لیگاندهای خاص بر روی سطح نانوذرات به منظور اتصال آنها به محل خاصی از بدن، یک نمونه از هدف‌درمانی فعال است. قرار دادن آنتی‌بادی بر سطح ذرات و اتصال دارو با یک لیگاند خاص در داخل نانوذرات و سپس شناسایی این لیگاند و ورود نانوذرات به داخل سلول نیز نمونه‌ی دیگری از این نوع هدفمندسازی می‌باشد

در هدفمندسازی غیر فعال، انتقال ذرات با کمک ذرات اصلی و بدون اتصالات اختصاصی به سطح ذرات (مانند قرارگیری لیگاند) بهبود می یابد. در این روش ذرات توانایی بیشتری برای گریز از مکانیسم های دفعی بدن دارند.

یک نمونه از روش های هدفمندسازی غیر فعال کاهش اندازه ذرات است. با این کار، EPR بهبود می یابد و در نتیجه ماندگاری دارو در بدن افزایش پیدا می کند .نمونه‌ای دیگر از هدفمندسازی غیر فعال بهره گیری از خاصیت افزایش نفوذپذیری تومورها برای ورود ذرات نسبت به بافت های سالم است. استفاده از دکستران،PEG و پلاگزامرها هم نمونه های دیگری از این دسته هستند.

بحث و نتیجه گیری

علم استفاده از نانوذرات روز به روز در حال گسترش و پیشرفت است. یکی از رویکردهای استفاده از این ذرات در علم پزشکی، کاربرد وریدی و ورود مستقیم آنها به جریان خون است. نانوذرات در مقایسه با ذرات عادی زمان بیشتری را در بدن باقی می مانند و نیز ورود بهتری به بافت ها از خود نشان می دهند که علت آن اندازه کوچک ذرات است. اما همین ذرات نیز برای ورود به بافت ها و سلول ها می بایست از سدهای زیادی عبور کنند تا قابلیت دارویی خود را نشان دهند. مطالعات بر روی نحوه عبور نانوذرات از سدهای بدن همچنان ادامه دارد زیرا مکانیسم دقیق عبور آنها مشخص نیست و برای بهره گیری بهتر از ساختارهای نانو می بایست این نقاط نامفهوم رفع شوند تا دارورسانی به بهترین نحو امکان پذیر گردد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Mirkin, C. A., Niemeyer, C. M. "Nanobiotechnology, More Concepts and Applications", Germany: Wiley, (2007).
2.Lembo, D., Cavalli, R. "Nanoparticulate Delivery Systems for Antiviral Drugs", Antiviral Chemistry & Chemotherapy, Vol. 21, pp. 53-70, (2010).
3.Akhtar, S. "Non-viral Cancer Gene Therapy: Beyond Delivery", Gene Therapy, Vol. 13, pp. 739-740, (2006).
4.Liu, Y., Niu, T., Zhang, L., Yang, J. "Review on Nano-drugs", Natural Science, Vol. 2, pp. 41-48, (2010).
5.Dong, X., Mumper, R. J. "Nanomedicinal Strategies to Treat Multidrug-resistant Tumors: Current Progress", Nanomedicine, Vol. 5, pp. 597-615, (2010).

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

نفت و گاز و پتروشیمی

۲ نفت و گاز و پتروشیمی

۱ قسمت اول: کاربرد نانوفناوری در اکتشاف نفت و گاز ۱۰۳۳

۲ قسمت دوم: کاربرد نانوفناوری در مدیریت مخازن نفت و گاز ۱۰۳۹

۳ قسمت سوم: کاربرد نانوفناوری در تولید مواد و تجهیزات با خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بهبود یافته ۱۰۴۵

۴ قسمت چهارم: کاربرد نانوفناوری در بهبود سیمان و سیال حفاری ۱۰۵۱

۵ قسمت پنجم: کاربرد نانوفناوری در مشبک کاری چاه ۱۰۵۹

۶ قسمت ششم: کاربرد نانوفناوری در تولید و استخراج نفت و گاز ۱۰۶۵

۷ قسمت هفتم: کاربرد نانوفناوری در ازدیاد برداشت نفت و گاز ۱۰۷۱

۸ قسمت هشتم: کاربرد نانوفناوری در حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز ۱۰۷۷

قسمت اول: کاربرد نانوفناوری در اکتشاف نفت و گاز

طبق بررسی های محققان در پنجاه سال آینده میزان تقاضای جهانی انرژی دو برابر خواهد شد. بنابراین نیاز به استفاده از تکنولوژی های جدید و نوعی بازنگری در نوع تولید و مصرف منابع انرژی به شدت احساس می شود. در این میان علم نانوفناوری با نگرشی جدید که در ساختار و چینش مواد بوجود آورده، روش های بسیار مناسبی را در جهت استفاده از فرآیندهای مختلف در حوزه انرژی ایجاد کرده است. در حقیقت نانوفناوری می تواند با کمک به یافتن منابع هیدروکربوری بصورت دقیق تر و با جزئیات بیشتر به خصوص در فواصل عمیق تر و نیز اندازه گیری ابعاد مخزن با استفاده از روش های لرزه نگاری و مغناطیسی پیشرفته، نقش عمده ای را در بهبود فرآیند بهره برداری و تولید سیال از چاه ایفا کند. دراین مقاله به بررسی تاثیرات نانوفناوری در عملیات اکتشاف مخازن نفتی و گازی پرداخته شده و مزایای آن در مقابل روش های سنتی ارائه خواهد شد.

۱-مقدمه

در بخش بالا دستی نفت اولین مرحله برای دست یابی به نفت و بهره برداری از آن، اکتشاف مخازن است. با بدست آوردن مجموعه ای از اطلاعات از لایه‌های مختلف زمین با استفاده از روشهای زمین شناسی، ژئوفیزیکی و ژئوشیمی، محل و کیفیت نفت خام یا گاز کشف می‌شود و بدین ترتیب با تشخیص محل صحیح نفت و گاز موجود در اعماق زمین می‌توان به حفاری و استخراج این مواد اقدام کرد. در حقیقت ابتدا با توجه به مطالعات سطحی و صحرایی محیط، مجموعه ای از اطلاعات اولیه بدست می آید و اولویت های سایر روش های اکتشافی مشخص می شود. این روش ها شامل روش های سطحی، ثقل سنجی و مغناطیسی سنجی، لرزه نگاری، ژئوشیمی آلی و حفر چاه های اکتشافی می باشد

۱-۱- روش های سطحی

گاه مطالعه برخی از نشانه ها در سطح زمین می تواند راهنمای ما برای کشف مخازن احتمالی باشد. بخشی از لایه هایی که هزاران متر زیر زمین هستند، ممکن است در اثر عوامل مختلفی به سطح زمین رسیده باشد و ما آن بخش از لایه را که برونزد (outcrop)آن نامیده می شود، مشاهده کنیم. ابتدایی ترین کار در اکتشاف مخازن نفت این است که با مطالعه برونزدها (outcrops) و نشانه های سطحی، اطلاعاتی در مورد سازندهای نفت بدست آورد و یا با مطالعه ساختارهای زیرزمینی که آثار آن ها در روی زمین قابل مشاهده و بررسی است، تا حدودی به وجود تله های نفتی پی برد و همچنین اگر در سطح، چشمه های نفتی (oil spring)وجود داشت با مطالعه آن ها به سنگ منشأ(source rock)آن پی برد و از این طریق مخازن احتمالی را شناسایی کرد.

۱-۲- روش های ثقل سنجی و مغناطیسی سنجی

این دو روش برای شناسایی مخازن نفتی که ساختارهای مشخص و معینی (مثل طاقدیس (در اعماق کم دارند به کار می روند. در روش ثقل سنجی اساس کار این گونه است که تغییر شتاب جاذبه ثقل در نقاط مختلف را می توان به تغییر ماهیت سنگ یا تغییر ساختار، مخصوصا ساختارهای طاقدیس نسبت داد. اساس کار روش مغناطیس سنجی بر این است که میدان مغناطیسی طبیعی زمین را می سنجد، اما اگر سنگی وجود داشته باشد که خود میدان مغناطیسی

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

اضافی ایجاد کند، با استفاده از دستگاه های مغناطیس سنج شناسایی می شود. از آ ن جایی که برخی از سنگ های رسوبی خود مغناطیسه هستند و میدان مغناطیسی اضافی ایجاد می کنند، به کمک این دستگاه می توان ضخامت این لایه ها را تا حدودی مشخص کرد. باید توجه داشت که جنس سنگ مخزن و منشا از سنگ های رسوبی است.

۱-۳- مطالعه لرزه نگاری (seismic)

در روش لرزه نگاری امواج لرزه ای در اثر انفجار به صورت موج های مکانیکی در لایه های درون زمین منتشر می شوند. برای این که بازتاب این امواج از لایه های مختلف دریافت شود، گیرنده هایی (Geophone) بر روی زمین تعبیه شده اند که بازگشت این امواج را ثبت می کنند. منابعی که برای ایجاد این لرزه ها بکار می رود می تواند چاله هایی که از مواد منفجره پر شده و یا دستگاه vibrosizeباشد. این دستگاه کامیونی است که یک صفحه در زیر خود دارد. به هنگام ایجاد لرزه این صفحه روی زمین قرار می گیرد و وزن کامیون بر روی صفحه می افتد و با لرزه هایی که این صفحه ایجاد می کند امواجی پدید می آید .اساس کار این گونه است که با توجه به این که سازندهای مختلف قابلیت های مختلفی برای عبور موج از درون خود دارند، سرعت امواج درون این لایه ها با هم متفاوت است و به این وسیله می توان سطوح بین لایه ای را تشخیص داد البته به این شرط که این لایه ها دارای چگالی و سرعت انتشار متفاوتی باشند این تفاوت اساس شناسایی لایه ها و سازندهای مختلف است. لرزه نگاری بصورت یک بعدی، دو بعدی، سه بعدی و اخیرا چهار بعدی انجام می گیرد .لرزه نگاری چهاربعدی همان لرزه نگاری سه بعدی است که بعد چهارم آن زمان بوده ونحوه پیشروی سیالات مخزن را ارائه می دهد. ازاطلاعات لرزه نگاری، ساختارکلی لایه های زمین، محدوده مخزن، نوع سیال اعم ازگاز، آب یا نفت و ... را می توان به دست آورد.

۱-٤- ژئوشیمی آلی (organic Geochemistry)

امروزه از روش ژئوشیمی آلی (organic Geochemistry) برای اکتشافات مخازن، سنگ منشا و تحلیل این سنگ ها استفاده می شود .

۱-۵- حفر چاه های اکتشافی

روش‌های پیش گفته اطلاعات اولیه را برای حفر اولین چاه در اختیار متخصصین اکتشاف قرار می‌دهند این متخصصین برای دست‌یابی به دقت بیشتر در اطلاعات خود باید چاه‌های اکتشافی را در مخزن حفر کنند. از یک چاه اکتشافی می توان به اطلاعاتی دست یافت از جمله: ترتیب قرار گرفتن سازند های مختلف در عمق زمین، عمق واقعی مخزن در زیر زمین، ضخامت مخزن، خصوصیات سنگ و سیال های درون مخزن (گاز، نفت و آب) که با نمونه برداری از سنگ و سیال و انجام آزمایش های مربوطه مطالعه می شود، مرز لایه ها ی زمین شناختی، جنس و شیب هر لایه، برخی از ویژگی های سنگ مخزن از جمله میزان تخلخل و درجه ی اشباع آن از سیال های مختلف و دمای مخزن با انجام عملیات چاه پیمایی شناسایی می شود.

۲- کاربرد نانوفناوری در اکتشاف مخازن نفتی و گازی

کاربرد نانومواد در زمینه اکتشاف سیالات هیدروکربنی را می توان اینگونه در نظر گرفت

۱)کشف هیدروکربن ها

۲) اندازه گیری سایز مخزن

۳) امروزه محققان بر این باور هستند که صنعت اکتشاف مخازن زیرزمینی نیازمند تحولی است تا بتوان هیدروکربن ها را در نقاط مختلف زمین شناسائی نمود. زیرا گاهی حتی لرزه نگاری های دو و سه بعدی نیز قادر به ارائه اطلاعات روشنی از ساختار زمین شناسی برخی نواحی خاص نمی باشند. محققان بر این باورند که نانوتکنولوژی قادر است تمامی این مشکلات را به خوبی حل کند. زیرا علم نانو می تواند با تولید نانوذرات یا نانوحسگرهای قوی، اطلاعات بسیار باارزشی را از ساختار مخزن جمع آوری نموده و ارائه

http://edu.nano.ir

دهد طبق مطالعات، نانوفناوری دارای تاثیرات مهمی در بهبود فرآیند اکتشاف با استفاده از لرزه نگاری و چاه پیمائی و نیز روش مغناطیس سنجی می باشد.

۲-۱- کاربرد نانوفناوری در روش مغناطیس سنجی

اکتشاف مغناطیسی نوعی روش جستجوی ژئوفیزیکی است که در آن از آهنرباهای بسیار دقیق جهت مکان یابی و مشخصه یابی اشیا و پدیده های زمین شناسی استفاده می شود .اساسا دلیل تشخیص اشیا طی این روش به دلیل میدان مغناطیسی ساطع شده از خود آنها می باشد. هرچند این میدان تشکیل شده بسیار ضعیف می باشد اما می تواند تغییرات قابل اندازه گیری در توزیع میدان مغناطیسی زمین ایجاد کند. به چنین تغییری، نابهنجاری مغناطیسی (magnetic anomaly)اطلاق می شود. در شکل ۱ تاثیر شی مدفون در زیر سطح زمین بصورت یک نابهنجاری نشان داده شده است .همچنین اغلب اجسامی که خاصیت غیرمغناطیسی نیز دارند مانند سنگ مخزن نیز با قرار گرفتن در میدان مغناطیسی زمین حالت مغناطیسی پیدا می کنند. دستگاهی که جهت اندازه گیری میدان مغناطیسی بکار می رود مغناطیس سنج نام دارد و شامل دو قسمت می باشد : BEarthکه میدان مغناطیس زمین و BAnomaly که میدان مغناطیسی شیئ مدفون شده را می سنجد. پرکاربردترین نوع مغناطیس سنج ها در زمینه اکتشاف از نوع: مغناطیس سنج پروتونی (Proton Processing Magnetometer) و مین مغناطیسی (Fluxgate magnetometer) می باشد.

با تفسیر داده های بدست آمده با استفاده از یک مغناطیس سنج به سوالات زیر پاسخ داده می شود:

۱)نابهنجاری های مغناطیسی در داده های جمع آوری شده کدام هستند؟

۲)کدام شی مصنوعی و/ یا ساختار زمین شناسی سبب پیدایش این نابهنجاری شده است؟

۳)عمق این شیئ و /یا ساختار زمین شناسی چقدر است؟

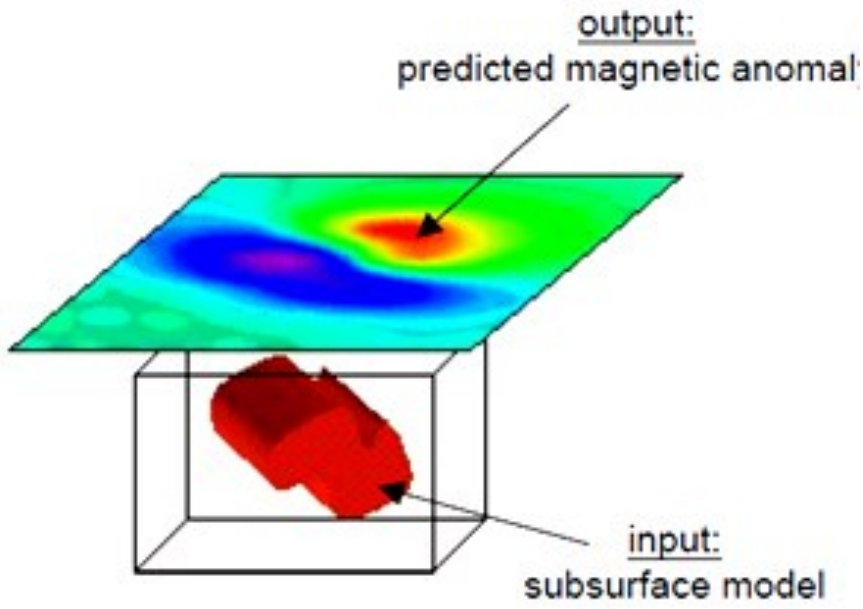
٤)اندازه و شکل شیئ و/ یا ساختار زمین شناسی به چه صورتی است؟

برای تعیین میزان مغناطیس موجود در سنگ می توان از دو نوع ابزار مغناطیسی استفاده نمود

۱)نقشه برداری هوائی که در آن از یک مغناطیس سنج متصل به یک هواپیما استفاده میشود.

۲) نقشه برداری زمینی که در آن از یک مغناطیس سنج قابل حمل استفاده می گردد .

استفاده از نانوتکنولوژی در ساختار مغناطیس سنج ها امروزه در مرحله تحقیق و بررسی قرار دارد و همانگونه که پورافشاری و همکارانش نشان داده اند، استفاده از



شکل ۱- تاثیرات شیء مدفون در داخل زمین بر روی میدان مغناطیسی

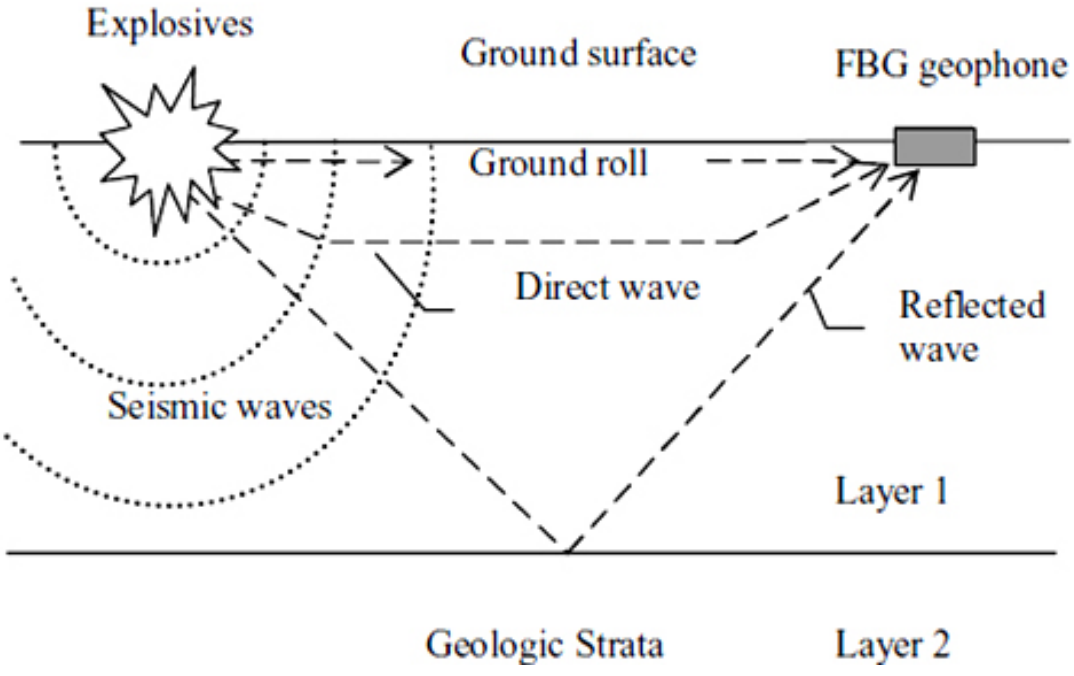
http://edu.nano.ir

نانوکامپوزیت ها می تواند آغازگر ایجاد تحول در این روش باشد

۲-۲- کاربرد نانوفناوری در روش نمودار گیری و لرزه نگاری

۲-۲-۱-کاربرد نانوحسگرها در لرزه نگاری

اصولا کشف یک منبع زیرزمینی بدون مانیتور کردن حرکت سیال درون مخزن بسیار دشوار است. در این راستا زمین شناسان با استفاده از ابزارآلات حسگر از راه دور توانسته اند تصاویری را از منابع زیرزمینی آورند. در طول سال های اخیر تلاش های بسیاری در جهت تولید تصویربرداری زیرزمینی از منابع هیدروکربوری انجام گرفته است. محقق کانادائی Reginlad Fessenden برای اولین بار استفاده از روش لرزه نگاری را در زمین شناسی در سال ۱۹۱۷ ثبت اختراع نمود. یک دهه بعد شرکت شلمبرژه (Schlumberger)اولین ابزار الکتریکی چاه پیمائی را به درون چاه وارد نمود. امروزه پیشرفت های حاصل در داده های لرزه نگاری و الکترومغناطیس، پردازش سیگنال ها و مدلسازی با محاسبات پیشرفته و نیز انقلاب نانوتکنولوژی سبب ایجاد بهبودهای چشمگیری در تصویربرداری از مخازن گردیده است. چنانچه امروزه با استفاده از حسگرهای کنترل از راه دور میتوان تصاویر بهتر و با جزئیات بیشتر از تغییرات عمودی و عرضی لایه های سازند زیرزمینی و نیز تخلخل و تراوائی آن بدست آورد. اغلب موانعی که بر سر راه کنترل از راه دور این حسگرها وجود دارد ناشی از ساختار و فیزیک خاص سنگ مخزن است. برای مثال با افزایش عمق، ضخامت بستر و اندازه عرضی نسبت به طول موج سیگنال سبب تضعیف انرژی و چگالی و سرعت متغیر سنگ سبب پخش یا پیچیدگی سیگنال ورودی می شود. عموما منبع و گیرنده های سیگنال در فاصله دوری بر روی سطح زمین قرار دارند و همین امر سبب کاهش کیفیت تصاویر دریافتی می گردد .لرزه نگاری انعکاسی پرکاربردترین نوع استفاده از حسگرهای از راه دور در زمین شناسی می باشد. داده های ناشی از لرزه نگاری میزان سرعت سیال زیرزمینی و تغییرات چگالی آن را تعیین می کنند و حتی اگر سنگ مخزن دارای ویژگی های مناسبی باشد این ابزار توانائی تشخیص هیدروکرین‌ها از آب مخزن را نیز دارند.در حقیقت انرژی لرزه ای که از لایه‌های درونی زمین بازتابش می‌شود در سطح زمین توسط ژئوفونها دریافت می گردد. برای افزایش حساسیت این گیرنده ها لازم است تا امواج رسیده از داخل زمین به خوبی جمع آوری گردند. ژئوفون های معمولی اغلب از نوع سیم پیچ



شکل ۲– استفاده از ژئوفون ها در لرزه نگاری

http://edu.nano.ir

الکترومغناطیسی متحرک می باشند و اساس کار آنها بدین صورت است که زمانیکه بدنه بصورت عمودی حرکت می کند، سیم پیچ ثابت مانده و آهنربا متحرک می گردد. حرکت نسبی بین سیم پیچ و میدان مغناطیسی سبب تولید ولتاژ نهائی ژئوفون می گردد. ولی در این نوع گیرنده ها عموما مشکل تداخل الکترومغناطیسی وکم بودن محدوده فرکانس پاسخ وجود دارد و محققان در حال بررسی روش های نوین در جهت بهبود این معایب می باشند

امروزه ایجاد نانوحسگرها جدید برای ثبت لرزه ها بصورت دقیق تر و پربازده تر توانسته این بخش ها از صنایع بالادستی نفت را متحول کند، چرا که امکان وارد کردن نانوحسگرها در لایه های مختلف زمین و ثبت لرزه ها از موقعیت های متنوع تر بوجود آمده است. همچنین نانوتکنولوژی می تواند با نانوساختار نمودن ژئوفون ها (گیرنده ها) به عملکرد سریع و ثبت اطلاعات صوتی دقیق تر منجر گردد. دراین راستا آزمایش های زیادی انجام پذیرفته و توانایی نانوفناروی را در این بخش به اثبات رسانده است. ازنتایج این آزمایش ها می توان به تولید ده برابر ضریب طول و دریافت اطلاعات ازاعماق دورتر اشاره کرد. آقای جونگ کیم ازدانشگاه تگزاس در کنفرانس نانوفناوری انجمن مهندسین برق آمریکا، فناوری شناوری مغناطیسی با دقت بالا راکه دربسیاری اززمینه های تحقیقاتی نانوفناوری و سایر فناوری هایی که براساس اندازه گیری دقیق حرکات و نیروها کار می کنند کاربرد دارد، موردبررسی قرار داده است. این فناوری ها شامل ساختن ساختارهای نانومقیاس، کاربری در مقیاس اتمی، سرهم بندی میکروقطعات و آشکارسازهای حرکات لرزه ای می باشند. شرکتهای نفتی Shell و BPبرای کشف واستخراج میادین جدید نفت وگاز از نانوفناوری درتصویربرداری لرزه ای و لرزه نگاری چهار بعدی استفاده می کنند.

همچنین شرکت آمریکائی IncInput/Outputاز میکرومکانیکال سیستم ها (MEMS) و نانومکانیکال سیستم ها (NEMS)جهت تهیه داده های لرزه نگاری چاه های نفت و گاز استفاده می کند .این ابزارها داده ها را بصورت دقیق تر و کم حجم تر از ژئوفون های معمولی ثبت می کنند. به طور خلاصه کاربرد نانوفناوری در ابزارآلات مربوط به عملیات اکتشاف نفت و گاز می تواند به دریافت اطلاعات دقیق تر و به خصوص ارائه اطلاعات اعماق بسیار زیاد وبه تبع آن شناخت جامع تر ازمخزن کمک نماید

۲-۲-۲-کاربرد نانوحسگرها در نمودارگیری دقیق تر از چاه

بطور کلی در این رویکرد، ابتدا در آزمایشگاه پرتوهای مختلفی نظیر گاما، ایکس، نوترون و همچنین انواع مختلف امواج صوتی و میدان های مغناطیسی یا الکتریکی در مقابل ساختارهای سنگی مختلف اعمال، بازتابش های مربوطه ثبت و نمودارها رسم می شود (کالیبراسیون). سپس ابزار نمودارگیری در میدان نفتی یا گازی به درون یک چاه رانده شده و فرآیند تاباندن پرتوها، امواج و میدان ها و ثبت بازتابش ها صورت می پذیرد. نهایتا از مقایسه نمودارهای بدست آمده با نمودارهای استاندارد، جنس لایه ها (لیتولوژی) تعیین می گردد. همچنین با استفاده از تئوری های موجود، تخلخل و درجه اشباع سیالات نیز مشخص می شود .در این قسمت از نانوحسگرها برای تحلیل دقیق پرتوها و نیز به دلیل سطح ویژه بالای آنها، جهت تحلیل پرتوها در همه جهات استفاده می شود. علاوه بر آن از این نانوحسگرها می توان جهت تعیین جنس لایه ها و خواص سیال نیز استفاده نمود. همچنین چون بخشی از نمودارگیری درون چاه مربوط به بررسی تخلخل ها می شود، می توان باوارد نمودن یک سری نانوپودرها به داخل مخزن و دانستن مقدار و سطح ویژه آنها، میزان تخلخل سازند را تخمین زد. در این راستا می توان نانوحسگر ها را به اعماق بیشتری درون سازند نفوذ داده و تحلیل های دقیق تر و در نقاط متنوع تر را انجام داد. این حسگر ها به دلیل مزایائی مانند اندازه کوچک، ایمنی در قبال تداخل الکترومغناطیسی، قابلیت کارآئی در دما و فشار بالا و محیط های دشوار در

http://edu.nano.ir

صنعت نفت بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. محققان در دانشگاه صنعتی ویرجینیا در حال تولید نانوحسگرهائی ارزان وقابل اعتماد از فیبرهای نوری جهت اندازه گیری فشار، دما، جریان نفت و امواج اکوستیک در چاه های نفت می باشند. همچنین Benischek و همکارانش نشان دادند که با استفاده از نانوذرات و/یا نانوحسگرها بعنوان نانوابزارها (nano devices)و بررسی انرژی برگشت داده شده از آنها در نقاط مختلف درون چاه می توان مکان و مورفولوژی آنها را شناسائی و به اطلاعات مفیدی دست یافت. در حقیقت این محققین، یک سیستم انتقال و دریافتامواج الکترومغناطیسی را که از دسته ای از آنتن ها تشکیل شده است بکار گرفتند. این امواج به نانوابزارهای موجود در داخل چاه نفت برای شارژ منبع قدرت تعبیه شده در داخل این ابزارها و کنترل و ایجاد ارتباط با آنها فرستاده می شود. این نانوابزارها بخشی از این انرژی الکترومغناطیسی را منعکس می کنند نهایتا با دریافت این امواج برگشت داده شده و تحلیل آنها، نقشه سه یا چهار بعدی از ساختار داخلی مخزن بدست می آید.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربرد ها و نقش فناوری نانو در زمینه اکتشاف مخازن هیدروکربوری انجام گرفته است . همانگونه که اشاره شد تا کنون کاربردهای نانوفناوری در حیطه استفاده از نانوکامپوزیت ها طی روش مغناطیس سنجی (که هنوز در مرحله تحقیق و بررسی قرار دارد) و نیز استفاده از نانوحسگرها در لرزه نگاری و چاه پیمائی مورد بررسی و تحقیق محققان قرار گرفته است .با توجه به منابع معتبر ارائه شده اکتشاف مخازن هیدروکربوری که اولین قدم در دسترسی به سیال داخل مخزن می باشد با استفاده از نانوفناوری بهبود بسیار مناسبی از خود نشان می دهد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنایع، به ویژه صنعت نفت را با استفاده از فناوری نانو که نگرشی نوین در چینش و ساختار ماده بوده و سبب بهبود خواص آن می گردد، می توان تا حدود زیادی مرتفع نمود.

فهرست

منابع

1. http://vista.ir/article/350628/ آشنایی-با-مبانی-اکتشاف-نفت-و-گاز
2.http://www.civilica.com/Paper-ICNPGP01-ICNPGP01_034.html
3.http://explorationist.me/2012/02/08/iptc-2011-nanotechnology-applications-in-oil-and-gas-exploration-and-production/
4. http://www.ngoilgasmena.com/article/Small-but-mighty/
5. http://frieder-roth.net/tutorials/magguide.pdf
6. http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=SPE-126101-MS
7.http://www.spe.org/industry/.../higher-resolution_subsurface_imaging.pdf
8. http://lib.semi.ac.cn:8080/tsh/dzzy/wsqk/SPIE/vol5765/5765-1112.pdf
9. http://www.sabainfo.ir/fa/news/55184
10. V.Benischek ,U.S.Patent, US0102986A1, 2010-4-29

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: کاربرد نانوفناوری در مدیریت مخازن نفت و گاز

مخازن نفتی و گازی در حقیقت منابع عظیمی از سیالات هیدروکربوری هستند که دارای شرایط فیزیکی و شیمیائی خاص خود بوده و در طول کل فرآیند اکتشاف، استخراج، تولید و افزایش بهره برداری نیاز است تا رفتار و نیز ساختار زمین شناسی و درونی آنها تا حد امکان به خوبی شناسائی و عملیاتی که بر روی آنها انجام می گیرد، با دیدی باز و علمی تعیین گردد. مدیریت مخازن به اصطلاح به بررسی و پایش، دریافت اطلاعات صحیح از خصوصیات و رفتار مخزن و همچنین کنترل فرآیندهای ناخواسته که بعنوان مانعی بر سر راه تولید قرار می گیرند، اطلاق می‌شود. از آنجائیکه نانوفناوری بعنوان رویکردی جدید در جهت برطرف نمودن معایب و مشکلات در صنایع مختلف از جمله صنایع بالادستی نفت و گاز می باشد، این مقاله به بررسی مفاهیم بکار رفته در مدیریت مخازن در دو حیطه پایش وضعیت چاهها با استفاده از نانوحسگرها و نیز کنترل شن و ذرات نامطلوب درون چاه با استفاده از نانوغشاءها و نانوذرات می پردازد.

۱–مقدمه

امروزه محققان به دنبال پاسخی برای این پرسش هستند که در آینده در زمینه مدیریت مخازن چه روشهایی مورد توجه قرار خواهد گرفت و فناوری های جدید چه تغییراتی در روش مدیریت مخازن ایجاد خواهد کرد. در طول دو دهه گذشته پیشرفت های زیادی در زمینه توانایی‌های کاوش، جمع آوری اطلاعات و توانائی های محاسباتی صورت گرفته است. همچنین با کاهش جهانی تولید نفت سبک، افزایش تمرکز بر تولید نفت سنگین، گاز طبیعی چالش های جدیدی را ارائه خواهد کرد. لذا تعداد حسگرها و میزان داده ها در حال افزایش است همچنین استفاده از داده های لحظه ای و آنالیز خودکار داده ها متداول شده است. با ورود نانوفناوری به این حوزه، تغییرات وسیعی در تبدیل داده های جمع آوری شده به اطلاعات و از آنجا افزایش توان تصمیم گیری درست بر پایه این اطلاعات، و نیز بهبود فرآیندهای تولید سیال هیدروکربوری ایجاد شده است برای مثال محققان نشان داده اند که با استفاده از نانوحسگرها می توان به اطلاعات دقیقی از خواص فیزیکی و شیمیائی و نیز ساختار داخلی مخازن دست پیدا نمود، که این امر در کنترل وضعیت چاه ها، افزایش میزان سیال برداشت شده و کنترل کیفیت آن بسیار موثر است. همچنین طبق بررسی ها و مشاهدات، مهاجرت ذرات درون سازند در طول فرآیند تولید سیال هیدروکربنی همواره مشکل زا بوده و این ذرات می توانند از فواصل دور درون سازند حرکت نموده، با تجمع در نواحی دیواره چاه سبب ایجاد اختلال در فرآیند تولید شده و نیز به شکل توده ای به یکدیگر چسبیده و سبب مسدود شدن غربال های کنترل شن، فرسایش موضعی آنها و نیز آسیب رسانی به پمپ ها شوند. لذا به منظور غلبه بر این معایب لازم است تا ذرات مهاجر تا حد امکان دور از دیواره چاه نگاه داشته شوند. در این زمینه نانوذرات و نانوسیالات ویژگی های بسیار مناسبی در تثبیت این ذرات ریز و بهبود فرآیند تولید نشان داده اند در این راستا این مقاله به بررسی روش های مدیریت مخزن از جمله کنترل تولید ماسه و ذرات ریز با استفاده از نانوذرات و نانوغشاء ها و نیز پایش چاهها با استفاده از نانوحسگرها می پردازد.

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

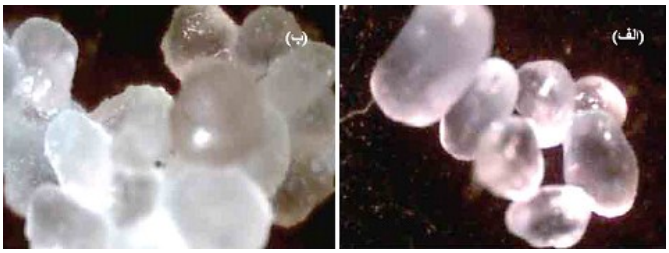
۲- کاربرد نانوفناوری در مدیریت مخازن نفت و گاز

۲-۱- کنترل شن و ذرات

بر اساس منابع مطالعاتی، ذرات ریز سازندی به عنوان ذرات سست یا ذرات جامد رها شده شناخته می شوند که در خلل و فرج ماسه سنگها وجود دارند. اندازه این ذرات کمتر از ۳۷ میکرون می باشد وشامل ذرات رسی و غیر رسی و ذرات باردار و بدون بار هستند. این ذرات به راحتی با هر سیالی که از بین ماسه سنگها جریان یابد، انتقال یافته و در نتیجه با تولید سیالات هیدروکربنی یا آب از چاه و در محیط متخلخل از فواصل دور و از تمامی جهات تا فواصل نزدیک دیواره چاه حرکت می کنند. زمانی که تولید از چاه ادامه می یابد، مقدار زیادی از ذرات ریز در نزدیکی چاه تولیدی تجمع یافته، فعل و انفعال انجام داده و ذرات بزرگتری را تشکیل می دهند که می تواند موجب بسته شدن حفره ها و انسداد غربال ها گردد. که خود این عمل سبب کاهش شدید تولید می گردد. همچنین عامل نگران کننده دیگر خوردگی غربال های موجود در چاه و نقص پمپ های بهره برداری می باشد امروزه مطالعات بسیاری برای کنترل حرکت ذرات ریز سازندی انجام گرفته و برخی از مهمترین روش ها بر پایه استفاده از نانومواد مورد بحث قرار می گیرد.

۲-۱-۱ استفاده از نانوذرات و نانوسیالات

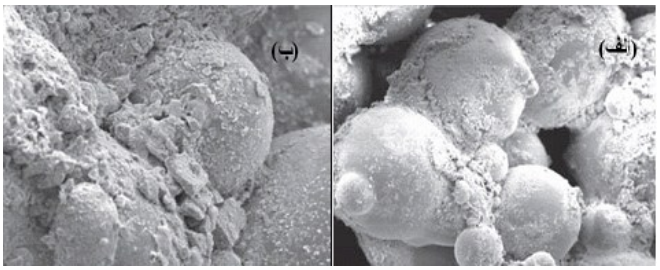
پروپانت ماده ای است که شکست هیدرولیکی ایجاد شده در سنگ را باز نگاه داشته و از مسدود شدن مجدد آن جلوگیری می کند. به منظور بهبود فرآیند تثبیت و توزیع ذرات ریز سازندی می توان از پروپانت های پوشش داده شده با نانوذرات استفاده نمود .به این منظور محققان از بستر پروپانت پوشش داده شده توسط نانوکریستال های خاص که دارای نیروهای سطحی قابل توجهی مانند نیروی واندروالس و الکترواستاتیک هستند و سبب چسبیدن این ذرات به سطح پروپانت ها می شود استفاده می کنند. در طول عملیات شکاف هیدرولیکی سازند و تزریق پروپانت، زمانیکه ذرات ریز سازندی به سمت منطقه پوشش داده شده با پروپانت حرکت می کنند، توسط نیروهای سطحی نانوذرات به دام افتاده و از نزدیک شدن به دیواره چاه باز می مانند. در شکل ۱ (الف) بستر پوشش داده شده با نانوذرات قبل از عبور ذرات سازندی و در شکل ۱ (ب) همان بستر پس از عبور ذرات سازندی نشان داده شده است. طبق شکل ها می توان ذرات ریز سازندی جذب شده توسط نانوذرات را مشاهده نمود. در این راستا Huang و همکارانش نشان دادند که استفاده از سیال شکاف دهنده که حاوی ذراتی مانند پروپانت ها و شن و ماسه می باشد، با افزایش میزان موثری از افزایه های حاوی نانوذرات می تواند سبب تثبیت و یا کاهش مهاجرت ذرات ریز گردد. در این حالت این افزایه های خاص می توانند اکسیدهای فلزات قلیائی، هیدروکسیدهای فلزات قلیائی، اکسیدهای فلزات واسطه، هیدروکسیدهای فلزات واسطه و غیره باشند.



شکل ۱- بستر پوشش داده شده با نانوذرات، قبل از عبور جریان ذرات ریز سازندی (الف) و پس از عبور جریان ذرات ریز سازندی (ب)

به این منظور این افزایه های خاص با ابعاد نانومتری، توسط یک عامل پوشش دهنده مانند یک روغن، به پروپانت می چسبند. برای مثال زمانیکه از نانوذرات اکسید منیزیم یا غیره استفاده می شود، اندازه ریز این نانوذرات سبب ایجاد بارهای خاصی می شود که به ثابت نمودن ذرات ریز کمک می نماید. در این حالت نشان داده شده که نانوذرات اکسید منیزیم توانائی بالائی در تثبیت ذرات ریز سازندی مانند خاک رس و کوارتز دارند. همچنین نانوذرات مورد استفاده در این حالت نه تنها دارای سطح ویژه و فعالیت زیاد می باشند بلکه به دلیل بار سطحی زیادی که دارند قادر به چسبیدن و جمع نمودن ذرات دارای بار و حتی بدون بار

نیز می باشند. علاوه بر این نانوذرات، نانوذرات دیگری نیز مانند زیرکونیوم دی اکسید، تیتانیا، کبالت اکسید، نیکل اکسید و نیز کریستال های پیزوالکتریک و پیروالکتریک نیز دارای این قابلیت ها می باشند. به منظور انجام عملیات، نانوذرات توسط سیال حامل (carrier fluid) با استفاده از پمپ به درون چاه تزریق شده و نیز می توانند بر روی پروپانت ها و یا ماسه پوشش دهی شوند تا طی عملیات دیگر مانند شکافت هیدرولیکی و غیره مورد استفاده قرار گیرند. چنانچه ماسه ها توسط نانوذرات پوشش دهی شوند، ذرات ریز سازندی نهایتا درون بسته شنی (gravel pack) به دام خواهند افتاد. سیال حامل در این عملیات نیز می تواند پایه آبی، پایه الکلی و یا پایه روغنی باشد ولی در اکثر عملیات از سیالات پایه آبی استفاده می شود. همچنین چنانچه از محلول های نمکی بعنوان سیالات حامل استفاده شود، نمک های مورد استفاده می توانند سدیم کلرید، پتاسیم کلرید، کلسیم دی کلرید، منیزیم دی کلرید و غیره باشند. عوامل پوشش دهنده مناسب نیز می توانند روغن های معدنی و یا سایر هیدروکربن هائی که شرایط مناسب عملیاتی را ایجاد کنند باشندطبق بررسی های محققان، نانوسیالات دارای اکسیدهای فلزی دارای خواص بسیار مناسبی می باشند. همچنین نانوذرات اکسید منیزیم یکی از بهترین جاذب های ذرات ریز در ماده متخلخل می باشند. نانوسیالات حاوی نانوذرات دارای خواص بسیار مناسبی مانند تمایل زیاد به جذب از خود نشان داده و به دلیل ذرات بسیار ریزی که دارند انتخاب مناسبی جهت تزریق به منطقه نزدیک دیواره چاه به شمار می روند. در این راستا حبیبی و همکارانش به بررسی کاهش مهاجرت ذرات ریز سازندی در ماده متخلخل سنتز شده با استفاده از یک برج پر شده و نانوذرات اکسید منیزیم، سیلیس و آلومینا پرداختند. نتایج بیانگر آن است که زمانیکه ماده متخلخل در محلول نانوذرات خیسانده می شود، ذرات ریز می توانند به بازدارنده دانه ها (grain hinders) چسبیده و حرکتشان محدود گردد. طبق نتایج، افزودن ۰.۱٪ وزنی از نانوذرات اکسید منیزیم و سیلیس می تواند تا ۱۵%مهاجرت ذرات ریز را محدود نماید. در این حالت محققان توانسته اند نشان دهند که نانوذرات اکسید منیزیم زمانیکه در غلظت های بالا و نرخ تزریق سیال بالا مورد استفاده قرار می گیرند دارای تاثیر بیشتری در این زمینه هستند .در شکل ۲ تصویر مربوط به دانه های شیشه ای (glass beads) پوشیده شده با نانوذرات اکسید منیزیم قبل (الف) و پس از عبور ذرات ریز (ب) نشان داده شده است. تصاویر بیانگر شدت جذب ذرات ریز توسط نانوذرات می باشد



شکل ۲ -دانه های شیشه ای پوشیده شده با نانوذرات اکسید منیزیم قبل (الف) و پس از عبور ذرات ریز(ب)

۲-۱-۲نانوغشاها

اصولا غشاء نوعی لایه نازک و نیمه تراوا است که با استفاده از نیروی محرکه اعمال شده می تواند مواد را جداسازی نماید. انواع روش های جداسازی ذرات توسط غشاء را می توان به میکروفیلتراسیون (MF)، اولترافیلتراسیون(UF)، نانوفیلتراسیون(NF) و اسمز معکوس(RO) تقسیم‌بندی نمود. در عملیات نانوفیلتراسیون از نانوغشاءها استفاده می-شود که دارای اندازه حفراتی در حدود یک هزارم میکرون می باشدمهمترین کابرد نانوغشاءها در مدیریت مخازن، مربوط به تزریق آب دریا به مخازن در عملیات سیلاب زنی و تثبیت فشار می باشد. در این حالت آب دریا حاوی ترکیبات یونی فروانی مانند Na^{+} ، Ca^{2+}، Mg^{2+}، Cl^{-1}و SO_4^{-2} بوده و رسوب این ترکیبات بر روی تجهیزات درون چاهی سبب ایجاد آسیب و خوردگی در آنها می گردد. یکی از مهمترین خوردگی های ایجاد شده در تجهیزات درون

http://edu.nano.ir

چاهی بر اثر ترکیبات سولفات است و به این منظور محققان از روش نانوفیلتراسیون جهت تولید آب تقریبا فاقد سولفات به منظور کاربرد در عملیات تزریق آب استفاده نمودند. همچنین در روش دیگر محققان به بررسی پایداری مقاومت این نانوفیلترها پرداختند آنها از یک کامپوزیت سه لایه ای که قابلیت کاربرد تا دمای ۷۵ درجه سانتیگراد را داشته و فاز عبوری از آن حاوی غلظت های مطلوب از یونها است استفاده نمودند .آب تصفیه شده با این نانوفیلتر مستقیما در عملیات سیلاب زنی فشار بالای لایه های زیرزمینی تراوا بکار برده شد. فرایند سیلاب زنی جهت عملیات ازدیاد برداشت، نیاز به آبی دارد که عاری از ترکیبات خاص جامد آلی و معدنی و نیز یونهای دوظرفیتی باشد تا از مسدود شدن حفرات تراوای سازند تا حد امکان جلوگیری شود. همچنین ترکیبات یونی آب تزریقی باید حتی الامکان مشابه آب موجود در لایه های تولیدی باشد تا تغییر در سختی یونها سبب ایجاد تورم در ذرات خاک رس و از آنجا کاهش تراوائی سازند نگردد

۲-۱-۳-فیبر- رزین ها

امروزه استفاده از روش کنترل تولید ماسه با استفاده از پوشش های فیبر–رزینی در مخازن ماسه سنگی بسیار رو به افزایش است. بر اساس آنالیز مکانیسم کنترل تولید ماسه در میدان نفتی Guado و میدان گازیSebei ، که از مهمترین میادین ماسه سنگی می باشند، مکانیسم کنترل تولید ماسه از این دو میدان با استفاده از فیبر–رزین‌ها بهبود زیادی پیدا کرده است. مقایسه کنترل تولید ماسه در این میادین نشان می دهد که استفاده از فیبر–رزین ها نتایج بسیار مناسبی دارد و از آنجا پیش بینی می شود که استفاده از نانومواد جهت بهبود دادن ساختار کمپلکس فیبر–رزین، تاثیرات بهتری نیز در این فرآیند بر جای می گذارد. در این بررسی از کمپلکس های فیبر–ذرات نانومتری تهیه شده به روش اختلاط همزمان توسط امواج اولتراسونیک استفاده شده و بهبود مکانیسم با استفاده از مواد نانومتر توسط روش های طیف نگاری مادون قرمز و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید شد .طبق گزارشات استفاده از روش کنترل تولید شن با استفاده از پوشش های فیبر–رزینی در ۲۸ چاه از میادین فوق الذکر و نیز میدان نفتی Xinjiang نتایج بسیار موفقیت آمیزی داشته است

۲-۲- پایش وضعیت چاه ها

۲-۲-۱- نانوحسگرها

اصولا نانوحسگرها عوامل الکترونیکی یا غیر الکترونیکی هستند که دارای ابعاد نانومتری بوده و در فرآیندهای دریافتی مورد استفاده قرار می گیرند. در حقیقت نانوحسگرها توانائی اندازه گیری جابجائی ها و تغییرات بسیار کوچک در ابعاد مولکولی را دارا بوده و حساسیت آنها نسبت به حسگرهای معمولی فوق العاده بیشتر است. کاربرد عمده نانوحسگر ها در صنایع نفت و گاز مربوط به تعیین مکان دقیق مخازن و نیز تشخیص گازهای سمی از چاه ها و معادن و بررسی وضعیت درون چاه مانند دما، فشار و غیره می باشد. در این راستا نانوحسگرها با استفاده از ابعاد بسیار ریزی که دارند می توانند به درون حفرات سازند نفوذ کرده و اطلاعات مناسبی را از ساختار آن در اختیار قرار دهند.

امروزه شرکتهای بزرگ نفتی و گازی دنیا به دنبال استفاده از میکرو و نانوحسگرهائی هستند که می‌توانند به دیواره چاههای نفتی و گازی تزریق شده، در داخل شکستها و حفرات مهاجرت کرده و اطلاعات لحظه‌ای از خواص فیزیکی، شیمیائی و خصوصیات مکانی سنگها، مواد معدنی و سیال درون چاه جمع آوری نمایند که به اصطلاح به آن روشن سازی مخزن (illuminating the reservoir) اطلاق می شود. نانوعامل های بهبود دهنده کنتراست (contrast enhancing nanoagents)، حسگرهای آشکارساز بر پایه نانوذرات هستند که بصورت اختصاصی به شکلی طراحی می شوند که میل پیوستگی با هدف مطلوب را دارا هستند و از دور تصویربرداری می شوند. با بهره گیری از خواص

http://edu.nano.ir

فیزیکی و شیمیایی بی نظیری که برخی از ترکیبات در مقیاس نانو ارئه می دهند این عامل های کنتراست برای افزایش پاسخ و/یا بهبود رزلوشن تصاویر دریافتی از حسگرهای فعلی دارای قابلیت کنترل از راه دور مورد استفاده در صنعت نفت و گاز، نوید بخش هستند . حسگرهای نانومواد به حسگرهای مولکولی و مبتنی بر ماده (material-based sensors) اطلاق می شود و بیشتر آنها نیاز به بازیابی و بازرسی دارند. این حسگرها زمانیکه در معرض تغییرات ناپیوسته شرایط فیزیکی و شیمیائی مخزن قرار می گیرند، یک تغییرحالتی که قابل شناسایی است بروز می دهند. همچنین ابزارهای میکرو و نانوالکترونیک خواص مخزن را اندازه گیری نموده و اطلاعات را به سر چاه انتقال می دهند. محققان دانشگاه رایس، نانوگزارشگرهائی (nano reporter) را طراحی نموده اند که در حقیقت حسگرهای نانومواد بر پایه نانومواد کربن (خوشه های کربنی آبدوست یا HCCs و سیلیکا می باشند. این نانوگزارشگرها می توانند شرایط محیطی موضعی که در آن قرار دارند را احساس و ثبت کنند و حتی ممکن است این نانوگزارشگرها دارای قابلیت جداسازی ردیاب های شیمیائی، رادیواکتیو باشند و غلظت آنها را بر اساس دما، زمان و نیز خصوصیات محلول (آبی و یا هیدروکربنی) که به آن وارد می شوند تغییر دهند و بدین ترتیب نوعی پروفایل از محیط داخل مخزن تهیه می شود. محققان دانشگاه Bostonنیز در حال بررسی حسگرهای نانومواد آستانه فشار بر پایه غشاهای گرافن می باشند. در حقیقت گرافن یک تک لایه از جنس کربن است که در برابر نفوذ گاز ناتراوا می باشد. لایه های گرافن از لحاظ نوری، الکتریکی و مکانیکی در محیط های بازی پایدار بوده و می توانند به گونه ای تنظیم شوند که در برابر آستانه فشارهای متفاوت تغییر شکل دهند

همچنین از آنجائیکه فرآیند ازدیاد برداشت نفت (EOR) یکی از مهمترین عملیات در افزایش برداشت از مخازن به شمار میرود، محققان در تلاش هستند تا با استفاده از حسگرهای جدید که نقشه مناسبی از ساختار درونی مخزن بدست می دهند، افزایش تولید را به گونه ای مناسب و علمی بهبود بخشند. عملیات سیلاب زنی به مخازن یکی از روش های بکار رفته در افزایش بهره برداری است که موفقیت آن به شدت تابع محیط درونی مخزن است که بر روی جریان آب تاثیر می گذارد. شکل گیری مسیرهای ترجیحی و مناسب برای حرکت آب درون مخزن، نیاز به دانستن شرایط فیزیکی و شیمیائی زیر زمین داشته و بر بازده عملیات سیلاب زنی موثر است. در گذشته مسیرهای جریان توسط ردیاب های ایزوتوپ تعیین می شدند که بصورت مستقیم در عملیات سیلاب زنی به مخزن تزریق می شدند. محدودیت این روش در آن است که تنها مشخصه های جریان را بدست می دهد در حالیکه دانستن خصوصیات فیزیکی و شیمیائی مخزن نیز اهمیت بسیار دارد و علاوه بر این زمانیکه مخزن دارای شرایط سختی از لحاظ دما و فشار باشد،کارآئی این ردیاب ها پائین می آید. در این راستا مطالعات نشان می دهد که استفاده از نانومواد غیر آلی با خصوصیات حسگری پیشرفته می تواند این مشکل را برطرف نماید. برای مثال Turkenburgو همکارانش نوعی نانوحسگر بر اساس نقاط کوانتومی Inp/ZnS و خوشه های اتمی نقره توزیع شده در محلول آبی طراحی نمودند که علاوه بر خاصیت شفافیت و نورانی بودن، دارای خواص بهینه یک حسگر در فرآیند سیلاب زنی مخازن نیز می باشد. زمانیکه از نانوحسگر مبتنی بر نقاط کوانتومی و نانوذرات نقره در شرایط شبیه سازی شده مخزن (دارای میزان زیادی از نمک، Ca^{2+}، pHبالا، دمای بالا، نفت و جامدات) استفاده شد، نتایج بسیار مثبتی از قدرت حسگرها در تعیین خصوصیات مخزن دریافت گردید.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربردها و نقش نانوفناوری در زمینه مدیریت مخازن در دو محور اصلی پایش چاه ها با

http://edu.nano.ir

استفاده از نانوحسگرها و نیز کنترل ماسه و ذرات ریز با استفاده از نانوذرات و نانوغشاءها انجام گرفته است . همانگونه که در متن و با اشاره به منابع معتبر ذکر شد، استفاده از نانوفناوری توانسته است مشکلات عدیده ای را که تولید ناخواسته ماسه و وجود ذرات ریز بر سر راه تولید از مخازن ایجاد می نماید تا حد چشمگیری بهبود بخشد. همچنین کنترل عملیات سرچاهی و درون چاهی با استفاده از نانوحسگرها موجب ایجاد تحول در زمینه مانیتور کردن ساختار و شرایط درونی مخزن گردیده که با استفاده از آن می توان عملیات درون چاهی را با دیدی بازتر و با استناد به داده های حقیقی از وضعیت واقعی مخزن انجام داد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنایع، به ویژه صنعت نفت را می توان با استفاده از نانو فناوری که نگرشی نوین در چینش و ساختار مواد بوده و سبب بهبود انجام فرآیندها می گردد، تا حدود زیادی مرتفع نمود .

فهرست

منابع

1. http://www.spe.org/jpt/print/archives/2011/09/13RPMFocus.pdf
2.http://www.nasa.gov/pdf/581812main_oil%20reservoir%20evaluation%20using%20nanotechnology.pdf
3. http://www.epmag.com/Technology-Completion/Control-fines-migration_28827
4. T. Huang, J.B. Crews, R. Willingham, J.R. Pace, C.K. Belcher, U.S.Patent, US7721803B2, 2010-25-4
5. Habibi, A., Ahmadi, M., Bastami, A., Pourafshary, P., Ayatollahi, S. “Mathematical Modeling of Fines Fixation in the Sandstone Cores Soaked by MgO Nanofluid”. IPTC 14846.
6. http://www.spe.org/ejournals/jsp/journalapp.jsp?pageType=Preview&jid=ESJ&mid=SPE-144196-PA.
7. http://www.spe.org/jpt/print/archives/2011/10/18SMFPFocus.pdf
8. http://www.mrwa.com/Chapter19MembraneFiltration.pdf
9. Hussain, A.A., Al-Rawajfeh, A.E. “Recent Patents of Nanofiltration Applications in Oil Processing, Desalination, Wastewater and Food Industries”. Recent Patents on Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 51-66, (2009).
10. http://www.china-papers.com/?p=28606
11.http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20100215232510/interactive.bis.gov.uk/nano/sections/nanotechnologies-and-sensing-and-instrumentation/
12. http://www.thecis.ca/cms3/userfiles/Image/Think%20big,%20get%20small.pdf
13.http://www.onepetro.org/mslib/app/Preview.do?paperNumber=SPE-157120-MS&societyCode=SPE

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: کاربرد نانوفناوری در تولید مواد و تجهیزات با خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بهبود یافته

در اکثر صنایع به ویژه صنعت نفت و گاز نیاز است تا از تجهیزاتی مناسب و مقاوم در برابر عوامل مخرب استفاده گردد. امروزه با استفاده از نانومواد می توان شرایط این تجهیزات را به نحو بسیار مناسبی بهبود بخشید و نیز میزان استفاده از مواد و هزینه و زمان را بهینه نمود. در این حالت نانومواد مورد استفاده اغلب بعنوان یک سد مقاوم در برابر خوردگی عمل کرده و علاوه بر این می توانند سبب افزایش استحکام ماده و تولید موادی با پایداری بالا و طول عمر بیشتر گردند. این مقاله به بررسی اثرات استفاده از نانوفناوری در بهبود خواص مواد و فرآیندهای صنایع بالادستی نفت و گاز پرداخته و نشان می دهد که به دلیل داشتن ساختارهای نانومتری و منظم، استفاده از نانوکامپوزیت ها، پوشش های نانوکامپوزیتی، نانوروان کننده هاو نانوذرات تا چه اندازه می تواند مقاومت مواد در برابر عوامل سایشی و فرسایشی را بهبود بخشد.

۱–مقدمه

هزینه کلی ناشی از خوردگی که بصورت سالانه به صنعت نفت و گاز جهان تحمیل می شود در حدود ۱.۳۷۲ بیلیون دلار می باشد که ۵۸۹ میلیون دلار از آن صرف خوردگی لوله کشی های سطحی و تجهیزات، ۳۲۰ میلیون برای خوردگی های اساسی و ٤٦٣ میلیون دلار آن صرف لوله های درون چاهی می گردد. از آنجاییکه یکی از بزرگترین نگرانی ها در صنعت نفت و گاز، خوردگی لوله‌ها می باشد، پوشش دهی و ساخت این قطعات با استفاده از نانوذرات و نانوکامپوزیت ها می تواند سبب افزایش استحکام و پایداری تجهیزات و کاهش استهلاک آنها گردد.

در این حالت لوله های دارای نانوپوشش می توانند سبب بهبود فرآیند انتقال مواد خام از طریق افزایش مقاومت لوله در برابر دمای های پایین و افزایش مقاومت آنها در برابر شکل گیری پارافین ها، می گردد. همچنین از آنجائیکه پیش بینی می شود تقاضای انرژی جهانی طی ۳۰ سال آینده تا ٦۰٪ افزایش پیدا کند، لزوم افزایش تولید و بهره برداری از منابع نفتی و گازی و استخراج بیشتر سیالات هیدروکربنی احساس می شود. همچنین امروزه عملیات اکتشاف بیشتر در نواحی دور از دسترس و دارای شرایط سخت انجام می شود که همین امر کنترل فرآیند خوردگی تجهیزات را مشکل تر می‌سازد و نیاز به تولید مواد و تجهیزات با خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بهبود یافته را ملموس تر می کند. نانوفناوری می تواند طی بخش های ذکر شده به فرآیند تولید کمک کند:

۱) افزایش کارآئی و پایداری در تجهیزات حفاری، مواد لوله ای و بخش های دوار

۲)بهبود کشپار ها (elastomers) که در فرآیند حفاری عمیق در محیط های دارای دما و فشار بالا کاربرد دارند

۳)بهبود پایداری تجهیزات سخت در شرایط دما و فشار بالا

٤)افزایش طول عمر تجهیزات با افزایش مقاومت خوردگی، افزایش چسبندگی و مقاومت سایشی

۵)افزایش توانمندی، طول عمر و انعطاف پذیری مته حفاری، واشر ها،کلاهک و لوله ها

استفاده از مواد نانوساختار در این حیطه را می توان به بخشهای استفاده از نانوکامپوزیت ها، پوشش های نانوکامپوزیتی، نانوذرات و نانوروان کننده ها تفکیک نمود

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

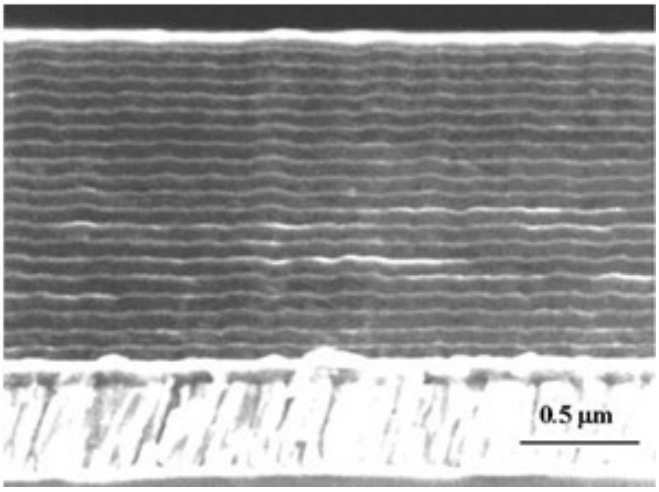
که در ادامه به آنها اشاره خواهد شد

۲– استفاده از نانوفناوری در تولید موادی با خواص بهبود یافته مکانیکی، شیمیائی، حرارتی و غیره؛ قابل استفاده در صنایع بالادستی نفت و گاز

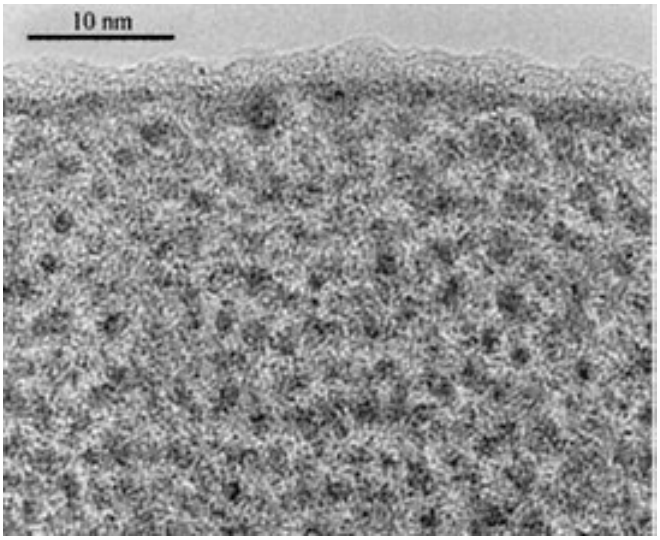
۲-۱-پوشش های نانوکامپوزیتی

استفاده از پوشش های نانوکامپوزیتی منجر به ظهور نوآوریهای مناسبی در زمینه مهندسی سطح شده که در جهت بهبود معایب فیزیکی و شیمیائی مواد ایجاد گردیده است .در این زمینه انواع روشهای مختلف پوشش دهی جهت کاهش اصطکاک، بهبود خواص حرارتی و الکتریکی، افزایش مقاومت خوردگی و سایش و غیره در شرایط سخت عملیاتی مورد استفاده قرار گرفته اند. اغلب ترکیباتی که در گذشته توسط روش های معمولی تحت پوشش دهی قرار می گرفتند، امروزه توسط فیلم های نانوکامپوزیتی و نانوساختار به دلیل پایداری بالا و سختی مکانیکی مناسب، مقاومت در برابر اکسایش و خوردگی و نیز دارا بودن سطوح لغزنده قابل انطباق در محیط های گوناگون جایگزین شده اند. به دلیل دارا بودن اندازه دانه های (grain size) بسیار کوچک، سطح نانوکامپوزیت‌ها و یا مواد پوشش دهی شده توسط نانولایه ها بسیار صاف تر از سطوح معمولی است و این مواد دارای صفحات کریستالی منظم و بدون عدم یکنواختی می باشند. همچنین به دلیل طبیعت نانوساختاری و کامپوزیتی، اینگونه پوشش ها می توانند درگستره وسیعی از خواص فیزیکی، شیمیائی، حرارتی، مکانیکی و غیره تولید شوند. اکثر تکنیک های لایه نشانی و پوشش دهی نانوکامپوزیت ها امروزه توسط فرآیند کند و پاش (sputtering)و یا رسوب دهی فیزیکی بخار PVD انجام می گیرد دو نمونه از نتایج این نوع لایه نشانی در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

امروزه محققان تلاش های بسیاری در جهت استفاده از پوشش دهی توسط نانوساختار ها انجام داده اند. برخی از این پوشش های نانوساختار دارای چندین فاز فلزی و



شکل ۱– تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) از نانولایه های Ti/C و



شکل ۲– تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) از فیلم نانوکامپوزیتی W/C:H و

سرامیکی بوده و برخی نیز از لایه های چندگانه نانومتری و یا ابرشبکه های (superlattices)نانومتری تشکیل شده اند. این فرآیند پوشش دهی غالبا توسط رسوب دهی فیزیکی بخار (PVD)صورت می گیرد و به دلیل ساختار نانومتری و خواص منحصر بفرد شیمیائی، پوشش ایجاد شده می تواند کارآئی های متفاوتی داشته باشد. به گونه ای که برخی فازهای ایجاد شده داخل پوشش می توانند خاصیت ابر سختی (super hardness) را ایجاد نماید و فازهای دیگر سبب کاهش اصطکاک و افزایش هدایت حرارتی و الکتریکی شوند. همچنین افزایه های شیمیائی اضافه شده به این مواد می توانند به گونه ای انتخاب گردند که با محیط

http://edu.nano.ir

های مختلف انطباق پذیری بالائی داشته باشند. همچنین طی جدیدترین تحقیقات محققان توانسته اند با استفاده از لیزر بر روی پوشش های سختی مانند TiN و TiCN ، الگوهایی با ابعاد میکرون تا نانومتری ایجاد نمایند

همچنین کاهش خوردگی در تجهیزات نفتی و گازی یکی از مهمترین دغدغه های محققان می باشد که می تواند منجر به توقف عملیات تولید و در نتیجه اعمال هزینه گردد. نوع خاصی از خوردگی که خوردگی زیر عایق under insulation corrosion نام دارد، یکی از مهمترین و هزینه برترین انواع خورگی در تجهیزات نفتی و گازی می باشد که به دلیل سختی تشخیص می تواند بسیار خطرناک نیز باشد. زیرا در ابتدا لازم است تا عایق جهت بازرسی فلز برداشته شود. در اغلب فرآیندهای خوردگی وجود رطوبت، اکسیژن و انواع یونها سبب خوردگی شده و نیز جنس عایق نیز ممکن است سبب تشدید خوردگی شود. همانگونه که noveiri و torfi نشان داده اند استفاده از نوعی پوشش نانوکامپوزیتی شامل ۳۰٪ اکریلیک رزین پایه آبی و ۷۰٪ نانوکامپوزیت جهت پوشش دهی کامل سطح، سبب جلوگیری از نفوذ هوا به روی سطح و ایجاد خوردگی می گردد و نیز به دلیل خواص آبگریز ایجاد شده، رطوبت را نیز از سطح عایق شده دور می سازد. بنابراین این پروسه عایق سازی با استفاده از نانوپوشش ها از رسیدن رطوبت به سطح لوله های تجهیزات نفتی و گازی جلوگیری نموده و نوع ایزولاسیون بکار برده شده نیز از نوع نیمه شفاف semi -transparent می باشد و می توان سطح زیر آن را در لحظه مشاهده نمود

۲-۲- نانوروان کننده ها

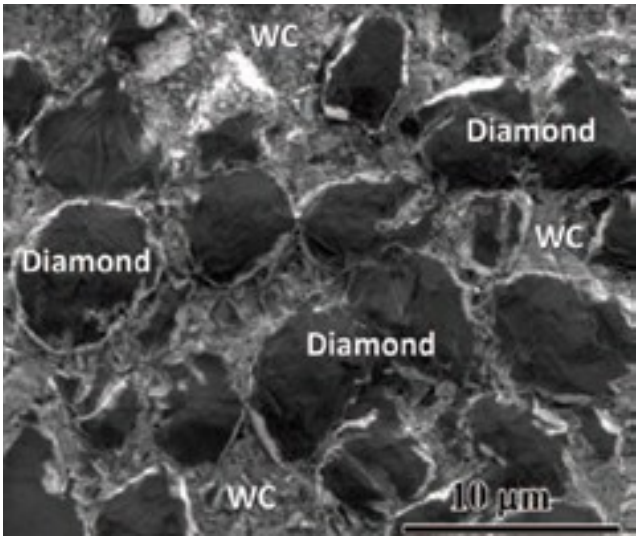
امروزه روان کننده ها (lubricants) کارائی زیادی در صنایع مختلف دارند. بهرحال استفاده از روان کننده های مایع یا گریسی به دلیل مشکلاتی که ایجاد می کنند بویژه مشکلات زیست محیطی، محدود شده است. گزینه بسیار مطلوب در این زمینه این است که پوشش ها و روان کننده ها باهم سازگار شده و مکمل نقش یکدیگر باشند. برای مثال در یک پوشش نانوکامپوزیتی با طراحی ویژه، در حالیکه یک فاز مقاومت بسیاری در برابر سایش و تغییر شکل ایجاد می کند، فاز دوم یا سوم می تواند بصورت ترجیحی با افزایه های موجود واکنش داده و روان کنندهی بالائی جهت محافظت در برابر سایش ایجاد نماید. همچنین امکان طراحی پوشش های نانوکامپوزیتی که بتواند عملکرد روان کننده های مایع موجود را بهبود بخشد وجود دارد روش دیگر افزودن نانو ذرات به روان کننده ها (نانوروان کننده ها) می باشد. نانوروان کننده ها دارای میلیاردها نانوذره کروی شکل هستند که بصورت قابل توجهی میزان اصطکاک و سایش و نیز خواص فشاری ماده روان کننده را بهبود می بخشند .از مزایای استفاده از این مواد بسته به نوع عملیات می توان به افزایش سرعت و کاهش انرژی مورد نیاز، افزایش طول عمرمواد و کاهش مضرات زیست محیطی با توجه به غیرخورنده بودن مواد اشاره نمود. روان کننده های جامد در حالت بالک یا توده ای طی سالیان متمادی در صنایع مختلف به منظور کاهش اصطکاک و افزایش مقاومت سایشی در شرایط سخت مانند خلا بالا، فشار و دمای زیاد بکار رفته اند. امروزه چندین نمونه از روان کننده های جامد (هم به شکل بالک و هم به شکل فیلم نازک) مانند مولیبدن دی سولفید، بوریک اسید،گرافیت و غیره موجود است که می توان جهت کنترل اصطکاک و مقاومت سایشی در سطوح لغزنده استفاده نمود. امروزه محققان توانسته اند روان کننده های جامد را بر روی انواع سطوح مختلف با ضخامتی در محدوده چندین نانومتر تا چندین میکرومتر ایجاد نمایند. در این حالت فیلم روان کننده جامد تشکیل شده بر روی سطح می تواند ظرفیت تحمل بار و روان بودن سطح را بهبود داده و بعنوان یک پشتیبان بخصوص در شرایط سخت سطوح لغزنده عمل نماید. روان کننده های جامد و لایه لایه از قبیل مولیبدن دی سولفید،گرافیت، هگزاگونال بورون نیترید در گذشته جهت

http://edu.nano.ir

ایجاد لغزش مناسب بر روی سطوح بکار رفته اند و امروزه تلاش محققان بر استفاده از نانوپودرهای مولیبدن دی سولفید،تنگستن دی سولفید و گرافیت می باشد. زمانیکه از این مواد در روغن یا گریس روان کننده استفاده می شود،کاهش شدیدی در اصطکاک و مقاومت سایشی سطوح لغزنده مشاهده می شود. در حالت کلی مواد دارای ساختار لایه لایه، مانند گرافیت، مولیبدن دی سولفید وتنگستن دی سولفید می توانند هم بعنوان روان کننده جامد و هم بعنوان افزایه در ساختار روان کننده های مایع بکار برده شوند. مهمترین مزایای استفاده از نانوذرات تنگستن دی سولفید را می توان به کاهش اصطکاک در فرآیند نورد (rolling) و استفاده از این ذرات بعنوان جداساز (spacer) که سبب برطرف نمودن تماس سطحی بین دو فلز می گردد برشمرد

۲-۳- نانوکامپوزیت ها

اکثر صنایع مانند حفاری نیاز به موادی با سختی فوق العاده زیاد و مقاومت فراوان در برابر سایش دارند. در صنعت حفاری نفت و گاز نیز استفاده از موادی مانند الماس فشرده پلی کریستال (polycrystalline diamond compact) در ساختار مته حفاری رو به افزایش است. اما این مواد دارای معایبی مانند کم بودن پایداری حرارتی می باشند. امروزه محققان توانسته اند با استفاده از نانوکامپوزیت های الماس/ سیلیکون کربید و الماس/ تنگستن کربیدکه سختی فوق العاده زیادی (در حدود ٦٠-٤٠ گیگاپاسکال) ایجاد می کنند این معایب را برطرف نمایند .تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی نانوکامپوزیت الماس/ تنگستن کربید در شکل ۳ نشان داده شده است. تولید این گونه نانوکامپوزیت ها سبب ایجاد بهبود در عملیات حفاری و بازده آن و نیز کاهش هزینه و انرژی و بخصوص معایب زیست محیطی و تولید کربن می گردد. در حالت کلی می توان گفت مته حفاری مورد استفاده در صنایع نفت و گاز که سخت (hard) است ولی سفت (rough) نیست می تواند در اثر برخورد با سنگ سخت سازند خرد شود. در حالکه مته سفت و غیر سخت می تواند به سرعت ساییده شود. این فرآیند می تواند سبب ایجاد هزینه و زمان اضافی در عملیات شود. الماس ماده ای است که به دلیل سختی فوق العاده زیادی که دارد super hardness در اکثر عملیاتی که ساینگی بالائی دارند مورد استفاده قرار می گیرد. ولی متاسفانه به دلیل ترد بودن در معرض شکستگی قرار دارد. این مشکل را می توان با استفاده از قرار دادن ذرات الماس در ماتریس نانوکریستالی سیلیکون کربید برطرف نمود.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) نانوکامپوزیت الماس/ تنگستن کربید

این ماتریس روند شکل گیری ترک هائی که منجر به شکست می شود را متوقف می سازد .در حقیقت این از نوع نانوکامپوزیت ها، سخت ترین و پایدارترین انواع موجود هستند. مکانیسمی که منجر به شکل گیری چنین سختی در نانوکامپوزیت ها می گردد در حقیقت هنوز ناشناخته است، ولی در حالت کلی محققان بر این باورند که نانوکریستال های کوچک که شامل هزاران اتم هستند در لحظه شکل گیری ترک ها از انتشار آنها جلوگیری می کنند. کربید سیلیکون نوعی ماده سرامیکی بسیار سخت می باشد که گرچه به سختی الماس نیست، با سطح آن پیوندهای شیمیائی قوی تشکیل داده و ذرات الماس را مانند یک چسب قوی در کنار یکدیگر نگاه می دارد .اغلب دانه های

http://edu.nano.ir

الماس دارای ابعادی در حدود میکرومتر هستند و در هر سانتی متر مکعب از نانوکامپوزیت تشکیل شده میلیاردها دانه الماس وجود دارد (شامل نانوکریستال های کربید سیلیکون واقع شده در میان الماس هائی که از آنهاصدها بار بزرگتر هستند). در این حالت ترک های ایجاد شده در دانه های الماس نمی توانند تمام کامپوزیت را بشکنند، زیرا ماتریس کربید سیلیکون نانوکریستالی که ترک ها را پوشش می دهد و به نانوکامپوزیت حاصل، خاصیت مقاومت فوق العاده در برابر شکست می بخشد.

۲-٤- نانوذرات

نانوذرات به دلیل برخورداری از سطح تماس بالا قادرند نفوذ عوامل خورنده به داخل پوشش را سخت کنند. برای مثال پژوهشگران دانشگاه های امیرکبیر و صنعت نفت با استفاده از نانوذرات اکسید روی، به پوشش های اپوکسی/ پلی آمیدی با خواص بهبود یافته ضد خوردگی و فیزیکی-مکانیکی دست پیدا کردند. پوشش اپوکسی یک پوشش آلی پرکاربرد با خواص منحصربه فرد فیزیکی-مکانیکی و ضد خوردگی است. از این پوشش جهت کاهش نرخ خوردگی فلزات در معرض محیط های خورنده استفاده می گردد. نانوذرات اکسید روی به دلیل اندازه ذرات پایین و سطح ویژه بالا قادرند تا یک سد فیزیکی در برابر نفوذ عوامل خورنده به درون پوشش و به سطح فلز ایجاد نموده و زمان رسیدن این عوامل خورنده را به سطح فلز طولانی تر نموده و طول عمر سازه فلزی را افزایش دهند. نانوذرات همچنین با کاهش چگالی اتصالات شیمیایی و افزایش چگالی اتصالات فیزیکی پوشش، باعث بهبود مقاومت یونی و مقاومت در برابر تخریب هیدرولیتیکی (تخریب در حضور آب) شده و دوام پوشش را افزایش می‌دهند. همچنین با این مکانیزم بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی از جمله کاهش شکنندگی پوشش و افزایش چقرمگی آن نیز حاصل می‌شود کاربرد عمده این پوشش ها بر روی سازه های فلزی نظیر لوله‌های انتقال نفت، گاز و آب است.

همچنین یکی دیگر از کاربردهای بسیار مهم نانوذرات در صنایع بالادستی نفت و گاز را می توان استفاده از آنها بعنوان افزایه در ساختار ماده لحیم کننده در فرآیند جوشکاری تجهیزات در نظر گفت. در محیط های سخت عملیاتی، شکست ناشی از خستگی تجهیزات fatigue failure در مقاطع لحیم شده یکی از معضلات اساسی می باشد. در این حالت افزایش استحکام منطقه لحیم شده با استفاده از افزودن نانوذرات و پایدار نمودن ساختار دانه ها سبب بهبود پایایی قطعات می گردد .امروزه محققان از دو نوع خاص نانوذرات جهت بهبود لحیم استفاده می کنند.

نوع اول آنها از عناصر واکنشگر مانند نیکل یا نقره تشکیل شده اند. ولی نقطه ضعف این ذرات آن است که این مواد در نهایت و بخصوص در دماهای بالا با لحیم وارد واکنش شده و پایداری جوش را پائین می آورند. نوع دوم از ذراتی که مورد استفاده قرار می گیرد از مواد پایدار و غیرواکنشی شامل تیتانیا (Tio2) تشکیل شده است که حتی در دماهای بالا نیز پایدار می باشند. بهرحال پخش این نوع ذرات در لحیم مشکل می باشد. امروزه محققان به این نتیجه رسیده اند که استفاده از نانوذرات هسته – پوسته ای شامل یک هسته خنثی و یک پوسته ای که می تواند لحیم را تر کند (solder wettable)موثر خواهد بود. در این حالت از سیلیکا بعنوان هسته و از فلزات نجیبی مانند طلا، نقره و پالادیوم نیز بعنوان پوسته استفاده می شود.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربردها و نقش فناوری نانو در زمینه بهبود خواص تجهیزات صنایع بالادستی نفت و گاز انجام شده است. همانگونه که در متن و با اشاره به منابع معتبر ذکر شد، در هر صنعتی مانند صنعت نفت و گاز، استفاده مناسب و نیز پایداری تجهیزات مورد استفاده که در معرض انواع تخریب ها قرار دارند امری حیاتی است و امروزه فناوری نانو با پیشرفت هائی که در این زمینه حاصل نموده کمک شایانی به ذخیره زمان و انرژی و نیز هزینه

http://edu.nano.ir

نموده است. در این راستا استفاده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی، نانوکامپوزیت ها، نانوروانسازهای جامد و نانوذرات سبب کاهش اصطکاک، بهبود خواص حرارتی و الکتریکی، افزایش مقاومت خوردگی و سایش و غیره در شرایط مختلف عملیاتی که دارای سختی زیاد بوده گردیده و بازده عملیات اکتشاف، استخراج، تولید و بهره برداری از مخازن را بهبود چشمگیری می بخشد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنایع، به ویژه صنعت نفت را می توان با استفاده از نانو فناوری که نگرشی نوین در چینش و ساختار مواد بوده و سبب بهبود خواص فیزیکی، شیمیائی، حرارتی و مکانیکی آنها می گردد، تا حدود زیادی مرتفع نمود.

فهرست

منابع

http://69.90.243.152/~hypower6/index.php/focus/oil-a-gas

2. http://www.solargess.org/Literatures%20share-EndNote/电子书/物理/Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings/Chapter 14 - Nanocomposite Coatings for Severe Applications.pdf
3. Erdemir, A. “Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication”. Tribology International, Vol.38, pp.249–256, (2005)
4. Noveiri, E. and Torfi, S. “Nano Coating Application for Corrosion Reduction in Oil and Gas Transmission Pipe: A Case Study in South of Iran”. IPCSIT, vol.15, pp.56-63, (2011)
5. www.abrasiveshub.com/img/PG000786.pdf
6. Rapoport, L., Leshchinsky, V., Lapsker, I., Volovik, Y., Nepomnyashchy, O., Lvovsky, M., Popovitz-Biro, R., Feldman, Y., Tenne , R. “Tribological properties of WS2 nanoparticles under mixed lubrication”. Wear, Vol. 255, pp. 785–793, (2003)
7. https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/nanomanufacturing/pdfs/nanocomposites_drill_bits.pdf
8. http://www.lanl.gov/orgs/tt/pdf/techs/ultratough_entry.pdf
9. http://www.nano.ir/newstext.php?Code=11372
10. http://www.lboro.ac.uk/research/iemrc/documents/ResearchPortfolio/LUW_RP_03_NANO.pdf

http://edu.nano.ir

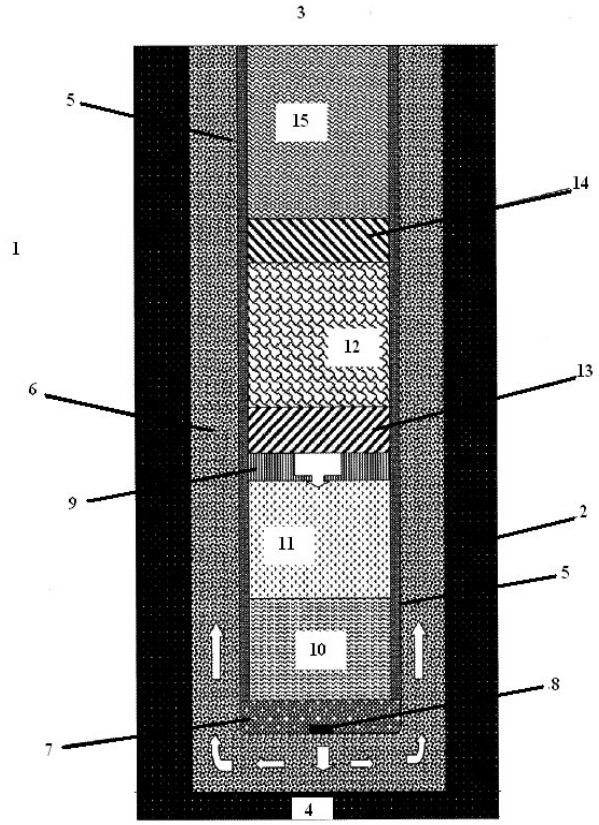
قسمت چهارم: کاربرد نانوفناوری در بهبود سیمان و سیال حفاری

امروزه نانوفناوری سبب ایجاد انقلابی در علوم مهندسی شده و به دلیل گستره وسیع این علم، صنعت حفاری را نیز مانند سایر صنایع تحت تاثیر قرار داده است .در این میان استفاده از علم نانو در بهبود خواص سیال حفاری به سبب بازده بالا، پایداری زیاد و روش های متنوع اعمال روی چاه، یکی از مهمترین جنبه های مورد بررسی توسط محققین می باشد. استفاده از نانوذرات در سیال حفاری، محققان را قادر می سازد تا با تغییر ترکیب، اندازه و توزیع نانوذرات، به سرعت خواص سیال حفاری را تصحیح نمایند. همچنین در عملیات سیمانکاری چاه نیز با استفاده از ترکیبات پیشرفته می توان بازده و بهره وری و نیز هزینه عملیات را با استفاده از نانوفناوری به میزان بسیار زیادی بهبود بخشید. در این مقاله به بررسی تاثیرات نانوفناوری بر بهبود خواص سیال حفاری و همچنین سیمان پرداخته و جنبه های مهم و موفقیت آمیز علوم نانو در عملیات حفاری تشریح خواهد شد .

۱-مقدمه

در حالت کلی عملیاتی که به منظور تولید سیال هیدروکربوری انجام می گیرد را می توان به اکتشاف، حفاری، تولید و استخراج و نیز فرآیندهای ازدیاد برداشت تقسیم بندی نمود که هر کدام از آنها دارای روش های متعددی جهت بهبود فرآیند می باشند .عملیات حفاری در حقیقت بخش اولیه دسترسی به سیال درون مخزن می باشد و توسعه مناسب این عملیات، نقش چشمگیری را در افزایش بازده تولید ایفا می کند. در این میان سیالات حفاری موسوم به drilling fluids و یا drilling muds شاهرگ اصلی یک عملیات موفقیت آمیز حفاری می باشند. هزینه یک سیستم سیال حفاری بخش عمده ای از هزینه حفر یک چاه جدید را تشکیل می دهد و به همین دلیل استفاده از سیالات مفیدتر و بهبود یافته بخش مهمی از مطالعات محققان را تشکیل می دهد. سیال حفاری باید توانائی مناسبی در خنک کردن مته حفاری، روانسازی لوله های گردان حفاری، پاکسازی مناسب چاه و غیره داشته باشد. در غیر اینصورت مشکلاتی از قبیل هرزروی، آسیب سازند، چسبندگی لوله ها، نیروهای دراگ و تنش بالا پدید می آید. این مشکلات بخصوص در چاه هائی با دما و فشار بالا بیشتر دیده شده است. بنابراین دستیابی به سیالی که مقاومت بالائی در شرایط دما و فشار بالا نشان می دهد در این حیطه بسیار مهم است .اصولا ویسکوزیته، دانسیه سیال حفاری فاکتورهای کلیدی هستند که رفتار سیال را کنترل می کنند و باید در طول عملیات ثابت باقی بمانند. همچنین در عملیات سیمانکاری چاه نیز با استفاده از ترکیبات پیشرفته در ساختار سیال حفاری و سیمان، می توان بازده و بهره وری چاه را تا حدود زیادی بهبود بخشید. اغلب از سیمانکاری جهت ثابت سازی و استحکام دیواره چاه حفر شده استفاده می گردد. در این حالت سیمان سبب چسبیدن سطح خارجی لوله درون چاه به دیواره می گردد و بدنه چاه را نیز محکم نموده و از ورود سیالات ناخواسته موجود در لایه های مختلف زمین به درون چاه جلوگیری می کند. همچنین جلوگیری از خوردگی بدنه خارجی لوله ها و نیز ورود سیالات اضافی به قسمت های سیمانکاری شده از

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی



۱: چاه
۲:سازند
۳:سر چاه (wellhead)
٤:کف چاه (bottom-hole)
٥:لوله جداری (casing)
٦:فضای حلقوی بین دیواره خارجی لوله جداری و سازند
۷:کفشک راهنما
۸:روزنه
۹:طوقه شناور
۱۰:سیال حفاری
۱۱: سیال جدا کننده
۱۲:دوغاب سیمان
۱۳:پلاگ پائینی
۱٤:پلاگ بالائی
۱٥:سیال جابه جائی

شکل ۱ -شمای کلی چاه در حین عملیات حفاری و سیمانکاری

مزایای استفاده از سیمان در دیواره چاه می باشد. همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، عملیات حفاری و سیمانکاری چاه دارای اجزای ذیل می باشد

طبق شکل ۱، عملیات حفاری از سر چاه (wellhead) شروع شده و تا رسیدن به سازند ادامه می یابد. پس از هر مرحله حفاری، رشته های حفاری (drill string) برداشته شده و لوله جداری (casing) به درون چاه رانده می شود. در این حالت نوعی ناحیه حلقوی بین سطح خارجی لوله جداری و دیواره داخلی چاه ایجاد می گردد. معمولا نوعی کفشک راهنما و متمرکز کننده (centralizer) به انتهای رشته های لوله جداری متصل می کنند این کفشک راهنما دارای یک روزنه است بطوریکه جریان سیال در داخل لوله جداری و به سمت پایین حرکت کرده و از طریق این روزنه بیرون می آید و به درون منطقه حلقوی و به سمت بالا جریان می یابد. به علاوه نوعی طوقه شناور می تواند در لوله جداری و در نزدیکی کف چاه قرار داده شود تا از برگشت جریان تا به داخل لوله جداری جلوگیری نماید . همچنین سیال حفاری موجود در چاه در حین قرار دادن لوله جداری را می توان با استفاده از سیال حفاری (یا سیال جایگزین مناسب دیگر) با حرکت دادن به سمت پایین از درون رشته های لوله جداری، از داخل طوقه شناور و روزنه کفشک راهنما و نهایتا با حرکت دادن به سمت بالا در ناحیه حلقوی، از چاه خارج نمود. از آنجائیکه دوغاب های سیمان اغلب با سیالات حفاری ناسازگار هستند، در حین عملیات سیمانکاری می توان پس از سیال حفاری از سیال جداکننده (spacer fluid)استفاده نمود. در این حالت پس از سیال جدا کننده، دوغاب سیمان با قرارگیرفتن در بین دو پلاگ جامد بالائی و پلاگ نفوذپذیر/تخریب پذیر پایینی وارد لوله جداری می شود. سپس سیال جایگزین (بطور مثال سیال حفاری) – که گاهی اوقات سیال جدا کننده نیز پشت سر آن است–سبب اعمال نیرو به سیستم پلاگ بالایی –دوغاب سیمان– پلاگ پایینی و حرکت آن به سمت پائین

http://edu.nano.ir

لوله جداری می شود تا جائیکه پلاگ پائینی به طوقه شناور برسد. در این نقطه پلاگ پائینی دچار شکست شده و دوغاب سیمان از درون طوقه شناور، از آنجا به داخل روزنه و نهایتا به داخل ناحیه حلقوی جریان می یابد، تا زمانیکه پلاگ بالائی به پلاگ پائینی بچسبد

۲- کاربرد نانوفناوری در بهبود سیال حفاری و سیمانکاری چاه

۲-۱-استفاده از نانوذرات و نانو سیال در بهبود خواص سیال حفاری

محققینی چون Abdo و Haneef نشان داده اند که استفاده از نانوذرات سبب بهبود خواص سیال حفاری می گردد. طبق مطالعات ایشان، استفاده از سیال حفاری بر پایه نانوذرات علاوه بر بهبود خواص عملیات سبب کاهش هزینه ها به نحو چشمگیری می شود. در این حالت به این سیالات اصطلاحا سیال حفاری بهبود یافته از طریق نانوفناوری Nano (Enhanced Drilling Fluids یا NEDF) اطلاق می شود. اصولا مزایای استفاده از NEDF را می توان در چندین مورد برشمرد:

۲-۱-۱هزینه

استفاده از سیالات حفاری در حالت معمولی نیاز به اضافه نمودن افزایه هائی دارد که اغلب گران بوده مقادیر زیاد و شرایط خاصی را نیز می طلبند. در حالیکه با استفاده از نانوذرات، کنترل پذیری سیال و میزان استفاده، بهینه شده و هزینه ها نیز به نحو چشمگیری کاهش می یابد. همچنین با استفاده از این نوع سیالات پیشرفته، میزان برداشت از مخازنی که دارای شرایط خاص مثل عمق زیاد هستند افزایش می یابد و با کاهش زمان غیر مفید در طول پروسه حفاری به دلیل رفع مشکلات، در زمان و هزینه ها صرفه جوئی خواهد شد.

۲-۱-۲فنی

از لحاظ فناوری نیز با استفاده از NEDF ها می توان حفاری های نوین مانند افقی/جهت دار را نیز بهبود بخشید و حفاری زیر تعادلی (under-balanced drilling) را کنترل کرد.

۲-۱-۳- رفع مشکل چسبندگی لوله ها (pipe sticking)

استفاده از NEDF ها در عملیات حفاری سبب شکل گیری یک نانو فیلم بر روی سطح رشته های حفاری شده و از این رو باعث کاهش تمایل چسبندگی گل کبره (mud cake) به سطوح شده و مشکلات چسبندگی لوله ها را تا حدود زیادی کاهش می دهد.

۲-۱-٤- رفع مشکل هرزروی گل حفاری (lost circulation)

در حین استفاده از گل حفاری مقداری از سیال آن به دلیل وجود کانال ها، شکست ها و غیره به درون سازند رفته و سیال رفته رفته سنگین تر شده و گردش آن در چاه و انتقال ذرات داخل چاه به سطح زمین سخت تر می گردد، در حالیکه معمولا کنترل خاصی روی این مسئله وجود ندارد. با استفاده از نانوذرات، میزان توانائی حمل ذرات درون چاه توسط سیال بهینه شده و امکان تثبیت فشار و دانسیته سیال تحت شرایط متنوع عملیاتی بوجود می آید که در نهایت سبب کاهش هرزروی سیال می گردد .

۲-۱-۵- رفع مشکل فرسایش دیواره چاه

زمانیکه سیال در چاه با موانع برخورد می کند ممکن است دچار چرخش شده و در این حین بدنه چاه را دچار فرسایش کند. به منظور کاهش این اثرات باید گرانروی و سرعت سیال بهینه باشد که با استفاده از نانوذرات می توان به این هدف دست یافت .به گونه ای که مقایسه یک سیال پایه معمولی و بدون افزایه، یک سیال پایه دارای افزایه و یک سیال پایه دارای نانوذرات (نانو سیال)، نشان دهنده این است که در نانوسیال، فرسایش دیواره چاه همزمان با افزایش گرانروی سیال و کاهش سرعت آن، کمترین مقدار را دارد

۲-۱-٦ کاهش نیروی کشش و گشتاور درون چاه

اغلب به دلیل نیروی اصطکاک مابین رشته های حفاری و دیواره چاه، نیروهای کششی و گشتاوری مشکل سازی در چاه پدید می آید که سیالات حفاری معمولی قادر به کاهش آنها نمی باشند. در حالیکه NEDF ها یا نانوسیال ها به دلیل

http://edu.nano.ir

توانائی تشکیل فیلم های نانومتری بر روی سطوح، قادر به کاهش مقاومت اصطکاکی بین لوله ها و دیواره چاه می باشند.

۲-۱-۷- پایداری حرارتی

همانگونه که می دانیم گرانروی یک سیال حفاری و ازآنجا توانائی آن در پیشروی درون چاه با افزایش دما کاهش می یابد. در حالیکه سیال حفاری مناسب باید در شرایط دما و فشار بالای درون چاه، قابلیت ها و خواص خود را تا حد ممکن حفظ کند. در این حالت نانوذرات که دارای هدایت حرارتی فوق العاده می باشند، در انواع، ترکیبات و اندازه های متنوع می توانند منجر به تولید نانوسیالاتی شوند که دارای گرانروی مشخص و از لحاظ دمائی پایدار می باشند. همچنین Lee و همکارانش توانستند نشان دهند که استفاده از سیالات حفاری هوشمند دارای قابلیت کنترل مغناطیسی به صورت درجا(in-situ) ، می تواند سبب کنترل گرانروی سیال تحت یک میدان مغناطیسی گردد. در این راستا نشان داده شده است که با استفاده از نانوذرات مغناطیسی (اکسید آهن) و بنتونیت، می توان سیال حفاری بسیار مناسبی که دارای خواص رئولوژیکی و انتقال حرارت چشمگیری است تولید نمود. در این حالت دو نوع سیال حفاری متفاوت مورد بررسی قرار گرفته اند :

۱)سیالاتی بر پایه ذرات هیبریدی که در آنها نانوذرات مغناطیسی در فضاهای بین لایه ای ذرات بنتونیت قرار گرفته اند.

۲)سیالاتی بر پایه مخلوط های ساده نانوذرات و ذرات بنتونیت

بررسی مغناطیسی این سیالات نشان می دهد که ویسکوزیته آنها می تواند با افزایش شدت میدان مغناطیسی به طرز چشمگیری تحت تاثیر قرار بگیرد .طبق مطالعات، زمانیکه سیال مغناطیسی بر پایه ذرات بنتونیت و نانوذرات آهن تحت تاثیر یک میدان مغناطیسی قرار می گیرد، ذرات دچار بازآرائی شده، برهمکنش نیروهای دور برد(long-range) ، نیروهای جاذبه واندروالس و سایر نیروها مجددا به تعادل رسیده و امکان کنترل وسیعی روی پارمترهای مختلف از جمله گرانروی سیال، دانسیته و هدایت حرارتی آن بوجود می آید .

۲-۲- استفاده از نانوکامپوزیت ها در ساختار سیال حفاری

همانگونه که Bicerano در پتنت خود ثبت نموده است، می توان با استفاده از نانوکامپوزیت های گرماسخت (Thermoset)و افزودن آنها به سیالاتی مانند سیال حفاری از هرزروی سیال به درون سازند جلوگیری کرده و نیز مقاومت دیواره چاه را نیز افزایش داد. هرزروی سیال به اصطلاح به معنای تمایل فاز مایع سیال حفاری جهت عبور کردن از میان فیلتر کیک تشکیل شده، و ورود به داخل سازند می باشد. در این حالت اغلب هرزروی پائین و شکل گیری لایه نازکی از فیلتر کیک که دارای تراوائی کمی است از نشانه های عملکرد مثبت یک سیال حفاری می باشد .این نوع افزایه های سیال حفاری را اغلب بصورت چندکاره انتخاب می کنند .برای مثال به گونه ای که هم هرزروی و هم افزایش مقاومت دیواره چاه بهینه گردد. ذرات نانوکامپوزیتی گرماسخت مورد استفاده در این روش می توانند دارای شکل های متفاوت پودری، گلوله ای، دانه ای، فیبرهای کوتاه، میله ای، سیلندری و غیره و نیز دارای اندازه های متنوع باشند. این گونه نانوذرات مقاومت حرارتی و تجزیه ای و سختی مناسبی در شرایط نامناسب از خود نشان می دهند. همین خواص منحصر به فرد آنها را تبدیل به مواد مناسبی برای استفاده در شرایطی با دما و فشار بالا می گرداند. این ذرات می توانند دارای وزن مخصوصی بین ۰.۷۵ تا ۱.۷۵ بوده و با افزایه های دیگری نظیر کلسیم کربنات، لیتیم کربنات، سنگ آهک، سنگ مرمر و برخی اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار گیرد

۲-۳- استفاده از نانوذرات در بهبود خواص سیمان

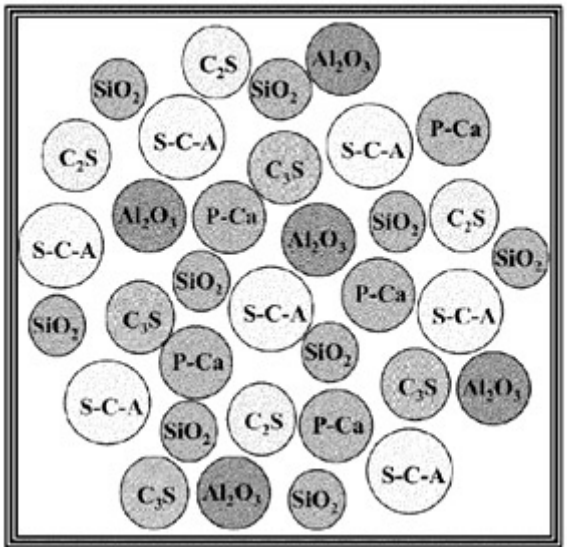
اصولا عملیات سیمانکاری چاه به منظور بهره برداری موثر و ایجاد ارتباط مابین سر چاه و سیال موجود در مخزن

http://edu.nano.ir

انجام می گیرد .در این میان عملیات سنتی سیمانکاری با مشکلاتی مانند پائین بودن مقاومت مکانیکی سیمان، پائین بودن مقاومت مکانیکی سازند، مهاجرت گاز و سیال ناخواسته و نیز برخورد با گاز ترش درون مخزن، رو به رو می باشد. همچنین سیمانکاری اولیه در چاه ممکن است به دلیل تنش های ایجاد شده در اثر فشار و دمای بالا و نیز حرکت لوله ها دچار نقصان شود. این گونه تنش ها اغلب در اثر دما و فشار بالای سیال درون چاه و نیز عملیات آزمایش ، مشبک کاری، تزریق سیال یا تولید سیال ایجاد می گردند .برای مثال زمانیکه از بخار داغ برای افزایش تولید از چاه استفاده می گردد و یا خود سازند دارای دمای بالائی است، شرایط موجود در چاه سبب انبساط لوله ها هم در جهت شعاعی و هم در جهت طولی و در نهایت ایجاد تنش در ماده سیمانی بین دیواره چاه و لوله ها می گردد. بنابراین تلاش های محققان در جهت تولید موادی است که استفاده از آنها در ساختار سیمان سبب افزایش سختی و نیز مقاومت گردد و همچنین در برابر شرایطی که منجر به ایجاد ترک خوردگی در دیواره چاه و نیز در خود سیمان می شود مقاومت کند. این شرایط می تواند حرکت سازند (formation shifting)، فشار لایه های فوقانی (overburden pressure)، نشست خاک(subsidence) ، خزش زمین ساختی(creep tectonic) ، حرکت لوله (movement pipe)، حفاری (drilling) و سایر عملیات درون چاهی باشد. همچنین یکی دیگر از مشکلات مهمی که بر سر راه فرآیند سیمانکاری بهینه در چاه وجود دارد، مهاجرت ناخواسته گاز از سازند زیرزمینی به درون ترکیات سیمانی می باشد. این مشکل ممکن است در حین سیمانکاری و قرار دادن مواد سیمانی در داخل چاه و در اثر برخورد سیالات پر فشار درون چاه با این مواد صورت گیرد. این پدیده ممکن است سبب ایجاد تونل هائی درون ماده اولیه و نرم سیمانی شود که پس از سخت شدن مقاومت آن را کاهش می دهند. مشکل مهم دیگر می تواند در خصوص برخورد سیالات خورنده با مواد سیمانی باشد. برای مثال وجود مواد اسیدی داخل چاه و یا گاز دی اکسید کربن که جهت ازدیاد برداشت مورد استفاده قرار می گیرد و در اثر تماس با آب اسید کربنیک تولید می کند سبب ایجاد آسیب در ساختار سیمان می گردد. همچنین اسید کربنیک موجود در چاه می تواند سبب تغییر سطح سیمان به کلسیم کربنات شود، پروسه ای که از آن به کربناسیون (carbonation)یاد می شود. سپس کلسیم کربنات تشکیل شده با اسید کربنیک موجود در محیط واکنش داده و درون آن حل می شود. این مشکل بخصوص در سیمان هائی که دارای تراوائی زیاد هستند (قبل از سخت شدن درون چاه در اثر برخورد با سیالات پر فشار، ساختار درونی آنها دارای حفرات و تونل های ریز و درشت شده است) شدیدتر است و نیاز به استفاده از ماده ای که به ترکیبات اولیه سیمان اضافه شده و این نقائص را کاهش دهد به شدت احساس می گردد. امروزه محققان دریافته اند که استفاده از نانوذرات در ساختار سیمان حفاری می تواند مشکلات موجود در مسیر سیمانکاری چاه را تا حدود زیادی کاهش دهد .

چنانچه Roddy و همکارانش توانستند نشان دهند که استفاده از نانورس هائی (nano-clays)مانند نانو- بنتونیت (nano-bentonite)و نانو- مونت موریلونیت (nano-montmorillonite)سبب بهبود ساختار سیمان مورد استفاده در عملیات حفاری چاه می گردد. نانو- مونت موریلونیت دارای ساختاری لایه ای شکل است و ابعاد طولی و عرضی آن بسیار بیشتر از ضخامتش می باشد. در حقیقت این ماده دارای ساختار سه لایه ای از آلومینا است که در بین دو لایه از سیلیکون به حالت ساندویچی قرار گرفته است. این ماده یکی از اجزای اصلی خاکستر های آتشفشانی است که دارای قابلیت تورم تا چندین برابر وزن و حجم اولیه در اثر جذب آب می باشد. همانگونه که Roddyو همکارانش ذکر کرده اند، استفاده از نانو-کلی ها در ساختار سیمان سبب بهبود خواص آن می گردد .برای مثال استفاده از نانو-

http://edu.nano.ir



شکل۲–یک ترکیب خاص از نانو–افزایه های بکار رفته جهت بهبود خواص سیمان در عملیات سیمانکاری چاه

رس ها در ساختار سیمان نسبت به ذرات کلی بزرگتر، سبب بهبود خواص مکانیکی مانند مقاومت فشاری و مقاومت کششی شده و نیز میزان تراوائی و ریسک پذیری سیمان در اثر مهاجرت گاز و یا خوردگی را به نحو چشم گیری کاهش می دهد. نانورس ها را می توان به اشکال مختلفی مانند نانو ذرات خشک و پودری شکل و یا سوسپانسیون های کلوئیدی در ساختار سیمان بکار برد . همچنین Mercado و همکارانش به بررسی نانو– افزایه ها (nano-additives)در ساختار سیمان بکار رفته در عملیات سیمانکاری چاه پرداخته و نشان داده اند که استفاده از ترکیب نانوذرات SiO_2-Cao-Al_2O_3 و حداقل یکی از نانوذراتSio_2 ، $2CaO.SiO_2$، $3CaO.SiO_2$ وAl_2O_3-P و ترکیبی از آنها، به نحو چشمگیری خواص مکانیکی و شیمیائی سیمان تشکیل شده را بهبود می دهد. ترکیب افزایه های مورد استفاده در این زمینه در شکل ۲ نشان داده شده است.

۲–٤–استفاده از نانوذرات در بهبود خواص سیال جدا کننده (spacer)

یکی از نکاتی که همواره می تواند در عملیات سیمانکاری مد نظر قرار گیرد، مسئله عدم تناسب دوغاب های سیمان و سیالات حفاری می باشد. زیرا اغلب این دو ماده از لحاظ شیمیائی با هم نامتناسب می باشند. در حقیقت اختلاط چنین سیالات نامتناسبی می تواند سبب شکل گیری ژل های با ویسکوزیته بالا گردند که جابه جا کردن آنها درون چاه مشکلات بسیاری را ایجاد می کند. از این جهت و به منظور جلوگیری از اختلاط دو سیال نامتناسب از سیال جدا کننده (spacer) استفاده می شود. از این رو یکی از مهمترین خصوصیات سیال جداکننده باید تناسب این ماده با سیالات حفاری و دوغاب سیمان باشد. همچنین این ماده باید دارای خواص رئولوژیکی و گرایشی مناسب باشد تا بتواند به جداسازی جامدات گرانوله و گل کبره های موجود در دیواره چاه کمک کند. معمولا ماده جا به جا کننده شامل یک سیال بر پایه محلول آبی و یک عامل متراکم کننده است. در این راستا Koons و توانست نشان دهد که افزودن نانوذرات به منظور بهبود خواص سیال جدا کننده و تصحیح دانسیته و تراکم این ماده به گونه ای که هم با سیال حفاری و هم با دوغاب سیمان در تناسب باشد، دارای کارآئی بسیار مناسبی می باشد. در این حالت ماده نهائی از یک سیال پایه و مجموعه ای از نانوذرات با خصوصیات زیر تشکیل می شود :

۱)دارای خلوص بالا باشند

۲)قطر آنها بین ۱۰۰–۱ نانومتر باشد.

۳)در سیال پایه به خوبی توزیع شده باشند

http://edu.nano.ir

٤)توانائی افزایش تراکم مخلوط نهائی جداکننده سیمان را داشته باشند، به گونه ای که وزن نهائی مخلوط به دست آمده تابعی از اندازه نانوذرات، میزان آنها و وزن مخصوص آنها باشد.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربرد ها و نقش نانوفناوری در زمینه بهبود خواص سیال و سیمان حفاری صورت گرفته است. همانگونه که با اشاره به منابع معتبر در متن نشان داده شد، استفاده از نانوذرات در ساختار سیال حفاری و سیمان منجر به افزایش مقاومت مکانیکی، خواص رئولوژیکی، هدایت حرارتی، بهبود گردش سیال، کاهش هزینه ها و بهینه نمودن بسیاری از پارامترهای مهم دیگرمی گردد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنعت نفت، به ویژه در بخش حفاری را با استفاده از نانوفناوری که نگرشی نوین در چینش و ساختار ماده بوده و سبب بهبود خواص آن می گردد، می توان تا حدود زیادی مرتفع نمود.

فهرست

منابع

Abdo, J., Haneef, M.D. “Nanoparticles: Promising Solution to Overcome Stern Drilling Problems”, NSTI-Nanotech, Vol. 3, pp. 635-638, (2010).
2. Koons, B.E., U.S.Patent, US0243236A1, 2010-7-30
3. http://www.aade.org/app/download/6857449204/2009NTCE-18-04+Tech+Paper.pdf
4. Bicerano, J., U.S.Patent, US0029878A1, 2009-1-29
5. Roddy, C.W., Ricky, L., Chatterji, J., Brenneis, D.C., U.S.Patent, US0025039A1, 2010-02-04
6. Mercado, Y.A.P., Ramirez, J.C.C., Acevedo, A.C.H., Mendez, S.I.M., U.S.Patent, US0075874A1, 2010-03-25

http://edu.nano.ir

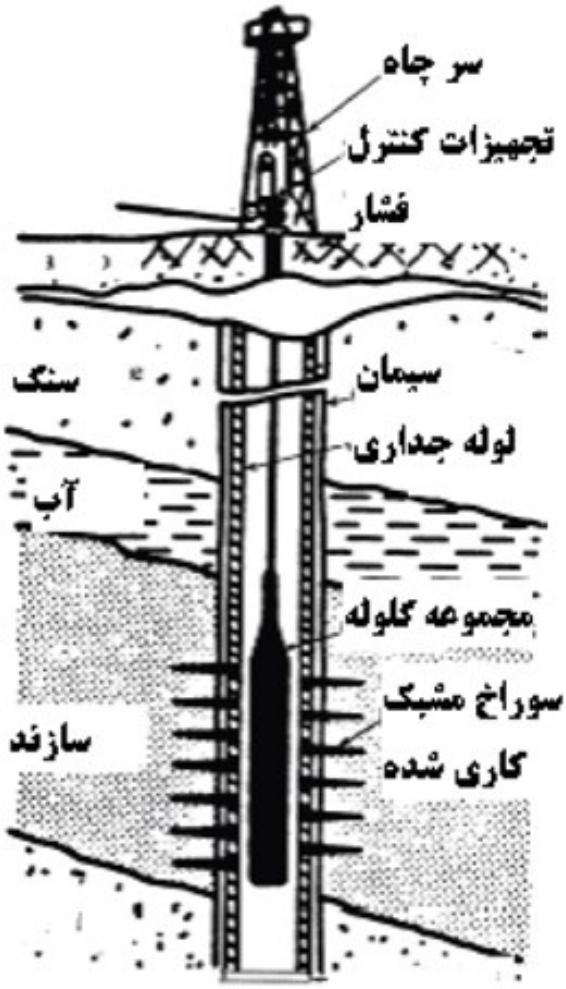
۲
۵

قسمت پنجم: کاربرد نانوفناوری در مشبک کاری چاه

قسمت عمده تکمیل یک چاه، مشبک کردن لایه تولیدی آن در صورت نیاز است. این عمل، یعنی برقرار کردن ارتباط بین لایه تولیدی و داخل چاه، با سوراخ کردن جداره پوششی چاه به چند روش صورت می پذیرد مانند: گلوله های خاصی که با یک روش مشخص از داخل چاه به سمت دیواره فلزی آن در عمق مورد نظر پرتاب می شود و یا به وسیله ی شهاب فلزی که با استفاده از باروت به وجود می آید. انجام عملیات مشبک کاری به نوع مواد منفجره، جنس گلوله، نوع سنگ و غیره بستگی دارد. امروزه با استفاده از نانوساختارها، مواد جدیدی تولید شده اند که علاوه بر طرف نمودن نقائص روش های قدیمی، روش های جدیدی را نیز در جهت بهبود فرآیند مشبک سازی دیواره چاه ارئه می کنند. دراین مقاله به بررسی ابزار مشبک کاری چاه، فرآیند مشبک کاری و پیشرفت های بوجود آمده در آن با استفاده از نانوفناوری پرداخته شده است.

۱-مقدمه

همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، مشبک کاری (Perforation)عملی است که در صنعت حفاری استفاده می‌شود. این عمل جهت سوراخ کردن لوله جداری برای عبور جریان سیال از مخزن به درون ستون چاه می‌باشد و بر اساس نوع مشبک کننده، به روش های مختلفی صورت می گیرد.



شکل ۱- نمائی از چاه در حال مشبک کاری

۱-۱- انواع مشبک کننده ها

۱-۱-۱ گلوله های مشبک کننده

در این روش چندین گلوله روی یک تفنگ مخصوص که شبیه به لوله است بسته شده و با رسیدن به عمق مورد نظر، با شوک الکتریکی که از روی چاه اعمال می شود بطرف دیواره فلزی چاه شلیک می‌شوند گردد . در حقیقت در این روش – که دیگر کاربرد ندارد- مشابه گلوله های تفنگ، پس از انفجار گلوله فلزی از تفنگ خارج و به سمت دیواره فلزی چاه پرتاب می گردد .

۱-۱-۲- لیزر

این روش کاملا جدید می باشد بطوریکه فناوری آن در دنیا در اختیار شرکت های محدودی قرار دارد. در این روش با استفاده از اشعه قدرتمند لیزر، لوله جداری چاه سوراخ می

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

گردد .

۱-۱-۳- شهاب فلزی (جت) مشبک کننده

همانطور که قبلا گفته شد عملیات مشبک کاری در ابتدا با استفاده از گلوله های معمولی انجام می گرفت لیکن با پیشرفت تکنولوژی در حال حاضر بیشتر از گلوله های مخصوص یا شهاب فلزی (جت) بدلیل اندازه (قطر سوراخ) و عمق نفوذ بیشتر استفاده می شود .تفنگ مشبک کاری به شکل های مختلفی می تواند فعال گردد، مانند ایجاد یک سیگنال، استفاده از یک خط نوری فیبری، یک خط کنترل هیدرولیکی و یا با استفاده از یک رسانا. در این حالت در حقیقت گلوله از دهانه تفنگ خارج نمی گردد ، بلکه در اثر انفجار دیواره فلزی به حالت ذوب در آمده و تغییر شکل داده و در اثر فشار زیاد بصورت جت به خارج از فشنگ راه یافته و بصورت یک شعاع گازی به سمت پوشش جداری چاه حرکت می کند و با سرعت تقریبی ۶۵۰۰ متر در ثانیه با آن برخورد می نماید و با ایجاد فشاری معادل ۵ میلیون پوند بر اینچ مربع و حرارت تولیدی جداره پوششی را سوراخ می کند و از داخل آن و دیواره سیمانی به داخل سنگ مخزن نفوذ کرده و ارتباط چاه با سنگ مخزن را ایجاد می نمایدکه عمق آن به طول و پهنای این شعاع گازی بستگی دارد. نحوه مشبک کاری، نوع و اندازه تفنگ انتخاب شده تأثیر مستقیم بر بازده و کیفیت عملیات خواهد داشت. در حال حاضر انواع مشبک کننده ها از این نوع با استاندارد های جهانی وجود دارند که توسط شرکت های سرویس دهنده در حال استفاده می باشند. خوشبختانه در ایران نیز از سال ۱۳۷٤ این نوع گلوله ها توسط صنایع دفاع تولید و توسط شرکت سرویس دهنده ایرانی (ملی حفاری) در چاه های مختلف بکار گرفته شده و نتایج خوبی در بر داشته است.

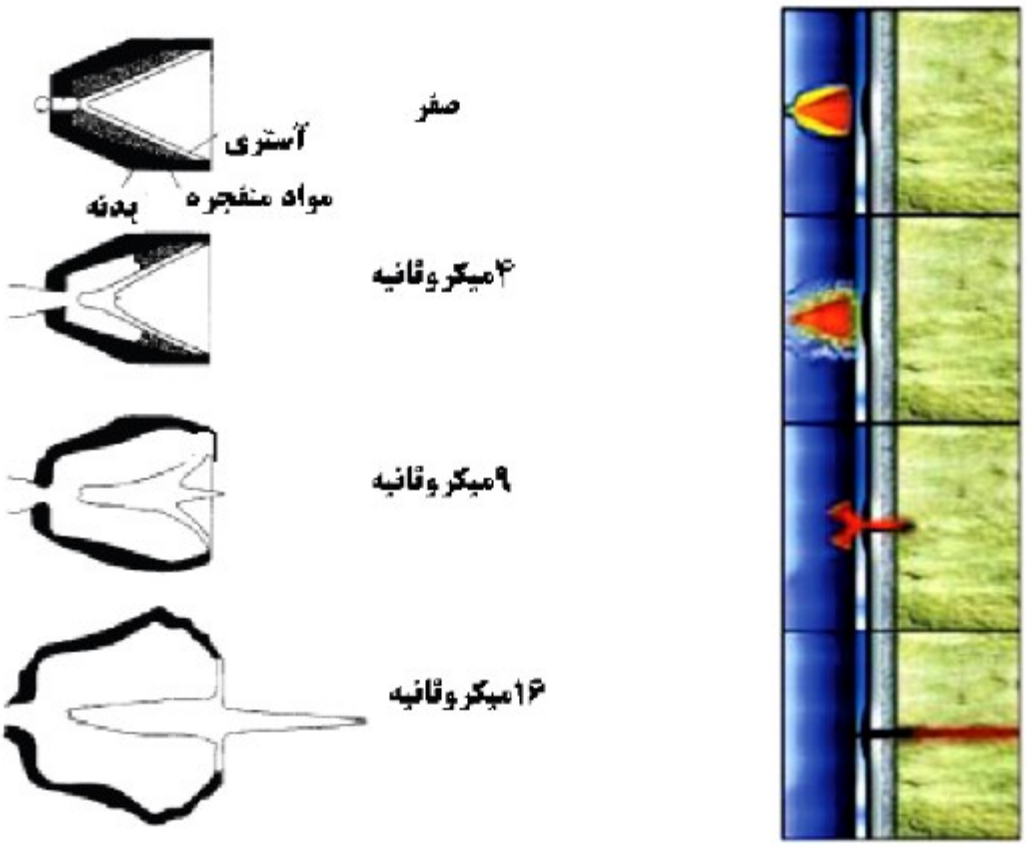
۱-۱-۳-۱-ساختار خرج گود (shaped charge)

مشبک کاری توسط ریل ها (carriers) که مجهز به گلوله ها (perforator guns)هستند صورت می گیرد. گلوله های

شکل ۲- اجزای اساسی یک خرج گود

مشبک کاری توسط ریل درون لوله جداری قرار می گیرد و سپس ولتاژ به چاشنی اعمال و سبب انفجار فتیله انفجاری می شود. گلوله های مشبک کاری در اثر انفجار ناشی از فتیله، منفجر و جت های کوچکی با سرعت بالا ایجاد می کنند. در واقع گلوله های مذکور نوعی خرج گود (shaped charge)می باشند. شکل ۲ نشان دهنده اجزای اصلی یک خرج گود می باشد. در حقیقت خرج گود، استوانه ای متشکل از ماده منفجره است با حفره ای توخالی در یک انتهای آن و یک چاشنی در انتهای دیگر آن بطوریکه حفره توخالی خرج با یک لایه نازک فلزی (آستری) یا liner پوشانده می شود. پس از شروع انفجار، از نقطه شروع انفجار یک موج کروی به بیرون گسترش می یابد که با سرعت بسیار زیاد حرکت کرده و با رسیدن به آستری جامد، در اثر فشار بالای انفجار به ماده آستری شتاب داده و باعث انهدام آن می شود. مواد تشکیل دهنده آستری که به شدت تغییر شکل یافته اند به طرف محور خرج گود شتاب گرفته و در آنجا پس از برخورد با یکدیگر جریانی از ذرات پر سرعت بوجود می آورند که به آن جت گفته می شود. جت های ایجاد شده در داخل لوله جداری، سیمان و سازند چاه نفوذ کرده و دیواره چاه را مشبک می کنند. در شکل ۳، نحوه تشکیل جت در زمان های مختلف و فرایند مشبک کاری نشان داده شده است امروزه محققان تلاش های بسیاری را در جهت افزایش بازده این عملیات انجام داده

http://edu.nano.ir



شکل ۳- تشکیل جت در زمان های مختلف و فرایند مشبک کاری

اند که از مهمترین آنها می توان به استفاده از مواد پر انرژی در ساختار ماده آستری اشاره نمود.

۲- کاربرد نانوفناوری در زمینه مشبک کاری چاه

۲-۱- استفاده از نانومواد

جنس مواد بکار رفته در ابزار مشبک کاری اهمیت حیاتی در انجام این فرایند دارد و در این میان نانو مواد در این حیطه پتانسیل خوبی جهت بکار گرفته شدن دارد.

۲-۲- استفاده از نانوپوشش ها

در حقیقت نانوپوششها گونه‌ای از لایه‌های نازک هستند که یا ابعاد آنها در حد نانو می‌باشد، و یا زمینه‌ای (سُل) دارند که ذرات ریز در ابعاد نانو در آن پراکنده شده‌اند و خواص ویژه‌ای را به آن می‌بخشند. یکی از مواردی که در حال حاضر فناوری نانو در آن به طور گسترده و مؤثری مورد استفاده قرار گرفته است، فرآیندهای پوشش دهی و به دنبال آن تولید مواد نانوساختار است. بررسی‌های انجام گرفته بر روی نانوپوشش ها نشان می‌دهد که خواص آنها در بسیاری موارد نسبت به پوششهای معمولی بهبود چشمگیری دارد.

نانوپوششها در مقایسه با پوشش های میکرومتری از ضریب انبساط حرارتی، سختی و چقرمگی بالاتر و مقاومت بیشتر در برابر خوردگی، سایش و فرسایش برخوردار هستند. تاکنون عمده تحقیقات انجام شده بر روی نانوپوششها مربوط به پوشش های با سختی بالا و فوق سخت (Super hard)است. پوششهای فوق سخت پوششهایی هستند که سختی آن ها بیشتر از ٤٠ گیگا پاسکال است

۲-۲-۱- انواع نانوپوشش ها

چهار گروه مهم از نانوپوشش ها عبارتند از:

۱)پوشش های دانه ای (nano grade)

۲)پوشش های شبکه ای و چند لایه ای (super lattice)

۳)پوشش های لایه نازک (Thin films)

٤)پوشش های نانوکامپوزیتی

۲-۲-۱-۱- پوشش های نانوکامپوزیتی

در بین چهار نوع از پوشش های نانوساختار، پوشش های نانوکامپوزیتی بیشترین کاربرد را دارند، زیرا با استفاده از آن ها می توان خواص منحصر به فرد شیمیایی و فیزیکی را بر

http://edu.nano.ir

روی سطح قطعات ایجاد نمود. در این پوشش ها که از دو فاز زمینه و تقویت کننده تشکیل شده اند، فاز نانوکریستالی (تقویت کننده (در فاز آمورف (ماده زمینه) جاسازی شده است. در این دسته از نانوپوشش ها اندازه ی فاز نانوکریستال و نحوه توزیع آن به درون فاز آمورف بسیار حائز اهمیت می باشد. هرچه اندازه مواد نانوکریستالی کاهش یابد، تشکیل نابجایی ها به تأخیر افتاده و تغییر شکل پلاستیکی کمتر رخ می دهد. توزیع ذرات نیز باید به نحوی باشد که فاصله بین دو ذره نانوکریستالی در حدود نانومتر باشد .چنانچه این فاصله زیاد باشد باعث ایجاد ترک و گسترش آن در ماده زیرلایه می گردد. فاصله بیش از حد کم بین این ذرات نیز امکان ایجاد واکنش بین صفحات اتمی دانه های نانوکریستال را به وجود می آورد. لذا در طراحی و ساخت این پوشش های نانوکامپوزیتی، اندازه، درصد حجمی و توزیع این ذرات فاکتورهای مهمی هستند و تغییر هر یک از این موارد روی چقرمگی و سختی پوشش تأثیر خواهد گذاشت. روش های مختلفی برای پوشش دهی نانوکامپوزیت ها وجود دارد اما اغلب از روش کندوپاش مغناطیسی، پاشش حرارتی و رسوب شیمیایی بخار استفاده می شود .

۲-۲-۱-۲-استفاده از نانوکامپوزیتها در ساختار تفنگ مشبک کننده

معمولا در چاه هائی با دما و فشار بالا نیاز است تا از تفنگ های مشبک کننده با استحکام بیشتری استفاده گردد و یا برای مثال بدنه تفنگ مشبک کننده با ضخامت بیشتری تولید گردد. در عین حال از آنجا که ضخامت سیستم مشبک کننده دارای محدودیت هائی می باشد و نباید از یک مقدار خاص بیشتر گردد، این افزایش ضخامت در تعداد گلوله های مشبک کننده تاثیر می گذارد و سبب می شود که به دلیل محدودیت فضا لاجرم از خرج گودهای shaped charges کوچکتری استفاده گردد. در این حالت امکان نفوذ گلوله ها به داخل سازند کاهش می یابد. از این رو محققان به بررسی روش های ساخت تفنگ هائی با قابلیت کاربرد در چاه های با دما و فشار بالا، بدون افزایش ضخامت بدنه پرداخته اند. در این راستا استفاده از پوشش های نانوکامپوزیتی با قابلیت استحکام بسیار بالا در ساختار لایه بیرونی و درونی تفنگ های مشبک کننده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این حالت می توان تمام بدنه تفنگ و یا بخش بیرونی آن را از ناانوکامپوزیت هائی بر پایه آهن تهیه کنند. سایر مواد مورد استفاده نیز می توانند بور، کربن، کروم، منگنز، مولیبدن، نیکل، سیلیکون، تنگستن و غیره باشد .

۲-۳- استفاده از مواد نانوساختار

۲-۳-۱- استفاده از مواد نانوساختار در ماده آستری خرج گود

در صنعت نفت و گاز، اغلب با فشرده سازی، پودر فلز آستری را به فرم مخروطی شکل تبدیل می کنند. زمانیکه ماده منفجره دچار انفجار می شود، نیروی ایجاد شده سبب فروپاشی آستری شده و از انتهای خرج با سرعت بسیار زیادی بصورت توده مواد خارج می شود. این جت می تواند ماده هدف را سوراخ کند. در بسیاری از صنایع، هدف این است که جت به عمق بیشتری از ماده هدف نفوذ کند. برای رسیدن به این هدف، یکی از روش ها میتواند افزایش میزان ماده منفجره درون خرج گود باشد. ولی مشکل این روش در این است که مقداری از انرژی آزاد شده توسط انفجار در جهات مختلف و متفرق از جهت اصلی جت پراکنده می گردد و ممکن سبب ایجاد صدمات ناخواسته گردد. در صنعت نفت نیز استفاده از این روش می تواند سبب ایجاد صدمه در دهانه چاه و تجهیزات درون چاهی گردد.

روش دیگر جهت افزایش میزان عمق نفوذ، ایجاد تغییر در مواد مورد استفاده در ساختار آستری می باشد. در گذشته اغلب از فلز مس در ساختار این ماده استفاده شده است ولی امروزه مواد جدیدتری در این حیطه مورد استفاده قرار می گیرند. در حقیقت هدف تولید نوعی ماده آستری واکنش پذیر و دارای ترکیباتی است که در اثر فعال شدن، قابلیت

http://edu.nano.ir

تولید یک واکنش گرمازا را داشته باشند. به منظور دستیابی به این نتایج، ترکیب آستری را اغلب حداقل از دو نوع ماده انتخاب می کنند به گونه ای که با تامین انرژی کافی (میزان انرژی که بیشتر از انرژی فعالسازی واکنش گرمازاست) وارد واکنش شده و میزان بسیار زیادی انرژی تولید می کند که معمولا بصورت حرارت نمایان می شود. برای ایجاد واکنش گرمازا، نوعا ماده آستری از مخلوط استوکیومتری حداقل دو فلز ساخته می شود بطوریکه هنگام فعال سازی، این فلزات قابلیت تولید ترکیب بین فلزی (intermetallic product)و حرارت را دارند .همچنین می توان آستری را از ترکیب حداقل یک فلز و یک غیر فلز که می تواند اکسید فلزی باشد، مثل اکسید مس، اکسید مولیبدن یا اکسید نیکل و یا هر ترکیب غیر فلزی از گروه سه یا چهار اصلی، مثل سیلیکون، بور یا کربن انتخاب کرد. زمانیکه این مواد با یکدیگر مخلوط شده و به دمائی بالاتر از دمای فعالسازی می رسند، میزان زیادی انرژی تولید می کنند و دمای جت تولیدی می تواند به ۲۰۰۰ کلوین برسد. ولی اغلب مواد انتخاب شده نمی توانند قابلیت های مناسبی مانند دانسیته و مقاومت مکانیکی مناسب از خود نشان دهند .در این حالت به منظور بهبود خواص و بازده فرآیند، تاثیر اندازه ذرات فلزات تشکیل دهنده ماده آستری بر روی خواص جت تولیدی نیز مبحث بسیار مهمی است .زمانیکه از یک ترکیب خاص استفاده می شود، اندازه ذرات (grain size) نقش مهمی را در استحکام مواد و در نتیجه دانسیته فشاری ماده آستری ایفا می کند و مطلوب ترین حالت، دستیابی به بیشترین دانسیته جهت تولید جت سوراخ کن موثرتری است. درگذشته معمولا از پودرهائی با اندازه ذرات در حدود ۱ تا ۱۰ میکرومتر استفاده می شده است ولی ذراتی با ابعاد کمتر و نانوذرات نیز جدیدا مورد استفاده قرار گرفته و به آنها "nano-crystalline material" اطلاق می شود. زمانیکه ابعاد ذرات فلزات کاهش یافته و به زیر میکرومتر می رسد، واکنش پذیری و از آنجا گرمادهی آنها بسیار افزایش می یابد، زیرا با کاهش ابعاد، میزان سطح فعال ذرات افزایش پیدا می کند. بنابراین ترکیبی که بر اساس این ذرات شکل می گیرد سبب بهبود انرژی سینتیکی جت ایجاد شده می گردد

امروزه استفاده از ذرات نانومتری در ساختار ماده آستری به دلیل انرژی و حرارت بسیار زیاد تولیدی و نیز سطح فعال بسیار بالا مورد توجه ویژه قرار گرفته است. خواص تنگستن و مس بعنوان آستری، به دلیل دانسیته بالا و انعطاف پذیری بالا مشهور است و همین امر آنها را تبدیل به فلزات مناسبی جهت تولید این ماده می گرداند. برای مثال محققان نشان داده اند که استفاده از آستری های فشرده شده حاوی پودر تنگستن می تواند سبب افزایش چشمگیر عمق نفوذ در عملیات مشبک کاری گردد. طبق مطالعات، عمق نفوذ باحاصلضرب طول جت در دانسیته ماده آستری نسبت مستقیم دارد. بنابراین افزایش دانسیته ماده آستری سبب افزایش عمق نفوذ جت میگردد. زیرا تنگستن دارای دانسیته بالائی است و استفاده از آن با مقدار بالاتر از ۹۰٪ وزنی، سبب افزایش عمق نفوذ در عملیات مشبک کاری می گردد. علاوه بر آن طول جت نیز بر روی عمق نفوذ موثر می باشد. برای رسیدن به یک جت طولانی باید آستری به گونه ای طراحی گردد که زمان تجزیه جت طولانی باشد. در این حالت مطالعات نشان می دهد که زمان تجزیه جت نیز با اختلاف سرعت ذرات (plastic particle velocity) رابطه عکس دارد و خود این پارامتر نیز دارای تابعیت یکنواخت از اندازه ذرات تشکیل دهنده ماده آستری می باشد .در نتیجه هر چه اندازه ذرات ماده ریزتر باشد، مدت زمان تجزیه جت (jet break up time) افزایش یافته و از آنجا میزان عمق نفوذ نیز بیشتر می شود. نتایج تحقیقات نشان می دهد که با استفاده از ذراتی با ابعاد کوچکتر از یک میکرون، قابلیت نفوذ ذرات آستری از جنس تنگستن افزایش چشمگیری می یابد. زمانیکه ابعاد ذرات تنگستن مورد استفاده به حدود ۲۵ نانومتر رسید، این قابلیت به

بیشترین مقدار خود افزایش پیدا می نماید. در حقیقت با داشتن ذراتی با ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر، به دلیل بهبود چشمگیر پلاستیسیته دینامیک، ذرات نانوکریستالی تنگستن بعنوان نوعی آستری بسیار مناسب عمل می کنند. این ذرات را می توان به روش های مختلفی از جمله رسوب دهی فیزیکی (PVD) و نیز توسط plasma arc reactor تولید نمود. در این رابطه Bourne و Graham موفق به تولید نوعی ماده آستری شدند که بیشتر از ۹۰٪ وزن آن از تنگستن و ۱۰٪ آن نیز پودر binder است و بصورت مخروطی شکل داده شده و ابعاد ذرات آن بین ۲۵ نانومتر تا ۱ میکرون می باشد.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربردها و نقش فناوری نانو در زمینه مشبک کاری چاه های نفتی و گازی انجام شده است. در ابتدا به اختصار روش ها مرسوم مشبک کاری لایه مورد نظر توضیح داده شده و اصول و چگونگی فرآیند مشبک کاری در دو حالت استفاده از تفنگ های معمولی و استفاده از خرج گود ها بعنوان نسل جدیدی از ابزارهای مشبک کاری مورد بررسی قرار گرفته است. سپس ساختار ماده آستری بعنوان یکی از مهمترین اجزای این سیستم تشریح شده و با نتایج علمی نشان داده شده است که مواد بکار رفته در ساختار آستری به چه صورت بر عملکرد این ماده در تولید یک جت پر انرژی و متمرکز تاثیر می گذارد. همچنین بر اساس روابط مستدل نشان داده شد که زمانیکه ابعاد ذرات سازنده ماده آستری در محدوده نانومتری قرار می گیرد، قابلیت نفوذ و نیز استحکام به میزان چشمگیری افزایش می یابد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنایع، به ویژه صنعت نفت را با استفاده از نانو فناوری که نگرشی نوین در چینش و ساختار ماده بوده و سبب بهبود خواص آن می گردد، می توان تا حدود زیادی مرتفع نمود .همانگونه که با اشاره به منابع معتبر در متن ذکر شد، نتایج آزمایش های انجام شده توسط محققان نشان می دهد که با استفاده از نانوذرات، نانوساختار ها و نانو پوشش ها می توان فرآیند مشبک کاری چاه های نفت و گاز را بهبود بخشید .

فهرست

منابع

1. http://www.civilica.com/Paper-IPEC01-IPEC01_115.html
2. http://www.civilica.com/Paper-NICEC09-NICEC09_230.html
3. http://www.nano.ir/paper.php?PaperCode=179
4. http://www.tebyan.net/newindex.aspx?
5. J. Hales, J.Burleson, J.Rodgers, U.S.Patent, US0300750A1, 2010-12-2
6. B. Bourne, K.Graham, U.S.Patent, US7261036B2, 2007-8-28
7. J.W. Rees, T.L. Slagle, U.S.Patent, US5567906A, 1996-10-2
8. L.R. Bates, B. Bourne, U.S.Patent, US8220394B2, 2012-7-17

قسمت ششم: کاربرد نانوفناوری در تولید و استخراج نفت و گاز

امروزه نفت و گاز بعنوان حیاتی ترین نیاز بشر به شمار آمده و فرآیند تولید و استخراج بهینه سیال از مخازن هیدروکربوری یکی از دغدغه های جهان کنونی در زمینه تامین سوخت می باشد. حال آنکه با در نظر گرفتن محدودیت منابع نفتی و گازی در جهان و نیز توانائی محدود بشر در اکتشاف، تولید و بهره برداری از منابع هیدروکربوری، نیاز به توسعه فناوری های جدید در جهت توسعه علمی و عملی استخراج و تولید احساس می شود. در این میان، فناوری جدید و منحصر به فرد نانو این پتانسیل را دارد که تغییرات چشم گیری را در حوزه های متنوع نفت و گاز ایجاد نماید .در این مقاله تاثیرات و عملکرد نانو فناوری بر تولید و استخراج از مخازن نفت و گازی بیان خواهد شد و با اشاره به منابع معتبر، کارآئی استفاده از نانو فناوری در این عرصه مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۱–مقدمه

بصورت کلی پروسه تولید و استخراج نفت و گاز را می توان در دو قالب کلی جداسازی و ازدیاد برداشت مورد بررسی قرار داد. پروسه جداسازی شامل تفکیک سیالات از یکدیگر و همچنین از آلودگی ها و سیالات نامطلوب بوجود آمده در حین فرآیند استخراج و تولید از چاه می باشد. پروسه ازدیاد برداشت نیز شامل انواع عملیاتی می گردد که سیال تولیدی از مخزن را مورد بهره برداری بیشتر قرار می دهد. امروزه ثابت شده است که علم نانو توانائی بهبود فرآیند ها در مقیاس مولکولی را دارا می باشد و تاثیر آن در حیطه فرآیندهای جداسازی و ازدیاد برداشت از مخازن نفتی و گازی نیز بسیار چشمگیر است. به گونه ای که با استفاده از نانوسورفکتانت ها، نانوغشاها، نانوذرات، نانوژل ها، نانوسیالات و هیدروژل های نانوکامپوزیتی، تحول عمده ای در جهت بهبود فرآیند استخراج و تولید سیال از مخازن نفتی وگازی بوجود آمده است. در این مقاله به بررسی فرآیند جداسازی با استفاده از نانوفناوری پرداخته و جزئیات مربوط به کاربرد و تاثیرات نانوفناوری در عملیات ازدیاد برداشت در یک مقاله مجزا مورد بررسی قرار می گیرد.

۲– کاربرد فناوری نانو در بهبود فرآیند تولید و استخراج چاه های نفتی و گازی:

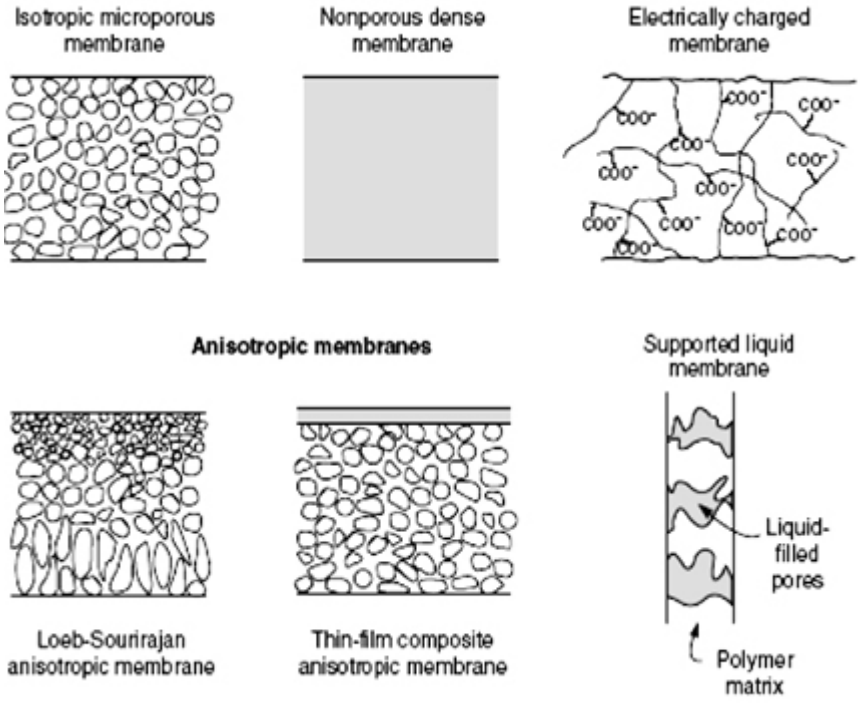
امروزه با استفاده از نوآوری های عرصه نانوفناوری، روش های متعدد و بسیار مناسبی جهت بهبود فرآیند استخراج و تولید نفت و گاز صورت گرفته است. در این زمینه می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۲–۱– استفاده از نانوغشاها

در حالت کلی غشا به ماده ای اطلاق می شود که بعنوان یک سد عمل کرده و سبب جداسازی دو فاز و همچنین محدود کردن انتقال اجزای شیمیائی معین بصورت گزینش شده می گردد. ضخامت غشاها می تواند از مقداری به کوچکی ۱۰ میکرون تا مقادیری در محدوده چند صدمیکرومتر متغیر باشد. در سالهای ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰، استفاده از غشاء جهت جداسازی کاربرد وسیعی پیدا کرد و در پایان سال ۱۹۸۰، نانوغشاء ها متولد شدند. از نانوغشاءها معمولا در فرآیند نانوفیلتراسیون استفاده می شود. این پروسه بصورت کلی در مورد مواد حل شده در مایعات و نه

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

http://edu.nano.ir



شکل ۱– انواع غشاء

مواد توزیع شده در آنها کاربرد دارد. در این حالت پروسه جداسازی شامل نفوذ مولکول های حلال در جرم ماده غشائی بوده که توسط فشار انتقالی بالای غشاء، و نه حفرات آن صورت می گیرد. در حقیقت نانوفیلتراسیون نوعی پروسه جداسازی در فاز مایع است که جامدات حل شده را جدا می سازد [۲]. امروزه نانوفیلتراسیون کاربرد های بسیاری در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت دارد. برای مثال نمک زدائی، تصفیه آب زائد، جداسازی مواد آلی و غیره. قطر حفرات در نانوفیلتر از نیم تا یک نانومتر می باشد.

پروسه جداسازی و انتقال ماده در نانوفیلترها توسط نفوذ، جابجائی و مهاجرت الکترونی صورت می گیرد. در این حالت بارهای منفی روی سطح قرار گرفته و یون های مثبت جذب می شوند (بعلت تفاوت بین ثابت دی الکتریک در حفرات نانوفیلتر، ماده نانوغشاء و حلال .همچنین جداسازی گازهای تولیدی پروسه مهمی در صنعت تولید و استخراج به شمار می رود. در این حالت استفاده از غشاء به دلیل سادگی و هزینه پائین بسیار مناسب می باشد. ولی رابطه معکوس بین گزینش پذیری اجزای یک گاز و تراوائی آنها سبب کاهش تاثیر استفاده از غشا می گردد .در این حالت استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت پلیمر– ماده غیرآلی که بصورت هماهنگ گزینش پذیری و تراوائی را بهبود می بخشند بسیار مناسب است .نانوکامپوزیت های پلیمری– ماده غیرآلی از دو ماتریس یعنی یک پلیمر و یک ماده غیرآلی تشکیل شده است. در این حالت، فاز غیر آلی در مقیاس نانومتری درون فاز پلیمری توزیع می شود. به دلیل ساختار مناسب ایجاد شده، خاصیت جداسازی گازی غشاهای نانوکامپوزیت پلیمر– ماده غیرآلی نسبت به پلیمرهای خالص بهبود می یابد

۲–۲– استفاده از نانوژل ها

نانوژل ها ذراتی با ابعاد کمتر از میکرومتر هستند که در حضور آب متورم می شوند. در حقیقت این ذرات از یک شبکه سه بعدی از زنجیره های پلیمری آبدوستی که توسط پیوندهای پایدار کوالانسی متصل شده، تشکیل شده است. همچنین از آنجائیکه اندازه و شکل این مواد مشابه تک ماکرومولکول های خطی با ساختار مارپیچی می باشد، می توان آنها را در زمره زنجیره های پلیمری که به صورت درونی اتصال عرضی پیدا کرده اند در نظر گرفت. این

http://edu.nano.ir

ترکیب خاص از لحاظ ساختار و اندازه، این مواد را تبدیل به مبحث مورد علاقه محققان نموده است. بیشتر مخازن موجود در ایران بصورت کربناته بوده و پس از عملیات سیلاب زنی و تزریق گاز، بسیاری از نفت موجود در آنها در شکاف ها باقی می ماند. میزان اشباع زیاد نفت در این شکاف ها به دلیل کم بودن ضریب جاروب در مخازن شکافدار است. عامل مهم دیگر در اشباع بالای نفت در مخازن شکافدار، این است که بدلیل فشار موئینگی آن، نفت درون حفرات نفت دوست باقی می ماند. دلیل اصلی استفاده از سیلاب زنی پلیمری در بهره برداری از چاه، کاهش روانروی آب تزریق شده به مخزن و از آنجا افزایش احتمال جاروب مخزن توسط آب می باشد. زیرا آبی که سرعت حرکت بیشتری دارد با سرعت بیشتری وارد نواحی با تراوائی بالا می شود و تاثیر کمتری در افزایش نسبت آب/نفت دارد. ولی در عین حال استفاده از پلیمر ها دارای معایب خاص خود نیز می باشد که می توان با افزودن ژل و در حقیقت استفاده از ژل پلیمرها تا حدودی این معایب را برطرف نمود. علاوه برآن استفاده از ژل پلیمر ها نیز معایبی مانند تخریب ژل در اثر صدمات حرارتی، مکانیکی، میکروبی، تنش و غیره بهمراه دارد. در نهایت به منظور غلبه بر محدودیت های موجود در استفاده از ژل پلیمرهای موجود، نانوژل های جدیدی بر پایه پلی اکریل آمید- خاک رس (MMT) توسعه پیدا کردند و خواص آنها بصورت آزمایشگاهی تست شده و جهت استفاده در سیلاب زنی پلیمری مورد استفاده قرار گرفتند. اینگونه نانوژل ها در مقایسه با ژل پلیمرهای معمولی نتایج مناسبی در تست های حرارتی، مقاومتی و مکانیکی از خود نشان دادند. این نانوژل ها می توانند از محلول آبی با غلظت کم تا یک جامد الاستیک طبقه بندی شوند و یا بعنوان عامل مسدود کننده شکاف ها و یا انواع منحرف کننده ها مورد استفاده قرار گیرند

۲-۳- استفاده از نانوذرات

کنترل جریان سیال، یکی از مهمترین فاکتورها در استخراج سیالات هیدروکربنی می باشد. در این حالت جبهه جلوئی سیال تزریق شده باید تا حد امکان یکنواخت حرکت کند تا بتواند بصورت مناسب به درون سازند نفوذ کند. محققان به منظور بهبود این پروسه موفق به تولید عوامل سطحی و غیر نفوذ کننده بر پایه نانوذرات شده اند که می توانند میزان جریان را در عملیات استخراج و تولید بهبود دهند. در این حالت به نانوذراتی نیاز است که:

۱)به هیچ وجه به بدنه ماتریس سازند نچسبد

۲)در غلظت های بسیار پائین نیز قابل شناسائی باشد

۳)بتوانند سبب تغییر شکل سیال درون حفره شود

٤)بتواند سبب تغییر کشش سطحی بین هیدروکربن و آب شور و یا مابین سیال و سطح سنگ مخزن گردد

همچنین محققان دانشگاه MIT به تازگی کشف کرده اند که افزودن نانوذرات مغناطیسی که آب را دفع می کنند می توانند در صورت مخلوط شدن با نفت، و در نهایت با استفاده از یک آهنربای قوی، سبب جداسازی آسان مخلوط نفت و آب شوند و این امر در پروسه تولید و بهره برداری از مخازن نفتی نقش بسیار مهمی را ایفا می کند. این پروسه باید خارج از مخازن بازیافت نفت صورت گیرد تا از آلودگی محیط توسط نانوذرات جلوگیری شود. مطابق تحقیقات دکتر Zhan ، این پروسه که در آن از ferrofluid ها استفاده می شود- سیالاتی که دارای نانوذرات مغناطیسی هستند- نتایج بسیار مثبتی نشان داده است. در این پروسه مخلوط آب و سیال را از درون کانال عبور داده و در خارج از کانال نیز از یک آهنربای مناسب جهت هدایت به درون مکان مورد نظر قرار می دهند تا عملیات جداسازی به شکل بسیار مناسبی انجام گیرد. از جمله کاربردهای مهم دیگر نانوذرات می توان به استفاده از نانو مواد جهت تسهیل جدایش نفت وگاز در داخل مخزن و استفاده از نانوردیاب ها در داخل سنگ مخزن اشاره نمود. این نانو ذرات هنگامی

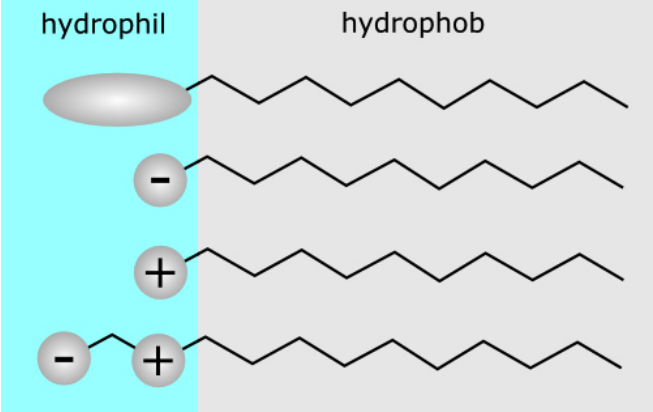
http://edu.nano.ir

که با سنگهای حاوی نفت خام تماس پیدا می کنند، محموله های خود را رها کرده و باعث رهایش نفت خام می شوند

۲-٤- استفاده از نانوسورفکتانت ها

مواد فعال سطحی یا همان سورفکتانت در سال ۱۹۵۰ از واژه surface active agent به معنای فعال کننده سطحی استخراج شده و به موادی اطلاق می شود که سبب کاهش کشش سطحی می شوند. این مواد را میتوان بر اساس ساختار و روش تولید به انواع سورفکتانتهای زیستی (بیوسورفکتانت)، سورفکتانت با ابعاد نانو (نانوسورفکتانت) و سورفکتانتهای پلیمری تقسیم بندی نمود. در حالت کلی سورفکتانت ها را اینگونه تعریف می کنند که مواد فعال سطحی و دارای یک سر آبدوست ویک دم آبگریز می باشند. این مواد با توجه به خصوصیت آبدوستی یا آبگریزی سایر مواد، از جهت مناسب خود به آنها متصل شده و از سر دیگر آزاد باقی می مانند و سبب تغییر خواص سطحی آنها می گردند. در حقیقت زمانی که این مواد در حلال حل می شوند، ساختارهائی با ابعاد نانو تا میکرومتری پدید می آورند. این مواد اغلب از یک سر (head) آبدوست و یک دم (tail)آبگریز تشکیل شده اند و بر اساس خاصیت سر خود به دسته های: غیر یونی (nonionic) یا بدون بار، آنیونی (anionic)یا دارای بار منفی، کاتیونی (cationic) یا دارای بار مثبت و آمفوتریک (amphoteric) که هم بار مثبت و هم بار منفی دارد، تقسیم بندی می شوند. در غلظت های نسبتا بالا، مولکول های سورفکتانت در حالت توده ای یا بالک تجمع می کنند تا به کمترین میزان نسبت حجم به سطح رسیده و از لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر شوند. در این حالت کره هائی به شکل گلبول تشکیل می شوند که مایسل نام دارند. در مایسل ها، سرهای آبدوست سورفکتانت ها به سمت سطح کره و سرهای آبگریز یا نفت دوست به سمت مرکز کره جهت گیری شده اند.

بنابر این سطح مایسل تشکیل شده آبدوست، و درون آن آبگریز می باشد. در حالت عادی ابعاد و جهت گیری اغلب



شکل ۲ – انواع سورفکتانت بر اساس نوع دم

سورفکتانت ها به گونه ای است که مایسل هائی با ابعاد نزدیک به ۱۰-۲ نانومتر ایجاد می کنند. معمولا این پدیده در سورفکتانت های غیر یونی رخ می دهد. همچنین زمانیکه از سورفکتانت های آنیونی استفاده شود، سطح مایسل تشکیل شده دارای بار منفی و زمانیکه از سورفکتانت های کاتیونی استفاده گردد، سطح مایسل تولیدی دارای بار مثبت می باشد. در محلول هائی که دارای آلودگی باردار خاصی بوده و یا نیاز است در آنها جداسازی صورت پذیرد از مایسل های با بار متضاد استفاده می شود. بنابراین سورفکتانت های کاتیونی برای جداسازی آلودگی های آنیونی، و سورفکتانت های آنیونی برای جداسازی آلودگی های کاتیونی بکار می روند. در خصوص آلودگی های غیر یونی نیز این مواد می توانند درون هسته آبگریز مایسل حل شوند. مایسل های با ابعاد بزرگتر نیز به اصطلاح نانوکلوئید نامیده می شوند هدف اولیه از استفاده از سورفکتانت ها در عملیات استخراج و تولید از مخازن، کاهش کشش سطح و بهبود عملیات جداسازی سیال، تصحیح ترشوندگی سنگ مخزن و تبدیل آن از حالت نفت دوست به آبدوست که خود سبب تسهیل فرآیند جداسازی سیال هیدروکربوری از سازند می گردد، و نیزکاهش ویسکوزیته نفت می باشد. در عین حال این امر سبب متورم شدن وافزایش قطر و فضای بین لایه ها با استفاده از عرض زنجیره های طویل سورفکتانت می شود که به نوبه خود مسیر های فیلتراسون سیال را مسدود می

http://edu.nano.ir

کند .همچنین سورفکتانت های با ابعاد بزرگ به دلیل ساختار نامناسب در فواصل ابتدائی سازند جذب شده و یا تاثیر معکوسی بر ترشوندگی دارند. بنابراین برخی خصوصیات این مواد سبب کاهش تاثیر آنها در پائین آوردن فشار موئینگی می گردد. در حالیکه هدف، کاهش فشار موئینگی و افزایش تراوائی سازند در ازدیاد برداشت می باشد. امروزه استفاده از نانوسورفکتانت ها به دلیل اندازه کوچکتر و سطح فعال بیشتر سبب بهبود فرآیند استفاده از این مواد گردیده است .زمانیکه ابعاد این مواد در محدوده نانومتری قرار می گیرد، توانائی آنها برای نفوذ به درون حفرات سازند و نیز سطح فعال آنها افزایش چشمگیری می یابد. این مواد بصورت گسترده ای بر روی کشش سطحی سیال مخزن اثر گذاشته و میزان گرانروی آن را کاهش می دهند. در این حالت سیالی که گرانروی آن در داخل مخزن و چاه کاهش یافته باشد، سبکتر شده و بهتر در مسیر خروج از چاه جریان یافته و از سایر مواد موجود در چاه جدا می گردد. مطالعات نشان می دهند که سورفکتانت ها بر روی نانوکمپلکس ها و ترکیبات پیچیده موجود در چاه تاثیر گذاشته و ساختار مخزن را تغییر می دهند. در این حالت توانائی نفوذ سورفکتانت در بین لایه های سازند امری بسیار مهم می باشد.

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربرد ها و نقش فناوری نانو در زمینه استخراج و تولید مخازن هیدروکربوری انجام گرفته است. در ابتدا به اختصار روش ها مرسوم جداسازی مورد بررسی قرار گرفت و در هر زمینه نیز جنبه های بهبود هر روش توسط فناوری نانو شرح داده شد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنایع، به ویژه صنعت نفت را با استفاده از نانو فناوری که نگرشی نوین در چینش و ساختار ماده بوده و سبب بهبود خواص آن می گردد، می توان تا حدود زیادی مرتفع نمود. همانگونه که با اشاره به منابع معتبر در متن ذکر شد، نتایج آزمایش های انجام شده توسط محققان نشان می دهد که می توان با استفاده از نانوذرات، نانوسورفکتانت ها، نانوغشاءها و نانوژل ها میزان بازده فرآیند جداسازی در مخازن را تا حد زیادی بهبود بخشید .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Ravanchi, M.T., Kaghazchi, T., Kargarib, A. “Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review”, Desalination, Vol. 235, pp.199-244, (2009).
2. http://www.filtsep.com/view/717/what-is-nanofiltration/
3. Hussain, A.A., Al-Rawajfeh, A.E. “Recent Patents of Nanofiltration Applications in Oil Processing, Desalination, Wastewater and Food Industries”, Recent Patents on Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 51-66, (2009).
4. Ulanski, P., Kadlubowski, S., Jeszka, J. K. “Nanogel formation by intrachain radiation-induced cross-linking. Simulation and experiment”, Materials Science-Poland, Vol. 24, pp. 467-476, (2006).
5.http://www.ripi.ir/congress13/improved%20oil.pdf
6.http://www.kaust-cu.cornell.edu/research/enhanced_oil_and_natural_gas_recovery.cfm
7.http://phys.org/news/2012-09-surprisingly-simple-effective-method-magnetically.html
8. Jamaloei, B.Y., “Insight into the Chemistry of Surfactant-Based Enhanced Oil Recovery Processes”, Recent Patents on Chemical Engineering, Vol.2, pp.1-10, (2009).
9. http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant
10. http://nptel.iitm.ac.in/courses/103105060/Sde_pdf/Module-06.pdf
11. Izotov, V.G. and Sitdikova, L.M. “ Nanomineral systems of oil reservoirs and their role in the development process”, Georesources international journal of science, Vol.1, pp.11-12, (2008).

http://edu.nano.ir

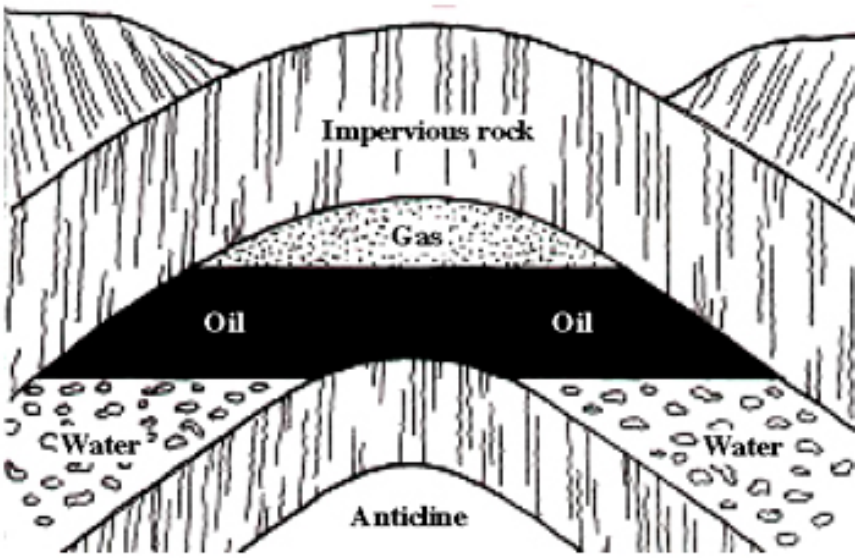
قسمت هفتم: کاربرد نانوفناوری در ازدیاد برداشت نفت و گاز

امروزه و در جهان کنونی، نفت و گاز بعنوان حیاتی ترین نیاز سوختی جوامع انسانی به شمار می آیند. حال آنکه با در نظر گرفتن محدودیت منابع نفتی و گازی در جهان و نیز توانائی محدود بشر در اکتشاف، تولید و بهره برداری از منابع هیدروکربوری، نیاز به توسعه فناوری های جدید در جهت توسعه علمی و عملی ازدیاد برداشت (Enhanced Oil Recovery یا EOR) احساس می شود. در این میان، فناوری جدید و منحصر به فرد نانو این ظرفیت و پتانسیل را دارد که تغییرات چشم گیری را در حوزه های متنوع نفت و گاز ایجاد نماید. در این مقاله تاثیرات و عملکرد فناوری نانو بر روی عملیات ازدیاد برداشت از مخازن نفت و گاز در چهار بخش اصلی: استفاده از نانوسیال ها، نانوذرات، نانوسورفکتانت ها و هیدروژل های نانوکامپوزیتی و کارآئی استفاده از فناوری نانو در هر زمینه مورد بررسی قرار گرفته است.

۱- مقدمه

مطابق پیش بینی های به عمل آمده، افزایش تقاضای جهانی برای انرژی همچنان ادامه خواهد داشت و اگر چه استفاده از انرژی های جایگزین مانند انرژی های هسته ای و انرژی های تجدید پذیر در سال های آتی افزایش می یابد، ولی این افزایش در مقایسه با انرژی های فسیلی کم بوده و نقش اصلی منابع انرژی تجدید پذیر حداقل تا دو دهه آینده نقش تکمیلی و حامی خواهد بود. با درک این واقعیت که میزان تقاضا انرژی جهانی در سال های آتی به بالاترین میزان خود خواهد رسید، نیاز به ایجاد یک تحول علمی و عملی در هسته اصلی علوم مهندسی نفت و گاز، جهت افزایش میزان بهره وری بیش از پیش احساس می شود. در این میان، علم نانو بعنوان علمی که هدف آن بازنگری در ساختار تولیدی مواد و بهینه کردن فرآیند تولید و بهره برداری از آنهاست، این پتانسیل را دارد که انقلابی عظیم در تمامی فناوری های حال حاضر بشری از جمله بهره برداری از منابع هیدروکربوری ایجاد نموده و با استفاده از قابلیت های گسترده خود فناوری هائی پر بازده تر و سالم تر نسبت به آنچه امروزه شاهد هستیم، معرفی نماید. بصورت کلی علم نانو از طریق کنترل ساختار ماده در ابعاد اتمی و ایجاد ساختار بهینه برای مواد، سبب بهبود بسیاری از خواص مانند سطح مفید، استحکام، صرفه جوئی در میزان ماده مصرفی و غیره می گردد. در صنعت نفت و گاز نیز از آنجا که قدرت، پایداری و ابعاد تجهیزات مورد استفاده از اهمیت به سزائی برخوردار است می توان با استفاده از فناوری نانو به تحولات چشمگیری دست یافت. چنانچه در یکی از مقالاتی که به تازگی چاپ شده به این نکته اشاره شده است که انتظار می رود با کمک فناوری نانو ضریب برداشت جهانی نفت و گاز تا حدود ۱۰٪ افزایش پیدا کند به منظور پاسخگوئی به روند رشد روز افزون تقاضای جهانی جهت تامین منابع نفت و گاز، یا باید منابع جدید هیدروکربنی کشف شده و مورد بهره برداری قرار گیرند و یا با استفاده از فناوری های گوناگون، نفت و گاز در جا و بدون استفاده درون مخزن تحت فرآیند های ازدیاد برداشت مورد بهره برداری قرار گیرد. در این حال و با توجه به شرایط سخت اکتشاف و نیز صیانت از منابع هیدروکربوری موجود، استفاده از روش دوم منطقی تر و اصولی تر می باشد. امروزه فناوری نانو در زمینه ازدیاد برداشت از مخازن نفتی

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی



شکل ۱– ذخیره شدن نفت و گاز درون مخزن

و گازی، پیشرفت های اساسی را ایجاد نموده است. برای مثال استفاده از سیالات هوشمند یا نانوسیالات که سبب تغییر در خاصیت ترشوندگی سنگ مخزن شده و نیروی کششی دراگ و اتصال دهنده ها را در جهت پیوستگی شن کاهش می دهند و یا استفاده از نانو مواد فعال سطحی (Surfactants)که سبب افزایش میزان برداشت از مخازن به نسبت کاملا کنترل شده می گردد.

۲– مراحل بهره وری و تولید از مخازن هیدروکربوری

مطابق شکل ۱ سیال هیدروکربوری در داخل مخزن ذخیره شده و نیازمند بکارگیری روش های مختلف جهت برداشت می باشد.

مطابق شکل ۲ به منظور استخراج سیال از درون مخزن مراحل و روشهای متفاوتی وجود دارد. در مرحله بازیافت اولیه(Primary Recovery) ، سیال با فشار طبیعی و یا با استفاده از فرازآوری مصنوعی(Artificial Lift))، از درون مخزن خارج می شود .طبیعتا فشار طبیعی درون مخزن پس از مدتی دچار کاهش می شود و یا از همان ابتدا نیاز به عملیات کمکی جهت بیرون راندن سیال دارد که در این مرحله با استفاده از تزریق گاز به کلاهک بالائی و یا تزریق آب به سفره زیرزمینی، میزان برداشت از مخزن افزایش می یابد. اما چنانچه افت فشار مخزن در اثر مدت طولانی بهره برداری محسوس بوده و سیال بصورت درجا و راکد مانده باشد، نیاز است تا از روش های موسوم به ازدیاد برداشت نفت یا همان EOR استفاده گردد .در این حالت روش های ازدیاد برداشتی که از نظر تجاری موفق بوده اند، در حالت کلی به سه دسته تقسیم می شوند که در هر دسته، می توان از روش های مختلفی استفاده نمود.

۲–۱– روش های کلی ازدیاد برداشت

۲–۱–۱– ازدیاد برداشت حرارتی

این روش شامل اعمال حرارت به مخزن توسط تزریق انواع بخار، آب داغ، روش الکترومغناطیس و غیره می باشد و سبب کاهش ویسکوزیته نفت سنگین و خروج آن از مخزن می گردد.

۲–۱–۲– ازدیاد برداشت با استفاده از تزریق گاز

در این روش با استفاده از تزریق گازهای نامحلول مانند گاز طبیعی، دی اکسید کربن و نیتروژن که در مخزن منبسط شده و باعث حرکت سیال به دهانه چاه می گردند و نیز با استفاده از تزریق گازهای محلول در نفت که سبب کاهش ویسکوزیته آن می گردند، سبب افزایش ازدیاد برداشت از چاه می شوند.

۲–۱–۳– ازدیاد برداشت با استفاده از تزریق مواد شیمیائی

در این روش که به (CEOR=Chemically Enhanced Oil

http://edu.nano.ir

(Recoveryنیز شهرت دارد، با استفاده از تزریق مواد و ترکیبات شیمیائی سعی می شود تا میزان برداشت از مخازن افزایش یابد. از آنجائیکه علم نانو توانائی بهبود بخشیدن به خواص ماده و ایجاد ترکیبات نوین شیمیائی را دارا می باشد، تاثیرات چشمگیرآن را می توان در CEOR مشاهده نمود

۲-۲- ازدیاد برداشت با استفاده از نانومواد

در این حالت بصورت کلی استفاده از نانوسیالات، نانوذرات، نانوسورفکتانتها و هیدروژل های نانوکامپوزیتی سبب بهبود فرآیند بهره وری از چاه می گردد.

۲-۲-۱- ازدیاد برداشت با استفاده از نانوسیالات

امروزه نسل جدیدی از سیالات مورد توجه محققین در صنایع نفت و گاز قرار گرفته اند که نانوسیالات و یا سیالات هوشمند نام دارند و از افزودن نانوذرات با غلظت های حجمی کم به سیالات به منظور افزایش و بهبود خواص آنها بدست می آید. از مهمترین خواص نانوسیالات می توان به این امر اشاره نمود که خواص آنها شدیدا تابع ابعاد نانوذرات موجود در آنهاست چنین سیالات هوشمندی می توانند با تغییر ترشوندگی، کاهش نیروی کششی و نیز استحکام ماسه، فرآیند ازدیاد برداشت از مخازن را بهبود دهند. برای مثال Soleimanov و همکارانش توانستند نشان دهند که استفاده از نانوذرات باعث افزایش خواص رئولوژیکی و نیز افزایش تاثیر محلول سورفکتانت در پروسه برداشت نفت شده و در وهله اول موجب ایجاد تغییر در ضریب کشش سطحی مخلوط نفت و سورفکتانت می گردد.

۲-۲-۲ ازدیاد برداشت با استفاده از نانوذرات

از جمله کاربردهای مهم نانوذرات در این زمینه می توان به استفاده از نانو مواد جهت تسهیل جدایش نفت وگاز در داخل مخزن و استفاده از نانوردیاب ها در داخل سنگ مخزن اشاره نمود. این نانو ذرات هنگامی که با سنگهای حاوی نفت خام تماس پیدا می کنند، محموله های خود را رها کرده و باعث بازیافت نفت خام می شوند .

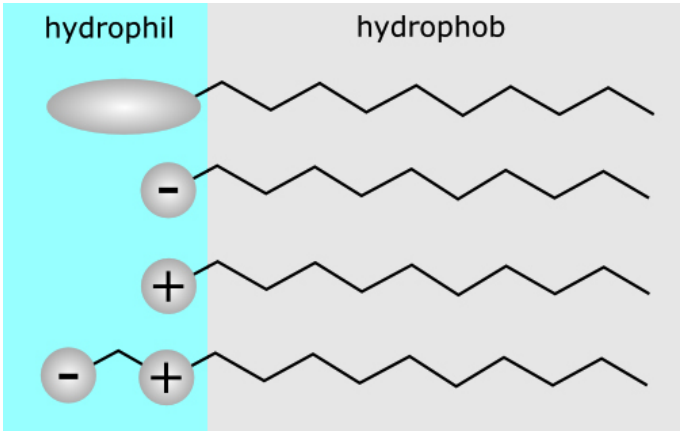
شرکت نانوتکنولوژی جی پی در هنگ کنگ یکی از پیشگامان توسعه کربید سیلیکون، یک پودر سرامیکی در ابعاد نانو می‌باشد. با استفاده از این پودرها می توان مواد بسیار سختی تولید نمود. این مخلوط آسیب‌های وارده به دیواره مخزن در چاه را حذف نموده و قابلیت استخراج نفت را افزایش می‌بخشد .همچنین طبق مطالعات انجام شده، یکی از کاربردهای اساسی نانوذرات، تغییر دادن میزان ترشوندگی (Wettability) سنگ مخزن می باشد.

ترشوندگی یک سیستم سیال- سنگ مخزن به صورت توانایی پخش شدن یک سیال بر روی سطح سنگ در حضور سیال دیگر تعریف می شود. ترشوندگی نه تنها تعیین کننده توزیع اولیه سیال است بلکه یک فاکتور اصلی در نحوه ی جریان سیال در مخزن می باشد و نقش مهمی در تولید نفت و گاز دارد. در حالت کلی سنگ مخزن آب دوست نسبت به نفت دوست ارجحیت دارد. زیرا در صورت نفت دوست بون سنگ مخزن، نفت تمایل دارد که به آن بچسبد و میزان تولید کاهش یابد. زمانیکه چاه مورد بهره برداری قرار می گیرد در اثر صدماتی که به سازند وارد می شود ممکن است سنگ مخزن حالت نفت دوست پیدا کند که در این حالت با استفاده از نانوذرات می توان به خوبی ترشوندگی سنگ مخزن را اصلاح نمود. به این منظور اثر نانوسیالات بر روی ترشوندگی سنگ کربناته به عنوان یکی از عوامل اصلی در ازدیاد برداشت در مطالعات مورد بررسی قرار گرفته و از نانوذرات$ZrO2$ ، TiO_2، $CaCO_3$و $SiO2$ در این راستا استفاده می شود. همچنین Ju و همکارانش توانستند نشان دهند که استفاده از نانوذرات پلی سیلیکون می تواند سنگ مخزن را از حالت نفت دوست به آبدوست تغییر دهد. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری، نانوذرات پلی سیلیکون بر روی دیواره حفرات مشاهده شدند.

http://edu.nano.ir

۲-۲-۳- ازدیاد برداشت با استفاده از نانوسورفکتانت ها

مواد فعال سطحی یا همان سورفکتانت در سال ۱۹۵۰ از واژه surface active agent به معنای فعال کننده سطحی استخراج شده و به موادی اطلاق می شود که سبب کاهش کشش سطحی می شوند. این مواد را میتوان بر اساس ساختار و روش تولید به انواع سورفکتانتهای زیستی (بیوسورفکتانت)، سورفکتانت با ابعاد نانو)نانوسورفکتانت) و سورفکتانتهای پلیمری تقسیم بندی نمود. در حقیقت زمانی که این مواد در حلال حل می شوند، ساختارهائی با ابعاد نانو تا میکرومتری پدید می آورند. این مواد اغلب از یک سر (head) آبدوست و یک دم (tail) آبگریز تشکیل شده اند و بر اساس خاصیت دم خود به دسته های: غیر یونی (nonionic) یا بدون بار، آنیونی (anionic) یا دارای بار منفی، کاتیونی (cationic) یا دارای بار مثبت و آمفوتریک (amphoteric) که هم بار مثبت و هم بار منفی دارد، تقسیم بندی می شوند.



شکل۳- انواع سورفکتانت بر اساس نوع دم

اگر سورفکتانت شامل یک زنجیره هیدروکربن با کمتر از دروازه اتم کربن باشد، حلال در آب نامیده می‌شود. به این دلیل که سرگروه‌های قطب مغناطیسی تمام مولکول را در آب می‌کشند. به هر حال، وقتی که طول زنجیره هیدروکربن بزرگتر از چهارده اتم کربن است این ترکیبها سورفکتانت غیر حلال در آب نامیده می‌شوند. به این دلیل که آنها در آب به دلیل دارا بودن زنجیره بلند هیدروکربن حل نمی‌شوند. زمانی که ابعاد مواد اشاره شده در محدوده کمتر از ۱۰۰نانومتر قرار می گیرد، به آنها نانوسورفکتانت اطلاق می شود. طبق بررسی های انجام شده توسط محققان، فعالیت مواد با اندازه آنها و نیز میزان سطح فعال آنها رابطه دارد. این پدیده می تواند بیانگر این امر باشد که خواص سورفکتانتها (که همان فعالیت های سطحی آنها میباشد) نیز با کاهش ابعاد به گونه بسیار چشمگیری افزایش می یابد.

در حالت عادی می‌توان گفت که پوشاندن یک سطح با سورفکتانتهای کلاسیک، نسبت به نانوسورفکتانتها حدود ۱۰۰ برابر ماده بیشتری می طلبد! همچنین خودآرائی مولکولها در نانوسورفکتانتها به گونه بسیار بهتری صورت می پذیرد. یکی از مهمترین خواص سورفکتانتها، محو امولسیون ها یعنی قطرات و حبابهای کوچکی است که از یک مایع در مایع دیگر تشکیل می شود. برای مثال زمانیکه از عملیات سیلاب زنی با سورفکتانت و پلیمر در مخازن استفاده می شود، امولوسیونهای آب- روغن شکل می گیرند که برای جداسازی آنها مجددا از انواع سورفکتانتها استفاده می گردد. هدف اولیه از استفاده از سورفکتانتها در ازدیاد برداشت از مخازن، کاهش کشش سطحی، تصحیحتر شوندگی سنگ مخزن و کاهش ویسکوزیته نفت می باشد. با اینحال بسیاری از این مواد در فواصل ابتدائی سازند جذب شده و یا تاثیر معکوسی بر ترشوندگی دارند. بنابراین سبب کاهش تاثیر آنها در پائین آوردن فشار موئینگی می گردد. در حالیکه هدف، کاهش فشار موئینگی و افزایش تراوائی سازند در ازدیاد برداشت می باشد. تحقیقات نشان می دهند که نانوسورفکتانت ها سبب کاهش فشار موئینگی در ناحیه شکست مخزن شده و جریان یافتن سیال مخزن را در این ناحیه بهبود می بخشند. زیرا زمانیکه ابعاد این مواد در محدوده نانومتری قرار می گیرد، توانائی آنها برای نفوذ به درون حفرات سازند و نیز سطح فعال آنها افزایش چشمگیری می یابد

http://edu.nano.ir

۲-۲-٤- ازدیاد برداشت با استفاده از هیدروژل های نانوکامپوزیتی

طبق مطالعات چنانچه مقدار تولید آب همراه نفت به دلیل شکاف طبیعی مخزن یا افزایش تزریق آب برای ازدیاد برداشت، افزایش یابد و چاه به مرحله آب دهی برسد در این صورت، تأسیسات روزمینی (سطح الارضی) قادر به جداسازی آب از نفت نخواهد بود. لذا باید پس از شناسایی منشأ شکاف ها، از ژل ها یا روش‌های دیگر برای مدیریت آب مخزن استفاده شود. در این روش، ترک ها (شکاف ها) و سطح مخروطی آب مخزن با استفاده از ژل پوشیده شده و در نتیجه از افزایش و بالا آمدن بیش از اندازه آب در مخازن جلوگیری می شود. در حقیقت هیدروژل ها، پلیمرهای سه بعدی آبدوستی هستند که در تماس با آب متورم شده ولی حل نمی شوند. امروزه از انواع این مواد که در فرآیند ازدیاد برداشت استفاده می شود می توان به ژل های نانوکامپوزیتی با پایه پلی اکریل آمید (Polyacrylamide-based nanocomposite gels) اشاره نمود. امروزه در جهت افزایش مقاومت شبکه ژل های پلیمری، از هیدروژل های نانوکامپوزیتی استفاده می گردد که به اختصار به آنها NC gelsاطلاق می شود. این ژل ها تمایل زیادی به جذب آب دارند در حالیکه مقاومت مکانیکی و پایداری حرارتی بالائی نیز از خود نشان می دهند. در حقیقت نانوکامپوزیت های پلیمری نسل جدیدی از مواد هستند که حاوی یک زمینه (ماتریس) پلیمری و درصد کمی (کمتر از ۱۰ درصد وزنی) از یک تقویت کننده نانومتری می باشند که با یک روش مناسب با هم آمیخته شده اند. ذرات نانو به علت داشتن ابعاد بسیار کوچک و سطح تماس بسیار بالا در میزان بارگذاری (Loading) متری باعث بهبود خواص مورد نظر گردیده و مسائل مربوط به تقویت کننده های رایج، نظیر افزایش وزن، نقایص سطحی و مشکلات فرآیندپذیری در آنها کمتر دیده می شود. این سیستم‌های ژل شونده شامل یک پلیمر محلول در آب و یک یا چند عامل اصلی اتصال عرضی هستند، همچنین این نوع پلیمرها به دلیل ویسکوزیته مشابه آب با پمپ های معمولی قابل تزریق به مخازن هستند، این مواد با رسیدن به محل مورد نظر به یک توده سفت تبدیل می‌شوند و نقش خود را به عنوان عامل تغییر دهنده مسیر یا مسدود کننده ایفا می‌کنند. در این روش به علت تشابه ویسکوزیته آب و ژل‌های پلیمری هزینه تزریق به چاه بسیار کمتر از سایر روش‌ها است، همچنین عمق نفوذ این نوع ژل‌ها به علت تشابه ساختاری با آب بسیار بیشتر از سیمان است؛ از سوی دیگر استحکام و ماندگاری این نوع ژل‌ها در قیاس با ژل‌های معمولی و در شرایط مشابه بیش از ده برابر است. همچنین باید توجه داشت که این نوع ژل ها دائمی نیستند و در صورت تزریق اشتباه، می‌توان با عامل شیمیایی دیگر اثر آنها را خنثی کرد .

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله کاربرد ها و نقش نانو فناوری در زمینه ازدیاد برداشت از مخازن هیدروکربوری مرور شده است. در ابتدا به اختصار روش های مرسوم تولید و استخراج و نیز ازدیاد برداشت مورد بررسی قرار گرفت و در هر زمینه نیز جنبه های بهبود هر روش توسط فناوری نانو شرح داده شد. این امر بدان معنی است که مشکلات موجود در صنایع، به ویژه صنعت نفت را می توان با استفاده از فناوری نانو -که نگرشی نوین در چینش و ساختار ماده می باشد و سبب بهبود خواص آن می گردد، تا حدود زیادی مرتفع نمود. همانگونه که با اشاره به منابع معتبر در متن ذکر شد، نتایج آزمایش های انجام شده توسط محققان نشان می دهد که در بخش ازدیاد برداشت، می توان با استفاده از نانوذرات، نانوسیالات، نانوسورفکتانتها و هیدروژلهای نانوکامپوزیتی، میزان برداشت سیال درجا در مخازن را تا حد زیادی بهبود بخشید .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱. سید رامین موسوی، کاربرد فناوری های میکرو و نانو در صنعت نفت و گاز، ماهنامه فناوری نانو، شماره ۱۶۲، صفحه ۲۴–۱۸، (سال ۱۳۹۰).
2. http://sec4chemistry-pehyk.wiki.hci.edu.sg/Fuel
3. Green, D. and P. Willhite. “Enhanced Oil Recovery”, 1st edition, SPE Pub., (1998).
4. Suleimanov, B.A., Ismailov, F.S., Veliyev, E.F. “Nanofluid for enhanced oil recovery”, Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol.78, pp. 431–437, (2011).
۵. علی کریمی، تزریق نانوسیالات به عنوان شیوه جدید ازدیاد برداشت نفت. پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، (۱۳۸۹).
6. Ju, B., Fan, T., Ma, M. “Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles”, China Particuology, Vol. 4, pp. 41-46, (2006).
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant
8. Jamaloei, B.Y., “Insight into the Chemistry of Surfactant -Based Enhanced Oil Recovery Processes”, Recent Patents on Chemical Engineering, Vol.2, pp.1-10, (2009).
9. Izotov, V.G. and Sitdikova, L.M. “ Nanomineral systems of oil reservoirs and their role in the development process”, Georesources international journal of science, Vol.1, pp.11-12, (2008).
10. Tongwa, P., Nygaard, R., Bai, B. “Evaluation of a Nanocomposite Hydrogel for Water Shut-Off in Enhanced Oil Recovery Applications: Design, Synthesis, and Characterization”, J. APPL. POLYM. SCI., DOI: 10.1002/APP.38258 (2012).
11. Zolfaghari, R., Katbab, A.A., Nabavizadeh, J., Tabasi, R.Y., Nejad, M.H., “Preparation and Characterization of Nanocomposite Hydrogels Based on Polyacrylamide for Enhanced Oil Recovery Applications”, J. APPL. POLYM. SCI., Vol. 100, pp. 2096–2103, (2006).

http://edu.nano.ir

قسمت هشتم: کاربرد نانوفناوری در حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز

تلاش برای استخراج و تولید بهترین جریان هیدروکربنی از مخازن زیرزمینی همواره با آلودگی های محیطی ناخواسته همراه بوده و این امر صنعتگران را ترغیب می کند تا به مطالعه و تحقیق در مورد تکنولوژی های دوست دار محیط زیست بپردازند. با توجه به طبیعت علم نانوفناوری که در آن مواد با ساختار بهتر و در مقادیر بهینه مورد استفاده قرار می گیرند، این فناوری می تواند به کاهش آلودگی های ناشی از انجام عملیات در صنایع نفت و گاز کمک شایانی نماید. برای مثال محصولات نانوفناوری زیست محیط (E-nano)را می توان به گونه وسیعی در فرآیندهای بازسازی و حفظ محیط زیست مورد استفاده قرار داد. این مقاله به بررسی کاربرد نانوفناوری در حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز با استفاده از نانومواد از جمله نانوسیلیکا، گرافن، نانوذرات اکسید روی و افزایه های پلیمری نانومتری می پردازد و کاربردهای مواد مختلف نانوساختار را در این حوزه مورد بررسی قرار می دهد.

۱-مقدمه

به دلیل افزایش فعالیت های جهانی در حیطه صنایع بالادستی نفت و گاز، تولید انرژی در آینده همراه با افزایش ضایعات بیشتری خواهد بود. در این زمینه ایده آل ترین حالتی که محققان برای رسیدن به آن تلاش می کنند، کاهش میزان ضایعات و پسماندها به میزان صفر است. در این میان عملیات حفاری یکی از مهمترین بخش های عملیات استخراج و تولید است که سبب ایجاد ضایعات فراوان می گردد. برای مثال قطعات داخل چاه که همراه با گل حفاری به سطح زمین حمل می شوند بخصوص زمانیکه آلوده به نفت باشند، برای محیط زیست بسیار خطرناک می باشند. در اولین دوره های حیات صنعت نفت، اهمیت کمی به مقوله مدیریت ضایعات حفاری داده می شد ولی با افزایش تقاضای جهانی انرژی و روند رو به رشد حفاری های پیشرفته، مسئله حفاظت از محیط زیست بیشتر مورد توجه قرار گرفت. بنابراین امروزه دانستن چگونگی تولید ضایعات حفاری و مدیریت آنها به بهترین روش که کمترین اثرات سوء زیست محیطی را بهمرا داشته باشد بسیار حائز اهمیت است برای مثال یکی از مهمترین مواردی که در حفاری های دریائی و عملیات تولید و استخراج باید مد نظر قرار گیرد، حفظ اکوسیستم و تنوع زیستی موجود درخاک و نیز آبها و اقیانوس هاست که همواره در حین عملیات تولید و برداشت در معرض خطر قرار می گیرد. زیرا مسلما تخلیه و یا نشت ضایعات ناشی از عملیات حفاری و بهره برداری در آبهای آزاد و دریاها اثرات سوء محیط زیستی را در بر خواهد داشت که باید به حداقل برسند. در این راستا محصولات نانوفناوری زیست محیطی E-nano یا Environmental Nanotechnology) را می توان به گونه وسیعی در فرآیندهای بازسازی و حفظ محیط زیست استفاده نمود .برای مثال از آنجائیکه نانوفناوری علمی است که به کاهش مصرف مواد)کاهش ضایعات) و همچنین اصلاح ساختار و بهبود فرآیند ها کمک شایانی می نماید، محققان به این نتیجه رسیده اند که استفاده از نانومواد در ساختار سیالات حفاری می تواند آنها را تبدیل به موادی با مضرات بسیار پایین زیست محیطی گرداند. در این حالت غلظت نانوذرات در سیال بسیار پائین بوده (معمولا کمتر از

* فایزه تاری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی بخش مواد گروه نانومواد
* مهدی عطاپور – (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

۱٪) و شرایط حفاری را در محیط های نامناسب بسیار بهبود می بخشد در این راستا این مقاله به بررسی توانائی های نانوفناوری در حفظ محیط زیست در صنایع بالادستی نفت و گاز پرداخته و چگونگی تاثیر نانوساختارها در تبدیل عملیات بالادستی بخصوص حفاری به نوعی فرآیند دوستدار محیط زیست مورد بحث قرار خواهد گرفت .

۲-کاربرد نانوفناوری به منظور حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز

۲-۱- بهبود سیمان حفاری

۲-۱-۱- نانوسیلیکا

سیمانکاری چاه های عمیق نیاز به موادی دارد که متفاوت از مواد بکار رفته در عملیات معمولی است. بنابراین نانوذرات، بخصوص نانوسیلیکا، نانواکسید آهن و نانوآلومینا جهت افزایش استحکام ومقاومت سیمان بکار می روند. در این خصوص نانوسیلیکا ماده ای است که هم در سیمانکاری چاه و هم در عملیات ساختمانی مورد استفاده قرار می گیرد. نانوسیلیکا از ذرات بسیار ریز که در حدود ۱۰۰۰ بار کوچکتر از ذرات معمولی سیمان می باشد تشکیل شده و قابلیت های آن بعنوان افزایه مناسب جهت بالا بردن استحکام، پایداری و کاهش تراوائی سیمان اثبات شده است. استفاده از نانوسیلیکا در ساختار سیمان سبب کاهش نفوذپذیری (permeability)آن و در نتیجه کاهش آلودگی های زیست محیطی می شود

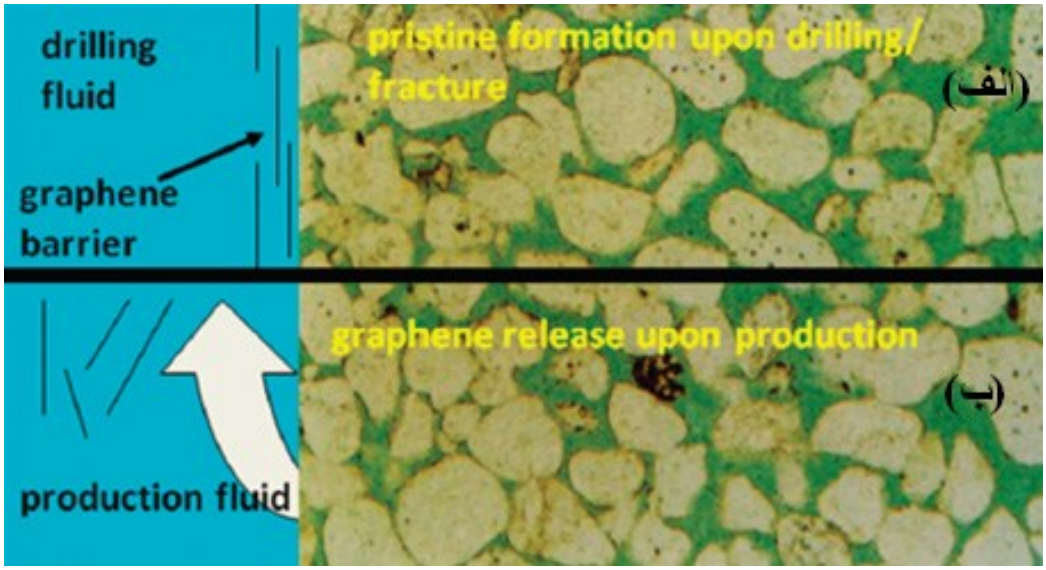
۲-۲- بهبود سیال حفاری

امروزه در صنعت حفاری سعی می شود از سیالاتی استفاده شود که کمترین اثرات سوء زیست محیطی را داشته باشند. برای مثال محققان به این نتیجه رسیده اند که حفاری سازندهای ماسه سنگی با استفاده از سیالات پایه آبی دارای فوائد زیست محیطی و اقتصادی فراوان می باشد و در این حالت سیالات حاصل به گونه ای فرموله می شوند که دارای کمترین میزان هزینه باشند. در این راستا Sharma و همکارانش به بررسی استفاده از نوعی سیال حفاری جدید پایه آبی حاوی نانوذرات پرداخته و همچنین نشان دادند که با استفاده از این نوع نانوسیالات، میزان تهاجم آب به درون سازند در کمترین مقدار قرار داشته و مشکلات دهانه چاه به کمترین مقدار خواهد رسید .همچنین بررسی ها نشان می دهد که سیالات پایه آبی با عملکرد بالا (HPWBF) دارای مزایائی از جمله کاهش اثرات سوء محیط زیستی، هزینه های پائین تر و هرزروی کمتر می باشند. برای مثال محققان از HPWBFهای دارای پلی اکریل آمید های هیدرولیز شده و افزایه های پلی آمید در عملیات حفاری چندین چاه در خلیج فارس استفاده نموده و به این نتیجه رسیدند که دارای اثرات زیست محیطی مطلوبی می باشد. همچنین نانومواد مانند نانوگرافن و سایر مواد نانوساختار نیز بعنوان افزایه های سیال حفاری وجود دارند که می توانند سیالات حفاری را به دو دسته: نانوسیالات ساده و نانوسیالات پیشرفته دسته بندی نمایند. استفاده از این نانوذرات میزان مواد شیمیائی و جامدات موجود در سیال حفاری را به میزان چشمگیری کاهش داده و در نتیجه سبب کاهش هزینه کلی و اثرات سوء محیط زیستی عملیات می گردد. در ادامه به برخی از پرکاربردترین نانومواد بکار رفته در ساختار سیال حفاری اشاره می شود.

۲-۲-۱- گرافن

سیالات حفاری که اغلب از آنها به گل حفاری یاد می شود سیستم های پیچیده شیمیائی هستند که که در عملیات حفاری چاه های نفتی و گازی حیاتی می باشند. این سیالات وظیفه خنک سازی و روانسازی حرکت مته، انتقال برش ها و قطعات داخل چاه به سطح زمین، مقاوم سازی دیواره چاه، محافظت از سازند تولیدی، ایجاد یک لایه نازک و کم تراوا که از سازندهای تولیدی تراوا محافظت می کند و غیره را بعهده دارند. هجوم سیال به خلل و فرج سازند، سبب آسیب رساندن به مخزن و کاهش تولید از طریق مسدود کردن مسیر هیدروکربن ها می شود. لذا نیاز است تا از افزایه ها و موادی در ساختار سیال حفاری استفاده گردد که تا حد ممکن از هرزروی آن که سبب آلودگی محیط

http://edu.nano.ir



شکل ۱ -سیال حفاری دارای صفحات گرافن در حین عملیات حفاری (الف) و در حین عملیات برداشت (ب)

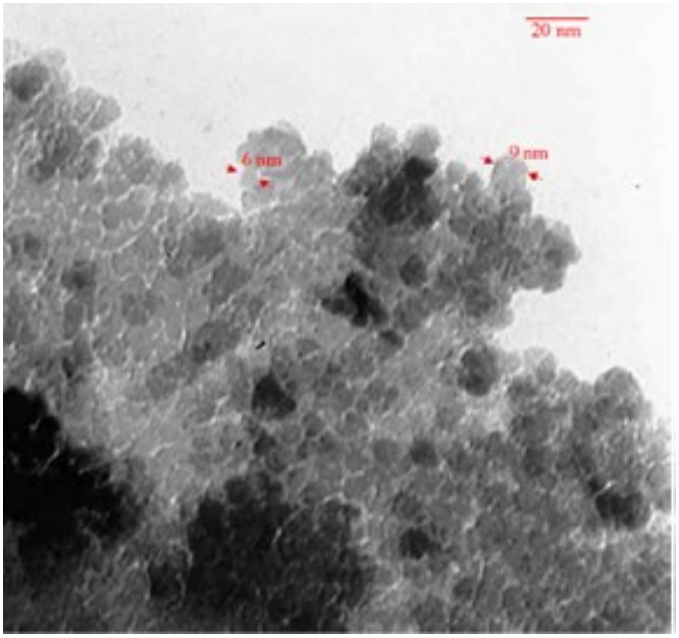
زیست و نیز وارد نمودن آسیب به سازند میشود جلوگیری گردد. این افزایه ها از طریق تشکیل فیلتر کیک در اطراف دیواره چاه سبب جلوگیری از هرزروی سیال حفاری می شوند. امروزه،گرافن بعنوان یک تک لایه از گرافیت به دلیل خواص مناسبی که دارد مورد توجه محققان قرار گرفته است. یکی از مهمترین خصوصیات این تک لایه داشتن سطح ویژه ای در حدود ۲۹۶۵ مترمکعب بر گرم است که می تواند به عنوان غشایی که حتی در برابر گاز هلیوم ناتراوا است عمل کند .به همین دلیل می تواند بعنوان فلیتر عمل کند. اما از آنجائیکه توزیع قطعات بزرگ این ماده در محیط های آبی مشکلاتی را در گل حفاری پایه آبی ایجاد می کند، محققان پیشنهاد می کنند که از اکسید گرافن در این زمینه استفاده گردد. زیرا این ماده در محیط های آبی پایدارتر است و مورفولوژی صفحه ای خود را که سبب تشکیل فیلتر کیک مطلوب می شود حفظ می کند. یکی از خواص جالب این ماده این است که می تواند از محلول جدا شده و نوعی ماده کاغذی شکل قوی تولید نماید. این امر در تولید یک لایه ناتراوا به منظور جلوگیری از هرزروی سیال به داخل دیواره چاه بسیار موثر است. از آنجائیکه این ذرات ساختار ورقه ورقه ای مناسب و ضخامت نانومتری دارند (نانومواد دو بعدی) می توانند در مقایسه با افزایه های دیگر، مانند خاک رس، فیلتر کیک های نازک تر و با کارآئی بالاتری ایجاد نمایند. این نکته از این بابت نیز حائز اهمیت است که ضخامت فیلتر کیک تشکیل شده بصورت مستقیم و به شدت با گشتاور دیفرانسیلی مورد نیاز جهت چرخاندن لوله ها در حین عملیات حفاری، با زمان حفاری و با هزینه حفاری همبستگی دارد. همچنین از مزایای مهم دیگر این ماده می توان به این نکته اشاره نمود که خطرات زیست محیطی بسیار پائینی دارد و فناوری آن ارزان است. در شکل ۱ عملکرد گرافن در حین عملیات حفاری (الف) و در حین عملیات برداشت (ب) نشان داده شده است. در حین حفاری زمانیکه فشار بالا باشد صفحات گرافن یک فیلمی را تشکیل می دهند تا از نفوذ سیال حفاری به درون سازند جلوگیری نمایند. همچنین زمانی که در حین پروسه بازیافت فشار کاهش می یابد نفت و گاز موجود در سازند صفحات گرافنی را از روی دیواره چاه پس می زنند.

۲-۲-۲- نانوذرات اکسید روی

هیدروژن سولفید گازی بسیار خطرناک، سمی و خورنده است که می تواند در حین عملیات حفاری از درون سازند به داخل سیال حفاری نفوذ کرده و باعث آلودگی محیط

http://edu.nano.ir

زیست گردد. به منظور حفاظت از محیط زیست، ایمنی کارکنان و نیز جلوگیری از خوردگی خط لوله و تجهیزات نیاز است تا این ماده از سیال حفاری جدا گردد. در گذشته جاذب های متنوعی جهت زدودن این گاز از سیال حفاری استفاده شده است که متداول ترین آنها ترکیبات فلز روی مانند اکسید روی و کربنات روی می باشند. اکسید روی مورد استفاده در این عملیات نیز بعنوان پسماند جامد، بی خطر می باشد. در این راستا Sayyadnejad و همکارانش به بررسی پاکسازی سیال حفاری از هیدروژن سولفید با استفاده از نانوذرات اکسید روی پرداخته اند. از آنجائیکه نانوذرات سطح ویژه بالائی دارند بسیار واکنش پذیر می باشند. آنها توانستند نشان دهند که استفاده از نانوذرات اکسید روی با ابعادی در حدود ۱٤–۲۵نانومتر و سطح ویژه ٤٤–٥٦ متر مکعب بر گرم که توسط روش پیرولیز پاششی (spray pyrolysis)تهیه شده اند در جداسازی هیدروژن سولفید از سیال حفاری پایه آبی می تواند بسیار موثر باشد. همچنین کارآئی این نانوذرات با ذرات بالک اکسید روی نیز مقایسه گردید و نتایج حاصل بیانگر آن است که در شرایط عملیاتی یکسان، نانوذرات اکسید روی بکار برده شده قابلیت جداسازی کامل هیدروژن سولفید را در مدت ۱۵ دقیقه از سیال حفاری پایه آبی دارا هستند، در حالیکه ذرات بالک در مدت ۹۰ دقیقه تنها قادر به جداسازی ۲.۵٪ از آلودگی هیدروژن سولفید هستند. تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نانوذرات اکسید روی بکار رفته در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است



شکل ۲– تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) از نانوذرات اکسید روی

۲.۲–۳– افزایه های پلیمری نانومتری

پسماند سیال حفاری، جزء اجتناب ناپذیر عملیات حفاری و اکتشافی نفت و گاز است که به نوبه خود یکی از مهمترین منابع آلودگی محیط زیستی به شمار می رود .روش های زیادی برای از بین بردن این نوع سیالات وجود دارد که در میان آنها جداسازی جامد–مایع یکی از پرکاربردترین فرآیندهاست. ولی در حفاری چاه های عمیق ترکیبات سیال حفاری پیچیده تر، دانسیته آن بیشتر و پاکسازی نیز سنگین تر می شود. در این راستا Wang و همکارانش به بررسی استفاده از منعقد کننده پلی اکریل آمیدهای نانوبهبودیافته (nano-modified polyacrylamide flocculant)جهت جداسازی فازهای جامد–مایع در پسماند سیال حفاری با دانسیته زیاد پرداختند. طبق نتایج بدست آمده زمانیکه منعقدکننده پلی اکریل آمیدهای نانوبهبود یافته در شرایط بهینه جهت تصفیه پسماند گل حفاری با دانسیته بالا بکار برده شد، میزان آب موجود در فیلتر کیک تشکیل شده، ۲٤.۳۲ درصد بود که نسبت به سایر منعقده های موجود در بازار بطور قابل توجهی بهتر است .همچنین همانگونه که Maneaگزارش نموده است استفاده از افزایه های پلیمری نانومتری در ساختار سیالات حفاری پایه آبی می تواند در اقتصادی کردن فرآیند حفاری و تبدیل آن به یک فرآیند دوستدار محیط زیست موثر باشد. در این تحقیق به بررسی رفتار سیال حفاری از طریق آنالیز تاثیر اندازه ذرات افزایه های موجود در آن در شرایط استاندارد پرداخته شده است. نتایج این بررسی نشان می دهد زمانیکه ابعاد ذرات پلیمری کوچکتر شده و به محدوده نانومتری می رسد، سطح ویژه کل بسیار زیاد شده و از آنجا سطح برهمکنش بین ذرات

http://edu.nano.ir

زیاد شده قدرت تورم پلیمر بالا می رود. در حقیقت نانوپلیمر جدید ایجاد شده توانائی کنترل هرزروی سیال حفاری را داشته و می تواند به عنوان افزایه کاهش دهنده هرزروی گل حفاری در ساختار سیال بکار رود

بحث و نتیجه گیری

در این مقاله مروری بر کاربردها و نقش نانوفناوری در زمینه حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز انجام شده است. همانگونه که در متن و با اشاره به منابع معتبر ذکر شد، حفاظت از محیط زیست، اصلی ترین فاکتوری است که در هر صنعتی از جمله صنایع نفت و گاز لازم است مد نظر قرار گیرد و امروزه با پیشرفت علم محققان و صنعتگران بیش از پیش به اهمیت این امر واقف شده اند. همچنین محققان نشان داده اند که با استفاده از نانوفناوری که رویکردی در جهت اصلاح ساختار مواد بصورت بهینه و کاهش ضایعات می باشد، می توان فرآیندهای موجود در صنایع بالادستی نفت و گاز بخصوص عملیات حفاری را تا حدود زیادی به فرآیندهای دوستدار محیط زیست تبدیل نمود. در این راستا استفاده از نانومواد، بخصوص نانوذرات نانوسیلیکا در ساختار سیمان و نیز نانوگرافن، نانوذرات اکسید روی و افزایه های پلیمری نانومتری در ساختار سیال حفاری سبب کاهش آلودگی های محیطی و اتلاف و هرزروی مواد به درون سازند شده و اثرات سوء زیست محیطی را کاهش می دهد.

فهرست

منابع

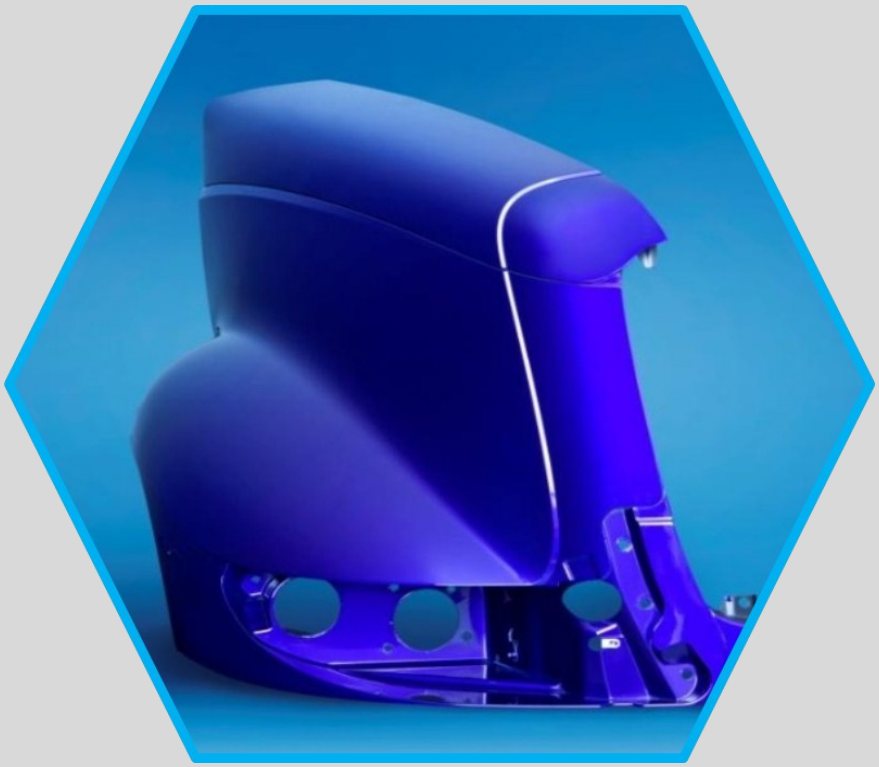
1.http://www.intechopen.com/books/sustainable-development-authoritative-and-leading-edge-content-for-environmental-management/overview-of-environmental-management-by-drill-cutting-re-injection-through-hydraulic-fracturing-in-u
2. http://bookings.rscspecialitychemicals.org.uk/downloads/Abstracts-final.pdf
3. Bhawana, P., Fulekar, M.H. “Nanotechnology: Remediation Technologies to clean up the Environmental pollutants”. Res.J.Chem.Sci, Vol. 2, pp. 90-96, (2012).
4. Amanullah, M., Al-Arfaj, M., Al-Abdullatif, Z. “Primary Test Results of Nano-based Drilling Fluids for Oil and Gas Field Application”. SPE/IADC 139534, (2011).
5. Ershadi, V., Ebadi, T., Rabani, A.R, Ershadi, L. “Reduction of set cement permeability in oil well to decrease the pollution of receptive environment using spherical nanosilica”. 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE , Vol.6 (2011), Singapore.
6. Sharma, M., Zhang, R., Chenevert, M.E., Ji, L., Guo, Q., Friedheim, J. “A New Family of Nanoparticle Based Drilling Fluids”. SPE 160045, (2012).
7. Apaleke, A.S., Al-Majed, A., Hossain, M.E.” Drilling Fluid: State of The Art and Future Trend”. SPE 149555, (2012).
8. Kosynkin,D.V., Ceriotti, G., Wilson, K.C., Lomeda, J.R., Scorsone,J.T., Patel,A.D., Friedheim, J.E., Tour, J.M. “Graphene Oxide as a High-Performance Fluid-Loss-Control Additive in Water-Based Drilling Fluids”. ACS Appl. Mater. Interfaces, V4(1),(2012).
9. Sayyadnejad, M.A., Ghaffarian, H.R., Saeidi, M. “Removal of hydrogen sulfide by zinc oxide nanoparticles in drilling fluid”. Int. J. Environ. Sci. Tech, Vol. 5, pp. 565-569, (2008).
10. Wang, F., Fan, J., Zhu, H., Han, K., Zou, J., Sun, H. “Preparation of Nano-Modified Polyacrylamide and Its Application on Solid-Liquid Separation in Waste Drilling Mud”. Advances in Chemical Engineering and Science, Vol.1, pp. 33 -36, (2011).
11. Manea, M. “Designing of Drilling Fluids Using Nano Scale Polymer Additives “.Rev. Roum. Chim., Vol. 57, pp.197-202, (2011).

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

خودرو

۳ خودرو

۱ قسمت اول: کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو (۱) ۱۰۸۵
۲ قسمت دوم: کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو (۲) ۱۰۸۹
۳ قسمت سوم: کاربرد فناوری نانو در روانکارها ۱۰۹۵
۴ قسمت چهارم: کاربرد فناوری نانو در پوشش خودروها ۱۱۰۱
۵ قسمت پنجم: کاربرد فناوری نانو در منسوجات خودرو ۱۱۰۷
۶ قسمت ششم: کاربرد فناوری نانو در شیشه و آیینه خودرو ۱۱۱۱

۳
۱

فسمت اول: کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو (۱)

در این مقاله به کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو اشاره شده است . اهمیت استفاده از نانوذرات و مزایای استفاده از آن ها در صنعت لاستیک به طور خلاصه در ابتدا بیان شده سپس به کاربرد نانوذرات اکسید روی، الماس، نانورس در لاستیک خودرو اشاره شده است .

۱- مقدمه

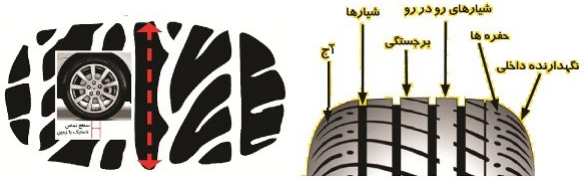
برطبق آمارهای ارائه شده صنعت خودروسازی در سال ۲۰۰٤ بازاری حدود ٥٤.۲ بیلیون دلار آمریکا را داشته است که در سال ۲۰۱۵ این رقم به ۱۳۷.٤ بیلیون دلار خواهد رسید . ۸.٦ بیلیون دلار از این حجم معاملات با استفاده از فناوری نانو حاصل می شود که صنعت لاستیک سازی از استفاده کنندگان اصلی این فناوری به حساب می آید.

موارد استفاده از فناوری نانو در لاستیک خودرو اعم از نانوفیلرها و نانوکامپوزیت است که به لاستیک ها خواص ویژه ای می دهد. همچنین صنایع خودرو در دنیا به سمت استفاده از نانو (PP نانوپلی پروپیلن) سوق پیدا کرده است و علت اصلی آن خواص مناسب از جمله سبکی، مقاومت حرارتی و مقاومت ضربه اینگونه مواد است. بنابراین رسیدن به خواص مطلوب ضرورت توجه به آن را بیش از هرچیز دیگر برای ما نمایان می سازد.

۲- نانوذرات در لاستیک

چنانچه بخواهیم لاستیک ها را مورد مطالعه قرار دهیم خواهیم دید که انواع و اقسام لاستیک ها در کاربردهای مختلف استفاده می شود و هر کدام خصوصیات مربوط به خود را دارد. لاستیک دوچرخه ، تراکتور، کامیون، خودروهای سواری ، موتورها و ... همه در خصوصیات با هم متفاوتند. اما در یک بررسی کلی می توان اجزای لاستیک را مورد بررسی قرار داد. لاستیک از آج، شیارها، برجستگی های میانی، شیارهای مقابل هم و سوراخ های کوچک و همچنین نگهدارنده داخلی تشکیل شده است.

در سال های اخیر، افزودن نانو ذرات ترکیبات مختلف به منظور بهبود خواص لاستیک ها و به طور خاص تایرها، کاربرد فراوانی پیدا کرده است. حضور نانو ذرات به دلیل پیوندهایی که در مقیاس اتمی بین آنها و ترکیبات لاستیک صورت می گیرد، علاوه بر این که خواص فیزیکی آنها بهبود می یابد باعث افزایش مقاومت سایشی ، افزایش استحکام (بهبود خاصیت مکانیکی) ، بهبود خواص حرارتی ، افزایش حد پارگی و حد شکستگی و زیبایی ظاهری لاستیک می-شوند. همچنین همواری ، صافی و ظرافت شکل ظاهری تایر را سبب می شوند. همه این عوامل موجب ایجاد محصولی مرغوب، با کیفیت عالی، زیبا و بازارپسند که توانایی رقابت در بازارهای جهانی را داشته باشد، می شود. بر اساس تحقیقات به عمل آمده چندین ماده نانومتری در صنایع لاستیک سازی کاربرد فراوانی یافته اند که از این جمله می توان به نانوذرات اکسید روی ، نانوذرات کربنات کلسیم ، نانوذرات آلومینا ، نانوذرات الماس، نانورس و فولرین ها



شکل۱- هر یک از قسمتهای لاستیک برای کار خاصی در نظر گرفته شده اند و هر کدام ویژگیهای مختص به خود را دارد.

* محسن نهاوندی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir

اشاره نمود که در این بین، نانو ذرات کلسیم کربنات (CaCO3)به دلیل صرفه اقتصادی، دسترسی فراوان و نسبت ابعاد به حجم قابل قبول، گسترش بیشتری یافته اند. حضور این مواد در ترکیبات لاستیک با توجه به ایجاد پیوندهایی که در مقیاس اتمی بین این مواد و ترکیبات لاستیک ایجاد می شود، خواص فیزیکی ترکیبات لاستیک حاصل را بسیار بهبود می بخشد .

امروزه الاستومرهایی مانند لاستیک های طبیعی (NR) ، پلی ایزوپروپن، لاستیک های بوتادین استایرن، لاستیک های بوتیل، Poly crylic، الاستومرهای فلوئوری و ... گستره وسیعی در تولید تایرها، لوله های داخلی، قطعات خودرو، لوازم خانگی و ساختمانی، تجهیزات کشاورزی و روکش مخازن و... دارند. الاستومرها معمولاً با کربن یا سیلسیم به عنوان پرکننده ، تقویت می شوند. این تقویت خواص، عمدتا بر اساس فعل و انفعالات فیزیکی بین زمینه و فیلرها صورت می گیرد.

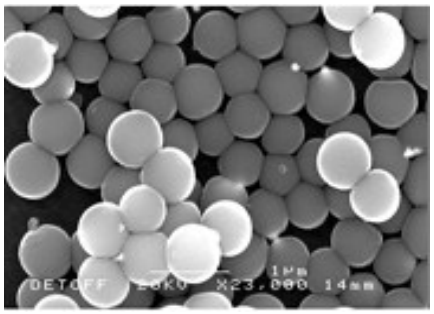
یکی از بزرگترین تولیدکنندگان تایر به نامCabot با موفقیت نانوذرات کاربیدسیلیکا را که توسط Nanoproducts Corporation Colorado، با نام تجاری Pure Nano طراحی شده بود، تست نمود. با افزودن این نانوذرات به تایر، سایش ۵۰ % کاهش یافت. کمپانیهایی آمریکایی مانند Nanocor و Inmatنانوذرات خاک رس تولید می کنند که می توانند با لاستیک مخلوط شود. آنها قراردادی را با Michelin(یکی از مهم ترین تولیدکنندگان) تایر نیز امضاء کرده اند . با استفاده از این نانوذرات، مقدار لاستیک بوتیل موردنیاز تایرها کاهش می یابد و تایرها سبک تر و ارزانتر خواهند شد و در حین حرکت خنک تر می‌مانند.

شرکتMars Lander از آیروژل که از میلیونها نانوحباب هوا تشکیل شده ، در تایر استفاده کرده است که قسمت اعظم آن (۹۸٪) از هوا تشکیل شده است .بنابراین لاستیک تماماً با نانو مواد فوق سبک جایگزین می شود.کمپانی آمریکایی Good Year نیز در این زمینه از آئروژل های سیلیکا در تایرها استفاده کرده است.

۲-۱- نانوذرات اکسید روی

اکسید روی عمدتاً در صنعت لاستیک سازی استفاده می شود و باید میزان ناخالصی های مس و منگنز و آهن موجود در آن به حداقل رسیده باشد .مصارف زیاد اکسید روی مربوط به عایق بودن آن در مقابل جریان الکتریسیته و هدایت الکتریکی ، ظرفیت حرارتی زیاد، خاصیت چسبندگی خوب، قدرت پوشش عالی، مقاومت کافی در مقابل اشعه مخصوصاً اشعه ماوراء بنفش و داشتن ثابت دی الکتریک متوسط آن است . اکسیدروی در صنعت لاستیک سازی نقش شایانی داشته و یکی از معمول ترین فعال کننده ها است و سبب کاهش زمان پخت شده و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است .و در ضمن فعال کنندگی مقاومت حرارتی را نیز افزایش می‌دهد.

نانوذرات اکسیدروی (NanoZnO) ذراتی غیرآلی وبه دلیل سطح موثر بسیار زیاد از لحاظ شیمیایی بسیار فعال هستند. کوچکی کریستال ها و خاصیت غیرچسبندگی آنها باعث شده که نانوذرات اکسیدروی به صورت پودر زردرنگ کروی و متخلخل باشد. استفاده از این نانوذرات در لاستیک باعث صافی و همواری شکل ظاهری ، زیبایی و ظرافت بخشیدن به آن، افزایش دوام لاستیک و حفظ استحکام در دمای بالا و بهبود حد پارگی، طول عمر زیاد ، مقاومت سایشی(خاصیت ضد اصطکاکی و سایش)، و ... می شود که همگی اینها به صورت تجربی ثابت شده است .بهبود خواص فیزیکی لاستیک در اثر اضافه شدن نانوذرات اکسید روی ، ناشی از پیوند ساختار نانوذرات اکسیدروی (ZnO)با مولکول



شکل۲- نانوذرات اکسید روی

http://edu.nano.ir

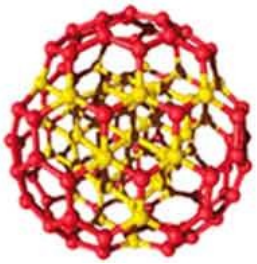
لاستیک است که در مقیاس اتمی صورت می‌گیرد .

از دیگر خصوصیات استفاده از این تکنولوژی در صنعت لاستیک، می توان به پایین آمدن هزینه ها، بازدهی بالا، ولکانیزاسیون (Volcanization) خیلی سریع و هوشمند و دامنه دمایی گسترده اشاره کرد .اثرات سطحی و فعالیت بالای اکسیدروی نانومتری ناشی از اندازه بسیار کوچک، سطح موثر خیلی زیاد وکشسانی خوب آن است

۲-۲- نانوالماس

۲-۲-۱- آشنایی با نانو الماس

پودر نانومتری الماس نوع جدیدی از پودرهای سنتزی نانومتری بسیار سخت (SuperHard)محسوب می شود. از بررسی‌های میکروسکوپی انجام شده بر روی پودر نانومتری الماس مشخص شده است که ذرات پودر نانومتری الماس به صورت یک مجموعه (Cluster)بوده و شکل ذرات نانو الماس کروی است (شکل ۳) . در واقع، یک ذره الماس از یک هسته فشرده بلورین از جنس الماس و یک لایه سست خارجی حاوی انواع پیوندهای کربن - کربن و پیوندهای غیرهمجنس (Heterobonds)تشکیل شده است .



شکل۳- ذرات کروی نانو الماس

۳۰ درصد نانو اتم‌های الماس روی سطح آن قرار گرفته‌اند و همین مسئله خواص ویژه‌ای به آن داده است. حداکثر اندازه تک دانه‌های نانوالماس ۱۰ نانومتر و متوسط اندازه ذرات بین ٤ تا ٦ نانومتر است. همچنین بررسی‌های انجام شده با استفاده از اشعه ایکس (XRD) بر روی پودر نانومتری الماس نشان می‌دهد که ذرات موجود در این پودر از جنس الماس با ساختار مکعبی می‌باشند. مطالعات مربوط به شناسایی کیفیت سطح پودر نشان می‌دهند که سطح ذرات با گروه‌های عامل پوشیده شده است که نوع و مقدار این گروه‌ها در محصولات مختلف متفاوتند .این گروه‌ها اغلب از نوع گروه های اکسیژن‌داری هستند که بر روی سطوح ذرات ، بار منفی ایجاد می‌کنند.

پودر نانومتری الماس در هوا تا دمای 500 °C و در خلاء یا محیط الکلی تا دمای ۱۰۰۰درجه سانتیگراد الی ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد مقاوم است. دمای 1100 °C دمای شروع تبدیل‌شدن الماس به گرافیت است . این پودر نانومتری الماس از نظر شیمیایی در برابر محیط‌های اسیدی ، قلیایی ، مواد اکسیدکننده و حلال‌های آلی در شرایط محیطی و دمای بالا مقاوم است . نتایج بررسی وضعیت ناخالصی های احتمالی موجود در پودر نانومتری الماس نشان می‌دهد که میزان ناخالصی موجود در هر پودر نانومتری الماس به نوع آن پودر بستگی دارد و بر اساس شرایط فنی تولید بین ۱ الی ۳ درصد وزنی متغیر است . ناخالصی‌های غیرکربنی که معمولاً شامل آهن ، مس ، کلسیم ، سیلیکون ، کروم ، تیتانیم و همچنین مقادیر جزئی از سایر فلزاتی است که به نحوی در فرآیند تولید و تخلیص نانوالماس حضور دارند ، معمولاً بر اساس خاکستر باقی‌مانده پس از سوزاندن تعیین می‌شوند . مواد کربنی غیر از الماس، ناخالصی محسوب نشده و ترکیبات مفیدی برای کاربردهای نانوالماس محسوب می‌شوند. در جدول۱، برخی از خصوصیات پودر نانومتری الماس ارائه شده است.

نانوالماس در لاستیک

نانوالماس در کامپوزیتها ، لاستیکها، مواد ضد اصطکاک و روان کننده ها به کار می رود. این ساختارهای نانومتری الماس با روش احتراق، تولید می شوند . نانو الماس دارای خواص برجسته‌ای است که ساختار کریستالی (بلوری)، شکل کاملا کروی ، قدرت شیمیایی بسیار بالا(سطح شیمیایی کاملا ناپایدار) ، ساختمان شیمیایی بسیار محکم و فعالیت جذب سطحی بسیار بالا از جمله این خواص هستند .نانوالماس با درصدهای ترکیب مختلف به انواع لاستیک ها اضافه می شود. از این لاستیک در صنعت خودرو و لوله

http://edu.nano.ir

های انتقال آب استفاده می گردد. با اضافه کردن ساختارهای نانوالماس به لاستیک ها خواص زیر تغییر می کند.

۱- افزایش ٤ الی ٥ برابری خاصیت انعطاف پذیری لاستیک

۲- افزایش ۲ الی ۲/٥ برابر درجه استحکام

۳- افزایش حد شکستگی تا حدود ٦۲۰ تا ۷۰۰ g/cm^2

٤- برابر شدن قدرت بریده شدن آنها

٥- افزایش خاصیت ضد پارگی در دمای بالا و پایین

در روسیه، الماس نانومتری با درصدهای مختلف در لاستیک طبیعی، Poly Soprene Rubber Fluorine با هدف ساخت لاستیکهایی که در صنعت کاربرد دارند (تایر خودروها، لوله‌های انتقال آب و ...) مورد استفاده قرار میگیرد.

نانوکامپوزیت های سیلیکاتی

با به کار بردن نانوکامپوزیت های سیلیکاتی در آمیزه ی لاستیک ها، موجب افزایش طول عمر و کاهش وزن لاستیک می شود. افزایش استحکام لاستیک از اهمیت ویژه ای در صنایع خودروسازی برخوردار است و از دیرباز دوده به عنوان کاربردی‌ترین تقویت کننده درآمیزه‌های لاستیکی مطرح بوده است. ولی معایبی مانند رنگ همواره مشکی، وابستگی به منابع نفتی وکاهش فرآیندپذیری آمیزه با افزایش مقدار آن و افزایش چگالی ماده را به همراه دارد . استفاده ازنانوسیلیکاتهای لایه‌ای به عنوان تقویت کننده های قدرتمند و چند منظوره برای تهیه نانوکامپوزیتهای پلیمری، در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است.

استفاده از نانوسیلیکات لایه ای منجر به کاهش مقدار دوده مصرفی در آمیزه ی لاستیک می شود و چگالی آمیزه را کاهش می دهد ، به این طریق می توان فراورده هایی با وزن کمتر تولید نمود .با کاهش وزن تایرها، مصرف سوخت در وسیله ی نقلیه کاهش می یابد و موجب کاهش آلودگی محیط و صرفه جویی در مصرف انرژی می گردد . سایر ویژگی ها و خواص نهایی آمیزه هم بهبود می یابد و موجب افزایش طول عمر تایر می شود

نانورس

یکی از مواد نانومتری که کاربردهای تجاری گسترده‌ای در صنعت لاستیک پیدا کرده است و اکنون شرکتهای بزرگ لاستیک سازی به طور گسترده‌ای از آن در محصولات خود استفاده میکنند، ذرات نانومتری خاک‌رس است که با افزودن آن به لاستیک خواص آن به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود پیدا می‌کند که از جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱)افزایش مقاومت لاستیک در برابر سایش ۲)افزایش استحکام مکانیکی ۳)افزایش مقاومت گرمایی ٤)کاهش قابلیت اشتعال ٥)بهبود بخشیدن اعوجاج گرمایی ٦)پایداری ابعادی در برابر گرما

لاستیک هایی که خاک رس نانویی به آنها افزوده شده به وسیله کمپانی ExxonMobilتوسعه پیدا کرده و به صورت تجاری درآمده است .این محصول تا ٥۰ درصد بیشتر از لاستیک های هالوبوتیل توانایی محبوس نگاه داشتن هوا را دارد و به مرور زمان با نرخ کمتری کم باد می شوند.

استفاده از نانومواد به شکل برخی از انواع خا ک رس لایه نظیر خاک رس Montmorillonite به وسیله شرکت Pirelli،توسعه یافته است . استفاده از این نانوساختارها منجر به ایجاد رفتار همگن و یکنواخت طولی و عرضی لاستیک خودرو می شود که این خاصیت باعث افزایش استحکام ، افزایش پایداری خاصیت ترموپلاستیک و کاهش نرخ پوسیدگی لاستیک می شود.

فهرست

منابع

۱. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر،امیرحسین میردامادیان ، فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن، چاپ دوم ، تهران ، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ، ۳٦-۳٥ و ۹۲-۹٥ .

2. http://edu.nano.ir/

۳. راحله محمدپور ، نوآوری های فناور ی نانو در لاستیک های خودرو، ماهنامه فناوری نانو ، ۱۷٦، صفحه ۲۹ ، خرداد ۹۱ .

٤. گزارش هم اندیشی اول با عنوان کاربرد فناوری نانو در صنعت لاستیک ، سفارش دهنده:کمیته ترویج ستاد توسعه فناوری نانو، بهمن ماه ۸۳

5.http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano%20carbonat%20144.aspx

6. http://www.tebyan.net/newindex.aspx?pid=196736

7. http://nano.ir/paper.php?PaperCode=696

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو (۲)

در این مقاله به کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو اشاره شده است . در قسمت قبل به کاربرد نانو ذرات اکسید روی ، الماس ، نانو رس در لاستیک خودرو اشاره شده است و در این قسمت به کاربرد نانو ذرات کربنات کلسیم و دوده و همچنین نانولوله های کربنی در لاستیک اشاره شده . همچنین ایده های مطرح شده در مورد کاربرد های دیگر فناوری نانو در لاستیک خودرو مطرح شده است . در آخر به بررسی لاستیک های سبز و ارتباط بین کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو و محیط زیست پرداخته شده است.

دوده

دوده نیز یکی از مهمترین پرکننده‌ها در لاستیک سازی محسوب می شود. این ماده به عنوان یک تقویت کننده به لاستیک اضافه می شود. اندازه این ذرات در مقاومت در برابر سایش و خوردگی موثر است. افزودن نانوذرات کربنی به لاستیک به علت افزایش انرژی کشسی سطحی بالای نانوذرات، باعث چسبیدن ذرات به هم می شود که نتیجه آن افزایش مقاومت سایشی و طول عمر بیشتر لاستیک است.

نانو لوله کربنی

خواص مکانیکی لاستیک های خودرو با افزودن نانولوله های کربنی ارتقاء خواهد یافت. تحقیقات نشان می‌دهد که خواص مکانیکی لاستیک نظیر استحکام کششی تا ۶۰۰ درصد، استحکام برشی تا ۲۵۰ درصد و سختی ترکیب لاستیک تا ۷۰ درصد با افزودن نانولوله های کربنی در مقایسه با ترکیبات خالص استایرن بوتادین لاستیک(SBR) بهبود خواهدیافت.

نانوکربنات کلسیم

نانوکربنات کلسیم به طوری گسترده در صنایع لاستیک به کار می رود زیرا اثراتی بسیار خوب در مقایسه با کربنات معمولی بر خواص و کیفیت لاستیک دارد. استفاده از نانوکربنات کلسیم در صنایع لاستیک باعث بهبود کیفیت و خواص ترکیبات لاستیک می شود. از جمله مزایای استفاده از نانوکربنات کلسیم می توان به توانایی تولید در مقیاس زیاد ، افزایش استحکام لاستیک ، بهبود بخشیدن خواص مکانیکی (افزایش استحکام مکانیکی) و انعطاف پذیر شدن ترکیبات لاستیک اشاره کرد .علاوه بر بهبود خواص فیزیکی، ترکیبات لاستیک در شکل ظاهری آنها نیز تاثیر می گذارد و زیبایی و ظرافت به آنها می بخشد که این خود در مرغوبیت کالا و بازارپسندی آن تاثیری به سزا دارد.

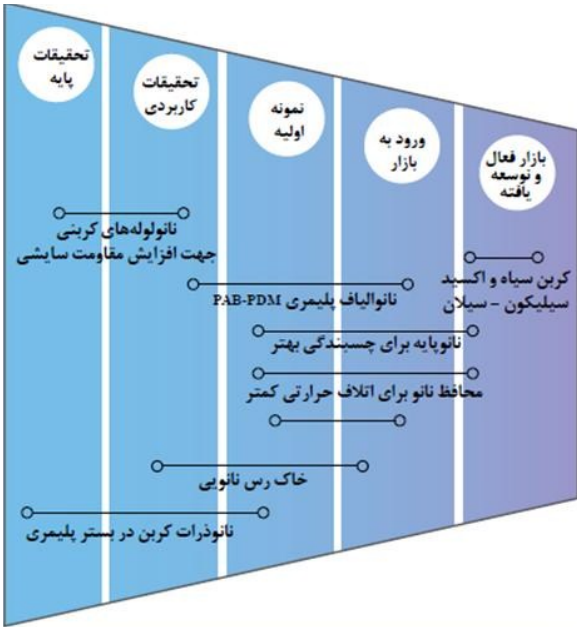
نانوکربنات کلسیم سبک بیشتر در پلاستیک و پوشش دهی لاستیک به کار می رود. برای به دست آوردن مزایای یاد شده ، نانوکربنات کلسیم به لاستیک های طبیعی و مصنوعی نظیر NP، EPDM، SBS، BR، SBRاضافه می شود.

نتایج به دست آمده نشان می دهند که استحکام لاستیک، بسیار بالا می‌رود. استحکام بخشی نانوکربنات کلسیم، ناشی از پیچیدگی فیزیکی پیوستگی در پلیمرهای این ماده و واکنشهای شیمیایی ناشی از سطح تعمیم یافته آن است. نانوکربنات کلسیم، سختی لاستیک و حد گسیختگی پلیمرهای لاستیک را افزایش داده و حداکثر توانی که لاستیک می تواند تحمل کند تا پاره شود را بهبود می بخشد همچنین ، مقاومت لاستیک را در برابر سایش افزایش می‌دهد. به کار بردن نانوکربنات کلسیم، هزینه ها را کاهش داده، سود زیادی را به همراه دارد و باعث به روز شدن تکنولوژی و توانایی رقابت در عرصه جهانی می شود. به طور کلی، نانوکربنات کلسیم در موارد زیادی به طور کلی یا جزئی ، با هدف افزایش استحکام ترکیبات لاستیک، به آ نها افزوده می شود .

استفاده از نانومواد در لاستیک ماشین شامل موارد زیر نیز خواهد بود:

* محسن نهاوندی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱– مراحل پیشرفت کاربرد نانو مواد در لاستیک خودرو

نانوپایه ؛ استفاده از ساختار نانومولکولی در انتهای کلاهک قوی لاستیک منجر به بهبود خواص چرخش و چسبندگی لاستیک شده و نیز مقدار مقاومت غلتش و در نتیجه گرمای انتشار یافته را کاهش می دهد .از این ماده در تایر Nokian WR A3استفاده شده است .

NanoPro-Tech: این محصول از نانوساختارهای جهت یافته برای کنترل خواص استفاده می کند .پوشش های مبتنی بر فناوری نانو آج لاستیک می توانند جهت کاهش حرارت تولید شده به کار روند . از این محصول در تایر های مدل جدید Ecopia کمپانی Bridgestone استفاده شده است .

از نانومواد نظیر Polyhedral Oligomeric Silses quioxanesاکسیدآلومینیوم و اکسید سیلیکون نانوساختاری، نانوفیبرهای کربنی، گرافن و نانوذرات Poly (alkylbenzene)-Poly(diene)در صنعت لاستیک خودرو استفاده شده است .

ایده های مطرح شده در مورد کاربرد فناوری نانو در لاستیک خودرو

افزایش دمای اشتعال لاستیک: تهیه نانوکامپوزیت الاستومرها از جمله (اس بی آر (مقاوم به عنوان مواد پایه در لاستیک سبب بهبود برخی خواص از جمله افزایش دمای اشتعال و استحکام مکانیکی بالا می شود و دلیل اصلی آن حذف مقدار زیادی از دوده است.

کاهش وزن لاستیک : تهیه و بهینه سازی نانوکامپوزیت الاستومرها با وزن کم از طریق جایگزین کردن این مواد با دوده در لاستیک، امکان حذف درصد قابل توجهی دوده توسط درصد بسیار کم از نانوفیلر وجود دارد .به طوری که افزودن حدود ۳ تا ۵ درصد نانوفیلر می تواند استحکام مکانیکی معادل ٤٠ تا ٤٥ درصد دوده را ایجاد کند. بنابراین با افزودن ۳ تا ۵ درصد نانوفیلر به لاستیک، وزن آن به مقدار قابل توجهی کاهش می یابد.

افزایش مقاومت در مقابل نفوذپذیری گاز: نانوکامپوزیت الاستومرها بویژه EPDM به دلیل دارا بودن ضریب عبوردهی کم نسبت به گازها (به ویژه هوا) می توانند در پوشش داخلی تایر و تیوب ها مورد استفاده قرار گیرند. یکی از ویژگی های نانوکامپوزیت EPDM مقاومت بسیار بالای آن در برابر نفوذ و عبور گازهاست .این نانوکامپوزیت ها می توانند جایگزین موادی باشند که امروزه با هدف پیشگیری از نشت هوا استفاده می شوند. نانوکامپوزیت های مورد بحث از جمله الاستومرهایی هستند که می توانند در آلیاژهای مختلف با ترموپلاستیک ها، کاربردهای وسیعی را در صنعت خودرو داشته باشند.

قطعات لاستیکی خودرو: نانوکامپوزیت ترموپلاست الاستومرها می توانند به عنوان ماده ای پرمصرف در صنایع ساخت و تولید قطعات خودرو به کار روند. از ویژگی های این مواد، بالا بودن مدول ، مقاومت حرارتی ، پایداری ابعاد ، وزن کم و مقاومت در برابر شعله است. نانوکامپوزیت ترموپلاستیک الاستومرهای پایه EPDM و پلی پروپیلن (PP)می توانند تحولی چشمگیر در ساخت قطعات خودرو ایجاد کنند. مراحل پیشرفت کاربرد این نانو مواد در لاستیک در شکل زیر آمده است:

لاستیک سبز

تقاضای روزافزون برای افزایش بازدهی مصرف سوخت و نیز بالا رفتن سطح استاندارد های تعیین شده برای ایمنی ،

http://edu.nano.ir

طول عمر و آلودگی صوتی برای لاستیک خودروها ، که با برچسب EU لاستیک نشان داده می شود ، منجر به آن شده است تا تولید کنندگان خودرو به طور مستمر برای بهبود کیفیت و نیز زیست سازگاری محصولات خود تلاش کنند. سال هاست که از مواد پرکننده لاستیک ها نظیر کربن سیاه و سیلیکا به عنوان مواد نانوساختاری برای بهبود کیفیت لاستیک های خودرو استفاده شده است .نوآوریهای جدید در این زمینه با تولید و تأمین نانومواد و افزودنی های جدید به لاستیکها جهت دستیابی هرچه بیشتر به مثلث سه گانه کیفیت شامل ایمنی ، طول عمر و آلودگی صوتی است . امروزه لاستیک های سبز سهم ۳۰ درصدی بازار فروش را به خود اختصاص داده اند و با رشد بازار خودروهای الکتریکی تقاضا برای تولید لاستیک هایی با مقاومت غلتش کمتر، وزن کمتر و عملکرد بهتر رو به افزایش است.

افزایش آگاهی مصرف کنندگان لاستیک های خودرو بر لزوم زیست سازگاری آن ها و نیز افزایش فشارهای وارده به دلیل افزایش قیمت بنزین و نیز صدور قوانین دقیق برای قابل قبول بودن بازدهی مصرف سوخت -برچسب EU برای لاستیک های خودرو -، که باعث شده است تولیدکنندگان لاستیک های وسایل نقلیه متوجه بازار پرسود لاستیک های سبز شوند ؛ استفاده از لاستیک های سبز به دلیل افزایش بازدهی مصرف سوخت می تواند سبب ارتقاء زیست سازگاری این محصول شود .

از معروفترین مدلهای لاستیک سبز میتوان به ContiEcoContact5، Goodyear UltraGrip Ice، Michelin Energy Saver، Pirelli Cinturato P1اشاره داشت. گسترش صنعت خودروسازی سالهاست که در جهت دستیابی به مثلث جادویی، که هدف نهایی تولیدکنندگان خودرو است، صورت گرفته است.

مثلث جادویی در صنعت لاستیک سازی به معنای ارتقاء عملکرد لاستیک با سه شاخص اصلی شامل موارد کاهش مقاومت غلتش برای افزایش بازدهی مصرف سوخت، افزایش مقاومت سایشی برای افزایش طول عمر لاستیک و کاهش میزان لغزش در رطوبت جهت افزایش ضریب ایمنی است .چالش اصلی که در این زمینه وجود دارد آن است که بهبود بازده مصرف سوخت با کاهش اصطکاک غلتشی عموماً منجر به کاهش ایمنی خودرو خواهد شد. عاملی که منجر به افزایش سرعت تولید محصولات نوآورانه در زمینه لاستیک های خودرو به وسیله کارخانه های تولیدکننده می شود ، به دست آوردن برچسب استاندارد EU که با هدف دستیابی به بالاترین کیفیت، که با علامت تجاری «A»و «AA»نشان داده می شود ، است .لاستیک هایی با برچسب «A»و «AA» از لحاظ مقاومت غلتش، مقاومت لغزش و آلودگی صوتی، ویژگی های بهتری نسبت به باقی حالات دارند .قوانین جدید از تاریخ اول نوامبر سال ۲۰۱۲ برای لاستیک ماشین های شخصی ، کامیون های سبک وزن وخودرو های سنگین وزنی که از تاریخ اول ژوئن ۲۰۱۲ ساخته شده اند قابل استفاده است

این برچسب ها برای نشان دادن کیفیت لاستیک در سه معیارکاهش مصرف سوخت ، ایمنی و کاهش آلودگی صوتی به کار برده می شوند . با این وجود هنوز هم عوامل مهم دیگری برای ارتقاء شرایط عملکرد لاستیک با درجه استاندارد بالا وجود دارند .این عوامل شامل موارد مختلفی نظیر مقاوم بودن خودرو هنگام رانندگی در آب ، ثبات شرایط رانندگی ، کاهش نیاز به رسیدگی ، خوش فرمان بودن اتومبیل در جاده های خشک و مرطوب، دوام خودرو، عملکرد مناسب ترمز در جاده های خشک و قابلیت های ویژه خودرو در شرایط بارندگی است

در ادامه به برخی محرکها برای نوآوری در صنعت لاستیک سازی که بوسیله مدیران این صنعت تشخیص داده شده اند اشاره شده است.

قابلیت فروش مستقیم به عواملی نظیر ایمنی، میزان مصرف سوخت که متاثر از فشارهای ناشی از افزایش قیمت سوخت از یک طرف و بحران های اقتصادی موجود و درآمدهای

http://edu.nano.ir

کمتر افراد از طرف دیگر است ، میزان انتشار گازهای گلخانه ای و نیز درجه سازگاری با محیط زیست، وابسته است.

در دسترس بودن مواد اولیه و هم چنین هزینه مواد خام ،از جمله عوامل مهم در تولید لاستیک به شمار می روند . با توجه به آنکه اخیرا قیمت لاستیک طبیعی و نفت خام در حال افزایش است و به دلیل آن که بسیاری از مواد خام لاستیک و نیز لاستیک مصنوعی از محصولات جانبی نفتی به دست می آیند ، لذا امروزه تولید محصولات بر پایه توده های زیستی ، تولید محصولات جدید با کاهش سهم کربن با کوچک سازی و نیز قابل بازیافت بودن محصولات توجه زیادی قرار گرفته اند.

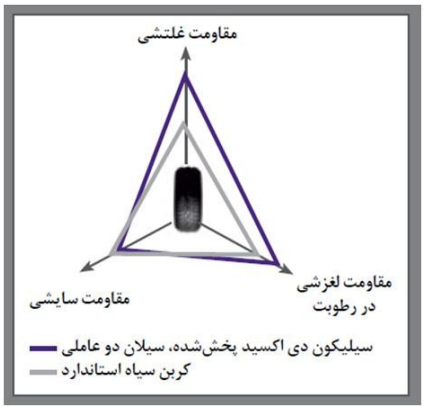
برچسب استاندارد EUلاستیک که کنترل کننده بازده سوخت ، ایمنی و آلودگی صوتی به شمار می رود ، محرک اصلی برای بهبود بخشیدن به این عوامل است . با این وجود نظارتی به میزان مقاومت سایشی لاستیک در این استاندارد وجود ندارد.

ویژگی های محصولات نانو ساختار در لاستیک سبز

آج لاستیک خودروهای مدرن عموما از لاستیک طبیعی و یا مصنوعی ، پرکننده ها وبه طور مرسوم از کربن سیاه و یا سیلیکا ، افزودنی ها، پیونددهنده ها وتقویت کننده ها نظیر استیل، پوشش ها و یا الیاف نایلونی تشکیل شده است. هر منطقه از لاستیک باید از جنبه مختلفی مورد بررسی قرار گیرد .به عنوان مثال؛ در بدنه لاستیک مقاومت در مقابل پارگی اهمیت دارد ، این درحالی است که در ناحیه آج مقاومت غلتش، مقاومت لغزش و ترمزگرفتن نیاز به نوآوری دارد . فناور ی نانو به طور کاربردی در لاستیک های مصنوعی و در ساخت مواد شیمیایی ویژه به وسیله کمپانی LANXESSبا ساخت نانوذرات لاستیک با نام تجاری Nanoprene آغاز شد .

هدف از ساخت نانولاستیک ها، دست یابی به مثلث جادویی با بهینه کردن مقاومت لغزشی در شرایط آب وهوایی مرطوب و نیز افزایش مقاومت سایشی بدون ایجاد تأثیرات منفی بر روی مقاومت غلتش یا به عبارتی افزایش مصرف سوخت است Nanoprene . در حقیقت متشکل از ذراتی در اندازه نانومتر است که سطح این نانو لاستیک ها از گروه های عاملی هیدروکسیلی پوشیده است .مالکیت فکری Nanopreneبه وسیله کمپانی LANXESSثبت شده است . این گروه های عاملی می توانند با گروه های قطبی در ترکیبات لاستیک نظیر سیلیکا برهم کنشهای دوقطبی و یا پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند .با توجه به اینکه ابعاد نانوذرات پلاستیک بین ۴۰ – ۲۰۰ نانومتر است ، بنابراین دارای سطح مؤثر زیادی بوده و منجر به توزیع بهتر و اتصال محکم تر پرکننده های سیلیکونی به بستر پلیمری لاستیک می شوند.

انواع مختلف Nanopreneمی توانند برای رفع نیازهای مختلف لاستیک خودرو به کار روند .به عنوان مثال در انواع مختلف لاستیک نظیر لاستیک تابستانی یا زمستانی، لاستیک سبز یا لاستیک هایی با عملکرد ممتاز و یا در نواحی مختلف لاستیک مانند آج، کناره و یا لوله داخلی آن و یا لاستیک هایی با دمای گذار شیشه متفاوت– دمای گذاردمایی که از حالت شکننده و سخت به حالت الاستیک می رود – می توان از انواع مختلف Nanoprene برای بهبود عملکرد استفاده کرد .کمپانی LANXESS به تازگی شروع به تولید و تجاری کردن این ماده نموده است و اولین مشتری آن شرکت تایر و لاستیک Toyoاست که از این ماده در ساخت تایرهای زمستانی استفاده کرده است.



شکل۲– مثلث جادویی لاستیک خودرو

http://edu.nano.ir

یک عامل مهم در عملکرد مناسب خودروهای الکتریکی، کاهش مقاومت غلتشی و در نتیجه کاهش مصرف سوخت است .از جمله راهکارهای پیشنهادی برای رسیدن به این هدف، بهبود توزیع پرکننده ها در داخل لاستیک و یا کاهش گرمای تولید در اثر اصطکاک لاستیک با سطح جاده است.

موضوع مهم دیگر در این زمینه، تنظیم فشار هوای داخل لاستیک جهت بهینه کردن مصرف سوخت است. محبوس نگه داشتن هوای داخل لاستیک و عدم کم باد شدن آن مسأله مهم دیگری است که می تواند برای مصرف کنندگان خودرو جالب باشد .

با نگاهی به حلقه تولید لاستیک خودرو متوجه خواهیم شد که بیشترین نوآوریها در تولید ترکیبات جدید لاستیک و مطالعه فرآیندهای شیمیایی مربوطه است .نانومواد جدید در حال توسعه و تزریق به تأمین کنندگان مواد اولیه لاستیک های خودرو است. چشم انداز سال ۲۰۲۰ نشان دهنده آن است که توسعه خودروهای الکتریکی نیاز به تولید لاستیک های خودرو با ویژگی های نوین دارد .لاستیک های موجود باعث اتلاف ۲۰ درصدی سوخت در خودروهای مرسوم می شوند و در نتیجه برای کاهش مصرف سوخت نیاز به جایگزین کردن مواد سنگین با نانومواد سبکتر با مشخصه های مشابه با لاستیک های توسعه یافته است که این مسأله خود چالشی برای تولیدکنندگان لاستیک به شمار می رود و هنوز هم موضوعی حل نشده باقی مانده است .تاکنون مواد دارای مقاومت سایشی اندکی شناخته شده اند .شناخت این مواد می تواند باعث افزایش بازده انرژی و کاهش نیاز به رسیدگی لاستیک خودرو شود .

لاستیکهای سبز اولین بار در سال ۱۹۹۰ در صنعت لاستیک معرفی شد. در این زمان مهندسان خودرو به این نتیجه رسیدند که اگر اکسید سیلیکون اصلاح شده با سیلان به عنوان پرکننده‌های تقویتی در ترکیبات آج لاستیک به جای پرکننده‌های مرسوم بر پایه کربن سیاه استفاده شوند، مقاومت غلتشی چرخش لاستیک کاهش خواهد یافت .

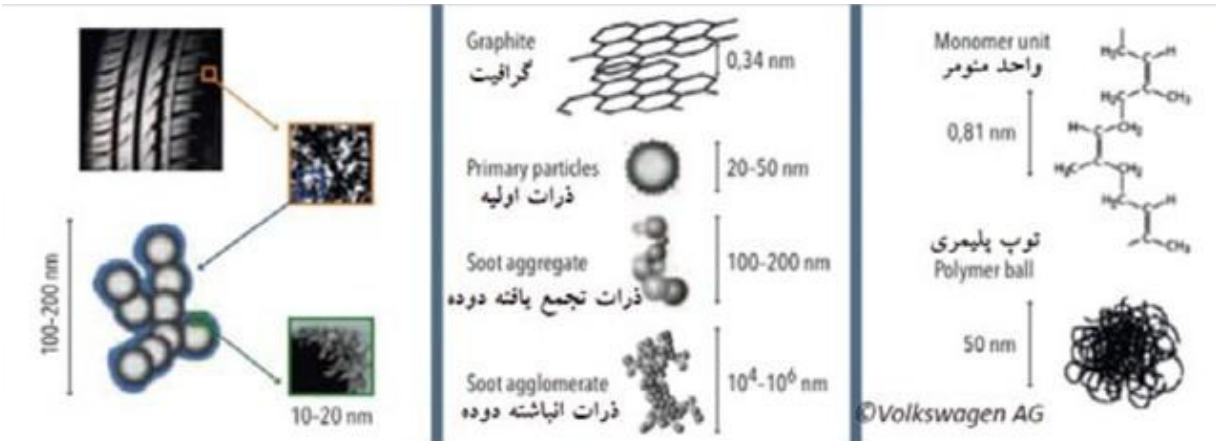
ارزیابی چرخه عمر لاستیک بوسیله اتحادیه صنعت لاستیک اروپا در سا ل های ۲۰۰۱ و ۲۰۰۲ بیانگر این مطلب بود که به کارگیری لاستیک سبز اثرات منفی کمتری بر سلامتی انسان و محیط زیست خواهد داشت .مطالعات نشان دهنده این مطلب است که لاستیک های سبز قابلیت ترمز کردن بهتر در سطوح خیس و سطوح یخ زده ایجاد می کنند و طول خط ترمز را تا ۱۵ درصد کاهش می دهند. همچنین مقاومت غلتش این لاستیک ها تا ۲۰ درصد در مقایسه با لاستیک های استاندارد معمولی کاهش می یابد که این اثر باعث کاهش مصرف سوخت خودرو تا ۵درصد می شود . بدیهی است استفاده گسترده از این نوع لاستیک های سبز می تواند باعث صرفه جویی سالانه میلیونها بشکه نفت و همچنین کاهش قابل توجه نشر گازهای گلخانه ای شود. از آنجایی که در حدود ۲۵ درصد انتشار گازهای گلخانه ای به وسیله خودروها در ترافیک جاده ای تولید می شود و در حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد مصرف خودرو تنها مربوط به لاستیک های خودرو است در نتیجه پیدا کردن راهکارهای مناسب برای کاهش مقاومت غلتشی می تواند در صنعت خودرو بسیار حائز اهمیت باشد. علاوه بر مسائل گفته شده فناوری نانو می تواند عملکرد ترمز و فرمان را بهبود دهد و این امر باعث ارتقاء مسأله ایمنی در خودرو خواهد شد . براساس نظر تولیدکنندگان مواد اولیه خودرو، نظیر Continentalعامل » ایمنی »هنوز هم به عنوان مهمترین گزینه مطرح بوده و بر روی محصول انتخابی مصرف کنندگان تأثیر عمده ای خواهد گذاشت.

جمع بندی

محصول لاستیک سبز خودرو با بکارگیری کربن سیاه و سیلیکون-سیلان سالهاست که وارد بازار شده و این محصول با ایجاد مقاومت غلتشی کمتر امکان افزایش بازده سوخت را فراهم می آورد. فناوری نانو قابلیت ارتقاء عملکرد لاستیکهای خودرو را افزایش داده و امکان رسیدن به مثلث جادویی کیفیت در سه شاخص مقاومت غلتش،

http://edu.nano.ir

شکل۳- مراحل تولید لاستیک خودرو



شکل٤- طرحواره ای از سطح لاستیک در مقایسه با اجزا جزیی آن

طول عمر و مقاومت لغزش در رطوبت را فراهم می کند. برچسب استاندارد جدید اروپا محرک اصلی نوآوری بوده و به مشتریان این اجازه را خواهد داد تا محصولات با کارایی بهتر از نظر بهره ، ایمنی و آلودگی صوتی را خریداری کنند و در عین حال تحقیقات را در تولید محصولات بهتر تشدید می کند. بسیاری از تولیدکنندگان محصولات اولیه خودرو نظیرBridgestone ، Pirelli ،Continentalو Toyo هم اکنون از محصولات مختلف مبتنی بر فناوری نانو برای بهبود عملکرد لاستیک ها استفاده می کنند.آنچه فناوری نانو را قادر می سازد تا سبب بهبود کیفیت عملکرد لاستیک وسایل نقلیه شود در موارد زیرخلاصه می شود :

بهبود پخش شدگی پرکننده ها در بستر پلیمری در مقاومت غلتشی تأثیر دارد؛ اصطکاک را کاهش داده و نیز از گرم شدن لاستیک که خود عامل اتلاف انرژی است جلوگیری می کند؛ پوشش های مبتنی بر فناوری نانو قادر خواهند بود که هوا را بهتر محبوس کنند در نتیجه از کم باد شدن لاستیک ها ممانعت می کنند؛ با بهره گرفتن از نانومواد سبک تر امکان تولید لاستیک هایی با وزن کمتر وجود دارد؛ فناوری نانو امکان آبگریزکردن سطح لاستیک و در نتیجه عملکرد بهتر درسطوح مرطوب را فراهم می کند؛ وامکان دستیابی به لاستیکهایی با طول عمر موثر بیشتر وجود دارد.

فهرست

منابع

۱. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر،امیرحسین میردامادیان ، فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن، چاپ دوم ، تهران ، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ، ۳۶-۳۵ و ۹۵-۹۲ .

2. http://edu.nano.ir/

۳. راحله محمدپور ، نوآوری های فناور ی نانو در لاستیک های خودرو، ماهنامه فناوری نانو ، ۱۷٦، صفحه ۲۹ ، خرداد ۹۱ .

٤. گزارش هم اندیشی اول با عنوان کاربرد فناوری نانو در صنعت لاستیک ، سفارش دهنده:کمیته ترویج ستاد توسعه فناوری نانو، بهمن ماه ۸۳

5.http://www.sanatekhodro.com/sites/144/Pages/nano%20carbonat%20144.aspx

6. http://www.tebyan.net/newindex.aspx?pid=196736

7. http://nano.ir/paper.php?PaperCode=696

http://edu.nano.ir

قسمت سوم: کاربرد فناوری نانو در روانکارها

در این مقاله به کاربرد فناوری نانو در روانکارها به خصوص روانکارهای مورد استفاده در صنعت خودرو اشاره شده است . ابتدا به مقدمه ای در مورد روانکارهای رایج پرداخته شده است . سپس به صورت اجمالی به مزایای استفاده از فناوری نانو در این زمینه اشاره شده است . سپس به طور نمونه دو روانکار با افزودنی نانو مورد بررسی قرار گرفته است.

مقدمه

نانو تکنولوژی یا آرایش اتم‌ها در مقیاس نانومتری ، همان کنار هم قرار گرفتن صدها اتم در ابعاد چند نانومتر است که خصوصیات جدید و ممتازی را نتیجه می دهد. این تکنولوژی در زمینه‌های مختلف علم وارد شده و در صنایع مختلف نیز، محصولاتی بر این پایه ایجاد شده است. در این میان، افزودنی‌های روغن موتور و سوخت نیز تحت تاثیر نانوتکنولوژی قرار گرفته و محصولات مربوطه وارد بازار شده است. نانوافزودنی‌های روغن به طور اساسی بر صرفه‌جویی سوخت و بازدهی موتور تاثیر دارند. به طور کلی، خواصی که برای این افزودنی‌ها ذکر شده است عبارتند از: کاهش ضریب اصطکاک، کاهش میزان ساییدگی در اجزاء موتور ، ترمیم سطوح درگیر و بهبود خواص سطحی، افزایش بازده موتور در اثر افزایش فشار درسیلندر ، کاهش هزینه تعمیرات و نگهداری ، کاهش صدای موتور و گازهای آلاینده ، جلوگیری از اکسیداسیون روغن ، تمیز کردن سیستم سوخت‌رسانی و افزایش قدرت خروجی موتور و غیره.

روان کننده های جامد معمولی ، ترکیبات لایه ای مانند گرافیت ، سولفید مولیبدیوم (MoS)و سولفید تنگستن (WS)هستند که لغزش لایه های آنها روی یکدیگر موجب کاهش اصطکاک می شود .اما لبه لایه ها به تدریج تجزیه شده و در نتیجه باعث چسبیدن آنها به سطح فلز می شود . اندازه نسبتاً بزرگ این پولک های لایه ای، مانع ازورود آنها به حفره های سطح فلز شده و لذا این مواد روی سطح فلز انباشته شده و به سطح می چسبند و کارایی روان کنندگی خود را از دست می دهند .این کار در نهایت موجب فشرده شدن قطعه های فلزی به یکدیگر و فرسودگی آنها می شود. بنابراین لازم است تا از روان کننده های جامد کوچکتر و محکم تری استفاده شود.

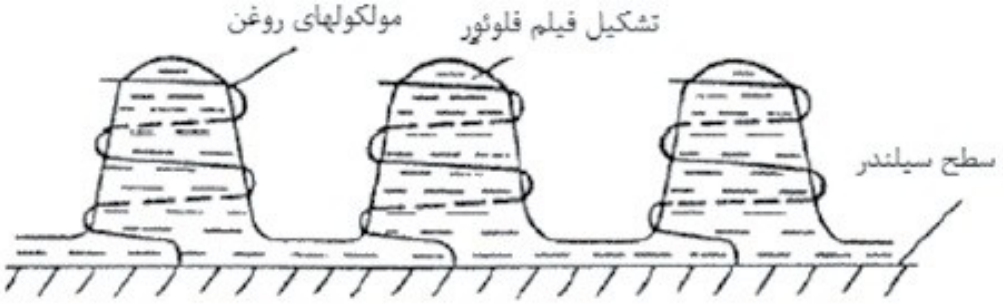
روانکارهای مایع نمی توانند تمامی ویژگی های مورد نیاز یعنی کاهش اصطکاک ، فشارپذیری بالا ، ایجاد مقاومت به خوردگی ، خنک کاری و ضد فرسایش بودن در موتور یا ماشین را داشته باشند. این موضوع تولید کنندگان را مجبور کرده تا برای اصلاح خواص از دیرباز افزودنی هایی به آنها بیافزایند. از سوی دیگر، نانوفناوری در زمینه های مختلف افق های جدیدی را پیش روی پژوهشگران باز کرده است. از این منظر، نانوافزودنی ها چنان خواص نوید بخشی نشان داده اند که منجر به تجاری شدن آنها شده است.

داشتن سطح فعال نانومواد چالش هایی را هم به وجود می آورد که تمایل به تجمع ذرات مهمترین آنها است که برای برطرف کردن آن راهکارهایی اندیشیده شده است. پرداختن به استفاده از نانومواد و ساز و کارهای آنها از آن جهت بیشتر اهمیت پیدا می کند که در حال حاضر نتایج خوبی از نانو افزودنی ها در عمل حاصل شده است.

پر مصرف‌ترین و معروف‌ترین روغنهای روانکار، روغن‌های موتور هستند که علاوه بر کاهش اصطکاک بین قطعات و

* محسن نهاوندی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱ -سازوکار تشکیل لایه روانکار در مورد پلی ترا فلورو اتیلن

جلوگیری از سائیدگی قطعات موتور، وظایف دیگری چون خنک کردن موتور، گرفتن ضربه ، انتقال ذرات ریز فلزات و گرد و خاک از داخل موتور به فیلتر روغن و جلوگیری از رسوب دوده در رینگ‌ها ، سوپاپ‌ها و غیره و تمیز نگاه داشتن قطعات موتور را نیز به عهده دارند . به منظور حصول به روانکار با خصوصیات مطلوب و مناسب برای هر کاربرد مشخص ، امروزه انواع افزودنی‌ها با عملکردهای مختلف ، به روغن پایه افزوده می‌شوند . این افزودنی ها می‌توانند هر یک از وظایف بهبود روانکاری ، خواص ضد خوردگی و ضد اکسیداسیون ، گرانروی، پاک کنندگی و غیره را در ترکیب ، به عهده داشته باشند.

امروزه کلیه روانکارها با پایه معدنی و یا با پایه سنتزی ، برای داشتن کارآیی مناسب و مطلوب ، نیازمند مواد شیمیایی دیگر یا در واقع افزودنی‌هایی هستند که بتوانند خواص موردنظر را در آنها ایجاد نماید. این مواد شیمیایی سنتزی، ضمن این که خواص جدیدی به روانکار می‌دهند می‌توانند برخی ویژگی‌های موجود در روانکار را تقویت و از بروز برخی پدیده‌های نامطلوب در سیستم روانکاری جلوگیری کنند.

سازوکارهای عملکرد نانوافزودنی ها در روانکارهای مایع

افزودنی هایی که در قدیم برای روانکارهای مایع به کار می رفت، موادی محلول در آن بود که تحت شرایط کاری در دما و فشار بالا دچار تخریب شده و لایه ای از فیلم ضد فرسایش بر روی سطوح درگیر به وجود می آورد. این مواد دارای عناصر فعالی (از نظر تریبولوژیکی) بوده که در آنها عناصری مانندP ، S، Cl ،Zn وN وجود دارد و می توانند در سطوح درگیر در اثر واکنش با ماده سازنده آن ، لایه ای محافظ تشکیل دهند . نخستین مرحله عملکرد آنها با جذب فیزیکی و یا شیمیایی در سرتاسر سطح فلز آغاز می شود و واکنش های شیمیایی تنها هنگامی که فرایند فرسایش رخ می دهد آغاز می شود . افزودنی های مونومری فشارپذیر معمولا یک تا پنج جزء از عناصری که ذکر شد را دارند و تا ۵ درصد وزنی اضافه می شوند . می توان با افزودن ذرات ریز جامد و بهره گیری از موادی چون گرافیت، مولیبدن دی سولفاید(MoS2) ، پلی ترا فلورو اتیلن(PTFF) ، الماس، فولرین(C60) ، بورون نیترید (BN) و سایر فلزات ، اکسیدها و آلیاژهای آنها ، کاستی های روانکاری را برطرف کرد.

به طور کلی سه ساز و کار را می توان بیان کرد:

تشکیل لایه انتقال ، عملکرد بلبرینگی و تبدیل اصطکاک لغزشی به اصطکاک غلتشی و ساز و کار ترمیم با وارد شدن نانو ذرات به خلل و فرج به وجود آمده بر سطح اجزای درگیر و ایجاد سطحی صاف و صیقلی.

سازوکار تشکیل لایه روانکار

با حضور و پیشرفت نانوفناوری، روانسازی شتاب بیشتری گرفت. در این راستا نانوافزودنی هایی مانند بورات تیتانیوم، اکسید تیتانیوم، بورات روی، اکسید آهن ، کربنات کلسیم ، بورات منیزیم، نفتانات های زمین، نانوذرات آلومینیوم قلع، مواد پلیمری، سیلیکات های معدنی و... نیز مورد استفاده قرار گرفتند .سنتز نانوذرات برای استفاده به عنوان افزودنی

http://edu.nano.ir

در روان کارهای مایع به تنهایی کافی نیست زیرا نانوذرات دارای سطح فعال بسیار بالایی هستند که در آنها تمایل به تجمع ایجاد می کند. برای جلوگیری از تجمع، آماده و پایدارسازی نانوذرات، روش های گوناگونی وجود دارد. این کار با اصلاح و پوشش دهی سطحی و یا قرار گرفتن در یک بستر خنثی انجام می شود . در یک محیط مایع ، پایدارسازی دشوارتر است و این کار با کمک واکنش گرهای الکترون دهنده یا الکترون گیرنده انجام می شود . در بستر مایع حرکات کاتوره ای مولکول ها و کوچک بودن ذرات به پایداری آنها کمک می کند اما این مستلزم آن است که پوسته خارجی که سطح با آن اصلاح یا پوشش دهی شده است در مایع محلول باشد و بنابراین باید در یک محیط آبی از مواد آبدوست و در یک محیط آلی از مواد آبگریز استفاده کرد . نانو ذره جامد در هیچ کدام از این مایعات قابل حل نیست و به همین دلیل به جای استفاده از واژه هایی همچون محلول یا پراکنش، از عبارت سامانه نانوکامپوزیتی مایع در مورد آنها استفاده می شود .

سازوکار عملکرد نانوذرات فلزات نرم در روانکارهای مایع

یکی از کارکردهای مایعات روان کننده به ویژه آنها که در موتور خودرو استفاده می شوند خنک کاری است . روان کننده مایعی که حاوی نانو ذرات است یک نانوسیال است . یکی از خواص مهم نانو سیالات ، قابلیت انتقال حرارت بسیار بالای آنها است زیرا ذرات جامد ، هدایت حرارتی بهتری نسبت به مایعات دارند . برای مثال هدایت حرارتی آب برابر 0.613 Watt/m K است در صورتی که این مقدار در مورد نانوتیوب کربن در راستای طولی ۲۰۰۰ Watt/ m.K است (یعنی ۳۰۰۰ برابر آب و ۱۰۰۰۰ برابر روغن) . پارامتر کلیدی در هدایت حرارتی ، نسبت سطح به حجم است بنابراین ذرات نانو بیشتر از ذرات میکرو بر این قابلیت می افزایند .

با توجه به قیمت بالا و فزاینده انرژی در جهان، استفاده از نانو افزودنی ها می تواند باعث صرفه جویی زیادی در مصرف انرژی ، کاهش آلاینده ها و حفظ محیط زیست شود.

در زمینه روانکارهای مایع که در آن از نانوافزودنی ها استفاده شده ، سه ساز وکار ترمیم سطح ، ایفای نقش بلبرینگی و تشکیل فیلم پیشنهاد شده است. با این حال در مورد سازوکارهایی که این مواد عمل می کنند ، نیاز به تحقیقات بیشتری است زیرا نتایج بررسی ها نشان می دهد تطابق کاملی بین سازوکارهای ادعا شده توسط پژوهشگران و تولیدکنندگان وجود ندارد.

برخی از نانوافزودنی‌های روغن موتور موجود در بازار به شرح زیر می باشند:

افزودنی حاوی نانوالماس ، افزودنی حاوی نانو فلوئور ، افزودنی حاوی نانو ذرات طلا ، افزودنی روغن موتور حاوی فولرین

افزودنی روغن موتور حاوی فولرین

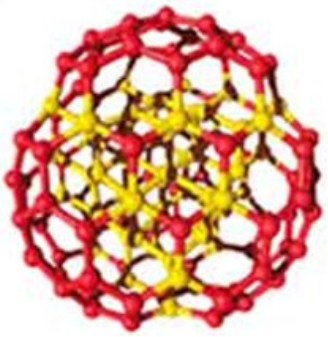
عنصر کربن دارای ساختارهای گوناگونی از جمله کربن بی شکل ، گرافیت و الماس دارد .فلورین ساختاری جدید از کربن می باشد که به اسم Bucky ballنیز نامیده می شود و ساختاری کاملاً شبیه به توپ فوتبال دارد .فلورین ها مولکول های بسیار پایداری بوده و کاملاً کروی شکل می باشند که این امر سبب می شود بتوان از آن ها به عنوان افزودنی در روان کننده ها استفاده نمود.

اندازه مولکول های فلورین بسیار کوچک و در حد چند نانومتر می باشد که سبب می شود آنها بتوانند در منافذ ریزسطح اصطکاکی وارد شده و لایه فلز- سرامیکی تشکیل دهند که سبب بهبود خواص اصطکاکی سطح بشود. مکانیسم عمل بدین صورت است که به علت شکل کروی و پایدار و مقاوم بودن آن، وقتی بین دو سطح درگیر قرار می گیرند به صورت بلبرینگهای کوچک عمل می نمایند و عمل لغزندگی سطح را از حالت لغزیدن دو لایه روان کننده بر روی همدیگر به حالت لغزش چرخشی در می آورند و ضریب اصطکاک را تا حد زیادی بهبود می بخشند.

http://edu.nano.ir

افزودنی روغن موتور حاوی نانو الماس

نانوالماس نیز به عنوان یکی از جدیدترین و موثرترین این مواد نانوافزودنی روغن مطرح بوده است. ویژگی های منحصر به فرد ذرات نانوالماس ، موجب شده انواع و گریدهای مختلف این ماده ، کاربردهای متنوعی را در بخش های مختلف صنعت به خود اختصاص دهند . نانوالماس به عنوان افزودنی در پوشش های کامپوزیتی ، مواد ضد ساییدگی و ضد اصطکاک ، روغن های روان کننده و پلیمرها)ابر، پلاستیک و (...و همچنین به عنوان ماده کاربردی در عملیات داروسازی ، کاتالیستها و غیره استفاده می شود. پودر نانومتری الماس نوع جدیدی از پودرهای سنتزی نانومتری بسیار سخت (SuperHard) محسوب می‌شود. از بررسی‌های میکروسکوپی انجام شده بر روی پودر نانومتری الماس مشخص شده است که ذرات پودر نانومتری الماس به صورت یک مجموعه (Cluster) بوده و شکل ذرات نانو الماس کروی است (شکل ۲). در واقع، یک ذره الماس از یک هسته فشرده بلورین از جنس الماس و یک لایه سست خارجی حاوی انواع پیوندهای کربن – کربن و Heterobondsتشکیل شده است .



شکل۲– ذرات کروی نانو الماس

۳۰ درصد نانو اتم‌های الماس روی سطح آن قرار گرفته‌اند و همین مسئله خواص ویژه‌ای به آن داده است. حداکثر اندازه تک دانه‌های نانوالماس ۱۰ نانومتر و متوسط اندازه ذرات بین ٤ تا ٦ نانومتر است. همچنین بررسی‌های انجام شده با استفاده از اشعه ایکس (XRD) بر روی پودر نانومتری الماس نشان می‌دهد که ذرات موجود در این پودر از جنس الماس با ساختار مکعبی می‌باشند. مطالعات مربوط به شناسایی کیفیت سطح پودر نشان می‌دهند که سطح ذرات با گروه‌های عامل پوشیده شده است که نوع و مقدار این گروه‌ها در محصولات مختلف متفاوتند. این گروه‌ها اغلب از نوع گروه‌های اکسیژن‌داری هستند که بر روی سطوح ذرات ، بار منفی ایجاد می‌کنند

پودر نانومتری الماس در هوا تا دمای 500 °C و در خلاء یا محیط الکلی تا دمای 1000 °Cالی ۱۱۰۰درجه سانتی گراد مقاوم است. دمای 1100 °C دمای شروع تبدیل شدن الماس به گرافیت است. این پودر نانومتری الماس از نظر شیمیایی در برابر محیط‌های اسیدی ، قلیایی ، مواد اکسیدکننده و حلال‌های آلی در شرایط محیطی و دمای بالا مقاوم است. نتایج بررسی وضعیت ناخالصی‌های احتمالی موجود در پودر نانومتری الماس نشان می‌دهد که میزان ناخالصی موجود در هر پودر نانومتری الماس به نوع آن پودر بستگی دارد و بر اساس شرایط فنی تولید بین ۱ الی ۳ درصد وزنی متغیر است. ناخالصی‌های غیرکربنی که معمولاً شامل آهن، مس، کلسیم، سیلیکون، کروم، تیتانیم و همچنین مقادیر جزئی از سایر فلزاتی است که به نحوی در فرآیند تولید و تخلیص نانوالماس حضور دارند، معمولاً بر اساس خاکستر باقی‌مانده پس از سوزاندن تعیین می‌شوند. مواد کربنی غیر از الماس، ناخالصی محسوب نشده و ترکیبات مفیدی برای کاربردهای نانوالماس محسوب می‌شوند .

نحوه عملکرد نانو افزودنی الماس در کاربرد بهبود روانکاری

نحوه مصرف و عملکرد نانوالماس(شکل ۳) در این کاربرد به این صورت است که پودر نانو الماس، به روغن موتور افزوده می‌شود و سوسپانسیون پایداری ایجاد می کند. نانوالماس موجود در روغن بر روی سطوح در تماس با روغن، لایه‌ای تشکیل می‌دهد و دانه‌های فوق‌العاده ریز آن در خلل و فرج سطح جای می‌گیرند و سطح کاملاً صافی را تشکیل می‌دهند. با اضافه نمودن پودر سیاه نانوالماس ۰.۵(درصد وزنی) در روغن های روان کننده مایع، ضریب

http://edu.nano.ir

اصطکاک روان کننده کاهش می یابد . نانوالماس توزیع شده در روان کننده، لایه فیلمی بر روی سطح تماس ایجاد می نماید و نانوذرات منافذ ریز موجود بر روی سطح را پر می نمایند، علاوه بر آن نانوالماس به صورت ذرات کروی شکل و فوق العاده سخت می باشد که به صورت حرکت چرخشی عمل می نمایند. بنابراین با تبدیل حرکت اصطکاکی لایه ها بر روی هم به حرکت چرخشی، نانوذرات سبب کاهش قابل توجه اصطکاک میشوند.

با توجه به تاثیر چشمگیر مصرف این افزودنی در بهبود عملکرد روانکار، کاهش اصطکاک، خوردگی و غیره، اهمیت این محصول در رابطه با مقوله های بحث برانگیزی چون کاهش مصرف سوخت و انرژی، بهبود راندمان و کاهش هزینه های تولید و همچنین مباحث کاهش آلودگی های زیست محیطی، امری کاملا مشخص و انکار ناپذیر می باشد. بررسی های انجام شده نشان می دهد با مصرف افزودنی حاوی نانو الماس در روغن موتور می توان علیرغم صرف هزینه بسیار کم اولیه، در هزینه های جاری مربوط به سوخت و روغن، تعمیرات و نگهداری و تعویض قطعات موتور خودرو صرفه جویی نمود .

فهرست

منابع

۱. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر،امیرحسین میردامادیان، فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن ، چاپ دوم ، تهران ، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
2. http://edu.nano.ir/

۳
۴

قسمت چهارم: کاربرد فناوری نانو در پوشش خودروها

در این مقاله به کاربرد فناوری نانو در رنگ و پوشش خودرو ها اشاره شده است . از جمله مزایای به کار گرفته شده فناوری نانو می توان به رنگ های خود تمیز شونده ، ضد لک ، خود تمیز شونده ، ضد خش و ... اشاره کرد ، که فناوری نانو علاوه بر زیبایی بخشیدن می تواند عمر محصول را بهبود بخشد . هم چنین در آخر به رنگ هایی که در حقیقت خودرو را به پیل سوختی تبدیل می کند اشاره شده است که البته این موضوع در حال تحقیق می باشد.

مقدمه

پوشش در مورد خودروها وقتی اهمیت می یابد که بارها خراشی روی سطوح خودرو **ایجاد** شده و باد کردن و پوسیدن و زنگ زدن بدنه را منجر می شود. پوششهای نانومتری باعث بهبود خواص مکانیکی روکش خودرو و مقاومت در برابر خش می‌شوند. افزایش مقاومت محصول در برابر عوامل محیطی، مقاومت به خوردگی، خراش و فرسایش از جمله این موارد به شمار می روند. چون پوشش های مورد استفاده برای اتومبیل تحت فشار و صدمات دائمی روزانه قرار می گیرند، در برابر همه این ناملایمات بایستی استحکام و مقاومت کافی را داشته باشند، از طرفی باید در برابر عوامل احتمالی شیمیایی مانند اسید، فضولات پرندگان و شیره یا رزین های درخت که چسبندگی زیادی از خود نشان می دهند و گرد و خاک و دوده نیز مقاوم باشند و شفافیت خود را حفظ نمایند. صدمات فیزیکی مانند برخورد سنگ و سنگ ریزه، نور آفتاب و عوامل محیطی، رطوبت، درجه حرارت و ... نیز به رنگ وارد می شوند که بایستی رنگ در برابر عوامل ذکر شده نیز مقاومت کافی را از خود نشان دهد. در کنار تمام ویژگیهای ذکر شده جاذبه رنگ خودرو برای جلب توجه مشتری به محصول اهمیت زیادی دارد و بایستی دقت خاصی در اعمال آخرین پوشش بدنه خودرو اعمال شود .به ندرت دیده شده که مجموعه خواص حجمی و سطحی مورد نیاز را بتوان با انتخاب یک ماده تامین کرد. لذا ممکن است ترکیبی از دو یا

شکل ۱ – لایه های مختلف پوشش خودرو

* محسن نهاوندی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir

چند پوشش که پوشش تلفیقی نامیده می شود مطلوب باشد. پوشش ها معمولا ساختارهای چند لایه ای هستند که متشکل از لایه زیرین و لایه میانی و لایه نازک رویی هستند. در بعضی از موارد به عنوان مثال پوشش خودرو، این ساختارها می تواند از چهار تا شش لایه متغیر باشد. هر لایه پوشش کار خاصی را انجام می دهد و البته کار آن ها توسط لایه های دیگر در ساختار تحت تاثیر قرار می گیرد.

سطوح، در واقع اجزایی هستند که از نظر شیمیایی فعال بوده و به منظور تقویت ویژگی های سطحی خاص می توان به وسیلهٔ سایر عوامل مانند عوامل شیمیایی و پلیمرهای طراحی شده آنها را بهبود بخشید . روش های بهبود دهی می تواند سطوح بی اثر را به آسانی از نظر شیمیایی فعال نماید و این در واقع هنر فناوری نانو می باشد . برخی نانوروکش ها نیز ویژگی های خاصی مانند خود بهبودی و مقاومت در برابر خوردگی و خش را دارا خواهند بود.

اکثر پوشش هایی که امروزه مورد استفاده قرار می گیرند ، اصطلاحاً خاموش هستند ، یعنی تنها قابلیت اعمال خاصیت اولیه خود را دارند بدون اینکه توانایی سازگاری با محیط و اصلاح خواص در اثر تغییر شرایط محیط را داشته و یا بتوانند عیب ها و نقایص بالقوه مانند مشکلات خوردگی را به کاربر اطلاع دهند .پوشش های مبتنی بر فناوری نانو، امکان دسترسی به قابلیت های چند منظوره را فراهم می نمایند؛ بدین معنی که می توانند حداقل دو ویژگی همزمان مانند مقاومت بالا در برابر خوردگی و آب گریزی یا ابرآب گریزی (در زوایای تماس ۱۰۰ تا ۱۷۰) را داشته باشند.

روکش های ضد خراش ، ضد خوردگی برای خودروها

ساخت روکش های ضدخراش یا بادوام زیاد در مقابل تابش فرابنفش برای خودروها از جمله زمینه هایی است که کاربرد فناوری نانو در آن افزایش قابل توجه عملکرد محصول را به دنبال خواهد داشت و در همین زمینه تلاشهای مستمری به منظور شناخت راه های جلوگیری از صدمات ناشی از عوامل طبیعی نظیر برف و باران، رسوبات اسیدی و نمکی، تابش ماوراء بنفش خورشید، رطوبت و همچنین لب پریدگی ، رنگ رفتگی و خراش در صنعت خودرو صورت می گیرد.

شناخت عملکردهای جدید روکش ها که به واسطه استفاده از نانومواد به دست آمده ، امکان توسعه کاربردهای جدید را فراهم کرده است .مزیت ویژه نانوروکش ها این است که امکان تنظیم مستقل سختی و ویژگی های سایشی روکش را با ترکیب کردن عناصر و ساخت لایه های نانومتری فراهم می آورد .اصلاح رنگ ها به وسیلهٔ نانومتری کردن ساختار آنها منجر به بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی آنها شده ، مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر ضربه و خراش را در آنها بالا می برد.

شرکت نیسان اولین شرکتی است که مدل های خود را با رنگ های ساخته شده از مواد خودتعمیرکننده پوشش داده است .

یک هفته بعد

خراش‌های جدید

شکل ۲ – نانوروکش های خود تمیزکن و مقاوم در برابر خراش که به وسیلهٔ شرکت Nissanتوسعه یافته اند.

http://edu.nano.ir

شرکت تولیدی Daimler Chrysler رنگ جدیدی موسوم به نانورنگ را به بازار ارائه نموده است که مقاومت به خراش آن، حداقل سه برابر رنگ‌های معمولی است.

شرکت فوق، چهارسال برای دسترسی به رنگ جدید تحقیق نموده و شرکت مرسدس بنز، اولین سازندهٔ اتومبیل است که از آن استفاده خواهد نمود .قیمت این رنگ نسبت به انواع قبلی تفاوتی نخواهد داشت. رنگ‌های اتومبیل معمولی، پوشش براقی دارند که از زنجیره‌های کربنی طولانی ساخته شده است. اما نانورنگ از ذرات سرامیکی، معدنی ساخته شده است که می‌توانند به شدت متراکم شده و مقاومت رنگ در مقابل خراش را بسیار بالا ببرند.

شکل ۳- یک در خودرو که سمت چپ آن با نانو رنگ و سمت راست آن با رنگ معمولی رنگ شده است . تفاوت رنگ ها پس از ٦٠ بار شست و شو به وضوح قابل مشاهده است .

استفاده از فناوری نانو در سیستم رنگ اتومبیل های بنز در کشور های اروپایی ٪۹۰ از خراش های بدنه خودرو ها در کارواش بوجود می آید . از این رو از سیستم رنگ نانویی مرسدس بسیار استقبال شده چون نه تنها در کارواش بلکه این نوع رنگ در مقابل سائیدگی های مختصر نیز مقاوم است.

نکته بسیار جالب این تکنولوژی رنگ آمیزی این است که حتی در تصادفات شدید اگر بدنه ضربه ببیند و از فرم اولیه خود خارج شود باز هم این رنگ بسیار مقاوم سالم میماند و نمی‌تکد! پس شما بعد از تصادف فقط کافیست خودروتان را صافکاری کنید و دیگر نیازی به نقاشی مجدد نیست

شکل ۳ تصویر یک مرسدس کلاس M است که در موسسه NCAP(معتبر ترین مرکز تست ایمنی خودرو در جهان)در شرایط شبیه سازی شده تصادف از بغل قرار گرفته است .

اگر به طور دقیق به تصویر نگاه کنید خواهید دید که بر اثر این تصادف حتی قسمت کوچکی از رنگ بدنه هم نتکیده!

شکل ٤ – تصویر یک مرسدس کلاس M است که در موسسه NCAPدر شرایط شبیه سازی شده تصادف از بغل قرار گرفته است

.

روکش های ضد لک ، خود تمیز شونده برای بخش های مختلف فلزی خودرو

این فناوری به منظور جلوگیری از باقی ماندن لک و کثیفی روی فلزات طراحی شده است .در این شیوه از لایه نانوکامپوزیتی نازکی برای حفظ جلوه ظاهری فلز استفاده می شود .به این ترتیب و با عامل دار کردن هوشمند سطح فلز، تمیز کردن آن هم به مراتب آسان ترخواهد بود

این نوع روکش برای پوشاندن سطح فولاد ضدزنگ ، مس ، برنج و سایر قطعات فلزی خودرو مناسب است ولی برای سطوح شیشه ای مناسب نیست .از طرفی آن را با روش های ساده ای مانند اسپری کردن یا غوطه ور ساختن به کار می گیرند که علاوه بر حفظ شفافیت یا مات بودن، در برابر اسیدها و بازها مقاومت شیمیایی بالایی دارد ودر نتیجه خواص آنتی باکتریال یا محافظت در برابر خط کشیده شدن را نیز خواهد داشت .بنابراین با این فناوری، اثرانگشت به جای مانده روی فلز به سختی با چشم قابل تشخیص خواهد بود و هیچ ردی هم از اکسید شدن روی فلز مشاهده

نخواهد شد و در نتیجه تمیز کردن فلز آسانتر و سریع تر انجام می شود و اثر انگشت ها را به راحتی و حتی با یک دستمال یا حوله خشک می توان پاک کرد ، به طوریکه هیچ اثری از آن باقی نماند.

رنگ های جلا دهنده

با پوشش دادن بدنه اتومبیل به وسیله نانو ذرات طلا می توان براقیت بدنه اتومبیل را دوام بخشید. این خاصیت که(Color-(flop effectنام دارد ، باعث می شود تا ناحیه روشن به دلیل بازتاب نور از ذرات آلومینیوم، قرمز روشن دیده شود و چون در ناحیه سایه تقریبا بازتاب نداریم به همین دلیل تیره رنگ به نظر می رسد. با کمک این فناوری در نانو تکنولوژی، نواحی زاویه دار بدنه اتومبیل مدور به نظر می رسند. ضخامت این ترکیب نانو حدود ۱۰ تا ۳۰ نانومتر است. این ماده خمیری شکل است و از دولایه تشکیل شده است. لایه اول شامل ذرات برگچه ای شکل آلومینیوم که به عنوان آستری بر روی فلز به کار برده می شود. لایه دوم که همان نانو ذرات طلا هستند که بر روی آستری اعمال می شود.

با نانو تکنولوژی بدون آنکه جنس بدنه اتومبیل و قالب های آن را تغییر دهیم، تنها با (Nanolaminate)پوشاندن سطح اتومبیل با مواد نانو ذرات طلا) با هزینه ای بسیار اندک جلوه، زیبایی و دوام رنگ اتومبیل را افزایش می دهیم.

رنگ های رسانا

نانوذرات با اندازه های مختلف، نورهایی با فرکانسهای متفاوت ساطع می کنند. لذا، می توان از آنها برای تولید رنگ های گوناگون استفاده کرد. کاربرد جالب توجه در این بخش، استفاده از نانولوله های کربنی در رنگ است. فیبریلها ساختارهای ویژه ای هستند که از نانولوله های کربنی ساخته می شوند (استوانه هایی متشکل از ۸ لایه گرافیتی که از فاز بخار به عمل می آیند) و خاصیت رسانایی بالایی دارند. کاربرد فیبریل ها در رنگ، باعث رسانایی آن می شود و می توان از آن برای رنگ کردن خودرو به روش قطره های باردار شده استفاده کرد (روش رنگ الکترواستاتیکی). در این روش، رنگ و قسمت هایی را که قرار است رنگ شوند، باردار می کنند تا جاذبه الکتریکی بین آنها باعث جذب رنگ شود. به این ترتیب، کارآیی رنگ، چه از لحاظ کیفیت و چه از لحاظ کمیت (میزان رنگ مصرفی) ارتقا می یابد.

رنگ محافظ خودرو

شرکت Eurochem Auto Chemicals آخرین توسعه خود در زمینه محافظ رنگ خودرو را اعلام نموده است .سیستم بسیار پیشرفته فناوری نانوی P.T.F.E Polyglasplexin یک راه حل منحصر به فرد برای دفع دوده جاده، آلودگی، اسید حشرات، فضله پرندگان، مواد رادیواکتیو جوی، و بدتر از همه، تمام نور ماورای بنفشی است که باعث می‌شوند رنگ خودرو به تدریج از بین برود. چنین سیستمی قبلا هرگز در صنعت اتومبیل وجود نداشته است و این شرکت مطمئن است که یک محصول بسیار ضروری برای شبکه بازار و فروشندگان خودرو را تهیه کرده است NanoSeal 66با دارا بودن یک لایه مولکولی ثابت ، علاوه بر بهبود کیفیت ظاهری رنگ، از آن محافظت می‌نماید. این سیستم پیشرفته محافظتی، از یک پلیمر پیشرفته و نانوذرات پوشاننده آب تشکیل شده است که در ترکیب باهم یک سری ویژگی‌هایی ایجاد می‌نمایند که قبلاً در صنعت محافظت از رنگ خودرو دیده نشده است. این روکش، رنگ خودرو را شفاف نگه می‌دارد، از آسیب‌های ایجاد شده توسط نور ماورای بنفش و نمک محافظت می‌نماید ، باعث می‌شود شما یک ماشین زیبا داشته باشید و هرگز نیاز به براق کردن نداشته باشید . Eurochemچنان از کیفیت محصول خود اطمینان دارند که یک گارانتی مادام‌العمر برای این محصول ارائه می‌کنند. در حال حاضر، نگهداری اتومبیل بسیار آسان‌تر از قبل است. آب و صابون به سرعت آلودگی را از روی سطح رنگ شده جذب کرده و به راحتی می‌توان با استفاده از شیلنگ آب، آنها را از سطح شست. این شرکت همچنین یک تمیزکننده

http://edu.nano.ir

بدون آب PTFE برای دفع آلودگی و دوده تولید کرده است که استفاده از آن راحت بوده وسازگار با محیط زیست می‌باشد.

نانو رنگ های آینده

از جمله تحقیقاتی که در مورد نانو رنگ ها صورت می گیرد ، رنگ هایی است که نور خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند . آقای هارتموت برستینگ، یکی از محققین در آلمان اظهار داشت: ما در پی یک پوشش خورشیدی هستیم که بصورت رنگ بر روی سطوح پاشیده شود. هدف ما، تبدیل بدنهٔ اتومبیل‌ها به پیل‌های خورشیدی بزرگ و متحرک است.

طرز کار چنین رنگ‌هایی بدین صورت است که مولکول‌های رنگ قرمز، نور خورشید را جذب نموده و الکترون آزاد می‌کنند. این الکترون‌ها سپس به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و یون‌های یُد، که یک باتری ساده را تشکیل می‌دهند، متصل می‌شود.

مرکز تحقیقات شرکت فوق اخیراً نشان داده است که ایده فوق بر روی صفحات فلزی کوچک، قابل اجرا است و آقای پرستینگ بیان داشت که دسترسی به اتومبیل‌هایی با رنگ حساس به نور در چند سال آینده امکان‌پذیر است. چنین اتومبیل‌هایی، باعث کاهش فشار وارد بر موتور شده و مصرف سوخت آن را کاهش می‌دهند .انتظارات بلند مدت صنایع خودرو از نانوتکنولوژی عبارتند از دسترسی به اتومبیل‌هایی که با یک اشاره انگشت، تغییر رنگ داده یا شکل آنها بر حسب شرایط تغییر یابد. محققین معتقدند که دسترسی به خودرویی که تغییر رنگ داده یا شکل بدنه آن قابل تغییر باشد، امکان‌پذیر می‌باشد.

فهرست

قسمت پنجم: کاربرد فناوری نانو در منسوجات خودرو

یکی از مهمترین قطعات موجود داخلی خودرو پوشش‌های پارچه‌ای می‌باشد. پارچه‌های مورد مصرف در خودروها علاوه بر اینکه به عنوان یک قطعه تزئینی باعث جذب مشتری در نگاه اول می شود با اطلاع و به کارگیری از توانمندیهایی که نانو در پارچه‌های مورد مصرف در خودرو می‌تواند داشته باشد باعث افزایش رضایتمندی مشتری در طول استفاده از خودرو خواهد شد که البته هرکدام از اینها در یک مرحله می باشند که یکی از این موارد که وارد بازار هم شده است منسوجات خود تمیز شونده می باشد که در زیر کاربردهای نانو در منسوجات خودرو آورده شده است.

به کار گیری منسوجات نانویی در صنعت خودرو

منسوجات مورد استفاده در یک خودرو بخش‌هایی از داشبورد، سقف کابین، پوشش و بالشتک صندلی‌ها، پانلهای داخلی برای درها و ستون ها، کمربند ایمنی، کیسه هوا، فیلتراسیون هوا، طناب تایر، روکش طاقچه عقب، پوشش یا موکت کف و بخش های تزیینی را شامل می‌شود. از جمله عوامل مؤثر در ایجاد فرسایش این قطعات تزئینی می‌توان به گرد و غبار، آلاینده‌های هوا ، چربیها، عرق دست، مایعات و غیره اشاره کرد . از طرفی رشد و نمو باکتریها در اثر استفاده روزمره باعث بروز و شیوع بعضی از بیماریها می شود که از میان آنها می‌توان باکتریهای مولد اسهال، التهاب روده، بیماریهای گوارشی، عفونت سیستم ادراری و عفونتهای ریوی را نام برد. به کمک فناوری نانو ، منسوجات خودرو دارای خواص منحصر به فردی می شود که در ادامه به طور خلاصه آورده شده است.

منسوجات نانویی در کاهش وزن، جذب سروصدا و عایق کردن بسیار موثر خواهد بود. همان طور که می‌دانیم ویژگیهای اصلی مورد نیاز برای افزایش ایمنی زیبایی و راحتی داخل خودرو عبارتند از:

مدیریت خوب انتقال گرما و بخار آب، ضدلک بودن و قابلیت تمیزکردن ساده، ضد حساسیت پیرایش، مقاومت در برابر اشتعال ، جذب رطوبت ، دافع ذرات خاک ، تصفیه و فیلتراسیون هوا، خواص ضدمیکروبی و ضدباکتری، ضدبو، ایمن در مقابل امواج، خواص آنتی استاتیک، کاهش نویز، مقاومت در برابر پارگی و سایش، بهبود کارایی صوتی و مقاومت در برابر UV به علاوه استفاده از منسوجات، به خصوص مواد طبیعی به دلیل قابلیت بازیافتشان بسیار مطلوب است، منجر به کاهش وزن خودرو با جایگزین کردن بسیاری از ساختارهای دارای سطح سخت متعارف می‌شود . سهم منسوجات در خودروهایی با وزن متوسط در حال حاضر حدود ۲۵ کیلوگرم است و انتظار می رود تا سال ۲۰۲۰ به ۳۵ کیلوگرم افزایش یابد که با در نظر گرفتن کاهش وزن در مجموع حداکثر ۳۰ کیلوگرم از وزن خودرو را در بر دارد .

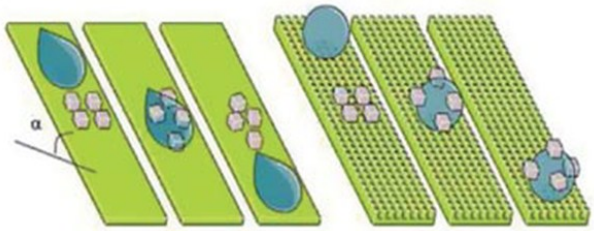
پارچه‌های سنتی مورد استفاده برای فضای داخلی خودرو با چندین چالش عمده مانند حفاظت از گرد و غبار و خاک، تهویه، دوام و سایش و مقاومت در برابر آتش مواجه هستند که همه آن موارد، پارچه‌های جدید با فناوری بالا و ارائه پیشرفته و یا ویژگی‌های جدید را می‌طلبد. توسعه های حاصل از فناوری نانو ممکن است راه‌حل‌های نوینی پیشنهاد کند و ملزومات با کارائی چندگانه را ارائه کند.

۱-خاصیت خودتمیزشوندگی

فناوری نانو در پارچه با نانو ذرات دی اکسید تیتانیم خاصیت خود تمیز شوندگی را ایجاد کرده است .پارچه های خود تمیزشونده با الهام گیری از برگ لوتوس یا نیلوفر آبی در طبیعت آغاز شد این گیاه در آب گل آلود می روید اما

* محسن نهاوندی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir



شکل ۱ - منسوجات فعال نانویی، از طریق حذف خاک با آب دارای قابلیت خودتمیزکنندگی هستند (اثر لوتوس)

برگهای آن پس از بیرون آمدن چند متر بالاتر از سطح آب قرار می گیرد قطرات آبی که بر روی یک نیلوفر آبی قرار می گیرند تلالو عجیبی دارند و آب باران آلودگی ها را به سادگی از سطح گیاه می زداید ویلیام بارتلات کاشف اثر نیلوفر آبی از دانشگاه بن آلمان می باشد ویژگی قابل توجه برگ نیلوفر آبی برای تمیز ماندن ، الگویی برای توسعه مواد خود تمیز شونده به شمار می رود اثر خود تمیز شوندگی نیلوفر آبی از آبگریزی شدید سطح این گیاه نشات می گیرد آبگریز بودن و آبدوست بودن یک ماده به وسیله زاویه تماس بین ماده مذکور و سطح آب تعیین می گردد به عقیده بارتلات این اثر از تر کیب دو خصوصیت در سطح برگ این گیاه مومسانی و برآمدگی های میکروسکوپی سطح آن ایجاد می شود وی دریافت که تنها ویژگی مومسانی این برگها باعث آب گریز بودن آنها می گردد در این برگها قطرات آب به شکلی قرار می گیرند که کمترین سطح تماس را با سطح برگ داشته باشند آب بر روی یک ماده آب دوست تر بر روی سطح برگ پخش می شود تا سطح تماس بیشینه شود برای یک سطح آب دوست زاویه تماس کوچکتر از ۳۰ درجه است در حالی که زاویه تماس یک سطح آب گریز ، بزرگتر از ۹۰ درجه است علاوه بر این وی کشف کرد که برآمدگی های بی شماری این مساله را تشدید می کند و موجب می شود که سطح نیلوفر آب گریز باشد قطرات آب بر روی چنین سطحی به صورت قطرات کوچک تقریبا کروی در می آیند که سطح تماس بسیار کوچکی دارند و به سهولت بر روی سطح می غلتند آب همانند شخصی که بر روی بستری از میخ دراز کشیده باشد بر روی نوک بر آمدگیها می نشیند هوای گیر افتاده بین آب و سطح برگ در فضاهای اطراف برآمدگیها زاویه تماس را افزایش میدهد و ایجاد یک سطح آبگریز بر روی آن میکند به همین علت برگ گیاه نیلوفر آبی، پوست سوسک و بال حشرات همیشه تمیز باقی میمانند زیرا ناهمواریهای بی‌نهایت کوچک روی سطوح آنها مانع از چسبیدن ذرات گرد و خاک به این سطوح شده و کوچکترین بارشی سطح آنها را پا کیزه می کند.

تکنیک های نانویی جدید ، با استفاده از نانومواد، نظیر نانو پلیمرهای فلوئوروکربن متصل به سطح پارچه شده ، به وسیله ی فرایند خشک یا مرطوب (فرآوری پلاسما)، از طریق ممانعت از اتصال آلودگی، آب و روغن به پارچه، به تمیز نگه داشتن پارچه کمک می کند .استفاده از فرایند خشک مزایای افزوده ای چون مصرف انرژی کمتر و سازگاری زیست محیطی بیشتری را نسبت به فرایند مرطوب شامل می شود.

۲- خاصیت خود اطفائی یا ضد آتش

بر اساس استاندارد ضد آتش کردن الیاف به معنای شعله ور نشدن در هنگام آتش سوزی است، به عبارت دیگر الیاف ضد آتش در هنگام آتش سوزی بدون شعله ور شدن جمع شده، به صورت پودر درآمده و فرو می ریزد.

در مقایسه با نانو کامپوزیت های ترکیبات هالوژن – آنتیموان و فسفر – برم ، که علاوه بر داشتن محدودیت عملکرد دارای پیامدهای زیست محیطی ، نانو کامپوزیت های حاوی رس اصلاح شده آلی (montrillonite) توزیع شده در ماتریس پلیمری انتخابی توجه فراوانی به خود جلب کرده اند . آن ها هم چنین در غلظت کم (w/w5) درصد یا کم تر) هم موثرند . با وجود این کارشناسان بیان می کنند که در حال حاضرکلوئیدال پنتاکسید آنتیموان ، خاک رس و کربن

http://edu.nano.ir

نانولوله ها بسیار گرانتر از رو شهای سنتی هستند و به میزان قابل توجهی ویژگی بالاتر از حفاظت را ارائه نمی کنند . بنابراین، حتی اگر آنها سازگارتر با محیط زیست هستند، استفاده از آنها در حال حاضر مختل است .بهبود عملکرد بیشتر و یا کاهش هزینه ها (یا هر دو)به احتمال زیاد این وضعیت را تغییر می دهد.

۳-خاصیت مقاومت در برابر نفوذ آب

تار و پود این پارچه ها از فیبرهای پلی استری آغشته شده به میلیونها رشته سیلیکونی ساخته شده است علت اینکه قطرات آب بر روی این پارچه می ماند این است که لایه ای از نانو رشته های سیلیکونی که به لحاظ شیمیایی بسیار هیدروفوبیک هستند وجود دارد ساختار میخ مانند این رشته تارهای ٤٠ نانومتری موجب شده که قدرت غشاء ممانعت کننده از ورود آب ، بیشتر شود بنابراین ترکیب سطح هیدروفوبیکی و ساختار نانویی غشاء سیلیکونی زمینه ساز قدرت خارق العاده این پارچه ها در دفع قطرات آب شده است همچنین در تولید این پارچه ها دانشمندان از ساختار بدن برخی از حشرات همچون عنکبوتها که می توانند بدون خیس شدن روی سطح آب قرار گیرند الهام گرفته اند و لایه هایی از هوا در بین نانو رشته های سیلیکونی قرار داده اند که این لایه ها پلاسترون نامیده شده و در تقویت خاصیت ضد آبی پارچه نقش به سزایی دارد.

٤- خاصیت رسانایی

با استفاده از نانو ذرات نقره ، پارچه های رسانایی تولید شده است که قادر است از دمای بدن الکتریسیته تولید کند و آنرا به صورت سیگنالهای قلب علائم حیاتی انسان را ثبت کند ، این خاصیت در پارچه تولید شده کاربردهایی چون محافظت در برابر سرما و گرمازایی را نیز دارد.

٥- خاصیت ضد عفونی کنندگی/ ضدمیکروبی/ ضد باکتری

نانو نقره نیز یکی از موثرترین محصولات نانو تکنولوژی است که به داشتن خصوصیات آنتی باکتریالی مشهور بوده و به عنوان یک کاتالیست قادر است بیش از ٦٥٠ گونه باکتری ، ویروس و قارچ را از بین ببرد نانو نقره در عین دارا بودن چنین خصوصیاتی در تماس با پوست انسان ایجاد حساسیت نمی کند با استفاده از نانو نقره می توان خصوصیات منحصر به فردی را به منسوجات بخشید ذرات یون نقره در مقیاس نانو خواص ضد عفونی کننده یا آنتی باکتریال دارند خواص ضد عفونی کنندگی نقره از گذشته نیز شناخته شده بود مثلاً قرار دادن ظروف نقره ای بر روی جراحات زخمیان جنگ ها ، نگه داری شیر و لبنیات در ظروف نقره ای از نمونه های خواص آنتی باکتریال نقره است. اما کوچک شدن ذرات یون نقره موجب افزایش سطح نقره و افزایش واکنش پذیری آن می شود یعنی با کاهش قطر ذرات از ۷۵ نانومتر به ۳ نانومتر قدرت باکتری کشی آن به شدت افزایش خواهد یافت ، پوشش دادن الیاف پارچه ها با نانو ذرات نقره موجب ایجاد خواص ضد عفونی کنندگی در پارچه ها می شود بدین ترتیب باکتریها و قارچها امکان رشد و تکثیر نمی یابند و از به وجود آمدن قارچ پوستی و رشد آنها جلوگیری می کنند این ویژگی در مورد لباسها و پوششهایی که بیشتر در معرض عرق کردن هستند مانند جوراب و کفش موجب می شود که این لباس ها و پوشش ها علیرغم عرق کردن بو نگیرند همچنین چون در تولید آن از هیچ گونه ماده شیمیایی استفاده نشده است برای پوست انسان عوارضی ندارد و حساسیت نمی دهد

٦- خاصیت محافظت در برابر پرتوهای ماوراء بنفش

پوشش هایی که با یک لایه نازک از نانوذرات اکسید روی پوشیده شده اند بیشترین حفاظت را درمقابل پرتوهای ماوراء بنفش از خود نشان می دهند افزایش و توسعه تجهیزات الکترونیکی و سیستمهای بی سیم در چند دهه اخیر آسیب پذیری را به واسطه تداخل امواج الکترومغناطیسی ایجاد کرده است . استفاده از ابزارهای الکترونیکی در زمینه ارتباطات در حال افزایش است و به همین دلیل فرکانس عملیاتی و تجمع امواج نیز صدمات جبران ناپذیری در زندگی ما انسان ها به همراه خواهد داشت پارچه های ضد امواج الکترومغناطیس با استفاده از

http://edu.nano.ir

نانوذرات آهن باعث کاهش شدت این امواج می شود مـواد پارامغناطیس مانند آهن و سرب نقش بسیار مهمی در خنثی کردن اثر امواج الکترومغناطیسی دارند. محققان امیدوارند با تولید پارچه های ضدامواج الکترومغناطیس میزان ابتـلا بـه بیماریهای ناشی از امواج الکترومغناطیسی را در انسـان هـا کاهش دهند ضمن آنکه منسوجات تولید شده در تـولیـد کیف موبایل ضد امواج و کیف کارت بانکهای اعتباری نیـز قابل استفاده است.

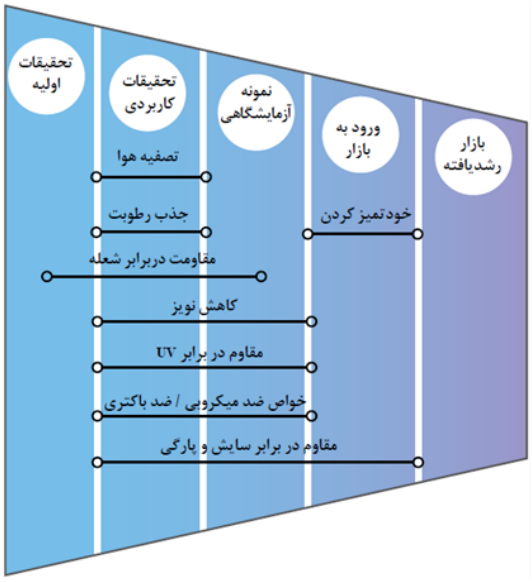
پوشش پارچه ای فعال شده با نانوآلومینا ، سیلیکا و اکسیـد روی به وسیله صنعت خودرو برای حفـاظـت پـارچـه از صدمات ماوراء بنفش آزمایش شده اند . باز هم باید روش کپسوله کردن نانوذرات، برای تضمین اینکه پوشش در بـازه عمر خودرو پایدار بماند ، پیدا شود.

۷- جذب رطوبت

پارچه هایی با خواص جذب رطوبت و تعرق به ویژه برای رانندگی راحت با ارزش هستند . نتایج موفقی به وسیله ی پوشش پارچه با پوشش آبدوست نانوذرات TiO_2 یا به وسیله فرآوری پلاسمای پارچه های نبافته با ارائه سطح مورد نظر با عملکرد مناسب، به دست آمده است . این کاربرد هنوز در نساجی صنعت خودرو استفاده نشده است اگرچه احتمالاً در مراحل تحقیقاتی است.

۸- تصفیه و فیلتراسیون هوا

کیفیت هوای درون ماشین برای راحتی و رفاه راننده و مسافران مهم است . فیلترها باید موادی نظیر گرده ها ، هاگ ها ، مواد مضر و گرد و غبار ، که می تواند منبع بیماری و آلرژی باشند را حذف کنند . فیلترهای جدید با استفاده از نانو الیاف در مقایسه با محصولات معمولی ، پتانسیل ارائه قابلیت های برتری را مانند مساحت سطح بزرگ دارند درحالی که تخلخل را برای حذف مواد مضر و تا حد زیادی بهبود کیفیت هوا و ایمنی حفظ کنند .با این حال ، در حال حاضر نانو الیاف هزینه های سنگین برای چنین کاربردهایی دارد.



شکل ۲ – روند ورود منسوجات نانویی به بازار

۹- مقاومت در برابر پارگی و سایش

نانو ذرات اکسید روی ، آلومینا ، سیلیکا و نانولوله کربنی برای بهبود مقاومت پارگی و سایشی هستند . آنها می توانند با بسیاری از پیش ماده های پلیمرهای الیاف مانند پلی استایرن ، پل پیروپیلن ، و یا پی وینیل الکل قبل از ریسندگی یا متناوبا مخلوط شوند

این ویژگی ها می توانند با هم ترکیب شده و منسوجاتی با ویژگی های متعدد و مزایایی از نظر هزینه و یا سادگی فرآیند فراهم آورند . بخش عمده ای از این فعالیت در سطح توسعه و تحقیق باقی مانده است اما برخی از منسوجات فعال نانویی به بازار رسیده اند.

فهرست

منابع

۱. منسوجات نانویی در صنعت خودرو ، فناوری نانو و صنعت خودرو (٤) ، سایت تبیان
۲. مجله پوشش های سطحی ، شماره ۳۷ ، پاییز ۱۳۹۰ ، انقلاب نانو در منسوجات مورد مصـرف در خودرو ، حسین ملازینلی
۳. ماهنامه فناوری نانو ، سال یازدهم ، فروردیـن ۹۱ ، شماره ۱۷٤ ، صفحات ۱۷-۱٤

قسمت ششم: کاربرد فناوری نانو در شیشه و آیینه خودرو

این مقاله به بررسی توانایی هایی که به واسطه استفاده از فناوری نانو در شیشه های خودرو به آن دست پیدا می شود پرداخته است . که کاربرد نانو فناوری در آن ها از خواص ضد مه ، خودتمیزشونده و ... شروع و موارد بسیار پیشرفته را مانند شیشه هایی کاملا هوشمند که بیشتر در مرحله تحقیقاتی می باشند در بر می گیرد.

۱-روکش های ضد لک و خود تمیز شونده برای شیشه خودرو

بروز تصادفات به علت عدم دید مناسب و کافی، به خصوص در شرایط جوی نامساعد مانند باران و گرد و غبار، نیازمندی صنعت خودرو را به ایجاد شیشه‌ها و آینه های ضدلک در خودرو ایجاد کرده است. با ظهور فناوری نانو، نه تنها در مورد خودروهای در حال ساخت این امکان فراهم شده است، بلکه روکشهای مخصوص این امر نیز برای به کارگیری در مورد خودروهای موجود ساخته شده است.

این نوع روکش روی شیشه خودروها موجب دفع آب و ذرات گرد و غبار شده و به راحتی می توان سطح آن را تمیز کرد .این روکش همچنین ضدسایش بوده و علاوه بر مقاوم بودن در برابر پرتوهای فرابنفش، از دوامی طولانی برخوردار است .عمر این محصول روی شیشه جلوی خودرو تا پنجاه هزار کیلومتر و روی شیشه پنجره هایی که در جهت حرکت ماشین قرار ندارند تا پنج سال می رسد.

Nanoprotect AG، محصولی است شفاف و منحصر به فرد که در شرایط استفاده معمولی ، این محصول می‌تواند تا طی کردن یک مسیر ۸۰ هزار کیلومتر، تأثیر خود را بر روی شیشه خودرو حفظ کند. این محصول با ایجاد یک سطح شیشه‌ای دافع آب و نچسب ، قابلیت دید راننده خودرو را در هوای بارانی یا برفی بهبود می‌بخشد. این محصول اغلب با کارایی بالای خود، خودرو را از برف‌پاک‌کن شیشه جلو بی‌نیاز می‌کند. در معمولترین شرایط محیطی، Nanoprotect AG معمولاً تا دو سال و یا طی مسافت ۳۰ هزار کیلومتر ، قادر به حفظ کارایی خود بر روی شیشه خودرو است ؛ اما در آزمایشی که اخیراً انجام گرفته ، در بدترین شرایط محیطی موجود در کانادای شرقی ، دوام این محصول ۸۰ هزار کیلومتر است . می‌توان از Nanoprotect AG برای حفاظت شیشه‌های بیرونی خودرو؛ یعنی پنجره‌ها، شیشه جلو، آینه‌های بیرونی، سقف‌های شیشه‌ای و چراغ های جلوی خودرو بهره گرفت.

این محصول هنگام رانندگی در بارندگی، باران و برف را بر روی شیشه خودرو به‌صورت قطره درآورده، قابلیت دید را به شکل چشمگیری بهبود می‌دهد . بهبود قابلیت دید راننده در جاده های خیس به معنی افزایش سرعت واکنش راننده در زمان وقوع یک حادثه غیر منتظره است ؛ از این رو به کارگیری این محصول به امنیت بیشتر سرنشینان خودرو خواهد انجامید.

دوام Nanoprotect AG بالاست ؛ زیرا این محصول به صورت شیمیایی به شیشهٔ خودرو اضافه گشته، وضوح بافت سطح را نیز تغییر نمی‌دهد. شیشه های خودرویی که این محصول را دارند، نچسب هستند ؛ به همین دلیل گرد و خاک ، چربی ، روغن ، قیر ، حشرات مرده و شیره های گیاهی‌ای که بر روی شیشه انباشته می‌شوند ، به‌آسانی قابل حذف و پاک‌سازی هستند.

۲-روکش های فتوکرومیک برای شیشه خودرو

عدم دید کافی به هنگام حرکت در خلاف جهت تابش

* محسن نهاوندی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی مواد

http://edu.nano.ir

شکل۱ – لایه های الکتروکرومیک در آیینه عقب خودرو

آفتاب، به خصوص در کشورهای آفتاب خیز، از جمله دلایل بروز حوادث جاده ای می باشد. فناوری نانو توانسته است به رفع این مشکل کمک کند.

استفاده از روش های کلوئیدی برای تهیه نانوذرات حساس به نور به همراه روش های سل– ژل، توانایی بالقوه زیادی برای طراحی و تهیه مواد فوتوکرومیک دارد به طوریکه با این روش ایجاد هر شکلی از این مواد ، از جمله فیلم های نازک برای به کارگیری روی شیشه خودروها امکان پذیر است. خواص نوری پوشش های فتوکرومیک در اثر تابش نور تغییر کرده و برای بهینه سازی مصرف انرژی داخل خودرو مورد استفاده کاربرد دارند. نانو ذرات WO3برای ساخت این پوشش ها کاربرد دارد.

۳- لایه های الکتروکرومیک آینه ها و شیشه ها

استفاده از یک حسگر در آینه عقب خودرو برای تشخیص نورهای ضعیف و تنظیم آن به هنگام مورد نیاز برای کنترل نور خیره کننده خودروهای پشتی توسط حسگر از جمله کاربرد این لایه های الکتروکرومیک می باشد .

بسیاری از اکسیدهای عناصرفلزی واسطه از جمله تنگستن، مولیبدن، وانادیم، تیتانیوم و ...دارای خاصیت الکتروکرومیک هستند .خاصیت الکتروکرومیک عبارتست از تغییرات برگشت پذیر ویژگیهای اپتیکی مواد در اثر اعمال میدان الکتریکی و یا به عبارتی تجمع و خروج الکترونها یا یونها از درون ماده .به بیان دیگر در طول این فرآیند الکترونها و یونها بسته به ولتاژ اعمال شده به درون مواد الکتروکرومیک وارد شده یا از آن خارج می شوند به نحوی که تعادل بارهای الکتریکی آنها حفظ شود .از آنجا که این پدیده با رسانش الکترونها و نفوذ یونها همراه است؛ رسانش الکتریکی و نفوذپذیری یونی دو عامل مهم و تعیین کننده در مواد الکتروکرومیک به شمار می‌آیند. در میان مواد اکسید تنگستن به دلیل پاسخ دهی سریعتر و بازده الکتروکرومیک بالا در مقایسه با سایر مواد توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده و کاربردهای متنوعی از جمله در نمایشگرها و یا پنجره های هوشمند پیداکرده است

نانوذرات WO_3 برای ساخت پوشش های الکتروکرومیک درصنایع خودرو مورد استفاده قرار گرفته است .خواص نوری پوشش های الکتروکرومیک در اثر اعمال ولتاژ تغییر کرده و برای بهینه سازی مصرف انرژی داخل خودرو مورد استفاده کاربرد دارند.

٤-شیشه و آیینه ضد مه / ضد بخار

قرار دادن یک سطح خنک در یک محیط گرم تر موجب ایجاد مه می‌شود . این اثر غیر قابل اجتناب است ، مگر اینکه سطح مورد نظر گرم شود . تشکیل مه در اثر ایجاد قطرات کوچک روی سطح آیینه ای است که موجب انعکاس ذره ای نور می شود . یک سطح ابرآبدوست می تواند تا یک حد معینی از تشکیل این قطرات کوچک جلوگیری کند. این قطرات به سادگی با هم ادغام شده و یک لایه نازک آب را روی سطح آینه ای ایجاد می کنند که در این حالت، انعکاس پذیری سطح تغییر چندانی نمی کند.

زمانی که روکش های فتوکاتالیزوری دی اکسید تیتانیوم در معرض مقدار مناسبی نور ماوراء بنفش قرار گیرند ابرآبدوست می‌شوند و این در حالی است که پدیده فوتوکاتالیزوری اکسیدتیتانیوم (TiO2) اثری کاملاً شناخته شده است و بسیاری از جزئیات سازوکار آن تاکنون بررسی شده است .با توجه به وابستگی فعالیت نانوذرات اکسید تیتانیوم به مساحت سطحی در دسترس و قطر ذره، این نانوذرات در زمره جالب توجه‌ترین سیستمها به شمار می آیند.

http://edu.nano.ir

یکی از تحولات فناوری نانو استفاده از پوشش های ضد مه و ضدغبار در آینه و شیشه‌های خودرو است. آینه ها و شیشه های فعالی که همواره تمیزند و به کمک نانومواد که از نور خورشید برای تسریع فعالیتشان استفاده می کنند، عمل می کنند .قطرات بخار آب هرگز روی سطح آینه ها به صورت قطره جمع نمی شود بلکه به واسطه خصوصیت فوق آبدوستی سطح سریعاً روی سطح پخش شده و یک لایه سنگین آب روی سطح ایجاد می کند. این لایه به واسطه افزایش تدریجی وزن تمایل به سقوط دارد. در این کاربرد خاصیت آبدوستی شیشه توسط دو لایه SiO2 و TiO2ایجاد می‌شود. ترکیب SiO2 در لایه خارجی قرار دارد و کشش سطحی بین آب و شیشه را کم می کند . TiO2در لایه داخلی قرار دارد و نور خورشید را جذب نموده و مواد آلی را متلاشی می کند. با توجه به ساز و کار ذکر شده این لایه از خود خاصیت خودتمیزشوندگی نشان می‌دهد. با به کارگیری این نانو ذرات در شیشه و آینه خودرو سطح این دو مه آلود نمی شود و دید به جلو و عقب خودرو کامل است. پوشش های ابرآب دوست چندلایه‌ای ضد مه و ضد بازتابش در شکل نشان داده شده است. لایه های متناوب پلیمر و نانوذرات سیلیس (که گروه‌های هیدروکسیل به سطح آنها متصل شده‌اند) پوشش فوق آب‌دوستی را ایجاد می‌کنند که قابل استفاده بر روی شیشه و دیگر مواد است. این پوشش در مقیاس نانو ناهموار است؛ اما هیدروکسیل شدیداً آب‌دوست بوده، به حفرات نانویی موجود در لایه‌های چندگانه کمک می‌کند تا همانند یک اسفنج، آب را جذب و در همان لحظه دفع کنند .

پوشش های تیتانیومی در آینه ها با خاصیت ضدانعکاسی حدود ۶۰ درصد از نور آبی را منعکس می‌نمایند و از انعکاس شدید نور خورشید در طول روز جلوگیری می‌کنند .این پوششهای فوتوکاتالیستی در برابر اسیدها و بازها و حلالهای آلی مقاوم بوده و پایداری زیادی در برابر پرتو ماوراء بنفش و حرارتهای بالا از خود نشان می‌دهند. همانطور که اشاره شد این پوشش ها ضد مه بوده و یخ روی این آینه ها نسبت به حالت معمول زودتر ذوب می‌گردد.

در صورت استفاده از پوشش‌های نانوکامپوزیتی آب‌دوست، قطرات به صورت فیلمی روی آن سرازیر می‌شوند که دلیل آن کاهش زاویه تماس قطرات آب در روی پوشش است. بدیهی است هرچه این زاویه کمتر باشد، پوشش شفافیت بیشتری در هنگام مه گرفتگی دارد. به علت قطبیت آب، برای ساخت پوشش‌های ضد بخار به عوامل قطبی نیاز داریم. هرچه قطبیت پوشش بیشتر باشد، زاویه تماس آب با پوشش بیشتر کاهش می‌یابد.

دو پوشش نانوکامپوزیتی ضد بخار با روش سل- ژل ساخته شدند : در پوشش اول، از عامل قطبی پلی اتیلن گلیکول (PEG)، و در پوشش دوم از عامل قطبی آمینو اتیل آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان (AEA) استفاده شد .

در پوشش اول، ابتدا ماده سیلانی گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) در آب، با نسبت استوکیومتری، هیدرولیز شده . سپس، پلی اتیلن گلیکول به سل اضافه شده

شکل ۲- پوشش های ضد مه و ضد غبار

http://edu.nano.ir

و به آرامی با بقیه مواد مخلوط شد. برای افزایش آب‌دوستی پوشش، سورفکتانت غیر یونی به محتویات محلول افزوده شد. زیرلایه شیشه‌ای به روش غوطه وری (dip coating) با این محلول پوشش داده شد و سپس در کوره، در دمای ۱۳۰ درجه‌سانتیگراد ، تحت عملیات حرارتی قرار گرفت . پوشش دوم با روشی مشابه همین روش ایجاد شد ، ولی عامل قطبی AEA بود. آزمایشات SEM ، Si-mapنشان دادند که توزیع ذرات به‌طور یکنواختی در پوشش صورت گرفته است و تصاویر AFMنشان داد که اندازه ذرات حدود ۱۹ نانومتر است؛ که این امر به‌دلیل کنترل واکنش و جلوگیری از ایجاد کلاستر است .

آزمایش‌های FTIR نشان دادند که عامل قطبی وارد شبکه سیلانی شده‌است و آزمایش‌های ATR-IRهم حاکی از ایجاد پیوندی بین پوشش و زمینه است .

Clarity Defenderاین ماده محافظ شیشه است و به گونه ای عمل می کند که باران را دفع کرده و مانع از چسبیدن برف، یخ، حشرات و دوده به شیشه می گردد .این امر موجب افزایش دید راننده تا میزان ۳٤٪ می گردد که منجر به کاهش زمان عکس العمل فرد به میزان ۱ ثانیه گردیده است. این محصول در صنایع خودروسازی در سال ۲۰۰۵ به تولید انبوه رسیده است .

۵- آسان سازی نصب شیشه جلو به کمک فناوری نانو

در این فناوری جدید چندین منفعت وجود دارد که شامل حذف استرهایی است که دربردارنده ترکیبات آلی فرار VOC هستند. این فرآیند جدید پتنت شده، از پتانسیل‌هایی برای کاهش هزینه‌ها برخوردار است، زیرا برای ایجاد نانو پوشش‌های پیوندی با ضخامت بسیار کم به مواد کمتری نیاز دارد و فرآیند کاملاً اتوماتیک آن به کار فشرده و نیروی کاری کمتری احتیاج دارد. این فرآیند جدید همچنین استفاده از مواد شیمیایی مثل VOC را کاهش می‌دهد و این مسئله برای محیط زیست خوب است.

تلاش‌های شرکت فورد برای ایجاد محیطی پایدار به کاهش انتشار VOC در تاسیساتش می‌انجامد، در حالیکه هنوز باید الزامات ایمنی فدرال را برآورده کند. روش معمول برای نصب شیشه جلوی اتومبیل– که قبلاً توسط فورد و در کل این صنعت به کار می‌رفت– این است که شیشه را اول با یک پاک کننده حلال تمیز می‌کنند، سپس از یک استر و یک چسب برای نصب شیشه جلو به ماشین استفاده می‌کنند . بخشی از مشکل این است که این روش موجب رها شدن مقدار کمی از محتویات بسیار نامطلوب حلال می‌شود.

٦- شیشه های بازتاب پرتو فروسرخ

نمونه ای دیگر از کاربرد های نانوفناوری در صنعت شیشه خودرو، شیشه هایی با قابلیت بازتاب پرتو فروسرخ نور خورشید می باشد. به این گونه که یک لایه بسیار نازک از نانوذرات بین دو لایه ی شیشه قرار گرفته اند که وظیفه آنها بازتاباندن پرتو فرو سرخ نور خورشید و در نتیجه جلوگیری از گرم شدن زیاد داخل خودرو می باشد .

فهرست

منابع

ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر،امیرحسین میردامادیان ، فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن ، چاپ دوم ، تهران ، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ، ۳٦-۳۵ و ۹۵-۹۲ .

2.http://www.infolink.com.au/c/Nanotec/Nanotechnology-treatment-for-automotive-glass-surfaces-lasts-80-000-km-in-Canada-n777420

۳.پایان نامه سنتز پوشش‌های نانوکامپوزیتی ضد بخار، سلیمه غرضی ، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

٤. خودرو سازی و حمل و نقل http://edu.nano.ir

۵. پاورپوینت فناوری نانو در صنعت خودرو ، ابوالقاسم کوچکی ، کارگروه صنعت و بازار ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

٦. رضا پورصالحی ، کاربردهای فناوری نانو در صنایع خودرو ، ماهنامه مهندسی خودرو و صنایع وابسته، سال اول، شماره۳، صفحات ۲۲-۲۰

7. http://www.nano.ir/newstext.php?Code=10174

۸. روزنامه اعتماد، شماره ۱۸۱٤ به تاریخ ۸۷۸/۱۸، صفحه ۱۰ (علم)

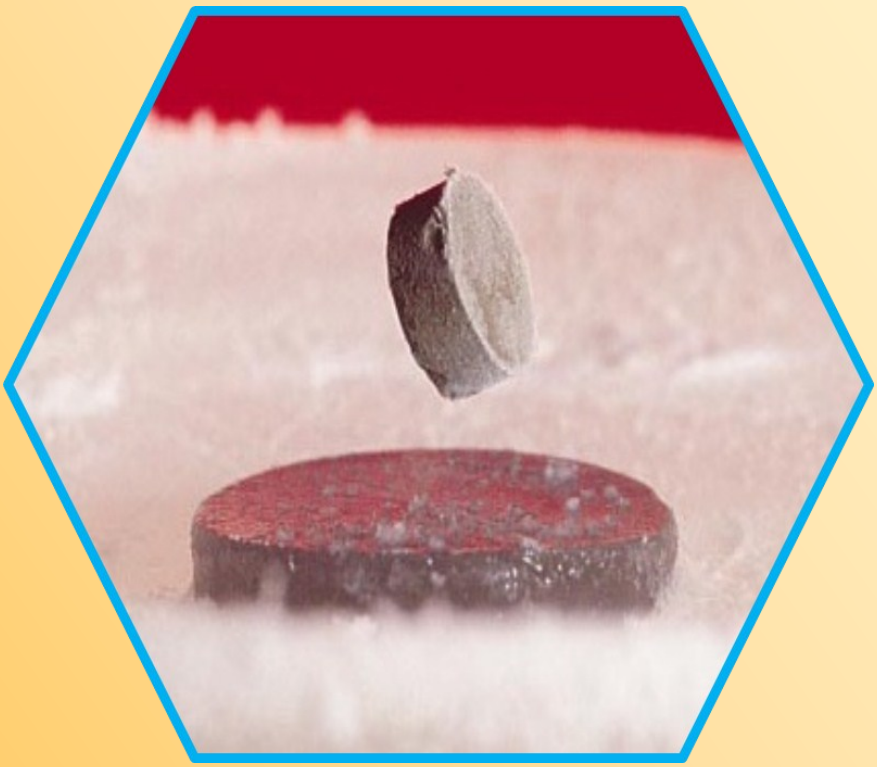
۹. مطالعه تاثیر حضور نانوذرات طلا بر خواص اپتیکی و الکتروکرومیکی لایه نازک تری اکسید تنگستن ، نعیمه ناصری، روح الله عظیمی راد، امید اخوان، علیرضا مشفق

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

مواد پیشرفته

۴ مواد پیشرفته

۱ قسمت اول : معرفی مولکول ها و نانو مواد هوشمند ۱۱۱۷

۲ قسمت دوم : مایعات یونی Ionic Liquids ساختار و کاربرد ۱۱۲۵

۳ قسمت سوم : سنتز نانوذرات در مایعات یونی ۱۱۳۳

۴ قسمت چهارم : نانوذرات اصلاح شده با مایعات یونی و کاربرد آنها ۱۱۳۹

۵ قسمت پنجم : سنتز و خودآرایی نانوذرات در بلورهای مایع ۱۱۴۷

۶ قسمت ششم : نانو سلولز ۱۱۵۵

قسمت اول : معرفی مولکول ها و نانو مواد هوشمند

اصطلاح هوشمند به موادی اطلاق می شود که می توانند با درک (Sense) شرایط محیطی اطراف خود، نسبت به آن واکنش (Response) متناسب را نشان دهند. امروزه کاربرد این مواد (بویژه فلزات و کامپوزیت های هوشمند) در بسیاری از حوزه های صنعت گسترش یافته است .در فناوری نانو، واژه هوشمند به ماده–ای گفته می شود که بر روی آن تغییراتی انجام گرفته است تا کارایی خاصی از آن بر آید. این مواد گاه به صورت پویا (Dynamic) عمل می کنند، به طوری که می توانند خواص یا ساختار خود را مبتنی بر یک الگوی خارجی تغییر دهد.

۱–۱– مقدمه

تلاش های فناوری نانو در جهت دستکاری اتم ها، مولکول ها واندازه ذرات با روش هایی دقیق و کنترل شده و با هدف ساخت مواد با ساختاری جدید و در نتیجه خصوصیات جدید می باشد. از جهت دیگر سازه های هوشمند، موادی هستند که شرایط و محرک هایی مانند محرک های مکانیکی، گرمایی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی را درک می کند و به آن ها عکس العمل نشان می دهند. نانو ساختارهای مورد استفاده به عنوان مواد هوشمند، مواردی همچون نانوالیاف کربن، نانوالیاف گرافیت، نانولوله های کربنی تک دیواره و چند دیواره، همچنین نانو الیاف پلی آمیدی (Polyamide Fibers) را شامل می شوند. چنین نانو موادی در حال حاضر به طور گسترده در منسوجات هوشمند، مورد استفاده قرار می گیرند .نانو مواد کربنی، نقشی کلیدی در صنعت مواد هوشمند برای حسگری (Sensor Industry) دارند. امروزه کاربرد عمده الیاف هوشمند در صنایع تولید پوشاک، عایق حرارتی، پزشکی و صنعت هواپیما سازی مشهود است. این مواد می توانند بسیاری از فناوری ها از جمله ارتباطات را نیز متحول نماید.

حسگرها، محرک ها و واحد کنترل سه بخش معمول در نانوساختارهای هوشمند هستند. حسگر یک سیستم عصبی برای تشخیص سیگنال فراهم می کند.

۱–۲– مواد هوشمند وفناوری نانو

اگر بتوان چیدمان اتمی مواد آلی و معدنی را در حد نانومتر به طور دقیق تعریف نمود، در آن صورت ساخت مواد هوشمند امکان پذیر می شود. قابلیت کار در مقیاس نانو – یعنی سطح نهایی ظرافت – ما را به ایجاد موادی هوشمند با خواص بهتر وکارایی بیشتر از خواص مواد بزرگ مقیاس توانا می کند. حتی فناوری نانو می تواند تقلید از فرایندهای زیستی در ساخت مواد هوشمند را نیز فراهم می آورد .

واضح است که مواد هوشمند از طیف بسیار گسترده ساختارها و فعالیت ها تشکیل می شوند و بسیاری از آن ها در کانون توجه قرار دارند. کنترل ابعاد مواد در حد نانومتر، انتقال انرژی در ابعاد نانو و پردازش اطلاعات را امکان پذیر می سازد

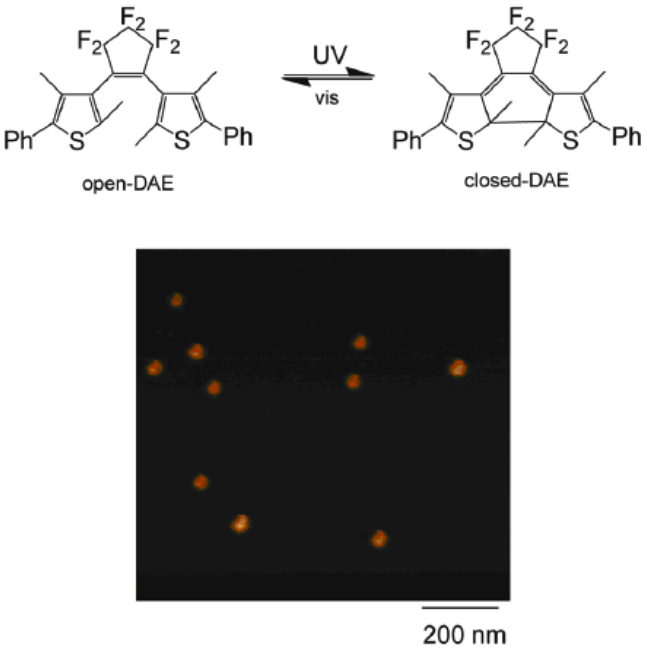
۱–۳– انواع مولکول ها و نانو مواد هوشمند

با توجه به تعریفهای ارائه شده برای مواد هوشمند و خصوصیات منحصر به فرد مواد، می توان آنها را به دو گروه مجزا تقسیم کرد:

گروه اول را اصطلاحاً «مواد هوشمند نوع اول» یا مواد کرومیک (Chromic) می نامند. این دسته از مواد در پاسخ به محرک های محیط خارجی (خصوصیات شیمیایی،

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir



شکل ۱- تغییر ساختار یک نانوکریستال های دی آریل اتن در برابر اشعه ماوراء بنفش

الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و یا حرارتی) دچار تغییر رنگ می شوند. این تغییر رنگ ناشی از تغییر خصوصیات نوری این مواد مانند ضریب جذب (کمیتی است بیانگر قدرت یک گونه ی شیمیایی در جذب نور در یک طول موج خاص)، قابلیت بازتاب و یا شکست نور است که در نتیجه تغییر در ساختار این مواد ایجاد می شوند. گروه دوم مواد هوشمند، قابلیت تبدیل انرژی را از حالتی به حالت دیگر دارا هستند. برای مثال ترکیبات فتوولتائیک (Photovoltaic)زیر مجموعه مواد هوشمند نوع دوم هستند که انرژی نوری را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند .این ترکیبات امروزه به نحوی گسترده در فناوری های نوین همچون پیل های خورشیدی مورد استفاده اند.

۱-۳-۱- مواد هوشمند نوع اول (ترکیبات کرومیک)

۱-۳-۱-۱- مواد فتوکرومیک(Photochromic)

بر اثر جذب انرژی تابشی، در ساختار شیمیایی مواد فتوکرومیک تغییر ایجاد شده و از ساختاری با یک میزان مشخص از جذب نور به ساختاری متفاوت با جذب متفاوت تبدیل می شوند. این بدان معناست که ساختار جدید، می تواند جذب نور را با شدت و/یا در طول موجی متفاوت انجام دهد (در هر حالت طیف های مختلفی از نور می توانند با شدت متفاوتی جذب شوند). به طور معمول از چنین موادی به صورت گسترده در ساخت عینک های طبی محافظ چشم که در مقابل شدت نور بالا تیره می شوند، استفاده می شود. به عنوان مثال، در شکل ۱ نانو بلورهای دی آریل اتن (Diarylethene)و خواص فتوکرومیک آن ها نشان داده شده است تغییر ساختار این کریستال ها را در حضور نور UV مشاهده می کنید. بیشترین استفاده از این مواد در عینک ها و ساخت شیشه پنجره برخی از ساختمان ها می باشد.

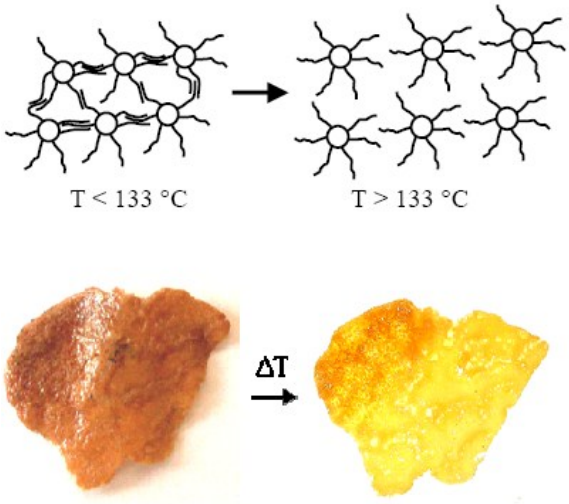
۱-۳-۱-۲- مواد ترموکرومیک (Thermochromic)

این مواد در نتیجه جذب گرما یا تغییرات شیمیایی با تغییر فاز مواجه می شوند .تغییرات ایجاد شده برگشت پذیر است و با از بین رفتن عامل ایجاد کننده تغییرات دمایی این مواد به حالت اولیه باز می گردند. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، بر اثر گرم شدن یا سرد شدن، تغییر ساختاری در این نانوذرات ایجاد شده که همین امر باعث تغییر رنگ در این ترکیبات می شود.

۱-۳-۱-۳- مواد مکانوکرومیک (Mechanochromic) و کموکرومیک(Chemochromic)

در برخی از محصولاتی که از این مواد ساخته شده اند با

http://edu.nano.ir



شکل ۲- تغییر ساختار نانوذرات نقره پوشیده شده با دودسیل تیول در برابرحرارت و تغییر رنگ در این نانوذرات در اثر حرارت

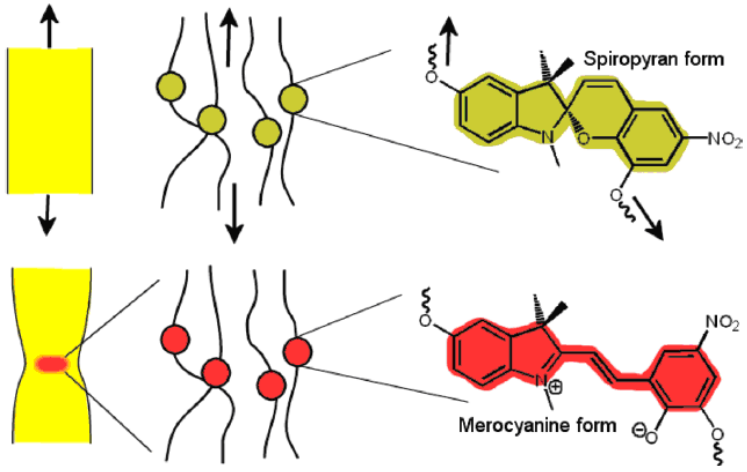
تغییر فشار، نوشته های مخفی شده در سطح به نمایش در خواهند آمد. کاغذهای تورنسل که در محیط های اسیدی و بازی رنگ های متفاوتی دارند نمونه ای از محصولاتی هستند که براساس ویژگی مواد کموکرومیک (Chemochromic)ساخته شده اند. در شکل ۳ مثالی از ماده مکانوکرومیک آورده شده است که در اثر کشش دچار تغییر رنگ می شود از نانومواد دارای خاصیت مکانوکرمیک در ساخت نانوغشاهای و نانو ربات ها استفاده می شود.

۱-۳-۱-٤- مواد الکتروکرومیک(Electrochromic)

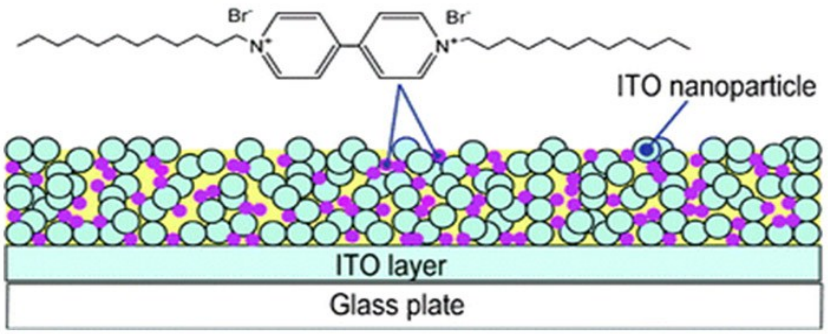
این گروه از مواد هوشمند، موادی هستند که در نتیجه قرار گرفتن در یک جریان یا اختلاف پتانسیل الکتریکی رنگ آن ها به صورت بازگشت پذیر تغییر می کند. برای مثال در شکل ٤ نانوذرات اکسید قلع ایندیم (Indium Tin Oxide- ITO)و ۱، ۱-دی دودسیل-٤-٤-بای پیریدینویم دی برمید قرار گرفته برروی شیشه پوشیده شده با ITOنشان داده شده و خواص الکتروکرومیک بررسی شده است

۱-۳-۲- مواد هوشمند نوع دوم

گروه دوم مواد هوشمند را گروهی از مواد تشکیل می‌دهند که دارای قابلیت تبدیل انرژی از حالتی به حالت دیگر هستند. این بدان معنی است که در این دسته از مواد، تحریک و پاسخ در قالب صورتهای متفاوتی از انرژی صورت می گیرد. انواع مواد هوشمند دسته دوم در زیر آمده‌اند.



شکل ۳- تغییر ساختار یک ماده مکانوکرومیک در برابرکشش



شکل ٤- تغییر رنگ مواد الکتروکرومیک با عبور جریان الکتریسته

http://edu.nano.ir

۱-۳-۲-۱- مواد فتوولتائیک (Photovoltaic)

این مواد در پاسخ به محرک نورمرئی جریان الکتریکی ایجاد می کنند. نانوذرات دی اکسیدتیتانیم در حضور نور فرابنفش این خاصیت را نشان می دهند

۱-۳-۲-۲- مواد ترموالکتریک (Thermoelectric)

این مواد در مقابل تغییرات دما توانایی تولید برق دارند. این خاصیت در نوع خاصی از نانو لوله کربنی بررسی شده است و مشاهده شده که در ترکیب شبکه کربن نانو لوله با پلی آنیلین نه تنها باعث بهبود خاصیت ترموالکتریک پلی آنیلین می شود بلکه ساختار انعطاف پذیری نانولوله حفظ می گردد

۱-۳-۲-۳- مواد نورتاب (لومینسانس کننده)

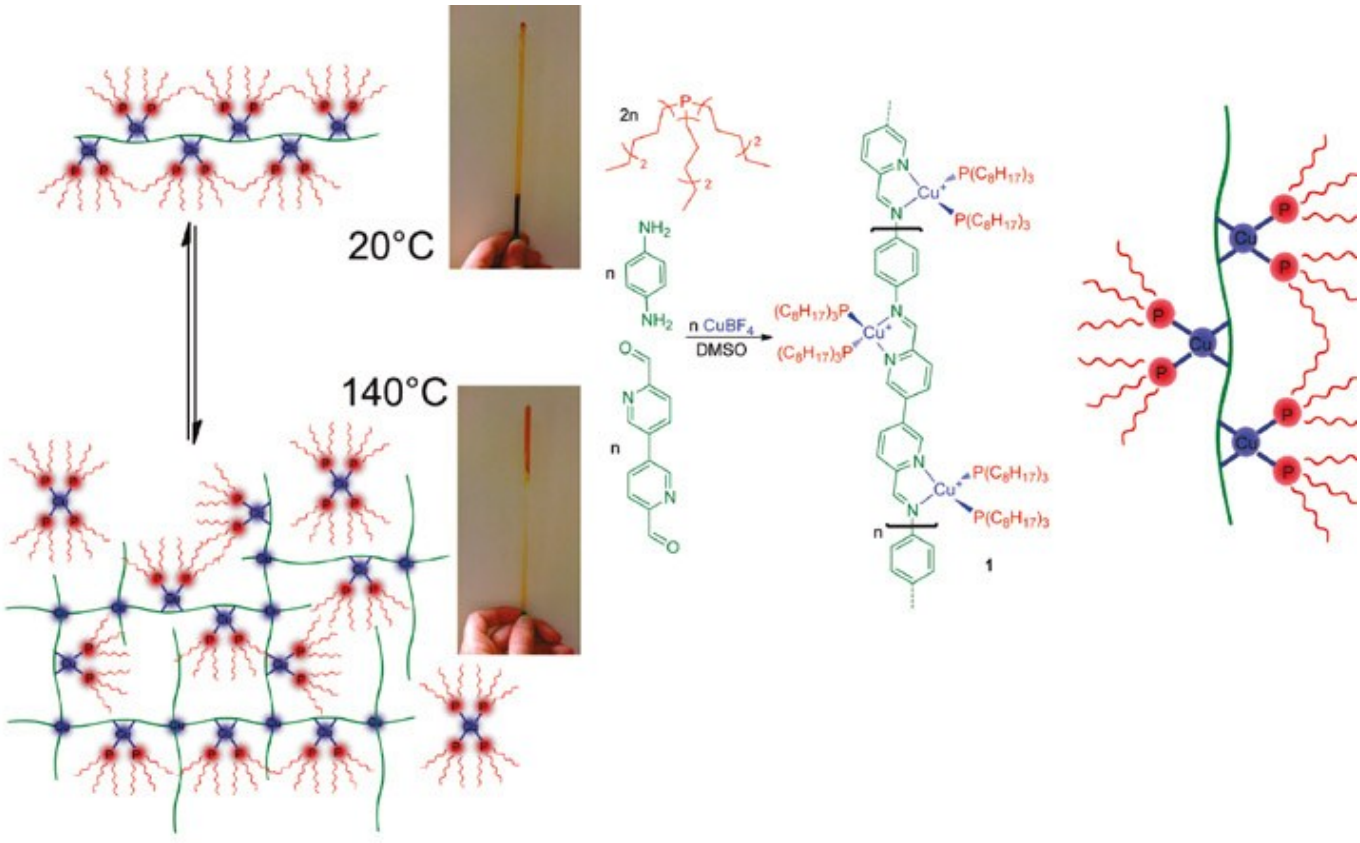
لومینسانس به تابش نوری گفته می شود که عامل ایجاد آن همانند لامپ های رشته ای، التهاب ماده نیست. در واقع این مواد انرژی دریافت شده را به صورت نشر نور آزاد می کنند. از خاصیت لومینسانس برخی از نانو ذرات مانند CdTeو نانوذرات ترکیب شده از ZnS:Mn برای تعیین دما با استفاده از خاصیت لومینسانس استفاده می شود. در این روش ترمومتری (Thermometry) از موادی استفاده می شود که با تغییر دما تغییر لومینسانس می دهند.

۱-٤- کاربرد نانو مواد هوشمند

در زیر مثال هایی پژوهشی از کاربرد نانومواد در ساخت حسگرها، مواد پزشکی هوشمند و منسوجات هوشمند آورده شده است. مثال های موردی دیگری از این قبیل را می توان در مجلات پژوهشی متعدد یافت .

۱-٤-۱-کاربرد به عنوان حسگر گاز

در گزارشی توسط هو متوجه شدند که سیستم Ag/SiO_2 یک سیستم هوشمند، برگشت پذیر است که در اتمسفرهای مختلف رنگ خاص (جذب خاص (از طیف نوری را از خود نشان می دهد. این تغییرات رنگ بر اساس پدیده تشدید سطحی پلاسمون (Surface Plasmon Resonance SPR) -صورت می گیرد. در شکل ٦ تغییر رنگ نانوذرات نقره قرار گرفته شده در سطح سیلیکا را مشاهده می کنید . در حضور اکسیژن هوا نانوذرات Ag موجود در کامپوزیت



شکل ۵-تغییر ساختار پلیمر بر اثر حرارت

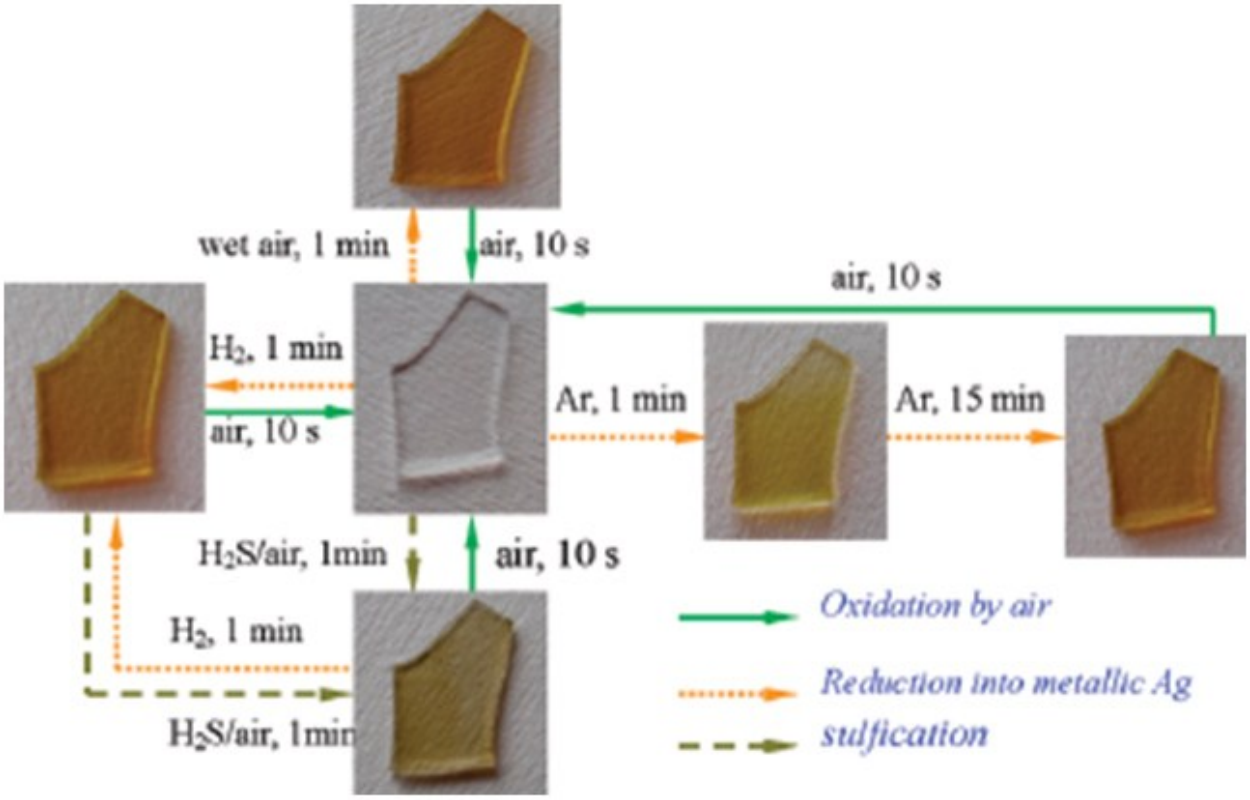
http://edu.nano.ir

Ag/SiO_2به یون های Ag^+اکسید می شوند. از آنجا که برخلاف نانوذرات فلزات نجیب، یون های آنها اثر SPRرا نشان نمی دهند، رنگ کامپوزیت به طور کلی محو می شود. در صورت حرارت دادن کامپوزیت فوق در اتمسفرهای خنثی و کاهنده نظیر Ar و یاH2 ، رنگ SPR نانوذرات نقره باز ظاهر می شود. از آنجا که رنگ SPR نانوکامپوزیت کاهش یافته در حضور هوا سریعا (ظرف ۱۰ ثانیه) مجددا بی رنگ می شود (بر اثر اکسیداسیون مجدد نانوذرات نقره)، این کامپوزیت می تواند به عنوان یک کلید (Switch) روشن و خاموش SPR به حساب بیاید. همچنین گزارش شده است که در معرض گاز هیدروژن سولفید(H_2S) ، به دلیل تشکیل ترکیبات سولفید هیدروژن(AgS) ، رنگ SPR به سمت طول موج هایی متناسب با گپ انرژی نیمه رسانای AgS سوق داده می شود. از آنجا که H2S گازی بی رنگ، آتش گیر و بسیار سمی است، تشخیص آن توسط حسگرهای گازی بسیار با اهمیت است .لذا به دلیل خاصیت تغییر رنگ سریع و برگشت پذیر نانوکامپوریت Ag/SiO_2در مجاورت اتمسفرهای مختلف (SPR (Switch، می توان از آن جهت ساخت حسگرهای گازی استفاده کرد.

۱-۲-۵- استفاده از نانو مواد هوشمند در پزشکی

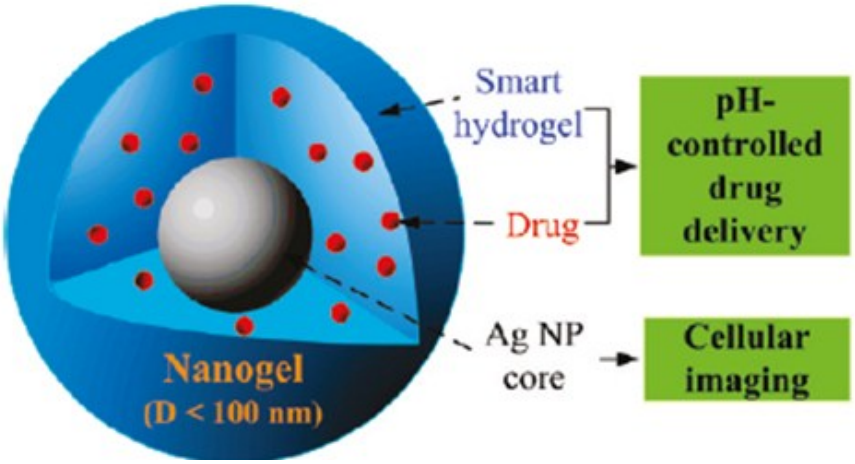
در گزارشی برای شناسایی تومورهای سرطانی و تصویربرداری و کنترل رهایشی دارویی به طور همزمان، از نانوژل پلی-N(ایزوپروپیل آکریل آمید-co-آکریلیک اسید)در نقش پوسته و نانوذره نقره به عنوان هسته (نانوساختار هیبریدی پوسته–هسته) استفاده شده است. ماده تشکیل دهنده پوسته از دسته مواد هوشمندی می باشد که با تغییر اسیدیته محیط واکنش نشان می دهد.

در تماس با محیط اسیدی، پوسته ساخته شده از نانوژل اصطلاحا در خود جمع می شود .(Shrinkage)همین امر به تغییر در فضای اطراف نانوذره Ag به عنوان هسته منجر شده که تغییر در طیف SPR نانوذره را به سمت مقادیر آبی تر نتیجه می دهد. همین تغییر جذب SPR می تواند در تشخیص انتخابی سلول های سرطانی کارآیی داشته باشد. از جهتی این نانوژل است که به نانوذره فلزی اجازه ورود به ساختارهای درون سلول و تغییر رنگ حساس به pH را می



شکل ٦- سطح هوشمند برگشت پذیر نانو ذرات نقره قرار گرفته برروی سیلیکا حساس به اتمسفرهای مختلف

http://edu.nano.ir



شکل ۷– نانوژل هیبریدی هسته–پوسته هوشمند

دهد. همچنین نانوژل می تواند مقادیر بالایی از دارو را در خود ذخیره نموده و در پاسخ به اسیدیته محیط (بر اثر خاصیت جمع شدگی)، دارو را همزمان و به صورت کنترل شده آزاد نماید. با توجه مکانیسم های ذکر شده در بالا، ساختار هیبریدی پوسته–هسته تشکیل شده از نانوژل و نانوذره نقره، می تواند به طور هوشمند و همزمان وظیفه تصویربرداری و همچنین رهایش کنترل شده دارو را در pH های اسیدی انجام دهد.

۵-۳- استفاده نانو مواد هوشمند در نساجی

نانو مواد در حال حاضر به طور گسترده ای در منسوجات هوشمند، مورد استفاده قرار می گیرند. خواص منحصر به فرد نانوذرات به دلیل تغییر در خواص مواد در مقیاس نانو است. این امر باعث تمایل تولید کنندگان لباس به استفاده از مواد نانو شده است .

مواد فیبری نساجی شامل پلی اول ها با اتصالات متقاطع (Cross-linked)از این دسته اند. این مواد دارای خواص چند گانه می باشند که مهمترین آنها سازگاری حرارتی، جذب بالا، قابل انعطاف پذیری و خاصیت ضد میکروبی است. خواص سازگاری دمایی و برگشت پذیری به دلیل تغییر فاز پلی اول هاست که در الیاف مورد استفاده قرار می گیرند. در این راستا الیاف های اصلاح شده با فرمول جدید و وزن مولکولی سنگین با استفاده از کاتالیزورهای اسیدی تهیه می شوند.

کاربرد الیاف هوشمند با قابلیت سازگاری حرارتی (Thermally Adaptable)در درجه اول در تولید پوشاک و عایق های حرارتی قابل توجه است. با این حال، بسیاری طرح های کاربردی بر پایه حافظه حرارتی هوشمند با استفاده از این الیاف بررسی شده است. لباس های استتار ساخته شده از این مواد برای ارتش مفید خواهد بود. دمای سطوح مختلف برروی این لباس توسط سنسورهای مادون قرمز تشخیص داده می شود و متعادل می گردد.

باتغییر ظرفیت تحمل (ظرفیت بافری) حرارتی می توان پارچه هایی را ایجاد کرد که در پزشکی برای درمان سوختگی ها، بهبود گردش خون و تنظیم درجه حرارت در بیماران مبتلا به آرتریت و دیابت استفاده می شوند. تغییرات درجه حرارت سطح پارچه می تواند در ساخت دستگاه های سنجش از راه دور برای تشخیص تغییر درجه حرارت در صنعت, کشاورزی و باغبانی استفاده می شود.

نانو لوله های کربنی (CNT) یکی از نوید بخش ترین بلوک های ساختمانی هستند. قدرت و هدایت بالای الکتریکی آن ها در مقایسه با رسانش ضعیف نانوفیبرهای معمول مورد استفاده در منسوجات، قابل مقایسه نیست .نانو لوله های کربنی جهت ساخت حسگرها در پارچه های هوشمند استفاده می شوند. از آنجا که نانولوله ها توخالی می باشند، قطر آن ها تحت فشار خارجی تغییر می کند. با سنجش این فشار شعاعی می توان فشار وارد شده را تخمین زد.

http://edu.nano.ir

همچنین از نانولوله های کربنی جهت ساخت حسگر حرارتی در پارچه های هوشمند استفاده شده است .با تغییر دما قطر و طول نانولوله تغییر می کند، همچنین ضریب انبساط حرارتی نانو لوله های کربنی تک دیواره در جهت محوری و شعاعی متفاوت هستند.

۱-۶- نتیجه گیری

همانطور که اشاره شد، مواد هوشمند، موادی هستند که شرایط و محرک هایی مانند تحریکات مکانیکی، گرمایی، شیمیایی، الکتریکی و مغناطیستی را درک می کند و به آن ها عکس العمل نشان می دهند. با توجه به نوع محرک و نوع عکس العمل، این مواد را به دودسته تقسیم میکنند.

گروه اول را اصطلاحاً مواد هوشمند نوع اول یا مواد کرومیک می نامند. این دسته از مواد در پاسخ به محرک های محیط خارجی (خصوصیات شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی و یا حرارتی (دچار تغییر رنگ می شوند دسته دوم موادی هستند که می توانند یک حالت از انرژی را به حالتی دیگر تبدیل کنند. امروزه از ترکیبات هوشمند به طور گسترده در ساخت بسیاری از تجهیزات پیشرفته همچون حسگرها، منسوجات هوشمند، سامانه های رهایش دارو، تصویربرداری سلولی و ... استفاده می شود.

فهرست

منابع

1. Lulu Ma, L., Wang, Q., Lu, G., Chen, R., Sun, X." Photochromic Nanostructures Based on Diarylethenes with Perylene Diimide"Langmuir Vol.26, pp.6702, (2010).
2. Carotenuto, G., Nicolais, F. Reversible “Thermochromic Nanocomposites Based on Thiolate-Capped Silver Nanoparticles Embedded in Amorphous Polystyrene” Materials Vol. 2, pp.1323, (2009). [3] Lee, C. K., Davis,
3. D.A., White, S.R., Moore, J. S., Sottos, N. R., Braun, P.V. "Force-Induced Redistribution of a Chemical Equilibrium", Journal Of American Chem. Society. Vol. 132, PP. 16107–16111, (2010).
4. Nakajima, R., Yamada, Y., Komatsu, T., Murashiro, K., Saji, T., Hoshino, K. “Electrochromic properties of ITO nanoparticles/viologen composite film electrodes” RSC Advance., Vol. 2, pp.4377, (2012).
5. Zhou, H., Gan, X., Wang, J., Zhu, X., Li, G." Hemoglobin-Based Hydrogen Peroxide Biosensor Tuned by the Photovoltaic Effect of Nano Titanium Dioxide"Analytical Chemistry, Vol. 77, No. 18, (2005).
6. Jikun Chen,J., Xuchun Gui, X. "Superlow Thermal Conductivity 3D Carbon Nanotube Network for Thermoelectric Applications". Applide. Material and. Interfaces, Vol.4, pp. 81−86, (2012).
7. Wang, s., Westcott, s., Chen, w. "Nanoparticle Luminescence Thermometry"Journal of. Physical. Chemistry. B, Vol. 106, No. 43, (2002).
8. Hatten, X, D., Bell, N., Yufa, N., Christmann, G., Nitschke. J. R. "A Dynamic Covalent, Luminescent Metallopolymer that Undergoes Sol-to-Gel Transition on Temperature Rise" Journal of the American Chemical Society. Vol. 133, PP. 3158–3164, (2011).
9. http://www.indiantextilejournal.com/articles/FAdetails.asp?id=1742.
10. Hu, J., Wang, Li., Cai, W., Li, Y., Zeng, H., Zhao, L. " Smart and Reversible Surface Plasmon Resonance Responses to Various Atmospheres for Silver Nanoparticles Loaded in Mesoporous SiO2" Journal of Physical Chemistry. C. Vol.113, pp.19039-19045, (2009).
11. Weitai, W., Ting, Z., Alexandra, B., Probal, B., Shuiqin, Z. " Smart Core-Shell Hybrid Nanogels with Ag Nanoparticle Core for Cancer Cell Imaging and Gel Shell for pH-Regulated Drug Delivery" Chemistry of Materials, Vol.22, pp.1966 - 1976 (2010).

http://edu.nano.ir

قسمت دوم : مایعات یونی *Ionic Liquids* ساختار و کاربرد

استفاده گسترده از حلال های سمی و فرار (Volatile) در صنایع شیمیایی منجر به آسیب دیدگی جدی محیط زیست می شود. لذا یافتن جایگزین مناسبی برای این حلال ها که از نظر زیست محیطی سالم بوده و در عین حال خواص حلال های متداول را داشته باشند، به شدت در صنایع دارویی و شیمیایی حس می شود. از حلال های جدیدی که به عنوان حلال و همچنین کاتالیست سبز شناخته می شوند، دی اکسید کربن فوق بحرانی (Supercritical CO2)و مایعات یونی (Ionic Liquids)را می توان نام برد .مایعات یونی شامل ترکیباتی آلی هستند که تماما از یون ها تشکیل شده اند .معمولا این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع هستند و مهمترین مزیت آنها این است که فشار بخار (Vapor Pressure) قابل ملاحظه ای دارند به همین دلیل غیر فرار بوده (Nonvolatile) و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

۱-مقدمه

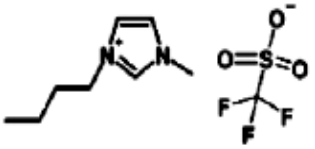
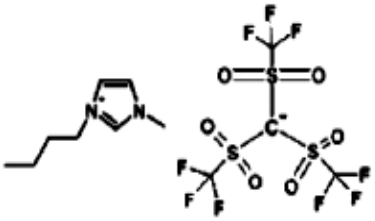
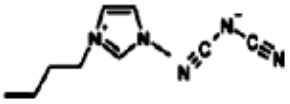
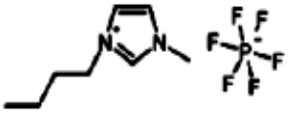
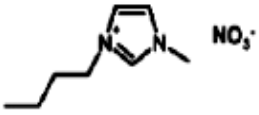
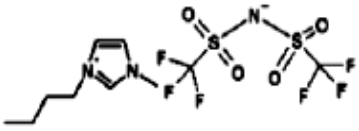
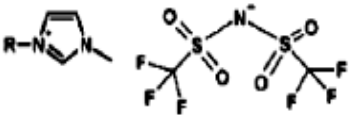
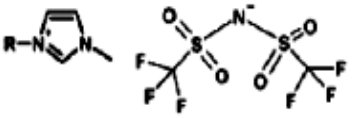
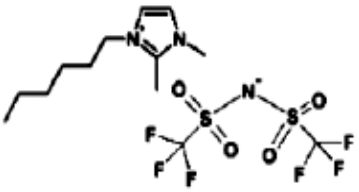
مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی در مراکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده اند. این ترکیبات که جزء مواد شیمیایی سبز هستند به عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب زننده به محیط زیست را دارا می باشند. مایعات یونی می توانند جایگزین بسیاری از حلال های معمول در صنایع دارویی باشند. امروزه مایعات یونی به ترکیباتی آلی اطلاق می شوند که از یون ها تشکیل شده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع باشند. یکی از دلایلی که امروزه تحقیقات درباره مایعات یونی را شدت داده این است که دانشمندان در پی یافتن یک جایگزین مناسب برای حلال هی آلی فرار (Volatile) در صنایع می باشند. حلال های آلی فرار مهمترین منبع ایجاد آلودگی زیست محیطی در صنایع شیمیایی و دارویی می باشند. البته این بدین معنی نمی باشد که مایعات یونی تماما جزء حلال های سبز محسوب می شوند، حتی بعضی از آنها شدیدا سمی هستند. انواع مختلفی از مایعات یونی وجود دارند که می توان از جمله آنان ما یعات یونی در دمای اتاق (Room Temperature Ionic Liquids: RTILs)، مایعات یونی کایرال(Chiral ILs) ، مایعات یونی آب گریز و غیره را نام برد RTILs .مایعات یونی هستند که در دمای اتاق مایع شده و کاربرد بسیار گسترده ایی در شیمی مایعات یونی دارند.

۱-۱- ساختار مایعات یونی

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون ها و آنیون های مختلف است. معمولا نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) بازی می کند اما آنیون ها از لحاظ حجم بسیار کوچک تر از کاتیون ها هستند (با بار منفی) و ساختار آنها معدنی است. به دلیل تفاوت اندازه بین آنیون ها و کاتیون، پیوند میان دو جزءتشکیل دهنده مایعات یونی ضعیف است و این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع هستند. ساختار مایع یونی مانند ساختار نمک طعام است ولی نمک طعام به علت پیوند قوی بین کاتیون و آنیون آن (شباهت بالای آنیون و کاتیون از نظر اندازه، بار و ماهیت) ساختار بلورین مستحکم دارد و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مذاب در می آید . برای دسته بندی مایعات یونی دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده است. به آن دسته که در دمایی بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی–گراد مایع هستند، مایعات مذاب و دسته

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

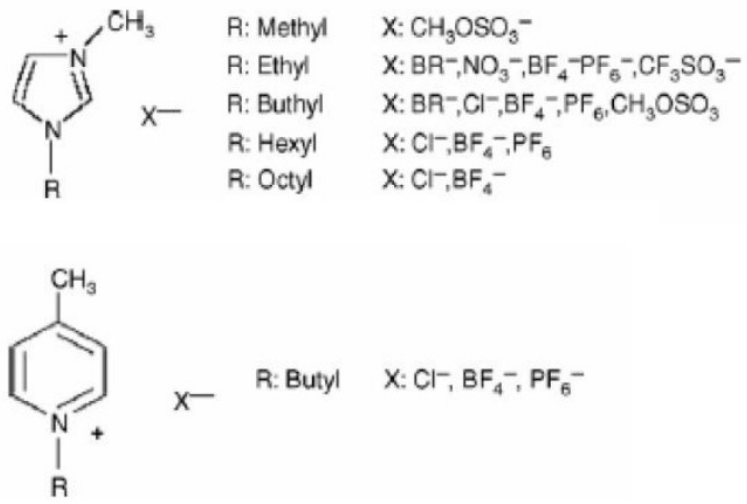
جدول ۱– نام وساختار مایعات یونی متداول

Ionic liquid	Structure	Short name
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate		[bmim][BF4]
1-Butyl-3-methylimidazolium triflate		[bmim][TfO]
1-Butyl-3-methylimidazolium methide		[bmim][methide]
1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide		[bmim][DCA]
1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate		[bmim][PF_6]
1-Butyl-3-methylimidazolium nitrate		[bmim][NO_3]
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide		[bmim][Tf_2N]
1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; R = C_6H_{17}		[hmim][Tf_2N]
1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; R = C_8H_{17}		[omim][Tf_2N]
2,3-Dimethyl-1-hexylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide		[hmmim][Tf_2N]

ای که در پایین تر از این دما حالت مایع دارند، مایعات یونی گویند. بعضی از مایعات یونی در دمای اتاق مایع هستند که به آنها RTILs(:Room temperature ionic liquids)اطلاق می شود. در جدول ۱ نام و ساختار مایعات یونی متداول آورده شده است.

دو گروه عمده از مایعات یونی شامل ترکیباتی می شوند که به ترتیب از مولکول های آلی ایمیدازولیم (کاتیون ترکیب Imidazoleبا فرمول (C3H4N2 و پیریدینیوم (کاتیون ترکیب پیریدین با فرمول (C5H5N به عنوان کاتیون ساخته شده اند. ساختارهای هر دو گروه در شکل ۱ نشان داده شده است. کاتیون ها و آنیون های متنوعی برای تهیه مایعات یونی به کار می روند که با استفاده از تنوع گسترده

http://edu.nano.ir



شکل ۱- مایعات یونی با کاتیون ایمیدازول و پیریدین

می توان مایعات یونی با کاربری های اختصاصی و یا خواص فیزیکی–شیمیایی تقویت شده ساخت (Tuning of Physicochemical Properties).آنیون های متداول شامل BF4-، BF6-، Br-، Cl-و ... هستند.

۱-۲- مزایای و ویژگی های مایعات یونی

مهمترین مزیت های مایعات یونی شامل موارد زیر است:

۱- این ترکیبات فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند. در نتیجه بر خلاف حلال های آلی معمول موادی غیر فرار هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

۲-تعداد مایعات یونی که امروزه می‌توان ساخت مشتمل بر ۱۰۶ عدد است (تنوع بسیار بالا و خصوصیات متفاوت) در حالی که تعداد کل حلالهای مولکولی از ۶۰۰ عدد تجاوز نمی کند.

۳- مایعات یونی بسیار بیش از ترکیبات آلی رسانا بوده (کاربردهای الکترونیکی و الکتروشیمیایی) و آنزیم های مختلف در آنها به راحتی محلول هستند (کاربردهای بیوتکنولوژی.)

٤- این مواد قادر به تشکیل یک سیستم دوفازی مناسب برای جداسازی (Separation Techniques) هستند. در واکنش های دوفازی پس از اتمام واکنش با دوفاز شدن شدن مخلوط واکنش، فاز آلی و فازآبی حاوی مایع یونی (که معمولا در نقش کاتالیست یا بستر کاتالیست عمل می کند) از هم جدا شده و عمل جداسازی با سهولت و با بازده بالا انجام می شود.

۵- به راحتی تشکیل پلیمر و ژل می دهند و انواع مختلفی واکنش آلی و معدنی در آنها انجام‌پذیر است.

٦- اگر از مایع یونی به عنوان کاتالیست استفاده شود، امکان استفاده مجدد و جداسازی کاتالیست از محصولات ساده است.

۷- مایعات یونی قادر هستند ترکیبات مختلف اعم از نمک ها، چربی ها، پروتئین ها، آمینواسیدها، قندها و پلی ساکاریدها را در خود حل کنند. همچنین مولکول های آلی مانند نفت خام، جوهرها، پلاستیک ها و حتی DNA به راحتی در مایعات یونی مختلف محلول هستند.

۸- می توان با تغییر کاتیون یا آنیون، مایع یونی ساخت که خواص فیزیکی تشدید شده مثل حلالیت، ویسکوزیته و ...نسبت به مایعات یونی متداول داشته باشد .

۹- با انتخاب کاتیون یا آنیون خاص می توان کاربری مایعات یونی تهیه شده برای کاتالیز کردن یک واکنش یا استخراج گونه های فلزی را اختصاصی (Specific) کرد. اینگونه ترکیبات را مایعات یونی با کاربری خاص می‌گویند.

ازجمله مزیت های مایعات یونی نسبت به حلالهای معمول مثل حلال های کلردار (Chlorinated Solvent) و آروماتیک را می توان به موارد زیر اشاره کرد:

http://edu.nano.ir

۱- مایعات یونی قادر به حل کردن گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی و فلز-آلی (Organometallic) هستند.
۲- به شدت قطبی هستند.
۳- فشار بخار ناچیز دارند و غیر فرار هستند.
٤- در مقابل حرارت تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد عموما پایدار و مقاوم هستند.
۵- در گستره وسیعی از دما یعنی تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع روان هستند.
٦- هدایت الکتریکی این ترکیبات بسیار بالا است.
۷- این ترکیبات با بسیاری از حلالهای معمول آلی غیر قابل امتزاج هستند.

۱-۳- خواص مایعات یونی

۱-۳-۱- خواص مایعات یونی با کاربری حلال

وجود حلال های فرار و سمی در صنایع شیمیایی که در مقیاس وسیع استفاده می شود، بزرگترین مشکل زیست محیطی صنایع مزبور است. تلاش برای یافتن جایگزین مناسب برای حلال های فرار صورت گرفته است. مواد زیر جدیدا برای این منظور مناسب تشخیص داده شده اند. در عین حال هرکدام از موارد زیر مزایا، محدودیت و مشکلات خاص خود را دارند.

الف) دی اکسید کربن فوق بحرانی (Supercritical CO2)
ب) حلال فلوئوره (Fluorinated Solvents)
ج) مایعات یونی (Ionic Liquids)

در مورد اول، گاز CO_2 را در دما و فشار فوق بحرانی قرار می دهند به نحوی که این گاز به صورت مایع در می آید و اکنون دارای تواما خواص گاز و مایع (هر دو) است. دمای بحرانی برای گاز دی اکسید کربن ۳۱ درجه سانتی گراد و فشار فوق بحرانی آن ۷٤ بار است. دی اکسید کربن فوق بحرانی یک حلال سبز است ولی دو مشکل عمده دارد. برای استفاده از این حلال نیاز به تجهیزات لازم برای اعمال فشار فوق بحرانی است. همچنین دامنه حلالیت در این حلال بسیار محدود است .حلال فلوئوره دسته دیگری از حلال جایگزین هستند که مشکلات این حلال ها گران قیمت بودن آنها می باشد و در اثر حرارت مواد سمی متصاعد می کنند.

مایعات یونی دسته ترکیباتی هستند که امروزه بعنوان بهترین جایگزین برای حلال های فرار معرفی می شوند. مایعات یونی علاوه بر سبز بودن قادرند که گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی، ترکیبات فلزی-آلی، مولکولهای حیاتی و یونهای فلزی را در خود حل کنند. بدلیل ساختار یونی، این ترکیبات شدیدا قطبی بوده و از این رو با بسیاری از حلال های آلی غیرقابل امتزاج هستند (حلال های آلی معمولا غیرقطبی بوده یا قطبیت پایینی دارند و معمولا با فاز آبی مخلوط نمی شوند). با افزایش طول زنجیره آلکیلی متصل به کاتیون میتوان مایعات یونی غیر قابل امتزاجی با آب ساخت و این مایعات یونی در نقش فاز آلی کاربرد دارند.

۱-۳-۲- خلوص مایعات یونی

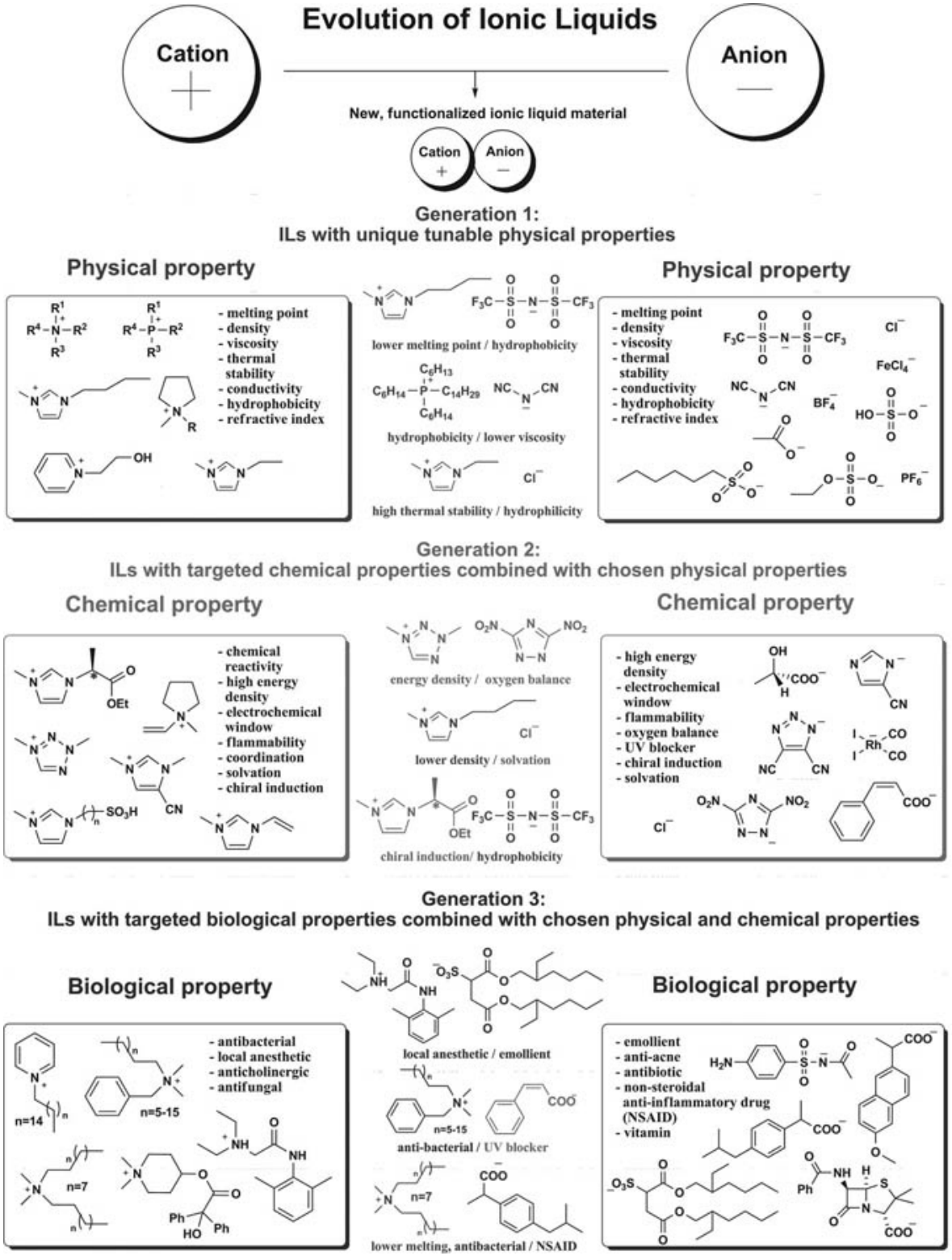
ویژگی های فیزیکی و شیمیایی مایعات یونی می تواند با حضور ناخالصی ها تغییر پیدا کند. بنابراین خالص سازی مایعات یونی ضروری است. مهمترین آلاینده های مایعات یونی آنیون هالیدها یا بنیان های آلی و آب هستند که معمولا از مواد واکنش نداده (پیش ماده های سنتز مایع یونی که تا آخر تغییر نیافته باقی مانده اند) به وجود می‌آیند. مایعات یونی تمایل زیادی به جذب رطوبت دارند به طوری مایعات یونی آب گریز هم جاذب الرطوبه هستند. به طور کلی مایعات یونی با حرارت دادن تحت خلاء خشک می شوند ولی خروج کامل آب(به دلیل ایجاد پیوند محکم هیدروژنی) مشکل است. حضور آب باعث کاهش در چگالی و ویسکوزیته شده و خواص شیمیایی را تعدیل می‌کند.

۱-٤- نسل هایی مختلف از مایعات یونی

۱-٤-۱- نسل اول

مایعات یونی، ترکیباتی هستند که کاربرد وسیعی به عنوان

http://edu.nano.ir



شکل ۲– سه نسل از مایعات یونی با خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی

حلال دارند. این ترکیبات خواص فیزیکی منحصربه فردی دارند که با تغییر کاتیون یا آنیون آنها می توان این خواص را تقویت کرد. در شکل ۲ این مایعات یونی، با عنوان نسل یکم معرفی شده اند.

۱-٤-۲- نسل دوم

با رشد روز افزون این ترکیبات دسته ای از مایعات یونی طراحی شدندکه به عنوان مایعات یونی با کاربری خاص شیمیایی شناخته می شوند. این ترکیبات دارای یک یا چند گروه عاملی خاص بر روی کاتیون هستند که امکان برهم

http://edu.nano.ir

کنش و ایفای نقش شیمیایی خاص را دارند . به عنوان مثال به عنوان روان ساز و لیگاندها ی کمپلکس ساز استفاده می شوند. این ترکیبات علاوه بر خواص فیزیکی ذکر شده کارآیی شیمیایی نیز دارند که با عنوان نسل دوم مایعات یونی شناخته می شوند.

۱-٤-۳- نسل سوم

بعضی ترکیبات فعال دارویی، ساختاری مثل ساختار مایعات یونی کلاسیک دارند و از لحاظ بیولوژیکی فعال بوده و سمیت آنها مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از این ترکیبات دارویی، نسل جدید مایعات یونی نسل سوم جدیدًا معرفی شده است این ترکیبات سمیت بسیار کمی دارند و خواص فیزیکی مایعات یونی را نیز دارا می‌باشند. یعنی میتوان از این دسته مایعات یونی به عنوان دارو استفاده کرد.

۱-۵- کاربردهای مایعات یونی

امروزه مایعات یونی کاربرد بسیار گسترده در علوم و فنون مختلف دارد. مهمترین کاربرد مایعات یونی ایفای نقش یک حلال سبز به جای حلال های فرار است .امروزه مایعات یونی کاربردهای گسترده دیگری نیز دارند که به اختصار به بعضی از آنها اشاره می شود.

۱-۵-۱- واکنش های کاتالیستی

اولین بار ۲۰ سال پیش مایعات یونی به عنوان کاتالیست در واکنش آسیلاسیون فریدیل کرافتس استفاده شد. مایعات یونی به عنوان یک کاتالیست دوفازی یا بستری برای ثابت کردن کاتالیست های دیگر استفاده می شوند. در حضور مایعات یونی امکان استفاده مجدد از کاتالیست وجود دارد.

۱-۵-۲- پایداری نانو کاتالیستها در محیط مایع یونی

نانوکاتالیست های فلزی مانند طلا، پلاتین، پالادیم، رودیم و روتنیم کاربرد گسترده ای در واکنش های آلی دارند. مشکل نانوکاتالیست این است که در محیط های واکنش به هم متصل می شوند و به صورت کلوخه ای در می آیند و فعالیت آنها به شدت کاهش می یابد. برای جلوگیری از این مورد، انواع مایعات یونی استفاده می شود. به عنوان مثال نانوکاتالیست رودیم (Rh) در مایعات یونی ذکر شده در واکنش هیدروژناسیون آلکن ها و آرن ها فعالیت بیشتری از خود نشان می دهند.

۱-۵-۳- حلال

همانطور که ذکر شد کاربری عمده مایعات یویی به عنوان حلال است. از مهمترین مزایای استفاده از مایعات یونی ازدیاد سرعت واکنش ها و بهبود بخشیدن جهت گزینی نسبت به حلال های دیگر است.

۱-۵-٤- الکتروشیمی

بیشتر از ۲۰ سال قبل اولین بار نمک های مذاب و مایعات یونی توسط الکتروشیمیدانان ها برای استفاده در سیستم های قدرت به کار برده شدند. برخی از مایعات یونی بهترین نمونه برای دستگاه های الکتروشیمیایی مانند ذخیره کننده های قدرت، پیل های سوختی، سلول های فوتوولتایی و آب کاری الکتریکی بودند. این به دلیل پایداری بسیار بالای الکتروشیمیایی، رسانایی بالا و محدوده عملکرد دمایی وسیع است .نیاز به باتری هایی با قدرت بالا برای کاربردهای مختلف (پرتابل های الکترونیکی، ترموبیل های الکتریکی، گوشی تلفن همراه و ...) باعث جستجو برای یافتن محلول های الکترولیتی غیر آبی بیشتر شد. رقابت برای بدست آوردن باتری های قابل شارژ یون لیتیم باعث شناسایی الکترولیت های با قدرت رسانایی بالا شد که از لحاظ الکتروشیمیایی پایدار بوده و ظرفیت زیادی برای استفاده مجدد داشتند .

مایعات یونی به نظر می رسد که الکترولیت های خوبی برای باتری های قابل شارژیون لیتیم می باشند. گستره وسیع پتانسیل الکتروشیمیایی آنها مانع احیاء یا اکسید شدن الکترود می شود. این گستره برای مایعات یونی بیش از ۵/٤ ولت و برای الکترولیت های آبی ۲/۱ ولت است. علاوه براین مایعات یونی پایداری حرارتی بیشتر، رسانایی بالاتر و حلالیت بیشتری نسبت به الکترولیت های معمول دارند. به عنوان مثال رسانایی آنها در باتری های لیتیم ۵برابر بیشتر

http://edu.nano.ir

جدول ۲- مایعات یونی مختلف با کاربری حلال در فرآیند استخراج یونهای فلزی

	Substances	IL	Extractant/ligand/ metal chelator
Alkali metals	Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+	$[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 4–9$)	DC18C6
	Na^+, Cs^+	$[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 4, 6, 8$)	18C6, DC18C6, Dtb18C6
	Cs^+	$[C_nMIM][Tf_2N]$ ($n = 2, 3, 4, 6, 8$)	BOBCalixC6
	Na^+, K^+, Cs^+	$[C_nMIM][Tf_2N]$ ($n = 2, 4, 6, 8$)	DC18C6, *N*-alkyl aza-18-crown-6 ethers
Alkaline earth metals	Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	$[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 4–9$)	DC18C6
	Sr^{2+}	$[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 4, 6, 8$)	18C6, DC18C6, Dtb18C6
	Sr^{2+}	$[R_1R_2MeIM][PF_6]$, $[R_1R_2MeIM][Tf_2N]$	DC18C6
	Sr^{2+}	$[C_nMIM][Tf_2N]$ ($n = 2, 4, 6, 8$)	DC18C6, *N*-alkyl aza-18-crown-6 ethers
Heavy and radioactive metals	Pb^{2+}	$[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 4–9$)	DC18C6
	Cu^{2+}, Ag^+, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}	$[C_4MIM][PF_6]$	Dithizone
	Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}	$[C_4MIM][PF_6]$, $[C_6MIM][PF_6]$	PAN, TAN
	Ag^+	$[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 4, 6, 8$)	Calyx[4]arene-bearing pyridine
	Cu^{2+}, Cr^{6+}, Zn^{2+}	$[C_nMIM][BF_4]$ ($n = 1, 3, 6, 8, 10$) $[C_nMIM][PF_6]$ ($n = 6, 10$)	None
	Hg^{2+}, Cd^{2+}	TSILs	None
	Lanthanides (Nd^{3+}, La^{3+}, Er^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Ho^{3+})	$[C_4MIM][PF_6]$	CMPO
	Actinides (Th^{4+}, U^{2+}, Pu^{4+})	$[C_4MIM][PF_6]$, $[C_4MIM][NO_3]$, $[C_4MIM][Tf_2N]$, $[C_6MIM][PF_6]$ $[C_8MIM][PF_6]$	Dtb18C6, CMPO, TBP
Others	Al^{3+}		n/a

Note: C_nMIM = 1-alkyl-3-methylimidazolium; DC18C6 = dicyclohexano-18-crown-6; 18C6 = 18-crown-6; Dtb18C6 = 4,4′-(5′)-di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6; BOBCalixC6 = calix[4]arene-bis(*tert*-octylbenzo-crown-6); Tf_2N = bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide; R_1R_2MeIM = 1-R_1-2-R_2-3-methylimidazolium (R_1 = Bu, Et, or Pr; R_2 = H, or Me); PAN = 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol; TAN = 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol; CMPO = octyl(phenyl)-*N*,*N*-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide; TBP = tri-*n*-butylphosphate.

از مخلوط و نمک های لیتیم در حلال غیر آبی است.

۱-۵-۵- استخراج مایع-مایع (Liquid-Liquid Extraction)

یکی از روشهای که برای جداسازی استفاده می شود، استخراج مایع-مایع است. این روش در صنعت کاربرد زیادی دارد زیرا بسیار از منظر انرژی مناسب است. در این روش از دوفاز غیر قابل امتزاج یعنی فاز آلی و آبی استفاده می شود. اکثر حلال های مورد استفاده برای فاز آلی کلروفرم از دسته حلال های فرار می باشند. مایعات یونی آب گریز جایگزین مناسبی برای فاز آلی هستند. مورد استفاده مایعات یونی عمدتا در استخراج یون های فلزی ارزشمند مانند طلا، لانتانیدها و اکتنیدها یا یون های فلزی سمی آب آشامیدنی مانند جیوه و کادمیم می باشد. در جدول لیستی از مایعات یونی مورد استفاده در فرایند استخراج یون های فلزی آورده شده است.

۱-۶- نتیجه گیری

مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی در مراکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده اند. این ترکیبات که جزء مواد شیمیایی سبز هستند به عنوان حلال کاتالیست نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آسیب زننده به محیط زیست در صنایع دارویی دارا می باشند.

در این مقاله به مزایا و ویژگی‌های منحصر به فرد مایعات یونی اشاره شده و همچنین کاربردهای این ترکیبات به اختصار توضیح داده شده است. امروزه مایعات یونی کاربرد بسیار گسترده در علوم و فنون مختلف دارد. مهمترین کاربرد مایعات یونی ایفای نقش یک حلال سبز به جای حلال های فرار است.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1. Keskin, s ., Kayrak, D., Akman, U., Hortac., " A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications"The Journal of Supercritical Fluids Vol 43, PP.150–180, (2007).
2. Hough, W. L., Smiglak, M., Rodriquez,, M. D., Davis Jr., H. J, Rogers, R. D."The third evolution of ionic liquids: active pharma-ceutical ingredients" New Journal of Chemistry, Vol. 31, pp. 1429, (2007).
3.Zhao, H., Xia, S., Ma, P." Use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions"Journal of Chemical Technology and Biotech-nology, Vol. 80, pp. 1089, (2005).

http://edu.nano.ir

۴
۳

قسمت سوم : سنتز نانوذرات در مایعات یونی

مایعات یونی ترکیباتی هستند که در چند سال اخیر انقلابی در مرکز تحقیقاتی و صنایع شیمیایی به پا کرده اند. این ترکیبات جزء مواد شیمیایی سبز هستند که در تهیه نانو ذرات به عنوان محیط واکنش، تثبیت کننده(Stabilizer) ، واکنشگر کاهنده و ... استفاده می شوند. مایعات یونی این قابلیت را دارا می باشند که بتوانند تمام این ویژگی ها را به طور همزمان داشته باشند. استفاده از مایعات یونی به عنوان محیط واکنش برای تهیه نانوذرات معدنی تاکنون به طور عمده به خاطر قطبیت بالای مایعات یونی بوده است. ایجاد پایداری فضایی و الکتروستاتیک برای نانو ذرات و انتقال فاز مناسب نانو ذرات از آب به حلال های غیرقابل امتزاج با استفاده از ساختارهای از پیش طراحی شده مایعات یونی (به عنوان الگو برای تهیه نانو مواد متخلل) مزیت استفاده از این محیط واکنش می باشد.

۱-مقدمه

تهیه مواد در مقیاس نانو برای مدت طولانی مورد توجه شیمیدانان علم مواد ومهندسین این علم قرار گرفته است. هنگامی که یک ماده در مقیاس نانو تهیه می شود خواص فیزیکی آن تغییر می کند. این خواص وابسته به اندازه نانوساختارهای مختلف فوق العاده ارزشمند است. در سال های اخیر مایعات یونی به عنوان محیط مناسب برای تهیه نانو ذرات شناخته شده اند. اگرچه تهیه نانوذرات در مایعات یونی هنوز در مرحله ابتدایی است ولی نتایج بسیار خوبی با استفاده از این ترکیبات به دست امده است که حاکی از استفاده از این ترکیبات برای تهیه نانوذرات می باشد.

مایعات یونی دارای خواص منحصر به فردی می باشند که آنها را جهت استفاده به عنوان محیط واکنش برا ی سنتز نانوذرات مناسب کرده است. کشش سطحی پایین به عنوان خصوصیت بسیاری از مایعات یونی سبب می-شود تا سرعت هسته زایی افزایش یافته که این باعث ایجاد ذرات با اندازه کوچکتر می شود. همچنین مایعات یونی می توانند هم به عنوان گونه الکترونی و هم تثبیت کننده فضایی، رشد نانو ذرات را به تنهایی کاهش دهند.

سه روش معروف سنتزی نانوذرات توسط مایع یونی در زیر آمده اند که از خواص منحصر به فرد این حلال (در مقایسه با حلال های فرار) در این روش ها بهره گرفته شده است. روش اول سنتز مستقیم با استفاده از ریزموج Microwave Assisted Synthesisمی باشد .خصوصیت یونی و قطبیت بالای مایعات یونی دلیل استفاده از این ترکیبات به عنوان محیط واکنش ریزموج می باشد (قطبیت محیط واکنش جذب انرژی ریزموج را باعث می شود .(روش دوم، ترسیب بخار فیزیکی (Physical Vapour Deposition) PVDتحت شرایط خلاء بالاست. به علت اینکه مایعات یونی دارای فشار بخار پایین هستند از این ترکیبات به عنوان محیط واکنش در روش اخیر استفاده می شود. روش سوم سونوشیمی (Sonochemistry) است که یک راه قدرتمند را برای تهیه نانوذرات اکسیدی با استفاده از مایعات یونی فراهم آورده است.

مزایای استفاده از مایعات یونی در سنتز نانو ذرات

۱-می توان مایعات یونی را به گونه ای طراحی کرد که نمک های معدنی (به عنوان پیش ماده برای سنتز نانو ذرات) را به راحتی در خود حل کنند.

۲-مایعات یونی را می توان به گونه ای انتخاب کرد که سنتز معدنی با مواد اولیه قطبی/یونی بدون آب (به عنوان

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

یک حلال قطبی) قابل انجام باشد. سنتز در غیاب آب می تواند از تشکیل مواد جانبی نظیر هیدروکسیدها و یا اکسیدهای آبی جلوگیری کند.

۳-مایعات یونی کشش سطحی پایین دارند که باعث افزایش سرعت تشکیل هسته‌ها می‌شود. این امر سبب ایجاد نانوذرات با اندازه کوچک می شود.

٤-مایعات یونی به خاطر وجود کاتیون و آنیون می توانند یک پوسته الکتروستاتیک در اطراف نانوذرات تشکیل دهند که باعث جلوگیری از انباشتگی نانوذرات می شود. به علاوه نانوذرات با پیوند کئوردیـنانسی (Coordination Bonding)از طریق کاتیون یا آنیون (پیوند یونی یا کوالانسی) پایدار می شوند. کاتیون یا آنیون با زنجیر آلکیل طولانی باعث پایداری نانوذرات در محلول می شود.

۵-پراکندگی نیروی کشش سطحی اجزاء موجب افزایش تفاوت هایی بین انرژی سطحی در جهات مختلف بلور می شود. از آنجا که مایعات یونی کشش سطحی پایینی دارند، کنترل مورفولوژی نانوذرات در محیط مایع یونی تضمین می شود.

٦-مایعات یونی ممکن به صورت گسترده در حالت مایع پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. در این موارد مایعات یونی به عنوان حلال های ابرمولکولی (Supramolecular) شناخته می شوند. مایعات یونی می توانند در سنتز نانوذرات با کنترل مورفولوژی استفاده شوند.

۷-با تغییر کاتیون و آنیون موجود در مایع یونی می توان خواص یا خاصیت های آن را تغییر داد. خواصی همچون آب گریز یا آب دوست بودن مایعات یونی، پیون هیدروژنی، حلالیت گازها در این مایعات از این دسته است.

۸-مایعات یونی واکنشگرهای فعالی هستند. برای مثال مایع یونی دارای گروه هیدروکسیل همزمان به عنوان عامل کاهنده، حلال و پایدار کننده نانوذرات استفاده می شوند.

۹-با توجه به نوع مایع مورد استفاده به عنوان محیط واکنش برای سنتز، نانو مواد سنتز شده می‌توانند محلول در آب یا غیر محلول باشند. لذا می توان با تغییر خصوصیات مایع یونی، خصوصیات آب دوستی یا آب گریزی را به نانوذرات سنتز شده القا نمود.

۱۰-فشار بخار پایین و غیر قابل اشتعال بودن این ترکیبات باعث شده که به راحتی بتوان واکنش را در دمای بالا و تحت خلاء انجام داد.

۱۱-مایعات یونی حلال های سبزGreen Solvents هستند. این ترکیبات غیرفرار، غیرسمی و غیرخورنده هستند.

استفاده از حلال کمکی و مواد جداکننده در محیط مایعات یونی غیرضروری است و می توان مایعات یونی را طراحی کرد که تمام این قابلیت ها را همزمان داشته باشد.

۱-۲- استفاده از مایع یونی در سنتز نانو ذرات

استفاده از مایعات یونی به عنوان محیط واکنش برای تهیه نانوذرات معدنی تاکنون به طور عمده به دلیل خصوصیات منحصربه‌فرد زیر بوده است: بار ذاتی بالا ، قطبیت بالای مایعات یونی برای ایجاد پایداری فضایی و الکتروستاتیک برای نانو ذرات ، انتقال فاز مناسب نانو ذرات از آب به حلال های غیرقابل امتزاج با استفاده از ساختارهای از پیش طراحی شده و همچنین قابلیت مایعات یونی به عنوان الگو برای تهیه نانو مواد متخلل.

نانو ذرات فلزی مانند ایریدیوم (Ir)، رودیوم(Rh) ، پالادیم (Pd)، پلاتین(Pt) ، و نانوذرات طلا (Au) از طریق روش کاهشی استاندارد، که در آن از مایع یونی به عنوان حلال کمکی و تثبیت کننده استفاده می‌شود، تهیه شدند. همچنین نانو ذرات آلیاژی از طریق تخریب گرمایی (Thermolysis) در مایعات یونی تهیه می شوند. با این حال در اکثر موارد از مایعات یونی به عنوان حلال کمکی استفاده می شود. در این حالت تغییرات مشخصی در خواص حلال در مقایسه با حلال تنها (مخلوط نشده) مشاهده می شود. همچنین استفاده از مایعات یونی در روند سنتز باعث می شود تا تعداد پارامترهای موثر بر واکنش کاهش یابد و باعث قابل

http://edu.nano.ir

فهم‌تر شدن مکانیسم واکنش می‌گردد. این اجازه می دهد که پارامترهای واکنش به خوبی تنظیم شوند و از آنجا که واکنش عاری از هرگونه محصول جانبی می شود، به سمت واکنش های سبز پیش می رود.

۱-۳- روش های استفاده از مایع یونی برای تهیه نانو ذرات

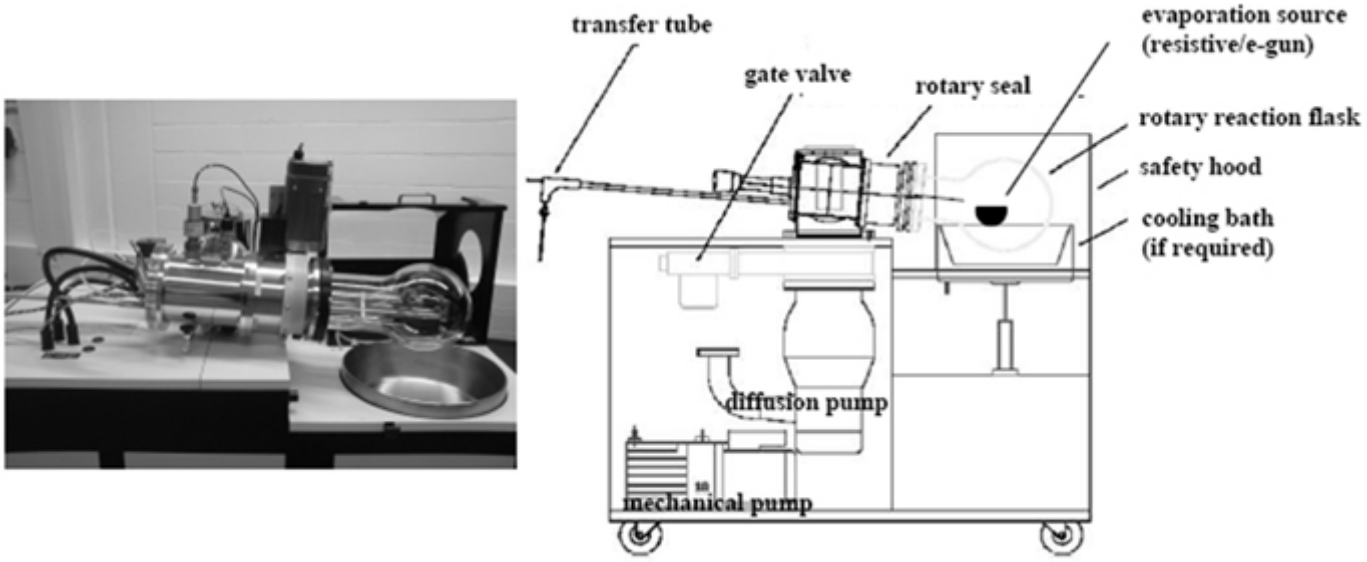
۱-۳-۱- سنتز نانوذرات از طریق رسوب بخار فیزیکی

مایعات یونی فشار بخار پایین دارند که این باعث شده بتوان از آنها تحت شرایط خلاء و دمای بالا استفاده کرد. به همین خاطر می توان از روش رسوب بخار فیزیکی برای تهیه نانو ذرات با استفاده از مایعات یونی استفاده کرد. دستگاه آزمایشگاهی استفاده شده در این روش دستگاه تبخیر تجاری (Torrovap TVP 800) می باشد. این دستگاه شامل یک ظرف دوار (Rotary Seal) است که منبع بخار کننده در آن سوار شده است (شکل ۱). محفظه واکنش به پمپ خلا متصل بوده (پمپ روغن چرخشی همراه پمپ انتشار روغن) و تحت خلاء بالا قرار می گیرد. این سبب می شود که مایع یونی در ظرف واکنش در حال چرخش ایجاد یک فیلم مایع برروی دیواره داخل ظرف کند. سپس خلاء قطع شده و یک فلز یا نمک فلزی از طریق تبخیر با حرارت مقاومتی از یک ظرف تنگستن یا مولیبدن و یا از طریق تفنگ الکترونی در داخل مایع یونی منتشر می شود. روش حرارت مقاومتی برای تبخیر در دمای ۲۵-۲۰۰درجه سانتیگراد استفاده می شود، در حالی که پرتو الکترونی برای محدوده ۲۵۰۰-۱۰۰۰ مناسب می باشد.

تفنگ الکترونی برروی مرکز نمونه متمرکز می شود و تنها بخشی از نمونه ذوب می شود و سپس تبخیر می گردد. این روش برای تبخیر در مقیاس بالا ($Kg\ h^{-1}$) از هالیدهای فلزی، کاربیدها، اکسیدها فلزی و الیاژها استفاده شود. در این دستگاه همچنین یک ترازوی کریستالی کوارتزی تعبیه شده است که برای نظارت بر پیشرفت تبخیر تعبیه شده است .

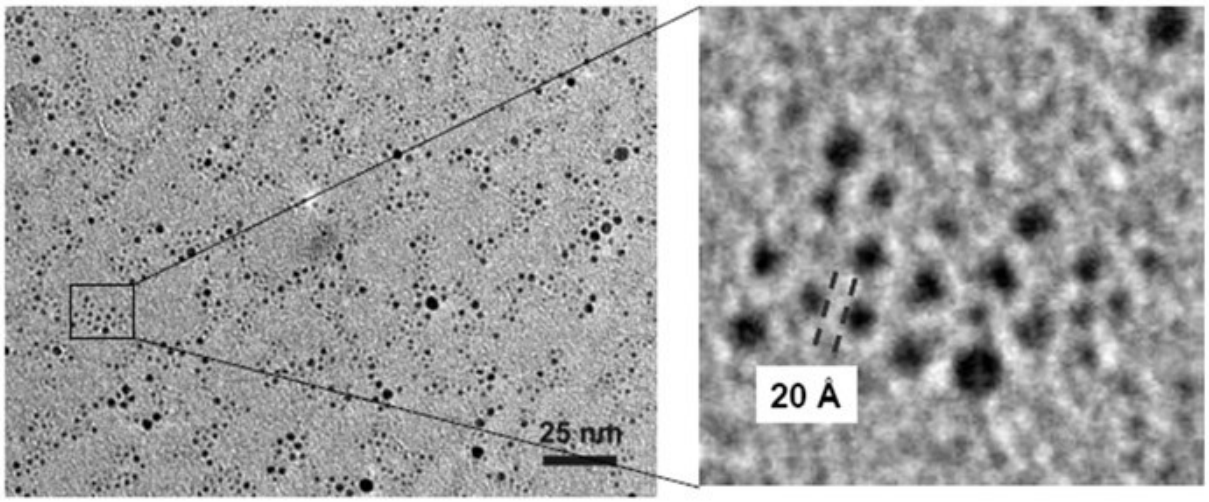
وقتی مایع یونی در مقدار زیاد در این روش استفاده شود، نانو ذرات تشکیل شده خیلی سریعتر با مایعات یونی واکنش می دهند تا با همدیگر و این سبب جلوگیری از تشکیل ذرات حجیم تر می شود. در واقع مایعات یونی با مسدود کردن رشد و با تشکیل فیلم از طریق چرخش فلاسک از تشکیل ذرات درشت‌تر جلوگیری می کنند.

در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ذرات مس در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازلیوم هگزافلوروفسفات به عنوان یک نتیجه متداول از فرآیند تبخیر فلز می باشد. این ذرات توسط تبخیر مس تحت تعادل ترمودینامیکی در خلاء بالا در مایع یونی تهیه شدند. اندازه ذرات تهیه شده با این روش ۳ نانومتر و ذرات به



شکل ۱ – دستگاه آزمایشگاهی برای رسوب بخار فیزیکی از واکنش دهنده در مایع یونی

http://edu.nano.ir



شکل ۲ TEM - ذرات مس در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازلیوم هگزافلوروفسفات

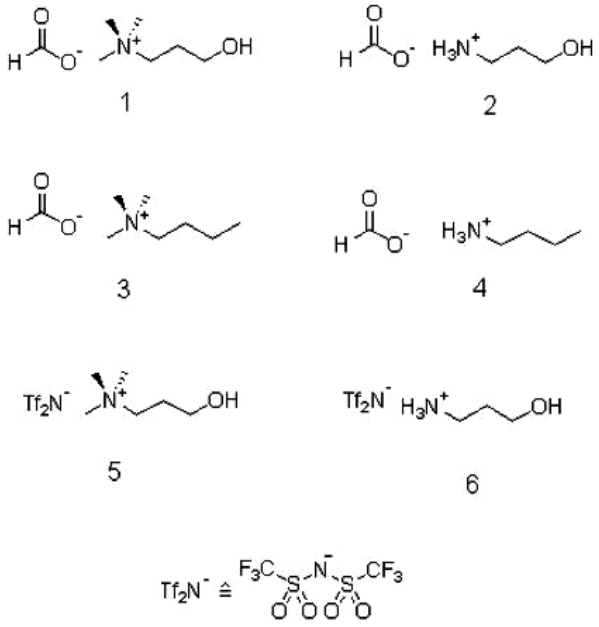
صورت تک‌پخش و منظم گزارش شده اند. این نشان دهنده این است که مایعات یونی مانند محافظی نانو ذرات را در بر می گیرد که منجر به تولید نانو ذرات تک‌پخش می شود.

روش تبخیر بخار فیزیکی PVD با استفاده از مایعات یونی یک روش مفید و کارآمد برای برای سنتز نانو ذرات فلزی در مقایسه با سنتز آنها در محلول و حلال های فرار می باشد. در مرحله اول عوامل پایدار کننده به غیر از مایع یونی نیاز نیست و دوم اینکه هیچ واکنش اضافی مانند عوامل کاهنده در محلول وجود ندارد.

۱-۳-۲- سنتز نانو ذرات از طریق ریز موج

مایعات یونی به علت خصلت یونی بالا قادر به جذب امواج ریز موج (Microwave) هستند و همین امر باعث افزایش تشکیل نانو ذرات تحت شرایط ریز موج می‌شود. تابش موثر ریزموج باعث کاهش زمان واکنش در حد ثانیه تا دقیقه می شود. همین مزیت باعث می شود از مایعات یونی به عنوان حلال متداول برا ی تهیه نانوذرات تحت شرایط ریز موج استفاده شود. اندازه ذرات را می توان با کنترل دما، غلظت واکنش دهنده ها و مایع یونی کنترل کرد. در شرایط ریز موج نمونه به صورت همگن گرما داده می شود که این باعث می گردد تا ذرات به صورت یکنواخت رشد کنند .

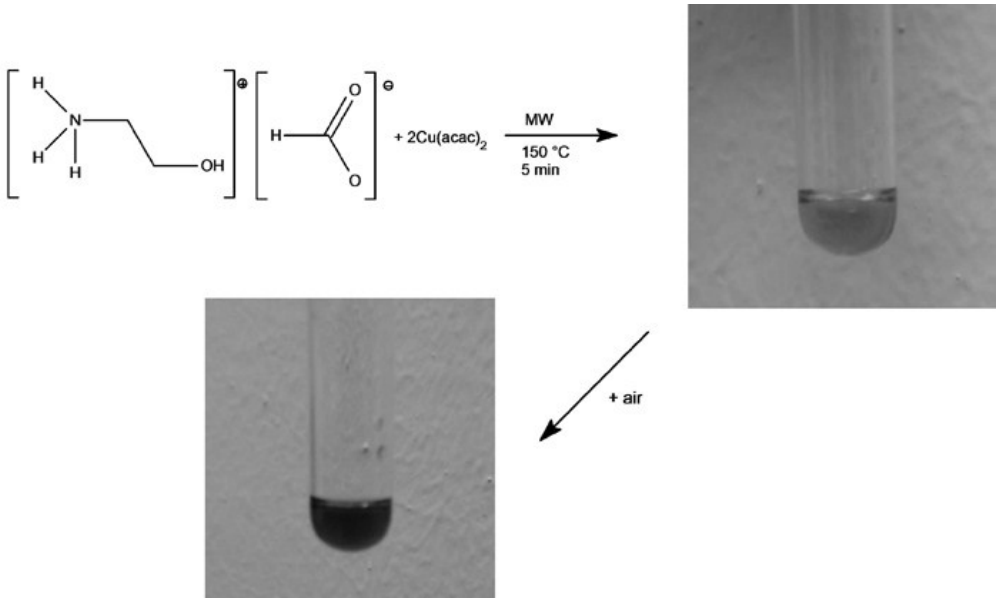
مایعات یونی می توانند به عنوان عامل کاهنده یون فلز نیز طراحی شوند. برای تهیه نانوساختارهای فلزی مایعات یونی بر پایه کاتیون کولین سنتز شده‌اند. این مشتقات در ترکیب با متانوآت یا بیس(تری فلورومتان)سولفونیل آمیدها به عنوان آنیون همراه در این مایعات یونی می باشند (شکل ۳)



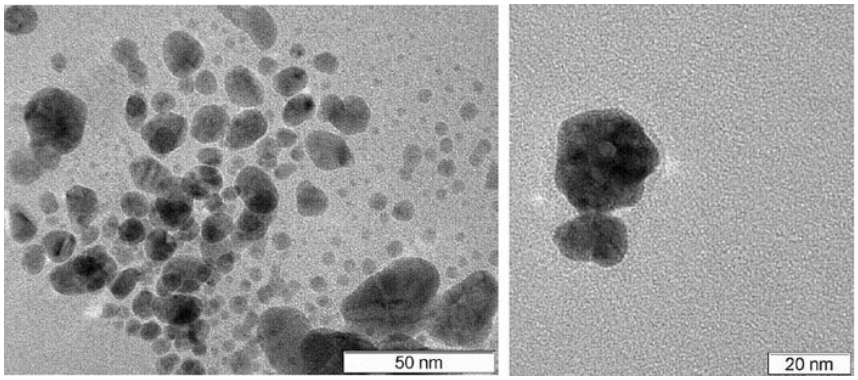
شکل ۳ – مایعات یونی به عنوان عامل کاهنده استفاده شده برای تهیه نانو ذرات فلزی

۲-هیدروکسی اتیل آمونیوم متانوآت عامل کاهنده قوی می باشد که قادر است تا کاتیون مس را کاهش دهد. شکل ٤ نتایج حاصل از گرما دادن محلول مس (II) پنتان-۲، ٤ دی اُن در حضور مایع یونی ۲-هیدروکسی اتیل-آمونیوم متانوآت برای ۵ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد تحت شرایط ریز موج را نشان می دهد. کلوئیدهای مس تشکیل

http://edu.nano.ir



شکل ٤ -سنتز محلول کلوئیدی مس از محلول مس (II)پنتان-٢،٤-دی اُنات و ٢-هیدروکسی اتیل آمونیوم متانوآت تحت تابش ریز موج



شکل - ۵ذرات نقره (چپ) و طلا (راست) سنتز شده توسط ریز موج در حضور مایع یونی -۲هیدروکسی-N,N,N,-تری متیل آمونیوم بیس {(تری فلورو متیل)سولفونیل} آمید

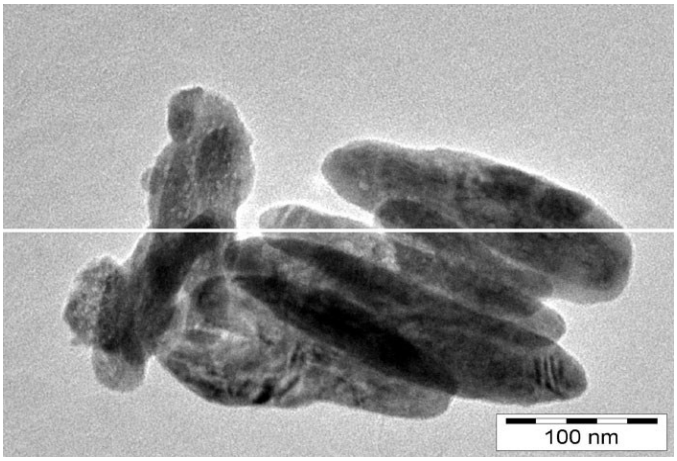
شده خیلی سریع در مجاورت هوا اکسید می شوند.

همین روش برای تهیه نانو ذرات نقره و طلا استفاده شد. در این روش از مایع یونی -۲هیدروکسی-N,N,N,-تری متیل آمونیوم بیس {(تری فلورو متیل)سولفونیل} آمید به عنوان کاهنده نمک نیترات نقره و نمک طلا (II) استفاده شد.

۱-۳-۳- سنتز نانو ذرات از طریق امواج فراصوت

روش فراصوت می‌توانند جایگزینی برای روش های ذکر شده ی قبلی باشد. این روش برای تهیه تعداد زیادی از مواد مانند نانو ذرات فلزی، اکسیدها، سولفیدها و کاربیدها استفاده می‌شود. امروزه به طور گسترده از مایعات یونی به عنوان محیط واکنش در این روش استفاده شده است. در این روش از خاصیت ویسکوزیته قابل تنظیم مایع یونی استفاده می شود .

نانو ذرات لانتنید (III) اکسید به راحتی تحت تابش فراصوت در حضور مایع یونی ٢-هیدروکسی ,N,N,N-تری متیل آمونیوم بیس {(تری فلورو متیل)سولفونیل} آمید تهیه شدند که قطر ذرات ٤٠ نانومتر و طول آنها ٢٠٠-٨٠٠



شکل ٦ TEM-نانوذرات Tb_2O_3 و

http://edu.nano.ir

نانومتر می باشد (شکل ٦)

٤-١- نتیجه گیری

فشار بخار و کشش سطحی پایین مایعات یونی، سبب استفاده از این مواد در تهیه نانو ذرات شده است. مایعات یونی به خاطر وجود کاتیون و آنیون می‌توانند یک پوسته الکتروستاتیک در اطراف نانوذرات تشکیل دهند که این باعث جلوگیری از کلوخه ای شدن می‌شود.

سه روش کارآمد برای تهیه نانوذرات در مایع یونی ارئه شده‌اند. در هرکدام از روشها از یکی از خصوصیات مایع یونی استفاده شده است. روشهای استفاده از مایع یونی برای تهیه نانو ذرات شامل روش رسوب بخار فیزیکی، روش ریزموج، روش امواج فراصوت می باشد. در روش تبخیر شیمیایی از خاصیت فشار بخار پایین این ترکیبات استفاده می‌شود. این مزیت آنها باعث شده که بتوان با استفاده ازمایعات یونی تحت دمای بالا و در شرایط خلاء بالا، نانو ذرات فلزی را با اندازه بسیار کوچک و به صورت ذره های تک پخش تهیه کرد.

در سنتز به روش ریز موج از خاصیت قطبی زیاد مایعات یونی استفاده می‌شود. این امر باعث جذب بیشتر امواج ریز موج توسط این مایعات شده و باعث کاهش زمان واکنش و افزایش بازده برای تولید نانو ذرات می‌شود. در روش فراصوت نیز از خاصیت تنظیم پذیر بودن گرانروی این مواد سود برده شده است.

مسیرهای سنتزی پیشنهاد شده سنتز نانوذرات با استفاده از مایع یونی، در برگیرنده واکنش های تمیز، سبز، بدون هیچ گونه محصول جانبی و واکنش اضافی می باشند .

فهرست

منابع

1. Mudring, A.V., Alammar, T., Bäcker, T., Richter, K.” Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids”, Ionic Liquids: From Knowledge to Application, Vol.1033, pp. 177 (2009).

http://edu.nano.ir

۴

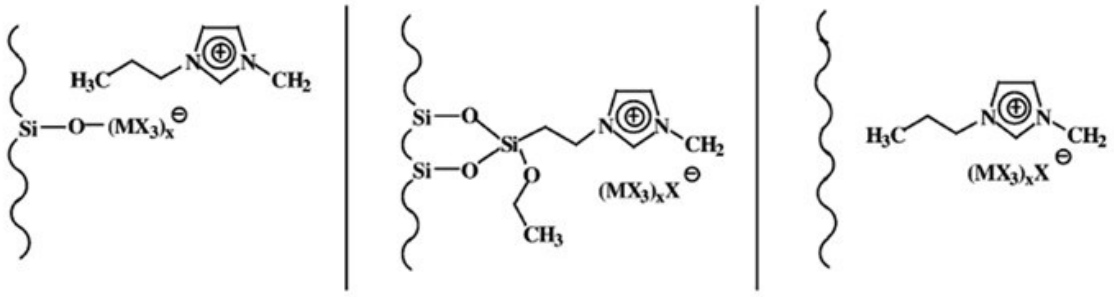
قسمت چهارم : نانوذرات اصلاح شده با مایعات یونی و کاربرد آنها

ذرات با اندازه نانو، مواد امید بخشی در بسیاری از کارایی‌های مختلف هستند. اصلاح سطح نانو مواد یک تکنولوژی مهم برای توسعه این کارایی ها می باشد. در سال های اخیر اصلاح مواد با مایعات یونی (Ionic Liquids) از طریق قرار دادن آنها بر روی سطح مواد سیلیکا و پلیمرها و یا با استفاده از سطوح جامد دیگری صورت گرفته است .در این مقاله روش انجام اصلاح سطوح با مایعات یونی از طریق اتصالات کوالانسی، جذب فیزیکی، پلیمریزاسیون و یا روش سل–ژل مرور خواهد شد. همچنین کاربرد این سطوح اصلاح شده در زمینه های مختلف شیمی بررسی شده است.

۱–مقدمه

سطوح اصلاح شده با مایعات یونی در زمینه های مختلف شیمی مانند شیمی آلی، معدنی، الکتروشیمی و شیمی تجزیه کاربرد دارند. مایعات یونی با قطبیت زیادی که دارند محیط مناسبی برای نگهداری (Immpbilization) گونه‌های کاتالیستی همچون کمپلکس های فلزی می‌باشند. کاربرد این مواد در شیمی تجزیه بیشتر در استخراج (استخراج مایع–مایع، استخراج میکروفاز–مایع، استخراج میکروفاز–جامد) و جداسازی (کروماتوگرافی مایع، الکتروفورز موئین) میباشد.

در سال های اخیر اصلاح مواد با مایعات یونی از طریق قرار دادن آنها بر روی سطح مواد سیلیکا و پلیمرها و یا توسط سطوح جامد دیگری صورت گرفته است.اصلاح سیلیکا و زئولیت یا آلومینا با مایعات یونی دارای مزیت های زیادی است .قدرت اسیدی این سطوح به آسانی قابل تنظیم می باشند. همچنین با تغییر اندازه زنجیره جانبی کاتیون می توان خواص آب گریز و آب دوست بودن این سطوح را نیز تغییر داد. اصلاح سطح با مایعات یونی با روش های اتصالات کوالانسی ، جذب فیزیکی، پلیمریزاسیون و یا سل –ژل انجام می گیرد. وقتی که به عنوان کاتالیست از این مواد استفاده می شود، اصلاح سطح باعث افزایش انتخاب پذیری و واکنش پذیری می گردد (برای اطلاعات بیشتر می توانید به مقاله نانوکاتالیست‌ها مراجعه بفرمایید). در سال های اخیر اصلاح سطح نانوسیلیکا از طریق پیوند کوالانسی با مایعات یونی صورت گرفته است. هرچند قرار دادن مایعات یونی بر سطح باعث می شود که برخی از خواص این ترکیبات همچون گستره مایع بودن آن ها (Liquid Range)تغییر کند، ولی خواص منحصر به فردمایعات یونی همچون قطبیت و فشار بخار بسیار پایین با قرارگیری بر سطح حفظ می شود .



شکل ۱– اصلاح مایع یونی به طریق آنیون ، کاتیون یا فاز مایع بر سطح قرار داده شده

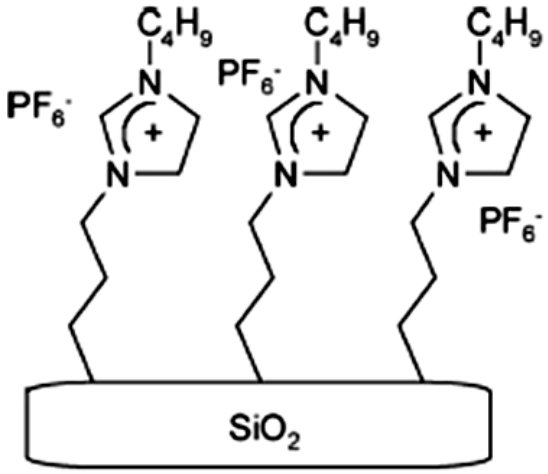
* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

۲-روشهای اصلاح سطح توسط مایع یونی

اصلاح سطح با مایعات یونی می تواند از طرق مختلف انجام گیرد که با توجه به برهمکنش های بین مایع یونی و سطح دسته بندی می شوند. در شکل ۱ این دسته بندی نشان داده شده است. مایع یونی می تواند از طریق پیوند کوالانسی بین گروه سیلانول (Si-OH) سطح و آنیون و یا کاتیون از مایع یونی صورت پذیرد .همچنین مایع یونی بدون پیوند کوالانسی به شکل فاز مایع بر سطح قرار داده شده (Supported Liquid Phase- SLPs) مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲-۱- اتصال کوالانسی

در این روش اصلاح سطح، مایع یونی توسط پیوند کوالانسی با سطح اتصال برقرار کرده و بر آن قرار می گیرد. در شکل ۲ قرار گرفتن ایمیدازول بر سطح از طریق پیوند کوالانسی نشان داده شده است.



شکل ۲ -اصلاح سطح سیلیکا با استفاده از اتصال کوالانسی با ایمیدازول

۲-۲- اصلاح سطح با اتصال آنیون

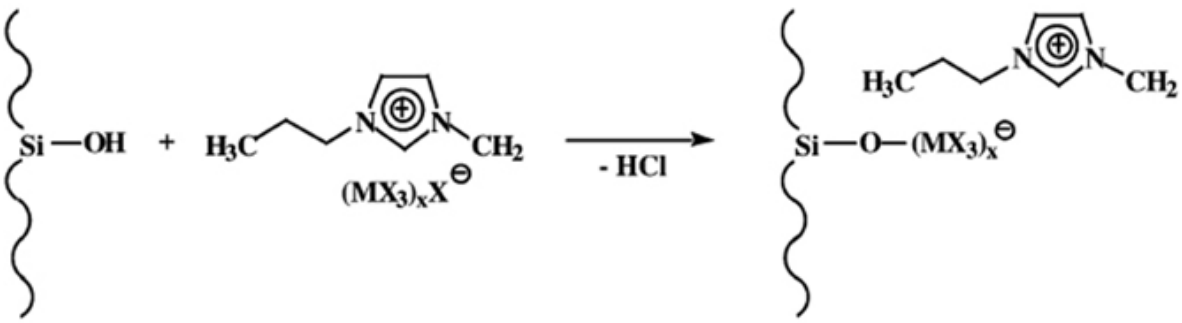
یک روش آسان برای اصلاح سطح با یک مایع یونی به روش Incipient Wetness معروف است. در این روش اتصال مایع یونی به سطح جامد از طریق آنیون آن صورت می گیرد. مایع یونی به حدی به فاز جامد افزوده می شود که ترکیب حالت پودری و خشک خود ا از دست بدهد. شکل ۳ زئولیت اصلاح شده با مایع یونی را توسط این روش نشان می دهد. در این روش مایع یونی از طریق پیوند یونی با سطح اتصال برقرار می کند.

۲-۳- اصلاح سطح با اتصال کاتیون (Grafting)

همانطور که قبلا ذکر شد، اصلاح مایعات یونی از طریق پیوند کوالانسی بین آنیون مایع و گروه سیلانول (Si-OH) برروی سطح انجام می گیرد. معایب این روش این می باشد که خاصیت اسیدی مایع یونی افزایش می یابد. برای رفع این مشکل به جای افزایش مایع یونی به سطح سیلیکا، هالیدهای آلی شامل کاتیون در مایع یونی برروی سطح قرار می گیرد و در مرحله بعد هالیدهای فلزی اضافه می گردد. در این روش در واقع مایع یونی را روی سطح با تعویض آنیون همراه ایجاد می کنیم .

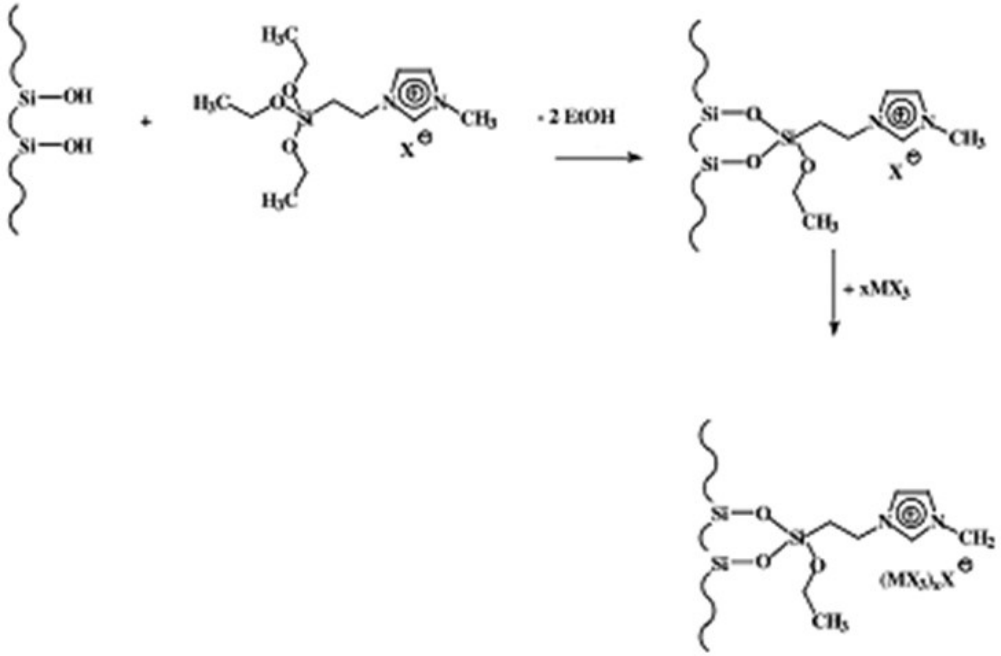
۲-٤- پلیمریزاسیون

در این روش مایع یونی از طریق پیوند کوالانسی برروی سطح پلیمر قرار گرفته است. مایع یونی قرار گرفته شده برروی پلیمر از طریق گروه پلیمری (معمولا توسط یک متصل کننده) به ایمیدازول و یا آنیون مایع یونی متصل می شود .معمولا با اتصال پلیمر به مایع یونی هدایت پلیمر

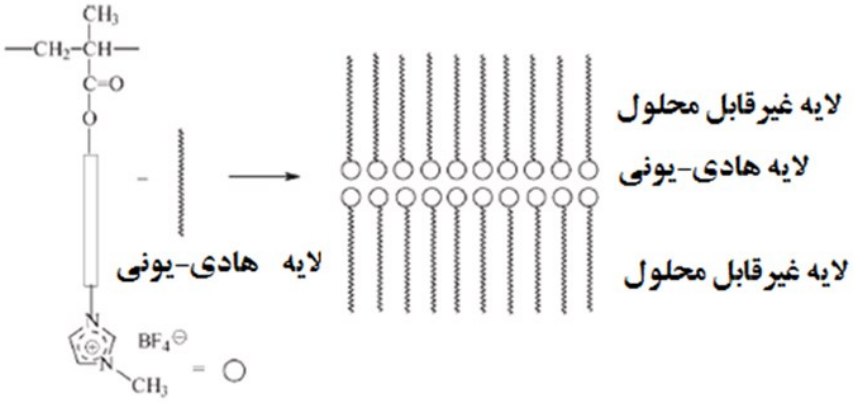


شکل ۳ – اصلاح مایع یونی به طریق آنیون

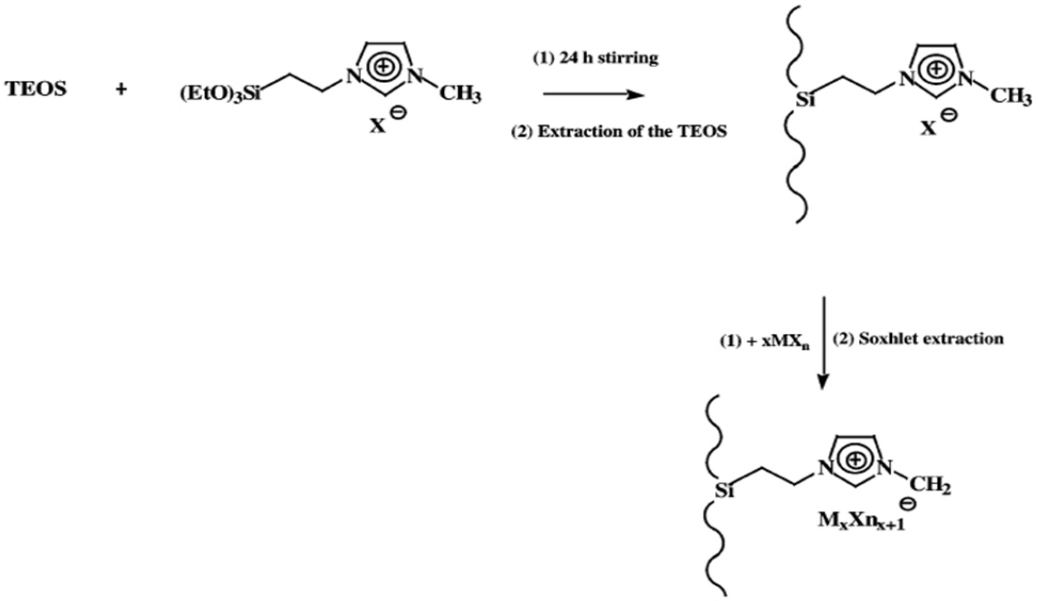
http://edu.nano.ir



شکل ٤– اصلاح از طریق کاتیون (روش پیوند)



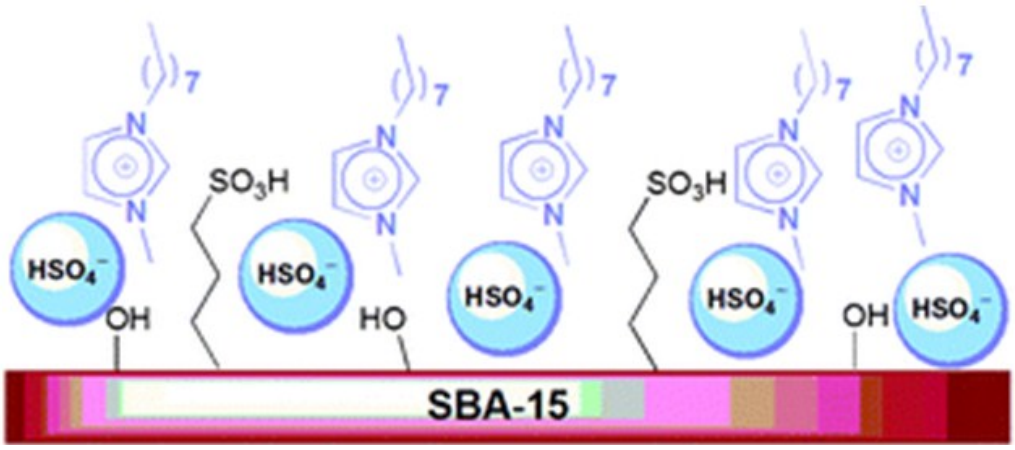
شکل ٥ – اصلاح سطح پلیمر با مایع یونی



شکل ٦– اصلاح سطح توسط مایع یونی از طریق سل–ژل

افزایش می یابد. در شکل ٥ اصلاح سطح پلیمر با استفاده از مایع یونی ایمیدازولیوم نشان داده شده است که باعث

http://edu.nano.ir



شکل ۷– جذب فیزیکی مایع یونی در سطح نانو ذرات

افزایش هدایت پلیمر شده است.

۲-۵- روش سل-ژل

در این روش سطح اصلاح شده با مایع از طریق روش سل -ژل تهیه می شود. ۱-(تری اتوکسی سایلیل پروپیل)-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید به مخلوطی از منبع سیلیکا و ماده متخلخل از سیلیکا تشکیل می شود. سپس با افزایش آلومینیوم کلرید کمپلکس یونی ایجاد می شود (شکل ٦)

۲-٦- جذب فیزیکی

در این روش مایع یونی از طریق پیوندهای ضعیف وان دروالس برروی سطح قرار می گیرد و در این مورد اتصال کوالانسی خاصی مطرح نیست. برای مثال شکل ۷ سطح نانوذره SBA-15 اصلاح شده توسط مایع یونی از طریق جذب فیزیکی را نشان می دهد.

۳- روش‌های القاح کاتالیستهای مولکولی در فاز مایع یونی قرار گرفته بر سطح

مزیت مایعات یونی اصلاح شده بر سطح نسبت به مایع یونی خالص این است که به راحتی قابل بازیافت (Recovery)می باشند. کاتالیست، مایع یونی و فاز جامد به روش های مختلفی می توانند با هم ترکیب شوند. در شکل ۸ ساختار

SILP=Supported Ionic Liquid Phase نشان داده شده است

آ) در نوع اول، اصلاح سطح فاز جامد با مخلوط کاتالیست و مایع یونی از طریق پیوندهای نسبتا ضعیف واندروالسی می‌باشد. در این حالت کاتالیست به صورت همگن (Homogeneous)عمل می کند.

ب) در نوع دوم مایع یونی به طور مستقیم به فاز جامد متصل شده و به صورت تک لایه (Monolayer) برروی سطح قرار می گیرد. این نوع سطوح از طریق روش پیوند کوالانسی سل-ژل تهیه می شوند و کاتالیست برروی این سطح کپسوله می شود. در شکل اصلاح سطح نانو لوله کربنی با مایع یونی نشان داده شده است و سپس کاتالیست پلاتین بروی سطح پخش می شود.

ج) در نوع سوم، مایع یونی از طریق پیوند کوالانسی برروی سطح جامد قرار گرفته و کاتالیست نیز از طریق پیوند کوالانسی به مایع یونی متصل می شود.

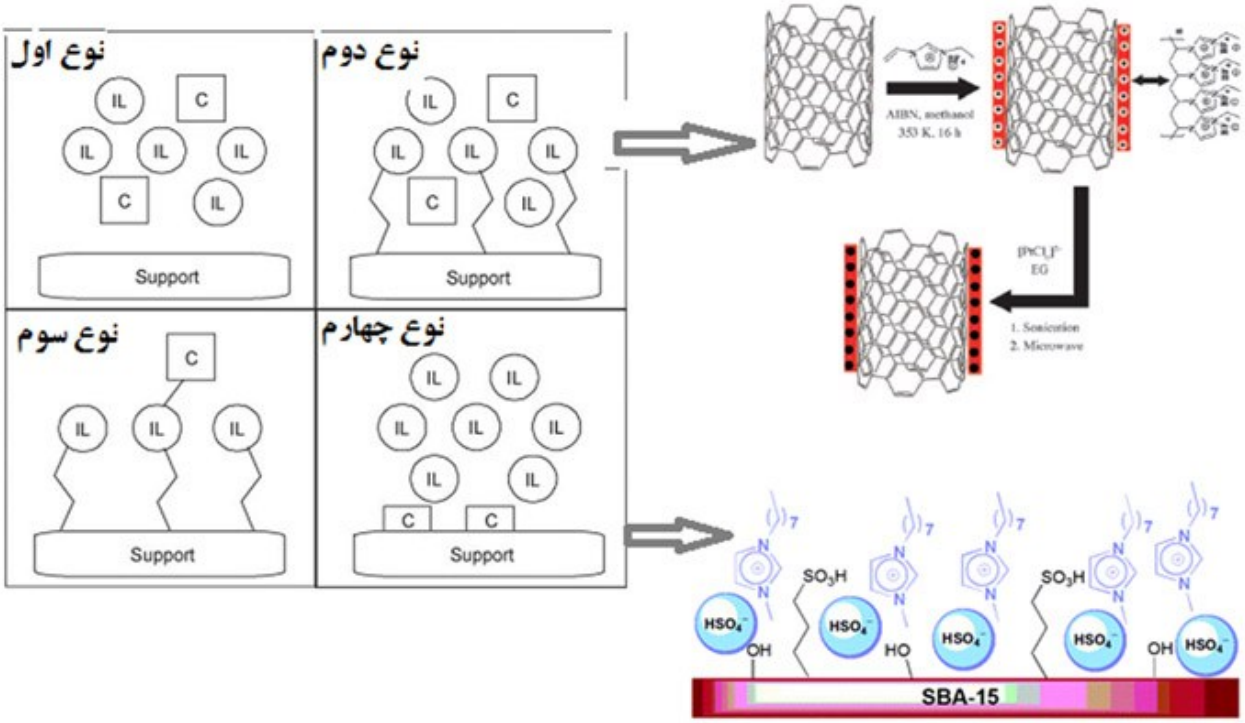
د) در نوع چهارم، کاتالیست برروی سطح از طریق پیوند کوالانسی قرار می گیرد و سپس مایع یونی برروی این سطح از طریق پیوند ضعیف واندروالسی قرار داده می‌شود. در شکل پخش شدن مایع یونی ایمیدازیلیوم روی سطح نانوذره SBA-15 که کاتالیست برروی سطح آن قرار دارد نشان داده شده است.

٤- کاربردهای سطوح اصلاح شده با مایع یونی

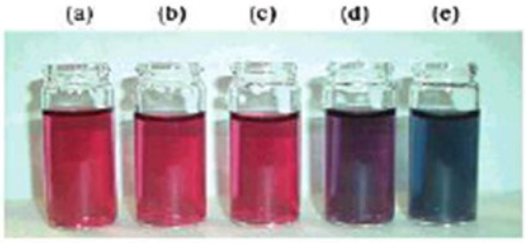
٤-۱- استفاده به عنوان حسگر

خواص آب دوستی و آب گریزی سطح با تغییر آنیون در مایع یونی تغییر می کند. در گزارشی نانوذرات اصلاح شده

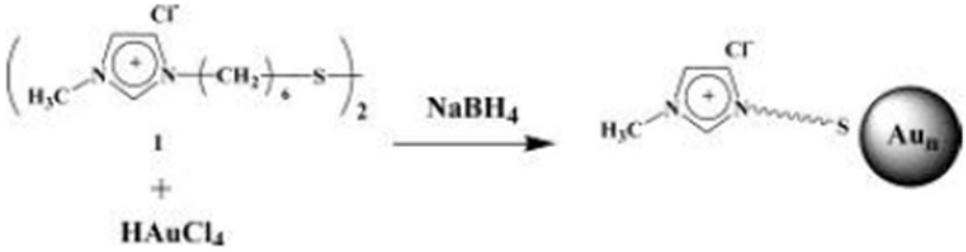
http://edu.nano.ir



شکل ۸– انواع مختلف کاتالیت/مایع یونی/فاز جامد



(a) HCl, (b) HBr, (c) HBF_4, (d) HI,



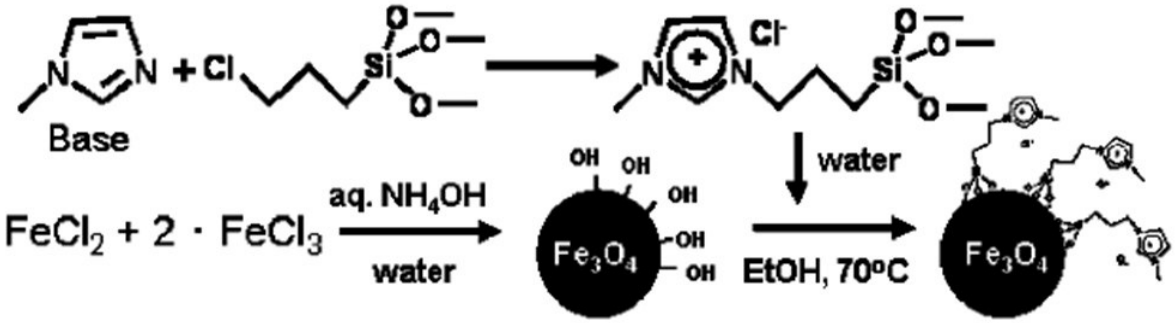
شکل ۹– حسگر نوری برای آنیون سطح نانو ذره طلا اصلاح شده با مایع یونی

با مایع یونی بر پایه کاتیون ایمیدازولیوم تهیه شد.سطح نانو ذره طلا اصلاح شده با مایع یونی در محلول آبی به عنوان حسگر رنگ‌سنجی برای گونه های آنیونی مختلف به کار رفت. این حسگر از طریق مکانیسم تغییر آنیون (Anion Exchange)مربوط به گونه مایع یونی عمل می کند. در شکل ۹ تغییر رنگ این حسگر در حضور آنیون های کلرید (Cl^-)، برمید(Br^-) ، یدید (I^-) و ترافلوروبورات (BF_4^-) نشان داده شده است.

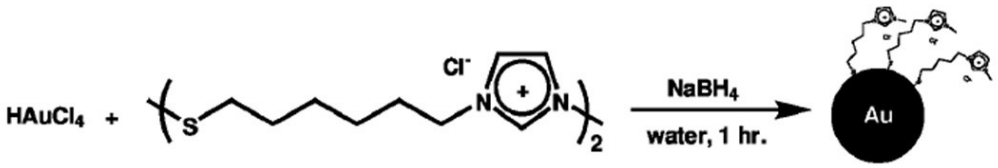
٤-۲- کاربرد در پزشکی

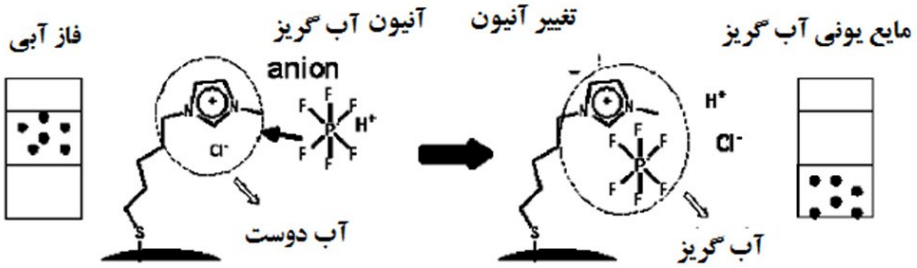
نانوذرات معدنی اکسید آهن اصلاح شده با N-متیل ایمیدازولیوم کلرید طبق روش نشان داده در شکل ۱۰ تهیه شدند و خواص زیست–دارویی آن‌ها بررسی شد. این مواد در بدن و در محیط آزمایشگاه سمیت کمی نشان می دهند. محلول آبی از این نانوذرات معدنی اصلاح شده، سیگنال قوی در تصویر برداری رزونانس مغناطیسی (MRI) در مقایسه با محصولات تجاری نشان می دهد. علاوه بر این با

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰-N -متیل ایمیدازولیوم کلرید، اصلاح برروی سطح نانوذرات اکسید آهن





شکل ۱۱– تغییر آب گریزی نانوذرات از طریق تغییر آنیون

مولکول های زیستی مانند DNA نیز برهمکنش می کند .

همچنین نانوذرات طلای اصلاح شده با متیل ایمیدازولیوم کلرید همین رفتار را نشان می دهد. تغییرخواص فیزیکی و شیمیایی برای کاربرد های زیست‌دارویی حائز اهمیت می باشد. ویژگی‌های آب دوستی یا آب گریزی نسبت به اینکه آنیون همراه مایع یونی آب دوست و یا آب گریز باشد تغییر می کند. در شکل ۱۱ با تغییر آنیون مایع یونی باعث ایجاد مایع یونی با خواص متفاوت می شود.

٤-۳- کاربرد در شیمی تجزیه

این مواد در شیمی تجزیه بیشتر در استخراج (استخراج مایع –مایع، استخراج میکروفاز مایع، استخراج میکروفاز جامد) و جداسازی (کروماتوگرافی مایع، الکتروفورز موئین) می باشد.

سطوح اصلاح شده با مایع یونی با تغییر کاتیون و آنیونها در جداسازی به عنوان فاز ساکن (Stationary Phase) با قطبیت کم برای ترکیبات غیرقطبی و در رفتار متضاد(با ساختار قطبی) برای ترکیبات که پروتون دهنده قوی هستند استفاده میشود. این رفتار به مکانیسم جداسازی که شامل برهمکنشهای الکتروستاتیک، آب گریز و π است بستگی دارد.

ویژگیهای منحصربه فرد مانند رفتار دوگانه، پایداری حرارتی و طراحی سطوح با مایعات یونی دارای خواص مختلف باعث شده است که برای گستره وسیعی از گونه های تجزیه ای (Analyte) استفاده شوند. به همین دلیل این مواد به عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography)، کروماتوگرافی مایع (Liquid Chromatography)و الکتروفورز موئینه (Capillary Electrophoresis) استفاده میشود و به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد و میکرواستخراج فاز جامد (Solid Phase Microextraction)استفاده می‌شود. همچنین به

http://edu.nano.ir

جدول ۱ – ستون های ساخته شده از سطوح اصلاح شده در کروماتوگرافی گازی

Sample matrix	Analytes	Column set	Special notes	Detection
Diesel fuel	Saturated hydrocarbons, monoaromatics, and diaromatics	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethane)sulfonamide × 5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane	Self synthesized IL phase	Dual FID
	32 phosphorus-oxygen compounds of various functional classes	5% Diphenyl/95% dimethyl polysiloxane × triflate (trifluoromethylsulfonate)	Self synthesized IL phase, df 0.08 μm	FID
Aroclor 1242 and Aroclor 1260	209 PCBs	Poly(5% phenyl-95%-methyl) siloxane × IL-36 (1,12-di(tripropylphosphonium)dodecane bis(trifluoromethanesulfonyl) imide)	Commercial IL phase, 0.24 μm	FID
Aroclor 1242 and Aroclor 1260	209 PCBs	Poly(50%-n-octyl-50%-methyl)siloxane × 1,12-di(tripropylphosphonium) dodecane bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (SLB-IL59)	Commercial IL phase, 0.24 μm	TOF-MS
Diesel	Phosphonated compounds	5% Phenyl)-methyl polysiloxane × 1,9-di(3-vinylimidazolium)nonane bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] imidate (= triflate IL) × polyethylene glycol	Self synthesized IL phase, df 0.08 μm, GC^3 instrument	FID
Perfume	24 allergens	Silphenylene polymer × 1,12-di(tripropylphosphonium) dodecane bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (SLB-IL59)	Commercial IL phase, 0.08 μm	qMS
Algae *Cylindrotheca closterium* and *Seminavis robusta*	Fatty acid methyl esters	Polydimethyl siloxane × SLB-IL 82 and SLB-IL 100	Commercial IL phase, 0.24 μm	FID and MS
Gasoline	Hydrocarbons	Poly(50%-n-octyl-50%-methyl)siloxane × 1,12-di(tripropylphosphonium) dodecane bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (SLB-IL59)	Commercial IL phase, 0.25 μm	TOF-MS

عنوان افزودنی به فاز متحرک در کروماتوگرافی مایع استفاده می‌شود.

معمولا از کاتیون ایمیدازولیوم برای اصلاح سطح به خاطر خواص عالی‌اش در استخراج و جداسازی در حالت مایع استفاده می شود. به علاوه آروماتیک بودن حلقه باعث می شود که سطح برهمکنش π-π با گونه تجزیه‌ای داشته باشد. به همین خاطر برای جداسازی و استخراج ترکیبات آروماتیک استفاده می شود. دیگر کاتیون‌ها مانند پیریدینیوم و تری آلکیل فسفونیوم به ندرت استفاده شده اند. آنیون های همراه برای این مایعات یونی کلرید، برمید، هگزافلوروفسفات (PF_6^-) و ترا فلورو بورات می باشند .

مشکل سطوح اصلاح شده با مایعات یونی در کاربرد استخراج و جداسازی این می باشد که وقتی در مجاورت محلول نمکی قرار می گیرند واکنش تغییر آنیون در این سطح رخ داده و خواص سطح تغییر می کند. موادی همچون سیلیکا و پلیمرها با مایعات یونی اصلاح می شوند. این مواد برای استخراج و جداسازی گستره وسیعی از مواد (اسیدی، بازی، طبیعی، قطبی و غیرقطبی) استفاده می شوند.

٤-٣-١- کروماتوگرافی گازی(GC)

سطح های اصلاح شده با مایع یونی در کروماتوگرافی گازی به عنوان فاز ساکن به کار می روند. پایداری حرارتی (در GCمعمولا از شرایط دمایی بالا استفاده می‌شود) و انتخاب پذیری بالا علت استفاده از سطوح در کروماتوگرافی گازی می باشد. مایعات یونی دارای پیوند هیدروژنی و اسیدی، انتخاب پذیری بالایی نسبت به سطح سیلان و پلی اتیلن گلیکول دارند. این نشان می دهد که در کروماتوگرافی به خاطر گستره دمایی بالا و نیاز به ستون قطبی از این سطوح استفاده می شود. در جدول ۱ گونه های تجزیه ای جدا شده با استفاده از ستون های برپایه سطوح اصلاح شده با مایع یونی نشان داده شده است.

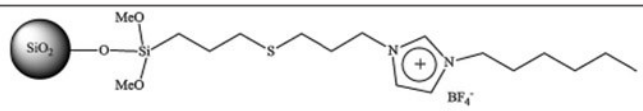
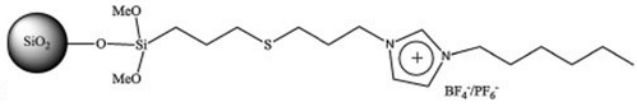
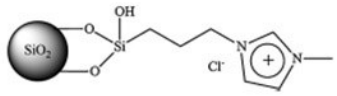
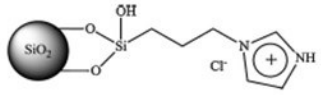
٤-٣-٢-کروماتوگرافی مایع

مایع یونی به عنوان فاز ساکن (Stationary Phase) و متحرک (Mobile Phase) در کروماتوگرافی مایع استفاده می شود. ویژگی منحصر به فرد این سطوح موارد زیر می باشد.

آ-اصلاح سطح توسط مایع یونی با عث می شود که با تغییر کاتیون و آنیون و یا گروه آلکیل و یا اضافه کردن گروه های

http://edu.nano.ir

جدول ۲ – مایع یونی استفاده شده به عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی مایع

IL	Structure	Mobile phase	Analyte	Sample
N-Hexylimidazolium tetrafluoroborate		0.05 M KH_2PO_4 1% MeOH (pH 3)	Ephedrines	Standard solution
N-Hexylimidazolium tetrafluoroborate (BF_4^-)/hexafluorophosphate (PF_6^-)		BF_4^-: (a) 0.05 M KH_2PO_4 1% MeOH (pH 3) (b) MeOH:0.05 M NaH_2PO_4 (10:90) PF_6^-: (a) 0.02 M KH_2PO_4 (b) MeOH:0.02 M K H_2PO_4 (10:90)	(a) Ephedrines (b) Tropane alkaloids	Standard solution
N-Methylimidazolium chloride		(a) 20 mM KH_2PO_4 (pH 4.6) (b) 20 mM KH_2PO_4 (pH 6.6):MeOH (80:20, v/v) (c) 50 mM KH_2PO_4 (pH 4.6):MeOH (80:20, v/v) (d) 20 mM KH_2PO_4 (pH 5.5):MeOH (80:20, v/v)	(a) Inorganic anions (b) Organic anions (c) Amines (d) Nucleotides	Standard solution
Imidazolium chloride		(a) 200 mM KH_2PO_4 (pH 3.4) (b) 200 mM KH_2PO_4 (pH 3.4):MeOH (80:20, v/v) (c) Water	(a) Inorganic anions (b) Organic anions and neutral compounds (c) Hydroxybenzenes, bases and amines	Standard solution

عامل دار خواص سطح را تغییر داد.

ب– با استفاده از مایع یونی به عنوان فاز ساکن می توان از آب به عنوان فاز متحرک استفاده کرد (بدون احتیاج به حلال آلی)

در جدول ۲ نمونه های از سطوح اصلاح شده با مایع یونی به عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی مایع آورده شده است.

۵– نتیجه گیری

در سالهای اخیر اصلاح مواد با مایعات یونی از طریق قرار دادن آنها بر روی سطح مواد سیلیکا و پلیمرها و یا توسط سطوح جامد دیگری صورت گرفته است .اصلاح سطح توسط مایع یونی با توجه به برهمکنش بین سطح و مایع یونی دسته بندی می شوند. اصلاح سطح جامد با مایع یونی از طریق اتصال کوالانسی، جذب فیزیکی، پلیمر شدن و سل –ژل انجام می‌گیرد .

در ادامه کاربرد سطوح اصلاح شده در شیمی تجزیه، در استخراج (استخراج مایع–مایع، استخراج میکروفاز–مایع، استخراج میکروفاز–جامد) و جداسازی (کروماتوگرافی مایع، الکتروفورز موئین)بررسی شد. همچنین در مقاله به روش تهیه نانوذرات معدنی اصلاح شده بر مایع یونی اشاره و کاربردهای زیستی مانند استفاده در تصویر برداری رزونانس مغناطیسی بحث شد .

فهرست

منابع

1.Valkenberg, M. H., Castor, C. D., Holderich, W. F. “Immobilisation of ionic liquids on solid supports”. Green Chemistry, Vol. 4, PP. 88, (2002).
2. Kubisa, P.” Ionic Liquids in the Synthesis and Modification of Polymers” Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 43, pp. 4675 (2005).
3. Doorsalaer, C., Wahlen, J., Mertens, P., Binnemans, K., De Vos, D. “Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases” Dalton trans, Vol. 39, pp. 8377, (2010).
4. Itoh, H., Naka, K., Chujo, Y. “Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation” Journal. American. Chemical Society,Vol. 126, PP. 3026, (2004).
5. Narita, A., Naka, K., Chujo, Y.”Preparation of Ionic Liquid-Modified Inorganic Nanoparticles and Their Biomedical Application”. Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology, Chapter 9, pp.103 (2010).
6. Vidal, L., Riekkolaa, M, L., Canals, A. “Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation” Analytica Chimica Acta, Vol. 715 PP.19, (2012).

http://edu.nano.ir

۴

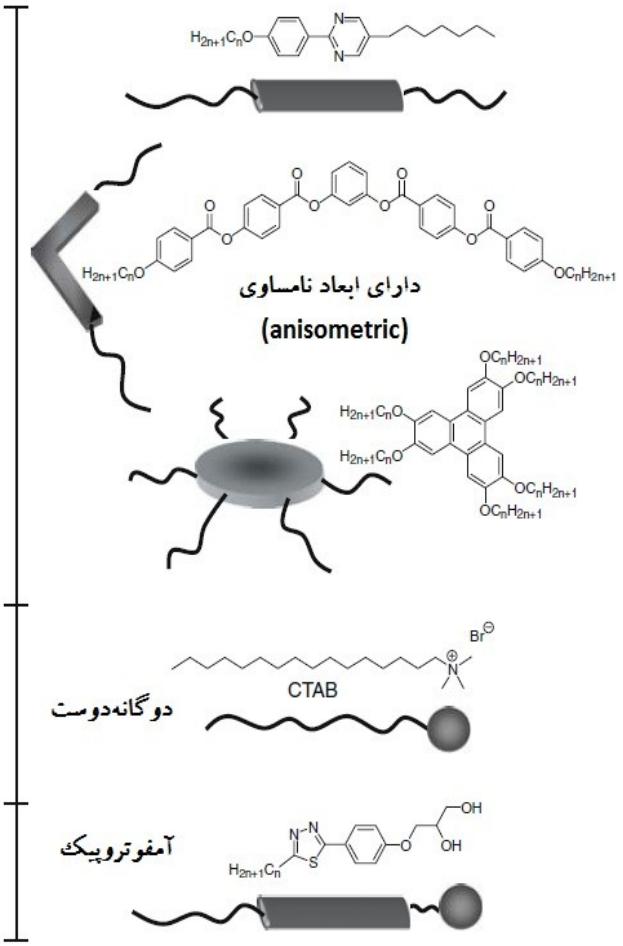
۵

قسمت پنجم : سنتز و خودآرایی نانوذرات در بلورهای مایع

مواد بلور مایع (Liquid Crystal) به سبب دارا بودن نظم و در عین حال تحرک در سطح مولکولی، محیطی مناسب برای سنتز نانوساختارهای دارای اندازه و شکل یکنواخت به شمار می آیند. فازهای بلور مایع متراکم امکان خودآرایی نانوذرات را فراهم می‌کنند و به این ترتیب منجر به تولید نانوساختارهای سازمان یافته‌ی بزرگتر می‌شوند. هرچند هر دو نوع بلورهای مایع لیوتروپیک و ترموتروپیک برای سنتز و خودآرایی نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما کاربرد انواع لیوتروپیک بیشتر در سنتز نانوذرات است در حالی که استفاده از فازهای ترموتروپیک عمدتا مربوط به خودآرایی نانوذرات می‌باشد.

۱-مقدمه

در مورد بسیاری از مواد (ترکیبات خالص یا مخلوط‌ها) فازهای بلور مایع که فازهای مزو نیز نامیده می‌شوند در فرآیندی چند مرحله‌ای به وجود می‌آیند. حالت بلور مایع هنگام تبدیل حالت بلوری منظم به حالت مایع (یا برعکس) از طریق تشکیل یک یا چند فاز حد واسط روی می‌دهد. اساسا موادی که قادر به تشکیل فازهای بلور مایع هستند به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند: (۱) مزوژن‌های غیر دوگانه دوست با ابعاد غیر مساوی (Anisometric) که فازهای بلور مایع ترموتروپیک (Thermotropic)را ایجاد می‌کنند و (۲) مزوژن‌های دوگانه دوست که فازهای بلور مایع لیوتروپیک (Lyotropic)را تشکیل می‌دهند. گروه سوم که جزء طبقه بندی اصلی به حساب نمی‌آیند، بلورهای مایع آمفوتروپیک (Amphotropic)نامیده می‌شوند که همه ی مواد بلور مایعی را که قادر به تشکیل هر دو فاز لیوتروپیک و ترموتروپیک هستند پوشش می‌دهند (شکل ۱)

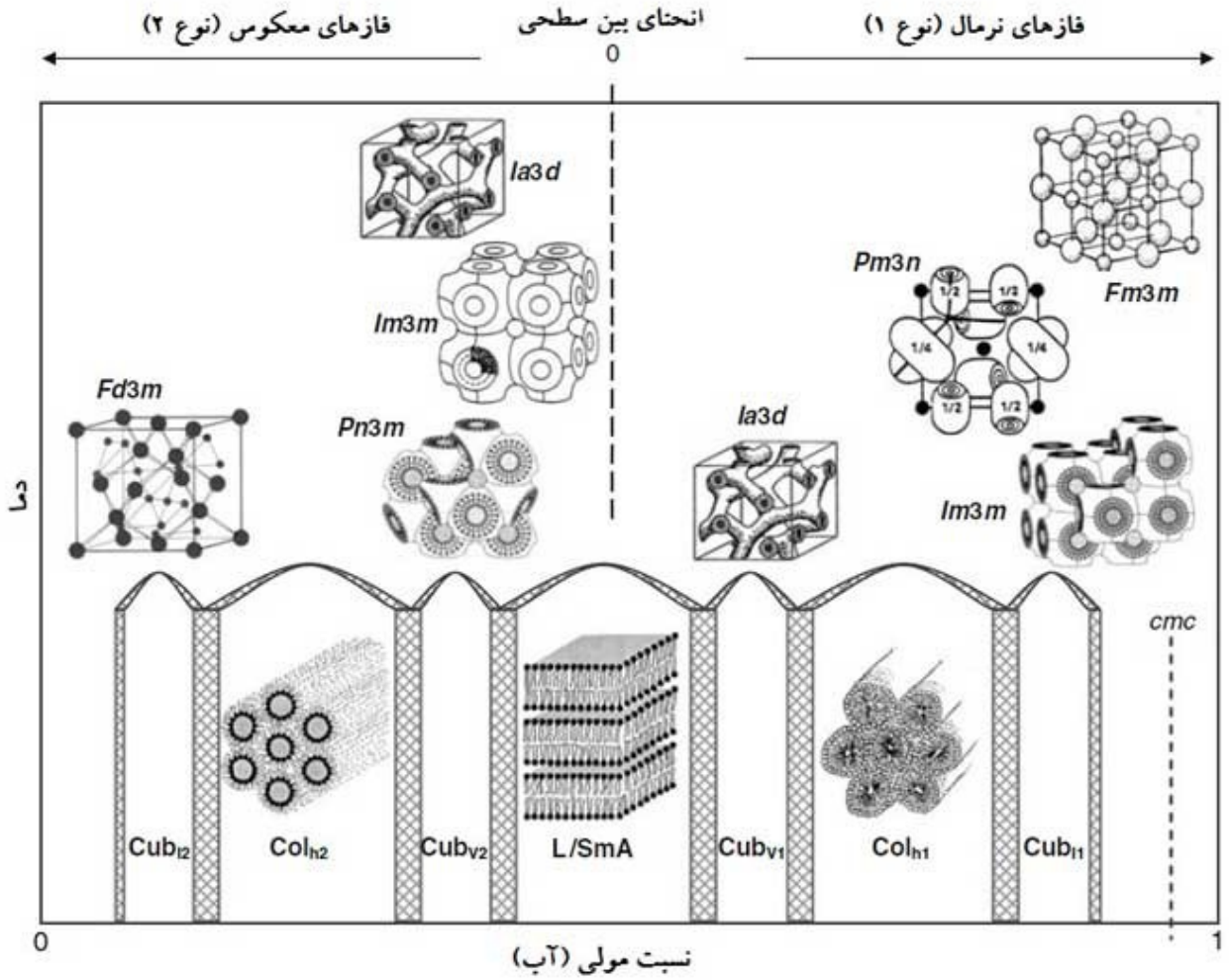


شکل ۱- نمونه‌هایی از انواع اصلی مولکول‌های تشکیل دهنده ی فازهای بلور مایع

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب انواع فازهای بلورهای مایع لیوتروپیک و ترموتروپیک را نشان می‌دهد.

بلورهای مایع ترکیبات مناسبی برای سنتز و خودآرایی مواد نانومقیاس به شمار می آیند چرا که فاز بلور مایع نظم و تحرک را در سطح مولکولی با هم ادغام می کند .یکی از چالش های اساسی فراروی فناوری نانو یافتن روش های جدید برای آرایش و تبدیل واحدهای سازنده‌ی نانومقیاس به ترکیبات توده‌ای عامل‌دار است.

* گلناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* امیر لندرانی اصفهانی* (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۲ -انواع اصلی فازهای بلور مایع لیوتروپیک بر اساس انحنای بین سطحی (شکل یا غلظت مولکولی در آب به عنوان متداول‌ترین حلال مورد استفاده)

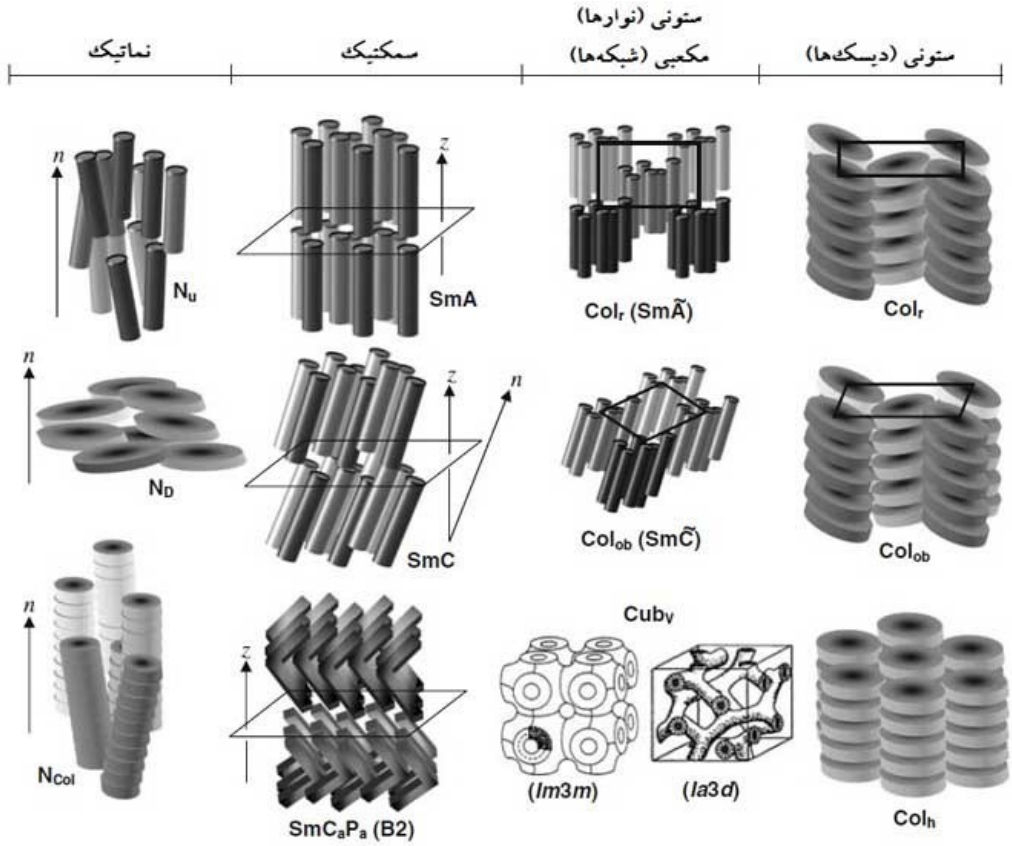
۲-سنتز با استفاده از بلورهای مایع و قالب‌های بلور مایع

از آنجا که ویژگی های مواد نانومقیاس وابسته به اندازه و شکل آنها است، برای تهیه چیدمان های نانومواد عامل دار پیش از هرچیز به نانو واحدهای سازنده با اندازه و شکل یکنواخت نیاز است. بلور های مایع نظم و تحرک را در سطح مولکولی (نانومقیاس) با هم ادغام می‌کنند و از این رو گزینه های ایده آلی برای سنتز کنترل شده ی نانوذرات می‌باشند.

۲-۱-۱ لورهای مایع لیوتروپیک به عنوان سورفاکتانت و عوامل انتقال فاز

موضوع قابل توجه در سنتز نانوذرات، تهیه ی ذرات پایدار در برابر هوا و حرارت با اندازه و پخش کنترل شده می‌باشد؛ به گونه‌ای که امکان مخلوط کردن و جداسازی مجدد آنها در حلال‌های آلی بدون انبوهه شدن (Aggregation)برگشت ناپذیر و تجزیه وجود داشته باشد. نانومیله های طلا و نقره از طریق روش رشد دانه-(Seed-Mediated Growth)سنتز شده اند. در این روش نانوذرات کروی با قطر حدود 5/3 nm دانه‌ها) طی فرآیند احیای هیدریدی نمک طلا یا نقره در حضور سدیم سیترات تهیه می‌شوند. سپس این نانوذرات به محلول حاوی ستیل‌تری‌متیل‌آمونیوم برمید (CTAB) و مقدار مازاد از نمک طلا یا نقره افزوده می‌گردند. ذرات میله ای حاصل با استفاده از سانتریفیوژ جمع آوری می‌شوند .CTAB یک ترکیب دوگانه دوست یونی می‌باشد که قادر است نوعی فاز بلور مایع لیوتروپیک تشکیل دهد. این روش سنتزی خاص به این دلیل تشکیل ساختار میله ای را ترجیح می‌دهد که

http://edu.nano.ir



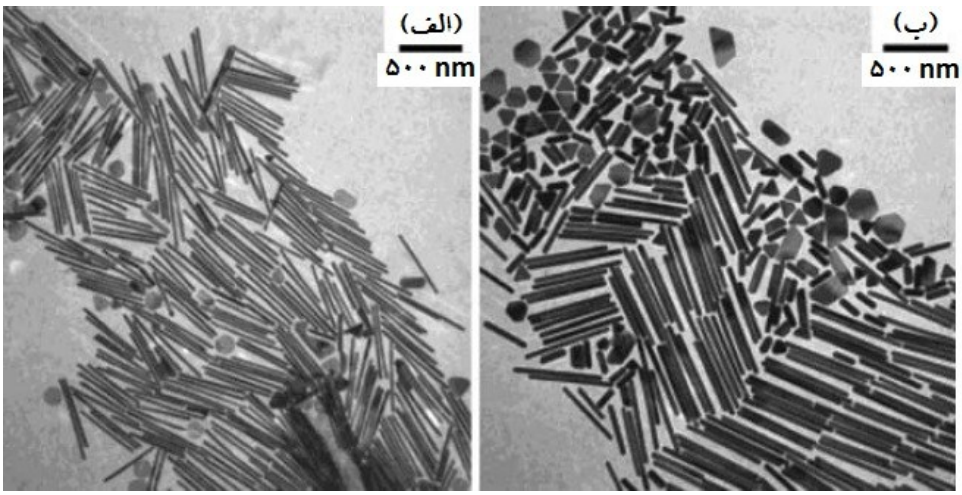
شکل ۳- انواع اصلی فازهای بلور مایع ترموتروپیک، N_u=فاز نماتیک تک‌محور، N_D=فاز نماتیک دیسک مانند، N_{Col}=فاز نماتیک ستونی، L_α= فاز لایه‌ای یا سمکتیک A-، SmA=فاز سمکتیک A-، SmC=فاز سمکتیک C-، SmC_aP_a=فاز سمکتیک C-قطبی آنتی فروالکتریک، Col_r=فاز ستونی مستطیلی، Col_{ob}=فاز ستونی مایل، Col_h=فاز ستونی شش‌گوش، Cub_V=فاز مکعبی پیوسته، Cub_I=فاز مکعبی میسلی

CTABبا ایجاد یک ساختار دولایه روی نانومیله های طـلا به عنوان یک عامل هدایت کننده عمل می نماید CTAB .با برقراری اتصال محکم‌تر با لبه های کناری نسبت به انتهـای نانومیله ها، فقط اجازه ی رشد در یک جهت را بـه آنـهـا می‌دهد. به این صورت CTAB نقش مهمی در تشـکـیـل نانوساختارهای یک بعدی ایفا می‌کند (شکل ٤)

علاوه بر نانومیله های طلا و نقره، نانومیله های تلوریم و نانوسیم‌های سلنیوم نیز با روش رشد به کمک سورفاکتانت بلور مایع لیوتروپیک تهیه شده‌اند.

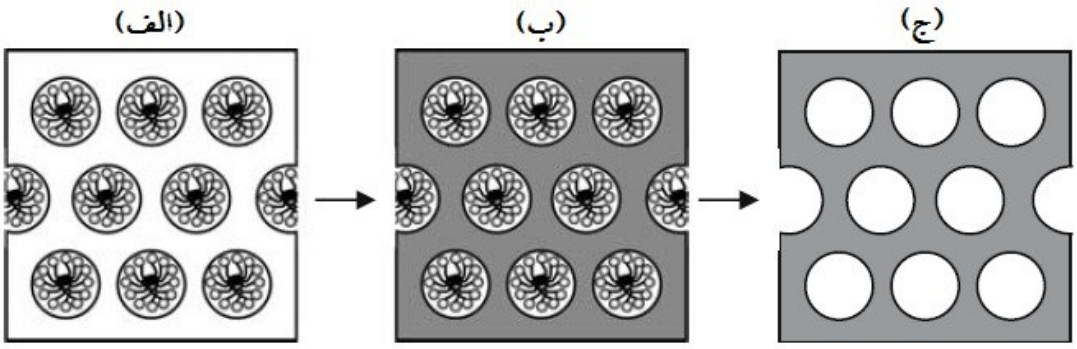
۲-۲- قالب‌گیری مستقیم بلور مایع

با در نظر گرفتن تنوع ساختاری بلورهای مایع لیوتروپـیـک، به راحتی می‌توان دریافت که چگونه این ترکیبات به عنـوان



شکل ٤-تصاویر TEM نانومیله‌های طلای سنتز شده از (الف) دانه‌های ۸ نانومتری و)ب) دانه‌های ١٦ نانومتری که CTAB روی هر دو نمونه مستقر شده است.

http://edu.nano.ir



شکل ۵ -نانوقالب‌گیری، (الف) فاز بلور مایع لیوتروپیک اصلی، (ب) افزودن فاز مایع پیوسته، (ج) ترسیب فاز بلور مایع لیوتروپیک اصلی و تشکیل ماده‌ی متخلخل

قالب برای سنتز نانوساختارهای متخلخل مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش منجر به تولید موادی با اندازه ی خلل و فرج، مورفولوژی و توزیع سه بعدی یکنواخت می‌گردد و علاوه بر این امکان کنترل ویژگی ها و شکل ساختار نیز وجود دارد. مزیت دیگر قالب‌گیری با بلور مایع لیوتروپیک این است که می‌توان با افزودن یک جزء آبگریز و به دنبال آن انبساط قسمت داخلی میسل، اندازه خلل و فرج‌ها را افزایش داد. از این رو این تکنیک مفهوم اصطلاح قالب‌گیری مستقیم بلور مایع یا نانوقالبگیری Nanocasting را نشان می‌دهد و در حال حاضر به طور گسترده در سنتز محیط های متخلخل با کاربری کاتالیزوری یا جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۵.)

انواع نانومواد متخلخل سیلیکایی و غیر سیلیکایی از طریق قالب‌گیری با بلور مایع لیوتروپیک و با استفاده از سیستم‌های سورفاکتانت بسپاری (Polymeric) یا الیگومری سنتز شده اند. از جمله ساختارهای متخلخل غیر سیلیکایی می‌توان به اکسیدهای فلزی، کامپوزیت‌های CdS و CdSe، آلیاژ Pt/Ru و آلیاژ Ni/Co اشاره کرد.

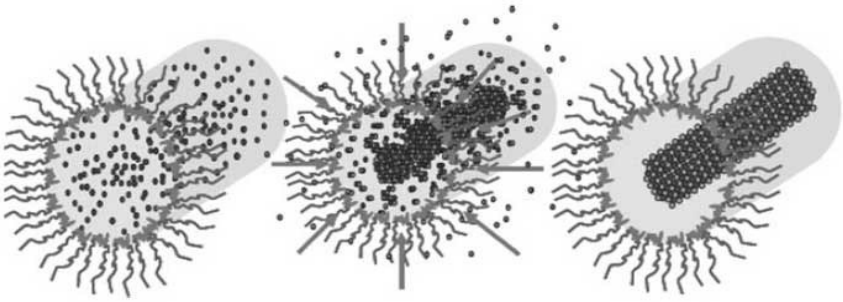
۲-۳- قالب‌گیری معکوس

فاز بلور مایع لیوتروپیک خود می‌تواند برای تولید چیدمانی منظم از نانوذرات که در بخش‌های آبگریز میسل‌های معکوس یا بخش‌های آبدوست میسل‌های معمولی تولید شده اند، مورد استفاده قرار گیرد. در این حالت بلور مایع لیوتروپیک به عنوان نانوساپورت یا نانوراکتور عمل می‌کند و به همین دلیل با کنترل نوع فاز بلور مایع می‌توان اندازه و شکل نانوذراتی را که درون آن رشد می‌کنند کنترل نمود. مزیت دیگر این روش آن است که تهیه این نانوراکتورها به سادگی در مقیاس زیاد امکان‌پذیر است. بلورهای مایع لیوتروپیکی که مورفولوژی‌های لایه‌لایه یا ستونی شش‌گوش تشکیل می‌دهند برای تهیه نانوذرات فلزی یا بسپارهای نانوساختار رسانا مورد استفاده قرار می‌گیرند .

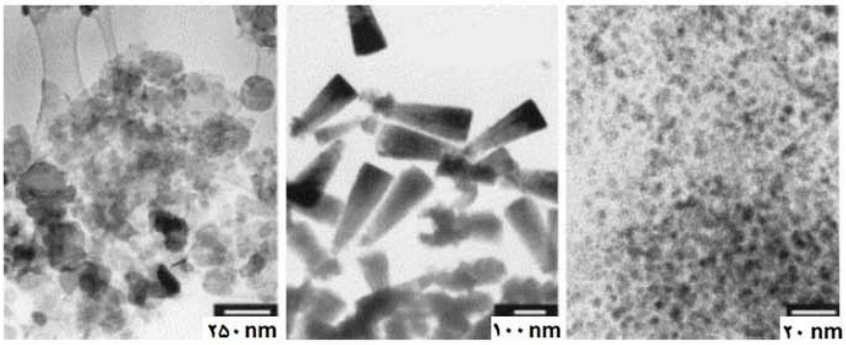
محلولی از نمک فلز با مقدار کافی از میزبان بلور مایع مخلوط می‌شود به گونه‌ای که فاز بلور مایع لیوتروپیک مورد نظر تشکیل گردد. در ادامه رسوب دادن نانوذرات انجام می‌شود که ابتدا به صورت خوشه هایی تجمع پیدا کرده و سپس یک نانوساختار منفرد را تشکیل می‌دهند. از آنجا که این نانوساختارها عموما شکل نانوراکتور را به خود می‌گیرند، فازهای ستونی نانوساختارهای میله‌ای و فازهای مکعبی و لایه ای معمولا به ترتیب نانوساختارهای کروی و دیسک مانند تشکیل می‌دهند (شکل ٦). پس از پخش نمودن فاز بلور مایع لیوتروپیک، نانوساختارهای حاصل به وسیله سانتریفیوژ یا صاف کردن جمع آوری می‌شوند.

شکل ۷ نانوساختارهای BiOCl را که به روش‌های مختلف تهیه شده اند نشان می‌دهد .در حالی که فاز بلور مایع لیوتروپیک لایه‌ای ذرات تقریبا کروی با قطر mm۵ و فاز شش‌گوش میله‌هایی پیکان‌مانند با طول nm۲۵۰ و عرض nm۱۰۰ تولید می‌کنند، در محلول معمولی مجموعه‌ای از دیسک‌ها با قطر ۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر ایجاد می‌شوند.

http://edu.nano.ir



شکل ٦- سنتز نانوذرات با استفاده از بلورهای مایع لیوتروپیک به عنوان نانوراکتور



شکل ۷- تصاویر TEM ترکیب BiOCl در (الف) محلول معمولی، (ب) بلور مایع شش‌گوش، (ج) بلور مایع لایه‌ای

انواع نانوساختارها مانند نانوسیم‌های نقره، مس، ZnS، $CaSO_4$ و $BaCO_3$ و نانوذرات کروی بیسموت، پالادیم، PbS، Fe_3O_4 و $CoFe_2O_4$ و نیز نانوذرات کروی آهن که درون فیلم نازکی از طلا کپسوله شده‌اند، با این روش تهیه شده است.

۲-٤- فازهای بلور مایع ترموتروپیک در سنتز نانوذرات

بلورهای مایع ترموتروپیک که همانند مزوفازهای بلور مایع لیوتروپیک بدون نیاز به افزودن حلال به ساختارهای منظم خودآرایی می‌کنند، شرایطی را فراهم می‌آورند که در فاز لیوتروپیک وجود ندارد. از جمله این شرایط می‌توان به فازهای سمکتیک مایل (SmC) ، فازهای دومحوری یا قطبی سمکتیک A-و فازهای ستونی غیر شش‌گوش (مانند Colr) اشاره کرد.

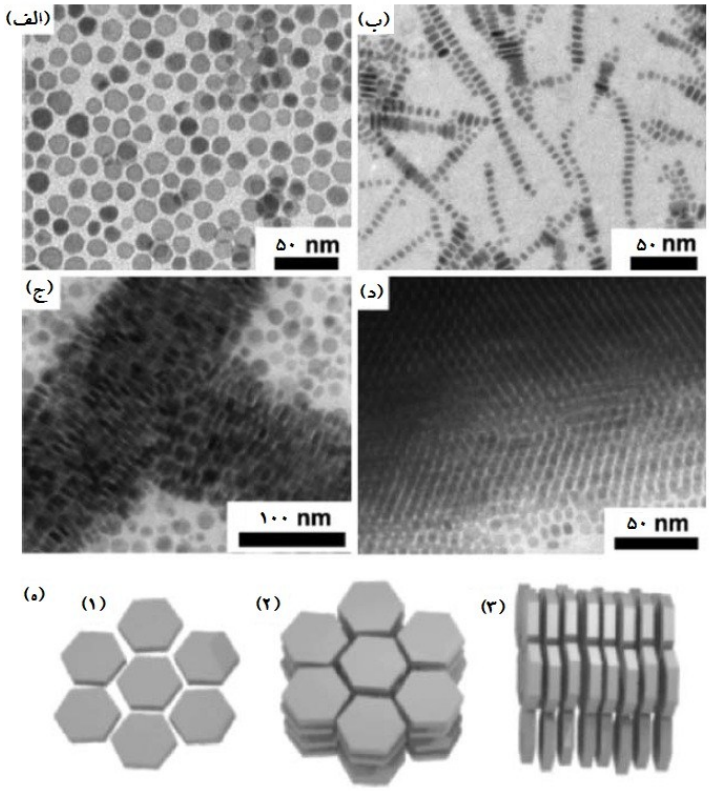
به عنوان یک نمونه، فاز سمکتیک متراکم برای سنتز نانوساختارهای بسپاری آکریلات‌های فلوئوردار مورد استفاده قرار گرفته است. این روش شامل مخلوط کردن مونور با بلور مایع ترموتروپیک میزبان و به دنبال آن بسپارسازی در دمای مناسب است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از تکپارهای فلوئوردار سبب تشکیل ساختارهای بسپاری منظم می‌گردد در حالی که این پدیده در همانندهای غیر فلوئوردار این ترکیبات مشاهده نمی‌شود. دلیل این امر به دام افتادن تکپارها درون فاز بلور مایع طی فرآیند بسپارسازی است که منجر به تشکیل نانوساختارهای بسپاری منظم می‌گردد (شکل ۸)

هرچند فازهای بلور مایع ترموتروپیک کارایی قابل توجهی برای سازمان‌دهی نانوساختارها از طریق کمک به فرآیند خودآرایی دارند با این وجود، پژوهش‌های اندکی مبنی بر سنتز نانوذرات فلزی، نیمه‌رسانا یا مغناطیسی در فاز متراکم این ترکیبات گزارش شده است. از این رو تحقیقات بیشتری برای توسعه‌روش‌های بکارگیری فاز بلور مایع ترموتروپیک متراکم به منظور سنتز نانوذرات مورد نیاز است.

۳-آرایش و سازمان‌دهی با استفاده از بلورهای مایع

خودآرایی نانوذرات فلزی، مغناطیسی یا نیمه‌رسانا تکنیکی مناسب برای تهیه‌ی ساختارهای سازمان یافته‌ی بزرگتر محسوب می‌شود چرا که هزینه‌ی کم و راندمان بالایی دارد

http://edu.nano.ir



شکل ۹- تصاویر TEMنانودیسک‌های CuSو Cu2S.)الف) نانودیسک‌های CuSدر حالت تک‌لایه، (ب) زنجیره‌های خطی از نانودیسک‌های Cu2S، (ج) نانودیسک‌های CuSکه به ساختاری Tشکل بلوری شده‌اند، (د) خودآرایی نانودیسک‌های Cu2Sکه موازی با بستر جهت‌گیری کرده‌اند، (ه) خودآرایی‌های گوناگون نانودیسک‌ها (۱) یک تک‌لایه، (۲) خودآرایی ستونی شش‌گوش با جهت‌گیری عمود بر بستر، (۳(خودآرایی ستونی با جهت‌گیری موازی با بستر

و امکان دست یافتن به ویژگی‌های بسیار خاص را فراهم می‌سازد .خودآرایی نانوذرات که هدفی مهم در زمینه‌ی پیشرفت‌های فناوری نانو به شمار می‌آید، برای کاربرد نانومواد در وسایل فوق پیشرفته ضروری است. بیشتر روش‌های خودآرایی به چیدمان‌های محصور شده‌ای از نانوذرات می‌انجامد که امکان دستکاری ساختار توده را ایجاد نمی‌کند. ویژگی‌های خاص نانوذرات وابسته به این است که آیا آنها از ساختارهای منظم متناوب مانند فیلم‌های تک‌لایه یا چند لایه تشکیل شده‌اند یا محلول‌هایی از مواد منظم یا دارای پخش تصادفی هستند. برای تهیه‌ی چیدمان‌های متناوب نانوذرات، انواع روش‌های خودآرایی شامل مستقر کردن روی تکیه‌گاه جامد با استفاده از تکنیک‌های نقش‌گذاری (Imprinting) مولکولی، ایجاد فیلم در منطقه‌ی بین سطحی هوا-آب (فیلم‌های لانگمویر- بلاگت)LB و تهیه‌ی ماتریکس‌های بسپاری پر شده با نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته است. کاربرد مفاهیم شیمی ابرمولکولی و تشخیص مولکولی بلورهای مایع دارای جرم مولکولی پایین در سازمان‌دهی نانوذرات، روش‌هایی را برای کنترل خودآرایی سیستم‌های نانومقیاس به ساختارهای گسترده‌تر فراهم می‌کند. در سال‌های گذشته خودآرایی با اصلاح نانوذرات به وسیله‌ی مولکول‌های زیستی مانند DNAو پروتئین‌ها با موفقیت انجام شده است. از جمله روش‌های دیگر می‌توان به کمپلکس‌های میزبان-مهمان، گروه‌های عاملی قابل بسپار شدن، تشکیل کمپلکس فلزی، پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های π-π اشاره کرد که دو مورد آخر از مهم‌ترین عوامل بروز خودآرایی در بسیاری از فازهای بلور مایع لیوتروپیک و ترموتروپیک می‌باشند.

۱-۳- تشکیل فاز بلور مایع از نانومواد

http://edu.nano.ir

نانوبلورهای کلوئیدی آنیزوتروپی (anisotropic) مانند نانومیله‌ها و نانودیسک‌ها نه تنها با استفاده از فازهای بلور مایع سنتز می‌شوند بلکه می‌توانند مبنایی برای دسته‌ای جدید از مواد بلور مایع با اساس معدنی باشند که ویژگی‌های منحصربفرد و مهمی نظیر پایداری حرارتی زیاد، ساختار منظم انعطاف ناپذیر با برهمکنش‌های ضعیف بین ذره‌ای و رانش اندک از خود نشان می‌دهند. نظم موجود در بلورهای مایع در انواعی از نانوذرات میله‌ای مشاهده شده است. به عنوان مثال، پخش متراکم نانومیله‌های CdSe نظم هر دو فاز نماتیک و سمکتیک را نشان می‌دهد. در مورد نانوذرات دیسک‌مانند نیز وضعیت مشابهی وجود دارد .نانودیسک‌های CuS کلوئیدی با قطر 20-14 nmو ضخامت حدود nm۵ ساختارهای ستونی خودآرا تشکیل می‌دهند (شکل ۹)

۳-۲- نانوذرات آراسته شده با بلور مایع

نانومواد فلزی، نیمه‌رسانا و دارای منشا معدنی بدون نیاز به مزوژن‌های آلی قادر به تشکیل فازهای بلور مایع هستند. واضح است که این پدیده محدود به نانومواد‌ی است که شکلی با ابعاد نامساوی دارند. برای به دست آوردن خصلت بلور مایع در نانوذرات کروی که متقارن و دارای ابعاد تقریبا یکسان در تمام جهات هستند، یک روش آراستن نانوخوشه های کروی کوچک با مولکول‌های ترموتروپیک مزوژن یا پیش‌مزوژن است. به ویژه در مورد نانوذرات شبه کروی طلا نمونه‌های بسیاری وجود دارد که نشان دهنده‌ی خودآرایی این ذرات با استفاده از عوامل پوشاننده‌ی بلور مایع ترموتروپیک و ایجاد فاز نماتیک یا سمکتیک می‌باشد. علاوه بر نانوخوشه‌های فلزی کروی، تشکیل فازهای نماتیک با پوشاندن ذرات TiO_2 سوزنی شکل و نانومیله‌ها یا نانوصفحه‌های α–Fe_2O_3 و Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 نیز گزارش شده است.

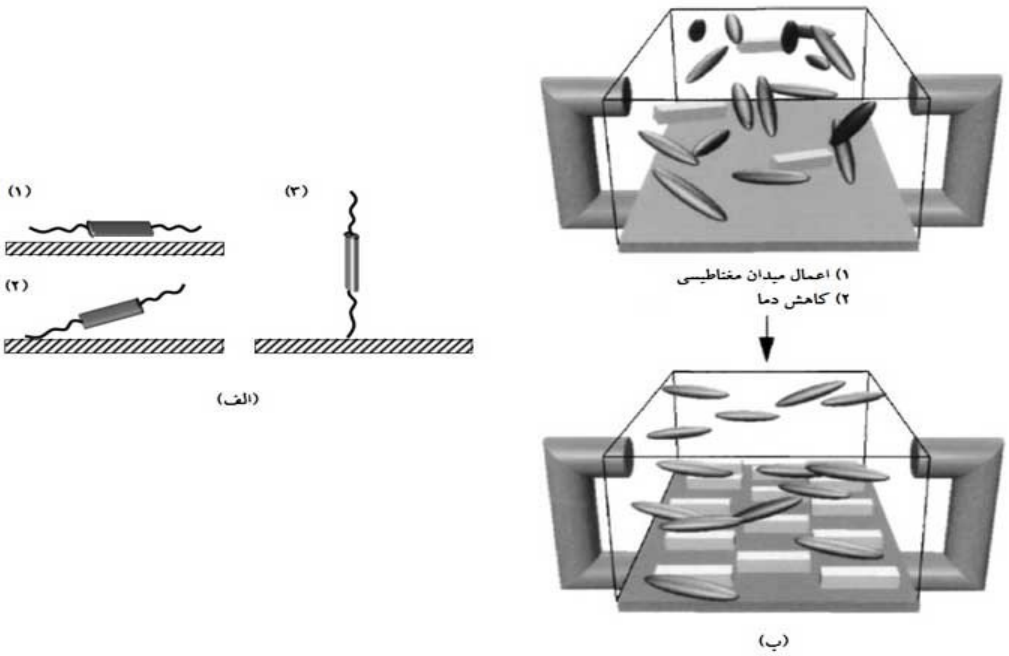
۳-۳- سوسپانسیون نانومواد یک بعدی در بلورهای مایع ترموتروپیک

سازمان‌دهی و جهت‌گیری نانوساختارهای یک بعدی دارای ابعاد نامساوی با استفاده از بلورهای مایع ترموتروپیک به ویژه به دلیل امکان کنترل نظم و ترتیب در این سیستم‌ها که به کاربردهای نوری و الکترونوری جدیدی می‌انجامد، مورد پژوهش بسیاری قرار گرفته است. بلورهای مایع ترموتروپیک به ویژه انواعی که جرم مولکولی کمی دارند، دارای مزایای قابل توجهی نسبت به محیط مایع معمولی برای سازمان‌دهی نانومواد یک بعدی هستند. علاوه بر ویژگی‌های آنیزوتروپی درونی) مانند آنیزوتروپی دی‌الکتریک)، بلورهای مایع ترموتروپیک به دلیل برهمکنش‌های خاص با سطح دارای نظم جهت‌دار هستند که این ویژگی می‌تواند در حضور میدان‌های الکتریکی یا مغناطیسی خارجی با زمان پاسخ نسبتا کوتاه مورد استفاده قرار گیرد (شکل ۱۰–الف). شکل ۱۰–ب نخستین نمونه ی استفاده از بلورهای مایع ترموتروپیک برای تولید چیدمان‌های سازمان یافته از نانومواد بر روی سطح را نشان می‌دهد. در این روش که نقش‌گذاری بلور مایع (liquid crystal imprinting, LCI)نامیده می‌شود، نانوواحدهای سازنده تحت تاثیر میدان مغناطیسی در بلور مایع نماتیک غیر کایرال حل می‌شوند. به این شکل فاز بلور مایع نماتیک هم‌تراز کننده جهت گیری یکنواخت خود را بر روی نانوواحدهای سازنده‌ی یک بعدی اعمال می‌کند (نقش‌گذاری می‌کند) و منجر به تولید فیلم‌های نازک سازمان یافته‌ای می‌شود که روی تکیه گاه رسوب می‌نمایند.

٤-کاربردها

یکی از موادی که در آینده مورد پژوهش زیادی قرار خواهد گرفت، فاز نماتیک انباشته (filled nematics) است که از سوسپانسیون ذرات ریز (لزوما ذرات نانومقیاس مد نظر نیست) مانند ذرات دی‌اکسید تیتانیوم در ماتریکس بلور مایع نماتیک به وجود می‌آید. تفرق نور (light scattering) شدید این فازهای نماتیک انباشته در شرایط عدم اعمال میدان (field-Off) به دلیل تعداد زیاد نواقص جهت‌گیری

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰) -الف) برهمکنش‌های خاص مولکول‌های بلور مایع با سطوح اصلاح شده (۱)مسطح، (۲) مایل و (۳) هومئوتروپیک(homeotropic) ،)
ب) اصول تشکیل فیلم‌های مولکولی تک‌محور با استفاده از نقش‌گذاری بلور مایع در میدان مغناطیسی

است که به وسیله‌ی ذرات پخش شده ایجاد می‌گردد. با اعمال میدان (field-On) فیلم ساندویچی فاز نماتیک انباشته به دلیل جهت‌گیری مولکول‌های بلور مایع نماتیک با میدان الکتریکی خارجی شفاف می‌گردد. یک ویژگی خاص فازهای نماتیک انباشته باقیماندن خصلت عبور نور و شفافیت پس از خاموش کردن میدان است که به آن اثر حافظه (memory effect) گفته می‌شود .عملکرد الکترونوری این فازهای نماتیک انباشته شدیدا به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بلور مایع و ذرات پر کننده، غلظت و خصوصیات میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد.

بحث و نتیجه گیری

سنتز تکرارپذیر مواد نانومقیاس به دلیل نقش مهم آنها در تولید ابزارهای دارای فناوری بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تولید مواد متخلخل نانوساختار به دلیل استفاده از آنها در سلول‌های سوختی، کنترل گسیل انرژی و کاربردهای کاتالیزوری نظیر واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن اهمیت زیادی دارد. بلورهای مایع لیوتروپیک به عنوان قالب برای سنتز نانوساختارهای متخلخل دارای منافذی با اندازه و شکل یکنواخت مورد استفاده قرار گرفته اند. این ترکیبات همچنین برای سنتز نانوذرات کروی و نانومیله ها و نیز به عنوان نانوراکتور در سنتز نانومواد دارای اندازه و شکل یکنواخت به کار رفته اند. فاز متراکم بلور های مایع ترموتروپیک نیز محیط مناسبی را برای تهیه ی نانوساختارهای بسپاری منظم و خودآرایی نانوذرات کروی ایجاد می نماید. طراحی نانوکامپوزیت های بلور مایع عامل دار یکی از زمینه های اصلی پژوهش های آتی در حوزه‌ی فناوری نانو محسوب می‌شود.

فهرست

منابع

1. Hegmann, T., Qi, H., Marx, V.M. "Nanoparticles in Liquid Crystals: Synthesis, Self-Assembly, Defect Formation and Potential Applications", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, Vol. 17, pp. 483-508, (2007).

۴
۶

قسمت ششم: نانو سلولز

الیاف سلولزی با داشتن عرض در محدوده نانومتر، موادی مبتنی بر طبیعت با ویژگی های مفید و منحصر به فرد هستند. مهم تر از همه، نانو سلولز های جدید که از الیاف سلولزی نانوساختار با یک بعد نسبتاً وسیع (نسبت طول به عرض) و با خواص معین تهیه می شوند، کاربردهای متعددی پیدا کرده اند. ترکیبات الیاف نانوساختار در فشار بالا، دمای بالا و شتاب بالا مجزا شده ومنجر به ایجاد یک سطح وسیع می شوند و از این رو بر هم کنش های قوی با گونه های اطراف مانند آب، مواد پلیمری، مواد آلی، نانو ذرات و سلول های زنده ایجاد می کنند. روش هایی از قبیل میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy- TEM)و میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy-SEM)و ...برای شناسایی ساختار بکار می روند.

۱-مقدمه

سلولز یکی از مهم ترین پلیمر های طبیعی است و به عنوان یک ماده خام پایان نا پذیر، ماده ای زیست سازگار در مقیاس صنعتی است. این ماده سال هاست که در قالب چوب و الیاف گیاهی به عنوان یک منبع انرژی، مصالح ساختمانی و پوشاک بکار برده می شود

نانوسلولز، متشکل از فیبر های سلولز با ابعاد نانو است، که نوعاً دارای ابعاد عرضی ۲۰-۵ نانومتر و ابعاد طولی در محدوده گسترده ای از ده ها نانومتر تا چند میکرون است.

نانوسلولز دارای ظاهری بسیار چسبناک بوده و نواری ژل مانند و شفاف است (شکل ۱.)

شکل ۱- ساختار شفاف ژل نانو سلولز

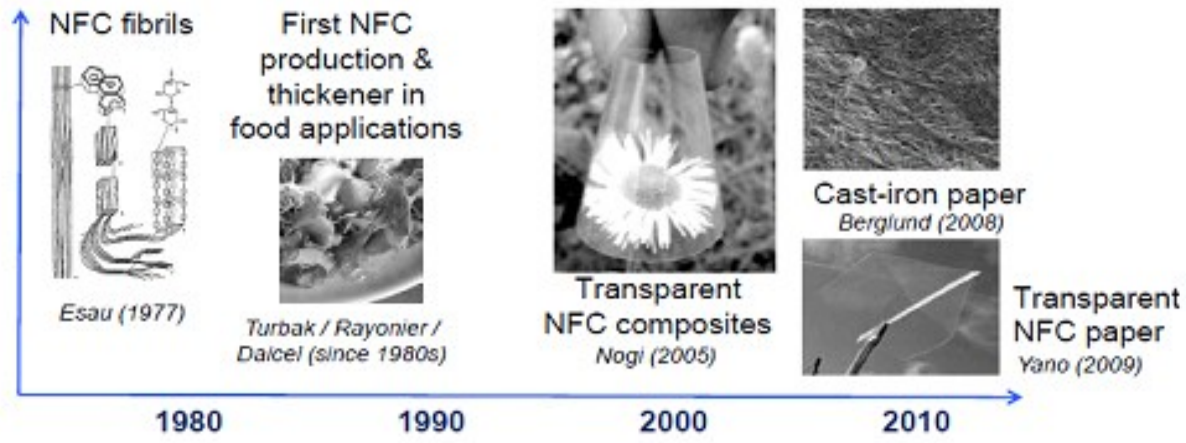
۱-۱- تاریخچه

اولین بار اصطلاح میکروفیبر (میکروالیاف) نانوسلولز توسط توربک، سنایدر وسندبرگ در اواخر دهه ۱۹۷۰ به کار گرفته شد .این ترکیب ژل مانندی بود که از خمیرچوب در دمای بالا و فشار زیاد ایجاد می شد. اصطلاح MFC Microfibrillated Cellulose برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۸۰ ظهور کرد، و تعدادی از اختراعات ثبت شده روی این ترکیب نانو سلولزی جدید به نام ریونیر معرفی گردید. در کار های بعد، هریک پودر خشک این ژل را تهیه کردند. توربک و همکارانش کاربرد های جدیدی برای MFC/Nanocellulose یافتند. از این جمله می توان به استفاده از این ترکیبات به عنوان عوامل تغلیظ کننده و چسبناک کننده در صنایع غذایی، لوازم آرایشی، فرآیندهای تولید کاغذ، منسوجات و الیاف نبافته اشاره کرد.

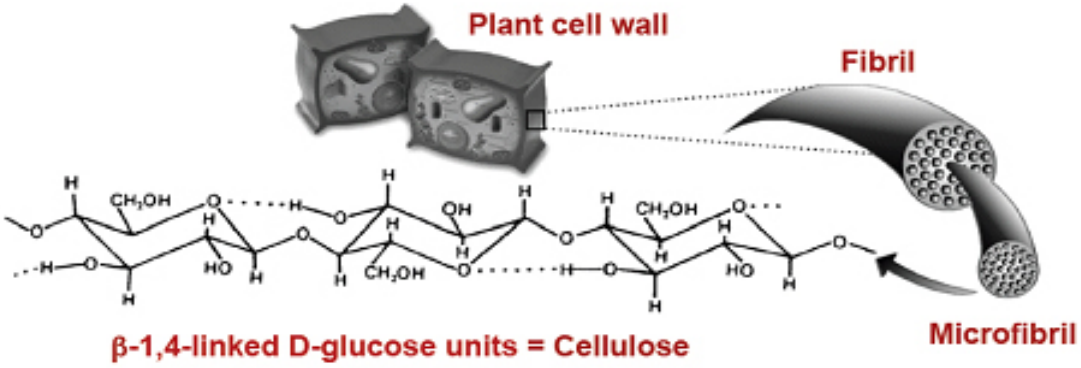
تحقیقات بر روی میکرو/نانو الیاف های سلولزی NFC/MFC Nanofibrillated Cellulose و نانو بلور های سلولز از سال ۲۰۰۰ افزایش یافت که از جمله این تحقیقات می توان به نمونه های زیر اشاره کرد :

•کامپوزیت های شفاف NFC توسط نوگی (Nogi) در سال

* آمنه اسکندری (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* امیر لندرانی اصفهانی(نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۲- تاریخچه تولید و ساخت انواع نانو سلولز



شکل ۳- سلولز از دیواره سلولی گیاه تا پیوند های گلیکوزیدی

شکل ٤ -ترکیب دیواره سلول چوبی و میکروفیبریل های سلولزی شامل مناطق کریستالی و آمورفی W: دیواره برجسته، S: دیواره دومی سلولی، P: دیواره اولیه سلولی، ML: لاملای میانی (Middle Lamell)از

۲۰۰۵

•صفحه هایی در قالب آهن توسط برگ لند (Berglund) در سال ۲۰۰۸

•صفحه‌های شفاف NFC توسط یانو (Yano) در سال ۲۰۰۹

شکل ۲ به اختصار بیانگر تاریخچه است.

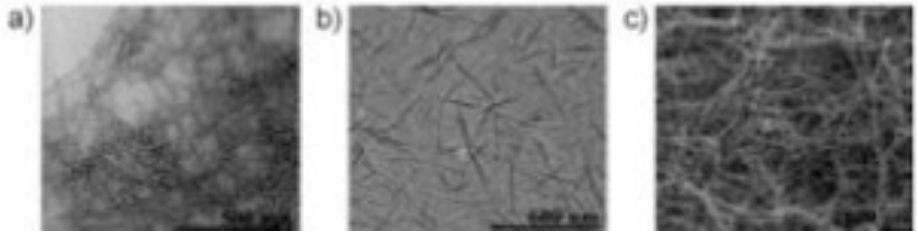
۱-۲- ساختار و خواص نانو سلولز

سلولز یک هوموپلیمر خطی (دارای مونومرهای مشابه) از واحد های β-D-گلیکوپیرانوزی که با پیوند های گلیکوزیدی (۱ به٤)از طریق نیرو های وان دروالس و پیوند

http://edu.nano.ir

جدول ۱- انواع نانو سلولز

نانوسلولز	مشابه	منابع	روش تولید
MFC	نانو/میکرو فیبریل و نانوسلولزفیبریل شده	چوب، چغندرقند، سیب زمینی، کنف و کنان	لایه لایه شدگی خمیر چوب با فشار مکانیکی قبل و/یا بعد از فراوری شیمیایی یا آنزیمی قطر: ۶۰-۵ نانومتر و طول چند میکرومتر
NCC Nanocrystalline Cellulose	میکروسلولزهای سلولز میله مانند، کریستال منفرد کوچک	چوب، چنبه، کنان، کاه گندم، پوست درخت توت، سلولز جلبک و باکتری‌ها	هیدرولیز اسیدی از منابع بسیاری قطر: ۷۰-۵ نانومتروطول: ۲۵۰-۱۰۰ نانومتر(سلولزگیاهی) و ۱۰۰ نانومترتاچندمیکرومتر(سلولزجلبک و باکتری)
BNC Bacterial Nanocellulose	سلولز میکروبی و بیوسلولز	قندها و الکل‌های با وزن مولکولی پایین	سنتز باکتریایی قطر: ۱۰۰-۲۰ نانومترو با انواع شبکه‌های مختلف نانوالیاف



شکل ۵- انواع نانوسلولز MFC(a و NCC(b و BNC(cاز

های هیدروژنی درون و برون مولکولی به یکدیگر متصل شده اند. طول یک مولکول سلولز طبیعی حداقل ۵۰۰۰ نانومتر است و مربوط به زنجیره ای دارای حدود ۱۰۰۰۰ واحد گلیکوپیرانوزی است.

در سلول چوبی یک گیاه، زنجیره سلولز خطی به عنوان میکروفیبریل در حدود ۳۵ نانومتر به صورت ابعاد متقاطع و دارای دو ناحیه بلوری و آمورف است (شکل ٤)

۱-۲-۱- انواع نانو سلولز

نانوسلولز ها بر اساس ابعاد، عملکرد و روش تهیه که به نوبه خود وابسته به منابع سلولزی وشرایط تولید است، عمدتاً در سه شاخه طبقه بندی می شوند

هر یک از خصوصیات ترکیبات نانو سلولزی توسط روش های دستگاهی خاص مورد مطالعه قرار می گیرد که در زیر آورده شده است :

۱-قطر

AFM (Atomic Force Microscopy) /TEM (Transmission Electron Microscopy) SEM (Scanning Electron Microscopy)

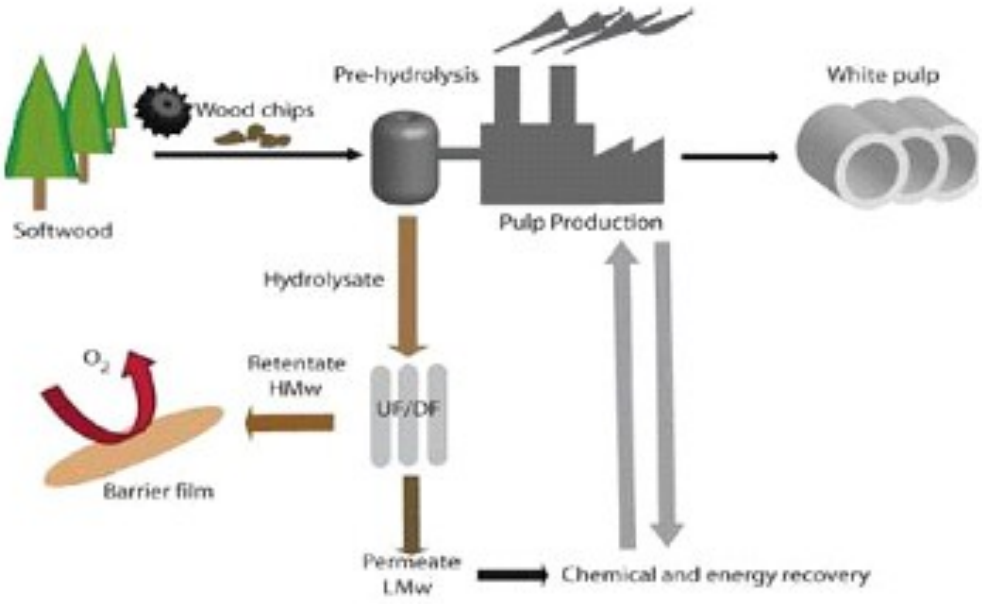
۲-طول: الکترون میکروسکوپRheology

۳خواص سطحNMR / IR (Infrared Spectroscopy) :

جدول ۲- مواد افزودنی به نانو سلولز و عملکرد آن

مواد افزدنی	عملکرد
β-سیکلودکسترین	افزایش اندازه حفره
پلی اتیلن گلیکول	کاهش اندازه حفره
زایلوگلوکان	افزایش چسبندگی
کربوکسی متیل	افزایش کشش
دی‌تیو تریت‌ال	کاهش فیبرها

http://edu.nano.ir



شکل ٦- خلاصه ای از روش تهیه

(Nuclear Magnetic Resonance)و تیتراسیون

٤-سطح مقطع BET :

٥- تبلورWAXS(Wide Angle X-ray Scattering

خواصی از این ترکیبات همچون ویسکوزیته بالا و سختی سلولز بلوری (۲۲۰-۱٤۰ گیگاپاسکال) نیز مورد بررسی قرار گرفته است. الیاف نانوسلولزی به عنوان جایگزین برای کولار (Kevlar) و الیاف شیشه ای جهت تقویت پلاستیک معرفی شده اند. فیلم های متشکل از الیاف نانوسلولز، سدّی نفوذناپذیر در برابر یون ها ایجاد می نمایند. همچنین خصوصیات ترکیبات می تواند با اضافه نمودن افزودنی ها تغییر یابد که مواردی در جدول ۲ آورده شده است:

۲- روش های تهیه

به طور کلی فیبر های نانو سلولزی از پیش ماده های چوبی با استفاده از یک ماده همگن کننده (Hemogenizer) در فشار بالا تهیه می شود. این فرآیند منجر به ورقه ورقه شدن دیواره های سلولی الیاف ها گیاهی شده و فیبریل های سلولزی نانوساختار به صورت مجزا به دست می آیند.

حالت بلوری نانو سلولز توسط هیدرولیز اسیدی (Acidic Hydrolysis)فیبر های سلولزی طبیعی با استفاده از محلول های غلیظ نمک معدنی و اسید سولفوریک و اسید هیدروکلریک بدست می آید .حالت آمورف سلولز طبیعی نیز از محصول هیدرولیز شده، پس از زمان بندی دقیق و جداسازی از بخش های بلوری و مزاحل شستشو قابل استحصال است

در شکل ٦ خلاصه ای از روش تهیه نشان داده شده است : روش های تهیه نانوسلولزها به تفصیل در جدول ۳ بیان شده است.

۳- کاربرد ها

خواص نانوسلولز (مانند خواص مکانیکی، خواص لایه نازک، ویسکوزیته و غیره) آن را مادهای جالب برای بسیاری از برنامه های کاربردی می سازد در صنایع کاغذ و مقوا از نانوسلولز به دلیل اثر تقویتی قوی بر روی مواد کاغذ بهره می برند. در صنایع غذایی، پزشکی، آرایشی و دارویی این مواد به دلیل مصرف در ابرجاذب های آب و فیلم های ضد باکتری کاربرد دارند. از جمله دیگر کاربرد های این مواد می توان به ساخت کامپوزیت ها، تجهیزات الکترونیکی، صنایع چوب و مواد ساختمانی، بازیافت نفت (در شکست زنجیره های هیدروکربنی) و خودروسازی اشاره کرد.

http://edu.nano.ir

جدول ۳ - انواع روش های تهیه

روشها	انواع	
روش مکانیکی	۱-روش های مکانیکی-شیمیایی	تغییر و تبدیلات طی واکنش مکانیکی-شیمیایی و تشکیل ماکروراديکالها، پیشرفت واکنش و پایداری ماکروراديکالها تا بازترکیب آنها
	۲-خردکردن	غوطهوری مواد سلولزی متورم شده با آب در نیتروژن مایع و فشردن و شکست مواد با هاون و پودر کردن
روش فیزیکی	۱-Ultrasonication	نانو فیبرهایی با اندازه ۲۳-۲۱ نانومتر با عملکرد Ultrasonic به همراه هیدرولیز اسیدی
	۲-Microvawe	تجزیه فیبرهای سلولزی تا مقیاس نانو
	۳-Gama Rays Irradiation	جداسازی نانوفیبرهای سلولزی در مخلوطی از گازهابه علت دهیدروژنه شدن، دپلیمره شدن و تخریب زنجیره گلیکوزیدی
روش شیمیایی	۱-هیدرولیز اسیدی	استفاده از اسیدهای معدنی مانند اسید سولفوریک، هیدروکلریک و اسید فسفریک که موجب جداسازی میکرو/نانوفیبرها با درجه بالایی از بلورینگی با برطرف کردن نواحی آمورفی مواد خام سلولزی
	۲-هیدرولیز بازی	به کار بردن ۴ عمل قلیایی متفاوت(محلول قلیایی پراکسید، قلیایی پراکسید-اسی هیدروکلریک، محلول ۵ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید و ۱۸ درصد وزنی پتاسیم هیدروکسید)برای بدست آوردن فیبر سلولزی با قطر متوسط ۵-۳ نانومتر
	۳-عملکرد حلال آلی	تورم فیبرهای سلولزی در یک سیستم حلال(N,N دی-متیل استامید و لیتیم کلرید) تا جداسازی نانوفیبرهای سلولزی در فیبرهای نازک یا فیلمنتها
	۴-عملکرد مایعات یونی (Ionic Liquids)	حل شدن سلولز با مایعات یونی آبدوست مانند ۱- بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلرید و ۱-آلیل-۳- متیل ایمیدازولیوم کلرید
روش بیولوژیکی	عمل آنزیمی مواد سلولزی وتخریب ساختار اولیه و اجزاء سلولزی مثل لیگنین در حضور میکروارگانیسمها(قارچ و باکتری)	
روش ترکیبی	ترکیبی از روشهای شیمیایی و تصفیه مکانیکی و هموژنه کردن و فشردن مواد خیس شده با آب در حضور نیتروژن مایع تا بدست آوردن فیبرهای سلولزی	

٤-بحث و نتیجه گیری

کاربرد مواد خام تجدید پذیر و دوستدار محیط زیست است که باعث حرکت حیاتی توسعه نانوسلولز ها در صنایع غذایی، نانوکامپوزیت ها و تجهیزات پزشکی شده است.

نانوسلولز به عنوان یکی از نانو مواد جدید با قابلیت های بالا همچون پایداری مناسب، عامل دار شدن شیمیایی و کنترل بر هم کنش های سطحی، سطح بالا و ... بسیار قابل توجه است و کاربردهای متعدد و قابل دسترسی پیدا کرده است.اهمیّت این دست از مواد از دیدگاه علمی به دلیل

فهرست

http://edu.nano.ir

جدول ٤- کاربرد ها

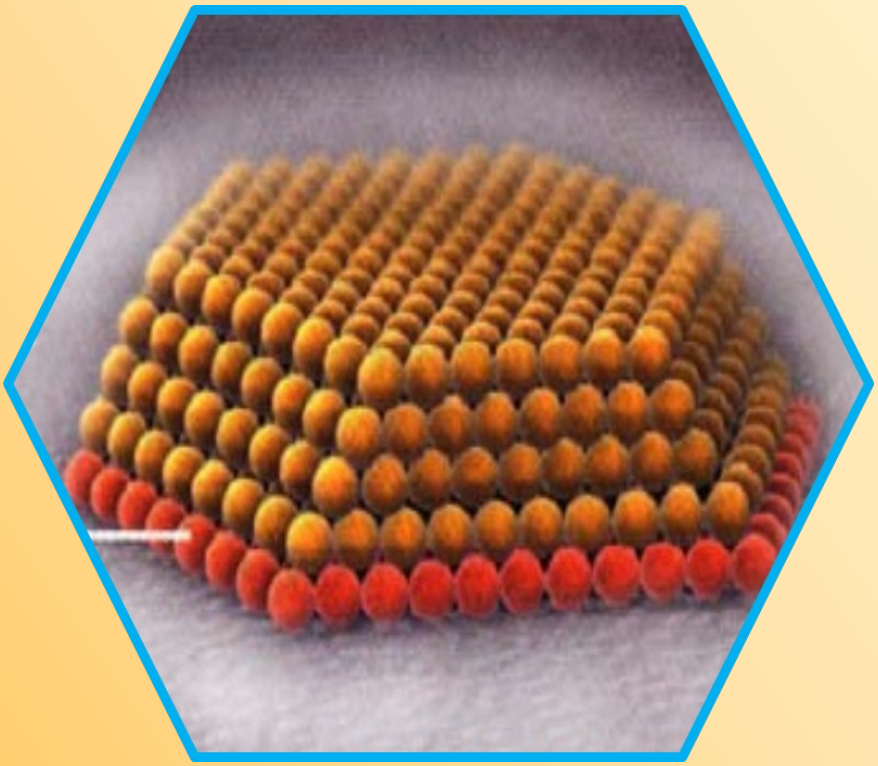
زمینه کاربردی	کاربرد
کاغذ و مقوا	۱- افزایش استحکام پیوند فیبر-فیبر و تقویت کاغذ ۲- سد ضد چربی ۳- به عنوان افزودنی به منظور افزایش نگهداری
صنایع غذایی	۱- یک جایگزین کم کالری برای مکمل های کربوهیدرات ۲- قوام دهنده ۳- حامل های عطر و طعم ۴- تثبیت کننده سوسپانسیون ۵- برای محصولات نرم وله و به عنوان پرکننده چیپس، ویفر، سوپ ها، سبزی ها، سس ها و دسر ها
پزشکی، آرایشی و دارویی	۱- یخ خشک آئروژل های نانوسلولز در دستمال های بهداشتی، تامپون، پانسمان زخم و پوشک بچه ۲- عامل پوششی کامپوزیت در لوازم آرایش مانند مو، مژه، ابرو و ناخن ۳- ماسک بیونانو سلولز دارای اسانس ها و ویتامین های مختلف برای شادابی و درمان بیماری های پوستی ۴- ترکیب خشک جامد نانو سلولز به صورت قرص برای درمان بیماری های روده ای ۵- فیلم های نانو سلولزی برای غربالگری ترکیبات بیولوژیکی و رمز گذاری اسید های نوکلئیک یک ترکیب بیولوژیکی ۶- فیلتر نانوسلولزی در انتقال آزاد گلبول سفید خون ۷- یک فرمولاسیون برای حلق و دهان شامل نانو سلولز و ترکیب پلی هیدروکسه شده آلی ۸- ژل های ساختاری الاستیک برای کاربردهای زیست پزشکی و بیوتکنولوژی ۹- ساخت رگ های مصنوعی ۱۰- ارتوپدی در شکستگی استخوان به عنوان کامپوزیت ۱۱- درمان سوختگی درجه دوم وسوم با غشاء نانو سلولزی (انطباق با سطح زخم، کاهش درد، تسریع تشکیل پوست مخاطی و بافت جدید و کاهش جای زخم
کامپوزیت	پوشش ها، فیلم های رنگ، فوم و بسته بندی(ممانعت از ورود اکسیژن و رطوبت)
الکترونیک	۱- OLED(Organic Light-emmiting Diode FOLED) (Flexible Organic Light-emmiting Diode) و نانو کامپوزیت با انتقال نوری بهبود یافته در نور مرئی ۲- تقویت کننده در پلاستیک های شفاف و برای ساخت صفحه نمایش های قابل خم شدن
چوب و مواد ساختمانی	۱- افزودن نانوسلولز به لاک و افزایش استحکام ۳ برابری آن و مقاومت بالا در برابر خراش و سایش، استحکام و چسبندگی خوب نسبت به لاک های معمولی ۲- افزودن به بتن و افزایش مقاومت آن و افزایش ۵۰ درصدی انرژی شکست ۳- افزودن نانو سلولز به رنگ جهت رفع بوی آزاردهنده و ریزش و هدر رنگ
بازیافت نفت	جهت بازیابی نفت به عنوان یک مایع شکست هیدروکربن تشکل های نفتی
خودروسازی	۱-استفاده از نانو پوشش ها در جلوگیری از خوردگی داخل لوله های فلزی مصرفی در صنعت کشتی رانی مقاوم به ترکیبات محلول در آب های شور ۲- جایگزینی قطعات پلی آمید (مانند پروانه فن رادیاتور، قالپاق، قطعات برف پاک کن و...)با نانوکامپوزیت پلی پروپیلن ۳- جایگزین لاستیک با نانوکامپوزیت به منظور استفاده در قطعات نواری و پرسی خودرو ۴- استفاده از نانو کامپوزیت در بخش های داخلی و خارجی خودرو و کاهش وزن ده درصدی خودرو

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

نانو کاتالیست

۵ نانو کاتالیست

۱ قسمت اول: نانو کاتالیست و نانوذرات کاتالیستی ۱۱۶۳
۲ قسمت دوم: کاتالیزورهای نوری ۱۱۷۱
۳ قسمت سوم: کاتالیست های انتقال فاز ۱۱۷۹
۴ قسمت چهارم: نانو زیست کاتالیست ها ۱۱۸۵
۵ قسمت پنجم: کاربرد کاتالیزورهای نوری(۱) ۱۱۹۱
۶ قسمت ششم: کاربرد کاتالیزورهای نوری(۲) ۱۱۹۹

قسمت اول: نانوکاتالیست و نانوذرات کاتالیستی

کاتالیست گونه‌ای است که سرعت واکنش را افزایش میدهد. هدف شیمیدانان، تولید کاتالیستی با فعالی (Activity) و بازده (Yield) بالا، گزینش پذیری کامل (Selectivity)، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالا است. عملکرد کاتالیست با کنترل متغییرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی می تواند تعیین شود. بازده بالا، صرفه ی اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی ، مصرف گرما و انرژی پایین، ایمنی بالا و استفاده ی بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای نانوکاتالیست است. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده ی بهینه از نانوکاتالیست، معمولا آن را به صورت کامپوزیت می سازند و سطح آن را مورد اصلاح شیمیایی قرار می دهند. تحقیقات در حوزه ی نانوکاتالیست، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز Green Chemistry بوده است. شیمی سبز به واکنش های شیمیایی سالم با محصولات بی خطر و با حداکثر بازده (حداقل مصرف ماده و انرژی) می پردازد و نانوکاتالیست می تواند ما را به سوی این آرمان سوق دهد.

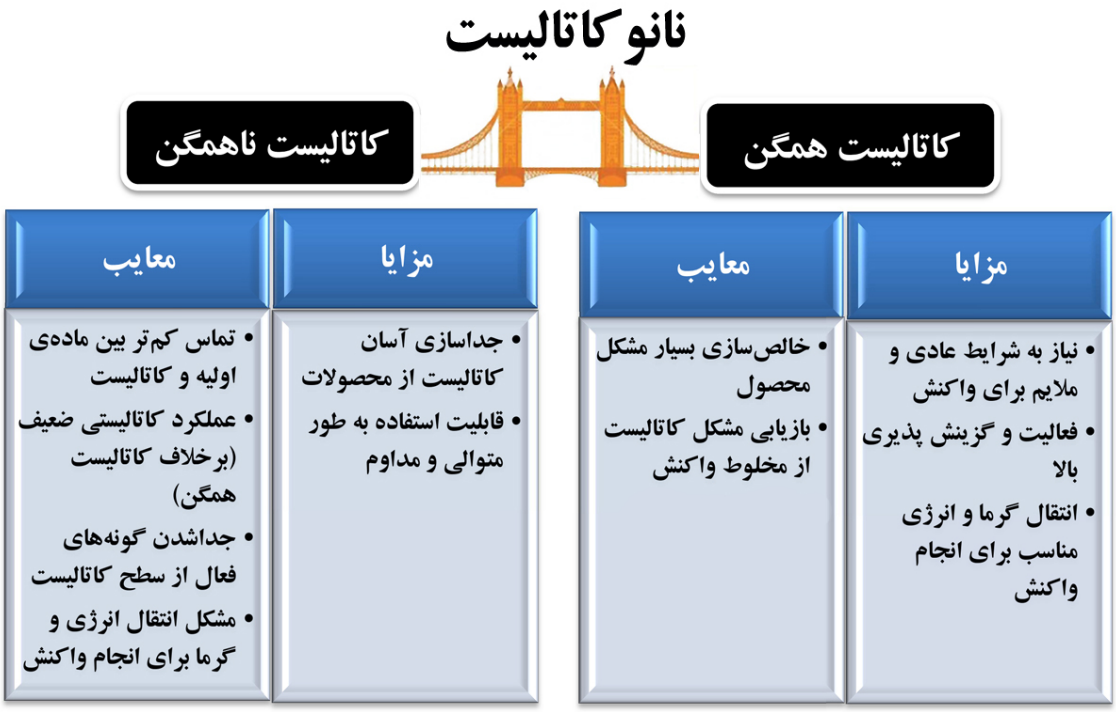
۱- مقدمه

کاتالیست، گونه ای است که انرژی فعال سازی واکنش (انرژی اولیه برای انجام واکنش (را کاهش داده و در نتیجه سرعت واکنش را افزایش می دهد. فلزات واسطه ی جدول تناوبی عناصر، رایج ترین کاتالیست ها هستند. کاتالیستها به دو دسته ی همگن (Homogeneous)و ناهمگن (Heterogeneous) تقسیم می شوند. کاتالیست همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش دهنده ها هم فاز می باشد. به بیان دیگر، ذرات کاتالیست همگن می توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. کاتالیست همگن در واکنش مصرف شده و مجددا تولید (بازیابی، Recovery) می شود. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از محاسن این گونه از کاتالیست می باشد. بهبود در عملکرد کاتالیست های همگن می تواند با اتصال گروه های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود. مشکل اصلی در فناوری کاتالیست های همگن در آنجاست که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیست حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می شود، خود یک چالش بزرگ است.

کاتالیست ناهمگن، با واکنش دهنده ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیست ناهمگن به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود؛ از این رو فعالیت آن محدود می گردد (بازده کل واکنش کاهش می یابد). برخلاف کاتالیست های همگن، کاتالیست های ناهمگن به راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا می شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی گردند. برای آنکه کمبود سطح فعال در این گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر (Support)در نقش تکیه گاه کاتالیست، ضروری است. بستر معمولا یک ساختار متخلخل (Porous) با سطح فعال بالاست.

کاتالیست مناسب، باید سطح فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می تواند سطح فعال بسیار

* میثم هادیان پزوه (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱- نانوکاتالیست پلی بین کاتالیست همگن و ناهمگن با حفظ مزایای هر دوی آنها است

شکل ۲- ویژگی های اصلی نانوکاتالیست

زیادی را برای کاتالیست فراهم آورد. با آنکه سطح فعال نانوکاتالیست ها بسیار بالاتر از کاتالیست های معمولی است، سطح فعال یک نانوکاتالیست همواره از یک کاتالیزور همگن پایین تر است (کاتالیزور همگن با انحلال خود در تماس کامل با محتویات واکنش قرار دارد). در مقابل، نانوذرات کاتالیستی به دلیل ابعاد بزرگ تر نسبت به ذرات کاتالیست همگن، در محلول واکنش حل نشده و به سادگی قابل جداسازی هستند. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیست در پایان واکنش، از نانوکاتالیست ها پلی میان کاتالیست های همگن و ناهمگن ساخته است.

http://edu.nano.ir

جدول ۱ -دسته بندی نانوکاتالیست ها

نانوکاتالیست	فلزات	اکسید فلزات	اکسید مخلوط فلزات	نانومواد کربنی	سیلیکا	نانولوله-های معدنی	سایر نانوکاتالیست-ها
امثال و انواع	طلا پلاتین پالادیوم نقره آهن روی ...	اکسید آهن دی-اکسید تیتانیوم آلومینا دی-اکسید سریم ...	مگنتیت Fe_3O_4 (مخلوط Fe_2O_3 و FeO) ...	نانولوله‌ی کربنی فولرین گرافن ...	سیلیکای بی-شکل (amorphous) سیلیکای متخلخل ...	تنگستن نیترید بور ...	نانوذرات رس نقاط کوانتومی ...

ممکن است فرآیند پیچیده تولید برخی از نانوکاتالیستها هزینه بر به حساب بیاید، اما از آنجا که فناوری نانو مقدار کاتالیست، انرژی و زمان مورد نیاز برای انجام واکنش را تقلیل می دهد، این مورد قابل چشم پوشی است.

۲-انواع نانوکاتالیست

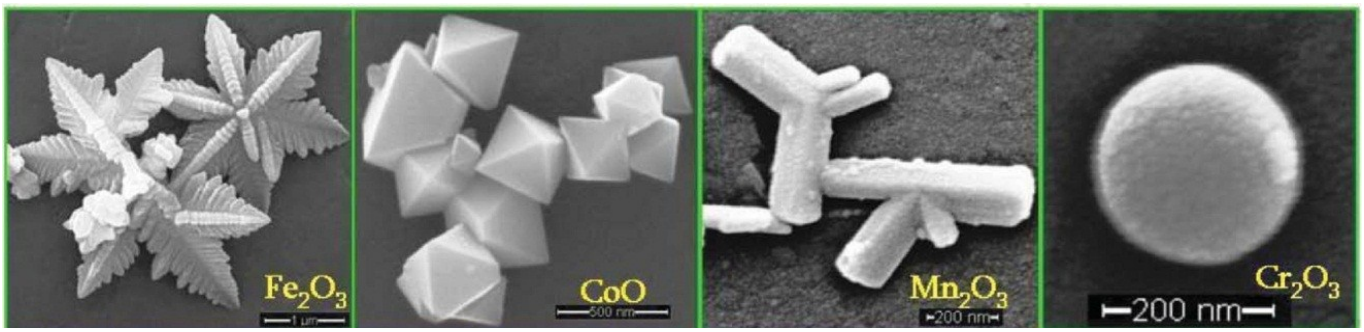
دسته بندی نانوکاتالیست ها را براساس نوع نانوماده به کار رفته در جدول زیر می بینید:

نانوذرات و خصوصا نانوذرات فلزی و اکسید فلزی از اصلیترین و پرکاربردترین کاتالیست های نانوساختار هستند. لذا این ترکیبات محور این مقاله را تشکیل می دهند و بحث بیش تر بر آن ها متمرکز است.

نوع دیگر دسته‌بندی نانوکاتالیستها، براساس رفتار آنها است که بر این اساس به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم میشوند:

۱-۱- نانوکاتالیست با رفتار همگن

در رویکرد نانوکاتالیست همگن، نانوذرات تهیه شده از فلزات واسطه را به صورت کلوئید (ذرات معلق) در مخلوط واکنش پخش می کنند. معمولا برای پیشگیری از تجمع نانوذرات، از یک ماده پایدارکننده (Stabilizer) استفاده می شود. یک پایدار کننده خوب، نه تنها نانوکاتالیست را در فرایند کاتالیتیکی (واکنش کاتالیستی) حفظ کرده، در عین حال فعالیت آن را کاهش نمی دهد. در پایان نیز می توان نانوذرات را از محصول نهایی واکنش جداسازی نمود. روش کاهش (Reduction)یا همان احیاء فلزات – یعنی



شکل ۳- برخی از نانوذرات اکسید فلزی به عنوان نانوکاتالیست

http://edu.nano.ir

الکترون گرفتن کاتیون فلزی و تبدیل آن به اتم فلز خنثی – روشی معمول برای سنتز کنترل شده ی نانوذرات به صورت کلوییید در محلول است. فرآیند کاهش به دو صورت شیمیایی و الکتروشیمیایی اجرا می شود:

۱–کاهش شیمیایی: معمول ترین روش کاهش است که در آن، نمک فلز مورد نظر در محلول با عوامل کاهنده مثل الکل ها و سدیم بوروهیدرید (NaBH4) به اتم فلزی کاهش یافته و تبدیل به نانوذره ی فلزی می شود.

۲–کاهش الکتروشیمیایی: در این روش در ازای یک عامل کاهنده شیمیایی، از الکترون های انباشته شده بر سطح الکترود استفاده می شود. در فرآیند کاهش الکتروشیمیایی از یک پیل متشکل از آند (محل اکسایش)، کاتد (محل کاهش) و الکترولیت (محلول نمکی دارای هدایت الکتریکی) استفاده می شود .

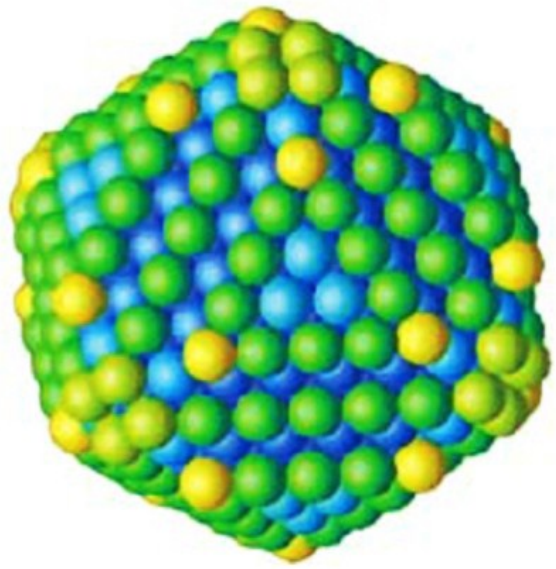
۱-۲- نانوکاتالیست با رفتار ناهمگن

کاتالیست ناهمگن به بستر نیاز دارد؛ در نانوکاتالیستها، بستر و کاتالیست، با هم تشکیل یک نانوکامپوزیت می دهند که برای رسیدن به بهترین عملکرد مناسب است .به عنوان مثال می توان به قرار گرفتن کاتالیست طلا بر سطح بستر دی اکسید تیتانیوم یا اکسید آهن اشاره کرد. این نانوکاتالیست ها به ترتیب به صورت Au/TiO2و Au/Fe2O3 نشان داده می شوند. این ها کاتالیست های بسیار خوبی برای اکسایش منوکسید کربن (آلاینده¬ای بسیار مضر و خطرناک) به دی اکسید کربن هستند. از آنجا که دی اکسید کربن خطر کم تری دارد، استفاده از این نانوکاتالیست می تواند خطرات زیست محیطی مونواکسید کربن را کاهش می دهد.

۳-ویژگی های نانوکاتالیست

۱–حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم: هر چه سطح فعال (سطح در دسترس برای انجام واکنش) به خصوص برای یک کاتالیست ناهمگن بیشتر باشد، جایگاه های فعال واکنش پذیر افزایش یافته و بازده کاتالیست بالا می رود. با فراهم آوردن سطح بیشتر برای یک ساختار کاتالیستی، در مقدار مصرفی نانوکاتالیست صرفه جویی شده و با افزایش واکنش دهنده های درگیرشونده در واکنش، سرعت(Rate) واکنش نیز بیشتر می شود.

۲–شکل و اندازه قابل کنترل: برای رسیدن به بیشینه فعالیت، باید بهترین و مناسب ترین اندازه نانوذره مشخص شود؛ در روشهای تولید نانوذرات، راه های زیادی برای کنترل ابعاد وجود دارد. براساس محاسبات رایانه ای و شبیه‌سازی (Simulation) می‌توان به اندازه مناسب برای یک نانوذره با بیش ترین فعالیت و در عین حال بیشترین پایداری دست یافت. بهترین کاتالیست ها از فلزات گرانبها Precious Metals مثل پلاتین(Pt) ، طلا (Au) و پالادیوم(Pd) تشکیل یافته اند. تخمین دقیق تر بهترین اندازه این نانوذرات در جهت دستیابی به بالاترین فعالیت کاتالیستی، به صرفه‌جویی در مصرف این ترکیبات کمک زیادی میکند.



شکل ۵– براساس محاسبات رایانه، خوشه ی پلاتین با ۶۱۱ اتم (با قطر حدود ۳ نانومتر)، بیش ترین فعالیت را دارد

۳– قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش: نانوکاتالیستها، چه همگن و چه ناهمگن، می‌توانند به راحتی از محصولات و باقی مانده اضافی واکنش گرها جدا شوند .همان گونه که ذکر شد، به دلیل بزرگی نانوذرات در مقایسه با اتم ها و مولکول ها، این ترکیبات در محیط واکنش قابل حل نبوده و معلق می مانند. به عنوان مثال، نانوذرات مغناطیسی

http://edu.nano.ir

(Magnetic Nanoparticles))کاربرد بسیار زیادی در حوزه کاتالیست دارند. زمانی که نانوذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیست در واکنش به کار می روند، در پایان میتوانند توسط اعمال یک میدان مغناطیسی مناسب از محیط جداسازی و بازیابی شوند.

٤- گزینش پذیری و بازده ی بالا: یک نانوکاتالیست، واکنش را در یک مسیر خاص و با گزینش مواد اولیه پیش می برد. این به آن معنی است که ترکیبات ناخواسته کمتر واکنش های فرعی را باعث می شوند و از تولید محصولات جانبی در طول فرایند جلوگیری می شود. همچنین نانوکاتالیست با سطح فعال بسیار بالای خود، بازده واکنش را در مسیر اصلی خود افزایش می دهد. به عبارت دیگر می توان گفت که حجم بالاتری از مواد اولیه به محصول نهایی تبدیل می شوند. مخلوط نهایی واکنش در این حالت بیشتر متشکل از محصول اصلی است و در صد کمی از محصولات جانبی و واکنشگرهای باقی مانده (آن هایی که در واکنش شرکت نکرده اند) وجود دارد. این فرآیند، روند خالص سازی و استخراج محصول (برای مثال یک دارو) را آسان و کم هزینه می کند .

٥-استعداد کلوخه ای شدن :(Aggregation) نانوذرات در پایدارترین حالت ساختاری خود نیستند، فعالیت سطحی بسیار بالا داشته و از این رو مستعد به هم چسبیدن، کلوخه ای شدن و در نتیجه از دست دادن ابعاد نانو می باشند. اگر فرآیند کلوخه ای شدن برای یک نانوکاتالیست اتفاق بیفتد، فعالیت آن کاهش چشم گیری پیدا می کند و به اصطلاح، غیرفعال می شود.

٦-تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی: به علت فعالیت سطحی بالا، گروه های مختلف آلی می توانند به سطح نانوکاتالیست ها متصل شوند. ازجهتی فعالیت سطحی بالا باعث می شود تا نانوکاتالیست ها با مواد معدنی نیز کامپوزیت تشکیل دهند. اصلاح شیمیایی نانوکاتالیست ها با اتصال گروه های مختلف تنوع زیادی را در عملکرد آن ها به وجود می آورد.

٧- منبع تهیه: نانوکاتالیست های طبیعی در طبیعت وجود دارند و در دسترس هستند. از این دسته می توان به نانوذرات خاک رس (Nanoclay) و نانوزئولیت ها (Zeolite)اشاره کرد. دسته دیگر نانوکاتالیست های سنتزی هستند که توسط بشر تولید می شوند و تنوع زیادی دارند؛ برای مثال نانوذرات اکسید فلزی از این دست هستند.

در جدول زیر، ویژگی های فوق در قالب مزایا و معایب نانوکاتالیست بررسی شده است:

٤-روش های استفاده از نانوکاتالیست فلزی

همانگونه که در بالا ذکر شد، مواد فعال کاتالیستی معمولا ترکیبات نادر و گران بهایی هستند. فلزات گروه پلاتین (Platinum Group Metals)که به PGM معروفند، شش فلز اوسمیوم(Os) ، ایریدیوم(Ir) ، رودیوم(Rh) ، روتنیوم (Ru)، پالادیوم (Pd)و پلاتین (Pt) را شامل می شود. فلزات PGMگران بها بوده و معروفترین عناصر کاتالیستی هستند. از این رو ارائه روش هایی برای صرفه جویی اقتصادی مناسب همراه با بهبود عملکرد برای چنین کاتالیست هایی ضروری است .روش های زیر در برگیرنده چنین رویکردهایی هستند:

١-ساختارهای پوسته-هسته(core-Shell) در یک نانوساختار، این اتم ها ی سطح هستند که نقش اصلی را بازی می کنند. معمولا اتم هایی که در مرکز یک نانوتوده قرار می گیرند، نقش عملکردی خاصی ندارند. در طراحی یک نانوساختار پوسته-هسته، فلز کاتالیستی گران بها نقش پوسته را بازی کرده و از یک ماده ارزان همچون سیلیکا در هسته استفاده می شود (مثل .SiO2@Pt) همچنین می توان از نانوذرات مغناطیسی به عنوان هسته استفاده نمود. در روش پوسته-هسته نه تنها فعالیت کاتالیست تا حد زیادی حفظ می شود، بلکه در مصرف فلزات پرقیمت نیز تا حد زیادی صرفه جویی می گردد.

٢-استفاده از مواد متخلخل به عنوان بستر: از مواد متخلخلی

http://edu.nano.ir

جدول ۲- مزایا و معایب نانوکاتالیست

ویژگی‌ها	مزایا	معایب
فیزیکی	حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم شکل و اندازه‌ی قابل کنترل قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش	استعداد اتصال به هم و تجمع
شیمیایی	گزینش‌پذیری و بازده‌ی بالا تنوع بالا و قابلیت اصلاح شیمیایی طبیعی و سنتزی	-

مثل سیلیکا یا سیلیکاژل (آیروژل سیلیکا که از روش سل ژل به دست می آید(، آلومینا (Alumina) و زئولیت (Zeolite)به عنوان بستر کاتالیست ها استفاده می شود. نانوذرات فلزی به صورت یکنواخت روی بستر متخلخل نشانده می شوند تا سطح فعال افزایش یابد. کاتالیست Pt/SiO2از این دسته است (شکل ٦-الف)

۳-نانوذرات دوفلزی :(Bimetallic Nanoparticle) در این رویکرد، نانوکاتالیست به صورت آلیاژی از فلز گران به همراه فلز ارزان قیمت مورد استفاده قرار می گیرد. یکی از موارد پرکاربرد در این زمینه نانوذرات) PtFe آلیاژ آهن و پلاتین) است.

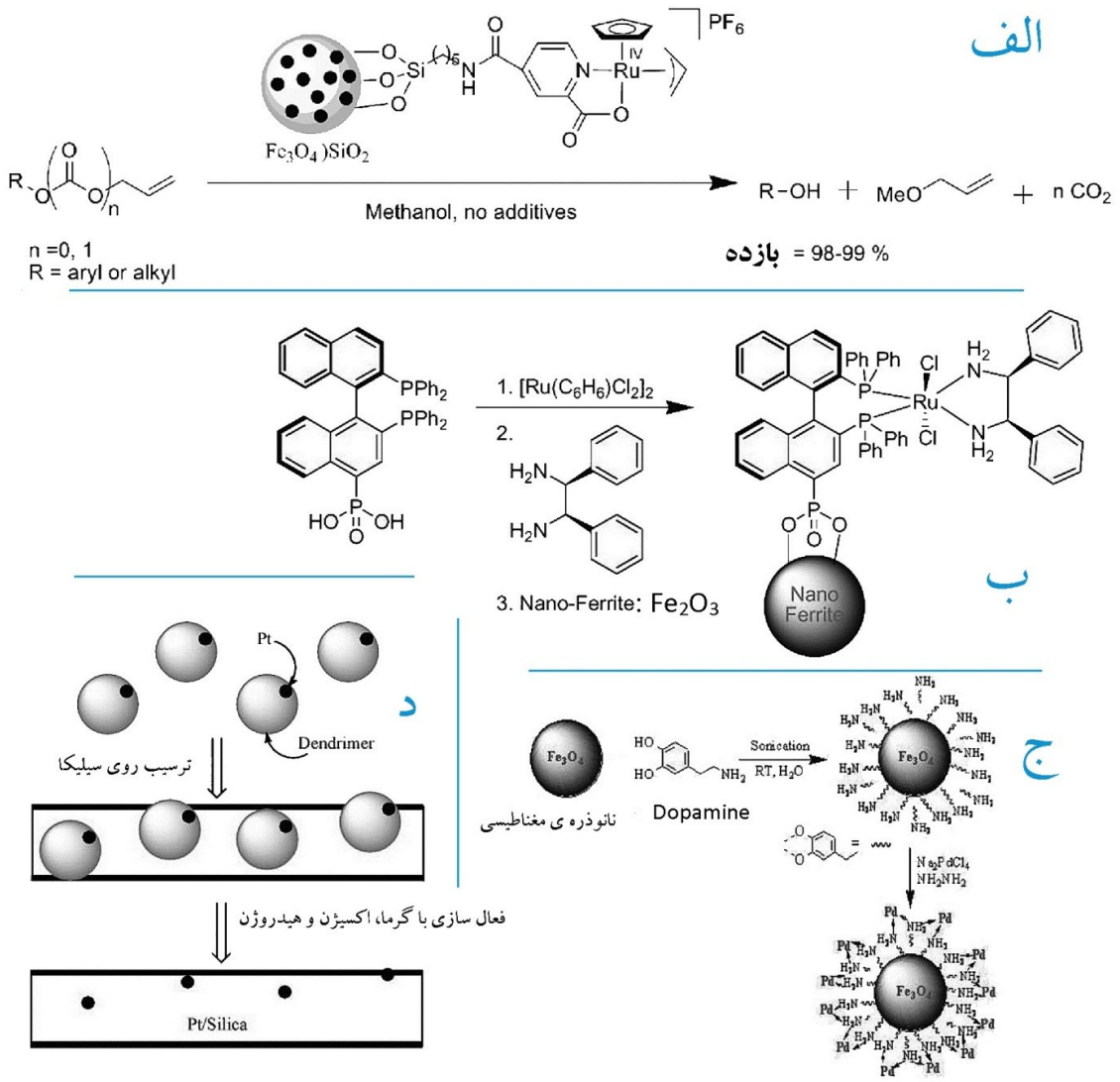
٤-نانوخوشه های دوفلزی :(Bimetallic Nanoclusters) در نانوخوشه هایی دوفلزی، فلز ارزان در مرکز و فلز گران قیمت کاتالیستی بر سطح وجود دارد. برای مثال نانوخوشه با مرکز Ni و سطح Pt یه عنوان یک نانوخوشه دوفلزی مطرح است.

٥-استفاده از بستر اکسید فلزی: یکی از معمول تر ین اکسید های فلزی که به عنوان بستر برای کاتالیست های گران بها مورد استفاده قرار می گیرد دی اکسید تیتانیوم است. کاتالیست Au/TiO2 نمونه ای از این دست است. اگر اکسیدهایی از فلزات با ساختاری شبکه ای فلوریت (Fluorite)مثل CeO2 ، ZrO2و ThO2 با ناخالصی هایی از جنس اکسید فلزات قلیایی یا قلیایی خاکی بهبود یابند، به عنوان بستر کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند. در ساختار فلوریت، آنیون ها در گوشه های یک مکعب کوچک داخل یک مکعب بزرگ از کاتیون ها هستند که کاتیون ها در گوشه ها و وسط وجه های مکعب بزرگ قرار دارند.

٦-استفاده از گروه های آلی: ترکیبات آلی میتوانند همچون پل، یک نانوذره مغناطیسی را به یک نانوذره کاتالیست نادر متصل کنند. این ساختار ترکیبی (کاتالیست مغناطیسی) میتواند پس از انجام واکنش به راحتی با اعمال میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شود. برای مثال ترکیب آلی دوپامین (Dopamine) که یک ماده شیمیایی طبیعی در سامانه عصبی است، اتم های پالادیوم (کاتالیست) را به نانوذره ی مگنتیت (Fe3O4) متصل می کند (شکل ٦-ج)

۷-استفاده از ترکیبات کمپلکس :(Complex) بسیاری از فلزات در یک عدد اکسایش خاص (به صورت یون) دارای فعالیت کاتالیستی می باشند. از آن جهت که یون ها به تنهایی در محیط واکنش ناپایدار می باشند، برای ایجاد پایداری ویا حفظ عملکرد، آن ها را به یک ترکیب کمپلکس تبدیل می کنند. ترکیب کمپلکس، یک ترکیب شیمیایی است که در آن ترکیبات آلی الکترون دهنده به نام لیگاند (Ligand) به مراکز فلزی (دارای کمبود و پذیرنده

http://edu.nano.ir



شکل٦– برخی از روشهای استفاده از نانوکاتالیست؛ الف: استفاده از نانوذرات در مواد متخلخل و اتصال به ترکیب کمپلکس، ب: اتصال نانوذره مغناطیسی به ترکیب کمپلکس، ج: استفاده از گروه آلی دوپامین به عنوان واسطه اتصال، د :استفاده از درختسان

الکترون) الکترون می دهند. لیگاندها معمولا حاوی اتم های الکترون دهنده و یا اتم های دارای زوج الکترون تنها (غیر پیوندی) هستند و از این رو می توانند الکترون های خود را در اختیار یون یا اتم های فلزی (که دارای کمبود الکترون هستند) قرار دهند و آن ها را پایدار نمایند. ترکیبات کمپلکس نیز معمولا همچون یون فلزی در محیط واکنش محلول بوده و بسیاری از کاتالیست های همگن ساختار کمپلکسی دارند.

از جهت دیگر نانوذرات مغناطیسی می توانند به اتم های آزاد لیگاند متصل شوند. از این رو ترکیبات کمپلکس از یک یون فلزی کاتالیستی می توانند بر سطح یک نانوذره مغناطیسی قرار گیرند. در این صورت کاتالیست کمپلکس شده می تواند با اعمال یک میدان مغناطیسی همچون یک کاتالیست ناهمگن در انتهای واکنش جداسازی شود. برای مثال اتصال کمپلکسی از فلز کاتالیستی و گران بهای روتنیوم (Ru) توسط اکسیژن های لیگاند آن به نانوذره ی فریت (Fe2O3) در شکل ٦–ب آورده شده است.

۸–جایگزینی فلزات کم بها: مطالعات متعدد در زمینه جایگزینی فلزات گران بها (PGM) با ترکیباتی ارزان تر مثل نانوذرات دی سولفید مولیبدن (MoS2) یا نانوذراتی با زمینه آهن در این راستا صورت گرفته است.

۹–استفاده از درخت سان (Dendrimer): درخت سان ها، ترکیباتی شبه پلیمری هستند که از یک مرکز منشعب شده و ساختار شاخه ای دارند. پرکاربردترین آن ها، پلی–

http://edu.nano.ir

آمیدوآمین (PAMAM) است. نانوذرات کاتالیستی می توانند در داخل حفره های یک درختسان جای گیرند. این کار معمولا برای حفظ فعالیت و به صورت همزمان پایداری نانوذرات کاتالیستی در شرایط واکنش صورت می پذیرد.
نانوذرات Pt در PAMAM به عنوان یک نمونه در شکل ٦ در آورده شده است.

۱۰–استفاده از نانوساختارهای متفاوت: برای دستیابی به کاتالیست فعال تر می توان از اشکال مختلف نانوساختاری دیگر مثل نانومیله ها، نانولوله هاو ... نیز استفاده نمود. نانومیله های Co3O4 که سطح فعال بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی دارند به عنوان مثال معرفی می شوند.

بحث و نتیجه گیری

ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیست مهیا کرده است. سطح فعال بالا و گزینش-پذیری عالی در نانوکاتالیست ها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می شود. نانوکاتالیست، محاسن کاتالیست های همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده است. ساختارهای نانوکاتالیستی بسیار متنوع هستند؛ همچنین جداسازی و تغییر در عملکرد آن ها توسط اصلاح شیمیایی آسان است .هرچند روند تحقیقات در زمینه-ی سازوکار (Mechanism) واکنش های نانوکاتالیست ها، کند و پراکنده بوده است، تحقیقات در سایر جنبه های این علم، به سرعت ادامه دارد و بر جذابیت آن روز به روز افزوده میشود.

فهرست

منابع

1. Vivek Polshettiwar, Rajender S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis", Green Chem, Vol. 12, pp. 743–754, (2010).
2. http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=18846.php
.3Wei Liu, "CATALYST TECHNOLOGY DEVELOPMENT FROM MACRO- MICRO- DOWN TO NANO-SCALE", CHINA PARTICUOLO-GY, Vol. 3, No. 6, pp. 383-394, (2005).

قسمت دوم: کاتالیزورهای نوری

کاتالیزور نوری (Photocatalyst) به گروهی از کاتالیزورها گفته می‌شود که وقتی در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، فعال می‌شوند. در واقع کاتالیزورهای نوری در اثر تابش نور از طریق کاهش انرژی فعال سازی (Activation Energy) واکنش، منجر به بروز یا سرعت بخشیدن به واکنش های شیمیایی می‌شوند؛ در حالی که خود بدون تغییر باقی می‌مانند. عملکرد کاتالیزورهای نوری بدین طریق است که پس از جذب نور (معمولا اشعه‌ی فرابنفش)، الکترون های آن‌ها برانگیخته شده و از مدار خود جدا می شوند و در نتیجه حفره‌ای برجا می‌ماند که خاصیت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارد، در عین حال الکترون نیز خاصیت احیا کنندگی قوی دارد. جفت-های الکترون حفره‌ی ایجاد شده با مولکول‌های موجود در سطح ذرات واکنش می دهند و نتایج مورد نظر حاصل می‌شود. در این مقاله ابتدا به معرفی کاتالیزورهای نوری می پردازیم و در ادامه انواع، عملکرد، روشهای تهیه و کاربرد این نوع کاتالیزورها بررسی می شود.

۱-مقدمه، تاریخچه

اولین کاتالیزور نوری معرفی شده، تیتانیوم دی اکسید (Titanium dioxide, TiO_2)است. تاکنون به طور دقیق مشخص نشده که اولین بار در چه زمانی و توسط چه کسی از تیتانیوم دی اکسید برای القای واکنش‌های شیمیایی استفاده شده است .در سال ۱۹۳۸ از تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیزوری که در حضور نور فعال می‌شد، در صنعت رنگ سازی استفاده شد؛ اما در گزارش های ارایه شده واژه‌ی کاتالیزور نوری به کار نرفت و تیتانیوم دی اکسید به عنوان حساس کننده نوری (Photosensitizer) معرفی شد. در سال ۱۹۵۶ ماشیو در گزارشی در مورد خود اکسایش انجام شده توسط تیتانیوم دی اکسید، از آن به عنوان کاتالیزور نوری یاد کرد . فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ به کمک آند تیتانیوم دی اکسید و تحت تأثیر نور فرابنفش، فرآیند آب کافت را (تجزیه آب به اکسیژن و هیدروژن) را انجام دادند به این ترتیب کاربرد گسترده ی کاتالیزورهای نوری در واکنش‌های اکسایش و کاهش آغاز شد.

۲-معرفی کاتالیزورهای نوری

کاتالیزور های نوری به منظور حذف آلاینده هایی که به وسیله ی فرایندهای زیستی حذف نمی‌شوند، سال‌هاست که در کشورهای صنعتی به کار می‌روند. کاتالیزورهای نوری به طور عمده اکسید های جامد نیمه رسانا هستند که تحت تابش نور، با انرژی کافی فعال می‌شوند کلروفیل در گیاهان مشابه کاتالیزور های نوری عمل می کند. در مقایسه با فتوسنتز که در آن کلروفیل نور خورشید را جذب کرده و توسط آب و کربن دی اکسید، اکسیژن و گلوکز تولید می‌کند، در فرایند کاتالیزوری نوری مواد آلی در حضور نور، آب و کاتالیزور به کربن دی اکسید و آب تبدیل می شود (شکل ۱)

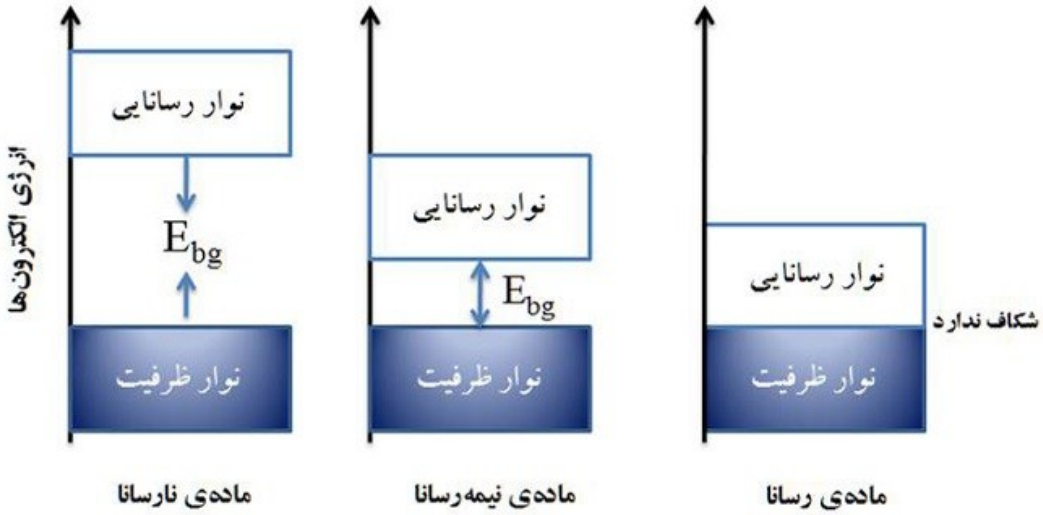
کاتالیزورهای نوری می‌توانند به صورت مواد معلق محلول یا لایه‌های تثبیت شده روی بستر (Substrate) به کار روند .

۳-سازوکار و عملکرد کاتالیزورهای نوری

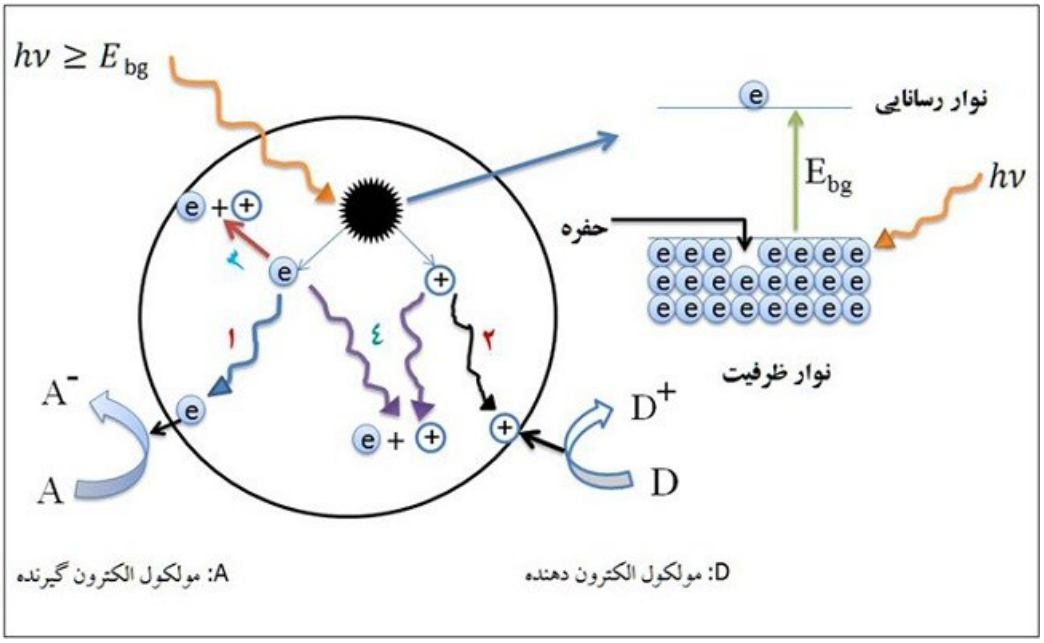
بر خلاف فلزات که سطوح الکترونی پیوسته‌ای دارند، در نیمه رساناها بین نوار ظرفیت (Valence Band, VB) و نوار رسانایی (Conduction Band, CB) ، شکاف انرژی (Band-

* محبوبه طایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه یاسوج دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

http://edu.nano.ir



شکل ۲– شکاف انرژی در مواد رسانا، نیمه رسانا و نارسانا



شکل ۳– مسیرهای مختلف عملکرد یک کاتالیزور نوری در اثر جذب نور

gap energy, Ebg)وجود دارد (شکل ۲). چون شکاف انرژی موجود در نیمه رساناها بر خلاف مواد نارسانا کوچک است (حدود ٤ الکترون ولت) ، طی تابش نور به کاتالیزورهای نوری نیمه رسانا فوتون‌هایی که انرژی مساوی یا بیشتر از انرژی شکاف دارند، جذب شده و سبب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی می‌شوند و در نتیجه به طور همزمان یک محل خالی از الکترون (h^+) در نوار ظرفیت به نام حفره ایجاد می شود (معادله ی ۱)

$$h\nu + \text{نیمه‌رسانا} \rightarrow h^+ + e^- \qquad \text{(معادله‌ی ۱)}$$

الکترون‌های نوری آزاد نوار رسانایی (eCB) و حفره‌های نوری نوار ظرفیت (hVB $^+$) به چند صورت و از طریق چند مسیر عمل می کنند که در شکل ۳ به وضوح نشان داده شده است.

تعدادی از الکترون‌ها و حفره‌های نوری می‌توانند به سطح کاتالیزور نوری برسند و سبب کاهش یا اکسایش گونه‌های آلی و غیر آلی جذب شده روی سطح کاتالیزور شوند. الکترون توسط یک پذیرنده جذب و سبب کاهش آن می‌شود (مسیر ۱). تحت اتمسفر محیط، اکسیژن به عنوان گیرنده عمل کرده و رادیکال فوق العاده اکسنده ی هیدروکسیل تولید می‌شود. به همین ترتیب حفره نیز ضمن مهاجرت به سطح کاتالیزور نوری از گونه ی دهنده الکترون

http://edu.nano.ir

شکل ٤- ساختارهای بلوری تیتانیوم دی اکسید شامل روتیل، آناتاز و بروکیت (به ترتیب از چپ به راست)

(Electron Donor)جذب کرده و آن را اکسید می کند (مسیر ۲). اگر محیط اطراف یعنی آب یا حلال دارای گروه هیدروکسی باشد، حفره آب یا گروه هیدروکسی موجود در سطح کاتالیزور را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می کند. بازترکیبی حفره و الکترون با مسیر انتقال بار رقابت می‌کند. بازترکیبی حفره و الکترون در سطح نیمه رسانا (مسیر ۳) یا در عمق آن (مسیر ٤) همراه با آزاد شدن گرما رخ می‌دهد. همچنین الکترون‌های تولید شده می‌توانند به طور مستقیم برای تولید برق در سلول‌های خورشیدی به کار روند.

٤-انواع کاتالیزور نوری

٤-١- اکسیدهای فلزی

از میان ترکیباتی که به عنوان کاتالیزور نوری عمل می کنند، تیتانیوم دی اکسید تنها ماده ی صنعتی مناسب حال حاضر و حتی آینده است؛ چرا که اکثر فعالیت های نوری مؤثر را دارد، پایدارترین و کم هزینه‌ترین کاتالیزور نوری است و به علاوه از زمان باستان تاکنون به عنوان رنگدانه ی سفید استفاده شده و بنابراین تاریخ نیز امنیت آن را برای انسان و محیط تضمین کرده است تیتانیوم دی اکسید به سه شکل بلوری آناتاز(Anatase) ، روتیل (Rutile) و بروکیت (Brucite)یافت می شود که در میان آن ها تنها آناتاز و روتیل فعالیت کاتالیزوری نوری دارند (شکل ٤). آناتاز نسبت به روتیل فعالیت نوری بیشتری نشان می دهد و بنابراین کاربرد بیشتری نیز دارد .

تیتانیوم دی اکسید به صورت پودری، بلوری و لایه نازک تهیه می‌شود این ماده در محدوده ی نور فرابنفش فعال است و این بخش از نور تنها ٤ ٪ از نور خورشیدی را که به زمین می‌رسد تشکیل می‌دهد؛ بنابراین لازم است این کاتالیزور نوری کارآمد به نحوی اصلاح شود تا در محدوده ی نور مرئی نیز فعال باشد

برای بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری تیتانیوم دی اکسید از روش های زیر استفاده می شود :

٤-١-١- اختلاط :(Doping)

اختلاط تیتانیوم دی اکسید با عناصر فلزی مثل طلا، پلاتین و عناصر غیر فلزی از قبیل کربن و نیتروژن سبب افزایش واکنش های انتقال بار و پایداری حرارتی کاتالیزور نوری می‌شود

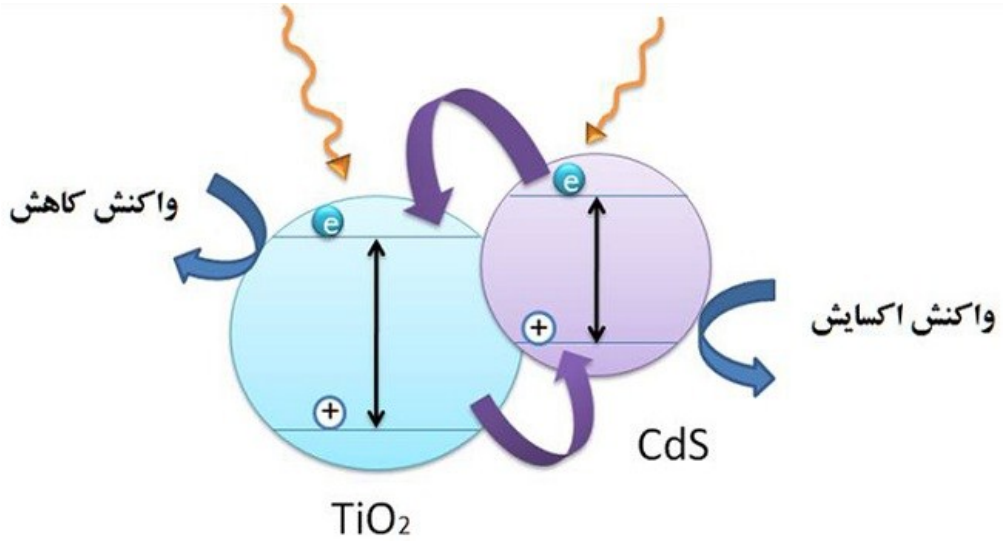
٤-١-٢- اصلاح شیمیایی سطح (Surface Chemical Modification):

اصلاح شیمیایی سطح برای کارایی بهتر کاتالیزور نوری، جلوگیری از بازترکیبی بارها)الکترون- حفره) و جدایی هر چه بیشتر آن‌ها ضروری است که به دو روش زیر انجام می شود:

٤-١-٢-١- حساس سازی :(Sensitization)

استفاده از حساس کننده هایی از قبیل نیمه رساناهای غیر آلی، فلزات و رنگ‌های آلی که در ناحیه ی مرئی جذب دارند، باعث می‌شود الکترون های نوری از حساس کننده به تیتانیوم دی اکسید منتقل شوند و بدین ترتیب علاوه بر این که جدایی بار رخ می‌دهد، نور رسانی نیز در ناحیه ی مرئی انجام می‌شود. نانو لوله‌های کربنی حساس کننده هایی

http://edu.nano.ir



شکل ۵- انتقال بار در نیمه رسانای جفت شده ی کادمیوم سولفید- تیتانیوم دی اکسید

هستند که الکترون‌های نوری برانگیخته را از تیتانیوم دی اکسید دریافت کرده و بازترکیبی الکترون و حفره را به تأخیر می‌اندازند

٤-١-٢-٢-جفت شدن (Coupling) دو نیمه رسانا:

جفت شدن دو نیمه رسانا که نوار ظرفیت و رسانایی آن ها سطوح انرژی مختلفی دارند، سبب جدایی مؤثرتر بار می‌شود. ممکن است یکی از نیمه رساناها مورد تابش قرار گیرد که در این حالت الکترون نوری تولید شده در نیمه رسانای فعال به نوار رسانایی (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)کاتالیزور نوری دیگر منتقل می‌شود. اگر هر دو کاتالیزور نوری مورد تابش قرار گیرد الکترون و حفره هر دو منتقل می‌شوند. جفت شدن نیمه رسانایی چون کادمیوم سولفید (CdS) به کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید نه تنها حساسیت آن را به سمت ناحیه ی مرئی می‌برد، بلکه سبب افزایش کارایی کاتالیزور نوری نیز می‌شود. انرژی نور مرئی نمی‌تواند سبب برانگیخته شدن تیتانیوم دی اکسید در نیمه رسانای جفت شده ی کادمیوم سولفید- تیتانیوم دی اکسید شود، اما به اندازه ی کافی بزرگ است که سبب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت کادمیوم سولفید (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)به نوار رسانایی آن شود. حفره ی ایجاد شده در لایه ی ظرفیت کادمیوم سولفید باقی می‌ماند، اما الکترون به نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید که سطح پایین‌تری دارد مهاجرت می‌کند و سبب جدایی بار و بهبود کارایی کاتالیزور نوری می‌شود (شکل ۵)

علاوه بر تیتانیوم دی اکسید، سایر اکسیدهای فلزی از قبیل روی اکسید(ZnO) ، زیرکونیوم دی اکسید(ZrO_2) ، تنگستن تری اکسید (WO_3) و هماتیت (Fe_2O_3) نیز به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می‌شوند

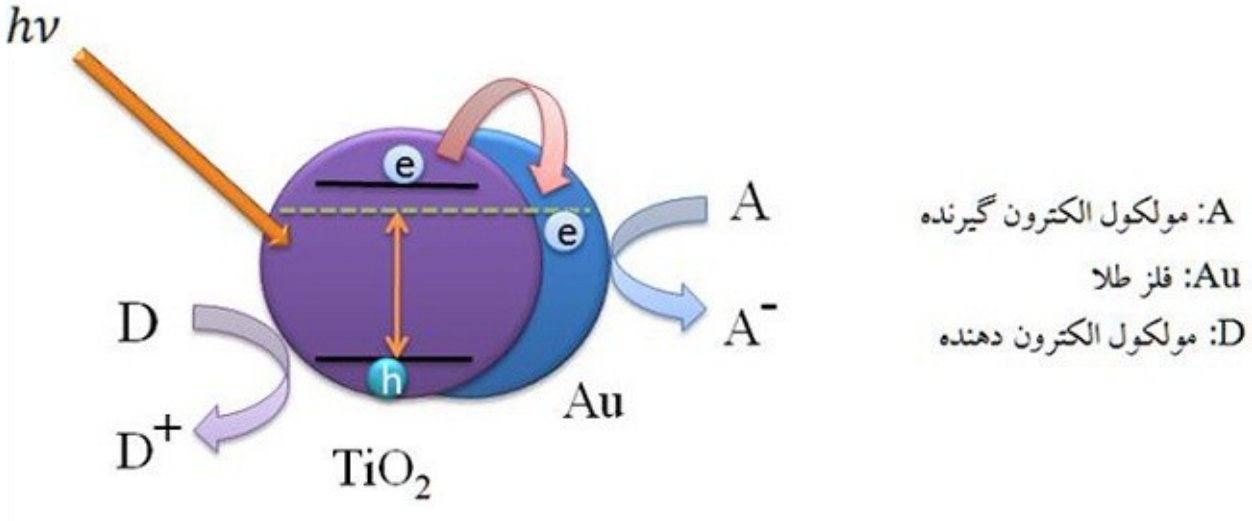
٤-٢- سولفیدهای فلزی

این دسته از کاتالیزورهای نوری در محدوده ی نور مرئی استفاده می‌شوند. کادمیوم سولفید و روی سولفید (ZnS) از مهم ترین کاتالیزورهای نوری سولفیدهای فلزی هستند

٤-٣- نانو کاتالیزور نوری

استفاده از کاتالیزورهای نوری در مقیاس نانو روشی امیدبخش برای بهبود خاصیت کاتالیزوری نوری و کاربرد تجاری آن ها به شمار می‌رود؛ چرا که خصلت کاتالیزوری نه تنها به ماده، بلکه به اندازه ذرات نیز وابسته است و مواد نانو می‌توانند رفتارهای کاملاً متفاوتی در مقایسه با مواد توده ای نشان دهند. در سال ۱۹۸۱ برای اولین بار از سیستم نانو در واکنش‌های اکسایش- کاهش استفاده شد و از آن زمان به بعد مطالعات گسترده ای روی سیستم های نانو کاتالیزوری انجام شده است. با کوچک شدن اندازه ی نیمه رسانا، تعداد اتم‌های بیشتری در سطح قرار می‌گیرند و در

http://edu.nano.ir



شکل ٦- اصلاح کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید با فلز طلا

نتیجه نسبت سطح به حجم افزایش یافته و به دنبال آن خصلت کاتالیزوری نیز افزایش پیدا می‌کند.

اندازه ی بهینه ای برای نانو کاتالیزورهای نوری وجود دارد و در صورتی که اندازه ی ذرات از اندازه ی بهینه کمتر شود، جفت شدن سطحی رخ داده و جفت‌های الکترون - حفره سریع تر از این که منتقل شوند در سطح جفت می‌شوند .اندازه ی بهینه برای کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید حدود ۱۰ نانومتر است. در سال‌های اخیر نانو کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید برای تجزیه ی مواد آلی و غیر آلی مضر، فلزات سنگین، باکتری‌ها و ویروس های موجود در آب و پساب‌ها، به عنوان پوشش سرامیک‌ها و در ساخت غشاهای غیرآلی مورد توجه قرار گرفته است .برای افزایش خاصیت کاتالیزوری نوری نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید، آن را با یون های فلزی تغلیظ می‌کنند. یون فلزی حفره‌ها و الکترون‌ها را به دام می‌اندازد و مانع بازترکیبی آن‌ها می‌شود و در نتیجه واکنش‌های انتقال بار بین وجهی را افزایش می‌دهد (شکل ٦)

٥-خواص کاتالیزوهای نوری

یک کاتالیزور نوری ایده‌آل برای اکسایش در فرایند کاتالیزوری نوری باید دارای شرایط زیر باشد.

پایداری نوری

خنثی بودن فیزیولوژیکی و شیمیایی

در دسترس و ارزان قیمت بودن

توانایی جذب سطحی واکنشگرها تحت فعال سازی فوتونی مؤثر

غیر سمی بودن

دارا بودن انرژی شکاف (گاف انرژی) مناسب

تجزیه نشدن بعد از تشکیل حفره

٦-مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری در واکنش‌ها

هزینه ی کمتر، واکنش‌های سریع تر و شرایط واکنش ملایم تر از جمله مهم ترین مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری نسبت به سایر کاتالیزورهاست. از جمله مزایای مهم دیگر این کاتالیزورها می توان به این ویژگی اشاره کرد که با استفاده از این کاتالیزورها طیف وسیعی از آلودگی های محیط زیستی آلی به کربن دی اکسید و آب تبدیل می شود

۷- روش‌های تهیه ی کاتالیزور نوری:

۷-۱- روش رسوب گیری:

این روش شامل رسوب گیری از هیدروکسیدها با اضافه کردن یک محلول بازی (مانند آمونیوم هیدروکسید (NH_4OH)یا سدیم هیدروکسید ((NaOH) به پیش ماده های سازنده ی کاتالیزور نوری از قبیل تیتانیوم تری کلرید ($TiCl_3$)یا تیتانیوم ترا کلرید ($TiCl_4$) است. در ادامه طی عمل تکلیس (Calcination) یعنی گرما دادن تا دمایی پایین تر از نقطه ی ذوب ماده برای حذف آب و تغییر

http://edu.nano.ir

خواص فیزیکی و شیمیایی آن، اکسیدهای بلوری ایجاد می‌شود. از معایب این روش می‌توان به کنترل خسته کننده اندازه ذرات اشاره کرد

۷-۲- روش سولوترمال Solvothermal و هیدروترمال Hydrothermal

روش حلال دمایی شامل واکنش‌های شیمیایی در محیط آلی و روش آب دمایی شامل واکنش‌های شیمیایی در محیط آبی می باشد. معمولاً در ادامه برای بلورینگی بیشتر، نمونه تحت حرارت قرار می گیرد

۷-۳- روش سل ژل (Sol-gel)

کاتالیزورهای نوری که دارای ساختار پودری ریز هستند قدرت اکسیدکنندگی خوبی دارند، ولی جداسازی این کاتالیزورها از حالت معلق مشکل است. برای رفع این مشکلات، تیتانیوم دی اکسید را به صورت لایه های نازک، از روش سل ژل تهیه می کنند .روش سل ژل دو واکنش پی در پی است که در مرحله ی اول سل (محلول همگن) تهیه شده و سپس به ژل (مولکول های سنگین سه بعدی پلیمری) تبدیل می شود. این روش به دو صورت آلکوکسیدی و غیر آلکوکسیدی انجام می شود. در روش غیر آلکوکسیدی از نمک های غیر آلی مانند نیترات، کلرید، استات و کربنات و در روش آلکوکسیدی از آلکوکسیدهای فلزی به عنوان مواد شروع کننده استفاده می‌شود .در ابتدا پیش اده تحت آب کافت (در حلال الکل به همراه آب و کاتالیزور) به سل تبدیل می‌شود و در ادامه تشکیل سیستم دو فازی ژل مانندی که شامل هر دو فاز مایع و جامد است را می دهد. با به کار بردن کاتالیزورهای اسیدی، سرعت آب کافت افزایش یافته و محصول به صورت بلوری به دست می‌آید. با استفاده از کاتالیزور بازی، سرعت مرحله ی مایع شدن زیاد شده و محصول پودری می‌شود. در مواردی که کسر حجمی ذرات کم است، بعد از تشکیل رسوب، مایع اضافی سر ریز می‌شود. برای شتاب دادن به فرایند جداسازی فازها می‌توان از روش گریز دادن (Centrifuge) استفاده کرد. مایع اضافی را با خشک کردن حذف می‌کنند. به علت سرعت تشکیل بالا، محصول حاصل از روش سل-ژل بی‌شکل است و برای بهبود خواص مکانیکی و پایدارتر شدن ساختار محصول، در دمای بالا حرارت داده می‌شود تا به ذرات بلور تبدیل شود. برای شستشوی محصول از آب دو بار تقطیر شده استفاده می‌شود. این روش دارای مزایایی از قبیل سهولت انجام واکنش، ارزان بودن، خلوص و همگنی محصول است

۷-٤- سایر روش‌ها

روش میکروامولسیون، تهیه الکتروشیمیایی، استفاده از تابش دهی فراصوت (Ultrasonic irradiation) و رسوب‌گیری از بخارهای شیمیایی از دیگر روش‌های تهیه ی کاتالیزورهای نوری هستند.

۸- بازیابی (Recovery) کاتالیزور نوری

کاتالیزور نوری به دلیل متصل شدن محصول‌های جانبی یا حدواسط‌های اکسید شده غیر فعال می‌شود. سه روش برای بازیابی کاتالیزور نوری غیر فعال شده وجود دارد :بازیابی گرمایی، بازیابی کاتالیزوری نوری و بازیابی از طریق شستشو. در بازیابی گرمایی با بالا بردن دما (بالاتر از ٤٥٠ درجه سانتیگراد (حدواسط‌ها از مکان های فعال جدا می‌شوند. بازیابی کاتالیزوری نوری با استفاده از تابش فرابنفش در معرض رطوبت انجام می‌شود. شستشوی ساده‌ی کاتالیزور نوری با آب مقطر سبب بازیابی کامل فعالیت‌های اولیه آن می‌شود.

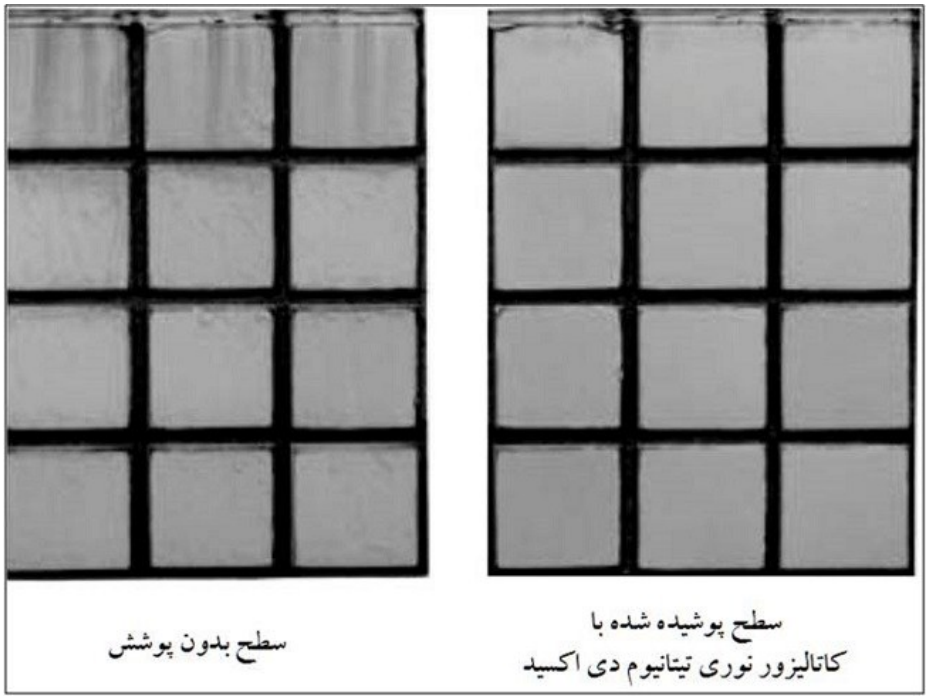
۹- کاربرد کاتالیزورهای نوری

امروزه کاتالیزورهای نوری در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد دارند. از جمله مهم ترین کاربردهای آن ها می توان به موارد زیر اشاره کرد

کاربردهای پزشکی و زیست شناختی (اثر ضد باکتری، ضد تومور، ضد سیاه زخم و از بین برنده ی سلول های سرطانی)

اثر خود تمیز کنندگی به ویژه در نمای خارجی ساختمان و

http://edu.nano.ir



شکل ۷- اثر خود تمیز کنندگی بر آجر دیوار

شکل ۸- اثر ضد بخار در آینه اتومبیل

سطوح در بیمارستان و آزمایشگاه‌ها (شکل ۷)

اثر ضد بخار (شکل ۸)

حذف میکرو ارگانیسم ها در نواحی که استفاده از آفت کش‌ها و عوامل تمیز کننده‌ی شیمیایی بی اثر یا ممنوع است (مانند صنایع غذایی و داروسازی)

کاربردهای محیطی (تصفیه ی آب، پساب و هوا)

انجام بسیاری از واکنش‌ها و تهیه ی ترکیب‌های آلی (مانند پلیمری شدن، اکسایش و کاهش)

نتیجه‌گیری

کاتالیزورهای نوری، انرژی را از طول موج خاصی از نور دریافت کرده و باعث انجام واکنش می شوند. معرفی این کاتالیزورها منجر به ارایه ی روش های دوست دار محیط زیست برای بسیاری از مشکلات موجود در جوامع امروزی شده است. به دلیل صنعتی بودن اکثر کشورها، از میان کاربردهای گوناگون کاتالیزروهای نوری، حذف آلاینده‌ها از آب و هوا بسیار مهم است؛ چرا که کم هزینه و ایمن است و هیچ محصول جانبی و پسماندی به جا نمی گذارد. با توجه به کاهش منابع سوخت های فسیلی، تهیه ی سوخت‌های شیمیایی مانند هیدروژن که از آب کافت آب توسط کاتالیزورهای نوری قابل تهیه هستند بسیار مطلوب

http://edu.nano.ir

است. تیتانیوم دی اکسید به دلیل دارا بودن خواصی از قبیل قیمت پایین، در دسترس و غیر سمی بودن پرکاربردترین کاتالیزور نوری در اکثر موارد می باشد. بهبود عملکرد کاتالیزور نوری به شدت به فناوری نانو وابسته است. نانو کاتالیزورهای نوری خواص کاتالیزوری نوری و استفاده‌های تجاری بهتری دارند و پژوهشگران در جستجوی روش‌های جدیدی برای تهیه ی نانوکاتالیزورهای نوری جامدی هستند که به طور مؤثر بتوانند انرژی خورشید را به انرژی شیمیایی تبدیل کنند.

فهرست

منابع

1. Vivek Polshettiwar, Rajender S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis", Green Chem, Vol. 12, pp. 743–754, (2010).
2. http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=18846.php
.3Wei Liu, "CATALYST TECHNOLOGY DEVELOPMENT FROM MACRO- MICRO- DOWN TO NANO-SCALE", CHINA PARTICUOLO-GY, Vol. 3, No. 6, pp. 383-394, (2005).

قسمت سوم: کاتالیست های انتقال فاز

کاتالیست های انتقال فاز یا PTC =Phase Transfer Catalyst درشیمی به عنوان کاتالیست ها کمک کننده به مهاجرت یک واکنشگر از یک فاز به فازی که واکنش در آن صورت می گیرد، تعریف می شود. در فرایند استفاده ازکاتالیست های انتقال فاز، انتقال گونه از درون فازها آسان شده و باعث می شود واکنش بین دو واکنش دهنده در دو فاز غیرقابل امتزاج انجام شود. کاتالیست های انتقال فاز به طور گسترده ای در سنتز مواد شیمیایی هم در سیستم های مایع-مایع و هم در سیستم های مایع-جامد استفاده می شوند. یک روش عملی استفاده ازPTC ، که امکان جداسازی آن را فراهم می کند، ثابت نگه داشتن کاتالیست روی سطح جامد می باشد.

۱-مقدمه

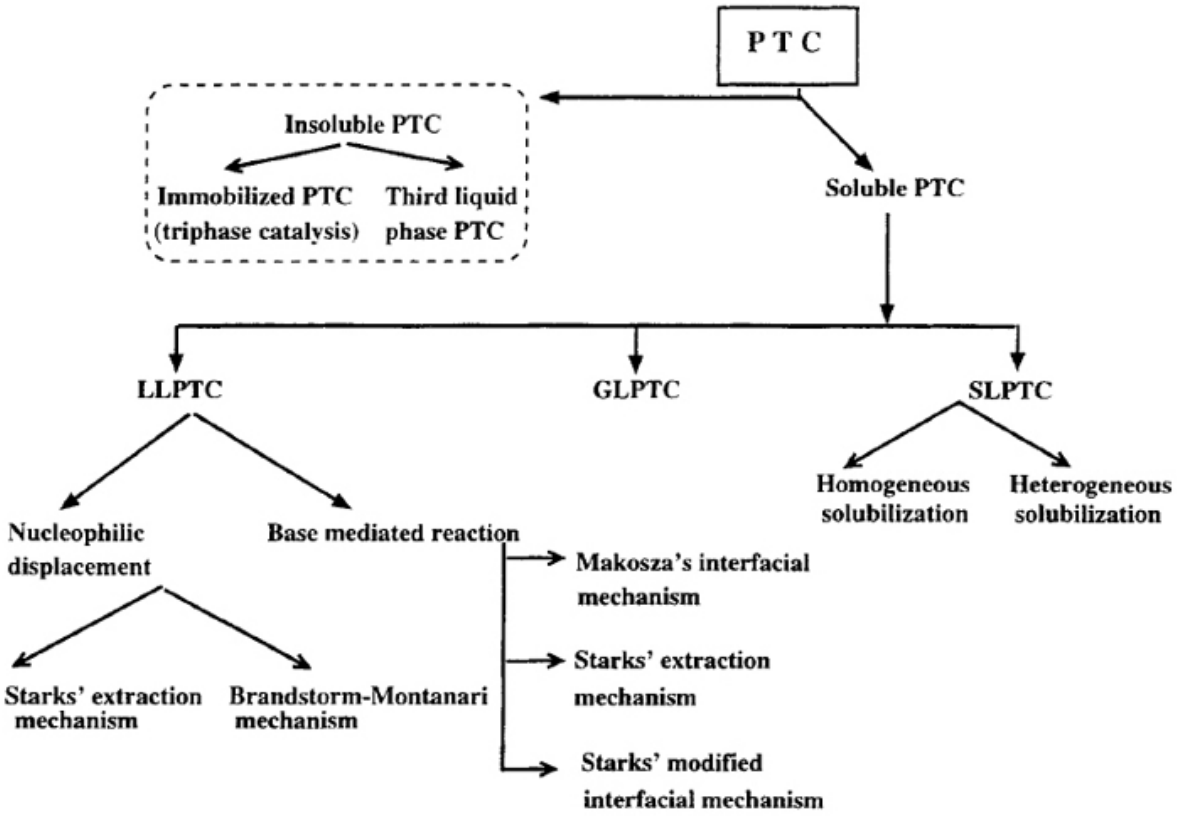
اصل PTC توسط سجوبر و رابن در سال ۱۹۸۱ عنوان شد. علت این نامگذاری برای کاتالیست ها انتقال فاز را در روش عملکرد آن ها می توان درک کرد. کاتالیست های انتقال فازPTC ، عاملی که در مسیر معینی در رفت و آمد (مانند یک شاتل) برای انتقال آنیون ها و ترکیبات طبیعی از فاز آبی (Aqueous) یا جامد به فاز آلی (Organic) یا ناحیه ما بین دو فاز هستند. در آنجا واکنشگر آلی تجمع یافته و واکنش با سرعت نسبتاً یا بسیار زیاد صورت می گیرد. این افزایش سرعت به دلیل کاهش آبپوشی یا تجمع حلال با آنیون ها یا ترکیبات طبیعی در فاز آلی و در نتیجه کاهش انرژی اکتیواسیون در حضور PTC برای واکنش با واکنش گر می باشد .

مشکل واکنش هایی که در آن ها دو گونه که یکی نوکلئوفیل (Nucleophile) قابل حل در آب و یکی الکتروفیل (Electrophile) غیر قابل حل در آب است به طور ابتدایی با افزایش حلال هایی که مشابه آب و حلال های آلی هستند مثل اتانول حل می شود. اما میزان افزایش سرعت کم است که علت آن هم حلالیت زیاد نوکلئوفیل است. هم چنین حلال های قطبی غیرپروتیک (Aprotic) گران قیمت مانند دی متیل فرمامید یا دی متیل سولفوکساید می توانند استفاده شوند، اما عیب آن ها جداسازی سخت و پرهزینه از مخلوط واکنش است. یک روش کارآمد و آسان استفاده از عامل های انتقال فاز است که در مقادیر کاتالیتیکی به کار می روند و آنیون های واکنش پذیر را از محلول آبی یا فاز جامد به درون فاز آلی انتقال می دهند.

۱-۱- انواع کاتالیست های انتقال فاز

عامل هایی که به عنوان کاتالیست انتقال فاز استفاده می شوند شامل: نمک های آمونیوم و فسفونیوم، اترهای تاجی (Crown Ether)، اترهای بزرگ حلقه آزا(Aza Crown) ، کریپتان ها(Cryptand) ، پلی اترهای زنجیر باز مانند پلی اتیلن گلیکول و دی متیل اترها، نمک های آمونیوم و فسفونیوم نوع چهارم بیشترین استفاده را به عنوان کاتالیست انتقال فاز دارند. زمانی که کاتالیست انتقال فاز مانند نمک های چهارتایی آمونیم وفسفونیوم (برای مثال تترا بوتیل آمونیوم) باشد به آنها quat هم گفته می شود و در واکنش ها با علامت اختصاری Q^+و یا به صورت جفت یون Q^+X^- (X-آنیونی که با آن واکنش داده بوده است) نشان داده می شود. همچنین این نمک ها بیشترین کاربرد صنعتی را نیز دارند. لیگاندهای چند دندانه مشابه اترهای تاجی و کریپتاندها نیز به طور گسترده ای به عنوان کاتالیست های

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱ –دسته بندی واکنش های PTC

PTاستفاده می شوند. به ویژه در سیستم های جامد–مایع، که این به علت توانایی بالای آن ها برای کمپلکس شدن و حل کردن کاتیون های فلزی است. اما علی رغم فعالیت بالای آن ها به عنوان کاتالیست انتقال فاز برای کاربردهای صنعتی به علت هزینه های بالا و سمیت آن ها مناسب نیستند. پلی اترهای زنجیر باز مانند پلی اتیلن گلیکول و مشتقات آن ها نیز به طور گسترده ای به عنوان کاتالیست PTاستفاده می شوند. اگر چه فعالیت کمتری نسبت به نمک های نوع چهارم آمین و اترهای تاجی دارند اما امنیت زیست محیطی بیشتری دارند. از جمله ویژگی های پلی اتیلن گلیکول پایداری، بازیافت آسان ، غیر سمی بودن، زیست تخریب پذیری و در دسترس بودن آن می باشد. امروزه کاتالیست های PT مختلف دیگری نیز توسعه یافته اند که کاربردهای ویژه ای در انواع خاصی از واکنش ها دارند. که از آن جمله می توان مشابه های پلیمری حلال های دی پلار آپروتیک مانند-N,N دی متیل فرمامید، N- متیل–۲– پرولیدون، تترا متیل اوره و... را نام برد که در فرم محلول ویا ثابت نگه داشته روی فاز جامد استفاده شده اند .) TDA-1تریس ۶)و۳– دی اکساهلپتیل) آمین) نیز یک کاتالیست سنتزی و پایدار برای واکنش های جامد–مایع است که هم تحت شرایط بازی قوی وهم دماهای بالا پایدار است. نمک -Nآلکیله ٤– دی آلکیل آمینوپیریدین نیز کاتالیست انتقال فازی است که برای سنتز پلیمرها و مونومرها در دمای بالا می توان استفاده کرد. همچنین کاتالیست های انتقال فاز چند سایتی می توانند در فرم های غیر پلیمری محلول از بستر های پلی هالوژنه سنتز شوند، مانند کاتالیست دی آمونیوم دی کلرید که در واکنش افزایشی دی کلروکاربن به استایرن گزارش شده است. از مزایای کاتالیست انتقال فازچند سایتی فعالیت کاتالیتیکی بالا در هر گرم کاتالیست استفاده شده، شرایط ملایم و آلودگی کم محصول است.

۱–۲– دسته بندی سیستم های کاتالیست انتقال فاز

واکنش های PTC می توانند به دو دسته طبقه بندی شوند : PTCقابل حل و PTC غیر قابل حل (شکل ۱). در هر دسته

http://edu.nano.ir

بسته به فازهای واقعی، واکنش ها بیشتر به صورت PTC مایع-مایع (Liquid-Liquid PTC) LLPTC ، PTCگاز-مایع (Gas-Liquid PTC) GLPTC و PTC جامد-مایع (Solid-Liquid PTC) SLPTCدسته بندی می شوند. در LLPTCنوکلئوفیل (M^+Y^-) در یک فاز آلی حل می شود، در حالیکه در SLPTC نوکلئوفیل یک جامد معلق در فاز آلی است. به طور متداول، بیشترین کاربرد PTC در سیستم های مایع-مایع گزارش شده است،

۱-۳- انتخاب یک کاتالیست PT

دو نیاز اساسی یک کاتالیست انتقال فاز:

۱)عامل PT باید کاتیونی باشد و باید به اندازه کافی ساختار آلی داشته باشد تا شرکت آنیون نوکلئوفیلی را به درون فاز آلی میسرسازد.

۲)پیوند آنیون- کاتیون باید به اندازه کافی سست باشد تا واکنش پذیری بالای آنیون را تضمین کند .

۱-۳-۱فاکتورهای مناسب در انتخاب یک کاتالیست PT

۱)پایداری شرایط واکنش

۲)تهیه آسان ودر دسترس بودن کاتالیست

۳)جداسازی و بازیافت آسان

٤)فعالیت بالا و سمیت کم

۱-٤- مکانیسم های واکنش های انتقال فاز

واکنش های آنیونی که در آنها کاتالیست انتقال فاز به کار برده می شود به دو دسته مهم می توان تقسیم کرد:

۱-واکنش هایی که آنیون به صورت نمک در فاز آبی در دسترس می باشد (مانند سدیم سیانید، سدیم آزید، سدیم استات و...)

۲-واکنش هایی که آنیون ها باید به صورت همزمان تهیه شوند مانند الکوکسید ها، فنولات ها، -Nآنیون ها از آمید ها یا هتروسیکل ها و...

توجه به این نکته ضروری است که پیوند ما بین جفت یون Q^+X^-بسیار سست تر از پیوند جفت یون می باشد. این سست بودن پیوند Q^+X^- -کلید اصلی برای افزایش فعالیت و نهایتاً افزایش محصول دلخواه، کاهش زمان واکنش، افزایش گزینش پذیری در واکنش های شیمیایی می باشد. در پایان واکنش یک گروه ترک کننده آنیونی معمولاً تولید می گردد که این ترکیب به راحتی به فاز آبی یا جامد انتقال می یابد. پس با استفاده از PTC محصولات به راحتی از مواد آلوده کننده جدا شده، به این مکانیسم، مکانیسم استخراج با استفاده از PTC گفته می شود. منافع استفاده از این مکانیسم می توان:

۱-فعالیت بالا (به دلیل وجود واکنشگرهایی با حداقل حلال پوشی در یک فاز و داشتن پیوند سست با جفت یون.

۲-نهایت انعطاف پذیری در انتخاب و حذف حلال (با انتخاب یک کاتالیست مناسب انتقال فاز تقریباً تمام آنیون ها در هر محیط آلی را می توان استخراج کرد، چه آنیون حاصل از محصولات و چه آنیون حاصل از واکنشگرهای آلی باشد نتیجتاً استخراج فقط توسط کاتالیست و در شرایط بدون حلال صورت می گیرد.

۳-کاهش مقدار زیاد از واکنشگرهای نفوذپذیر آبی (مانند فسژن (گاز بیرنگ وسمی (COCl2، بنزوئیل کلراید، استرها و دی متیل سولفات زمانی که آنها در فاز آلی از فاز آبی به وسیله کشش بین دو فاز محافظت شده اند)

٤-گزینش پذیری بالا (کاهش انرژی اکتیواسیون و به دنبال آن کاهش دما و زمان واکنش.)

۵-استفاده از بازهای ارزان و کم خطر (هیدروکسید به راحتی به فضای بین دو فاز انتقال داده شده و با واکنشگر آلی واکنش داده)

۱-۵-مکانیسم های PTC

۱-۵-۱- PTC تحت شرایط خنثی

تعداد زیادی از واکنش های کاتالیز شده با PT واکنش های جایگزینی ساده تحت شرایط خنثی هستند. به طور کلی نقش کاتالیست ($^{-Q+X}$) PT این است که به عنوان حامل عمل کند تا آنیون (Y-) نمک فلزی (M+Y-) را از فاز آبی یا فاز جامد به درون فاز آلی انتقال دهد که با این روش با

http://edu.nano.ir

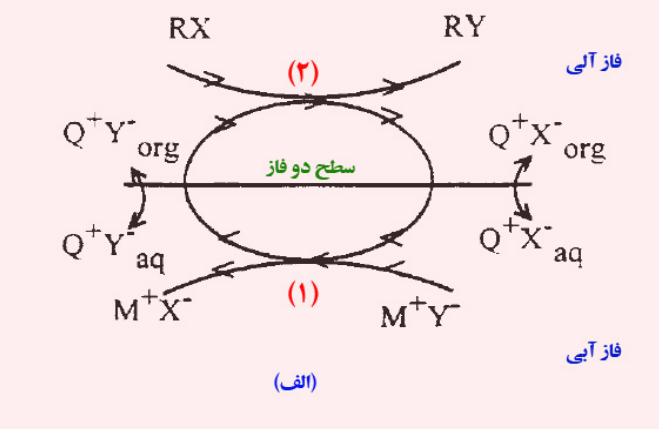
سابستریت آلی RX واکنش و محصول دلخواه RY را می¬دهد و دوباره QX را تولید می¬کند که می تواند به چرخه PTC ادامه دهد.

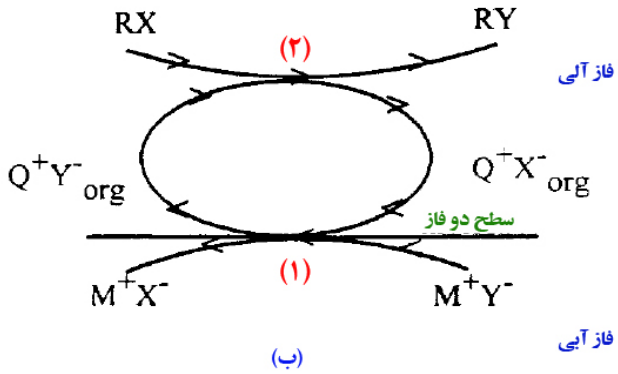
۱-۵-۱-۱-مکانیسم PTC در سیستم مایع- مایع تحت شرایط خنثی

در شکل a2 یک چرخه عادی LLPTC را در یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی تحت شرایط خنثی نشان می دهد. مکانیسم استخراج Stark برای واکنش جانشینی نوکلئوفیلی پیشنهاد می دهد که نمک نوع چهارم باید در فاز آبی حل شود تا نوکلئوفیل از فاز آبی برداشته شود و سپس Q+Y- به درون فاز آلی یعنی جاییکه واکنش اتفاق می¬افتد برود، بنابراین در اینجا مرحله تبادل یون بین PTC ونوکلئوفیل در فاز آبی اتفاق می افتد و بعد انتقال جفت آنیون واکنش پذیر PTCبه درون فاز آلی انجام می شود. اما مطابق با مکانیسم موازی دیگری، مکانیسم براندستورم-مانتانارا، شکل b2 ، تجزیه quat در فاز آبی لازم نیست. در این مورد، کاتالیست PTبه طور منحصر به فردی در فاز آلی مستقر می شود و تبادل آنیون در نزدیکی سطح اتفاق می افتد. تمایز بین دو مکانیسم با استفاده از غشاهای مایع یا فشارسنج ممکن است.

۱-۵-۱-۲- مکانیسم PTC در سیستم جامد- مایع تحت شرایط خنثی

علی رغم کاربردهای زیاد SLPTC در سنتز آلی تنها مطالعه اندکی درباره مکانیسم و سینتیک چرخه SLPTC گزارش شده است. در انجام یک واکنش جانشینی در سیستم جامد-مایع، quat (Q+Y-)به سطح جامد نزدیک می شود و با نمک نوکلئوفیلی جامد در نزدیکی سطح یا در بعضی موارد درون سطح تحت تبادل یون قرار می گیرد تا Q+Y-را تشکیل دهد و سپس واکنش Q+Y- با سابستریت RX انجام می شود. در کل واکنش تنها در فاز مایع (فاز آلی) اتفاق می افتد. بسته به محل و مکانیسم واکنش تبادل یون و نیز حلالیت جامد در فاز آلی دو مکانیسم کلی برای SLPTC





الف) Q^+ محلول در فاز آبی
ب) Q^+ محلول در فاز آلی
(۱) جابجایی یون (۲) واکنش فاز آلی

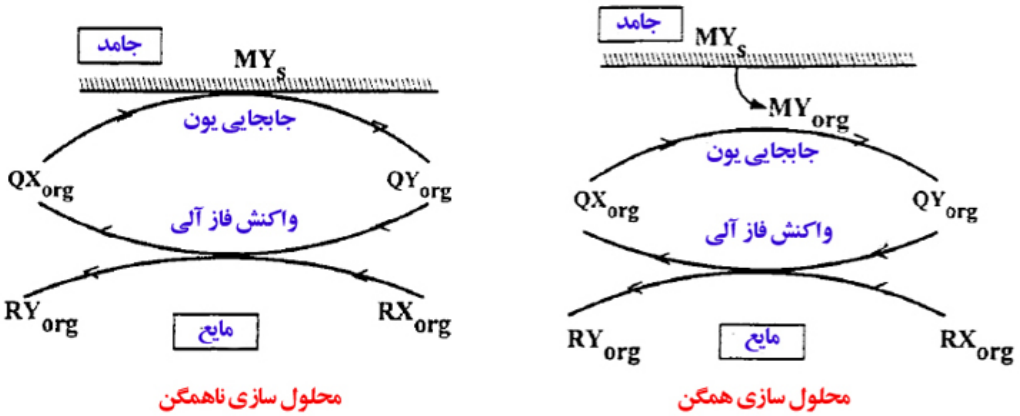
شکل ۲ – مکانیسم LLPTC از مرجع

ارائه شده است که یا به صورت همگن ویا به صورت ناهمگن است. مکانیسم در شکل ۳ نشان داده شده است .

۱-۵-۲- PTCتحت شرایط بازی

علی رغم کاربردهای گسترده واکنش های PTC در حضور باز، مکانیسم این واکنش ها واضح نیست. کاتالیست های PTCاز طریق مکانیسم های مختلفی در حضور بازها عمل می کنند، اما واقعیتی که وجود دارد این است که در بیشتر موارد انتقال OH- توسط quat به صورت کمپلکس Q+-OH نیست، چون Q+-OH بسیار آب دوست (هیدروفیل)است وحلالیت بسیار کمی در فاز آلی دارد. در واکنش های آلکیلاسیون که حدواسط Q+-OH را ارائه کرده اند احتمالاً واکنش بین Q+-OH و سابستریت آلی در سطح مایع-مایع است. بهترین مکانیسم پذیرفته شده مکانیسم سطحی ماکوزا است که در این مکانیسم پروتون زدایی سابستریت آلی

http://edu.nano.ir



شکل۳

(ROH)در سطح توسط یون هیدروکسید در فاز آبی انجام می شود که به این طریق Na+-OR در سطح تشکیل می شود. در این حالت لازم است Na+-OR در یکی از دو فاز نامحلول باشد ودر سطح ثابت نگه داشته می شود. کاتالیست PT وارد عمل می شود و آنیون آلی را به صورت Q+-ORبه درون فاز آلی هدایت می کند و Na+X- به درون فاز آبی آزاد می شود، سپس Q+-OR با سابستریت آلی RY واکنش می دهد تا R-OR را تشکیل دهد.

۱-۶-کاربردهای PTC

واکنش هایی که با استفاده از PTCانجام می شوند شامل: اکسیداسیون، کاهش، پلیمریزاسیون، واکنش های کاربن ها، واکنش¬های افزایشی، تراکمی و غیره، که اغلب قسمتی از فرآیندهای سنتزی چند مرحله ای برای تولیدات شیمیایی هستند .برای اولین بار صنعت داروسازی لهستان در دهه ی ۱۹۶۰ از تکنولوژی کاتالیست انتقال فاز برای الکیلاسیون نیتریل ها استفاده نمود بعد از آن بسیاری از کمپانی های بزرگ دنیا از این روش استفاده کردند. کاتالیست های انتقال فاز سالیانه بالغ بر ۱۰ بیلیون دلار سوددهی برای تولید مواد شیمیایی در صنایع جهان دارند.

کاتالیست های انتقال فار در صنعت می تواندجایگزینی برای تکنولوژی های قدیمی برای سنتز ترکیبات آلی باشد اما عیب اصلی PTC ، به ویژه در کاربردهای صنعتی این است که به جداسازی کاتالیست از محصول فاز آلی نیاز است. روشی برای غلبه بر مشکلات مرتبط با بازیافت کاتالیست این است که PTC را روی سطح جامد قرار دهند.

۱-۷- نتیجه گیری

•کاتالیست های انتقال فاز یا PTC (phase transfer catalyst)درشیمی به عنوان کاتالیست ها کمک کننده به مهاجرت یک واکنشگر از یک فاز به فازی که واکنش در آن صورت می گیرد، تعریف می شود.

•کاتالیست انتقال فاز ابزاری قدرتمند در شیمی و سنتز مواد شیمیایی و صنعت دارویی است.

•تکنیکی برای واکنش بین دو یا تعداد بیشتری واکنش دهنده در دو یا تعداد بیشتری فاز است .

•کاتالیست های انتقال فاز در سیستم های چند فازی که به صورت مایع- مایع، جامد-مایع، گاز-مایع، جامد-مایع-مایع، مایع-مایع- مایع میتوان تقسیم بندی کرد .

•عامل هایی که به عنوان کاتالیست انتقال فاز استفاده می شوند شامل: نمک های آمونیوم و فسفونیوم، کراون اترها، اترهای بزرگ حلقه آزا، کریپتان ها، پلی اترهای زنجیر باز مانند پلی اتیلن گلیکول و دی متیل اترها، نمک های آمونیوم و فسفونیوم نوع چهارم بیشترین استفاده را به عنوان کاتالیست انتقال فاز دارند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1.Sanjeev, D., Doraiswamy, N. “Phase Transfer Catalysis:Chemistry and Engineering”, AIChE Journal, Vol.44, pp.612-646, (1998).

قسمت چهارم: نانو زیست کاتالیست ها

در حقیقت دنیای نانو زیست کاتالیست ها به بررسی و مطالعه عملکرد آنزیم ها در محیط یا ساختار های نانو می پردازد. از جمله نانو ساختارهای استفاده شده می توان به محیط های نانو متخلخل، نانوفیبرها، نانولوله های کربن و نانوذرات اشاره نمود که این محیط ها کارایی مناسب و متنوعی را در تعداد زیادی از زمینه های کاتالیستی دارا می باشد. به همین منظور سعی شده تا در این مقاله به موضوعاتی مانند ساختار آنزیم ها، اجزای ساختاری، نحوه عمل کرد آنزیم ها، نحوه تثبیت کردن آنزیم ها اشاره شود و همچنین به معرفی روشهای تثبیت کاتالیست ها در نانوذرات از پرداخته شده است.

۱–مقدمه

آنزیم ها کاتالیزورهایی هستند که سرعت واکنش های بیوشیمیایی را در سلولهای زنده افزایش می دهند. از این رو آنها را کاتالیزورهای حیاتی (Bio catalyst) گویند. آنزیم ها به عنوان کاتالیزورهای سبز در شیمی اهمیت پیدا کرده اند . مزایای استفاده از آنزیم ها در مقایسه با کاتالیست های شیمیایی عبارتند از :گزینش پذیری بالا در مخلوط پیچیده، خلوص بالای محصولات و عدم تولید محصول جانبی، شرایط ملایم واکنش، هزینه تولید پایین محصول، و انتخاب گری خاص

دنیای نانو زیست کاتالیست ها به بررسی و مطالعه عملکرد آنزیم‌ها در محیط یا ساختارهای نانو می‌پردازد.

۲– ساختار آنزیم ها

آنزیم ها پروتئین هایی هستند که واکنش بیولوژیکی درون سلول زنده را کاتالیز می نمایند. ساختار آنزیم ها مانند سایر پروتئین ها از ترتیب با توالی مختلف ۲۰ نوع اسید آمینه تشکیل شده است. در واقع پروتئین ها آنزیم های خطی می‌باشند که در آن آمینواسیدها به صورت متوالی از طریق پیوند پپتیدی به هم متصل شده اند. همچنین این دسته ترکیبات زیستی دارای جرم مولکولی نسبتا بالایی هستند و با وجود زنجیر طولانی جهت کاهش فضای اشغال شده در خود پیچ و تاب خورده‌اند.

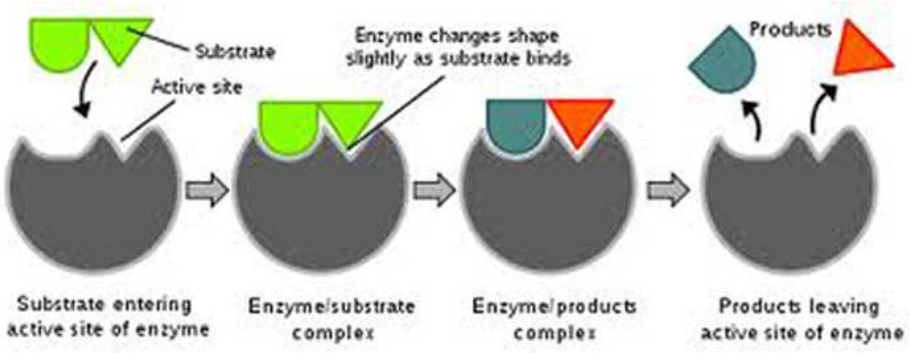
۳–نحوه عمل آنزیم ها

خواص کاتالیتیکی آنزیم ها قبل از شناخت ساختار آنها مورد توجه قرار گرفته است. در حیطه شیمی آلی، آنزیم ها کاتالیست های قدرتمندی برای انجام واکنش های فضا گزین (Streoselective)و مکان گزین (Regioselective) هستند. آنزیم ها مانند هر کاتالیست دیگری در شیمی عمل می کنند. یعنی تغییری در انرژی آزاد ایجاد نمی کنند. بلکه مانند سایر کاتالیست های شیمی، یا منجر به تغییر مکانیسم انجام واکنش خواهند شد و یا غلظت موثر ماده اولیه را از طریق پیش‌تغلیظ آن بر سایت های فعال خود افزایش می دهند. یعنی انرژی فعال سازی کل واکنش را کم می کنند.

در بررسی عملکرد کاتالیستی آنزیم ها بایستی اینگونه بیان نمود که آن‌ها از طریق سایت‌های فعال خود به ماده اولیه از طریق پیوندهای غیرکوالانسی (Noncovalent) متصل خواهند شد. این نوع اتصال از طریق پیوندهای هیدروژنی، برهم کنش های دوقطبی–دوقطبی، نیروهای واندروالسی، برهم کنش پای(π) ، اثرات هیدروفوبیک و برهم کنش های الکتروستاتیک به آن متصل می شود. در همه این برهمکنش ها، واکنش های آنزیمی در طی سه مرحله کلی شامل ثابت شدن ماده اولیه بر روی آنزیم، انجام واکنش و در نهایت جداسازی محصول یا محصولات می‌باشد که در

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

http://edu.nano.ir



شکل ۱– نحوه عمل آنزیم ها

زیر به آن اشاره شده است.

۳-۱-ثابت شدن ماده اولیه روی آنزیم

سایت فعال به موقعیت خاص درون آنزیم، که ماده اولیه در آن قرار گرفته و عمل کاتالیز شدن در آنجا انجام می شود اطلاق می شود. سایت فعال آنزیم مانند یک شکاف عمل می نماید .این سایت ماده اولیه خاص و مورد نظر خود را شناسایی کرده و به صورت گزینشی واکنش مربوط به آن گروه از مواد را کاتالیز می کند. در بیان ساده تر می‌توان کارکرد آنزیم و مواد اولیه را به یک مدل قفل و کلیدتشبیه نمود که با ورود ماده اولیه به سایت فعال آنزیم، واکنش مورد نظر انجام می گیرد (شکل ۱)

۳-۲- انجام واکنش

با توجه به نوع واکنش و قابلیت آنزیم مانند اکسید و احیا و هیدرولیز، واکنش در زمان مشخصی انجام شده و واکنشگر از سطح آنزیم جدا می‌گردد. (شکل ۱)

۳-۳جداسازی محصول یا محصولات

در شکل ۱ این مرحله به خوبی نشان داده شده است.

٤-انواع آنزیم ها و نامگذاری آنها

به طور کلی آنزیم ها با توجه به نوع واکنش خاصی که کاتالیز می کنند نامگذاری می شوند و برا همین اساس به شش دسته به شرح زیر طبقه بندی شده‌اند.

٤-۱- اکسیدورداکتازها (Oxidoreductase)

این دسته از آنزیم ها واکنش های اکسید و احیا را کاتالیست می کنند.

٤-۱-۱- هیدروژناز :(Dehydrogenase) انتقال هیدرید

٤-۱-۲- پراکسیداز :(Peroxidase) انتقال الکترون به پراکسیدها

٤-۱-۳- اکسیژناز :(Oxygenase)انتقال الکترون از مولکول اکسیژن

٤-۲- ترانسفرازها (Transferase)

انتقال گروههای عاملی را انجام می دهند. اکثر آنها به حضور کوآنزیم نیاز مند هستند و یک قسمت از مولکول اولیه (پیش ماده) به آنزیم یا کوآنزیم آن به صورت کووالانسی متصل می شود.

٤-۳-هیدرولازها (Hydrolase):

این دسته از آنزیم ها واکنش های هیدرولیز را کاتالیز می کنند. دسته ای از ترانسفرازها هستند که در آن آب به عنوان گیرنده گروه منتقل شده عمل می کند .بسته به نوع پیوندی که می شکنند به پروتئاز، آمیلازها، آسیلازها، لیپازها و استرازها تقسیم بندی می شوند

٤-٤- لیازها (Lyase):.

واکنش های حذفی غیراکسنده و غیرهیدرولیتیک را کاتالیز می کنند. همچنین علاوه بر واکنش حذفی می‌توانند شکست ماده اولیه یا تولید پیوند دوگانه را نیز انجام دهند .به بیان دیگر واکنش های حذفی برای تولید پیوند دوگانه را کاتالیز می کنند .همچنین لیاز می تواند افزایش یک گونه به پیوند دوگانه در ماده اولیه را کاتالیز نماید که این نوع لیاز سیتاز نامیده می شود.

٤-٥- ایزومرازها (Isomerase)

واکنش های ایزومریزاسیون را کاتالیز می کنند. چون این دسته واکنش ها ماده اولیه و محصول یکی هستند ساده

http://edu.nano.ir

ترین واکنش های آنزیمی را شامل می شوند.

٤-٦- لیگازها(Ligase)

اتصال دو ماده اولیه را کاتالیز می کنند. در این واکنش ها انرژی پتانسیل شیمیایی به صورت یک نوکلئوزید تری فسفات یا ATP خارج می شوند. لیگازها تحت سینتتاز هم نامیده می شوند.

٥-اجزای ساختاری آنزیم

آنزیم نیاز به مولکول های افزودنی دارند که به عملکرد آنها کمک می کنند. این مولکول ها از جنس پروتئین نبوده و کوآنزیم یا کوفاکتور نامیده می شوند. کوآنزیم معمولا یک مولکول آلی کوچک و کوفاکتور یون های معدنی می باشند. کوآنزیم یا کوفاکتور به فعالیت کاتالیتیکی آنزیم کمک می کند. کوفاکتورها از طریق حمله نوکلئوفیلی یا الکتروفیلی به ماده اولیه واکنش را آغاز می کنند. به بخش پروتئینی آنزیم بدون کوفاکتور، آپوآنزیم گویند .

عوامل محیطی مختلفی عمل آنزیم را تحت تاثیر قرار می دهد:

دما :سرعت حرکت مولکولی را افزایش می دهد. همچنین میتواند باعث تغییر شکل آنزیم شود. افزایش دما بیش از حد خاص فعالیت بیولوژیکی آنزیم را از بین برده و آنزیم غیر فعال می شود. هر آنزیم با توجه به ساختار خود یک دمای بهینه دارد .

pH: ساختار سه بعدی آنزیم دارای زنجیرهای جانبی زیادی است که یون هیدروژن با آنها پیوند داده است. پس شکل بهینه آنزیم از طریق تعداد یون های هیدروژن متصل شده به آن مشخص می شود. در نتیجه هر آنزیم در یک pH مشخص فعال می باشد.

٦-منبع آنزیم ها

آنزیم ها در سلول های گیاهان، جانوران یا میکروارگانیسم ها سنتز می شوند. آنزیم ها می توانند از منابع میکروبی (سلول های یوکاریوت و پروکاریوت که به راحتی در محیط کشت رشد کرده در مقیاس وسیع تهیه می شوند، باکتری ها، قارچ ها و کپک ها) گیاهی یا حیوانی بدست آیند. بیش از ۹۰ درصد آنزیم ها از تخمیر میکروارگانیسم ها به دست می آیند .

۷- تثبیت نمودن آنزیم (Immobilization)

از مزایای تثبیت نمودن آنزیم می توان به تکرار پذیری و استفاده مکرر ، جداسازی بهتر و راحت‌تر آنزیم از مواد اولیه، افزایش سطح تماس آنزیم با مواد اولیه، جلوگیری از تجمع آنزیم ، افزایش پایداری ساختار سه بعدی و جلوگیری ازغیر فعال شدن فعالیت آنزیم در شرایط محیطی مانند دما و pH بالا و یا حضور اکسیدان‌ها اشاره کرد.

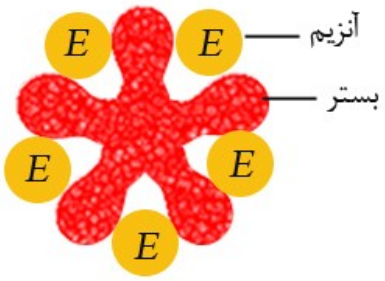
اما تثبیت کردن آنزیم بر روی بستر معایبی نیز به همراه خواهد داشت که از جمله آنها می‌توان به قیمت بالای حامل، کاهش راندمان پیوند پروتئین یاد کرد. در این روش احتمال کاهش فعالیت آنزیم به دلیل تغییرات شیمیایی پروتئین، ممانعت فضایی و محدودیت انتقال جرم نیز وجود دارد .همچنین نسبت آنزیم به نگهدارنده به ۵ تا ۱۰ درصد وزنی خواهد بود که این مقدار موجب کاهش فعالیت کاتالیتیکی آنزیم می گردد.

۷-۱- روش های تثبت نمودن آنزیم بر بستر

۷-۱-۱- جذب غیرکوالانسی آنزیم روی بستر

در این روش پروتئین و سطح جامد بصورت غیرکووالانسی و برگشت پذیر پیوند می دهند. این پیوندها شامل پیوندهای قوی یونی و هیدروژنی تا پیوندهای ضعیف تر واندروالسی و برهمکنش های آب‌گریز می باشد. اگر پیوند بین آنزیم و بستر خیلی ضعیف باشد ساختار نوع سوم آنزیم نسبت به محلول پایداری کمتری دارد و میتوان با تغییر pH آنزیم جذب شده را از سطح بستر جدا کرد. در این روش می‌توان آنزیم خراب شده را با آنزیم سالم روی بستر تعویض نمود که یک مزیت به شمار می‌آید. همچنین اگر فرایند اتصال به صورت گزینشی روی سطح بستر انجام شود تثبیت کردن می تواند روش مناسبی برای خالص سازی آنزیم باشد (شکل۲)

http://edu.nano.ir



شکل ۲- جذب غیرکوالانسی آنزیم روی بستر

۷-۲-۲- اتصال کووالانسی آنزیم بروی بستر جامد

این پیوند کووالانسی بین باقیمانده زنجیر جانبی آمینو اسید آنزیم و گروه های فعال سطح بستر انجام می شود و به دلیل پیوند کووالانسی قوی زیست کاتالیست با بسترهای ناهمگن پایداری زیادی خواهند داشت. (شکل ۳)

۷-۲-۳- به دام افتادن آنزیم در ژل پلیمری غشا یا کپسول (Encapsulation)

در این روش آنزیم یا کل سلول به صورت فیزیکی در یک پلیمر به دام انداخته می شود. اما در این روش محدودیت نفوذ (Diffusion Limitation) وجود دارد. ژل های پلی آکریل آمید و پلی آکریلات که هیدروفیل های مناسبی می باشند توانایی به دام اندازی آنزیم ها را دارند. شایان ذکر است در مورد کپسوله شدن، پروتئین با دیواره کپسول برهمکنش کووالانسی ندارد (شکل ٤)

۷-٤- اتصال متقاطع آنزیم به ماده ای با چند گروه عاملی (Crosslinking)

در این روش اتصال متقاطع شیمیایی بدون افزایش حامل بی اثر یا ماتریکس انجام می شود. معمولا جامد بی شکل با کارایی مکانیکی و فعالیت پایین از آنزیم تولید می گردد که این به عنوان یک محدودیت برای این روش معرفی می شود. به همین دلیل استفاده از این روش زیاد متداول نیست (شکل ۵)

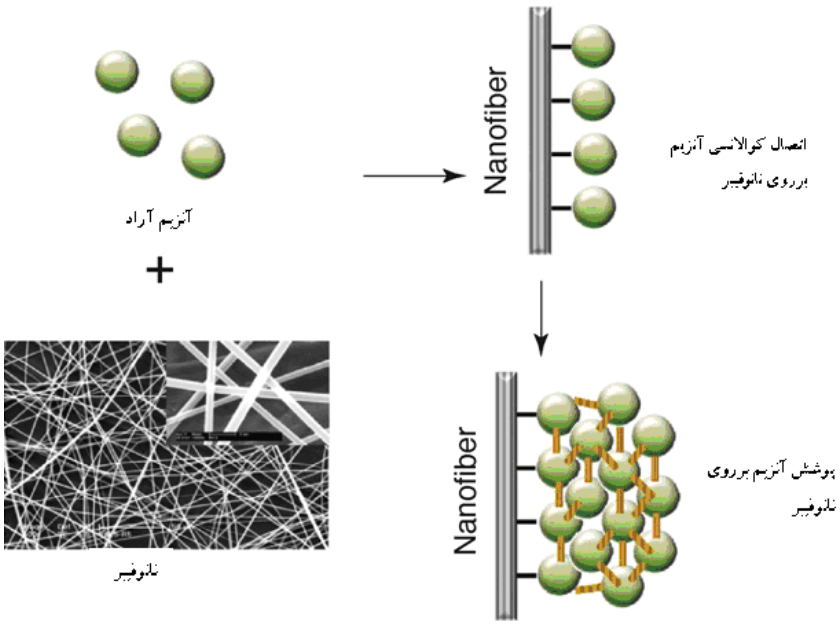
۷-۲- عوامل موثر در فرایند تثبیت کردن

۷-۲-۱ انتقال جرم(Mass Transfer)

این اثر به معنی انتقال مواد اولیه به کاتالیزور آنزیمی و جدا شدن محصولات ماتریکس از کاتالیزور می باشد و به طور معمول دو نوع انتقال جرم درونی و بیرونی خواهیم داشت. در انتقال جرم درونی، ماده اولیه درون سوراخ های ماتریکس به دام می‌افتد در حالی که در انتقال جرم بیرونی، مواد اولیه از محلول اولیه به سطح آنزیم تثبیت شده متصل خواهند شد. در هر حال انتقال جرم باعث کاهش فعالیت کلی کاتالیزور می شود.

۷-۲-۲- تقسیم (Partition)

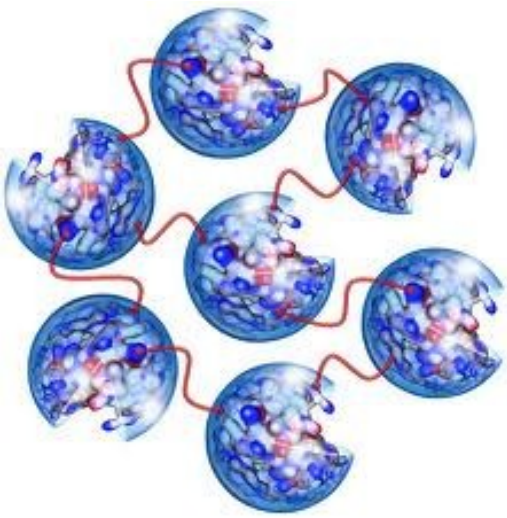
تقسیم یعنی چه مقدار از مواد اولیه، محصولات و فلزات بین آنزیم ناهمگن و محلول اولیه پخش شده اند.



شکل ۳- برهم کنش بین انزیم و سطح نانوفیبر

http://edu.nano.ir

شکل ٤ –به دام افتادن آنزیم در ژل پلیمری غشا یا کپسول



شکل ٥ –اتصال متقاطع آنزیم به ماده ای با چند گروه عاملی

۸–روش‌های جدید تثبیت کردن آنزیم

در عمل تثبیت کردن علاوه بر روش های بیان شده که دارای معایبی چون: قیمت بالای حامل، غیرفعال شدن پروتئین در اثر اتصال، نفوذ محدود ماده اولیه و غیر فعال شدن آن می باشند، روش های جدیدی ابداع و معرفی شده اند که بطور خلاصه در زیر ارائه شده است.

۸–۱– کریستال های آنزیم با اتصال متقاطع

در این روش یک ماده اولیه با چند گروه عاملی که توانایی اتصال متقاطع را دارد به درون کریستال پروتئین افزوده می شود. در این حالت هر مولکول آنزیم با مولکول آنزیم دیگر اتصال متقاطع داده به این معنی که آنزیم هر دو نقش کاتالیست و حامل را ایفا می‌کند. پس در این روش پروتئین اول باید کریستاله شود و برای هر آنزیم یک روش کریستاله کردن خاص وجود دارد.

۸–۲– سل– ژل

در این روش یک ژل سیلیکا از آنزیم تهیه می شود.

۸–۳– پلیمرهای هوشمند

پلیمر با تغییر یکی از پارامترهای محیطی مثل pH ، قدرت یونی یا دما به صورت محلول در می–آید. در حالت کلی آنزیم های تثبیت شده غیر محلول هستند.

۹–روشهای تثبیت آنزیم ها بر نانوذرات

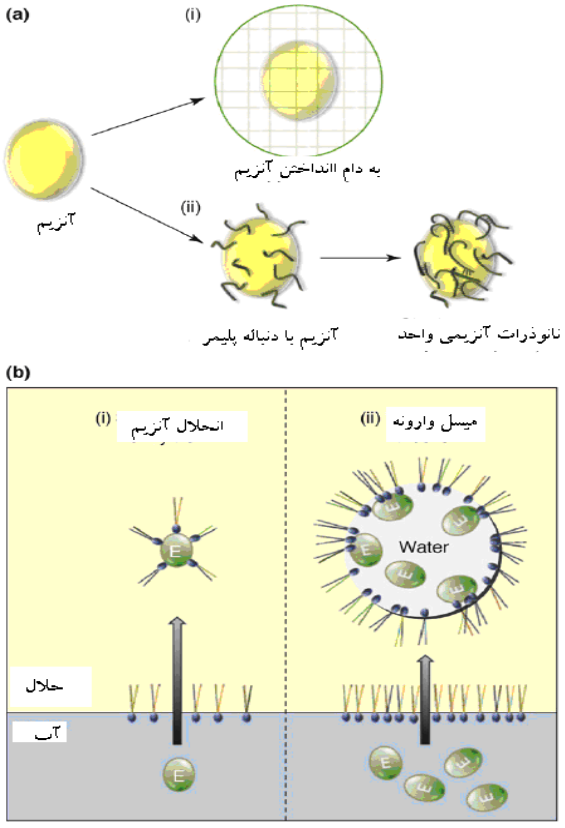
۹–۱– به دام انداختن نانو

به دام انداختن نانو (Nanoentrapment) با استفاده از سیستم میکروامولسیون آب در روغن، که منجر به جدا شدن نانوذرات از میان پلیمر در فاز آبی–روغن یا فاز آبی می‌شود روش متداولی برای تهیه نانوذرات حاوی آنزیم است. اما یکی از معایب این روش کنترل اندازه ذرات میسل معکوس ایجاد شده است. در سال ۲۰۰۳ روش سنتزی جدیدی تحت عنوان نانوذرات آنزیمی واحد گزارش شد. روش سنتزی نانوذرات آنزیمی واحد سه مرحله می باشد: الف) سطح آنزیم توسط آکریلیشن در آب بهینه می شود. ب) پلیمر وینیل از سطح آنزیم رشد می کند. ج) زنجیره پلیمری تحت پلیمریزاسیون ارتوگونال متصل می شود .

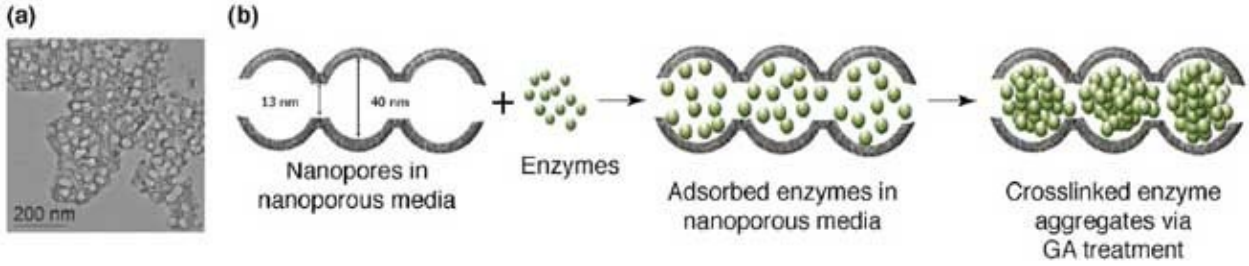
در شکل ٦ روش های مختلف برای به دام انداختن استفاده می شود آورده شده است .

در شکل ٦ روش a روش های به دام انداز نانو آنزیم ها آورده شده است-i روش استفاده میسل معکوس بدون تشکیل هیچ پیوند کوالانسی بین آنزیم و کره به دام انداز-ii شامل دو قسمت در ابتدا پلیمر بروی سطح آنزیم و سپس دنباله های پلیمری به همدیگر متصل می شوند. روش b به صورت شماتیک پایداری آنزیم برای سنتز نانوذرات آنزیمی واحد -i در غیاب میسل معکوس، هر مولکول آنزیم جفت یون می شود با با تعداد کمی مولکول های سورفکتانت که دارای بار مخالف با سطح آنزیم هستند-ii .مانع از قرار گرفتن سطح آنزیم با حلال آلی می شود. مولکول های

http://edu.nano.ir



شکل ٦ روش های مختلف برای به دام انداختن آنزیم



شکل ۷ – روش تثبیت آنزیم کشتی در بطری(Ship-in-a-bottle)

آنزیم به صورت میسل وارونه توسط آب احاطه می شوند .

۹-۲- کشتی در بطری (Ship-in-a-bottle)

روش کشتی در بطری (Ship-in-a-bottle) روشی برای تثبیت آنزیم ها در محیط نانو ذرات با ساختار گردن–بطری می باشد. در شکل a7 تصویر TEM مزوپروس سیلیکا نشان داده شده است در قسمت b اولین مرحله از این روش جذب آنزیم برروی سطح نانوپروس می باشد که با اتصال آنزیم ها به همدیگر همراه است .

۱۰- نتیجه گیری

نانو زیست کاتالیستها در واقع وارد کردن آنزیم ها در داخل ساختارهای نانو می باشد. آنزیم ها پروتئین هایی هستند که واکنش بیولوژیکی درون سلول زنده را کاتالیز می کنند. در این مقاله راجع به آنزیم ها ساختار و نام گذاری آنها و همچنین در مورد روش های تثبیت کردن آنزیم ها و معایب و مزایا آن بحث شد .همچنین روش های تثبیت آنزیم ها برروی نانوذرات نیز اشاره شد .

فهرست

منابع

1. Enzyme catalysis in organic synthesis, A comprehensive handbook Drauz, K.; Waldmann, H. Vol. I& II, Wiley-VCH, 2001.
2. Kim, J., Grate, J. W., Wang,Ping.” Nanobiocatalysis and its potential Applications” Trends in Biotechnology, Vol.26, No, 11, pp.639-646 (2008).

قسمت پنجم: کاربردکاتالیزورهای نوری(۱)

فرایند کاتالیز کردن نوری امروزه به یک کلمه پراستفاده تبدیل شده است و محصولات مختلفی بر پایه‌ی عملکرد کاتالیزورهای نوری ساخته شده است. وقتی یک کاتالیزور نوری تحت تابش نور قرار می‌گیرد، زوج الکترون- حفره در آن ایجاد می شود. انرژی حاصل از الکترون ها و حفره های برانگیخته به سه طریق مورد استفاده قرار می‌گیرند. الکترون‌های برانگیخته به طور مستقیم می‌توانند برای تولید الکتریسیته به کار روند و یا در سلول های ولتاییک نوری استفاده شوند (کاربرد الکتریکی)، و یا این که واکنش های شیمیایی را پیش برند)کاربرد شیمیایی)، که کاتالیز کردن نوری نام دارد. تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به دلیل خواص منحصر به فردش مهمترین کاتالیزور نوری شناخته شده است و از آن جا که کاربردهای عملی آن مستلزم استفاده از هیچ ماده شیمیایی نیست، مواد پوشیده شده با آن، در دسته مواد دوستدار محیط قرار می‌گیرند. تصفیه‌ی آب و هوا، ضدعفونی کردن، تخریب و تجزیه مواد آلی، تهیه سبز مواد شیمیایی مهم صنعتی، اثر ضد بخار و کاربرد در سطوح خود تمیز شونده از مهمترین کاربردهای کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید است. در این مقاله سعی شده به کاربردهای گوناگون زیستی، شیمیایی، محیطی، صنعتی و ساختمانی کاتالیزور نوری تیتانیوم دی اکسید پرداخته شود.

۱-مقدمه

کاتالیز کردن نوری

کاتالیز کردن نوری ناهمگن (Heterogeneous) فرایند پیچیده‌ایی است و مسیر انجام آن چندان شناخته شده نیست، هرچند پیرکانیمی (Pirkanniemi)در سال ۲۰۰۲ پیشنهاد داد که این فرایند شامل ۵ مرحله است

نفوذ واکنشگرها به سطح کاتالیزور نوری

اتصال واکنشگرها به سطح کاتالیزور

انجام واکنش در سطح کاتالیزور

واجذبی محصولات از سطح کاتالیزور

جدایی محصولات از کاتالیزور

۱-۱- تجزیه یا شکافت آب (Water Splitting)

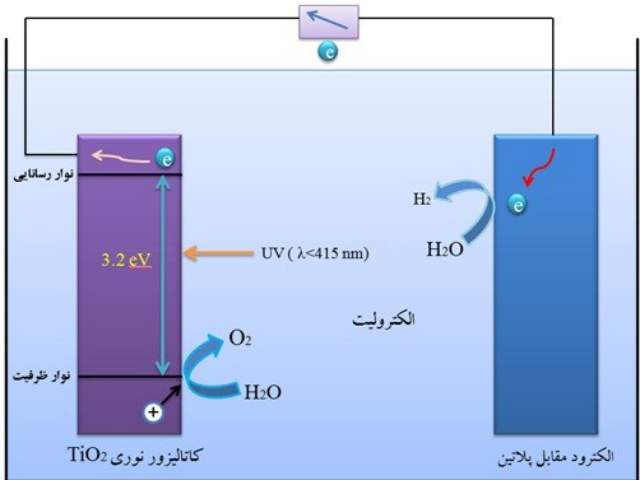
به دلایل امنیتی و زیستی نیاز به یافتن جایگزین برای سوخت‌های فسیلی کاملاً مشهود است. هیدروژن یک منبع انرژی جایگزین مناسب و بالقوه برای سوخت‌های فسیلی به شمار می‌رود. در روش‌های معمول برای تهیه هیدروژن، مقدار زیادی گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن تولید می شود. استفاده از کاتالیزورهای نوری و نور خورشید روشی مطلوب برای شکافت آب و تولید هیدروژن است. در این روش آب به عنوان ماده‌ی اولیه و نور خورشید به عنوان منبع انرژی به کار می‌رود .تولید الکتروشیمیایی نوری هیدروژن به کاتالیزور نوری نیاز دارد که به طور همزمان دارای ویژگی های زیر باشد:

شکاف انرژی (Energy Gap) مناسب دارا باشد

انرژی نوار رسانایی و نوار ظرفیت آن پتانسیل کاهش و اکسایش آب / هیدروژن و آب/ اکسیژن را دربر داشته باشد (سطح پایین نوار رسانایی باید منفی‌تر از پتانسیل کاهش H^+/H_2O و سطح بالای نوار ظرفیت باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسایش O_2/H_2O باشد)

انتقال بار در سطح مشترک مایع و کاتالیزور به سرعت انجام شود.

* محبوبه طایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه یاسوج دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱– پیل الکتروشیمیایی نوری (اثر فوجی شیما– هوندا)

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow h^+ + e^-$$
$$2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
$$2\,H_2O + 4\,h^+ \rightarrow O_2 + 4\,H^+$$
$$2\,H_2O + 4\,h\upsilon \rightarrow O_2 + 2\,H_2$$

(شمای ۱)

سطح آن از نظر شیمیایی در محیط آبی و تحت تابش پایدار باشد.

با توجه به خصوصیات فوق، TiO_2 مناسب‌ترین کاتالیزور نوری برای شکافت آب است. تولید الکتروشیمیایی نوری هیدروژن ابتدا توسط فوجی شیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ معرفی شد. آن‌ها از تیتانیوم دی اکسید به عنوان آند و از الکترود پلاتین به عنوان کاتد (الکترود شمارشگر) استفاده کردند. وقتی تیتانیوم دی اکسید تحت تأثیر نور فرابنفش قرار گرفت، ضمن جذب انرژی، جفت الکترون– حفره در آن ایجاد شد، الکترون‌های تولید شده در الکترود مقابل، سبب کاهش آب به هیدروژن شدند و حفره‌ها آب را به اکسیژن اکسید کردند (شکل ۱)

شمای ۱مراحل شکافت آب را نشان می دهد در فرایند شکافت آب مشابه فتوسنتز در گیاهان انرژی فوتون ها به انرژی شیمیایی تبدیل می شود، به همین خاطر این فرایند فتوسنتز مصنوعی (Artificial Photosynthesis) نیز نامیده می‌شود

۱-۲- تخریب آلودگی‌ها

آلودگی های محیطی مشکل عمده جوامع مدرن است. فعالیت‌های صنعتی، نظامی و کارهای روزانه مقدار زیادی آلاینده آلی و غیر آلی در آب، خاک و هوا منتشر می‌کند، که مشکلات زیادی از قبیل انواع بیماری‌های تنفسی، تغییرات آب و هوایی، گرم شدن زمین و نقصان لایه‌ی ازن را در پی خواهد داشت دفع آلودگی ها با استفاده از کاتالیزورهای نوری به دلایل زیر بر سایر روش‌ها ارجحیت دارد

مواد ارزان قیمتی به عنوان کاتالیزور نوری استفاده می‌شود.

واکنش ها سریع و در شرایط ملایم (دما و فشار محیط) قابل انجام هستند.

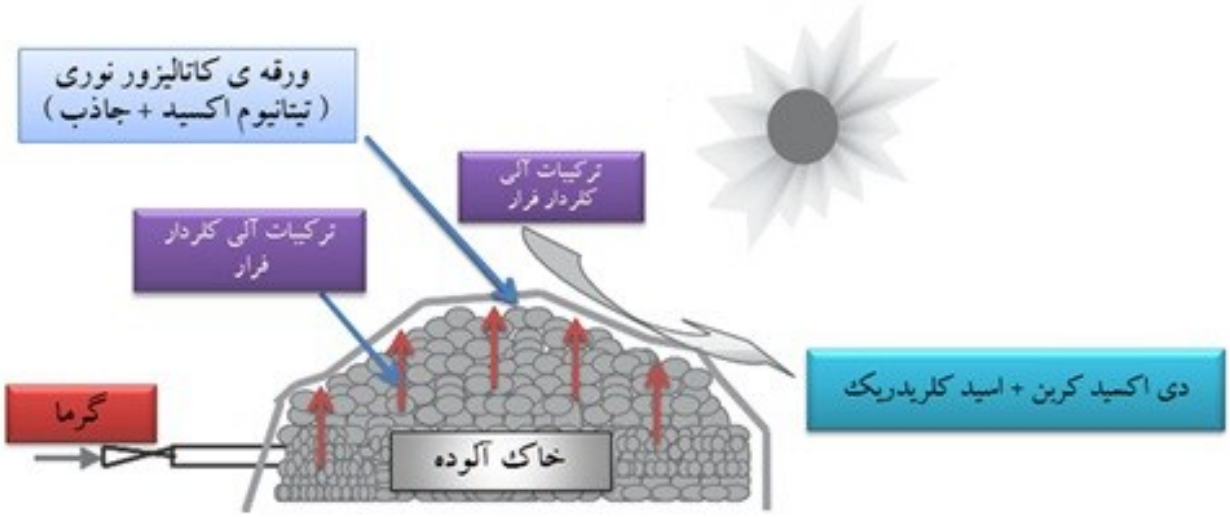
طیف وسیعی از آلودگی های آلی را می توان به آب و دی اکسید کربن تبدیل کرد.

در این روش از نور خورشید و اکسیدان غیر سمی اکسیژن استفاده می شود و هیچ واکنشگر شیمیایی و واکنش جانبی نیاز نیست.

۱-۲-۱- تصفیه‌ی خاک

ترکیبات آلی فرار کلردار (Volatile Chlorinated Organic Compounds, VOCs)از جمله تری کلرواتیلن و تتراکلرواتیلن به طور گسترده در صنایع خشکشویی و به عنوان حلال در شستن نیمه رساناها به کار می‌روند و سبب

http://edu.nano.ir



شکل ۲- تصفیه خاک آلوده با استفاده از نور خورشید و کاتالیزور نوری

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow h^+ + e^- \qquad \text{(شمای ۲)}$$

$$OH^- + h^+ \rightarrow OH\cdot$$

$$O_{2\ (\text{جذب شده})} + e^- \rightarrow O^{-\cdot}_{2(\text{جذب شده})}$$

آلودگی آب‌های زیرزمینی و خاک می شوند. این آلاینده‌ها سرطان زا هستند. روش‌های معمول برای حذف این آلودگی‌ها، از جمله جایگزینی خاک آلوده با خاک غیر آلوده و یا گرم کردن خاک برای تبخیر این آلودگی‌ها، دردسرساز است و به طور کامل سبب پاک سازی خاک نمی شوند. می‌توان از کاتالیزورهای نوری ورقه‌ایی برای تصفیه خاک با استفاده از نور خورشید استفاده کرد. خاک آلوده را انباشته کرده و روی آن را با ورقه‌ایی از پودر تیتانیوم دی اکسید جذب شده روی کربن فعال می‌پوشانند .پس از گرم شدن خاک، آلاینده‌ها تبخیر شده و توسط کربن فعال جذب شده و تیتانیوم دی اکسید آن‌ها را کاملاً تجزیه می‌کند (شکل ۲) ترکیبات آلی کلر دار اولین آلودگی های آلی نابود شده توسط کاتالیزورهای نوری هستند

۱-۲-۲- تصفیه هوا

بهبود کیفیت هوای اتاق بسیار مورد توجه است، چرا که نقش مهمی در سلامتی انسان ایفا می‌کند. کنترل منبع آلودگی، افزایش سرعت مبادله ی هوا و استفاده از پالاینده‌های هوا از جمله روش‌های معمول کنترل آلودگی هوای اتاق به شمار می‌روند. هر کدام از این روش‌ها معایبی دارند؛ به عنوان مثال کنترل منبع آلودگی در بسیاری از مکان‌ها دشوار است و افزایش تبادل هوا ممکن است سبب انتقال بیشتر آلودگی از محیط بیرون به اتاق شود. همچنین پالاینده‌های معمولی از مواد جاذب سطحی مثل کربن فعال و یا فیلتر استفاده می‌کنند که آلودگی‌ها را حذف نمی‌کنند، بلکه فقط به فاز دیگری منتقل می‌کنند (صرفا آن‌ها را جمع آوری می‌نمایند). اما پالاینده‌هایی با فیلتر کاتالیزور نوری بوهای نامطبوع و آلودگی‌های جذب شده را تخریب می‌کنند همچنین این پالاینده‌ها می‌توانند باکتری‌های موجود در هوای اطاق را نیز حذف کنند و به همین دلیل برای استفاده در بیمارستان‌ها، مراکز نگهداری سالمندان و مدارس بسیار مفید هستند. اکسیدهای نیتروژن (NO_2 و NO) و ترکیبات آلی فرار از مهمترین آلاینده‌های محیطی به شمار می‌روند که با اکسایش از طریق کاتالیز کردن نوری (Photocatalytic Oxidation, PCO)، قابل حذف هستند . شمای ۲ مراحل ایجاد رادیکال هیدروکسیل ($OH\cdot$) که سبب اکسایش آلاینده‌های آلی فرار به دی اکسید کربن و آب می‌شود را نشان می‌دهد.

رادیکال هیدروکسیل که از اکسایش آب یا آنیون

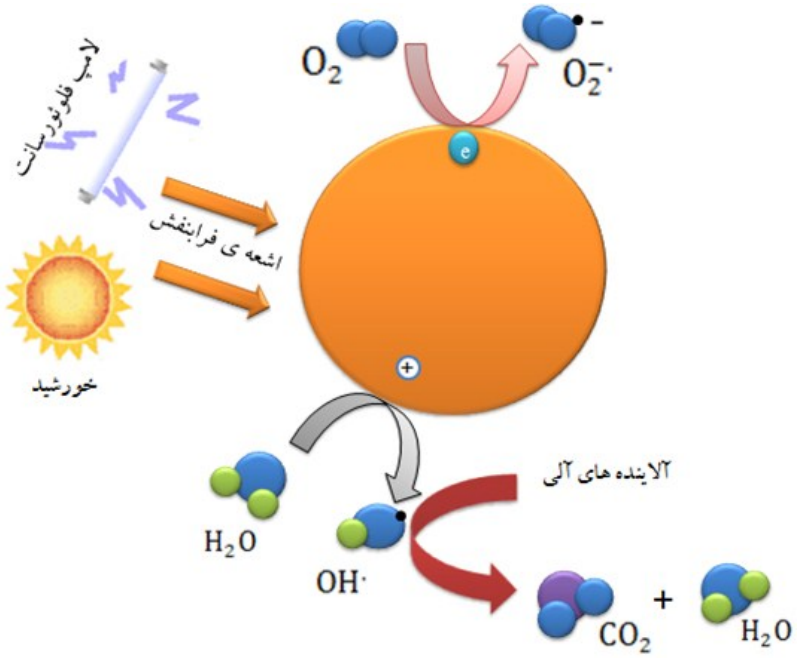
http://edu.nano.ir

$$OH^{\cdot} + \text{آلاینده ها} + O_2 \rightarrow \text{محصول}\ (CO_2 + H_2O, \ldots)$$ (معادله‌ی ۱)

$$NO + OH^{\cdot} \rightarrow HNO_2$$ (شمای ۳)

$$HNO_2 + OH^{\cdot} \rightarrow NO_2 + H_2O$$

$$NO_2 + OH^{\cdot} \rightarrow HNO_3$$



شکل۳- تبدیل آلودگی‌های آلی به آب و دی اکسید کربن

شکل ٤- تصفیه کننده‌ی هوای کاتالیزور نوری

هیدروکسیل جذب شده روی سطح کاتالیزور نوری بدست می‌آید، طبق معادله (۱) سبب تخریب آلودگی‌ها می شود (شکل ۳ .(آنیون- رادیکال سوپر اکسید ($O_2^{\cdot-}$) نیز اکسنده‌ی فعالی است و می تواند مواد آلی را اکسید کند. علاوه بر این حضور اکسیژن از باز ترکیبی الکترون و حفره جلوگیری می‌کند

نیتروژن اکسید (NO)جذب شده روی سطح تیتانیوم دی اکسید، با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و ضمن تشکیل حدواسط اسید نیتروزو (HNO_2)و نیتروژن دی‌اکسید (NO_2) در نهایت به نیتریک اسید تبدیل می‌شود. از آنجا که نیتریک اسید در آب محلول است، به آسانی با آب باران شسته می‌شود (شمای ۳)

شکل ٤ دو مورد از تصفیه کننده‌های هوا، بر پایه‌ی استفاده از کاتالیزورهای نوری را نشان می‌دهد

۱-۲-۳- تصفیه‌ی آب و پساب ها

در دسترس بودن آب آشامیدنی سالم اهمیت بالایی برای

http://edu.nano.ir

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow h^+ + e^-$$
$$h^+ + H_2O \rightarrow OH^{\cdot} + H^+$$
$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\cdot}$$
$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{-\cdot}$$
$$O_2^{-\cdot} + H^+ \rightarrow HO_2^{\cdot} \rightarrow O_2^{-\cdot} + H^+$$
$$e^- + HO_2^{\cdot} + H^+ \rightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2OH^{\cdot}$$
$$H_2O_2 + O_2^{-\cdot} \rightarrow OH^{\cdot} + OH^- + O_2$$
$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^{\cdot} + OH^-$$
$$\text{رنگ} + OH^{\cdot} \rightarrow \text{محصولات حاصل از تجزیه رنگ}$$
$$\text{رنگ} + h^+ \rightarrow \text{محصولات حاصل از اکسایش رنگ}$$
$$\text{رنگ} + e^- \rightarrow \text{محصولات حاصل از کاهش رنگ}$$

شمای ٤

حیات و کیفیت زندگی بشر دارد. متاسفانه منابع آب به علت رشد جمعیت، استعمال مفرط و آلوده شدن رو به کاهش است. ۸۸٤ میلیون نفر در جهان به منابع آبی دسترسی ندارند و بسیاری دیگر مجبورند به منابع آبی که از نظر میکروبیولوژیکی غیر سالم است، تکیه کنند که پیامد آن بیماری‌های مثل حصبه، وبا و مرگ ۲.۲ میلیون نفر در هر سال است در سال ۱۹۷۷ بارد و فرانک کاهش یون سیانید (CN^-) در آب را با استفاده از تیتانیوم دی اکسید انجام دادند، که اولین گزارش از تصفیه‌ی محیط توسط کاتالیزور نوری به شمار می‌رود. در ابتدای استفاده از تیتانیوم دی اکسید برای فرایندهای تصفیه آب، پودر ریز آن به صورت سوسپانسیون در مایع پخش شد که کارکردن با چنین سیستمی سخت است. این از آن روست که پس از انجام فرایند تخریب، عملیات جمع آوری پودرهای معلق کاتالیزور، گران و ناکارآمد است. امروزه رآکتورهایی طراحی شده که تیتانیوم دی اکسید را روی شیشه، سرامیک و یا فلز تثبیت می‌کنند، فاضلاب‌ها از روی این مواد پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید عبور داده می‌شوندکاتالیزورهای نوری برای حذف انواع آلودگی‌های آلی، میکروارگانیسم‌ها، آفت‌کش‌ها، رنگ‌ها، مولکول‌های غیرآلی و فلزاتی مثل جیوه و کُرم از پساب‌های خروجی کارخانه‌ها، فاضلاب ها و آب‌های محیطی از قبیل آب‌های زیرزمینی و رودخانه‌ها به کار می‌روند. در ادامه به مراحل حذف برخی از این آلاینده‌ها اشاره می‌شود. فاضلاب‌های تولید شده در صنعت رنگ سازی و نساجی حاوی رنگ‌های تثبیت نشده، بخصوص رنگ‌های آزو هستند، که روش‌های معمول برای حذف آن‌ها چندان کارآمد نیست. بارهای ایجاد شده در سطح کاتالیزور نوری)الکترون و حفره)، می توانند به صورت مستقیم با آلودگی‌های جذب شده واکنش دهند، اما واکنش با آب محتمل‌تر است چرا که مولکول های آب پرجمعیت‌تر از مولکول‌های آلودگی هستند. الکترون های ایجاد شده در اثر تحت تابش قرار گرفتن کاتالیزور نوری، سبب کاهش این رنگ‌ها می‌شوند و یا با سایر پذیرنده‌های الکترون مثل اکسیژن که بر روی سطح کاتالیزور جذب شده یا در آب محلول هستند، واکنش می‌دهند و آن را به آنیون- رادیکال سوپراکسید کاهش می‌دهند. این آنیون رادیکال‌ها با یون هیدروژن حاصل از شکافت آب واکنش داده و $HO_2^{\cdot}$. ایجاد می‌شود که در نهایت هیدروژن پراکسید ایجاد می‌کنند. شکست هیدروژن پراکسید، رادیکال هیدروکسیل ایجاد می‌کند. حفره‌های ایجاد شده نیز مواد آلی موجود در این فاضلاب‌ها را اکسید می‌کنند و یا با یون هیدروکسید یا آب واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل می دهند. این رادیکال نیز یک اکسنده‌ی قوی است و اکثر رنگ‌های آزو را اکسید می‌کند (شمای ٤)

به علت استفاده وسیع از کُرُم(Cr) در صنایعی از قبیل آب کاری، دباغی چرم و رنگ سازی، آلودگی‌های کرمی در آب سبب نگرانی شده اند. کرم شش ظرفیتی مسبب سرطان دستگاه گوارش و شش ها است و به طور کلی صد بار سمی تر از کرم سه ظرفیتی است. الکترون های تولید شده پس از تابش تیتانیوم دی اکسید سبب کاهش Cr(VI به CrIIIمی شود که راحت تر نیز تصفیه می شود. از سال ۱۹۵۰ آفت‌کش‌ها در آب دیده شدند. این آلودگی‌ها غیرقابل

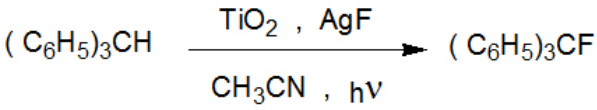
http://edu.nano.ir

تجزیه به روش زیستی هستند. آفت‌کش‌ها دارای نیتروژن، فسفر، کلر و سولفور هستند؛ که باید به مشتقات بی ضرر، دی‌اکسید کربن و آب تبدیل شوند. طی معدنی سازی به کمک تجزیه با کاتالیزور نوری این عناصر به فسفریک اسید، یون‌های نیترات و آمونیوم و سولفات تبدیل می‌شوند. ترکیبات دارویی و داروهای دفع شده از بدن حیوانات و انسان، فعالیت های صنعتی و زباله های بیمارستانی، سبب آلوده شدن آب و آبزیان می شوند. انواع گسترده ایی از ترکیبات دارویی از قبیل آنتی بیوتیک ها، مسکن ها و تب برها توسط تیتانیوم دی اکسید از طریق کاتالیز کردن نوری تخریب شده‌اند

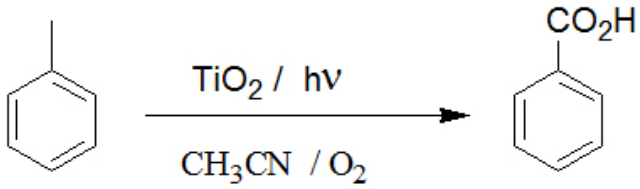
۱-۳استفاده در تهیه ترکیب‌های آلی

استفاده از نور خورشید به عنوان انرژی مورد نیاز برای شروع واکنش های شیمیایی امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تهیه ترکیبات آلی به کمک واکنش‌های نوری شامل واکنش های اکسایش، شکست اکسایشی، کاهش، ایزومریزاسیون، جانشینی و پلیمریزاسیون است. در ادامه چندین مورد از استفاده‌ی کاتالیزور نوری در تهیه ترکیبات آلی شرح داده شده است.

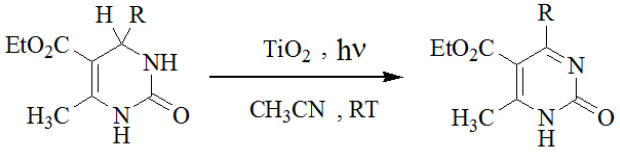
فعال کردن پیوند کربن– هیدروژن در آلکان‌ها:



اکسایش استخلاف‌های حلقه بنزن:



اکسایش دی هیدروپیریمیدینون:



۱-٤- تخریب میکروارگانیسم‌ها

در سال ۱۹۸۵ گزارشی مبنی بر خاصیت باکتری کشی تیتانیوم دی اکسید توسط ماتسوناگا (Matsunaga) منتشر شد فوجی شیما در سال ۱۹۸٦ از تیتانیوم دی اکسید برای کشتن سلول‌های سرطانی استفاده کرد. از آن‌جا که استفاده از شیمی درمانی و پرتودرمانی اثرات جانبی مضر زیادی برای بدن دارند، اثر کشندگی کاتالیز شده‌ی نوری نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید روی سلول‌های بدخیم بسیار مورد توجه است. از خاصیت میکروب‌کشی مواد دارای پوشش تیتانیوم دی اکسید در ساخت کاشی و سرامیک‌های به کار رفته در بیمارستان ها، مدارس و سرویس های بهداشتی، تجهیزات پزشکی و وسایل جانبی رایانه از قبیل صفحه کلید و موش‌واره استفاده می‌شود . تیتانیوم دی اکسید به دو صورت بر میکروارگانیسم‌ها اثر دارد:

ضدعفونی کردن مستقیم: کاتالیزور نوری تابش دیده به طور مستقیم با سلول ها واکنش می دهد. یعنی جفت الکترون–حفره ایجاد شده بر دیواره‌سلولی اثر کرده و غشا را از بین می‌برد. پس از آسیب دیدن غشای سلولی، راه برای حمله‌ی اکسایشی به درون سلول باز می‌شود و بدین ترتیب تنفس سلول در اثر آسیب به سیستم تنفسی متوقف شده و سرانجام سلول می‌میرد.

ضدعفونی کردن غیر مستقیم: الکترون و حفره ایجاد شده در آب حل شده و اکسیژن فعال و رادیکال هیدروکسی می دهد. با نفوذ این گونه های فعال به درون سلول، چربی های سلولی پراکسیده شده که به از دست رفتن فعالیت تنفسی و مرگ میکروارگانیسم منتهی می‌شود

کاتالیزورهای نوری علاوه بر کشتن سلول های میکروارگانیسم‌ها، خود سلول را هم تجزیه می‌کنند .

۲-نتیجه‌گیری:

سطح کاتالیزورهای نوری قبل و بعد از تابش دیدن متفاوت است. در اثر جذب نور با انرژی مساوی و یا بیشتر از شکاف انرژی بین نوار رسانایی و نوار ظرفیت، توسط

http://edu.nano.ir

کاتالیزور نوری، زوج الکترون- حفره در آن ایجاد می‌شود. الکترون و حفره یا خود به طور مستقیم وارد واکنش می شوند و یا با رطوبت و اکسیژن موجود واکنش داده و گونه های فعالی تولید می کنند که این گونه های فعال واکنش های بعدی را پیش می برند. استفاده از خاصیت اکسایش نوری در کاتالیزورهای نوری، در مقایسه با روش های اکسایش معمولی دارای مزایایی از قبیل سهولت انجام واکنش، عملکرد در دمای ملایم، مصرف حداقل انرژی و هزینه بوده و از این رو امروزه بسیار مورد توجه واقع شده است. استفاده از کاتالیزورهای نوری، زمینه‌ی رو به پیشرفتی است، چرا که کاربردهای صنعتی زیادی از قبیل معدنی کردن آلودگی های آلی، تصفیه ی آب و هوا، تولید سوخت سبز وتهیه ترکیب‌های آلی دارند .

فهرست

منابع

1. MacQueen, D. B., Kambe, N., Jenks, T., Garland, R. "Discovery of Photocatalysts for Hydrogen Production", Final Scientific/Technical Report, (2006).
2. Kudo, A. "Photocatalyst materials for water splitting", Catalysis Surveys from Asia, Vol. 7, No. 1, pp. 31-38, (2003).
3. Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. "TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269–8285, (2005).
4. Folli, A. "TiO2 photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self cleaning effect and air pollution mitigation", A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Aberdeen, (2010).
5. Kachina, A. "Gas-Phase Photocatalytic Oxidation Of Volatile organic compounds", Thesis for the Degree of Doctor of Science (Technology) to be presented with due permission for public examination and criticism in Auditorium 1383 at Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland on the 28th of March, 2008, at noon.
6. Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials", LACER No. 5, pp. 157-168, (2000).
7. Vinu, R., Madras, G. "Environmental remediation by photocatalysis", Journal of the Indian Institute of Science, Vol. 90:2, pp. 189-230, (2010).
8. Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H. "Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 92, pp. 454-461, (2009).
9. Zhao, J., Yang, X. "Photocatalytic oxidation for indoor air puri&cation: a literature review", Building and Environment, Vol. 38, pp. 645-654, (2003).
10. Byrne, J. A., Fernandez-Iba˜nez, P. A., Dunlop, P. S. M., Alrousan, D. M. A., Hamilton, J. W. J. "Photocatalytic Enhancement for Solar Disinfection of Water", International Journal of Photoenergy, Vol. 2011, Article ID 798051, 12 pages, (2011).
11. Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide", Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
12. Mozia, S., Tomaszewska, Morawski, A. W., "Photocatalytic degradation of azo-dye acid red 18", Desalination, Vol. 180, pp. 449-456, (2005).
13. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A. "TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations", Applied Catalysis B: Environmental.Vol. 49, pp. 1–14, (2004).
14. Idrisa, A., Hassana, N., Rashida, R., Ngomsik, A. F. "Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight", Journal of Hazardous Materials, Vol. 186, pp. 629–635 (2011).
15. Kitsiou, V., Filippidis, N., Mantzavinos, D., Poulios, I. "Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 86, pp. 27–35, (2009).
16. Nasr-Esfahani, M., Montazerozohori, M., Abdi, K. "Photocatalytic Oxidation of Dihydropyrimidinones Using Titanium Dioxide Suspension", Arkivoc, pp. 255-264, (2009).
17. Zhang, A. P., Sun, Y. P. "Photocatalytic killing effect of TiO2 nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells", World Journal of Gastroenterology, Vol. 10, No. 21, pp. 3191-3193, (2004).
18. Stamate, M., Lazar, G. "Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials", MOCM 13, Vol. 3, (2007).
19. Kang, H. Y. "Analysis of the California Nanoindustry Focused on Carbon Nanotubes and TiO2 Nanomaterials", Department of Toxic Substances Control Pollution Prevention and Green Technology, (2010).
20. Al-Rasheed, R. A. "Water Treatment By Heterogeneous Photocatalysis an overview", Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, (2005).

http://edu.nano.ir

۵

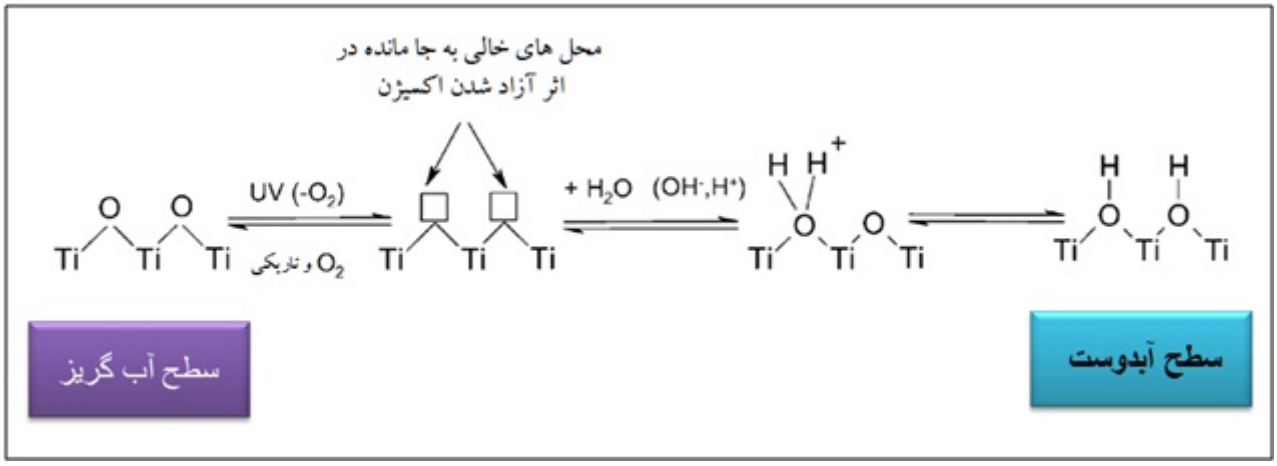
۶

قسمت ششم: کاربردکاتالیزورهای نوری(۲)

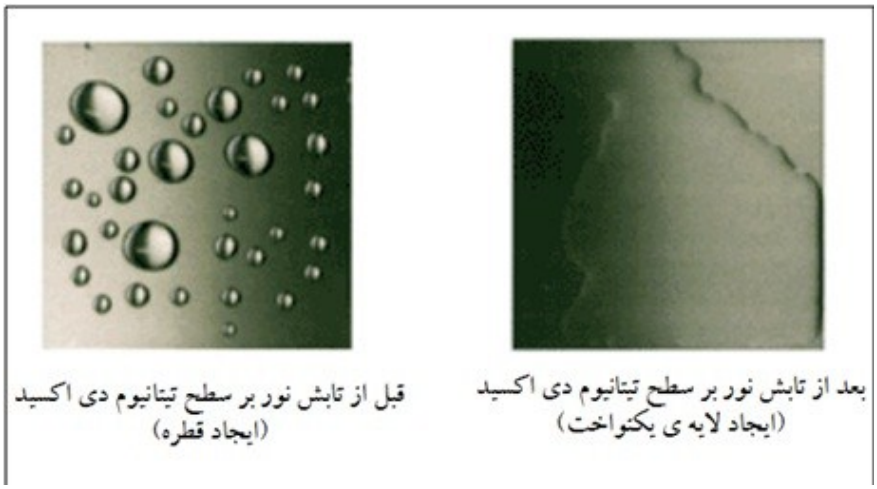
در سطح کاتالیزور نوری مثل تیتانیوم دی اکسید، دو نوع واکنش شیمیایی نوری قابل انجام است. اولین واکنش شامل واکنش‌های اکسایش- کاهش القا شده‌ی نوری و دومی آب دوستی القا شده‌ی نوری در خود سطح تیتانیوم دی اکسید است. ترکیب این دو واکنش، مسبب کشف کابردهای زیادی بویژه در زمینه ی مصالح ساختمانی شده است. با تابش اشعه‌ی ماورای بنفش به سطح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید، آبدوستی القا شده‌ی نوری ایجاد می‌شود که از شکل گیری قطره‌های آب جلوگیری می‌کند. خصلت فوق آبدوستی باعث می شود که آب به طور کامل روی سطح پخش شود و زیر آلودگی‌ها نفوذ کند. خود تمیز شوندگی و ضد مه گرفتگی از خصوصیات سطوح فوق آبدوست است . در ادامه ی معرفی کاربردهای کاتالیزورهای نوری به کاربردهای مبتنی بر خاصیت فوق آبدوستی و همچنین کاربردهای جدید این کاتالیزورها اشاره خواهد شد.

۱- فوق آب دوست شدن القا شده‌ی نوری

خاصیت فوق آب دوستی تیتانیوم دی اکسید در سال ۱۹۹۵



شکل ۱- ایجاد سطح فوق آبدوست



شکل ۲- خاصیت آبدوستی سطح تیتانیوم دی اکسید و تشکیل لایه‌ی یکنواخت آب (عدم تشکیل قطره)

* محبوبه طایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه یاسوج دانشکده علوم پایه گروه شیمی
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

به طور اتفاقی کشف شد. قابلیت خیس شدن سطح با زاویه‌ی تماس آب و سطح سنجیده می‌شودهرچه زاویه کمتر شود، چسبندگی آب به سطح بیشتر بوده و به اصطلاح سطح آب دوست‌تر است. بعد از تابش بر کاتالیزور نوری، زاویه‌ی تماس کاتالیزور با آب به تدریج کاهش می‌یابد تا این که سطح خاصیت فوق آب دوستی پیدا می کند. حفره‌های ایجاد شده پیوند تیتانیوم- اکسیژن را سست می‌کنند و اکسیژن آزاد می‌شود. در مجاورت آب، در محل‌های خالی ایجاد شده گروه‌های هیدروکسی قرار می‌گیرند. افزایش گروه‌های هیدروکسیل منجر به جذب هرچه بیشتر مولکول‌های آب و ایجاد پیوند هیدروژنی بین آن‌ها می‌شود و در نتیجه آب به آسانی به صورت یکنواخت روی سطح پخش می‌شود (شکل ۱). چنین سطحی نمی‌تواند آب را دفع کند و آب روی سطح قطره تشکیل نمی‌دهد، بلکه یک لایه‌ی یکنواخت از آب روی سطح ایجاد می‌شود (شکل ۲) [۱]. خاصیت فوق آب دوستی سبب خاصیت خود تمیز کنندگی و ضد بخار بودن سطوح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید می‌شود که در سال ۱۹۹۸ توسط وانگ معرفی شد

۱-۱-خاصیت خود تمیز شوندگی

نمای خارجی ساختمان‌ها در اثر آلودگی‌های حاصل از گرد و غبار و یا دود خودروها زیبایی خود را از دست می‌دهند. روش‌های مرسوم تمیز کردن در این موارد مستلزم مصرف مواد شیمیایی، وقت، انرژی و هزینه‌ی بسیار است. مواد پوشیده با کاتالیزورهای نوری در معرض نور و رطوبت، عملکرد خود تمیزکنندگی نشان می‌دهند. اولین محصول تجاری که از این اثر بهره گرفت، شیشه‌های پوشاننده ی لامپ‌های تونل بود. مواد حاصل از دود اگزوز خودروها، از شدت نور لامپ‌های تونل می‌کاهند. در تونل از لامپ سدیم استفاده می‌شود، که اشعه‌ی فرابنفش نیز ساطع می‌کند و اگر شیشه‌ی لامپ با تیتانیوم دی اکسید پوشیده شود، خصلت خود تمیز شوندگی ایجاد می شود (شکل ۳).

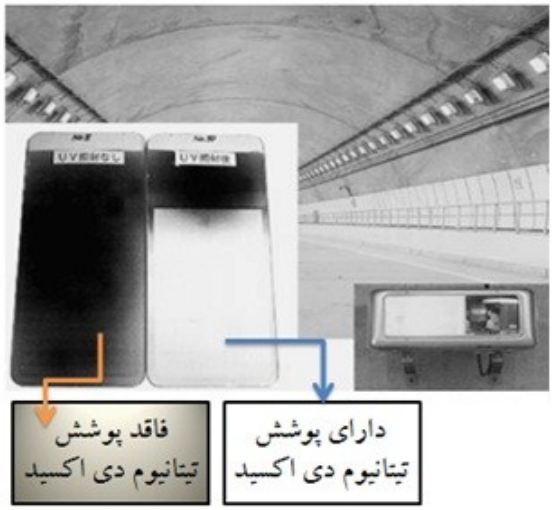
استفاده از سیمان‌های شامل تیتانیوم دی اکسید از سال ۱۹۸۰ در ایتالیا آغاز شد. سطوح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید چون قطبی هستند با مولکول‌های آلودگی که معمولاً غیرقطبی هستند، پیوند ضعیف برقرار می‌کند. درنتیجه چسبندگی آلودگی‌ها به این سطوح کم است و به همین دلیل سطوح پوشیده شده با کاتالیزور نوری کمتر آلوده می‌شوند. از طرفی تیتانیوم دی اکسید فعال شده توسط نور، در حضور اکسیژن و کمی رطوبت، رادیکال‌هایی تولید می‌کنند که قادر هستند ترکیب‌های آلی را به مواد معدنی با چسبندگی کمتر تبدیل کنند. همچنین به خاطر خاصیت فوق آب دوستی این سطوح، آب یک لایه هموار تشکیل می‌دهد که زیر آلودگی‌ها نفوذ می‌کند و به سهولت آن‌ها را از روی سطح جابجا و حذف می‌کند. هرگاه مصالح پوشیده شده با تیتانیوم دی اکسید در بیرون از ساختمان که در معرض باران است قرار گیرند، آلودگی‌های آلی تجزیه شده و ذرات معدنی باقی مانده به آسانی توسط باران شسته می‌شوند، بنابراین نمای خارجی تمیز می شود(شکل٤) استفاده از مصالح کاتالیزور نوری در مکان‌هایی که تمیز کردن دشوار است، بسیار مرسوم شده است. از جمله کاربردهای مصالح و مواد کاتالیزور نوری می‌توان به موارد زیر اشاره کرد

- نمای خارجی ساختمان‌ها، بخصوص در مورد مصالح با رنگ روشن مثل سیمان سفید
- نماهای داخلی از قبیل سرامیک و کاغذ دیواری
- مصالح و تجهیزات جاده سازی مثل دیواره‌های عایق صدا، دیواره و چراغ تونل‌ها، چراغ راهنمایی
- پارچه و پوشاک

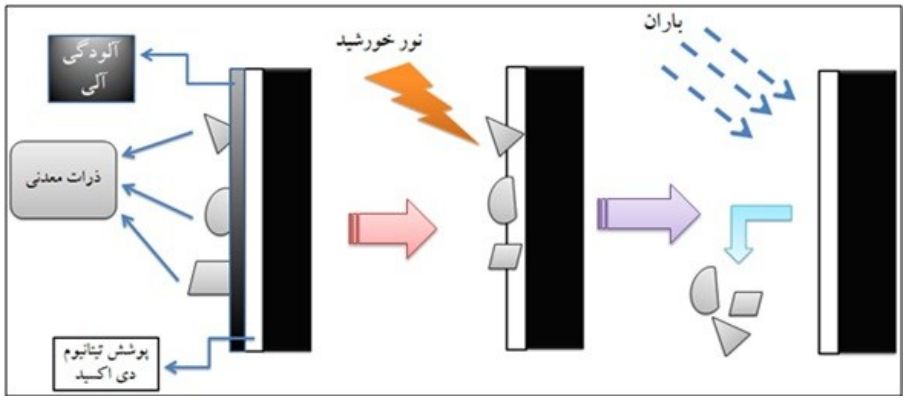
۱-۲- خاصیت ضد مه گرفتگی

یکی از عملکردهایی که با استفاده از خصلت آب دوستی قوی کاتالیزورهای نوری ایجاد می‌شود، خاصیت ضد بخار بودن سطوح پوشیده شده با این کاتالیزورها است .این پدیده از سال ۱۹۹۷ معرفی شد. بخار یا مه گرفتگی زمانی

http://edu.nano.ir



شکل ۳- خاصیت خود تمیز شوندگی پوشش لامپ تونل



شکل ٤- استفاده از خصلت خود تمیزشوندگی کاتالیزور نوری برای تمیز کردن نمای خارجی ساختمان‌ها

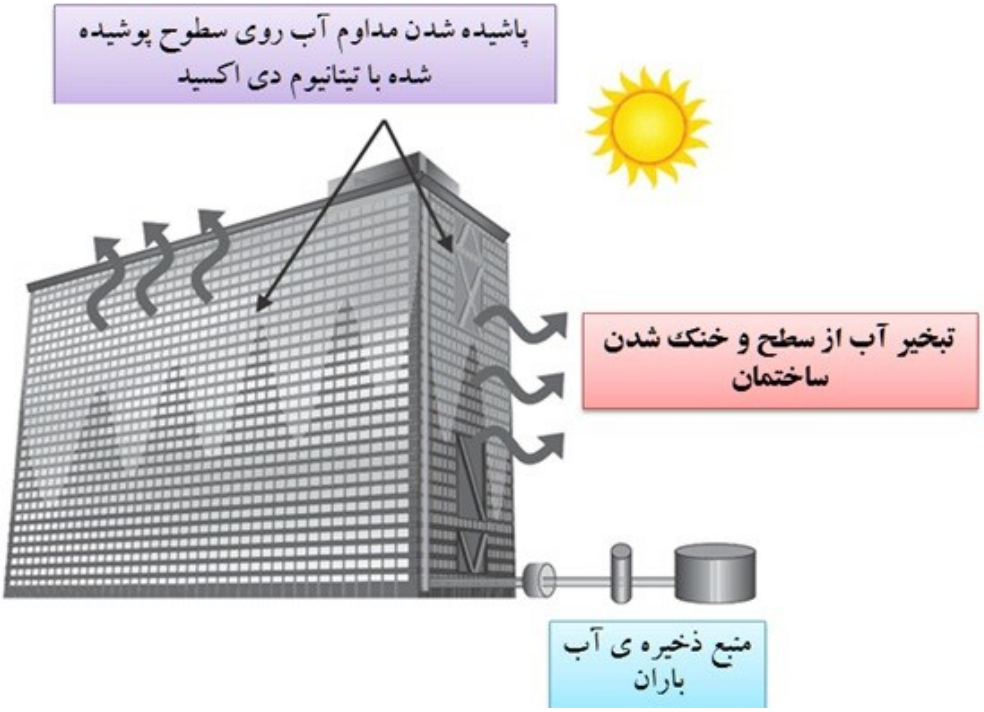
شکل ۵- استفاده از خاصیت ضد بخار گرفتگی تیتانیوم دی اکسید در آینه‌ی خودرو و آینه‌ی منحنی جاده

رخ می‌دهد که بخار سرد روی سطح می‌نشیند و قطره‌های آب تشکیل می‌شود. روی یک سطح فوق آب دوست هیچ قطره آبی تشکیل نمی‌شود و به جای آن، فیلم نازک یکپارچه‌ایی از آب روی سطح تشکیل می‌شود و این لایه یکنواخت از تشکیل مه (که متشکل از هزاران قطره کوچک است) جلوگیری می‌کند. بدین ترتیب با این تکنولوژی با فرایندی ساده و کم هزینه تجهیزات آینه‌ایی، شیشه ایی و عینک‌های با خاصیت ضد بخار، بخصوص برای کاربرد در آینه جاده‌ها، ویترین یخچالی مغازه‌ها و داخل پنجره خودروها ساخته می‌شود (شکل ۵)

۱-۳- کاهش دمای ساختمان

یکی از راه‌های مقرون به صرفه برای کاهش دمای یک ساختمان، پاشیدن آب روی دیواره‌ی خارجی آن است. البته ساختمان با آب خنک نمی‌شود، بلکه با تبخیر آب، کاهش دما رخ می‌دهد. برای کاهش مقدارآب استفاده شده، روی سطح خارجی ساختمان را با کاتالیزور نوری می‌پوشانند. فوق آب دوست بودن این سطوح، سبب می‌شود که یک لایه‌ی خیلی نازک آب به ضخامت ۰.۱ میلی متر بتواند همه‌ی سطح را پوشش دهد و بدین ترتیب مقدار آب کمی برای مرطوب نگاه داشتن سطح، مصرف خواهد شد. سطح

http://edu.nano.ir



شکل٦- استفاده از تیتانیوم دی اکسید، آب باران و نور خورشید برای خنک کردن ساختمان

مرطوب به سهولت زنگ می‌زند، اما چون تیتانیوم دی اکسید، فعالیت اکسیدکنندگی نیز دارد، این مشکل هم برطرف می‌شود. با این تکنولوژی در مصرف الکتریسیته ی مصرفی برای بهبود دمای هوا، صرفه جویی می شود. در مقیاس واقعی مصرف الکتریسیته تا چند ده درصد کاهش خواهد یافت (شکل ٦)

۲- کاربردهای نوین

۲-۱- لباس‌های محافظ

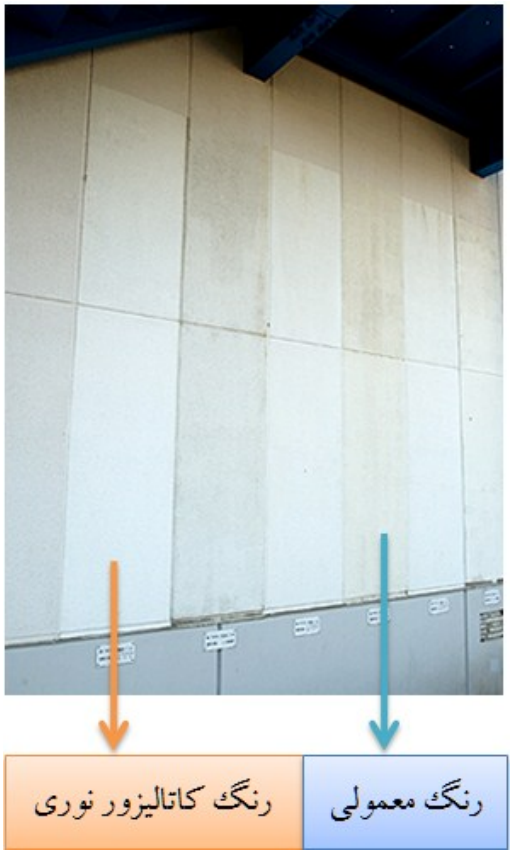
آلوده شدن به مواد شیمیایی ممکن است در طول جنگ‌ها، حمله‌های تروریستی و حوادث تصادفی اتفاق افتد. سربازان انتظار دارند که از لباس‌هایی سبک‌تر که تحمل شرایط محیطی را نیز برای آن‌ها بهبود می‌بخشد، استفاده کنند. هرچند قدرت حفاظت لباس‌های محافظ معمولی در برابر بسیاری از عوامل شیمیایی مناسب و مطلوب است، اما این لباس‌ها دارای معایبی از جمله وزن زیاد، حجیم بودن و عدم تبادل هوا که موجب گرم شدن می‌شود نیز هستند. همچنین این لباس‌ها فقط یک سد فیزیکی در برابر عوامل شیمیایی هستند و در صورت آلوده شدن، ماده‌ی شیمیایی در آن باقی می‌ماند و باید روشی برای حذف و تخریب مواد شیمیایی به کار گرفته شود. به این دلایل، نیاز برای پوشش محافظی که نه تنها سدی در برابر ماده‌شیمیایی باشد، بلکه بتواند این عوامل را تجزیه کند احساس می‌شود. این نوع از محصولات، منسوجات هوشمند نام دارند. استفاده از نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در بافت منسوجات، پوشش‌هایی با توانایی تخریب عوامل شیمیایی را ایجاد خواهد کرد. لباس‌های محافظ هوشمند کاتالیزور نوری، دارای خواص بهبود یافته‌ی دیگری چون محافظت در برابر اشعه‌ی ماورای بنفش، ضد باکتری بودن و ضد چروک بودن نیز دارند

۲-۲- رنگ‌های کاتالیزور نوری

رنگ های کاتالیزور نوری، شامل پودر کاتالیزور هستند که برای سطوح داخل و خارج از ساختمان قابل استفاده‌اند. در مکان های از قبیل بیمارستان ها و مدارس که نیاز است فضای داخل ساختمان عاری از آلاینده‌ها باشد، از این نوع رنگ استفاده می‌شود. مزایای استفاده از رنگ‌های کاتالیزور نوری در خارج ساختمان عبارت از پایداری رنگ تحت

http://edu.nano.ir

شرایط جوی، کاهش دمای ساختمان و خود تمیز کنندگی است. این رنگ ها به خاطر فعالیت اکسایشی کاتالیزور نوری، ضد قارچ و ضد باکتری نیز هستند. رنگ کاتالیزور نوری توسط نور خورشید یا لامپ ماورای بنفش فعال شده و آلودگی‌ها را تخریب می‌کنند و بدین ترتیب این رنگ‌ها همواره تمیز باقی می‌مانند (شکل ۷)



شکل ۷- دیوار رنگ شده به تناوب توسط رنگ معمولی و رنگ کاتالیزور نوری

۳- نتیجه گیری

سطوح خود تمیز کننده و ضد مه گرفتگی از کاربردهای عمده کاتالیزورهای نوری هستند. شیشه و سیمان کاتالیزور نوری امروزه بسیار مورد استفاده قرار دارد .شیشه‌های خود تمیز کننده یک پوشش کاتالیزور نوری دارند، که تحت تابش اشعه ی ماورای بنفش آلودگی های آلی را تجزیه می‌کنند و در نتیجه آلودگی‌ها به آسانی توسط باران شسته می شوند. کاشی، سرامیک و سنگفرش هایی از این دست جاذب بوهای نامطبوع و همچنین دارای خواص ضد باکتری و خودتمیز کننده هستند .مزایای استفاده از کاتالیزورهای نوری در محصولات مصرفی روزانه شامل کاهش آلاینده ها، استفاده حداقل از مواد شیمیایی و صرفه جویی در هزینه، زمان و انرژی است. سطوح شیشه ایی، فلزی و سرامیکی فعال شده ی کاتالیزور نوری به طور گسترده ایی ساخته شده و تلاش برای ساخت سطوح پلاستیکی ادامه دارد. در حال حاضر کاربردهای متعددی از کاتالیزورهای نوری جنبه‌ی تجاری پیدا کرده است، اما هنوز مورد توجه عموم نیست و امید است این تکنولوژی سبز در آینده سهم قابل قبولی را در بازار جهانی دارا باشد .

فهرست

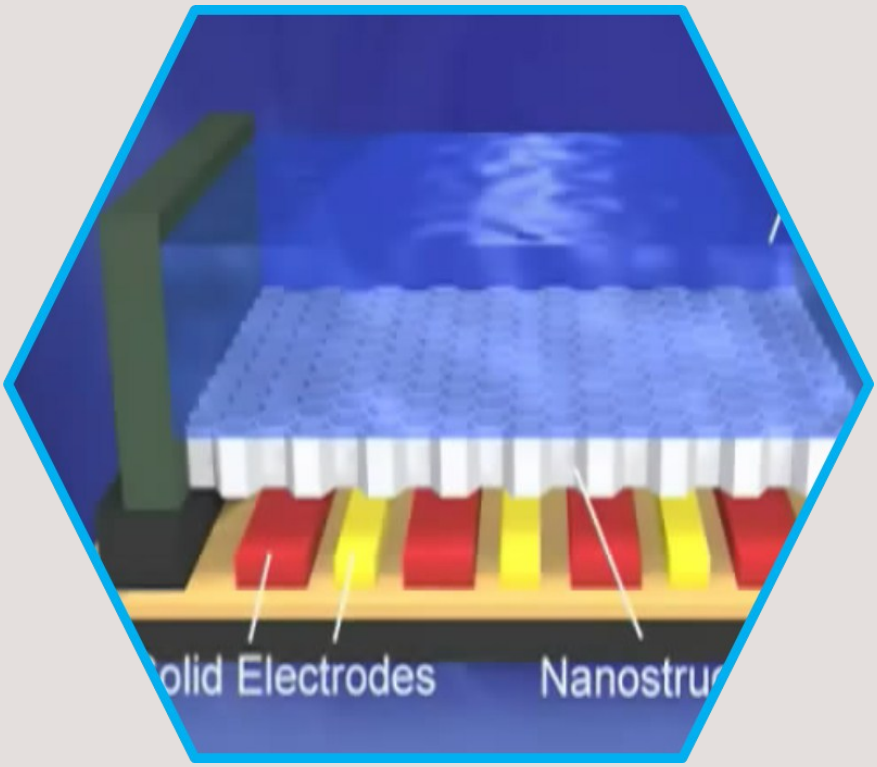
منابع

1. Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. “TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, No. 12, pp. 8269–8285, (2005).
2. Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M. “Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials”, LACER No. 5, pp. 157-168, (2000).
3. Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. “Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide”, Progress in Solid State Chemistry, Vol. 32, pp. 33-177, (2004).
4. Folli, A. “TiO2 photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self cleaning effect and air pollution mitigation”, A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Aberdeen, (2010).
5. Zhang, S., H., Tanadi, D., Li, W. ”Effect of photocatalyst TiO2 on workability, strength, and self-cleaning efficiency of mortars for applications in tropical environment”, 35th Conference on Our World in concrete & structures, Singapore, (2010).
6. Mori, K. “Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis”, KONA, No. 23, pp. 205-214, (2005).
7. Sánchez, B., Muñoz-Vicente, M., Sánchez-Muñoz, M., Portela, R., Suárez, S., Hernández-Alonso, M. D., Canela, M. C. “Indoor Environment Improvement by Using a Safer Photocatalytic System”, The Second International Conference on Building Energy and Environment, pp. 656-663, (2012).
8. Senic, Z., Bauk, S., Todorovic, M. V., Pajic, N., Samolo, A., Rajic, D. “Application of TiO2 Nanoparticles for Obtaining Self - Decontaminating Smart Textiles”, Scientific Technical Review, Vol. 61, No. 3-4, pp. 63-72, (2011).
9. www. Ecogreen-plus.com, “photocatalytic paint”.

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

انرژی‌های نو

۶ انرژی‌های نو

۱ قسمت اول: معرفی باتری‌های لیتیم-یون ۱۲۰۷
۲ قسمت دوم: کاربرد نانومواد در ارتقای عملکرد الکترولیت‌های باتری‌های لیتیم یون ۱۲۱۵
۳ قسمت سوم: سلول‌های خورشیدی، مقدمه‌ای بر خواص اساسی نیمه رساناها (۱) ۱۲۲۱
۴ قسمت چهارم: سلول‌های خورشیدی، مقدمه‌ای بر خواص اساسی نیمه رساناها (۲) ۱۲۲۷
۵ قسمت پنجم: سلول‌های خورشیدی متداول ۱۲۳۵
۶ قسمت ششم: سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ ۱۲۴۳
۷ قسمت هفتم: سلول های خورشیدی پلیمری ۱۲۵۱

۶
۱

قسمت اول: معرفی باتری‌های لیتیم–یون (Li-Ion Battery)

توسعه وسایل الکترونیکی مانند گوشی‌های تلفن همراه و لب تاپ‌ها تقاضا را برای باتری‌های قابل شارژ افزایش داده است که در این میان باتری‌های لیتیم–یون از دیگر انواع باتری‌ها عملکرد و بازده مناسب‌تری را از خود نشان داده و بیشترین تولید را در میان دیگر انواع باتری‌ها دارند. این باتری‌ها مانند انواع دیگر باتری‌ها از پیل‌های الکتروشیمیایی با دو الکترود و ماده الکترولیت تشکیل شده‌اند. در فرایند شارژ باتری‌های لیتیمی، در الکترود مثبت لیتیم به یون لیتیم مثبت و در الکترود منفی یون لیتیم به لیتیم فلزی تبدیل شده و در بین لایه‌های الکترود قرار می‌گیرد. تحقیقات زیادی در جهت توسعه هر یک از الکترودها و الکترولیت در باتری‌های لیتیم یون صورت گرفته است و با ورود نانومواد در این تحقیقات تحولات شگرفی در عملکرد این نوع باتری‌ها به وجود آمده است. این سیر تکاملی با ساخت نانومواد جدید همچنان ادامه دارد. در این مقاله تلاش شده با زبانی ساده این نوع باتری‌ها معرفی شده و مختصری در مورد استفاده از نانومواد در آن‌ها توضیح داده شده است.

۱–مقدمه

در عصر حاضر صنعت الکترونیک پیشرفت چشمگیری نموده است و به دلیل گسترش ارتباطات و فناوری اطلاعات وسایل الکترونیکی قابل حمل همچون گوشی‌های تلفن همراه، لب‌تاپ‌ها و ... توسعه یافته‌اند. تامین انرژی به صورت آسان و مطلوب برای توسعه این وسایل یک ضرورت مهم و انکارناپذیر است. این تا به حدی است که می‌توان باتری را قلب وسایل الکترونیک قابل حمل دانست. همچنین امروزه به دلیل مشکلات ایجاد شده به دلیل آلودگی هوا شرکت‌های بزرگ خودروسازی سالانه هزینه‌های زیادی را صرف ساخت خودروهای الکتریکی و هیبریدی می‌نمایند که از مهمترین چالش‌ها در ساخت این خودروها تامین انرژی الکتریکی مورد نیاز آن‌ها می باشد. بهترین گزینه برای رفع این مهم استفاده از باتری‌های قابل شارژ جهت ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی در این خودروها می‌باشد.

با توجه به موارد ذکر شده در بالا تحقیقات وسیعی در زمینه باتری‌ها قابل شارژ در مراکز تحقیقاتی دنیا صورت می‌پذیرد که باعث پیشرفت بسیار سریع باتری‌های قابل شارژ در چند دهه اخیر شده است. در حال حاضر، باتری‌های لیتیم–یون در نوک قله این پیشرفت قرار دارند؛ به‌طوری که در اغلب وسایل الکترونیکی امروزی از باتری‌های لیتیم–یون استفاده می‌شود و گروه‌های تحقیقاتی زیادی در سراسر دنیا در حال تحقیق جهت بهبود عملکرد این نوع باتری‌ها هستند. شکل (۱) نمونه ای از چند باتری لیتیمی ساخته شده در ابعاد

شکل ۱ -نمایی از چند باتری لیتیمی

* ابراهیم حقیرابراهیم آبادی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه کاشان دانشکده شیمی گروه شیمی تجزیه
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

مختلف جهت کاربردهای گوناگون را نمایش می‌دهد. ورود فناوری نانو به تحقیقات باتری‌های لیتیم–یون باعث جهش در روند پیشرفت این باتری‌ها گردیده و تحولات بارزی را در عملکرد آنها ایجاد نموده است. در این مقاله مختصری به توصیح عملکرد این باتری‌ها پرداخته شده است.

۲–باتری های قابل شارژ

اولین بار در سال ۱۷۸٦ گالوانی شیوه جدیدی برای تولید الکتریسیته به وسیله مواد شیمیایی کشف کرد که بعدها این پیل‌ها به پیل‌های گالوانی (Galvanic Cell) مشهور شدند. از سال ۱۸۰۰ به بعد پیشرفت زیادی در زمینه باتری ها صورت گرفت اما اولین باتری‌های قابل شارژ سرب اسید که امروزه نیز در خودروها از آن‌ها استفاده می‌شود در سال ۱۸۵۹ ساخته شد. تحول بعدی در باتری‌های قابل شارژ در سال ۱۹٦۰ با ساخت باتری های نیکل–کادمیوم (Ni-Cd) رخ داد اما این باتری‌ها نیز در سال ۱۹۹۰ جای خود را به باتری های جدید نیکل–هیدرید فلز (Nickel-Metal Hydride)دادند. چرخه پیشرفت باتری های قابل شارژ با اختراع اولین باتری های لیتیم–یون در سال ۱۹۹۱ و باتری‌های پلیمر–لیتیم یون در سال ۱۹۹۹ کامل گردید. در سال های اخیر با به کارگیری نانوذرات مختلف در این باتری‌ها بازده آن‌ها به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. در ادامه عملکرد آن‌ها معرفی و بررسی شده است

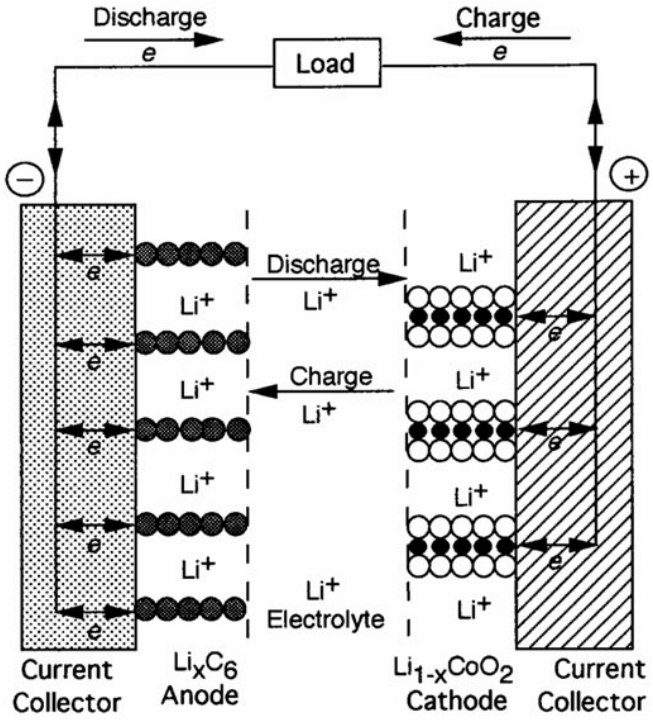
۳–معرفی باتری‌های لیتیم–یون

باتری وسیله‌ای است که انرژی شیمیایی را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. در واقع یک باتری شامل یک یا چند پیل ولتایی (Voltaic Cell) است که بر اثر واکنش های شیمیایی اکسید و احیا مولد جریان الکتریسیته هستند. هر پیل ولتایی از دو الکترود تشکیل شده است که بین آن‌ها با الکترولیت پر می شود. الکترولیت محلولی رسانا شامل یون ها است. معمولا ترکیبات الکتروفعال درون الکترولیت حل می شوند که می توانند با الکترودها واکنش شیمیایی بدهند و انرژی شیمیایی را با انتقال بار در سطح مشترک الکترود–الکترولیت به انرژی الکتریکی تبدیل کنند . ولتاژ خروجی یک باتری به طور مستقیم با ماهیت شیمیایی واکنش الکتروشیمیایی پیل در ارتباط است. به عنوان مثال در باتری‌های سرب–اسید، واکنش شیمیایی هر پیل ۲ ولت جریان را تولید می نماید .در باتری های لیتیمی واکنش الکتروشیمیایی صورت گرفته ولتاژ تقریبی ۳ ولت را تولید می نماید که تولید این ولتاژ یکی از ویژگی‌های مهم این نوع باتری ها است. بنابراین با بهره گیری از واکنش های لیتیمی می توان با به کارگیری تعداد پیل کمتر به ولتاژ بالاتر دست یافت.

٤–اجزا باتری‌های لیتیم–یون

به طور کلی هر باتری از ۳ بخش اصلی الکترود مثبت، الکترود منفی و الکترولیت تشکیل شده است. در باتری‌های لیتیم–یون، الکترود مثبت یا کاتد از یک ترکیب لیتیم مانند لیتیم کبالت اکسید و الکترود منفی یا آند از کربن ساخته شده و یک لایه جدا کننده در بین آن‌ها قرار دارد. نمایی از یک پیل باتری لیتیمی در شکل ۲ نمایش داده شده است. الکترولیت در باتری های لیتیمی نیز از نمک لیتیم دریک حلال آلی ساخته شده است. استفاده از حلال آلی در نقش الکترولیت به دلیل اشتعال زا بودن نیازمند انجام پاره ای از اقدامات ایمنی است .اقدامات ایمنی و همچنین موارد دیگری که برای بهبود عملکرد باتری های لیتیمی به کار گرفته می شوند، مهندسی ساختار الکترولیت را بسیار پیچیده می نماید. الکترولیت در این باتری ها از مجموعه ای از مواد تشکیل شده که هر کدام وظیفه خاص خود را دارند. نقص در عملکرد هر یک از اجزای الکترولیت باعث نقص در عملکرد کل باتری می‌شود. در بخش‌های بعد هر یک از این اجزا به طور کامل شرح داده می‌شوند علاوه بر موارد بالا، باتری‌های لیتیمی مجهز به مدارهای الکترونیکی محافظ و فیوزهای جهت جلوگیری از عکس شدن قطبیت، اعمال ولتاژ بیش از حد، گرم شدن بیش از حد و موارد ایمنی دیگر هستند .

http://edu.nano.ir



شکل ۲– نمای شماتیک از یک سل باتری لیتیم یون

۵–عملکرد باتری‌های لیتیم یون

با توجه به موارد ذکر شده در بالا اگر فرض کنیم که یک نمونه از باتری لیتیمی دارای الکترود مثبت لیتیم–کبالت اکسید و الکترود منفی گرافیتی باشد، در فرایند شارژ (Charging)در الکترود مثبت نیم واکنش:

$$LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe$$

و در الکترود منفی نیم واکنش:

$$xLi^+ + xe + C_6 \rightarrow LiC_6$$

رخ می‌دهد. در مجموع می‌توان گفت که در فرایند شارژ، لیتیم فلزی موجود در ساختار الکترود مثبت به یون لیتیم تبدیل شده و یون‌های لیتیم موجود در الکترولیت در بین لایه‌های کربن (گرافیت) ذخیره می‌شود. چنین فرآیند هایی که در کل شارژ باتری را باعث می شوند، نیازمند صرف انرژی (الکتریکی) هستند .در فرایند تخلیه شارژ (Discharging)عکس واکنش‌های فوق صورت گرفته و انرژی الکتریکی ذخیره شده آزاد می‌شود. شکل ۳ فرایند شارژ و تخلیه شارژ را نمایش می دهد

٦– الکترودهای باتری‌های لیتیم–یون

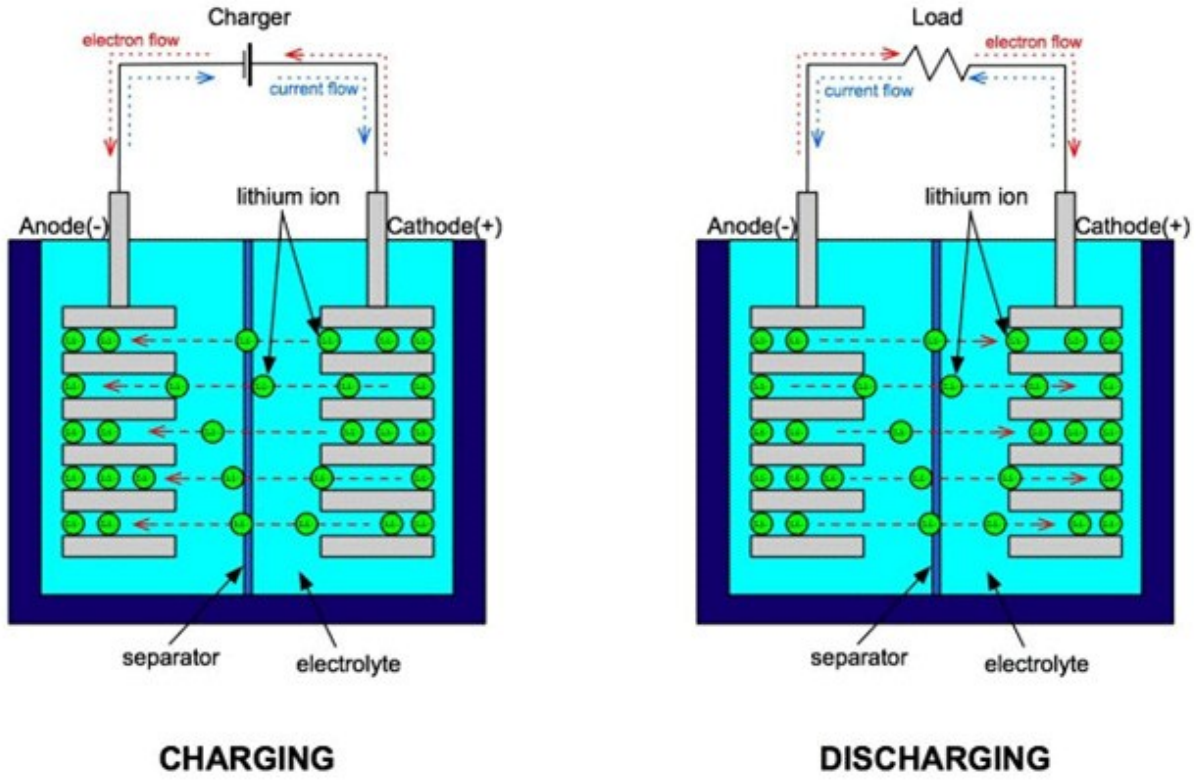
٦–١– الکترود مثبت

الکترود های مورد استفاده در باتری های قابل شارژ باید دارای واکنش برگشت‌پذیر، هدایت الکتریکی بالا و واکنش الکتروشیمیایی سریع باشند. همچنین الکترودها باید ساختاری پایدار داشته و در چرخه های مختلف شارژ و تخلیه شارژ دستخوش تغییر نشوند .

تحقیقات زیادی برای دستیابی به الکترودی با ویژگی های مناسب انجام گرفته و گستره وسیعی از الکترودها طراحی و ساخته شده است. یکی از انواع الکترودهای مورد استفاده لیتیم–کبالت اکسید است. این نوع الکترود به صورت تجاری در دسترس است و باتری‌های ساخته شده با این الکترود دارای ظرفیت مناسب (ظرفیت یک باتری مقداری از الکتریسیته است که باتری می تواند ذخیره کند)، انرژی و توان بالا و طول عمر نسبتا مناسب است.

در ابتدا برای سنتز این ماده از ترکیب کردن اکسیدها و کربنات‌های مناسب و سپس حرارت دادن تا دمای بالای ۹۰۰ درجه سانتیگراد استفاده می‌شد. در نهایت مواد سنتز

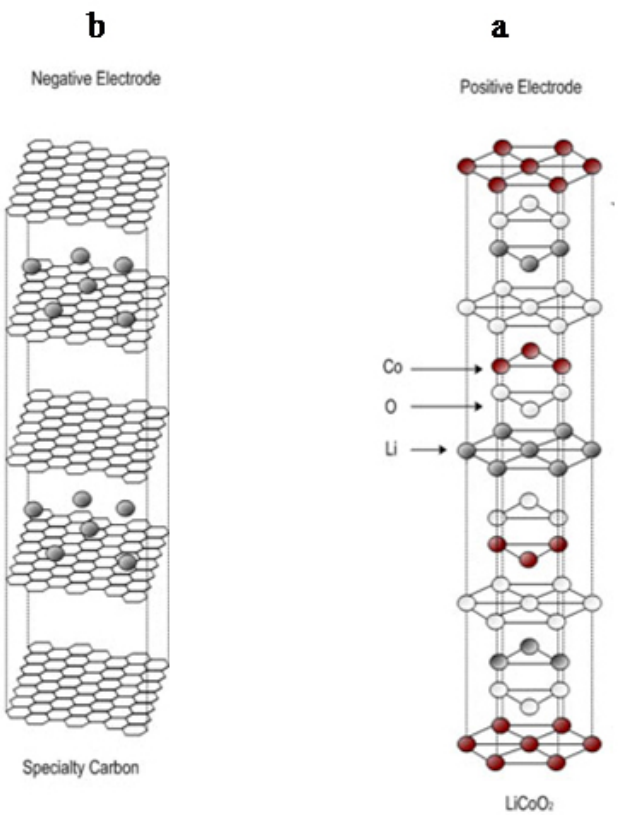
http://edu.nano.ir



شکل ۳– فرایند شارژ و تخلیه شارژ در باتری های لیتیمی

شده به یکدیگر ساییده شده و پرس می‌شدند که باعث تولید الکترودهایی با ساختار غیریکنواخت می‌گردید. با پیشرفت روش‌های جدید سنتز نانو مواد مانند سل–ژل (Sol-gel) الکترودهای جدید با ذرات همگن و یکنواخت ساخته شده‌اند که عملکردی بسیار مطلوب‌تر دارند[٤]. امروزه تحقیقات زیادی برای ساخت نانومواد جدید جهت استفاده در باتری‌های لیتیمی در سراسر دنیا انجام می‌شود که هر روز باتری‌هایی با طول عمر بیشتر و بازده بالاتر تولید می‌شود. شکل ٤– الف نمای کلی یک الکترود مثبت را نمایش می دهد .

دسته دیگری از مواد که می‌توانند نامزد استفاده به عنوان الکترود مثبت باتری‌های لیتیم یون باشند، نانو لوله‌ها و نانو سیم‌ها در اندازه‌های مختلف هستند. به عنوان مثال نانو لوله اکسید وانادیوم (V_2O_5) و نانو سیم‌هایی که در بین ساختار لایه‌ای خود پذیرنده لیتیم هستند از این دسته اند. ساختارهایی مانند نانو سیم $LiCoO_2$ و $Li(Ni_{1/2}Mn_{1/2})O_2$ تهیه شده و به عنوان میزبان بین لایه‌ای در الکترود مثبت باتری‌های لیتیم یون مورد استفاده قرار گرفته است. این دسته از الکترودها قابلیت بسیار خوبی را از جمله افزایش بازده، افزایش قدرت و سرعت نسبت به مواد توده ای از خود نشان می دهند



شکل ٤ -نمای کلی الف) الکترود مثبت ، ب) الکترود منفی

http://edu.nano.ir

٦-٢- الکترود منفی

ترکیبات کربنی می تواند ساختارهای متفاوت و در نتیجه خصوصیاتی متفاوت داشته باشند .گرافیت که یکی از متداولترین ساختارهای کربن است، دارای لایه‌های کربنی با هیبرید Sp2 می باشد. گرافیت دارای هدایت الکتریکی بالا در درون لایه‌ها می باشد که به دلیل تحرک الکترون‌های π الکترون های غیر مستقر) می باشد. در مقابل هدایت الکتریکی گرافیت در بین لایه‌ها کم می باشد. این ساختار ویژه کربن در گرافیت باعث می شود که لیتیم بتواند به راحتی در بین لایه های آن قرار گیرد و واکنش تبادل الکترون را انجام دهد. شکل ٤- ب نمای کلی یک الکترود منفی را نمایش می دهد.

٧- الکترولیت و افزودنی‌ها

مهمترین تفاوت بین پیل‌های معمولی و باتری‌های لیتیم استفاده از حلال‌های آلی بجای آب به عنوان پایه الکترولیت است. در باتری‌های لیتیمی یون Li^+ارتباط الکتریکی بین دو الکترود را بر قرار می‌نماید و در دو الکترود تبادل الکترون انجام می‌دهد. برای حصول پایداری و یکنواختی در خروجی باتری و همچنین برای محافظت الکترودها و عوامل دیگر، علاوه بر نمک لیتیم، مواد دیگری نیز به الکترولیت اضافه می‌شود. از این مواد تحت عنوان افزودنی‌ها (Additive)یاد می‌شود. البته این مواد کمتر از ٥ درصد از کل محلول الکترولیت را تشکیل می‌دهند اما همین مقدار کم نقش حیاتی در عملکرد باتری داشته و عدم وجود آن‌ها موجب از کار افتادن سریع باتری می‌شود. الکترولیت مایع معمولا محلول استاندارد لیتیم هگزافلوئوروفسفات ($LiPF_6$)در مخلوطی از آلکیل کربنات ها (Alkyl Carbonates)مثل اتیلن کربنات، دی اتیل کربنات و ... می‌باشد .

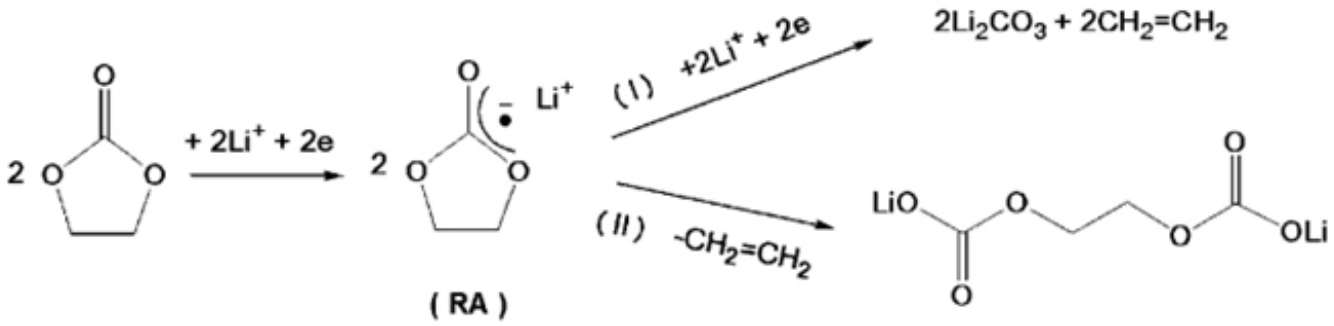
در باتری‌های لیتیم–یون با الکترولیت مایع، لایه الکترولیت جامد (SEI Solid Electrolyte Interface,) در سطح مشترک الکترولیت و الکترود تشکیل می شود .در واقع بعد از ساخت پیل این لایه الکترولیتی جامد به طور خود بخود بر سطح الکترود تشکیل می شود. تشکیل یک لایه پایدار و مقاوم از اهمیت بالایی برخوردار است. تشکیل SEI با ساختاری نارسانا، ناپایدار و ... می تواند کارآیی باتری را تضعیف نماید. همچنین با مصرف برگشت ناپذیر یون های الکترولیت، طول عمر باتری را کاهش داده و باتری را غیرقابل شارژ می کند .استفاده از افزودنی ها، برگشت ناپذیری پیل را کاهش داده، از تشکیل گاز در مسیر تشکیل SEIممانعت نموده و باعث طولانی‌تر شدن عمر باتری شوند. همچنین افزودنی‌ها باعث بهبود پایداری دمایی $LiPF_6$در حلال‌های آلی شده و از حل شدن مواد کاتد در مواقعی که باتری بیش از حد شارژ می‌شود محافظت می‌نمایند. برخی از افزودنی‌ها خواص فیزیکی الکترولیت مثل هدایت یونی، ویسکوزیته، توانایی ترشدگی برای جداکننده‌های پلی‌الفینی و ... را بهبود می‌دهند. برخی دیگر با کاهش آتشگیری الکترولیت آلی، ارتقا تحمل باتری در مقابل شارژ شده‌گی بیش از حد (Overcharge) موجب امنیت بیشتر باتری‌ها می شوند. در این حالت افزودنی باعث ختم عملکرد باتری در مواردی که از باتری به طور نامناسب استفاده می‌شود می‌گردد. این مواد به طور موثری باعث تشکیل SEIبا ساختارهای بهبود یافته می‌شوند که تاثیرات مخرب کمتری بر عملکرد کل باتری می گذارد. بر این اساس افزودنی‌ها را می‌توان به طور کلی به ٥ دسته تقسیم نمود که عبارتند از:

١- بهبود دهنده‌های سطح SEI

تحقیقات وسیع و گسترده‌ای که با استفاده از روش های طیف سنجی مختلف صورت گرفته مشخص نموده است که SEI از تجزیه حلال‌ها و نمک‌های الکترولیت تولید می‌گردد .این اجزا شامل Li_2CO_3 ، لیتیم آلکیل کربنات، لیتیم آلکوکسید، بخش‌های نمکی دیگر مثل LiF برای الکترولیت‌های با پایه $LiPF_6$ می‌باشند .

اگر بخواهیم به طور ساده نحوه تشکیل SEI را توضیح دهیم

http://edu.nano.ir



شکل ۵– دو مکانیسم پشنهادی برای تشکیل SEI

به طور کلی دو مکانیسم برای کاهش الکتروشیمیایی حلال‌های با پایه کربنات می توان در نظر گرفت. به عنوان مثال برای حلال اتیلن کربنات مکانیسم‌های پیشنهاد شده در شکل ۵ می‌تواند رخ دهد.

در اینجا RAنشان دهنده رادیکال آنیون (Radical Anion) است. هر دو مکانیسم در فرایند تشکیل SEI حضور داشته و در رقابت با یکدیگر می‌باشند. وقتی که فرایند یک بیشتر اتفاق افتد کاهش حلال آلی محصولات گازی بیشتری را تولید نموده (گاز اتیلن) SEIتشکیل شده شامل مقادیر فراوان Li_2CO_3 بوده و ناپایدار می باشد. برعکس در مکانیسم دوم محصولات گازی کمتری ایجاد شده و تولیدات حاصل به طور مناسبی در الکترولیت نامحلول می‌باشند و در نتیجه تشکیل SEI پایدار و متراکم می‌نمایند. بنابراین در پیل‌های لیتیم–یون مطلوب این است که مکانیسم دوم بیشتر رخ دهد زیرا تولید گاز در مکانیسم اول باعث کاهش پایداری و یکنواختی SEI می‌شود

این نوع از افزودنی ها در فرایند تشکیل SEI دخالت نموده و این فرایند را با مکانیسم دوم شرح داده شده در بالا (شکل ۵) پیش می برند. تحقیقات زیادی بر روی عوامل موثر بر این دو مکانیسم انجام شده است که به عنوان یک نتیجه ریخت شناسی (Morphology)و شیمی سطح گرافیت و فعالیت کاتالیزوری آن بر مسیر مکانیسم بسیار موثر هستند. اثر کاتالیستی گرافیت به شدت به موقعیت گرافیت وابسته است و جنس SEI تشکیل شده را تغییر می‌دهد به طوری که SEI تشکیل شده در لبه های (Edges)یک گرافیت پیرولیتی (Pyrolitic Graphite) غنی از مواد معدنی است در حالی که SEI در قائده های صفحه ای (Basal Plane) غنی از مواد آلی می باشد. اصلاح سطح گرافیت با روش های مختلف فیزیکی و شیمیایی باعث بهبود پدیده کاتالیستی می‌شود. به عنوان مثال اکسیداسیون ملایم و پوشش فیزیکی بعضی مواد بر روی سطح گرافیت به طور موثری تشکیل SEI را تسهیل نموده و تولید گاز را در مراحل اولیه قرارگیری لیتیم در بین لایه های گرافیت کاهش می دهد.

۲– عوامل محافظت کننده کاتد

زوال و کاهش بازده کاتد از نقطه نظر الکترولیت از دو فاکتور منشا می گیرد: اول وجود آب و ناخالصی های اسیدی و دوم اکسیداسیون برگشت ناپذیر حلال های الکترولیت. از آنجایی که میزان آب و ناخالصی های اسیدی (HF)در الکترولیت قبل از ساخت پیل به دقت کنترل می‌شود اساساً این ناخالصی‌ها در طول فرایند شارژ و به ویژه در مواقع فراشارژ (Overcharging) تولید می‌شوند .

یک مکانیسم پیشنهادی برای تولید آب این است که حلال به طور الکتروشیمیایی با اکسیژن آزاد شده از کاتد اکسید شده و تولید آب و CO_2 می‌نماید. آب حاصل نیز موجب هیدرولیز $LiPF_6$ به محصولات اسیدی مثل HF و POF_3 می‌شود. از آنجایی که HF منبع اصلی انحلال مواد کاتد است، در سال های اخیر تلاش های زیادی در جهت گسترش افزودنی های تمیز کننده آب و اسید صورت گرفته است. از مواد قابل استفاده برای این منظور ترکیبات آلی با

http://edu.nano.ir

پایه آمین مانند بوتیل آمین برای جذب ناخالصی اسید می باشد. همچنین می توان از ترکیبات با پایه کربودی آمید مانند N,N دی سیکلوهگزیل کربودی آمید که با آب واکنش داده و از تولید اسید جلوگیری می کند نیز استفاده نمود.

۳-نمک‌های پایدار کننده $LiPF_6$

ناپایداری گرمایی الکترولیت هایی که بر پایه $LiPF_6$ هستند به دلیل دو فاکتور مهم می باشد: اولاً ثابت تعادل واکنش تولید PF_5 بزرگ بوده ($LiPF_6 \leftrightarrow LiF+PF_5$) و ثانیاً واکنش پذیری PF_5 حاصل با حلال های آلی بسیار بالا می¬باشد. بر این اساس PF5 قادر خواهد بود تا یک سری از واکنش ها را با اکثر اجزای SEI مثل Li_2CO_3 $ROCO_2Li$, RCO_2Liانجام دهد. در این صورت حتی در غیاب آب و اسیدهای ناخالص دیگر می تواند پایداری سطح گرافیت را از بین ببرد.

اولین تلاش ها برای حل کردن دو مشکل بالا انحلال کمتر از ۰.۰۵ درصد وزنی LiF درون الکترولیت با پایه $LiPF_6$ بود که تولید گاز را کاهش می دهد. این بهبود بخشیدن را می توان به ممانعت از واکنش تجزیه ای به وسیله مقدار زیادی از LiF بر اساس اصل تعادلات شیمیایی نسبت داد (اصل لوشاتلیه .(Le Chatelier's Principle- مشکل دوم یعنی واکنش پذیری بالای PF_5 را با اضافه کردن مقادیر کم باز لوئیس می توان حل نمود. باز لوئیس ساختاری الکترون دهنده است که کمبود الکترونی PF5(اسید لوئیس) را جبران نموده و واکنش پذیری آن را کاهش می دهد .

٤-عوامل محافظت کننده امنیت

نگرانی امنیت مانع اصلی در بکارگیری باتری‌های لیتیم یون هنگام استفاده در وسایل نقلیه و وسایل الکترونیکی است. این نگرانی از حضور الکترولیت‌های مایع کاملا اشتعال پذیر در باتری ها نشات است. بنابراین تحقیقات وسیعی بر روی افزودنی های بازدارنده آتش انجام شده است. ترکیبات آلی فلورینه شده فسفات یکی از مهمترین بازدارنده‌های آتش در باتری های لیتیم یون هستند که به دلیل وجود فسفر در ساختار با به دام اندازی رادیکال های ناشی از فرایندهای زنجیره ای احتراق مانع از گسترش احتراق می شوند.

۵-بهبود دهنده‌های رسوبLi

این نوع افزودنی ها برای بهبود بازده چرخه‌ای لیتیم فلزی (تبدیلات متناوب لیتیم فلزی به یون در واکنش های بین کاتد و آند) در باتری های قابل شارژ مورد استفاده قرار گرفته اند. این نوع افزودنی ها اهمیت زیادی در پیشرفت باتری های با قدرت بالا دارند. در حقیقت کاهش قدرت باتری های لیتیم مربوط به رسوب صفحات لیتیم در آند گرافیتی است. رشد نامطلوب این ساختار ها در SEI در مواقع شارژ در زمان های طولانی با جریان ثابت یا در سرعت‌های بالا و دماهای پایین رخ می‌دهد .

اصولا چرخه پذیری ضعیف لیتیم فلزی به دو فاکتور نسبت داده می شود: ۱- واکنش پذیری بالای لیتیم با حلال های الکترولیت ۲- ریخت شناسی ضعیف لیتیم صفحه‌ای شده مثل تشکیل دندریت های سوزن مانند و لیتیم اسفنجی متخلخل. مورد اول به خواص ذاتی لیتیم مربوط است و بنابراین بیشتر تحقیقات در بخش دوم یعنی اصلاح مرفولوژی لیتیم تمرکز یافته است. یک ایده مناسب بر این است که یک لایه سطحی یون–هادی و یا یک لایه آلیاژی لیتیم–فلز تشکیل گردد تا رسوب یکنواخت لیتیم را تسهیل نماید .

تحقیقات نشان داده است که غلظت‌های پایین در حد ppm ترکیبات آلی مثل، پلی سولفیت‌ها، CO_2, SO_2در بهبود اثر چرخه ی لیتیم موثر هستند. همچنین سورفاکتانت های (Surfactants)یونی و غیر یونی برای بهبود بازده چرخه‌ای باتری های لیتیمی پیشنهاد می‌شود.

۸-تحولات الکترولیت ها

الکترولیت ها نیز دستخوش تحولات بسیاری شده و سیر تکاملی سریعی را طی نموده اند. در ابتدا در ساختار باتری‌های لیتیومی از الکترولیت‌های مایع استفاده می‌شده که بعد با افزودن نانومواد به آن‌ها عملکردشان بهبود داده شده

http://edu.nano.ir

است. در تحول بعدی از الکترولیت‌های پلیمری استفاده شد و در مراحل بعد نیز، الکترولیت‌های پلیمری با افزودن نانو مواد تکامل یافتند.

در نگاه اول ممکن است شگفت انگیز به نظر برسد که چگونه نانو مواد می توانند بر خواص متعارف الکترولیت های مایع مورد استفاده در باتری های لیتیم یون تاثیر بگذارند. این در حالی است که شواهد و مدارک زیادی در بهبود عملکرد باتری‌ها با استفاده از این مواد وجود دارد. به عنوان مثال اضافه کردن نانو پودرها از ترکیباتی مانند Al_2O_3، SiO_2و ZrO_2 به الکترولیت غیرآبی می‌تواند هدایت الکتریکی را تا ٦ برابر افزایش دهد .شکل٦ نمودار افزایش هدایت الکترولیت را با اضافه کردن نانومواد نمایش می دهد .

بحث در مورد هر یک از انواع الکترولیت‌ها و افزودنی‌ها بسیار وسیع است به طوری که هر کدام از آن‌ها به عنوان یک زمینه تحقیقاتی قابل بررسی است. در اینجا تنها به معرفی پرداخته شده است و توضیح درباره ساختار و نحوه عملکرد هر سامانه به دلیل گستردگی و پیچیدگی بحث در مقالات بعدی ارائه می‌گردد

۸-بحث و نتیجه‌گیری

باتری های لیتیم-یون نقش اساسی در توسعه وسایل الکترونیکی قابل حمل دارند، بنابراین تحقیقات وسیعی برای توسعه آن ها صورت گرفته است. این نوع از باتری‌های قابل شارژ مانند دیگر انواع باتری‌ها از پیل‌های الکتروشیمیایی تشکیل شده‌اند. هر پیل نیز به نوبه خود از دو الکترود تشکیل شده که به وسیله الکترولیت با یکدیگر ارتباط می گیرند. هر یک از اجزا دارای ساختار ویژه و منحصر به فرد می باشند. در این میان، نانو مواد تحولات شگرفی را در بازده و طول عمر باتری‌های لیتیمی ایجاد نموده‌اند. در این مقاله با رویکرد آموزشی به توضیح کلی در مورد هر یک از اجزا و عملکرد آن ها پرداختیم. در مقالات بعد، جزئیات هر بخش به طور کامل به همراه نقش نانو مواد در مسیر پیشرفت آن‌ها بیان خواهد شد

فهرست

منابع

1. Wakihara, M., Recent developments in lithium ion batteries. Materials Science and Engineering: R: Reports,. 33(4): p. 109-134. 2001
2. Huang, S., et al., Improvement of the high-rate discharge properties of LiCoO2 with the Ag additives. Journal of Power Sources, 148: p. 72-77, 2005.
3. Lu, C.H. and P.Y. Yeh, Surfactant effects on the microstructure and electrochemical properties of emulsion-derived lithium cobalt oxide powders. Materials Science and Engineering B, 84(3): p. 243-24, 2001.
4. Peng, Z., C. Wan, and C. Jiang, Synthesis by sol–gel process and characterization of LiCoO2 cathode materials. Journal of Power Sources, 72(2): p. 215-22, 1998.
5. Zhang, S.S., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 162(2): p. 1379-139, 2006

۶

۲

قسمت دوم: کاربرد نانومواد در ارتقای عملکرد الکترولیت‌های باتری‌های لیتیم یون

ساخت باتری های لیتیمی تحول عظیمی در زمینه ذخیره انرژی الکتریکی ایجاد نمود و نقش این تحول در رشد و توسعه وسایل الکتریکی قابل حمل انکار ناپذیر است. به عبارت دیگر وسایل قابل حمل الکتریکی امروزی گسترش خود را مدیون باتری های لیتیمی هستند. باتری های لیتیمی ساختار و اجزا فوق پیشرفته ای دارند که عملکرد آن ها تحت تاثیر هر یک از این اجزا می باشد بطوری که هر نقص جزئی در هر یک ازاین موارد باعث اخلال در عملکرد باتری می‌شود. برای ساخت یک باتری با کیفیت باید نسبت به تمام اجزا آن شناخت کافی و دقیق داشت. همان طور که در مقاله پیشین بیان شد، هر باتری از دو الکترود و یک الکترولیت تشکیل شده است. در این مقاله تلاش شده است تا سیر تکاملی الکترولیت های (Electrolyte)باتری های لیتیمی به عنوان یکی از مهمترین اجزا در این وسیله مورد بررسی قرار گیرد.

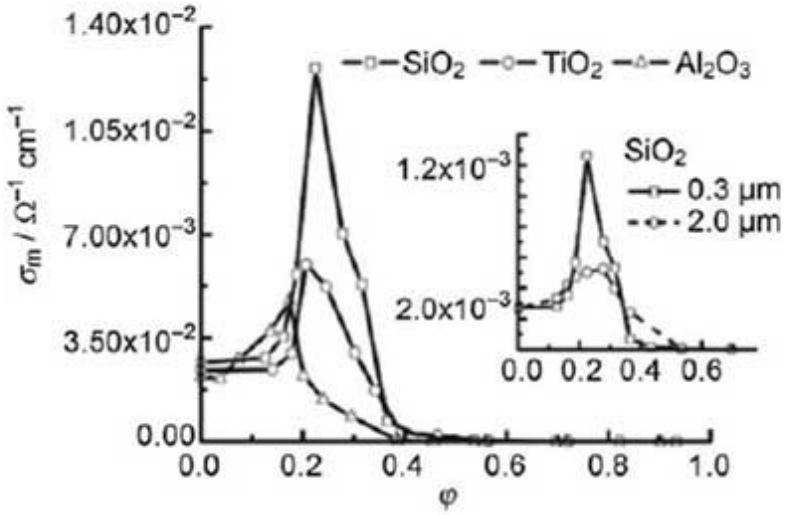
۱-مقدمه، انواع الکترولیت‌ها

باتری های لیتیم یون به دلیل ساختار فوق پیشرفته ای که دارند دارای اجزا با پیچیدگی خاص خود می باشند که بررسی دقیق هر یک از این اجزا برای درک نحوه عملکرد و بهبود خواص آنها ضروری است. در یک نگاه اجمالی یک باتری لیتیم یون از دو الکترود (مثبت و منفی) و الکترولیت تشکیل شده است که بسته به نوع باتری هر یک از اجزا ساختار مخصوص به خود را دارند. بحث در مورد الکترود ها را به مقالات آینده موکول می کنیم و به بحث در مورد الکترولیت ها می پردازیم. به طور کلی الکترولیت قلب یک باتری محسوب می‌شود و در عملکرد آن نقش اساسی را ایفا می‌نماید. همان طور که در مقاله قبلی گفته شد، مهمترین تفاوت بین پیل‌های معمولی و باتری‌های لیتیم استفاده از حلال‌های آلی بجای آب در نقش حلال الکترولیت است. در باتری‌های لیتیمی یون Li^+ارتباط الکتریکی بین دو الکترود را بر قرار می‌نماید و در دو الکترود تبادل الکترون انجام می‌دهد. الکترولیت هم مانند دیگر اجزای باتری های لیتیم یون سیر تکاملی خود را با سرعت نسبتا بالایی طی نموده و با پیشرفت‌های جدید به طور کلی متحول گردیده است. در باتری‌های لیتیمی اولیه از الکترولیت‌های مایع استفاده می‌گردید و طی سالیان زیادی تحقیقات گسترده‌ای برای بهبود و رفع مشکلات آن صورت گرفت تا اینکه نسل جدید الکترولیت‌ها که شامل پلیمرهای بی شکل (Amorphous Polymers) بودند ساخته شد. تحقیقات بر روی الکترولیت‌های پلیمری بی شکل جهت بهبود خواص و یافتن پلیمر مناسب منجر به ساخت الکترولیت‌های پلیمرهای بلوری (Crystalline Polymers) گردید که در ادامه مختصری در مورد انواع این الکترولیت‌ها توضیح داده می شود.

۲- الکترولیت‌های مایع

الکترولیت های مایع از حلال های آلی تشکیل شده اند که نمک های لیتیم در آن ها حل شده است. به عنوان مثال الکترولیت‌هایی با پایه $LiPF_6$ ، عمدتا از لیتیم آلکیل کربنات، لیتیم آلکوکسید، بخش‌های نمکی دیگر مثل LiF تشکیل شده اند. یکی از مشکلات عمده الکترولیت های مایع هدایت پایین و به عبارت دیگر مقاومت الکتریکی بالا به دلیل استفاده از حلال‌های آلی است که بررسی های زیادی

* ابراهیم حقیرابراهیم آبادی (نویسنده اول) – دانشجوی دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه کاشان دانشکده شیمی گروه شیمی تجزیه
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱– هدایت کامپوزیت‌های مختلف بر اساس کسر حجمی (f)از اکسیدهای مختلف (قطر ذرات تقریباً ۰.۳ میکرومتر)

برای رفع این مشکل صورت گرفته است. یکی از بهترین عملکردها در استفاده از نانومواد در این الکترولیت ها مشاهده گردیده است. در نگاه اول ممکن است شگفت انگیز به نظر برسد که چگونه نانو مواد می‌توانند بر خواص متعارف الکترولیت مایع مورد استفاده در باتری‌های لیتیم یون تاثیر بگذارند در حالی که شواهد و مدارک زیادی در بهبود عملکرد باتری‌ها با استفاده از این مواد وجود دارد. اضافه کردن پودرها به ویژه در شکل نانوذره، از ترکیباتی مانند Al_2O_3 ، SiO_2 و ZrO_2 به الکترولیت غیرآبی می‌تواند هدایت را تا ٦ برابر افزایش دهد شکل ۱ هدایت کامپوزیت های مختلف بر اساس کسر حجمی از اکسیدهای مختلف را نمایش می دهد .آشکار است که در یک کسر وزنی بهینه هدایت افزایش یافته و بعد از آن دوباره کاهش می یابد .

بی شک برهمکنش های سطح مشترک الکترولیت مایع و ذرات جامد در استفاده از مواد با اندازه های متفاوت (نانومواد و مواد توده ای) بسیار متفاوت است. بار فضایی و تاثیرات دوقطبی (Dipole) که در سطح مشترک وجود دارد منجر به تغییر در تعادلات بین یون های آزاد و زوج یون‌ها شده و بنابراین بر هدایت تاثیر می‌گذارد. به طور کلی چنین اثراتی با جذب ویژه (جذب شیمیایی) افزایش می‌یابد. به عنوان مثال آنیون‌ها در سطح باعث تفکیک زوج یون ها می‌شوند و حتی جابجایی و تحرک یون ها (Ion Mobility) نیز در سطح تحت تاثیر قرار می‌گیرد. با بزرگ تر شدن نسبت سطح به حجم که در اثر کوچک شدن ذرات حاصل می‌شود، تاثیرات به ازای واحد جرم پودر ذره افزایش می‌یابد. تحقیقات نشان داده است که باید نسبت مناسبی از پور نانوذره مورد استفاده قرار گیرد تا تراوش و نفوذ از یک سطح به سطح دیگر اتفاق افتد و در واقع هدایت منطقه ای زیاد شود و هدایت منطقه‌ای منجر به افزایش هدایت محدوده وسیع در سراسر الکترولیت شود. به لحاظ مقدار پودر مورد استفاده و خواص مکانیکی حاصل بعد از اضافه کردن پودر نانوذره به این مواد ماسه‌تر Soggy Sands گفته می‌شود

۳ -الکترولیت‌های پلیمری بی شکل Amorphous Polymer Electrolytes

پیشرفت در تکنولوژی باتری‌های لیتیم یون با جایگزینی الکترولیت‌های مایع متداول با الکترولیت‌های پلیمری جامد (Solid Polymer Electrolytes - SPEs)بسیار متحول شد. تحقیقات زیادی بر روی پلیمرهای هادی یون لیتیم که برای این منظور ساخته شده بودند صورت گرفت و خواص آن مورد بررسی قرار داده شد تا پلیمری مناسب جهت استفاده به عنوان الکترولیت بدست آمد. اما بیشتر توجهات به الکترولیت‌های پلیمری جامد با پایه پلی (اتیلن اکسید)Polyethyelen Oxide-PEO-Based معطوف است. این نوع از پلیمرها اغلب به عنوان الکترولیت‌های پلیمر

http://edu.nano.ir

واقعی جامد محسوب می‌شوند زیرا شامل حلال های پلاستیک کننده نیستند و زنجیره پلیمری آن‌ها هم به عنوان ساختار و هم به عنوان عامل حل کننده حلال عمل می‌نماید. از برتری‌های الکترولیت های پلیمری با پایه پلی اتیلن اکسید قیمت پایین، پایداری شیمیایی خوب و ایمنی بالا است اما هنوز مشکلاتی در مورد این مواد وجود دارد. از این می توان گفت که هدایت این پلیمرها نسبت به لیتیم تنها در دماهای بالاتر از ۷۰ درجه بالاست و بعلاوه هدایت در این پلیمرها بیشتر به دلیل حرکت آنیون‌ها است و تعداد لیتیم انتقال یافته توسط این پلیمرها پایین است که این امر موجب محدود در قدرت باتری‌های لیتیم یون می‌شود.

تلاش های زیادی برای حل این مشکل به عمل آمده است که یکی از راهکارهای جالب که منجر به افزایش قابل توجهی در خواص انتقالی الکترولیت‌های پلیمری جامد با پایه پلی اتیلن اکسید شد، استفاده از نانوذرات پرکننده سرامیکی مانند TiO_2 ، Al_2O_3 و SiO_2 درون ماتریس پلیمر است. اگرچه الکترولیت‌های مایع و الکترولیت‌های پلیمری جامد تفاوت اساسی دارند، اضافه کردن نانوذرات به الکترولیت‌های پلیمری جامد تشابه آشکاری با اضافه کردن نانو ذرات به الکترولیت مایع وجود دارد. در واقع می توان پلیمرهای آمورف را مایعات با گرانروی (Viscosity) بسیار بالا نامید. این مخلوط جدید الکترولیت‌های پلیمری جامد و نانوذرات تحت عنوان الکترولیت‌های پلیمری نانوکامپوزیتی (Nanocomposite Polymer Electrolytes, NCPEs) شناخته شده‌اند .

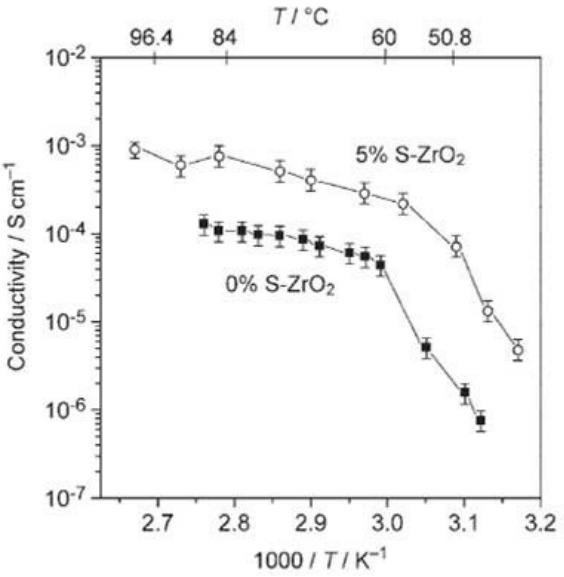
یکی از نقش‌هایی که برای پرکننده‌های نانو متصور شده این است که این مواد با ممانعت از از بلوری شدن زنجیره‌های پلیمری تحت بازپخت (Annealing) در دمای ۷۰ درجه در پلیمر بعنوان نرم کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این عمل باعث پایداری فاز آمورف در دمای پایین‌تر شده و بنابراین موجب افزایش گستره مفید هدایت الکترولیت می‌گردد .به علاوه پرکننده‌های سرامیکی، انتقال تعداد یون لیتیم را با برهمکنش اسید و باز لوئیس (Lewis Acids and Bases) که بین سطح سرامیک و هر دو آنیون X از نمک و بخشهای زنجیره پلی‌اتیلن اکسید اتفاق می‌افتد افزایش می‌دهند .

میزان افزایش هدایت توسط پرکننده‌های سرامیکی بیشتر به نوع پرکننده و تا حدودی به سطح فعال آن وابسته است. این مطلب با نتایج به دست آمده از پرکننده‌های سرامیکی سوپر اسید سولفات اکسیدزیرکونیوم (S-ZrO) ثابت شده است. اکسید زیرکونیم فرآوری شده یک اسید بسیار قوی است که با بیش از ۲ عدد H_2SO_4 با کاتیون های Zr^{4+} غیراشباع کوردینه شده که توانایی الکترون‌گیرندگی بسیار قوی‌ای دارد .

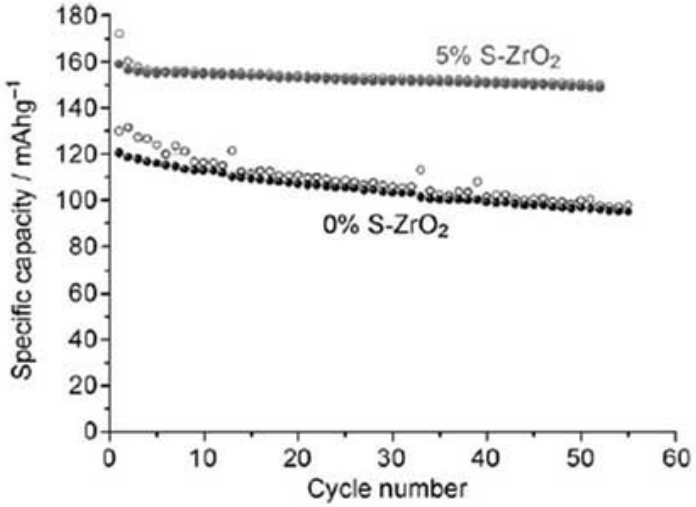
به علت این اسیدیته بالا، مواد سرامیکی کاندیدای مناسبی برای اضافه کردن به الکترولیت‌های پلیمری آمورف جهت بهبود خواص می‌باشند. در واقع پخش کردن این مواد در الکترولیت معمول $PEO-LiBF_4$ باعث ایجاد خواص منحصر به فرد در NCPE شده است. عدد انتقال (که بیانگر قابلیت جابجایی یون های لیتیم و هدایت بیشتر است(، T_{Li+}، با روش کلاسیک Buce & Vincent تعیین شد که مقدار T_{Li+}حاصل از روش ۰.۰۵±۰.۸۱ است که این مقدار تقریباً دو برابر بزرگ‌تر از الکترولیت بدون سرامیک است .

نکته مهم که باید مد نظر قرار داده شود این است که الکترولیت‌های پلیمری باید تنها هادی کاتیون ها باشند و ماهیت حلال بودن آن‌ها چندان تاثیری در عملکرد باتری‌ها ندارد. بعلاوه آنیون‌ها باید حداقل جابجایی را در درون حلال داشته باشند. این به آن معنی است که بخش عمده ای از رسانش در الکترولیت باید توسط کاتیون های لیتیم (و نه آنیون های همراه آن) صورت گیرد. تلاش‌های زیادی در جهت کاهش و یا جلوگیری از تحرک آنیون ها صورت گرفته است اما آنچه که در مقالات گذشته مشاهده شده، کاهش تحرک بسیار کم بوده و به طور عمومی با کاهش هدایت الکترولیت همراه بوده است. استفاده از نانوکامپوزیت به عنوان یک روش موثر شناخته شده که

http://edu.nano.ir



شکل ۲– نمودار هدایت آرنیوس



شکل ۳– نمودار ظرفیت در مقابل تعداد چرخه‌های شارژ و دشارژ در حضور و عدم حضور نانو مواد

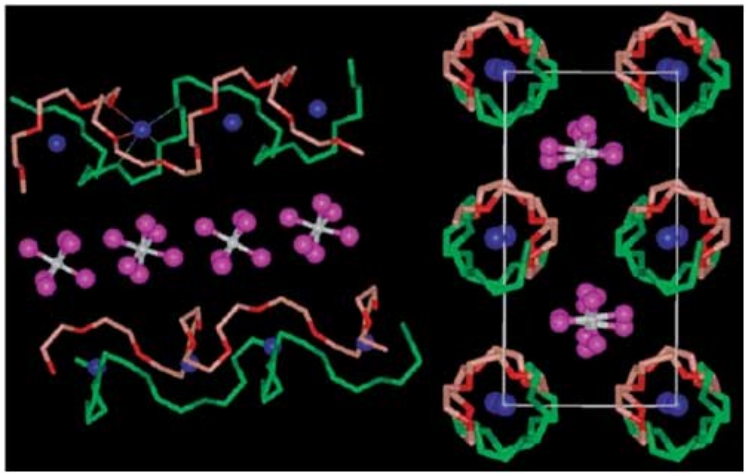
حتی پخش کردن مقدار کمی از پرکننده‌های سرامیکی نانو تاثیر بسیار خوبی را بر هدایت الکترولیت می گذارد. این تاثیر در شکل ۲ با مقایسه نمودار آرنیوس (Arrhenius) الکترولیت شامل پرکننده $S\text{-}ZrO_2$ و الکترولیت یکسان بدون پرکننده نشان داده شده است. آشکار است که هدایت الکترولیت همراه با پرکننده در گستره دمایی مورد نظر بسیار بالاتر است.

بهبود بازده باتری های لیتیم یون شاخته شده از الکترولیت پلیمری محتوی نانوپرکننده در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این نمودار پیل های محتوی الکترولیت $PEO_{20}LiClO_4$ همراه با نانوپرکننده و بدون نانوپرکننده مقایسه شده است. در این مقایسه به وضوح مشخص است که باتری های بهینه شده نانوکامپوزیت پلی اتیلن اکسید ظرفیت چرخه‌ای بالاتر، کاهش ظرفیت چرخه‌ای پایین‌تر، افزایش تعداد چرخه های باتری و به طور جزئی پایداری بیشتر بازده شارژ و دشارژ را نمایش می‌دهند. به این نوع از الکترولیت ها الکترولیت های پلیمری پلی نیز گفته می شود

٤- الکترولیت پلیمرهای بلوری

مطالعات اخیر نشان داده است که نمک‌هایی مانند LiX که (X=P, As, Sb)، در پلیمرهای جامد مانند پلی (اتیلن اکسید) حل شده و تشکیل کمپلکس‌های بلوری می‌دهند که توانایی هدایت یون های لیتیم را دارا می‌باشد. در ابتدا برای مدت ۲۵ سال تصور می‌شد که الکترولیت‌های پلیمری بلوری نارسانا هستند و هدایت تنها در پلیمرهای آمورف و

http://edu.nano.ir

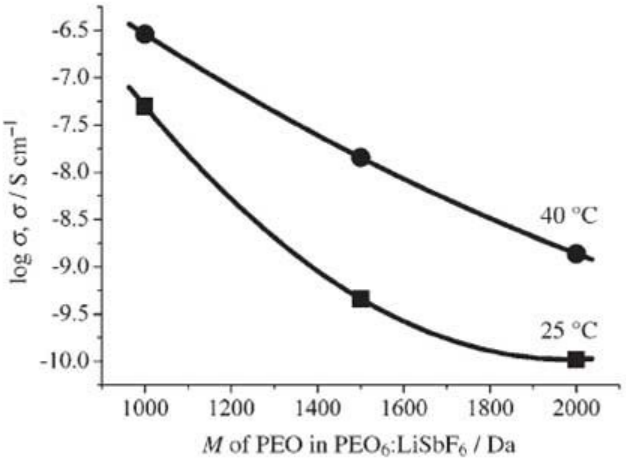


شکل ٤– ساختار $PEO_6:LiAsF_6$

در بالای دمای انتقال شیشه ای (Glass Transition Temperature) رخ می‌دهد. چنین تصوری باعث شد که کمتر به این نوع الکترولیت‌ها توجه شود و الکترولیت های شرح داده شده در بخش قبل گسترش یابند .

کمپلکس های بلوری از ٦ اتم اکسیژن اتری (Ether) به ازای هر اتم لیتیم ساخته شده‌اند. به عنوان مثال پلی (اتیلن اکسید(LiX:)که X=P, As, Sb) دارای یک ساختار بلوری است که زنجیره پل (اتیلن اکسید) تشکیل تونلی را می‌دهد که یون های لیتیم می‌توانند درون آن مهاجرت نمایند. شکل ٤ ساختار شماتیک این نوع پلیمرها را نمایش می دهد. در این شکل یون های لیتیم با کره های کوچک آبی نمایش داده شده است.

استفاده از پلی اتیلن اکسید زنجیره کوتاه و در محدوده اندازه نانومواد جهت جلوگیری از گیر افتادن زنجیره های پلیمری ضروری است. در واقع اگر از پلیمرهای در خارج از گستره نانو استفاده شود، زنجیره‌ها در هم گیر کرده و مانع از بلوری شدن مناسب می‌شوند. از دیگر برتری های مشاهده شده در استفاده از نانو مواد، افزایش قابل توجهی در هدایت الکترولیت است. به طوری که کاهش طول زنجیره‌ها از متوسط با واحدهای ٤٤ تایی اتیلن اکسید (جرم مولی تقریبا ٢٠٠٠ و متوسط طول زنجیره تقریبا ٩٠ Aبه واحدهای ٢٢ تایی اتیلن اکسید (جرم مولکولی ١٠٠٠ و متوسط طول زنجیره ٤٥)Aهدایت در دمای اتاق را تا سه مرتبه بزرگی افزایش می‌دهد که این مطلب را به وضوح در شکل ٥ می‌توان مشاهده نمود. در شکل هدایت با نماد σ در شکل نمایش داده شده است.

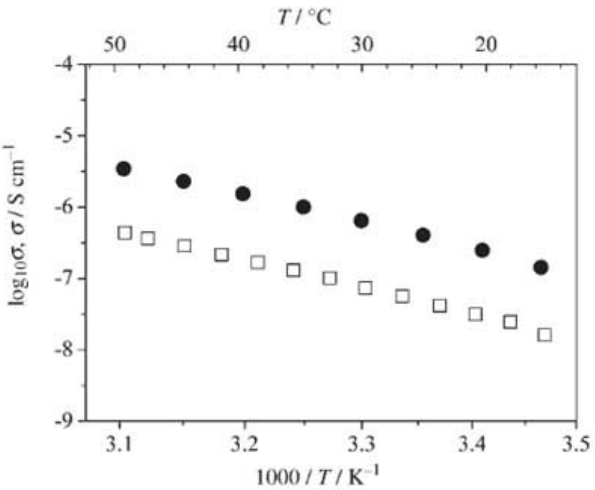


شکل ٥– هدایت ایزوترم به عنوان تابعی از جرم مولکولی

نه تنها کنترل طول متوسط زنجیره در محدوده نانو مواد مهم است، دیسپرسیتی میزان پخش بودن (Dispersity) نیز اهمیت خاص خود را دارد. طول زنجیره های Polydisperseبه طور طبیعی در مرحله انتشار در فرایند پلیمریزاسیون حاصل می شود. پلیمرها با زنجیره های Polydisperseهدایت بالاتری را نسبت به مواد Monodisperseفراهم می نماند. در شکل ٦ هدایت یونی کمپلکس های Monodisperseو Polydisperse نمایش داده شده است به این نوع الکترولیت ها الکترولیت های

http://edu.nano.ir

پلیمری نوع خشک نیز گفته می شود.



شکل ٦–هدایت یونی کمپلکس کریستالی PEO_6-$LiPF_6$ منو–(مربع باز) و پلی دیسپرس PEO دایره بسته

٥–بحث و نتیجه گیری

از مهمترین بخش های باتری های لیتیم یون الکترولیت آن می باشد و تحقیقات زیادی جهت بهبود عملکرد آن انجام شده است. نسل اول باتری های لیتیم یون دارای الکترولیت های مایع بودند. الکترولیت های مایع علاوه بر نمک لیتیم و حلال شامل مجموعه ای مواد مختلف دیگر نیز بودند که هر کدام وظیفه خاص خود را به عهده دارند و تحت عنوان افزودنی های الکترولیت در بحث های قبلی توضیح داده شدند. با وجود اینکه الکترولیت های مایع عملکرد نسبتا مناسبی داشتند اما روند تحقیقات گسترده منجر به ساخت الکترولیت های پلیمری گردید که به نوبه خود دارای ویژگی های بهتری از جمله بازده بالاتر و تعداد چرخه بیشتر نسبت به الکترولیت های مایع بودند. از مهمترین برتری های باتری های پلیمری می توان به کاهش احتمال تراوش الکترولیت به بیرون، افزایش مقاومت در برابر آتشگیری و در نتیجه افزایش ایمنی نام برد. همچنین طراحی و ساخت باتری های پلیمری بسیار ساده تر از باتری های با الکترولیت مایع می باشد. از دیگری برتری های باتری های پلیمری کاهش تراوش مواد الکترود ها به درون الکترولیت به دلیل ضربه یا لرزش می باشد. در مجموع برتری های ذکر شده موجب گردیده نسل جدید باتری های لیتیمی تجاری تماما از نوع پلیمیری باشند. استفاده از نانومواد به عنوان پرکننده و یا فرایندهای تولید پلیمرهای نانویی موجب بهبود قابل ملاحضه ای در کارایی این ترکیبات شده است .

فهرست

منابع

1. Bhattacharyya, A.J. and J. Maier, Second Phase Effects on the Conductivity of NonAqueous Salt Solutions:“Soggy Sand Electrolytes”. Advanced Materials, 2004. 16(9□10): p. 811-814.
2. Croce, F., L. Settimi, and B. Scrosati, Superacid ZrO2 added, composite polymer electrolytes with improved transport properties. Electrochemistry Communications, 2006. 8(2): p. 364-368.
3. Yoshio, M., R.J. Brodd, and A. Kozawa, Lithium-ion batteries: science and technologies2009: Springer.
4. Bruce, P.G., B. Scrosati, and J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries. Angewandte Chemie International Edition, 2008. 47(16): p. 2930-2946.

http://edu.nano.ir

۶

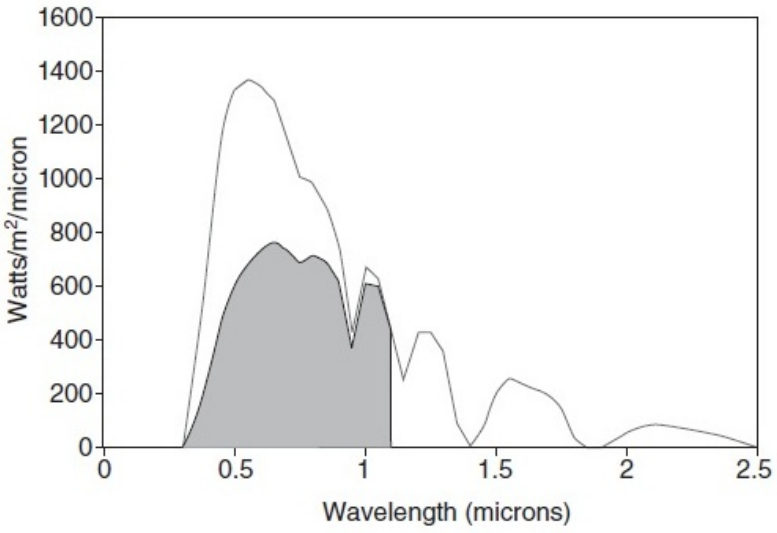
۳۰

قسمت سوم: سلول‌های خورشیدی، مقدمه‌ای بر خواص اساسی نیمه رساناها (۱)

رشد مصرف جهانی انرژی در قرن اخیر و همراه با آن افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای، با آلودگی بیش از پیش محیط زیست و خسارات جبران ناپذیر برای منابع حیاتی همراه بوده است. به منظور کاهش اتکا جهانی به منابع طبیعی پایان پذیر و سوخت‌های مخرب محیط زیست، تلاش‌های علمی فراوانی برای کاهش هزینه‌های تولید انرژی از منابع تجدید پذیر صورت گرفته است. از جمله، تلاش برای تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید، که با استفاده از خاصیت ذاتی نیمه رساناها انجام شده است. نخستین سلول‌های خورشیدی بر پایه نیمه رساناها، که بازده آن‌ها به بیش از ۱۰٪ می‌رسید در سال‌های ۱۹۵۰-۱۹۶۰ ساخته شدند. هم اکنون ۸۵-۹۰٪ قطعات فوتوولتایی خورشیدی در سراسر جهان بر پایه قرص های نازک بلوری سیلیکون ساخته می‌شوند. امروزه استفاده از نیمه رساناها تحول عظیمی در صنایع اپتیکی و الکترونیکی بوجود آورده است. بررسی خواص اساسی نیمه رساناها مانند ساختار نواری و نیز توضیح پدیده‌هایی مانند اثر فوتوولتایی از اهداف این مقاله است .

۱-مقدمه

امروزه رشد اقتصادی کشورها وابسته به تأمین منابع انرژی است. در بیشتر کشورها این منابع شامل زغال سنگ، نفت، گاز طبیعی و همچنین انرژی هسته‌ای می‌باشد. با این وجود، استفاده از این منابع با چالش‌های مختلفی رو به رو است، از جمله پایان پذیر بودن منابع سوخت‌های فسیلی. بین سال‌های ۲۰۰٤ تا ۲۰۳۰میلادی، مصرف جهانی انرژی، سالانه با رشدی بیش از ۵۰٪ تخمین زده می‌شود. افزایشی به همین نسبت در انتشار CO_2 یک گاز گلخانه ای شاخص) حاصل از سوخت‌های فسیلی احتراقی، پیش بینی می‌شود. به منظور کم کردن اتکا جهانی به منابع طبیعی پایان پذیر و سوخت‌های مخرب محیط زیست، تلاش‌های علمی فراوانی برای کاهش هزینه‌های تولید انرژی از منابع تجدید



شکل ۱- طیف خورشید در AM۱.۵، ناحیه خاکستری انرژی فوتونی قابل استفاده برای سلول خورشیدی سیلیکونی است

* ابراهیم حقیرابراهیم آبادی (نویسنده اول) - دانشجوی دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه کاشان دانشکده شیمی گروه شیمی تجزیه
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) - دکتری تخصصی - نانوشیمی - دانشگاه اصفهان

پذیر، از قبیل: انرژی خورشیدی، آب، باد و غیره، صورت گرفته است. از آنجا که مجموعه بزرگی از پدیده‌های حالت جامد، شامل تبدیل انرژی از شکلی به شکل دیگر هستند، مطالعه تبدیل انرژی در مواد، با استفاده از قطعات حالت جامد، زمینه‌ای گسترده برای پیشرفت تکنولوژی انرژی‌های تجدید پذیر، خواهد بود. بسیاری از نیمه‌رساناها می‌توانند الکتریسیته را از نور خورشید تولید کنند. سلول های فوتوولتایی، که اغلب سلول‌های خورشیدی نامیده می‌شوند، از جمله قطعات حالت جامد هستند که بر اساس تبدیل انرژی خورشید به الکتریسیته، کار می‌کنند. از مزایای این روش تبدیل انرژی این است که، مواد غیر دوستدار محیط زیست تولید نمی‌کند و منبع نامحدودی از انرژی در اختیار ما قرار می‌دهد متداول ترین و بهترین سلول‌های خورشیدی توسعه یافته، از سیلیکون ساخته می‌شوند. از آنجا که سیلیکون ۲۷.۷٪ پوسته زمین را تشکیل می‌دهد، به نظر می‌رسد سلول‌های خورشیدی سیلیکونی به طور بالقوه ارزان باشند، اما تبدیل سیلیکون به سلول خورشیدی، فرآیندی پرهزینه است که به الکتریسیته قابل توجهی نیاز دارد .

۱-۱- طیف خورشید و فوتون‌ها(Photons)

سؤال این است که نور خورشید چگونه توصیف می‌شود؟ مشاهده رنگ‌های طیف نشان می‌دهد که نور خورشید می‌تواند به رنگ‌های مختلفی تقسیم شود. همچنین، استفاده از خطوط موازی بسیار نزدیک، به عنوان توری پراش، نشان می‌دهد که رنگ‌ها می‌توانند با فاصله خطوط مرتبط باشند. بدین معنی که طول موجی مربوط به هر رنگ وجود دارد. از این رو نور یک موج الکترومغناطیسی است و می توان یک طول موج به آن نسبت داد. از سوی دیگر، با مشاهده پدیده‌هایی چون اثر فوتوالکتریک انشتین توضیح داد که نور به صورت بسته‌های کوچک انرژی حرکت می‌کند، که مانند ذره رفتار می‌کنند و فوتون نامیده می‌شوند. در شکل(۱) طیف خورشیدی نشان داده شده است

در یک سلول خورشیدی، نیروی الکتریکی در نتیجه جذب فوتون، تولید جفت‌های الکترون- حفره (Electron-hole) و عبور آن‌ها از یک ولتاژ، بوجود می‌آید. نیمه‌رساناها به طور ذاتی، یک انرژی جذب آستانه دارند که با آن ولتاژی که الکترون در نیمه‌رسانا می‌بیند، تعیین می‌شود .انرژی های فوتونی و جذب آستانه با واحد الکترون‌ولت داده می‌شود. برای مثال در شکل(۱) انرژی آستانه جذب برای سیلیکون ۱.۱eV است که مساوی با ۱.۱ میکرون می‌باشد. فوتون‌هایی با انرژی کمتر از ۱.۱eVجذب نمی‌شوند و انرژی خورشید با طول موج بزرگ‌تر از ۱.۱ میکرون تلف می‌شود .

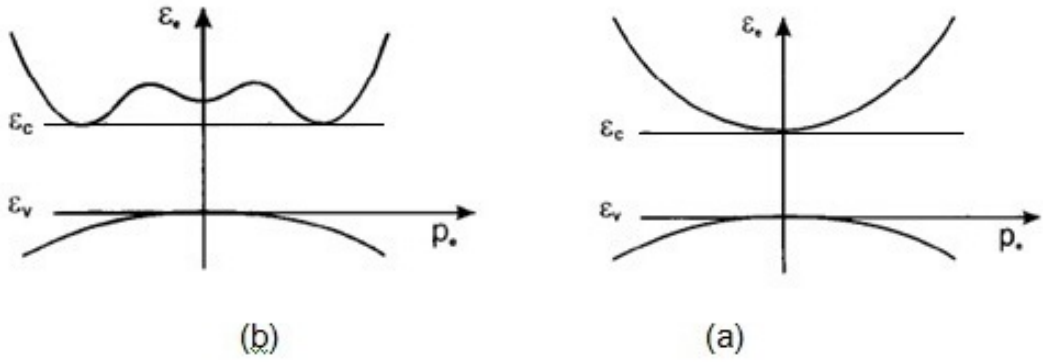
۲-خواص اساسی نیمه‌رساناها

برای وارد شدن به بحث سلول‌های خورشیدی، درک برخی مفاهیم و خواص اساسی نیمه‌رساناها از اهمیت برخوردار است .

۲-۱- ساختار نواری

الکترون‌های یک اتم منزوی، ترازهای انرژی مجزایی دارند. هنگامی که اتم‌ها، برای تشکیل بلور، به هم نزدیک می‌گردند، بایستی ترازهای انرژی از هم شکافته باشند، اما به دلیل برهم‌کنش اتمی، ترازها بسیار نزدیک به هم قرار می‌گیرند، که منجر به یک نوار پیوسته انرژی می شود. دو نوار متمایز انرژی در نیمه‌رساناها وجود دارد. در دمای صفر کلوین، نوار پایین‌تر، که نوار ظرفیت نامیده می‌شود، پر از الکترون است(در دماهای متناهی این نوار می تواند با جابه‌جایی حالت‌های تهی، رسانایی را موجب شود). بار الکتریکی در یک جامد مانند یک سیال است و حالت های تهی مانند حباب در سیال رفتار می‌کنند، از این رو حفره نامیده می‌شوند. در نیمه‌رساناها نوار بالایی، تقریباً خالی از الکترون است و در بردارنده حالت‌های الکترونی برانگیخته است(الکترون‌ها از پیوند کووالانسی جایگزیده، به حالت‌های گسترده در بدنه بلور می‌روند .(چنین الکترون‌هایی، با به کارگیری یک میدان الکتریکی شتاب

http://edu.nano.ir



شکل۲- نمودار نوار انرژی الکترون بر حسب اندازه حرکت برای نیمه‌رسانای(a مستقیم و(b غیرمستقیم

می‌گیرند و در شار جریان شرکت می‌کنند، بدین جهت این نوار، نوار رسانش نامیده می‌شود .اختلاف انرژی دو نوار، گاف نواری نامیده می‌شود که ناحیه ممنوع انرژی است،

۲-۲- گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم در نیمه‌رساناها

می توان نمودار نوار انرژی الکترون در مقابل اندازه حرکت را رسم کرد. مینیمم نوار رسانش و ماکزیمم نوار ظرفیت، نسبت به هم، به دو صورت واقع می‌شوند. در حالت اول مینیمم نوار رسانش و ماکزیمم نوار ظرفیت، مطابق شکل ۱الف، در اندازه حرکت یکسانی قرار می گیرند و وقتی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش جهش می کند، تغییری در اندازه حرکت آن به وجود نمی‌آید. گالیم آرسنید و اکسید روی مثال‌هایی از این مورد هستند. چنین موادی نیمه‌رسانای مستقیم نامیده می‌شوند. در مقابل ممکن است، مینیمم نوار رسانش و ماکزیمم نوار ظرفیت، مطابق شکل ۱ب در اندازه حرکت یکسان قرار نگیرند. بنابراین برانگیختگی یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش، نه تنها نیاز به صرف انرژی زیادی دارد، بلکه، تغییری در اندازه حرکت آن به وجود خواهد آورد. با چنین موقعیتی در سیلیکون رو به رو هستیم. این مواد را نیمه‌رساناهای غیر مستقیم می‌نامیم (شکل ۲)

در نیمه رساناهای مستقیم، یک فوتون با انرژی $E_g=h\nu$ ، می تواند یک الکترون را از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته کند(عبور مستقیم). اما در نیمه رساناهای غیرمستقیم، این نوع عبور، امکان پذیر نمی باشد. به دلیل آن که فوتون ها اندازه حرکت بسیار کوچکی دارند، در حالی که الکترون باید دستخوش تغییر بزرگی در اندازه حرکت شود. در این موارد، عبور الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش، می تواند با اتلاف یک فونون شبکه (انرژی گرمایی) رخ دهد، در این صورت اندازه حرکت مورد نیاز، تأمین می شود(عبور غیرمستقیم؛ به دلیل برهم کنش بین اتم ها، یک جامد مدهای ارتعاشی دارد. کوانتوم انرژی ارتعاشی، فونون نامیده می شود، در برهم کنش فونون- الکترون انرژی و اندازه حرکت پایسته می مانند). البته عبورهای مستقیم نیز امکان پذیر هستند، اما یک انرژی فوتونی مینیمم برای برانگیخته کردن الکترون مورد نیاز است که بزرگتر از گاف انرژی باشد

۲-۳- انتقال حامل در نیمه‌رسانا

۲-۳-۱- تحرک :(Mobility) در یک نیمه‌رسانا، الکترون‌ها، بوسیله انرژی گرمایی، به صورت تصادفی در همه جهات، حرکت می‌کنند. پس از طی مسافت کوتاهی، الکترون‌ها به یک اتم شبکه یا یک اتم ناخالصی و یا یک مرکز پراکندگی دیگر برخورد می‌کنند. این فرآیند پراکندگی موجب می‌شود الکترون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد. متوسط زمان بین برخوردها، زمان آزاد میانگین، τ_c، نامیده می‌شود. هنگامی که میدان الکتریکی کوچکی، E، بر نیمه رسانا اعمال شود، نیروی -qE، به الکترون‌ها وارد می‌شود و به آنها شتابی در خلاف جهت میدان می دهد q)واحد بار الکتریکی است). مؤلفه حرکت تولید شده بوسیله میدان

http://edu.nano.ir

الکتریکی، سرعت سوق، v_n، نامیده می‌شود. تغییر اندازه حرکت الکترون در یک زمان آزاد میانگین، با رابطه زیر داده می‌شود

μ_n تحرک الکترون نامیده می‌شود و هم ارز با آن μ_p، تحرک حفره است. هنگامیکه میدان الکتریکی به یک نیمه‌رسانا اعمال می‌شود، الکترون‌ها و حفره‌ها، برای کاهش انرژی پتانسیل، جریان پیدا می‌کنند .هنگامی که نیمه رسانای نوع n با مساحت سطح مقطع A در میدان الکتریکی واقع شود و جریان الکترون، I_n باشد، چگالی جریان الکترونی با رابطه زیر داده می‌شود.

به همین ترتیب چگالی جریان حفره، J_p، تعریف می شود. چگالی جریان نهایی، ناشی از میدان الکتریکی، که از جمع چگالی جریان الکترون‌ها و حفره‌ها حاصل می‌شود، جریان سوق (Drift current) نام دارد:

σرسانایی نامیده می‌شود. باید توجه داشت که اگرچه الکترون‌ها و حفره‌ها در خلاف جهت یکدیگر حرکت می‌کنند، اما با توجه به اینکه علامت آنها نیز مخالف هم است جهت جریان ناشی از آنها یکسان است. هنگامی که یک تغییر فضایی در تراکم الکترون‌ها در نیمه رسانا بوجود می‌آید، الکترون‌ها از ناحیه با تراکم بالا به سمت تراکم کمتر جریان پیدا می‌کنند. این جریان، جریان پخش (Diffusion Current) نام دارد. با فرض یک بعدی بودن، الکترون‌ها از راست به چپ جریان پیدا می‌کنند و آهنگ چگالی جریان الکترونی بر مساحت واحد به صورت زیر داده می‌شود

Dn ضریب پخش الکترونی است و با رابطه انشتین (Einstein) داده می‌شود ($D_n=(kT/q)\mu_n$) و dn/dx گرادیان تراکم الکترون ها در یک بعد است. بنابراین چگالی جریان پخش الکترون از رابطه زیر بدست می‌آید

جریان پخش حفره‌ها ($J_p=qD_n(dn/dx)$) نیز، به همین صورت تعریف می‌شود

۲-٤- اثر فوتوولتایی

پدیده تبدیل پرتو نوری به انرژی الکتریکی، اثر فوتوولتایی، PV، نامیده می شود .دو قطعه مهم که بر اساس اثر فوتوولتایی کار می کنند، سلول خورشیدی و آشکارساز نوری می باشند. هنگامی که یک فوتون با انرژی $h\nu$ ثابت پلانک h و فرکانس نور ν است) که بزرگتر یا مساوی با گاف نواری E_g است، با یک نیمه رسانا برخورد می کند، جذب نور و در نتیجه تولید یک جفت الکترون–حفره

$$\Delta\vec{P} = \vec{F}\Delta t \longrightarrow m_n v_n = -qE\tau_c \quad (۱)$$

$$v_n = -\frac{q\tau_c}{m_n}E = -\mu_n E \quad (۲)$$

$$J_n = \frac{I_n}{A} = -nqv_n = nq\mu_n E \quad (۳)$$

$$J = J_n + j_p = (nq\mu_n + pq\mu_p)E = \sigma E \quad (۴)$$

$$F = -D_n\frac{dn}{dx} \quad (۵)$$

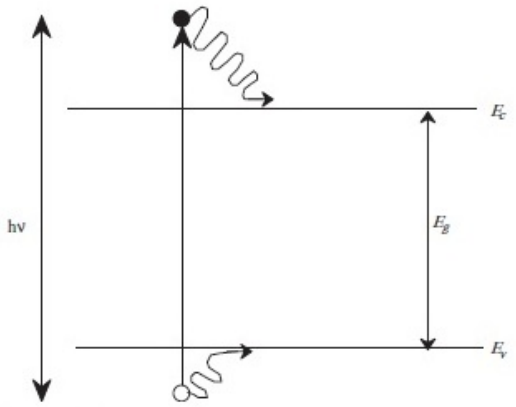
$$J_n = qD_n\frac{dn}{dx} \quad (۶)$$

http://edu.nano.ir

(EHP)می تواند رخ دهد(شکل۳). به عبارت دیگر، به منظور تولید جفت‌ها در یک نیمه رسانای خاص، طول موج تابش برخوردی، باید کمتر از یک مقدار ویژه به نام طول موج قطع (Cutoff wavelength) یا λ_c، برای آن ماده باشد. همچنین، توانایی مواد برای جذب نور، به پارامتر دیگری به نام ضریب جذب (Absorption coefficient) یا αوابسته است α .واحد عکس طول دارد، به طوری که α^{-1} طول جذب مؤثر، نامیده می‌شود و اندازه‌ای از ضخامت ماده است که در آن فوتون برخوردی بوسیله نیمه رسانا جذب می‌شود. در واقع کسری از تابش برخوردی که در فاصله x از سطح جذب می‌شوند، با $[1+(\exp(-\alpha x-]$داده می‌شود. اگر αبزرگتر شود، مقدار بیشتری از تابش برخوردی در فاصله x جذب می‌شود. برای نیمه رساناهای با گاف نواری غیرمستقیم، مقدار α، در یک انرژی فوتونی خاص(معمولاً برای مواد با E_gبزرگتر(، کمتر از نیمه رساناهایی با گاف نواری مستقیم است. این نشان می دهد، در یک انرژی فوتونی داده شده، برای جذب نور لایه نازک تری از نیمه رسانای مستقیم، مانند ZnO ، نسبت به نیمه رسانای غیرمستقیم، مانند Si لازم است

۲-۵- بازترکیب Recombination

هنگامی‌که نیمه‌رسانا در معرض منبع نور قرار می‌گیرد با تولید جفت الکترون–حفره، خاصیت رسانایی آن افزایش



شکل۳- جذب اپتیکی در نیمه‌رسانا

می‌یابد. این پدیده اثر فوتورسانایی (Photoconductive Effect) نامیده می‌شود. حامل‌های بار اضافی تولید شده در نیمه‌رسانا، پس از خاموش شدن منبع نور، نابود می‌شوند. این فرآیند بازترکیب نامیده می‌شود. در جامدات حجیم، پدیده بازترکیب به صورت بازترکیب مستقیم، غیرمستقیم (از طریق ترازهای انرژی جایگزیده در گاف انرژی ممنوع) و بازترکیب اوژه (Photoconductive Effect) انجام می‌شود. بازترکیب مستقیم معمولاً در نیمه‌رسانای مستقیم غالب است. در یک نیمه رسانای مستقیم، هنگامی که یک الکترون از نوار رسانش سقوط می‌کند تا یک جای خالی در نوار ظرفیت را پر کند، انرژی به صورت یک فوتون نوری باز پس داده می‌شود. در حالی‌که در مورد نیمه رسانای غیرمستقیم، این نوع عبور، علاوه بر تغییر در انرژی، شامل تغییری در اندازه حرکت می‌باشد و اختلاف انرژی، به جای یک فوتون نوری، معمولاً به صورت گرما به شبکه بلوری داده می‌شود. بنابراین قطعات گسیل نوری عموماً از نیمه‌رساناهای مستقیم ساخته می‌شوند همچنین، بازترکیب اوژه هنگامی رخ می‌دهد که یک الکترون انرژی اضافی خود را به الکترونی دیگر در نوار رسانش یا ظرفیت می‌دهد که منجر به برانگیخته شدن الکترون به سطح بالاتری از انرژی می‌شود. فرآیند اوژه هنگامی‌که تراکم حامل زیاد باشد، اهمیت پیدا می‌کند؛ بویژه در نیمه‌رساناهایی با گاف نواری کوچک

۳- بحث و نتیجه‌گیری

انرژی خورشیدی از جمله منابع تجدید پذیر انرژی است که در کاهش وابستگی به سوخت‌های فسیلی مؤثر خواهد بود. شناخت نحوه عملکرد سلول های خورشیدی نیازمند درک اصول حاکم بر رفتار نیمه رساناها می باشد. دو نوار متمایز انرژی الکترونی(نوار رسانش و نوار ظرفیت) و تحرک الکترون ها بین آن ها، منشأ بسیاری از خواص نیمه‌رساناها می‌باشد. هنگامی که نیمه‌رسانا در معرض نور قرار می گیرد، حامل های بار اضافی در آن تولید می شود.

http://edu.nano.ir

بازده یک سلول وابسته به تولید و جدایی حامل های بار نیز بازترکیب حامل‌ها حائز اهمیت است .
است. از این رو، شناخت عوامل مؤثر در تولید، تفکیک و

فهرست

منابع

1. Fraas Lewis, Partain Larry, “Solar Cells and Their Applications”, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. (2010).
2. Soga, T., (editor), “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion” (Fundamentals of Solar Cell), Elsevier, (2006).
3. Wurfel, Peter, “Physics of Solar Cell From Prenciples to New Concepts”, John Wiley & Sons, Inc., (2005).
٤. اشکرافت، نیل، مرمین، دیوید، فیزیک ماده چگال، ترجمه: خانلری محمد رضا، پورقاضی اعظم، چاپ دوم. تهران: دانش نگار، (۱۳۸۷).
Fonash, J. Stephen, “Solar Cell Device Physics”, Second Edition, USA, Elsevier Inc., (2010).

http://edu.nano.ir

۶

۴۰

قسمت چهارم: سلول‌های خورشیدی، مقدمه‌ای بر خواص اساسی نیمه رساناها (۲)

به دلیل اهمیت شناخت خواص نیمه رساناها برای درک نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی و راه های بهبود عملکرد و افزایش بازده تبدیل سلول‌ها، در این مقاله بحث گذشته درباره خواص نیمه‌رساناها را ادامه می دهیم. به منظور بوجود آوردن نیروی الکتریکی، یک سلول خورشیدی نیاز به تولید جریان و ولتاژ دارد. تولید جریان نیازمند حامل‌های بار متحرک است و تولید ولتاژ به یک گاف بین ترازهای انرژی الکترونی نیاز دارد. فلزات حامل بار آزاد و عایق‌ها گاف نواری بین ترازهای انرژی الکترونی دارند، اما نیمه‌رساناها هر دو خصوصیت را باهم دارند. اکنون می‌توان به این سؤال پاسخ داد که چرا برای ساخت سلول خورشیدی به نیمه‌رساناها نیاز داریم. برای افزایش بازده تبدیل سلول، بایستی تفکیک مؤثر بار صورت گیرد، که وابسته به عواملی مانند طول پخش الکترون‌ها و حفره‌ها می‌باشد. برای یک سلول خورشیدی فرآیندهای تولید الکترون‌ها و حفره‌ها و بازترکیب آن‌ها از بیشترین اهمیت برخوردار است، از این رو آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۱- مقدمه

در نیمه‌رساناها، در دمای صفر کلوین همه ترازهای انرژی در نوار ظرفیت بوسیله الکترون‌ها اشغال شده‌اند و در نوار رسانش، این ترازها خالی هستند .در دماهای بالاتر، برخی از پیوندها با ارتعاشات گرمایی شکسته می‌شوند زیرا گاف نواری در محدوده ۵/۰ -۳است. این منجر به خلق الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت می‌شود. در شکل 1(a) نوار انرژی برای نیمه‌رسانا نشان داده شده است .و به ترتیب به عنوان لبه پایین نوار رسانش و بالای نوار ظرفیت مشخص شده‌اند. الکترون ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت می‌توانند در رسانش سهم داشته باشند. در مقابل، در یک عایق، گاف نواری به اندازه‌ای بزرگ است ( )که نوار رسانش حتی در دمای اتاق، خالی است. در یک رسانا، نوار رسانش به طور جزئی بوسیله الکترون‌ها پرشده یا با نوار ظرفیت هم‌پوشانی دارد. در نتیجه، گاف نواری وجود ندارد و مقاومت بسیار کم است. این اهمیت نیمه‌رساناها برای ساخت سلول خورشیدی را نشان می‌دهد

۲-نیمه‌رساناهای ذاتی و غیرذاتی

هنگامی‌که الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در اثر ناخالصی در نیمه‌رسانا، بسیار کمتر از الکترون ها و حفره‌های تولید شده گرمایی باشد، آن را نیمه رسانای ذاتی (intrinsic semiconductors)می‌نامیم. تعداد الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت در واحد حجم، به ترتیب با n و p نشان داده می‌شود و می‌توان آن ها را از چگالی حالت‌ها (density of state)و تابع توزیع (probability that an electron state is occupied)بدست آورد

که انرژی پایین نوار رسانش و انرژی بالای نوار رسانش

$$n = \int_{0}^{E_{top}} (\text{density of state}) \times (\text{probabili ty that an electron state is occupied})\, dE \qquad (۱)$$

فاطمه اعتبار (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز واحد بین الملل دانشکده علوم
فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

$$4\pi(2m_n/h^2)^{3/2}E^{1/2} \qquad (۲)$$

$$\frac{1}{1+e^{E-E_F/kT}} \qquad (۳)$$

$$n = 2\left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) = N_C\exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \qquad (۴)$$

$$np = N_v N_c e^{\frac{E_v - E_c}{kT}} = N_v N_c e^{\frac{E_g}{kT}} = n_i^{\,2} \qquad (۵)$$

است. چگالی حالت‌ها از رابطه (۲) بدست می‌آید و احتمال اشغال یک تراز انرژی، بوسیله تابع توزیع فرمی- دیراک (رابطه (۳ ((داده می‌شود (خواننده می تواند برای مطالعه بیشتر درباره چگالی حالت‌های الکترونی و تابع توزیع فرمی – دیراک می تواند به کتاب فیزیک حالت جامد اشکرافت- مرمین، فصل دوم، مراجعه کند) . بنابراین از رابطه (٤) محاسبه می‌شود

که سطح فرمی(Fermi level) ، ثابت بولتزمان، دمای مطلق، جرم مؤثر الکترون، ثابت پلانک و چگالی مؤثر حالت های الکترونی در نوار رسانش است .

به طور مشابه، تعداد حفره‌ها در نوار ظرفیت بدست می‌آید (جرم مؤثر حفره‌ها و چگالی مؤثر حفره‌ها در نوار ظرفیت خواهد بود). پس می‌توان رابطه زیر را محاسبه کرد

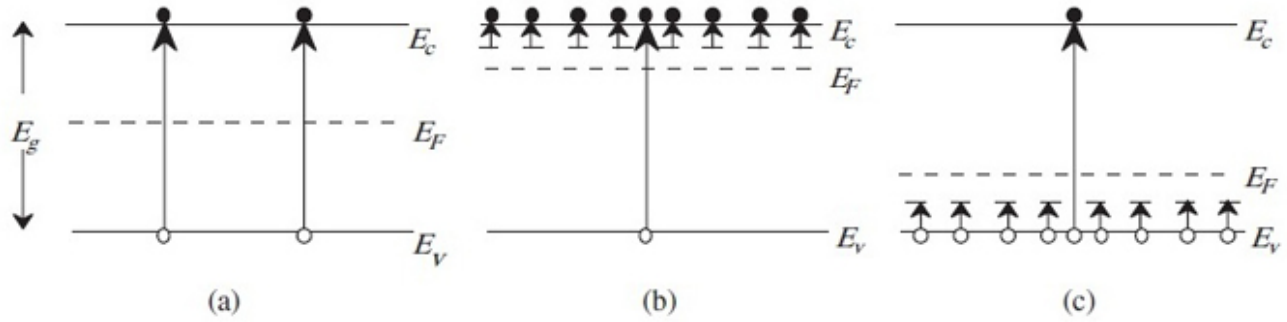
که در آن، از این مطلب استفاده کردیم که اختلاف انرژی دو نوار ظرفیت و رسانش، گاف نواری، ، نامیده می‌شود. برای نیمه رسانای ذاتی ایده آل، در یک دمای متعادل، تعداد الکترون ها در نوار رسانش برابر با تعداد حفره ها در نوار ظرفیت است، ،که تراکم حامل ذاتی است. با استفاده از معادلات (۲) و (۳ (می‌توان سطح فرمی)سطح فرمی به طور عام به عنوان انرژی بالاترین تراز اشغال شده بوسیله الکترون‌ها تعریف می‌شود [۳]) نیمه‌رسانای ذاتی را محاسبه کرد

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2}\ln\frac{N_v}{N_c} \qquad (۶)$$

از آن‌جا که جمله دوم، بسیار کوچکتر از اولی است، سطح فرمی نزدیک به میانه گاف نواری قرار می‌گیرد. هنگامی که الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده در اثر ناخالصی غیر قابل چشم‌پوشی باشند، نیمه‌رسانا را غیر ذاتی می‌نامیم. به عنوان مثال، تراکم حامل در سیلیکون، Si، را مورد بررسی قرار می‌دهیم .هنگامی‌که اتم‌های گروه پنجم(مانند فسفر) به عنوان ناخالصی به سیلیکون اضافه شوند، اتم فسفر با چهار اتم Si مجاور خود پیوند کووالانسی تشکیل می دهد. الکترون پنجم، پیوندی بسیار آزادانه با فسفر دارد و حتی در دمای اتاق یونیزه می‌شود، بنابراین یک الکترون رسانش با بار منفی محسوب می‌شود .در این مورد، Siنیمه رسانای نوع n و اتم فسفر، دهنده نامیده می‌شود .دهنده، یک اتم ثابت با بار مثبت است. تحت شرایط یونیزاسیون کامل، تراکم الکترون(حامل اکثریت) با ، نشان داده می‌شود، که تراکم دهنده است. از آنجا که معادله برای نیمه‌رسانای غیر ذاتی در شرایط تعادل گرمایی معتبر است، تراکم حفره (حامل اقلیت) با نشان داده می‌شود و سطح فرمی از رابطه زیر بدست می‌آید

$$E_c - E_F = kT\ln\frac{N_C}{N_D} \qquad (۷)$$

http://edu.nano.ir



شکل ۱ -نمایش نوار انرژی (a نیمه‌رسانای ذاتی، (bنیمه‌رسانای غیرذاتی با دهنده‌ها، (cنیمه‌رسانای غیرذاتی با پذیرنده‌ها

در این مورد، سطح فرمی بوسیله تراکم دهنده‌ها کنترل می‌شود و نزدیک به انتهای نوار رسانش است. به طور مشابه هنگامی‌که اتم‌های گروه سوم (مانند بور) به عنوان ناخالصی به Si اضافه شوند، پیوندهای کووالانسی که اتم بور با چهار Si همسایه تشکیل می‌دهد، یک حفره رسانش با بار مثبت بوجود می‌آورد .در این مورد Si نیمه‌رسانای نوع pو اتم بور، پذیرنده نامیده می‌شود. تراکم حفره (حامل اکثریت) با نشان داده می‌شود، که تراکم اتم‌های پذیرنده است .پذیرنده، یک اتم ثابت با بار منفی است. تراکم الکترون (حامل اقلیت) با نشان داده می‌شود. سطح فرمی از رابطه زیر بدست می‌آید

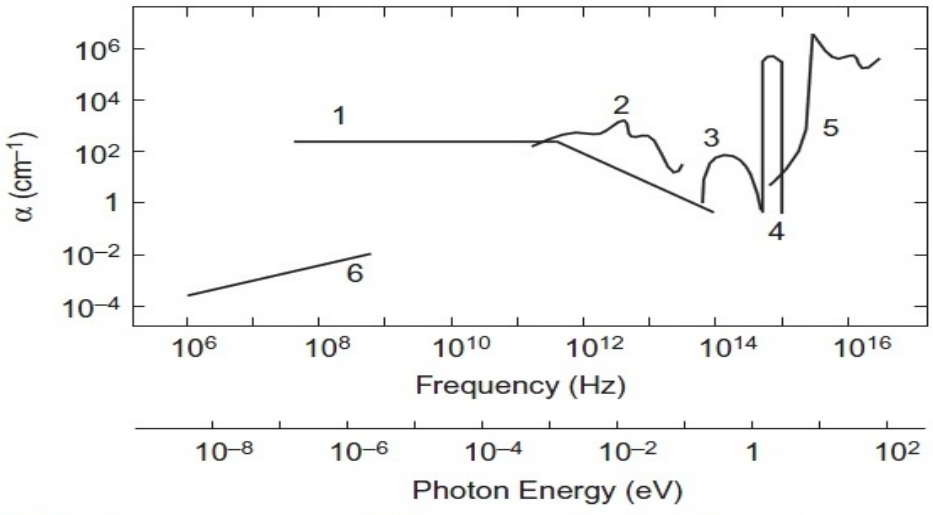
$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{N_A} \qquad (۸)$$

در اینجا، سطح فرمی به بالای نوار ظرفیت جابه جا می‌شود. شماتیکی از نوار انرژی نیمه‌رسانای غیر ذاتی با دهنده و نیمه‌رسانای غیر ذاتی با پذیرنده در شکل(۱) نشان داده شده است.

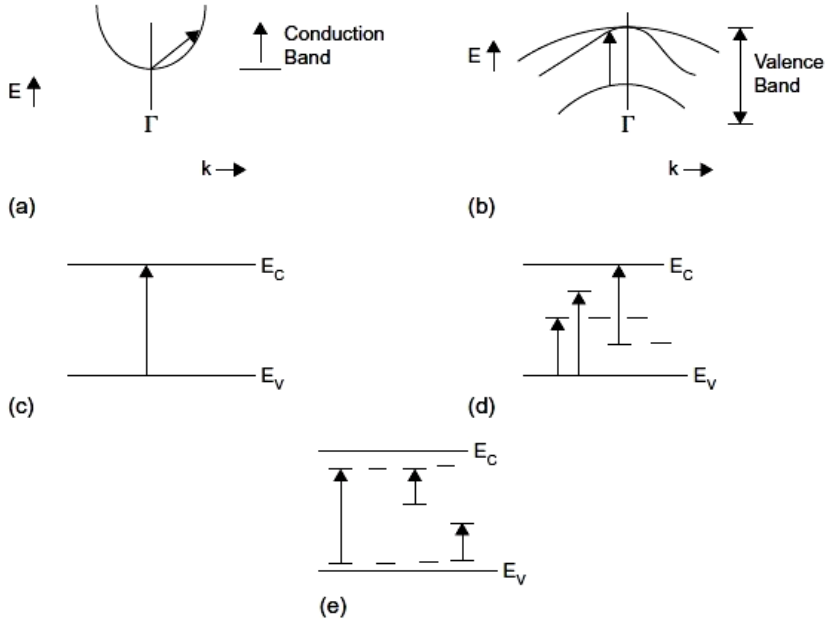
۳- فرآیندهای جذب اپتیکی

در این بخش برهم‌کنش‌های فوتون با یک جامد را بررسی می‌کنیم. فرض کنید یک نیمه‌رسانا در معرض نور خورشید واقع شود، هنگامی که انرژی فوتون کوچکتر از گاف نواری نیمه‌رسانا باشد، نور از ماده عبور خواهد کرد و نیمه‌رسانا برای نور شفاف خواهد بود. البته در چنین شرایطی بازتاب نیز امکان پذیر است .هنگامی که انرژی فوتون، بزرگتر از گاف نواری باشد، فوتون برخوردی به صورت‌های گوناگون جذب خواهد شد. احتمال جذب فوتونی با انرژی، با ضریب جذب تعیین می‌شود(خاصیت ماده و مستقل از هندسه جسم است). در شکل(۲ (نموداری از فرآیندهای مختلف جذب تابش الکترومغناطیس در جامدات و محدوده اثر آن‌ها بر حسب ضریب جذب ماده و فرکانس نور نشان داده شده است. فرآیند۱ در شکل مربوط به گذارهای الکترون (یا حفره) درون یک نوار، در نتیجه جذب انرژی فوتونی می‌باشد. نموداری از این گذارهای درون نواری (intraband transitions))در شکل(b))و (3(a)نشان داده شده است. این نوع گذار در فلزات و نیمه‌رساناهایی که تراکم حامل‌ها در یک نوار، قابل ملاحظه باشد از اهمیت برخوردار است. فرآیند۲ در شکل(۲) مربوط به جذب فونونی است؛ بدین معنی که نور با برانگیختن مدهای فونونی در ماده جذب می‌شود. الکترون‌ها در این فرآیند درگیر نمی‌شوند. به دلیل انرژی‌های کمی که فونون‌ها دارند، این فرآیند جذب در محدوده فروسرخ طیف نور رخ می‌دهد. فرآیند۳ همه انواع گذار ناشی از جذب فوتون، بین ترازهای موجود در گاف نواری و همچنین بین ترازهای موجود در گاف و یک نوار را شامل می‌شود (شکل(e))و) (3(d)ترازهای انرژی در گاف نواری نیمه‌رسانا می‌تواند به دلیل وجود ناخالصی‌ها در نیمه‌رسانا بوجود آید. به این ترازهای انرژی الکترونی، حالت‌های جایگزیده ناشی از اتم‌های دهنده یا پذیرنده می‌گویند). فرآیند٤ مربوط به جذب فوتون همراه با تولید اکسایتون‌ها (جفت‌های الکترون حفره مقید (exciton) (است .جذب در مواد ارگانیک، از

http://edu.nano.ir



شکل۲ -نمودار شماتیک از گستره فرآیندهای جذب اپتیکی در جامدات



شکل۳ -نمودار گذار الکترون بین حالت‌های تک الکترونی در نتیجه جذب نور

قبیل مولکول‌های کوچک رنگ‌ها در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای (dye-sensitized solar cells) و جاذب های پلیمری در سلول‌های خورشیدی ارگانیک، عموماً یک فرآیند اکسایتونی است. همچنین در نانوذرات، اکسایتون‌ها نقش کلیدی در جذب دارند.

فرآیند ۵ در شکل(۲) مربوط به گذار بین دو نوار band-to-band transitions است، که در شکل (c)3)نشان داده شده است. فرآیند ٦ در برخی از جامدات آمورف (amorphous) مشاهده می‌شود و احتمالاً ناشی از الکترون‌هایی است که از یک مکان جایگزیده به حالت جایگزیده دیگری می روند. فرآیندهای ۳، ٤ و ۵ مورد توجه ما هستند، زیرا این مکانیسم‌ها می‌توانند منجر به تولید الکترون‌ها و حفره های آزاد شوند. همچنین، ضریب جذب نقش مهمی در عملکرد سلول خورشیدی دارد . تاکنون، با در نظر گرفتن نور به صورت ذرات فوتون، برهم‌کنش فوتون‌ها با ماده را مورد بحث قرار دادیم. اما خواص موجی نور نیز در بحث سلول‌های خورشیدی جالب توجه است. تابشی با طول موج ممکن است در عبور از فصل مشترک‌ها در یک سلول، متحمل بازتاب یا تداخل شود. همچنین در ساختارهای کوچک پراکندگی نیز می‌تواند رخ دهد. به عنوان مثال ساختارهایی در مقیاس نانومتر پدیده بازتاب را به صورت قابل توجهی نشان می‌دهند و با افزایش ابعاد تا اندازه

http://edu.nano.ir

$$U = \beta np - \beta n_{n0} p_{n0} = \beta(n_{n0} + \Delta n)(p_{n0} + \Delta p) - \beta n_{n0} p_{p0}$$
$$\cong \beta n_{n0} \Delta p = \frac{\Delta p}{1/\beta n_{n0}} = \frac{\Delta p}{\tau_p} \qquad (۹)$$

$$\tau_p = \frac{1}{v_{th} \sigma_p N_t} \quad ; \quad U = \frac{\Delta p}{\tau_p} \qquad (۱۰)$$

میکرومتر، بازتاب از سلول کاهش یافته و گیراندازی نور به طور مؤثرتری صورت می‌گیرد

٤- تفکیک حامل‌های بار در نیمه‌رسانا

برای این‌که یک سلول خورشیدی کار کند، نیاز به حامل‌های بار آزاد دارد. نخست، با تابش نور، الکترون‌ها به نوار رسانش برانگیخته می‌شوند و حفره‌های متناظر، در نوار ظرفیت بوجود می‌آیند، که تفکیک اکسایتون‌ها (جفت های الکترون– حفره) نامیده می‌شود. به هرحال، الکترون های برانگیخته به حالت پایه خود برمی‌گردند، که این عمل به چند طریق می‌تواند صورت گیرد. هنگامی که الکترون یک گذار از نوار رسانش به نوار ظرفیت انجام می دهد، یک جفت الکترون– حفره نابود می‌شود. بازترکیب ممکن است با گسیل یک فوتون همراه باشد. این نوع بازترکیب، غیر تابشی گفته می‌شود. البته بازترکیب‌های غیر تابشی مانند بازترکیب اوژه نیز امکان پذیر هستند. در شرایط تعادل گرمایی، آهنگ بازترکیب برای نیمه‌رسانای نوع n برابر است و با آهنگ تولید (تعداد جفت الکترون– حفره‌های تولید شده در واحد حجم در واحد زمان) برابر می‌باشد) ثابت تناسب و و به ترتیب تراکم الکترون و حفره در نیمه‌رسانای نوع n -در شرایط تعادل گرمایی است). هنگامی که حامل های اضافی با تابش نور بوجود آمدند، آهنگ بازترکیب به افزایش می‌یابد زیرا بازترکیب متناسب با تعداد الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت است . آهنگ بازترکیب خالص(در شرایط تزریق کم low-injection از رابطه زیر بدست می‌آید که در آن و تراکم الکترون و حفره اضافی تولید شده با تابش نور است. این بدین معنی است که آهنگ بازترکیب خالص متناسب با تراکم حامل اقلیت اضافی است .طول عمر حامل اقلیت (حفره) نامیده می‌شود. طول عمر حامل اقلیت در نیمه رسانای نوع p الکترون به طور مشابه تعریف می شود. برای یک نیمه‌رسانای نوع n -طول عمر حامل اقلیت و آهنگ بازترکیب خالص با عبارات زیر داده می‌شود که سرعت گرمایی متوسط حفره و سطح مقطع گیراندازی دام حفره (capture cross section of the hole trap.)است. از آنجا که نیمه‌رسانا به تندی پایان می‌پذیرد، قطع تابع پتانسیل دوره‌ای منجر به حالت‌های انرژی در گاف نواری، در سطح می‌شود. این حالت‌های سطحی، بازترکیب در نزدیک سطح را افزایش می‌دهند و با کاهش اندازه بلور اهمیت زیادی پیدا می‌کنند، زیرا تعداد حامل‌هایی که در سطح (به ازای واحد حجم) بازترکیب می‌شوند، افزایش می یابد .برای نیمه‌رسانای نوع n -، در شرایط تزریق کم، تعداد نهایی حامل‌هایی که در سطح بازترکیب می‌شوند، در واحد سطح در واحد زمان برابر است با

$$U_S = S(p_s - p_{n0}) \qquad (۱۱)$$

که سرعت بازترکیب سطحی و تراکم حفره در سطح است . هنگامی‌که یک نیمه‌رسانای نوع n -، به طور یکنواخت در معرض تابش نور قرار می‌گیرد تا حامل‌های اضافی تولید شوند، گرادیان تراکم حفره، یک جریان پخش بوجود می‌آورد که با جریان بازترکیب سطحی برابر است۵– معادله پیوستگی

تاکنون با پدیده‌های جریان سوق، جریان پخش، تولید و

http://edu.nano.ir

$$qD_p \frac{dp_n}{dx}\Big|_{x=0} = qU_S = qS(p_s - p_{n0}) \qquad (۱۲)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} Adx = \left[\frac{J_n(x)}{-q} - \frac{J_n(x+dx)A}{-q}\right] + (G_n - R_n)Adx \qquad (۱۳)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \frac{1}{q}\frac{\partial J_n}{\partial x} + (G_n - R_n) \qquad (۱۴)$$

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = n_p\mu_n \frac{\partial E}{\partial x} + \mu_n E \frac{\partial n_p}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 n_p}{\partial x^2} + G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} \qquad (۱۵)$$

$$\frac{\partial p_n}{\partial t} = -p_n\mu_p \frac{\partial E}{\partial x} + \mu_p E \frac{\partial p_n}{\partial x} + D_n \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} + G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_n} \qquad (۱۶)$$

$$D_n \frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_n} = 0 \qquad (۱۷)$$

$$p_n - p_{n0} = \Delta p(0) e^{-x/\sqrt{D_p\tau_p}} = \Delta p(0) e^{-x/L_p} \qquad (۱۸)$$

بازترکیب به صورت جداگانه برخورد کردیم، اما در یک نیمه‌رسانای واقعی، این فرآیندها همزمان صورت می‌گیرند. برای استنتاج ارتباط بین این پدیده‌ها (در یک بعد) یک برش بسیار کوچک با ضخامت و مساحت انتخاب کرده و فرض می‌کنیم در چگالی جریان الکترون است، افزایش خالص الکترون‌ها در واحد زمان در این حجم از جمع روی جریان خالص ورودی به آن و تولید حامل بدست می آید که و به ترتیب آهنگ‌های تولید و بازترکیب الکترون هستند. با استفاده از سری تیلور (Taylor series) معادله پیوستگی برای الکترون‌ها در نیمه‌رسانای نوع p بدست می آید با استفاده از چگالی جریان کل(جمع چگالی جریان های سوق، و پخش، برای الکترون‌ها و به همین صورت برای حفره‌ها) معادلات پیوستگی به صورت زیر بدست می‌آید می توان به طور ساده، تراکم حامل اضافی حالت پایا را بدست آورد. فرض کنید که تولید اضافی در در یک نیمه‌رسانای نوع n رخ می‌دهد که همگن و نامحدود است، معادله پیوستگی هنگامی که میدان الکتریکی صفر باشد، از رابطه ۱۷ بدست می‌آید :

از آنجا که تراکم حامل بار بایستی بتدریج کاهش یابد، جواب نهایی این معادله برابر است با رابطه ۱۸

که طول پخش حفره‌ها نامیده می‌شود و تراکم حامل اضافی در است. طول پخش الکترون‌ها نیز به طور مشابه تعریف می شود. طول پخش فاصله متوسطی است که یک حامل اقلیت می تواند، بدون بازترکیب، پخش شود. در آینده، از معادله پیوستگی برای استنتاج رابطه چگالی جریان پخش الکترون‌ها و حفره‌ها استفاده خواهیم کرد .

٦- بحث و نتیجه‌گیری

در نیمه‌رساناها گاف نواری در محدوده ۰/۵ -۳است، که منجر به خلق الکترون‌ها در نوار رسانش و حفره‌ها در نوار ظرفیت می شود. در نیمه رساناهای ذاتی که الکترون ها و حفره های تولید شده در اثر ناخالصی ، بسیار کمتر از الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده گرمایی هستند، تراز فرمی

http://edu.nano.ir

نزدیک به میانه گاف نواری قرار می‌گیرد .در نیمه‌رساناهای غیر ذاتی که الکترون ها و حفره های تولید شده در اثر ناخالصی غیر قابل چشم‌پوشی می‌باشند، سطح فرمی بوسیله تراکم اتم‌های دهنده یا پذیرنده کنترل می‌شود. جذب انرژی فوتون در نیمه‌رسانا به صورت‌های گوناگون انجام می‌شود. فرآیندهای جذب مورد توجه در بحث سلول های خورشیدی عبارتند از:۱) انواع گذار ناشی از جذب فوتون، بین ترازهای موجود در گاف نواری و همچنین بین ترازهای موجود در گاف و یک نوار، ۲) فرآیندهای مربوط به جذب فوتون همراه با تولید اکسایتون‌ها و ۳) گذار بین دو نوار. زیرا این مکانیسم‌ها منجر به تولید الکترون‌ها و حفره‌های آزاد می‌شوند. هنگامی که الکترون یک گذار از نوار رسانش به نوار ظرفیت انجام می‌دهد، یک جفت الکترون- حفره نابود می شود. آهنگ بازترکیب خالص وابسته به تراکم حامل اقلیت اضافی و طول عمر حامل اقلیت است. پدیده‌های جریان سوق، جریان پخش، تولید و بازترکیب به طور همزمان در یک نیمه رسانا صورت می گیرند که در اینجا از معادله پیوستگی برای استنتاج ارتباط بین این پدیده‌ها استفاده کردیم.

فهرست

منابع

1. Fraas Lewis, Partain Larry, “Solar Cells and Their Applications”, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. (2010).
2. Soga, T., (editor), “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion” (Fundamentals of Solar Cell), Elsevier, (2006).
3. Wurfel, Peter, “Physics of Solar Cell From Prenciples to New Concepts”, John Wiley & Sons, Inc., (2005).
٤. اشکرافت، نیل، مرمین، دیوید، فیزیک ماده چگال، ترجمه: خانلری محمد رضا، پورقاضی اعظم، چاپ دوم. تهران: دانش نگار، (۱۳۸۷).
Fonash, J. Stephen, “Solar Cell Device Physics”, Second Edition, USA, Elsevier Inc., (2010).

قسمت پنجم: سلول‌های خورشیدی متداول

امروزه سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، از پرکاربردترین قطعات حالت جامد هستند. سیلیکون نیمه‌رسانایی با گاف نواری eV ۱/۷-۱/۱(مناسب برای جذب نور خورشید) می‌باشد. جفت‌های الکترون- حفره در اثر تابش نور خورشید در نیمه‌رسانا تولید می‌شوند. این حامل‌های بار متحرک می‌توانند جریان الکتریکی تولید کنند. تولید ولتاژ الکتریکی به یک گاف انرژی بین ترازهای انرژی الکترونی نیاز دارد. اما چگونه می‌توان با استفاده از گاف انرژی، ولتاژ تولید کرد؟ برای این منظور، به یک پیوند p-n نیاز است. ساختار سلول‌های سیلیکونی، از یک فیلم نازک نوع) n ضخامتی در حدود یک یا چند میکرومتر) بر روی یک فیلم نوع p که ضخامت بیشتری دارد، تشکیل می‌شود. جفت‌های الکترون- حفره تولید شده بوسیله نور خورشید در فصل مشترک این دو ناحیه پخش می‌شوند، جایی که میدان الکتریکی داخلی موجب جدایی بار می‌شود. در سلول‌های خورشیدی پیوند n-p بحث درباره تولید و بازترکیب حامل‌ها، که بسته به ولتاژ اعمال شده بر روی پیوند در گاف ممنوعه انرژی نیمه‌رسانا رخ می‌دهد، ضروری به نظر می‌رسد .

کشف اثر فوتوولتایی به سال ۱۸۳۹ برمی‌گرددا‌ما توسعه و کاربردی شدن آن به کندی صورت گرفته است. با پیشرفت مکانیک کوانتومی در اوایل قرن بیستم، توضیح پدیده های مربوط به تبدیل نور به الکتریسیته، میسر گردید و اهمیت مواد نیمه‌رسانای تک بلور کشف و رفتار پیوند n-p توضیح داده شد. در سال ۱۹۵٤ چاپین (Chapin) و همکارانش در آزمایشگاه بل (Bell Labs) یک سلول خورشیدی سیلیکونی (با بازده ٦٪) اختراع کردند. در اواخر دهه ۱۹۵۰، سلول‌های خورشیدی برای تأمین نیروی الکتریکی سیستم های ماهواره‌ای استفاده شدند، زیرا این قطعات برای یک دوره طولانی نیاز به حفاظت و نگهداری نداشتند و بدون افت زیاد در بازده تبدیل، بسیار مفید بودند. در دهه ۱۹۷۰ دانشمندان دریافتند که استفاده از اثر فوتوولتایی، می‌تواند پیشنهاد مناسبی در جهت تولید انرژی از منابع غیر فسیلی باشد. در قرن گذشته اقتصاد بر روی منابع مختلف انرژی از قبیل انرژی هسته‌ای، آب، باد، نفت و گاز تمرکز داشت . تولید انرژی الکتریکی با استفاده از زغال سنگ، گاز و نفت مقادیر زیادی آلودگی (دی‌اکسیدکربن) منتشر می‌کند و از این رو مخاطرات سلامتی مطرح می‌شود. انرژی هسته ای بسیار گران و درگیر مسئله پرتودهی و پسماندهای خطرناک است. همه این منابع تولید انرژی الکتریکی درگیر مسائل نگهداری، حمل و نقل و تحویل روزانه با وجود شرایط آب و هوایی نامساعد هستند. از سوی دیگر، انرژی خورشیدی، منبعی بدون آلودگی، بی‌نیاز به دستگاه‌های کمکی برای حمل و نقل را فراهم می‌کند. با وجود این فوائد، سلول‌های خورشیدی تنها ٪ ۰.۰٤ از الکتریسیته شبکه جهانی را تولید می‌کنند، که دلیل آن هزینه بالای تولیداین سلول‌ها است

۲-انواع سلول‌های خورشیدی

سلول‌های خورشیدی را می‌توان به دو دسته مجزا تقسیم کرد: سلول‌های خورشیدی متداول، مانند پیوندگاه‌های p-n سیلیکونی و سلول‌های خورشیدی اکسیتونی XSC)ها یا Excitonic Solar Cells).بیشتر سلول‌های خورشیدی بر پایه مواد آلی، شامل سلول‌های خورشیدی رنگدانه ای DSSC)یا (Dye-sensitized solar cellsو سلول های

فاطمه اعتبار (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شیراز واحد بین الملل دانشکده علوم
فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

ترکیبی غیرآلی-پلیمری (Polymer-Inorganic Hybrid Cells)، در دسته XSC ها، قرار می‌گیرند. در این سلول‌ها، برانگیختگی الکترونی در اثر جذب نور، جفت الکترون-حفره مقید، که اکسیتون نامیده می‌شوند، تولید می کنند. اکسیتون‌ها اگرچه به طور مستقیم در فصل مشترک های ناهمگن تولید نمی‌شوند، باید در این فصل مشترک ها پراکنده شوند، تا تولید فوتونی (Photogeneration) حامل های بار صورت گیرد. این یک ویژگی متمایز کننده XSCها است، که حامل های بار بلافاصله پس از تولید، در یک فصل مشترک دوگانه تفکیک می‌شوند. در مقابل در سلول‌های معمولی، تولید فوتونی جفت الکترون- حفره آزاد، در نیمه رسانای حجیم رخ می‌دهد و جدایی بار، که بر اساس ورود آن‌ها به پیوندگاه صورت می‌گیرد، فرآیندی است که پس از آن انجام می‌شود. این تمایز به ظاهر کوچک منجر به تفاوت‌های اساسی در رفتار فوتوولتایی می‌شود

۳- سلول‌های خورشیدی متداول

این سلول‌ها، از پیوندگاه‌های صفحه ای سیلیکونی (نیمه‌رساناهای نوع n و (p ساخته می‌شوند، که پتانسیل الکترواستاتیک در فصل مشترک، نیروی محرکه برای جدایی بارها را فراهم می‌کند. هنگامی که فوتون‌های نور به اتم‌های نیمه‌رسانا، برخورد می‌کنند، الکترون‌ها از جای خود بیرون رانده می‌شوند .جدا شدن الکترون‌ها، اتم‌هایی با بار مثبت باقی می‌گذارد. این اتم‌ها الکترون‌های آزاد در سیلیکون را جذب می‌کنند. اگر یک پیوند n-p در سیلیکون تشکیل شود، این حرکت تصادفی می‌تواند به یک جریان از الکترون ها تبدیل شود .الکترون‌های جدا شده بوسیله فوتون ها در نزدیکی پیوند n-p به سمت ناحیه p پیوندگاه جذب می‌شوند، که نتیجه آن، بوجود آمدن یک جریان در حضور نور است .مقدار جریان (بر حسب آمپر) مستقیماً متناسب با شدت نور است. پتانسیل جریان بر حسب ولت به شدت نور وابسته نیست. اگر بوسیله هر فوتون که با سلول خورشیدی برخورد می‌کرد، یک الکترون جدا می‌شد، سلول ۱۰۰٪ نوری را که به آن می‌رسید، به الکتریسیته تبدیل می‌کرد. درحالیکه بازده سلول‌های خورشیدی واقعی ۵٪ تا ۲۰٪ است.

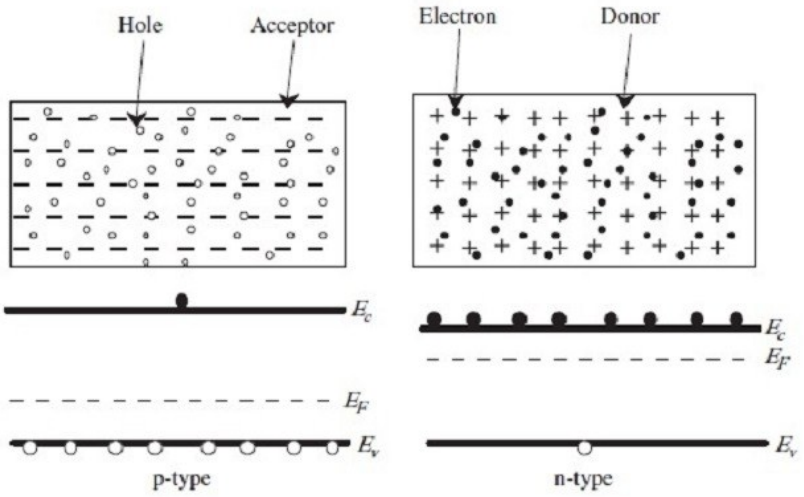
۳-۲- پیوندگاه p-n ، خواص الکتریکی

نقش مهم پیوندn-p ، تفکیک بار (الکترون‌ها و حفره ها) تولید شده بوسیله نور است. در شکل(۱) نوار انرژی نیمه‌رساناهای نوع n و p نشان داده شده است .هنگامی که یک پیوند n-p تشکیل می‌شود، گرادیان‌های بزرگ تراکم حامل موجب پخش حامل‌ها می‌گردد. به این صورت که حفره‌ها از نیمه رسانای نوع p به نیمه رسانای n و الکترون‌ها از نیمه رسانای نوع n به نیمه رسانای نوع p پخش می‌شوند. به دلیل وجود اتم‌های ناخالص یونیزه شده، هنگامی که الکترون‌ها و حفره‌ها در عرض پیوند پخش می‌شوند، یک لایه بدون حامل‌های بار متحرک، تشکیل می‌شود(شکل(a) .(2این ناحیه را، ناحیه سدی (تهی depletion Region) می‌نامند. ناحیه سدی، بوسیله یون‌های دهنده و پذیرنده یونیزه شده، باردار می‌شود. این بار فضایی، یک میدان الکتریکی بوجود می‌آورد که با پخش بار در عرض پیوند، مخالفت می‌کند. هنگامی که جریان سوق ناشی از میدان الکتریکی با جریان پخش ناشی از گرادیان تراکم حامل، برابر می‌شود، تعادل گرمایی برقرار شده و در این هنگام، سطوح فرمی نیمه‌رساناهای نوع n و نوع p ، مساوی می‌شوند (شکل .(2(b)اختلاف پتانسیل الکترواستاتیک بین نیمه‌رساناهای نوع n و نوع p در تعادل گرمایی، پتانسیل درونی V_b (built-in potential) ، نامیده می‌شود و مساوی با اختلاف تابع کار سمت p و سمت n است

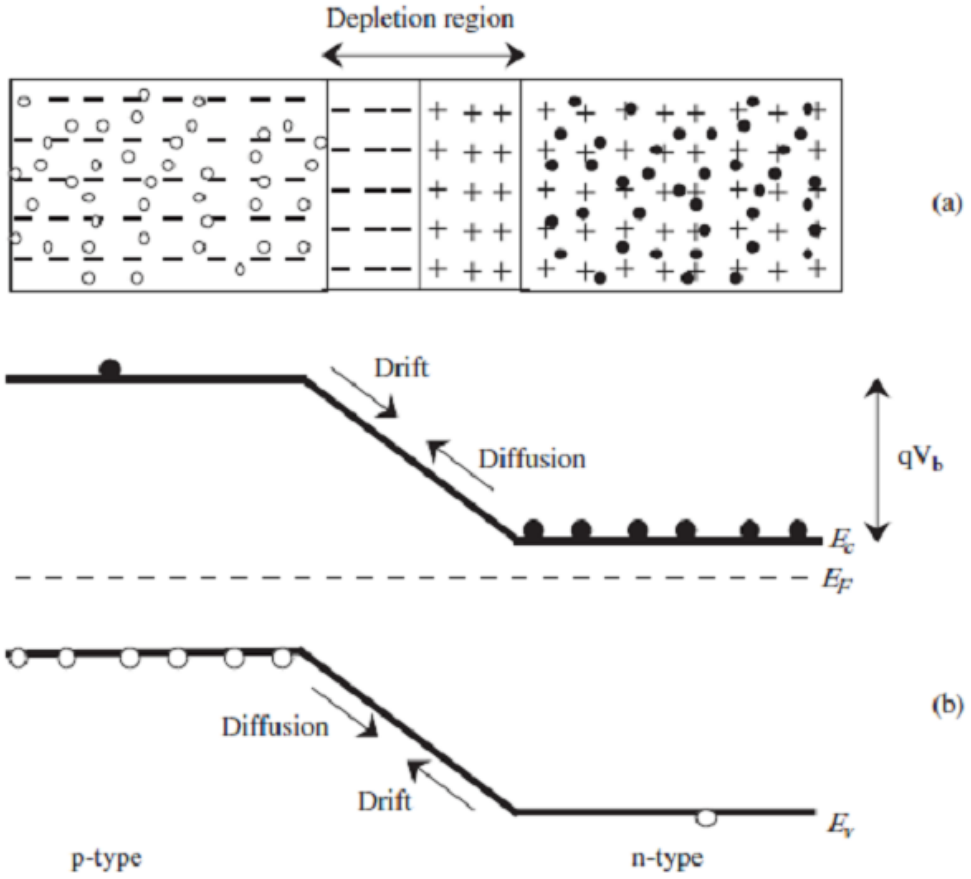
$$V_b = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (1)$$

که N_A و N_D بترتیب تراکم یون‌های پذیرنده و دهنده در نیمه‌رساناهای نوع n و نوع pو تراکم حامل ذاتی می‌باشد. در واقع، برقراری یک سطح فرمی برای سیستم در حالت

http://edu.nano.ir



شکل ۱- نوار انرژی و حامل‌های اکثریت نیمه‌رساناهای نوع n و(p٦)



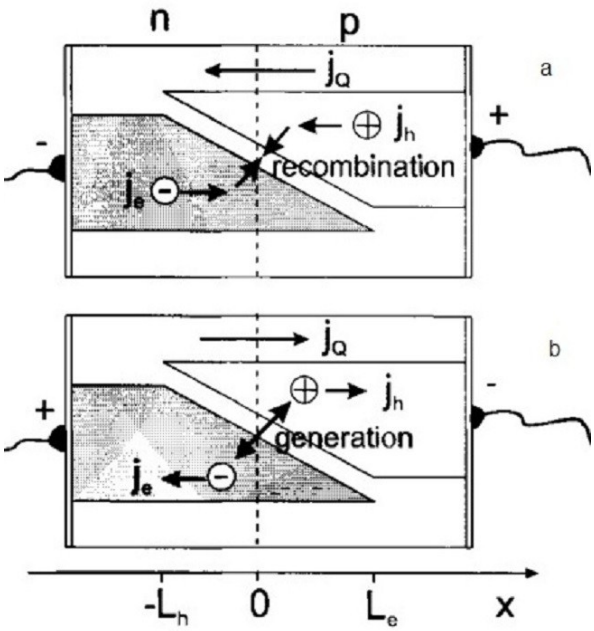
شکل ۲ (a -ساختار شماتیکی پیوند n-p و (b نمودار نوار انرژی آن در تعادل گرمایی

تعادل گرمایی(مانند شکل (2(b بوسیله تولید یک انرژی پتانسیل الکترواستاتیک انجام می شود که پتانسیل درونی دارد. به دلیل وجود این انرژی پتانسیل، نوارهای رسانش و ظرفیت در ناحیه اتصال دو نیمه‌رسانا دچار خمیدگی band bending می‌شوند.

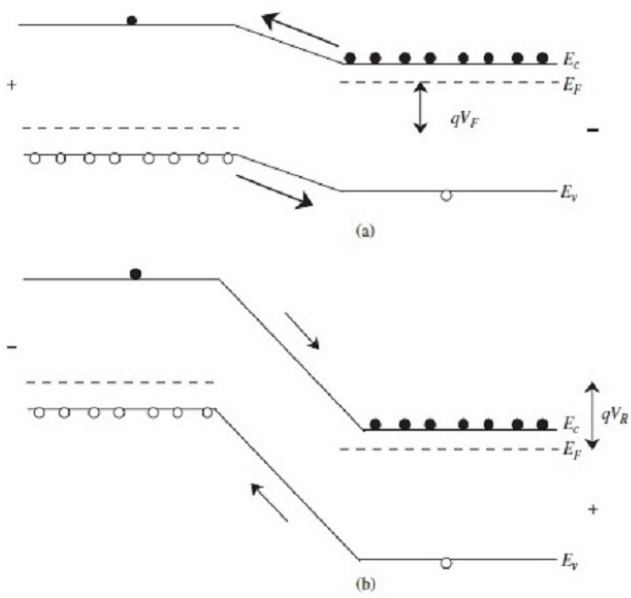
۳-۲-۱- مشخصه‌های جریان- ولتاژ ایده‌آل تحت تاریکی

در یک پیوندn-p ، بین جریان با جهت موافق (که در آن الکترون‌ها از ناحیه n و حفره‌ها از ناحیه p به سمت پیوندگاه حرکت می‌کنند(و جریان با جهت معکوس)که در آن الکترون‌ها و حفره‌ها از پیوندگاه دور می‌شوند) تمایز وجود دارد .هنگامی‌که جهت جریان موافق است شکل۳ a الکترون‌ها از ناحیه n و حفره‌ها از ناحیه p به سمت ناحیه تهی می‌آیند و به عنوان حامل‌های اقلیت در ناحیه‌ای که به طور مخالف آلاییده (oppositely doped region) شده

http://edu.nano.ir



شکل۳– پیوند n-p: a)پیش‌ولت موافق و b)پیش‌ولت مخالف



شکل٤– نمودار نوار انرژی تحت a)پیش‌ولت موافق و b)پیش‌ولت مخالف

است، حرکت می‌کنند و در آنجا پس از طی مسیر متوسطی که از مرتبه طول پخش است، بازترکیب می‌شوند (الکترون‌ها در سمت n و حفره‌ها در سمت p حامل اقلیت هستند). هنگامی‌که جهت جریان معکوس است(شکل ۳ bالکترون‌ها از ناحیه p و حفره‌ها از ناحیه n به سمت ناحیه تهی می‌آیند

هنگامی که یک پیش‌ولت (bias) با اتصال پایانه مثبت به سمت p و پایانه منفی به سمت n استفاده شود، ولتاژ به کار گرفته شده، پتانسیل الکترواستاتیک در ناحیه تهی را کاهش می‌دهد(شکل ٤ . aاین قطبیدگی، پیش‌ولت موافق (forward bias) نامیده می‌شود. در این مورد جریان سوق، کاهش می‌یابد و پخش الکترون‌ها و حفره‌ها به ترتیب از سمت n به سمت p و از pبه n افزایش می‌یابد. در تعادل گرمایی، تراکم الکترونی در سمت nبرابر است با

$$n_{n0} = n_{p0} e^{qV_b/kT} \quad (2$$

http://edu.nano.ir

n_{p0} و n_{n0} به ترتیب تراکم الکترون در نیمه‌رسانای نوع n -و نوع p در شرایط تعادل گرمایی است. با استفاده از تراکم الکترونی در مرز ناحیه تهی در سمت p ، $n_{p0} = n_p e^{-qV_F/kT}$)که از تراکم حامل اقلیت بدست می‌آید) می‌توان تراکم الکترونی در مرز ناحیه تهی در سمت n را محاسبه کرد. بنابراین هنگامی که یک پیش‌ولت موافق V_F ، بر پیوند اعمال شود و در شرایط تزریق کم) $n_n \approx n_{n0}$ (تراکم الکترونی در مرز ناحیه تهی در سمتn ، بدست می‌آید :
در لایهn ، معادله پیوستگی حالت پایا برابر است با:

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \qquad (4)$$

حل این معادله دیفرانسیلی به صورت زیر است:

$$p_n - p_{n0} = p_{n0}(e^{\frac{qV_F}{kT}} - 1)e^{-\frac{x-x_n}{L_p}} \qquad (5)$$

که x_nپهنای لایه تهی سمت n و L_p طول پخش حفره‌ها در سمت n را نشان می‌دهد. بنابراین، چگالی جریان پخش در سمت n در $x=x_n$برابر است با:

$$J_p = -qD_p \frac{dp_n}{dx}\Big|_{x=x_n} = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p}(e^{\frac{qV_F}{kT}} - 1) \qquad (6)$$

به طور مشابه، چگالی جریان پخش در سمت p در $x=-x_p$برابر است با:

$$J_n = qD_n \frac{dp_n}{dx}\Big|_{x=-x_p} = \frac{qD_n p_{p0}}{L_n}(e^{\frac{qV_F}{kT}} - 1) \qquad (7)$$

که طول L_n پخش الکترون‌ها در لایه p است. بنابراین، چگالی جریان نهایی برابر می‌شود با :

$$J = J_n + J_p = \left(\frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n}\right)(e^{\frac{qV_F}{kT}} - 1) = J_0(e^{\frac{qV_F}{kT}} - 1) \qquad (8)$$

J_oچگالی جریان اشباع نامیده شده و با عبارت زیر نشان داده می‌شود

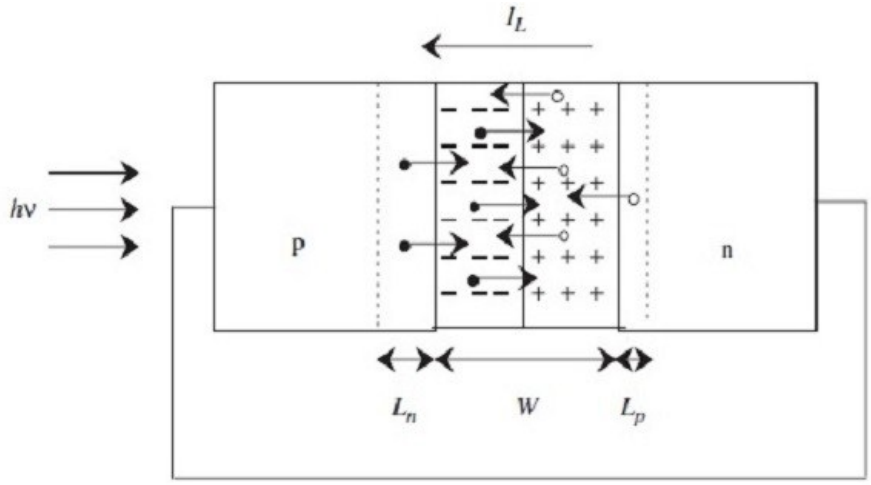
$$J_0 = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} + \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} = \frac{qD_p n_i^2}{L_p N_D} + \frac{qD_n n_i^2}{L_n N_A} \qquad (9)$$

هنگامی که یک پیش ولت معکوس بر روی پیوند به کار گرفته شود، ولتاژ اعمال شده، V_R، ولتاژ الکترواستاتیک در ناحیه تهی را افزایش می‌دهد(شکل .(4bبنابراین، چگالی جریان پخش متوقف می‌شود. به طور مشابه، مشخصه جریان- ولتاژ تحت یک پیش‌ولت معکوس با عبارت زیر داده می‌شود

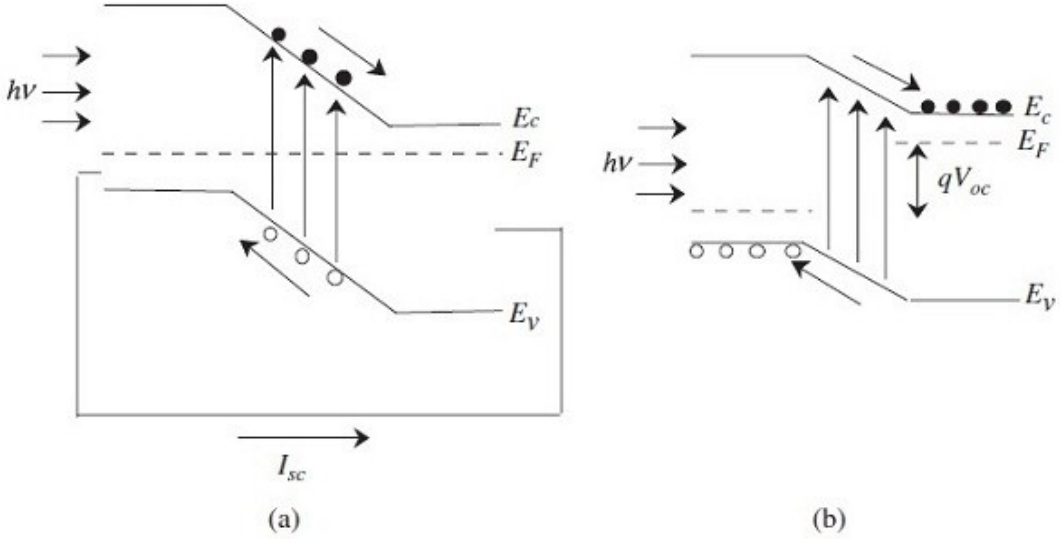
$$J = J_0(e^{-\frac{qV_R}{kT}} - 1) \qquad (10)$$

شکل(٤) نمودار انرژی دو نیمه‌رسانا در ناحیه پیوند، تحت پیش‌ولت موافق و مخالف نشان می‌دهد .

http://edu.nano.ir



شکل۵– شماتیکی از جریان حامل در پیوند n-p تحت تابش، قرارگرفته در یک مدار کوتاه، که W پهنای ناحیه سدی است



شکل٦– نمودار انرژی پیوند n-p تحت تابش، (aجریان مدار کوتاه و (b مدار باز

۳-۲-۲- اثرات تولید و بازترکیب حامل

ساختن یک پیوندn-p ، با مشخصه جریان– ولتاژ ایده آل، مشکل است. در یک سلول واقعی، بحث درباره تولید و بازترکیب حامل در ناحیه تهی، مفید خواهد بود. در شرایط پیش‌ولت معکوس، تولید الکترون‌ها وحفره‌ها در ناحیه تهی، در میانه تراز انرژی نیمه‌رسانا در گاف ممنوعه انرژی رخ می‌دهد. در پیش‌ولت موافق، حامل‌ها در نوار انرژی (در گاف ممنوعه انرژی) بازترکیب می شوند (شکل۳)جریان بازترکیب با عبارت تقریبی زیر داده می‌شود

$$J_{rec} \propto e^{\frac{qV_F}{2kT}} \qquad (11)$$

چگالی جریان موافق در پیوند n-p واقعی، با رابطه تجربی زیر داده می‌شود

$$J = J_0 (e^{\frac{qV_F}{nkT}} - 1) \qquad (12)$$

که عامل ایده‌آلی نامیده می‌شود و مقادیر بین ۱ و ۲ دارد. در پیوند n-p ایده‌آل، هنگامی که جریان پخش غالب است، و هنگامی‌که جریان بازترکیب غالب است، می‌باشد .

۳-۳- خواص فوتو ولتایی

هنگامی‌که پیوند n-p تحت تابش نور خورشید قرار می‌گیرد، جفت‌های الکترون– حفره، تولید می‌شوند، که تعدادشان وابسته به شدت نور است. به دلیل میدان الکتریکی موجود در ناحیه سدی، سوق الکترون‌ها به سمت ناحیه n و حفره‌ها به ناحیه p ، صورت می‌گیرد .هنگامی که یک سیم خارجی به صورت مدار کوتاه به پیوند متصل شود، این جدایی بار، جریانی از n به سمت pبوجود می‌آورد (شکل۵). به این ترتیب الکترون -حفره‌های تولید شده در یک فاصله طول

http://edu.nano.ir

پخش از لبه ناحیه تهی، سهمی در فوتوجریان خواهند داشت. نمودار نوار انرژی در مدار کوتاه و مدار باز در شکل (٦) نشان داده شده است. هنگامی که دو سمت n و p در یک مدار کوتاه واقع می‌شوند، به جریان، جریان مدار کوتاه I_{sc} (Short-circuit current) ، نامیده می‌شود و در صورتی که مقاومت سری صفر باشد، با جریان فوتوتولیدی I_L برابر است. هنگامی که دو سمت n و p ایزوله می‌شوند، الکترون‌ها به سمت n و حفره‌ها به سمت p ، حرکت می‌کنند، که منجر به تولید پتانسیل می‌شود .ولتاژ ظاهر شده، ولتاژ مدار باز (Open-circuit photovoltage) ، ، نامیده می‌شود

با فرض واحد بودن مساحت سلول، مشخصه جریان- ولتاژ پیوند n-p تحت تابش با رابطه زیر داده می‌شود

$$I = I_0 (e^{\frac{qV_F}{nkT}} - 1) - I_{sc} \quad (13)$$

در مدار باز که است، ولتاژ از رابطه زیر بدست می‌آید

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1\right) \quad (14)$$

هنگامی که سلول خورشیدی تحت شرایطی عمل کند که توان خروجی آن ماکزیمم باشد، در نقطه عمل بهینه، ولتاژ V_m و جریان I_m خواهد بود .و I_{sc} و V_{oc} عوامل تعیین کننده بازده یک سلول خورشیدی هستند، که در آینده بیشتر به آنها می پردازیم. بازده نهایی تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریکی، ، به عنوان نسبت ماکزیمم توان الکتریکی خروجی تولید شده به توان کامل نور برخوردی تعریف می‌شود و از رابطه زیر بدست می‌آید

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (15)$$

که J_{sc} در آن چگالی فوتوجریان اندازه‌گیری شده در مدار کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدار باز، عامل پرشدگی (Fill Factor) سلول و P_{in} شدت نور برخوردی است FF.دارای مقادیر بین صفر تا یک است و به صورت $FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{V_m I_m}{J_{sc}V_{oc}}$ تعریف می شود. به منظور افزایش بازده یک سلول، بیشینه همه پارامترهای فوتو ولتایی مورد نیاز است. پارامترهای فوتو ولتایی، تحت شرایط آزمایشی استاندارد برآورد می شوند. طیف استاندارد برای اندازه گیری بازده سلول های خورشیدی ۱/۵ AM (AM) Air Mass یا توده هوا: تابش خورشیدی در هنگام عبور از اتمسفر، تا اندازه ای جذب می شود. جذب، اغلب به دلیل وجود گازها و ذرات غبار صورت می‌گیرد [۸].)، با چگالی توان فرودی $1000\ W/m^2$ و دمای $25\ ^\circ C$ است

٤- بحث و نتیجه‌گیری

به منظور تولید ولتاژ در یک سلول خورشیدی، به یک پیوند p-n نیاز داریم. نقش پیوند n-p ، تفکیک حامل‌های بار تولید شده بوسیله نور است. به دلیل وجود میدان الکتریکی در ناحیه سدی پیوند n-p ، سوق الکترون‌ها به سمت ناحیه n و حفره‌ها به ناحیه p ، صورت می‌گیرد. هنگامی که یک سیم خارجی به صورت مدار کوتاه به پیوند متصل شود، این جدایی بار، جریانی از n به سمت p بوجود می‌آورد. به این ترتیب الکترون- حفره‌های تولید شده در یک فاصله طول پخش از لبه ناحیه تهی، سهمی در فوتوجریان خواهند داشت. در شرایط پیش ولت معکوس، تولید الکترون ها وحفره‌ها در ناحیه تهی، در میانه تراز انرژی نیمه‌رسانا، در گاف ممنوعه انرژی رخ می دهد. در پیش ولت موافق، حامل ها در تراز انرژی، در گاف ممنوعه انرژی، بازترکیب می شوند. سه پارامتر فوتو ولتایی تعیین کننده بازده یک سلول خورشیدی عبارتند از:۱- جریان مدار کوتاه ۲ -I_{sc} ولتاژ مدار باز V_{oc}، و ۳- عامل پرشدگی FF، .

فهرست

منابع

1.Fraas Lewis, Partain Larry, Solar Cells and Their Applications, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc.,(2010).
2.A.R. Jha, Solar Cell Technology and Applications, Auerbach Pub.Taylor & Francis Group, (2010).
3.Brian, A. Gregg, "Excitonic Solar Cells", J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4688-4698, (2003).
4.Mims III, Forrest M., "Solar Cell Projects", Radio Shack Engineer's Mini Notebook, First Printing, USA, (1999).
5.Hochbaum, I.Allon, Yang, Peidong, Semiconductor Nanowires for Energy Conversion, Chem. Rev., 110, 527–546,(2010).
6.Soga, T., (editor), "Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion" (Fundamentals of Solar Cell), Elsevier, (2006).
7.Fonash, J. Stephen, "Solar Cell Device Physics", Second Edition, USA, Elsevier Inc., (2010).
8.Wurfel, Peter, "Physics of Solar Cell From Prenciples to New Concepts", John Wiley & Sons, Inc., (2005).
9.Grätzel, Michael, Dye-Sensitized Solar Cells, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 4., (2003).

قسمت ششم: سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ

سلول خورشیدی حساس شده با رنگ (Dye-sensitized Solar Cell, DSSC)، گونه ای از سلول خورشیدی ارزان قیمت متعلق به دسته ی سلول های خورشیدی لایه نازک (Thin Film Solar Cells)است .اساس کار این سلول یک نیمه رساناست که از یک آند حساس به نور و یک محلول الکترولیت تشکیل می شود. جذب نور توسط یک ماده رنگی سبب برانگیخته شدن الکترون های آن می‌شود. مولکولهای ماده رنگی بسیار کوچک هستند؛ بنابراین برای جذب میزان قابل توجهی از نور خورشید از ماده ای دیگر به عنوان پایه برای نگه داشتن تعداد زیادی از مولکول های ماده ی رنگی در یک ساختار سه بعدی استفاده می شود. معمولاً تیتانیوم دی اکسید به عنوان نیمه رسانا این نقش را ایفا می کند و الکترون های برانگیخته شده را از رنگ به الکترود شمارشگر انتقال می دهد. در نهایت طی یک چرخه ی انتقال الکترون که الکترولیت در آن نقش مهمی دارد، الکترون ها به مولکولهای رنگ برمی گردند. به این ترتیب، نور خورشید توسط این سلول خورشیدی به الکتریسیته تبدیل می شود. در این مقاله، ابتدا به معرفی انواع سلول های خورشیدی می پردازیم و سپس سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ، ساختار و عملکرد آن ها مورد بحث و بررسی قرار می گیرد .

۱-معرفی سلول های خورشیدی و نسل های مختلف آن

امروزه، تأمین انرژی مورد نیاز بشر توسط منابع گوناگونی انجام می شود که بخش عمده ای از آن را سوخت های فسیلی مانند نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی تشکیل می دهد .بنابراین، گسترش منابع انرژی متنوع و تجدیدپذیر برای کاهش نشر کربن دی اکسید، متان و دیگر مواد مضر امری ضروری است. خورشید یکی از منابع تأمین انرژی رایگان، پاک و عاری از اثرات مخرب زیست محیطی است که از دیرباز به روشهای گوناگون مورد استفاده ی بشر قرار گرفته است. در سال های اخیر، استفاده از این منبع انرژی باعث به وجود آمدن کوره ها و سلول های خورشیدی مبدل انرژی شده است. سلول خورشیدی، وسیله ای است که انرژی خورشید را به وسیله اثر فوتوولتائیک(تبدیل مستقیم انرژی خورشیدی به الکتریسیته) و بدون اتصال به منبع ولتاژ خارجی به برق تبدیل می کند.

پدیده فوتوولتائیک فقط با برخی از طول موجها ایجاد می شود. این به آن دلیل است که بسته‌های نور (فوتونها) باید یک حداقل انرژی برای برانگیختن الکترون های ماده داشته باشند. بخشی از فوتون ها که انرژی کافی برای برانگیختن الکترون در مولکول یا نیمه رسانا را نداشته باشند، توسط ماده فوتوولتاییک جذب نمی شوند. از سوی دیگر، اگر انرژی فوتون بیشتر از میزان انرژی لازم برای برانگیختن الکترون باشد، انرژی اضافی هدر می رود. این دو پدیده باعث می شود که ۷۰٪ از انرژی خورشید بدون مصرف باقی بماند

از جمله کاربردهای سلول های خوشیدی می توان به موارد زیر اشاره نمود

<تأمین نیروی حرکتی ماهواره ها و سفینه های فضایی

<تأمین انرژی لازم برای دستگاه هایی که نیاز به ولتاژهای کمی دارند (مانند ماشین حساب و ساعت)

<تهیه ی برق شهر توسط نیروگاه های فوتوولتائیک

<تأمین نیروی لازم برای حرکت خودروها و قایقهای کوچک

نعیمه مشتعل آرانی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه کاشان دانشکده شیمی
امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

شکل ۱– تصاویری از کاربرد سلول های خورشیدی

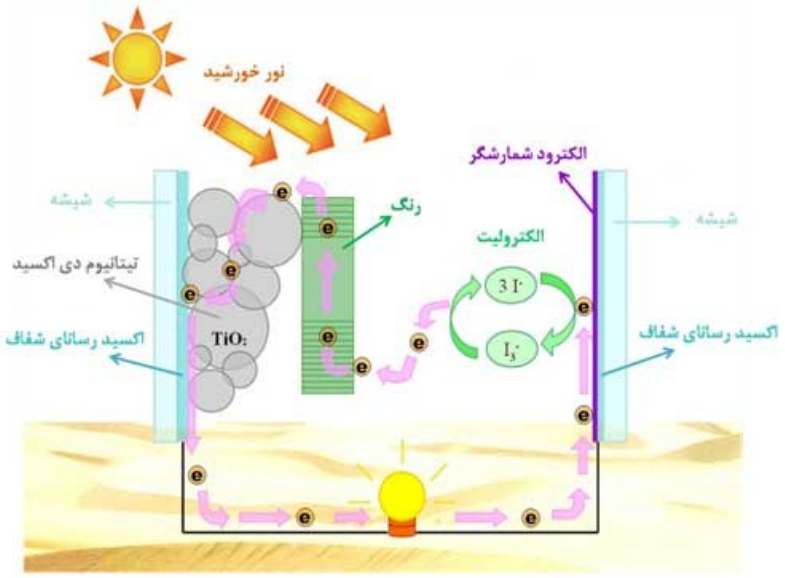
جدول ۱– معرفی، مزایا و معایب نسل های گوناگون سلول های خورشیدی

نسل سوم	سلول‌های نانو بلور (Nanocrystal solar cells) سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی (Photoelectrochemical cells, PEC) سلول‌های پلیمری (Polymer solar cells) سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ (Dye sensitized solar cells, DSSC)	فناوری‌های کم انرژی جهت تولید انبوه قابل کنترل بودن سلول‌های پلیمری از نظر سنتز شیمیایی و هم‌چنین هزینه‌ی پایین سنتز کار کردن در شرایط نوری کم، بهبودپذیری و قابل شارژ بودن سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ	- بازده پایین در مقایسه با ویفرهای سیلیکونی - سلول‌های خورشیدی پلیمری: تخریب‌پذیری و کاهش کارایی در طول زمان به دلیل اثرات محیطی، گاف انرژی بالا - تخریب الکترودها توسط الکترولیت در سلول‌های فوتوالکتروشیمیایی
نسل چهارم	بلورهای معدنی هیبرید شده داخل ماتریکس پلیمری (Hybrid-inorganic crystals within a polymer matrix)	قابلیت کنترل در حالت محلول مواد کم هزینه (پلیمرها) خود چیدمانی (مونتاژ) نانو بلورهای قابل چاپ روی لایه‌ی پلیمری بازده تبدیل انرژی بهبود یافته	- بازده کمتر نسبت به ویفرهای سیلیکونی - تخریب‌پذیر همانند سلول‌های پلیمری - بهینه‌سازی مطابق با پلیمرهای رسانا و نانو بلورها

مواد گوناگونی تاکنون در ساخت سلولهای خورشیدی استفاده شده اند که بازده و هزینه‌های ساخت متفاوتی دارند. در واقع این سلول ها باید طوری طراحی شوند که بتوانند طول موج های نور خورشید را که به سطح زمین می رسد با بازده بالا به انرژی مفید تبدیل کنند. موادی که برای ساخت سلول های خورشیدی استفاده می شوند در چهار نسل قرار می گیرند که همراه با مزایا و معایب در جدول ۱ نشان داده شده است.

امروزه، بیشترین سلول های خورشیدی تجاری از سیلیکون (بیش از ۸۶٪) ساخته شده اند، در حالی که استفاده از سیلیکون در دستگاه فوتوولتائیک ممکن است به دلیل قیمت بالای تولید محدود شود. به طور کلی، از ویژگی های سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ در مقایسه با سلول های خورشیدی معدنی می توان به هزینه ی پایین تولید، تنوع رنگ و شکل، انعطاف پذیری و سبک وزنی اشاره کرد (شکل۲) این در حالی است که سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ نسبت به سلول های خورشیدی معدنی بازده پایین تری نشان می دهند که لازم است به طور قابل توجهی بهبود داده شود سلول خورشیدی حساس شده با رنگ از دسته سلول های لایه نازک به شمار می آید و تنها نمونه ای از فناوری نسل سوم سلول های خورشیدی است که تاکنون به مرحله ی تجاری سازی رسیده است.

شکل ۲- ویژگی های سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ



شکل ۳- اجزا و عملکرد کلی سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ

۲- تاریخچه و معرفی سلولهای خورشیدی حساس شده با رنگ

تاریخچه حساس سازی با رنگ به قرن نوزدهم یعنی زمان اختراع عکاسی برمی گردد. کار ووگل (H. W. Vogel) در برلین بعد از سال ۱۸۷۳ را می توان به عنوان اولین مطالعه ی مهم حساس سازی مواد نیمه رسانا با رنگ بررسی کرد که در آن امولسیون های نقره هالید برای تولید فیلم های عکاسی سیاه و سفید توسط رنگ ها سنتز شدند. به هر حال، استفاده از اثر فوتوولتائیک در حساس سازی با رنگ، نسبتاً ناموفق باقی ماند تا زمانی که یک پیشرفت غیر قابل انتظار در اوایل دهه ی ۱۹۹۰ در دانشگاه صنعتی فدرال در لوزان سوییس توسط مایکل گرتزل و برایان اورگان به دست آمد. پروفسور گرتزل (Greatzel) و همکارانش با ترکیب موفق الکترودهای نانو ساختار و رنگ های تزریق کننده ی بار(Charge Injecting Dye) ، یک سلول خورشیدی با بازده تبدیل انرژی بیش از ۷٪ را تهیه کردند.

این سلول خورشیدی به عنوان سلول خورشیدی نانو ساختار حساس شده با رنگ یا سلول گرتزل نامگذاری شد. با توجه به هزینه ی پایین، عدم پیچیدگی ساختاری، بازده خوب و پایداری طولانی مدت سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ، پژوهش ها در این فناوری به سرعت در طول دو دهه اخیر پیشرفت کرده است

۳- ساختار سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ

اجزای تشکیل دهنده ی سلول خورشیدی حساس شده با رنگ شامل بخش های مهمی همچون شیشه پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف، نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید (Titanium dioxide, TiO_2)، رنگ های حساس به نور، الکترولیت اکسایش- کاهش، الکترود شمارشگر (کاتد) و مواد ضد نشت (شکل ۳) می باشد که در زیر به طور خلاصه و مفید به نقش آن ها اشاره شده است.

http://edu.nano.ir

۳-۱- شیشه ی پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف

شیشه¬ی پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف (Transparent Conducting Oxide, TCO)به عنوان بستر برای فوتوالکترود تیتانیوم دی اکسید استفاده می شود. برای عملکرد بالای سلول خورشیدی، بستر باید مقاومت صفحه ای پایین و شفافیت بالا داشته باشد. به علاوه، مقاومت صفحه ای در دمای بالای ۵۰۰ درجه باید مستقل از دما باشد؛ زیرا رسوب کردن الکترود تیتانیوم دی اکسید در دمای ۵۰۰-۴۵۰ درجه انجام می شود. ایندیوم- قلع اکسید (Indium-Tin Oxide, ITO)یکی از مشهورترین اکسیدهای رسانای شفاف است که دارای مقاومت پایینی در دمای اتاق می باشد. با این وجود مقاومت آن در دمای بالا در مجاورت هوا افزایش می یابد. معمولاً، قلع دی اکسید آلاییده شده (Dopped) با فلوئور (Fluorine-doped SnO_2, F:SnO_2, SnO2:F)به عنوان بستر رسانای شفاف در سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ کاربرد دارد.

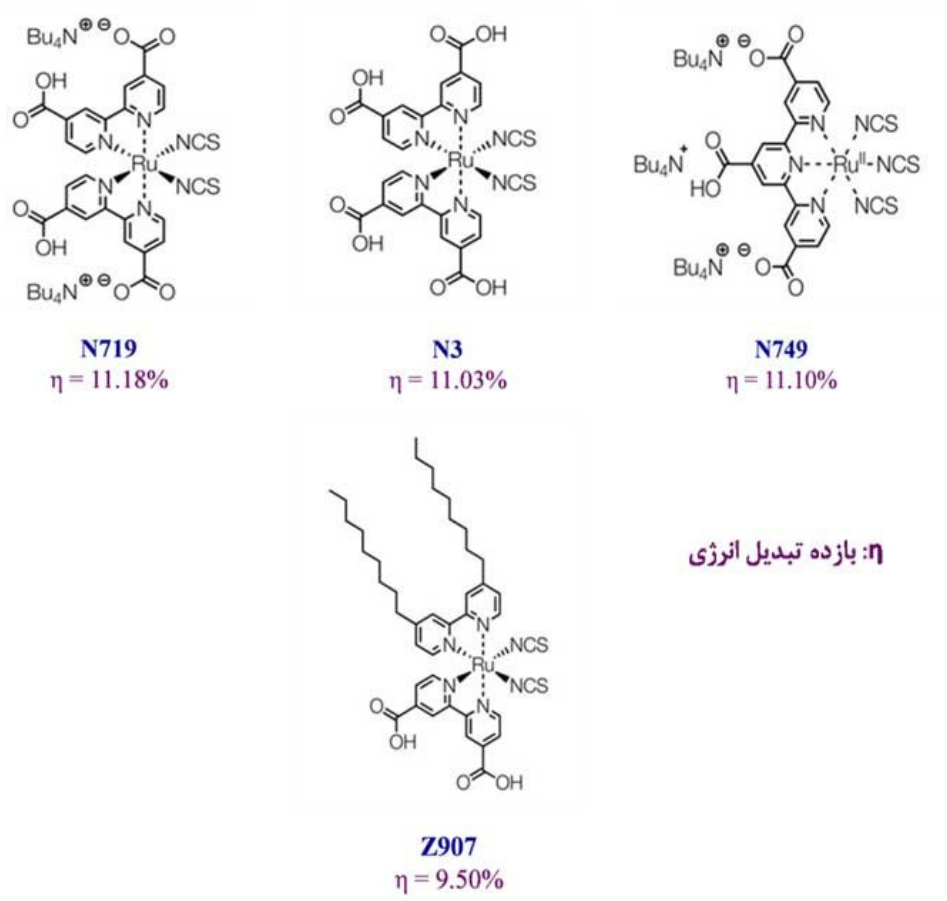
۳-۲-فوتو الکترود تیتانیوم دی اکسید

فوتو الکترودهایی که از موادی مانند سیلیکون، گالیم آرسنید، ایندیوم فسفید و کادمیم سولفید ساخته می شوند، تحت تابش نور در محلول بر اثر خوردگی نوری تجزیه می شوند. در مقایسه، اکسیدهای نیمه رسانا به ویژه تیتانیوم دی اکسید، تحت تابش مرئی در محلول پایداری شیمیایی خوبی دارند. به علاوه این مواد غیر سمی و ارزان هستند. فوتو الکترود لایه نازک تیتانیوم دی اکسید طی یک فرایند بسیار ساده تهیه می شود. در این فرایند به منظور افزایش بازده سلول، از نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده می شود. مساحت سطح به حجم بسیار بالا برای نانو ذرات، امکان جذب مقدار بیشتری از رنگ را روی سطح فراهم می سازد. محلول کلوییدی نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید (خمیر) روی بستر اکسید رسانای شفاف لایه نشانی شده و سپس در دمای ۵۰۰-۴۵۰ درجه ی سانتیگراد رسوب داده می شود که به این ترتیب، تیتانیوم دی اکسید تک لایه ای با ضخامت ۱۰ میکرومتر به دست می آید. تخلخل این لایه نیز نکته ی مهمی است. این به آن دلیل است که الکترولیت باید به راحتی داخل این لایه نفوذ کرده و بتواند سرعت انتشار یون های یدید/ تری یدید (یون های موجود در الکترولیت) به داخل لایه را کنترل کند. به منظور ایجاد تخلخل مطلوب، ترکیب های پلیمری مانند پلی اتیلن گلیکول و اتیل سلولز به داخل محلول کلوییدی تیتانیوم دی اکسید در فرآیند رسوب گیری افزوده می شود

۳-۳- رنگ های حساس به نور

معمولاً در بیشتر بررسی ها روی سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ، کمپلکس های روتنیوم پلی پیریدین (Ruthenium Polypyridine)به عنوان رنگ حساس به نور انتخاب میشوند. دلیل این انتخاب شناخت گسترده ویژگیهای فیزیک نوری و اکسایش- کاهش نوری این کمپلکس ها و هم چنین آسان بودن تغییر سطح مزدوج شدگی (Conjugation)لیگاندهای پلی پیریدین و معرفی گروه های مناسب در اطراف لیگاند به منظور بهبود خواص طیفی و اکسایش- کاهشی آنها می باشد. کمپلکس های روتنیوم بر پایه ی کربوکسی بی پیریدین و کربوکسی ترپیریدین مانند N3 یا رنگدانه ی قرمز (سیس ـ دی ایزو تیوسیاناتو- بیس(۲،۲′ـ بی-پیریدیل ـ۴،۴′ـدی کربوکسیلیک اسید) روتنیوم((II) ، و N719 سیس ـ دی ایزوتیوسیاناتو- بیس۲،۲′ـ بی پیریدیل ـ۴،۴′ـ دی کربوکسیلاتو (روتنیوم (II)بیس(تترابوتیل آمونیوم((، N749یا رنگدانه ی سیاه (تری ایزوتیوسیاناتو-(۲،۲′:۶′،۲″ـ ترپیریدیل ـ۴،۴′،۴″ـ تری کربوکسیلاتو) روتنیوم (II)تریس(تترابوتیل آمونیوم)) و) Z907 سیس ـ دی ایزوتیوسیاناتو-(۲،۲′ـ بی پیریدیل ـ۴،۴′ـ دی کربوکسیلیک اسید)-(۲،۲′ـ بی پیریدیل ـ۴،۴′ـ دی نونیل (روتنیوم((II) ، مؤثرترین حساس کننده های تیتانیوم دی اکسید هستند که به دلیل بازده تبدیل انرژی بالا در سراسر جهان به عنوان رنگ های شاهد در سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ استفاده می شوند. شکل ۴

http://edu.nano.ir



شکل ٤– ساختارهای مولکولی و بازده تبدیل انرژی مهم ترین رنگ های حساس به نور

ساختار مولکولی و بازده بالای تبدیل انرژی را برای هر رنگ نشان می دهد

رنگ های N719 ، N3و Z907 می توانند دامنه ی گسترده ای از منطقه ی مرئی از ٤٠٠ تا ٨٠٠ نانومتر را جذب کنند؛ در حالی که رنگ N749 در ناحیه ی مادون قرمز نزدیک تا ۹۰۰ نانومتر جذب دارد جذب در نواحی مادون قرمز نزدیک و مرئی در این رنگ ها، به انتقال بار از فلز به لیگاند در کمپلکس کمک می کند. بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)، به طور عمده از اوربیتال های d فلز روتنیوم و اوربیتال π* لیگاند مشتق می شود. لیگاند ایزوتیوسیانات سطح LUMO را کاهش داده و منجر به یک جابجایی قرمز (Red Shift) در خواص جذبی کمپلکس و هم چنین پذیرش آسان تر الکترون از یون های یدید موجود در الکترولیت می شود.

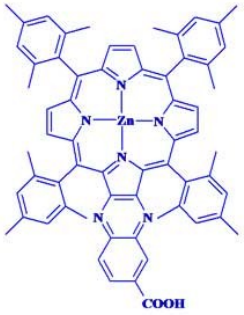
در کمپلکس های روتنیوم، گروه های کربوکسیل برای اتصال محکم تر به سطح تیتانیوم دی اکسید وجود دارند. این اتصال محکم باعث برهم کنش الکترونی بزرگ بین لیگاند و نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید شده و به تزریق مؤثرتر الکترون از کمپلکس روتنیوم به تیتانیوم دی اکسید کمک می کند. کمپلکس روتنیوم روی سطح تیتانیوم دی اکسید از طریق کوئوردیناسیون دو دندانه ای کربوکسیلات یا پیوند استری لایه نشانی می شود

علاوه بر رنگ های ذکر شده، رنگ های دیگری مانند پورفیرین، فتالوسیانین، پریلن و مشتق–های آن ها (شکل ٥) نیز در ساختار سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ استفاده می شود که بازده آن ها در مقایسه با رنگ های پلی پیریدینی پایین تر است

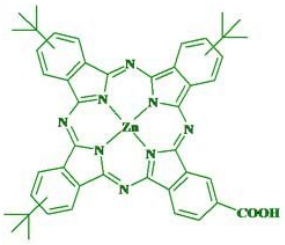
٣-٤- الکترولیت اکسایش- کاهش

الکترولیت استفاده شده در سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ شامل یون های اکسایش- کاهش یدید/ تری

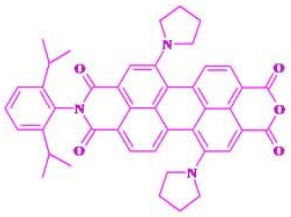
http://edu.nano.ir



مشتق پورفیرین



مشتق فتالوسیانین



مشتق پریلن

شکل ۵- تعدادی از رنگ های استفاده شده در ساختار سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ

یدید I^-/I_3^-(می باشد که الکترون ها را بین فوتو الکترود تیتانیوم دی اکسید و الکترود شمارشگر جابجا می کند. مخلوط هایی از نمک های یدید (لیتیم یدید، سدیم یدید، پتاسیم یدید، تترا آلکیل آمونیوم یدید و مشتق های ایمیدازولیوم یدید با غلظت ۰.۱ تا ۰.۵ مولار) و ید (غلظت ۰.۰۵ تا ۰.۱مولار) در یک حلال غیر پروتونی (مانند استو نیتریل، پروپیو نیتریل، متوکسی استو نیتریل، پروپیلن کربنات یا مخلوط هایی از آنها) حل می شوند. عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ به کاتیون های مخالف یدید مانند لیتیم، سدیم، پتاسیم و تترا آلکیل آمونیوم وابسته است؛ به این دلیل که قابلیت رسانایی یون مخالف در الکترولیت یا در فرایند جذب سطحی روی سطح تیتانیوم دی اکسید، منجر به جابجایی سطح نوار رسانایی الکترود تیتانیوم دی اکسید می شود. گرانروی حلال ها به طور مستقیم روی رسانایی یون در الکترولیت و در نتیجه عملکرد سلول اثر می گذارد .برای بهبود عملکرد سلول باید از حلال هایی با گرانروی کم استفاده کرد .ترکیب های بازی مانند ترشیری بوتیل پیریدین نیز به محلول الکترولیت اضافه می شود تا عملکرد سلول را بهبود دهد. برمید/ برم و هیدروکینون نیز به عنوان الکترولیت اکسایش- کاهش برای سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ استفاده شده اند، اما الکترولیت اکسایش- کاهش ید عملکرد بهتری ارائه می دهد .

۳-۵- الکترود شمارشگر (کاتد)

یون های تری یدید در الکترود شمارشگر به یدید کاهش پیدا می کنند. برای کاهش یون های تری یدید، الکترود شمارشگر باید فعالیت الکتروکاتالیزوری بالایی داشته باشد. پلاتین پوشش داده شده روی سطح اکسید رسانای شفاف (ضخامت ۱۰-۵ میکروگرم بر سانتی متر مربع یا تقریباً ۲۰۰ نانومتر) یا کربن معمولاً به عنوان الکترود شمارشگر در این سلول ها استفاده می شود .

۳-٦- مواد ضد نشت:

یک ماده ی ضد نشت برای جلوگیری از نشت الکترولیت و تبخیر حلال مورد نیاز است .پایداری شیمیایی و فوتوشیمیایی ماده ضد نشت در مقایسه با جزء الکترولیت و حلال باید مورد توجه قرار گیرد. سورلین (کوپلیمر اتیلن و متاکریلیک اسید) سازگاری خوبی با این شرایط دارد

٤-عملکرد سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ:

به طور کلی با نگاه اجمالی در ساختار سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ، باید این سلول ها را مشابه

http://edu.nano.ir

با یک باتری قلیایی تجاری دانست که در آن یک آند و یک کاتد در دو طرف الکترولیت مایع قرار می گیرند. به این ترتیب که نور خورشید از طریق الکترود شفاف وارد لایه ی رنگ شده و الکترون های آن را برانگیخته می کند. سپس این الکترون‌ها به نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید نیمه رسانا با نوار ممنوعه حدود ۳.۵ الکترون‌ولت، منتقل خواهد شد. با جذب الکترون‌ها در این نوار ممنوعه، میدان الکتریکی و سپس جریان ایجاد می‌شود .این جریان وارد مدار شده و به کاتد انتقال می یابد. کاتد هم چنین نقش یک کاتالیزور را دارد و الکترون ها را وارد محلول الکترولیت (ید/ تری ید)می‌کند تا از طریق واکنش شیمیایی در الکترولیت، الکترون‌ها دوباره وارد مولکول رنگ شوند. در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ دو فرآیندی که در سلول های قدیمی سیلیکونی توسط سیلیکون انجام می شد تفکیک شده اند. در سلول های قدیمی، سیلیکون هم به عنوان منبع فوتو الکترون به کار می رود و هم میدان الکتریکی لازم برای جداسازی بارها و ایجاد جریان را تولید می کند؛ در حالی که در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، نیمه رسانا تنها برای انتقال بار به کار می رود و فوتو الکترون ها توسط یک ماده ی رنگی حساس به نور فراهم می شوند

اما در نگاه دقیق تر در یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، جهت بررسی مرحله به مرحله، فوتون های نور خورشید طی مراحل زیر به جریان الکتریکی تبدیل می شوند (شکل ٦)

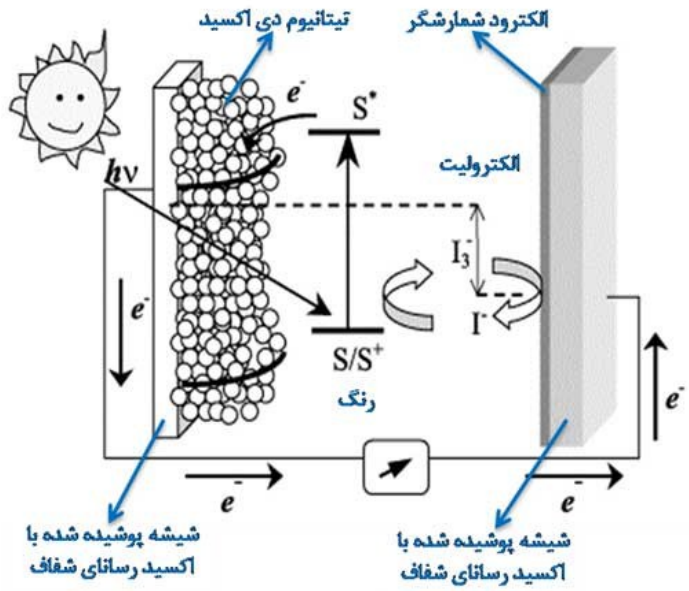
رنگ نشانده شده روی سطح تیتانیوم دی اکسید، شار فوتون گسیل شده را جذب می کند (معادله۱)

۲- به دلیل انتقال بار از فلز مرکزی به لیگاند، رنگ از حالت پایه (S) به حالت برانگیخته (S^*) می رسد .الکترون های برانگیخته شده به نوار رسانایی الکترود تیتانیوم دی اکسید تزریق شده و منجر به اکسایش رنگ می شوند (معادله۲) .

۳- الکترون های تزریق شده در نوار رسانایی تیتانیوم دی اکسید بین نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید انتشار یافته و میدان الکتریکی و سپس جریان را ایجاد می کنند. جریان به اکسید رسانای شفاف انتقال داده می شود تا از طریق سیم کشی خارجی به الکترود شمارشگر و سپس محلول الکترولیت برسد .

٤- یون تری یدید موجود در محلول الکترولیت، الکترون ها را از الکترود شمارشگر گرفته و به یون یدید کاهش پیدا می کند (معادله ۳)

۵- رنگ اکسید شده (S^+) در تماس با محلول الکترولیت، الکترون ها را از یون یدید پذیرش کرده و به حالت پایه (S)



1) $S + h\nu \longrightarrow S^*$

2) $S^* \longrightarrow S^+ + e^- (TiO_2)$

3) $I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^-$

4) $3I^- \longrightarrow I_3^- + 2e^-$

5) $S^+ + e^- \longrightarrow S$

شکل ٦- نحوه ی عملکرد دقیق یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ

http://edu.nano.ir

برمی گردد (معادله ی ۵). یون یدید نیز پس از انتقال الکترون به حالت اکسید شده ی خود یعنی یون تری یدید تبدیل می شود (معادله ٤)

نتیجه گیری

انرژی خورشیدی به عنوان یک منبع پاک و تجدیدپذیر می تواند به عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت های فسیلی معرفی شود. در این راستا، تعدادی از دانشمندان پژوهش های خود را به ساخت و بررسی سلول های خورشیدی اختصاص داده اند. سلول های خورشیدی در چهار نسل دسته بندی می شوند که سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ، بخشی از نسل سوم را تشکیل می دهند. هر چند بازده تبدیل انرژی در این سلول ها نسبت به سلول های خورشیدی معدنی پایین تر است، اما آن چه باعث توسعه ی این نسل از سلول ها شده، پایین بودن نسبت قیمت بر عملکرد آن هاست که تولید انرژی را به طور چشم گیری مقرون به صرفه کرده است. سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ در آغاز چرخه ی توسعه هستند و به تازگی مطالعه ی گسترده تر روی این نوع سلول ها و ارائه ی راه کارهای امیدبخش برای افزایش بازده آن ها آغاز شده است.

فهرست

منابع

1. Imahori, H., Umeyama, T., Ito, S. “Large π-Aromatic Molecules as Potential Sensitizers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells”, Accounts of Chemical Research, Vol. 42, pp. 1809-1818, (2009).
2.http://dc344.4shared.com/doc/ULh-YoeP/preview.html
3.http://comamiri2ab.persianblog.ir/post/4/
4.http://www.nnin.org/doc/iwsg2008/iwsg2008_organic_solar_cells_ski.pdf (Iyer, S.S.K. “An Introduction to Organic Solar Cells”, International Winter School for Graduate Students 2008, (2008).
5.Gourdin, G., “Solar Cell Technology. Current State of the Art”, (2007).
6.https://engineering.purdue.edu/~yep/Lectures/solarcell_technology.ppt (Cho, W. S.Wang, X., Moore, J. E., Adam, T. “Solar Cell Technology”).
7.Halme, J. “Dye-sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests”, Master’s Thesis at Helsinki University of Technology, (2002).
8. Hara, K., Arakawa, H., Luque, A., Hegedus, S. “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (Chapter 15: Dye-sensitized Solar Cells)”, (2003).
9.Kalyanasundaram, K., Grätzel, M. “Efficient Dye-Sensitized Solar Cells for Direct Conversion of Sunlight to Electricity”, Material Matters, Vol. 4, No. 4, pp. 88-91, (2009).
10. http://www.solaronix.com/catalog/solaronix_catalog.pdf
11. Nelson, J. “The Physics of Solar Cells (Properties of Semiconductor Materials)”, Imperial College Press, (2003).
12. Longo, C., De Paoli, M.A. “Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials”, Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 14, pp. 889-901, (2003).

۶

۷

قسمت هفتم: سلول های خورشیدی پلیمری

پلیمرهای مزدوج Conjugated اخیرا به دلیل قابلیتهای کاربردیشان در ابزارهای الکترونیکی انعطاف پذیر از قبیل دیودهای نشر نور (LEDs) ، سلولهای خورشیدی پلیمری و ترانزیستورهای لایه نازک آلی و همچنین فراوری در محلول و قیمت ارزان آنها مورد توجه ویژه قرارگرفته اند. ضخامت لایه فعال در سلولهای خورشیدی آلی پلیمری ۱۰۰ nm می باشد که این مقدار تقریبا ۱۰۰۰ مرتبه نازکتر از سلولهای خورشیدی سیلیکون کریستالی و ده مرتبه نازک تر از فیلمهای معدنی است. با این حال این نوع از سلولهای خورشیدی در مقایسه با سلول های معدنی کارایی ۲ تا۳ مرتبه کمتری را دارا می باشد. به همین دلیل ، جهت افزایش و بهبود قابلیت این سلول های پلیمری تاکنون مواد نیمه هادی بسیاری تهیه شده اند اما دانشمندان برای ساخت ماده ایده آل در این زمینه تلاش گسترده ای را دنبال می کنند.

۱- مقدمه

در منابع مختلف انواع گوناگونی از تقسیم بندی ها در زمینه سلولهای خورشیدی دیده میشود. سلولهای خورشیدی را از نظر فناوری ساخت می توان به سه دسته تقسیم کرد، که سلو لهای خورشیدی آلی یکی از این موارد است دراین قسمت سلولهای خورشیدی برپایه مواد آلی که جز نسل سوم سلولهای خورشیدی هستند مورد بررسی قرار می گیرد .

۱-۱- سلولهای خورشیدی بر پایه نیمه رساناهای آلی

جدیدترین گروه سلولهای خورشیدی شامل ملکولهای کوچک، اجزاء پلیمری و هیبرید آلی /معدنی میباشند. با وجود مقدار کارایی کم بدست آمده Energy Conversion $= \eta_e$ Efficiency = ۵.۱۵ ٪ و مشکلات پایداری، این نوع از سلولهای خورشیدی مزیتهای متعددی از قبیل فراوری آسان، انعطاف پذیری، سبک وزنی و هزینه ساخت کم را دارند.

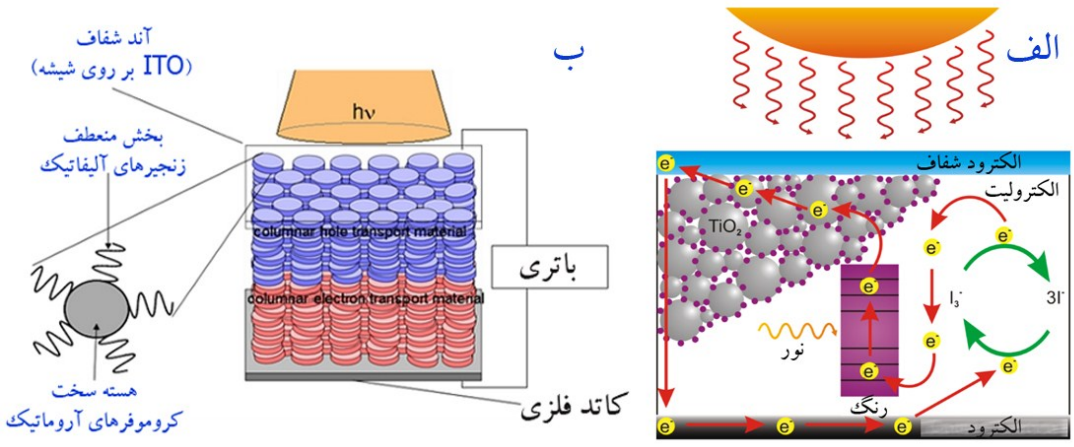
۱-۲- نمونه هایی از سلولهای خورشیدی مبتنی بر مواد آلی

انواعی از سلولهای خورشیدی مبتنی بر مواد آلی شامل:

- سلولهای خورشیدی حساس شده با رنگ
- سلولهای خورشیدی پلیمری
- سلولهای خورشیدی مبتنی بر بلورهای های مایع (Liquid Crystals)می باشند (شکل۱)

۱-۲-۱- سلول های خورشیدی پلیمری

از ویژگی های بارز سلولهای خورشیدی می‌توان به مواردی



شکل ۱- (الف)شمای سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، (ب) ساختار ایده آل ابزار خورشیدی پایه بلور مایع

خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir

مانند: هزینه کم، وزن سبک و ساخت راحت اشاره نمود. اما آنچه بر اهمیت آنها می افزاید، قابلیت حل شدن مواد مورد استفاده در حلالهای آلی می باشد که تهیه سلولهای خورشیدی انعطاف‌پذیری را امکان پذیر می سازد.

۱-۳- مقایسه سلول های فتوولتاییک آلی و معدنی

فن آوری فتوولتاییک باید پایدار ،کارا و کم هزینه باشد. فتوولتاییک سیلیکون بلوری خیلی پایدار وطول عمر موثر تخمینی بالغ بر ۲۵ سال و کارایی تبدیل انرژی ۲۰%را دارد. با این حال فتوولتاییک پلیمری در این زمینه ارزش و قابلیت خود را در مقایسه با سلول‌های سیلیکونی به خوبی نشان داده و در جایی که فن‌آوری فتوولتاییک معدنی عملکرد موفقی به همراه نداشته است (مانند :هزینه، سازگاری با محیط زیست و تهیه‌ی سخت) به عنوان فن آوری مکمل مناسب برای سلول های خورشیدی سیلیکونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این در حالی است که سلول های فتوولتاییک آلی پایداری و بازده کمی را از خود نشان می‌دهند(جدول ۱)

-اجزای سلول های خورشیدی آلی

اجزاء معمول تشکیل دهنده سلول های خورشیدی آلی درشکل زیر آمده است (شکل۲)

۱)شیشه، ۲)ماده شفاف رسانا مثل Indium-Tin Oxide, (ITO) ۳)پلیمر شفاف هادی مثل PEDOT:PSS

٤)لایه فعال ۵)لایه متصل کننده ٦)فلز

پلیمرهای مزدوج زیادی به عنوان ماده فعال برای سلول های خورشیدی مورد امتحان قرار گرفتند.اما رایج ترین پلیمرهای مزدوج آلی عبارتند از:پلی (۳- هگزیل تیوفن (

شکل ۲- اجزای سلول های خورشیدی آلی

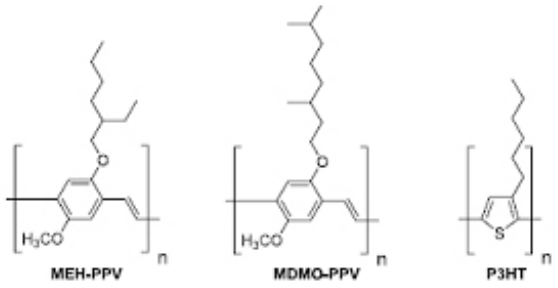
(P_3HT))، پلی(۳-متوکسی- ۵- (۲-اتیل‌هگزیل اکسی)-۱و٤-فنیلن وینیلن (MEH-PPV))و پلی(۲-متوکسی-۵-(۳و۷- دی متیل اکتیل اکسی)-۱و٤ فنیلن وینیلن MDMO) ((PPV-که دارای یک هسته پلی فنیلن وینیلن (PPV) مزدوج هستند (شکل۳ PPV .(به تنهایی ماده نامحلولی است و افزایش گروه های آلکیل یا آلکوکسی روی حلقه فنیلن در MDMO-PPV و MEH-PPVاین مواد را فرایند پذیر و محلول در بعضی از حلال های آلی از قبیل کلروفرم،کلروبنزن یا ۱و ۲-دی کلروبنزن می کند

مواد پلی تیوفنی دیگر که به طور وسیعی در سلول های خورشیدی آلی استفاده می شوند شامل PEDOT:PSS یا پلی (۳و ٤-اتیلن اکسی تیوفن) (پلی استیرن سولفونات) است. یک لایه نازک از PEDOT:PSS معمولا به عنوان مواد هادی حفره به طور مستقیم بالای الکترود Indium) Tin Oxide, ITO)به کار برده می شود .نمونه‌هایی از پلی تیوفن ها که در سلول های خورشیدی استفاده می شوند در شکل ٤ نمایش داده شده است.

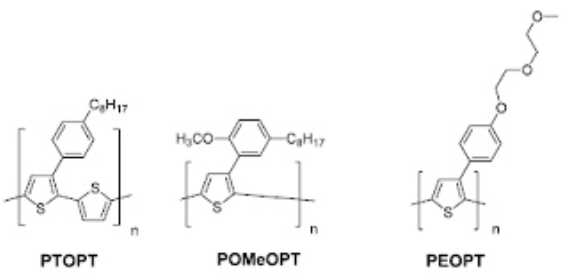
جدول۱- مقایسه سلولهای فتوولتاییک آلی و معدنی

نوع	مزایا	معایب
سلولهای آلی	هزینه پایین، فرآوری راحت، وزن کم، انعطاف پذیری زیاد، سازگاری با محیط زیست، روش ساخت سریع، هزینه حرارتی کم	پایداری و بازده کم
سلولهای معدنی	پایداری زیاد، کارایی بالا	هزینه بالا، فرآیند ساخت مشکل

http://edu.nano.ir



شکل۳- پلیمرهای مزدوج رایج به کار رفته در سلول های خورشیدی



شکل٤-مواد پلی تیوفنی به کار رفته در سلول های خورشیدی

۱-۲- پلیمرهای هادی

ایده استفاده از پلیمرها به جهت خواص رسانایی الکتریکی شان در سال ۱۹۷۷ با یافته هیگر (Hegger)، مک دی آرمید (Mcdiarmid)و شیراکاوا (Shirakawa) با کشف اینکه پلی استیلن ترانس دوپه شده) (Dopped دوپانت ها ی اکسیداسیونی پذیرنده الکترون یا دهنده الکترون هستند که به پلیمر افزوده شده و باعث رسانا شدن آنها می شوند) ، رسانایی فلزی از خود نشان می دهد پدیدار شد .از آن موقع به بعد پلیمرهای رسانا به عنوان مواد جدیدی که خواص الکتریکی فلزات یا نیمه رساناها را با حفظ کردن خواص سودمند پلیمر نشان میدهند معرفی شدند(شکل۵)

مطالعات اخیر مشخص کرد که بزرگی گاف انرژی و موقعیت لبه های نوار رسانش و والانس فاکتورهای مهمی در کنترل خواص رسانایی پلیمر دارد.

۱-۲-۱- تئوری نوار(Band theory)

پلیمرهای رسانا از نظرمیزان رسانایی شان در دسته نیمه رساناها قرار میگیرند. بر طبق تئوری نوار، یک فلز دارای گاف انرژی صفر است چون نوار رسانش و ظرفیت با هم همپوشانی کرده و یک نوار تشکیل میدهند و حرکت حاملهای بار (الکترونها) به طور آزادانه در نوارهای جزئی پرشده منجر به رسایی فلز می شود. از سوی دیگر انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش به خاطر گاف انرژی بالا، برای عایقها امکان پذیر نمی باشد. در یک نیمه رسانا یک نوار ظرفیت پر شده و یک نوار رسانش خالی بوسیله گاف انرژی از هم جدا می شوند که در آنجا سطوح انرژی وجود ندارند. نوار رسانش نیمه رساناها به میزان کمی بوسیله الکترونهای تحریک شده از طریق گرمایی یا فتو شیمیایی در دمای محیط اشغال می شود و این برانگیختگی حاملهای بار، برای جریان بار الکتریکی در نیمه رساناها دردسترس خواهد بود(شکل٦)

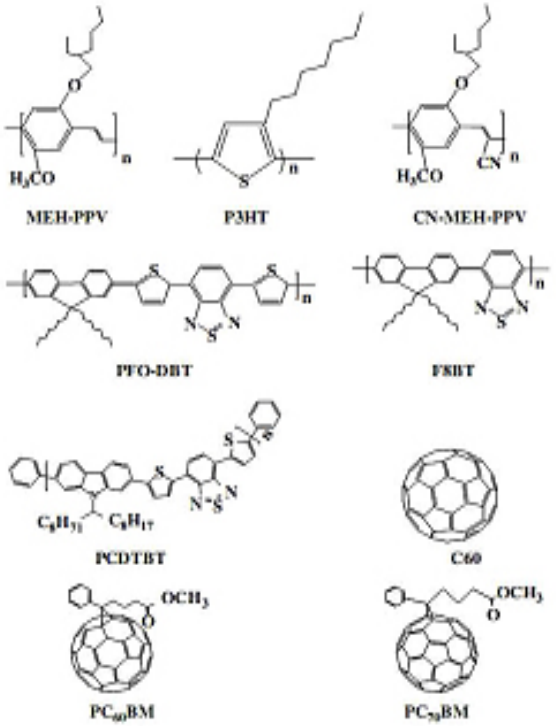
۱-۲-۲- پلیمرهای گاف کوچک

گاف انرژی پلیمر(E_g) که تفاوت انرژی بین LUMO=Lowest Unoccupied Molecular Orbital)و (Highest Occupied Molecular Orbital HOMO) است توسط عوامل متفاوتی کنترل می شود. پلیمرهای با گاف کوچک ، پلیمرهایی تعریف می شوند که جذب نور با طول موج بالای ۶۰۰nm را داشته باشند. پلیمرهای تجاری استفاده شده در فتوولتاییک آلی از قبیل MEH-PPV دارای جذبی است که تا طول موج ۵۵۰nmقابل گسترش است و P3HTکه به طور معمول استفاده می شود دارای جذبی است که تا ۶۵۰nmگسترش می یابد. اگر از یک پلیمر با گاف انرژی پایین استفاده شود این عدم تطابق طیفی تقلیل می یابد که نشان از همپوشانی بهتر با طیف نشری خورشید دارد. به منظور بدست آوردن سلول خورشیدی با کارایی بالا یافتن مواد دهنده که محدوده جذب نوری و همپوشانی بهتر با نور خورشید دارند(دارای گاف انرژی پایین)ضروری می باشد. گاف انرژی می تواند عملا برای تعیین انرژی که می توان از سلول بدست آورد استفاده شود.

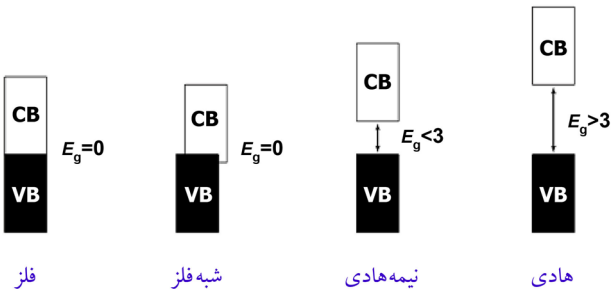
۱-۲-۳- طراحی پلیمرهای با گاف انرژی کوچک

همانطورکه گفته شد فاکتورهای متعددی روی گاف انرژی پلیمرها موثر است برای مثال : طول مزدوج شدگی، تناوب طول پیوند، انتقال بار درون زنجیری، برهمکنش های بین مولکولی ، آروماتیسیته (Aromaticity) و استخلافها. یک

http://edu.nano.ir



شکل۵– نمونه هایی از نیمه رساناهای آلی استفاده شده در سلولهای خورشیدی پلیمری



شکل٦– مقایسه گاف انرژی بین عایق ها ، نیمه رساناها و فلزات

ادغام از بخشهای غنی از الکترون (دهنده) و دارای کمبود الکترون (گیرنده) در زنجیر پلیمر، روش خیلی موفق جهت سنتز پلیمرهای با گاف انرژی پایین می باشد. این تناوب در زنجیر اصلی پلیمر منجر به انتقال بار درون ملکولی =ICT (Intra Molecular (Charge Transportاز دهنده به گیرنده شده ونوار جذبی در انرژی کمتر را منجر می شود. منطق پشت مفهوم دهنده– گیرنده–دهنده این است که HOMO بالای دهنده و LUMO پایین گیرنده در پلیمر حاصل، ادغام می شوند و بنابراین در ساختار الکترونیکی پلیمر خصلت پیوند دوگانه افزایش و منجر به گسترش نوارهای رسانش و هدایت و القاء گاف انرژی پایین می شوند.

۳- رسانایی در مواد آلی – π مزدوج

مکانیسم رسانایی در پلیمرهای مزدوج بر پایه وجود حاملهای بار مثبت یا منفی وحرکت این حاملهای بار در طول زنجیر اصلی زنجیر پلیمر است. حاملهای بار مثبت یا منفی از طریق فرایند اکسیداسیون یا کاهش در زنجیر اصلی پلیمرایجاد می شوند.

٤- مواد گیرنده(ACCEPTOR)

گیرنده یا پذیرنده های الکترون (Acceptors)می توانند پلیمر یا مولکولی کوچک باشند (شکل۷). موادگیرنده الکترون با الکترونخواهی بالا (Electron Affinity) و شامل C_{60}ومشتقات محلول آن می باشند. فولرنها به دلیل الکترونخواهی بالا و توانایی انتقال کارای بار،گیرنده های پرکاربردی هستند و در واقع بهترین گیرنده های الکترونی که تاکنون شناخته شده اند می باشند. مشتقات فولرن با حلالیت خوب برای این منظور استفاده می شوند و PCBM یک مشتق متانوفولرن با حلالیت بالاست ((٦و٦)– (فنیل-C_{61}-بوتریک اسید متیل استر). همچنین قابل ذکر است که افزایش گیرنده گی الکترون در فولرن، بهبودی بیشتری را در کارایی ابزار حاصل می کند.

۵–انواع معماری ها (اتصالات) در سلول های خورشیدی آلی

۵–۱– سلولهای فتوولتاییک آلی تک لایه

سلول های فتوولتاییک تک لایه ساده ترین صورت را در بین سلول های فتوولتاییک مختلف دارند. این سلول ها با ساندویچ کردن یک لایه از مواد فتوالکترونیکی آلی بین دو رسانای فلزی که معمولا یک لایه از ایندیم قلع اکسید (ITO)با تابع کار بالا با یک لایه از فلزات با تابع کار پایین مانند Ca، Mg، Alاست ساخته میشوند (شکل۸). تفاوت تابع کار بین دو رسانا، یک میدان الکتریکی را در لایه آلی راه اندازی میکند. موقعی که یک لایه آلی، نور را جذب میکند الکترونها به اوربیتال LUMO برانگیخته شده، و تشکیل اکسایتون)- (Exciton) مترادف حفره–الکترون) می کنند. میدان الکتریکی مسئول جدایی پیوندهای

http://edu.nano.ir

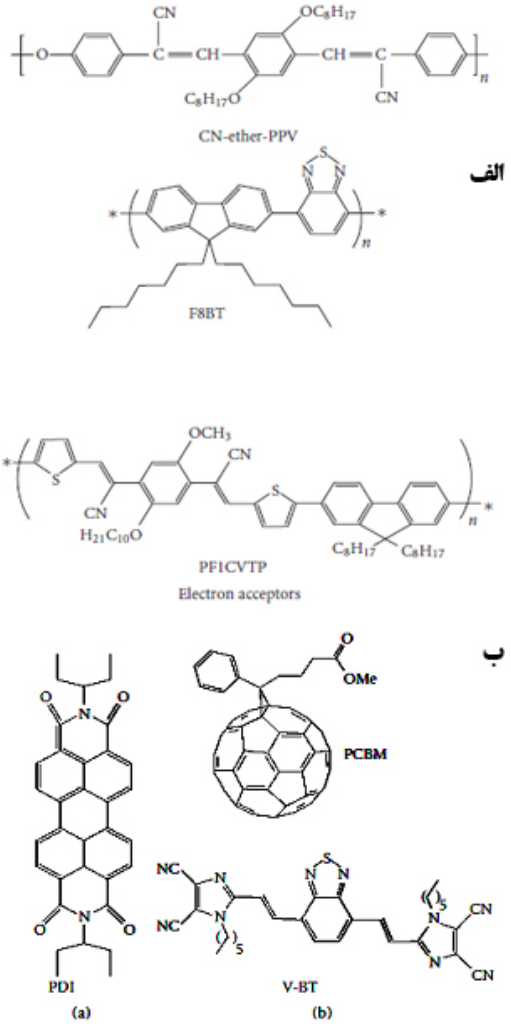
الکتروستاتیک اکسایتونها بوده که منجربه کشیدن الکترون به سمت الکترود مثبت و حفره ها به سمت الکترود منفی میشودکه جریان و ولتاژ حاصل شده از این فرایند می تواند جهت انجام کار استفاده شود.

۵-۲- سلولهای فتوولتاییک آلی دولایه

این نوع از سلولهای خورشیدی فتوولتاییک شامل دو لایه متفاوت بین الکترودهای هادی می باشند (شکل۸). این دو لایه از مواد دارای الکترونخواهی و انرژی یونیزاسیون متفاوت میباشند و بنابرین نیروی الکتروستاتیکی در سطح مشترک بین دو لایه ایجاد میشود و بنابراین این میدانهای الکتریکی محلی هر چه بزرگتر باشند امکان گسست اکسایتونها را نسبت به سلولهای فتوولتاییک تک لایه فراهم میکنند. لایه با الکترونخواهی و پتانسیل یونیزاسیون بالا به عنوان گیرنده الکترون و لایه دیگر دهنده الکترون میباشد. این ساختار به اتصالات نامتقارن دهنده- گیرنده مسطح نیز معروف است. یک لایه پلیمری، به ضخامت حد اقل ۱۰۰nmجهت جذب نور کافی نیازمند است ودر چنین ضخامت بزرگی فقط بخش کمی از اکسیتونها میتوانند به سطح مشترک دو لایه برسند. برای رفع این مشکل نوع جدیدی از سلولهای فتوولتاییک با اتصالات نامتقارن طراحی شدند که به سلولهای فتوولتاییک با اتصالات نامتقارن پخش شده (توده) موسومند.

۵-۳- سلولهای فتوولتاییک با اتصالات ناهمگن توده‌ای

در این نوع سلولها، الکترون گیرنده و الکترون دهنده با هم مخلوط شده وتشکیل یک آلیاژ میدهند(شکل۸). اگر اندازه طول جدایی فاز مشابه طول نفوذ اکسایتون (۱۰۰nm)باشد بیشترین مقدار اکسایتون های تولید شده امکان رسیدن به سطح مشترک را دارند که به این ترتیب اکسایتونها به طورکارایی گسست میابند والکترونها به طرف ناحیه گیرنده الکترون حرکت کرده و سپس در الکترود مربوطه انباشته میشوند و حفره ها در مسیر مخالف کشیده شده و در الکترود مقابل جمع میشوند .این نوع پیکربندی باعث



شکل۷- تعدادی از گیرنده های رایج (الف)گیرنده پلیمری (ب) گیرنده مولکولی کوچک

افزایش مساحت بین سطحی فاز دهنده و گیرنده و در نتیجه منجر به بهبود کارایی سلول فتوولتاییک میشود

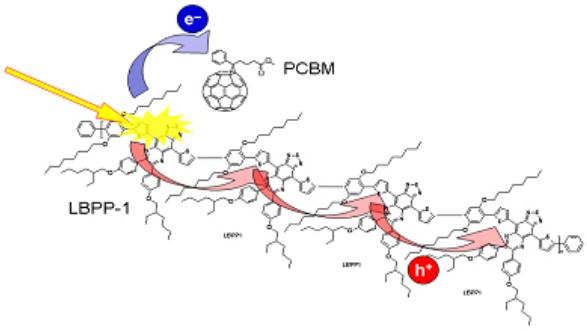
۶- انواع سلول های خورشیدی بر پایه لایه های با اتصالات ناهمگن

۶-۱- سلول های خورشیدی بر پایه پلیمرPCBM

یکی از روش های بدست آوردن جدایی کارای بار در جاذب نور پلیمری، مخلوط کردن آنها با گیرنده های مناسب است. یکی از امید بخش ترین وکاراترین ابزارها که بیشترین مطالعات تاکنون روی آن صورت گرفته برپایه روش اتصالات ناهمگن توده‌ای ، آمیزه‌های مواد کامپوزیت پلیمر/ فولرین است که در آن نیمه رساناهای پلیمری به عنوان دهنده و فولرن (مشتقات C_{60}به عنوان گیرنده می‌باشند و در آن ملکول‌های فولرن در یک پلیمر با یک حلال واسطه

http://edu.nano.ir

پخش می شود و به تبادل الکترون برای تولید الکتریسیته می پردازند. سپس فیلم فعال نوری نازک بین دو الکترود با تابع کارهای نامساوی قرار می گیرد .همانطور که گفته شد اتصالات ناهمگن توده‌ای پلیمرمزدوج PCBM-در حال حاضر بهترین سلول PV بر پایه پلیمرمزدوج می باشد (شکل۹)



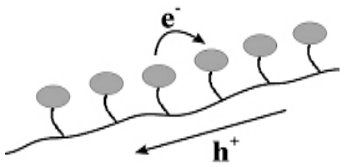
شکل۹- پلیمرمزدوج PCBM-

٦-٢- سلول های خورشیدی برمبنای پلیمر/پلیمر

سلول های خورشیدی با اتصالات ناهمگن توده‌ای، پلیمر/ پلیمر دارای بازده های به طور قابل ملاحظه کم هستند و کمتر مورد توجه قرار گرفته شده اند، اگرچه پتانسیل کاربری در سیستم های فتوولتاییک بزرگ مقیاس وارزان را دارند . اتصالات ناهمگن توده‌ای دو پلیمر مزدوج دارای مزیت های متعددی است. در یک مخلوط پلیمر مزدوج هر دو جزء ضریب جذب نوری بالایی را نشان می دهند و بخشهای مکمل طیف خورشیدی را پوشش می دهند وبه طور نسبی تنظیم و سازگار کردن وبهینه سازی هر کدام از اجزاءآسان است (شکل۱۰)

٦-٣- سلولهای خورشیدی بر پایه پلیمرهای دهنده- گیرنده (دو کابلی)

اتصال شیمیایی بخش های گیرنده الکترون به طور مستقیم به زنجیره اصلی پلیمر دهنده از جدایی فاز جلوگیری می کند (شکل۱۱). الکترون هایی که بوسیله انتقالات تحریک شده ایجاد می شوند بوسیله جهیدن بین بخشهای گیرنده آویزان، انتقال یافته و به حفره باقیمانده در زنجیره پلیمر اجازه انتقال بار مثبت را می دهند



شکل۱۱- شماتیک پلیمرهای دوکابلی

کارایی چنین ابزارهایی کم است و این احتمالا بدلیل بازترکیبی سریع یا انتقال بار بین زنجیری غیر کارای آن باشد.

٦-٤- سلولهای خورشیدی هیبریدی

یک سلول خورشیدی هیبریدی شامل ادغام دو ماده نیمه رسانای آلی و معدنی است. در واقع ادغامی از خواص منحصر به فرد نیمه رساناهای معدنی با خواص فیلم ساختی پلیمرهای مزدوج می باشد که شامل مواد آلی یا پلیمرهای مزدوج که نور را جذب و به عنوان الکترون دهنده وانتقال دهنده حفره عمل میکنند و مواد معدنی که در این نوع سلولها به عنوان الکترون گیرنده و انتقال دهنده الکترون ها استفاده می شوند. راهکار موثر برای ساخت سلولهای خورشیدی هیبریدی استفاده از مخلوط هایی از نانو ذره ها با پلیمرهای نیمه رسانا به صورت اتصالات ناهمگن توده‌ای است.

٧- نحوه عملکرد سلول های خورشیدی پلیمری

فرایند تبدیل نور به الکتریسیته بوسیله سلول خورشیدی آلی به طور شماتیک به صورت مراحل زیر توصیف می شود:

۱) جذب فتون(Photon)که منجر به یک حالت نور تحریکی می شود.

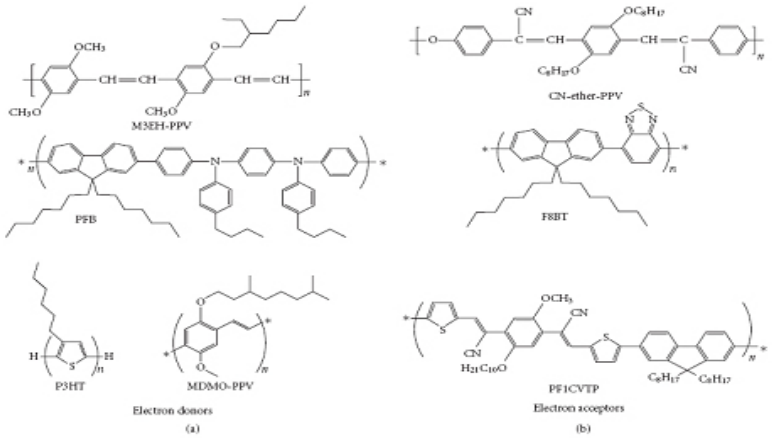
۲)تولید یک جفت حفره –الکترون (اکسایتون)

۳)جدایی بار با نفوذ اکسایتون به ناحیه هایی که در آنجا تفکیک می شود

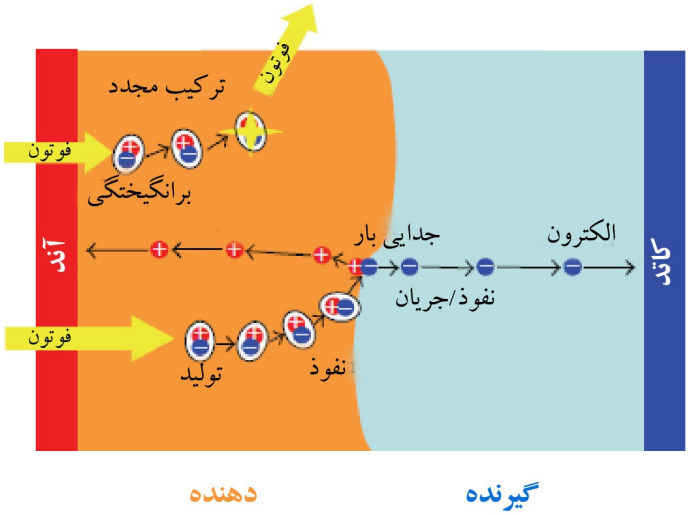
٤)انتقال بار از درون نیمه هادی به الکترودهای مربوطه (شکل۱۲)

به دلیل گاف انرژی بالا در موادآلی فقط بخش کوچکی از نور خورشیدی تابش شده جذب می شود. طول نفوذ اکسایتون باید از نظر بزرگی هم اندازه با طول جدایی فاز

http://edu.nano.ir



شکل ۱۰-ساختار پلیمرهای آلی به کار رفته در سلول های خورشیدی



شکل۱۲- مکانیسم کار، برای سلول خورشیدی پلیمری با اتصالات نامتقارن دهنده –گیرنده

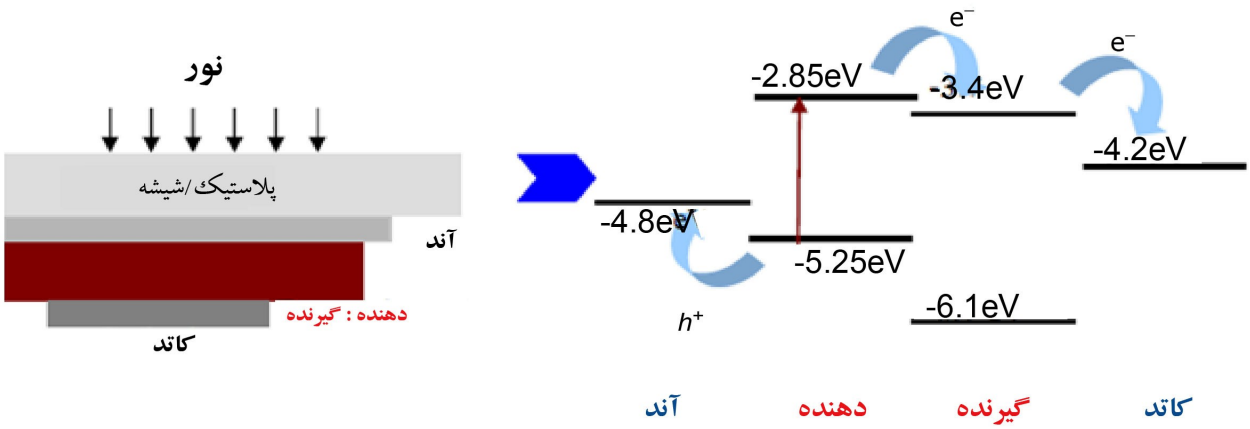
دهنده- گیرنده باشد. در غیر این صورت متلاشی شدن اکسایتونها از طریق مسیرهای تابشی یا غیر تابشی قبل از رسیدن به سطح مشترک اتفاق میافتد. طول نفوذ اکسایتونها در نیمه رساناهای آلی و پلیمرها معمولا حدود ۱۰ تا ۲۰ نانومتر است .مخلوط کردن پلیمرهای مزدوج با الکترون گیرنده هایی مانند فولرن ها یک روش خیلی کارا جهت شکافت اکسیتون های نور تحریکی به حاملهای بار آزاد است. مطالعات نور فیزیکی نشان داده است که انتقال بار نور تحریکی در چنین مخلوطهایی خیلی سریعتر از فرایندهای آسایشی رقیب خواهد بود

۸- نتیجه گیری

از بین انواع متفاوت سلول های خورشیدی ،سلول های خورشیدی آلی به دلیل مزایایی هم چون انعطاف پذیری ،ارزان بودن و...توجه زیادی را به خود جلب کرده اند.از مهم ترین اجزا سلول های خورشیدی آلی مواد دهنده و گیرنده آن است که از مهم ترین مواد دهنده می توان به پلیمرهای هادی چون (MEH-PPV)و از مواد گیرنده به مشتقات فولرن اشاره کرد.از بین روش های متفاوت اتصالات در سلول های خورشیدی روش اتصالات ناهمگن توده‌ای (Bulk Heterojunction)به دلیل افزایش سطح تماس گیرنده و دهنده و راحت تر شدن انتقال الکترون بهترین است .تلاش هایی که اخیرا انجام شده برای تهیه گیرنده های الکترونی است که تحرک الکترونی بالایی دارند وبتوانند به جای مشتقات فولرن که گران قیمت هستند،استفاده شوند.

فهرست

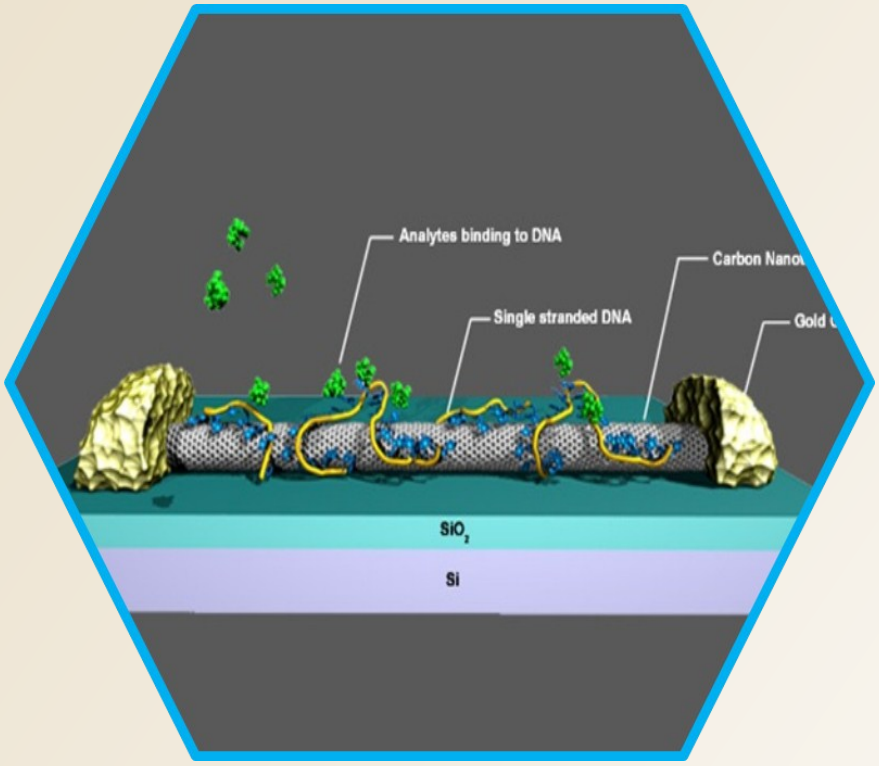
http://edu.nano.ir



شکل۱۳– مکانیسم انتقال الکترن و حفره

منابع

1. Zhou, Y. Bulk-heterojunction Hybrid Solar Cells Based on Colloidal CdSe Quantum Dots and Conjugated Polymers, Freiburg Im Breisgau, Dr. Thesis, 2011.
2. Stella, M. Study of Organic Semiconductors for Device Applications, Barcelona, Dr. Thesis, 2009.
3. Krebs, F. C. Polymer Photovoltaics a Practical Approach (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, USA, 2007)
4. Janssen, R. A.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. MRS Bulletin 2005, 30, 33.
5. Tarkuc, S. Tuning the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers via Donor-Acceptor-Donor Architectures, Natural and Applied Sciences of Middle east Technical University, Dr. Thesis, 2010.
6. Thomas, C. A. Donor-Acceptor Methods for Band Gap Reduction In Conjugated Polymers: The Role of Electron Rich Donor Heterocycles, University of Florida, Dr. Thesis, 2002.
7. Thomas Kietzke "Recent Advances in Organic Solar Cells" Review Article 2007
8. Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Adv. Funct. Mater. 2001, 11, 15.
9. Hadziioannou, G.; Hutten P.F.V. Semiconducting Polymers (Wiley, New York, Department of Polymer Chemistry and Materials Science Centre University of Groningen, 1999)
10. Liao, K. S.; Yambem, S. D.; Haldar, A.; Alley, N. J.; Curran, S. A. Energies 2010, 3, 1212.
11. Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Chemical Reviews 2007, 107, 1324.
12. Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J. Angew.Chem. Int. Ed. 2008, 47, 58.
13. Brabec,C.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzatti, S.; Hummelen, J.C.; Sariciftci, S. Chem.Phys.Lett. 2001, 340, 232.
14. Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y. Solar Energy Materials and Solar Cells 2010, 94, 114.
15. Mozer, A. J. Charge Transport and Recombination in Bulk Heterojunction Plastic Solar Cells, Linz, Dr. Thesis, 2004.
16. Kalita,G.; Wakita,K.; Umeno,M. "Investigation of Nanostructured Organic Solar Cells with Transmission Electron Microscopy" Microscopy: Science, Technology, Applications and Education 2010



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

نانوحسگرها

۷ نانوحسگرها

۱ قسمت اول: نانوحسگر ۱۲۶۱

۲ قسمت دوم: حسگرهای شیمیایی ۱۲۶۷

۳ قسمت سوم: نانو حسگرهای شیمیایی آلی ۱۲۷۳

۴ قسمت چهارم: حسگرهای زیستی نانومکانیکی ۱۲۸۱

۵ قسمت پنجم: ساخت و اصلاح سطح در حسگرهای زیستی نانومکانیکی ۱۲۸۹

قسمت اول: نانوحسگر

نانوحسگر وسیله‌ای است بسیار ظریف و در عین حال دقیق و حساس که قادر به شناسایی و ارائه پاسخ به محرک‌های فیزیکی است. نانوحسگرها کاربردهای متعددی در علوم مختلف ازجمله محیط زیست یافته‌اند. گستره عملکرد این حسگرها در ابعاد نانومتر است، به همین دلیل از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند؛ به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم عکس‌العمل نشان می دهند. از نانولوله ها، نانوذرات فلزی و نانو ذرات مغناطیستی بیشتر برای ساخت حسگر استفاده می شود. نانوحسگرها و حسگرهای توانمند شده با فناوری نانو کاربردهای مختلفی در صنایع گوناگون مانند حمل و نقل، ارتباطات، ساخت و ساز و تسهیلات رفاهی، پزشکی، سلامتی، و دفاعی دارند.

۱- مقدمه

حسگرها ابزارهایی هستند که تحت شرایط خاص، از خود واکنش‌های پیش‌بینی شده و مورد انتظار نشان می دهند . شاید دماسنج را بتوان جزء اولین حسگرهای که بشر ساخت به حساب آورد. با توجه به وجود آمدن وسایل الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه اخیر و در خلال قرن بیستم به وقوع پیوسته است، امروزه نیاز به ساخت حسگرهای دقیق‌تر، کوچک تر و با قابلیت های بیشتر احساس می‌شود.

اندازه گیری دقیق پارامترها در مقیاس بسیار ریز (نانو)، از قبیل تغییرات فیزیکی یا حضور گونه های شیمیایی مستلزم استفاده از حسگرهایی در مقیاس نانو است. نانو حسگرهای از عناصر حسگری در مقیاس نانو استفاده می کنند که حساسیت این نوع از نانو مواد به حد کافی بالا می باشند. همچنین موادی که از نانو حسگرها ساخته می‌شوند بایستی دوام و استحکام بالا و خواص الکتریکی خوبی داشته باشند. با پیشرفت علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه ی اخیر و درخلال قرن بیستم به وقوع پیوست، نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچکتر و دارای قابلیتهای بیشتر احساس شد. حسگرهایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند، دارای حساسیت بالایی هستند به طوری که به مقادیر ناچیزی از هر گاز، گرما یا تشعشع حساسند. بالا بردن درجه حساسیت، بهره و دقت این حسگرها نیاز به کشف مواد و ابزارهای جدید دارد. با آغاز عصر نانوفناوری، حسگرها نیز تغییرات شگرفی داشته اند. یکی از نامزدهای ساخت حسگرها، نانو لوله‌ها می باشد. علاوه بر نانولوله های از نانو ذرات فلزی و نانوذرات مغناطیستی نیز استفاده می شود. تحقیقات نشان می‌دهد که نانو لوله‌ها به نوع گازی که جذب آن ها می‌شود حساس می باشند؛ همچنین میدان الکتریکی خارجی، قدرت تغییر دادن ساختارهای گروهی از نانو لوله‌ها را دارد؛ و نیزمعلوم شده است که نانو لوله های کربنی به تغییر شکل مکانیکی از قبیل کشش حساس هستند. گاف انرژی نانو لوله‌های کربنی به طور چشمگیری در پاسخ به این تغییر شکل‌ها می‌تواند تغییر کند. همچنین می‌توان با استفاده از مواد واسط، مانند پلیمرها، نانو لوله‌های کربنی را برای ساخت زیست حسگرها نیز توسعه داد. تحقیق در زمینه کاربرد نانو لوله‌ها در حسگرها در حال توسعه و پیشرفت است و مطمئناً در آینده‌ای نه چندان دور شاهد بکارگیری آن ها در انواع مختلف حسگرها (مکانیکی، شیمیایی، تشعشی، حرارتی و ..خواهیم بود.

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

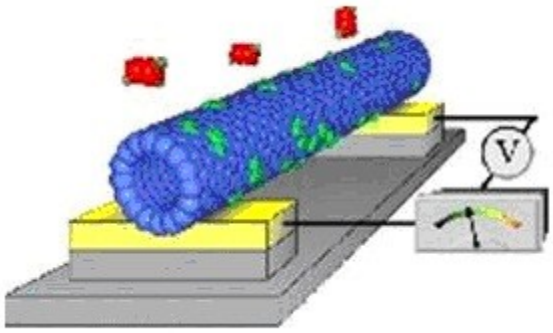
۲- روش های تهیه نانوحسگر

در حال حاضر چند راه برای تولید نانوحسگرها وجود دارد. از این دست لیتوگرافی به عنوان شیوه ای بالا به پایین در اکثر مدارهای مجتمع به‌کار می‌رود. این روش شامل شروع از یک بلوک بزرگتر از برخی مواد و کنده کاری کردن و ایجاد فرم مورد نظر است.

راه دیگر برای تولید نانوحسگر روش‌های از پایین به بالاست که شامل سامان یافتن (Montage)حسگر از اجزای کوچکتر، به احتمال زیاد اتم ها و مولکول ها است .این امر شامل حرکت اتم های یک ماده خاص به موقعیت خاص است که توسط بررسی های آزمایشگاهی بااستفاده از ابزارهایی مانند میکروسکوپ اتمی بدست می آید.

راه سوم شامل استفاده از نانوساختارهای خاص است که بتوان به عنوان حسگر استفاده کرد. یکی از مواد مورد استفاده در ساخت حسگرها، نانو لوله‌ها خواهند بود. با نانو لوله‌ها می‌توان، هم حسگر شیمیایی و هم حسگر مکانیکی ساخت. به خاطر کوچک و نانومتری بودن ابعاد این حسگرها، دقت و واکنش آن ها بسیار زیاد خواهد بود، به گونه‌ای که حتی به چند اتم از یک گاز نیز واکنش نشان خواهند داد.

جهت ساخت حسگر گاز با پایه ی نانو لوله ی کربنی می توان نانو لوله ها را روی زیر پایه رشد داد یا با استفاده از نانو لوله های آماده و بکار گیری روش هایی مانند اعمال جریان الکتریکی آنها را روی زیر پایه قرار داد. در سال ۲۰۰۲، ویکتور وهمکارانش سه نوع الکترود میکرونی با شکل های مختلف، توسط فرآیندهای متفاوت روی زیر پایه شیشه ای ساختند و با اعمال جریان سعی کردند نانو لوله های کربنی را بین الکترودها بنشانند. از آنجا که چسبندگی طلا به شیشه کم است از نیکل برای زیرطلا استفاده شد. مقدار ۱۰میلی گرم نانو لوله های کربن چند دیواره در ۵۰۰ میلی لیتر اتانول پخش شده و۱۰میکرولیتر با روش تعلیق به روی شیشه منتقل می گردد. در اثر اعمال جریان Ac با فرکانس ۱ مگاهرتز، اتانول در ۲۰ ثانیه تبخیر می شود. نانو لوله های کربن چند دیواره بین دو الکترود قرار گرفته و مقاومت ٦.١٢ کیلواهم را نشان دادند (شکل ۱)



شکل ۱– استفاده از نانولوله‌ها در تولید نانوحسگرها

قرار گرفتن نانولوله های کربنی چند جداره بین الکترودهای طلا تشکیل اتصال به فاصله ی بین دو الکترود بستگی دارد. طبق مشاهدات، در فاصله ی بیشتر از ۲۵میکرومتر با فرکانس بین ۱۰۰ هرتز تا ۱ مگاهرتز هیچ اتصالی تشکیل نمی شود .برای فاصله ی بین ۱۰ تا ۱۵ میکرومتر، اتصال نانو لوله های کربن چند دیواره در همین محدوده‌ی فرکانس ایجاد شده است. مقاومت های حاصل نیز ۱۵۸، ٦٠ و ۷۸ کیلواهم می باشند. شکل الکترودها نیز در تشکیل اتصال مؤثر است. حالت مربعی ایده آل است زیرا فاصله ی بین الکترودها در سرتاسر آن ثابت بوده و میدان الکتریکی یکنواختی اعمال می شود.

۲-۱- انواع نانو حسگرها

نانوحسگرها انواع مختلفی دارند که شامل حسگرهای شیمیایی و سنتزی می باشد.

۲-۱-۲- حسگرهای شیمیایی

این حسگرها می توانند دردمای اتاق غلظت های بسیارکوچکی از مولکولهای گازی را با حساسیت بسیاربالا آشکارسازی کنند. حسگرهای شیمیایی گازی برای مثال شامل مجموعه ای از نانولوله‌های تک دیواره هستند و می توانند مواد شیمیایی مانند دی اکسید نیتروژن وآمونیاک را آشکارکنند. هدایت الکتریکی یک نانولوله نیمه هادی تک دیواره که درمجاورت ۲۰۰ppmاز دی اکسید نیتروژن

http://edu.nano.ir

قرارداده می شود، می تواند در مدت چند ثانیه تا سه برابر افزایش یابد و به ازای اضافه کردن فقط ۲٪ آمونیاک هدایت دو برابر خواهد شد. حسگرهای تهیه شده ازنانولوله های تک دیواره دارای حساسیت بالایی بوده ودردمای اتاق هم زمان واکنش سریعی دارند. این خصوصیات نتایج مهمی درکاربردهای تشخیصی دارند. در مقاله ای دیگر به تفصیل در خصوص حسگرهای شیمیایی بحث خواهد شد.

۲-۲-۲- حسگرهای سنتزی

این نانوحسگرها از طریق اتصال ذرات خاص به انتهای نانولوله های کربنی و محاسبه فرکانس ارتعاشی در حضور یا بدون حضور ذرات تهیه می شوند. این نانوحسگرها اغلب برای شناسایی و کنترل واکنش های شیمیایی توسط ذرات نانو استفاده می شوند.

۳- کاربرد نانوحسگرها

در زیر مثال‌هایی از کاربرد نانوحسگرها جهت آشنایی بیشتر آورده شده است:

۳-۱- حسگرها با استفاده از نانوسیم های نیمه هادی برای تعیین عناصر

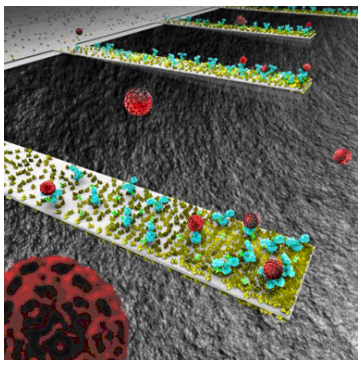
این حسگرها قادر به تعیین یک گستره وسیع از بخارهای شیمیایی هستند. وقتی که پیوند مولکولی بین گاز مورد تجزیه و نانوسیم های ساخته شده از مواد نیمه رسانا برای مثال اکسید روی (ZnO) ایجاد می شود، هدایت سیم تغییر می کند .مقدار تغییر هدایت نانو سیم به میزان اتصال مولکول به سطح نانوسیم بستگی دارد. برای مثال، گاز دی اکسید نیتروژن هدایت نانو سیم را کاهش می دهد و منواکسید کربن هدایت را افزایش می دهد .

۳-۲- نانولوله‌های کربنی و نانوسیم ها برای شناسایی باکتری و ویروس

این مواد اغلب می توانند برای شناسایی باکتری یا ویروس استفاده شوند. ابتدا نانولوله کربنی با اتصالات آنتی بادی (Antibody)عامل دار می شود. وقتی که باکتری یا ویروس با آنتی بادی پیوند برقرار می کند هدایت نانولوله تغییر می-یابد. در روش دیگر نانولوله به فلز متصل می شود و یک ولتاژ از آن عبور می کند. وقتی یک باکتری یا ویروس با نانولوله پیوند برقرار می کند، جریان تغییر می یابد و یک سیگنال تولید می شود. دانشمندان معتقدند که این روش، یک روش سریع برای تشخیص باکتری می باشد.

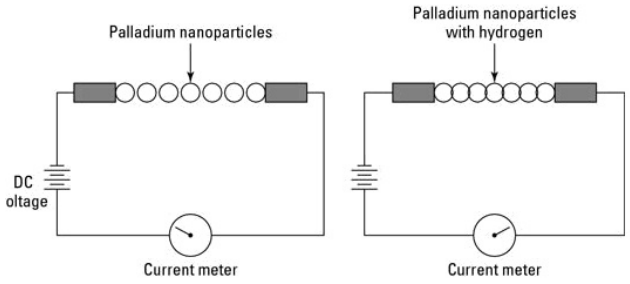
۳-۳- نانوحسگرهای مولکولی مکانیکی

این وسیله جهت توسعه حسگرهایی که قادر به تعیین یک مولکول هستند استفاده می‌شوند. در این حسگرها وقتی که مولکول مورد تجزیه بر نوسانگر کانتیور قرار می گیرد، در فرکانس رزونانسی کانتیلیور تغییر ایجاد می شود. پوشش دادن کانتیور با مولکول‌های پذیرنده‌ای مانند آنتی بادی ها (که می‌توانند به صورت اختصاصی با باکتری، ویروس یا برخی زیست‌مولکول‌ها پیوند برقرار کنند)،کارآیی سامانه را افزایش می‌دهد (شکل ۲). جهت مطالعه بیشتر این مبحث می توانید به مقالات حسگرهای زیستی نانومکانیکی مراجعه فرمایید.



شکل ۲ – نانوحسگر مکانیکی شامل آرایه‌ای از کانتیلیورها برای شناسایی مولکولی

در شکل ۳ نیز مثالی از نانوحسگر برای شناسایی مولکول هیدروژن ارائه شده است .در حضور گاز هیدروژن تغییر ولتاژ مشاهده می شود.



شکل ۳ – نانوحسگر پالادیم برای شناسایی مولکول هیدروژن

http://edu.nano.ir

۳-٤- کاربرد نانوحسگرها در پارچه های هوشمند

نانو لوله های کربنی جهت تهیه حسگرها در پارچه¬ها استفاده می شوند. از آنجا که ماهیت نانولوله ها توخالی می باشد، تحت فشار خارجی قطر نانولوله ها تغییر می کند. با سنجش این فشار شعاعی، فشار وارد شده برروی نانو لوله ها قابل اندازه‌گیری است .

همچنین از نانولوله های کربنی جهت ساخت حسگر حرارتی جهت استفاده در پارچه های هوشمند استفاده شده است. با تغییرات دمایی قطر و طول لوله تغییر می کند. همچنین ضریب انبساط حرارتی نانو لوله های کربنی تک دیواره در جهت محوری و شعاعی متفاوت هستند و وابسته به دما می باشد .

۳-۵- استفاده در کشاورزی

با استفاده از این حسگرها شناسایی مقادیر بسیار کم آلودگی شیمیایی یا ویروس و باکتری در سامانه های کشاورزی وغذایی ممکن است. تحقیقات درزمینه ی نانوابزارها جزء پژوهشهای علمی به روز دنیاست.

۳-٦- استفاده در پزشکی

معروف ترین مثال از نانوحسگرها که در پزشکی استفاده می شود کادمیم سلنید (CdSe) می باشد. این ترکیب برای تشخیص تومورهای سرطانی با استفاده از ویژگی هی فلورسانس عمل می‌کند.

همچنین از میان این حسگرها می‌توان به حسگر برپایه نانوسیم‌ها اشاره کرد که آسیب‌های ناشی از تشعشع را در فضانوردان تشخیص می‌دهد. این نانوحسگرها در سلول‌های خونی قرار داده می‌شوند.

۳-۷- نانولوله های کربنی به عنوان حسگر گاز

برای تشخیص گازهای شیمیایی ابتدا نانولوله کربنی را با پیوند دادن به یک فلز برای مثال طلا عامل دار می کنند. ملکول گاز با با فلز پیوند برقرار کرده و این باعث تغییر در هدایت نانولوله کربنی می گردد. این نوع از حسگرها به صورت تجاری قابل دسترس می باشند.

۳-۸-نانوحسگرهای زیستی

نانوحسگرهای زیستی معمولا الکترودهای بسیار کوچکی در اندازهٔ نانومتری و ابعاد سلولی هستند که از طریق تثبیت آنزیم‌های خاصی روی سطح آنها، نسبت به تشخیص گونه‌های شیمیایی یا زیستی مورد نظر در سلول‌ها حساس شده‌اند. از این حسگرها برای آشکارسازی و تعیین مقدار گونه‌ها در سیستم‌های زیستی استفاده می‌شود. این تکنیک، روش بسیار مفیدی در تشخیص عبور بعضی ملکول ها از دیواره یا غشای سلولی است .

۳-۹-نانو حسگرها در تصفیهٔ آب و پساب

از آنجایی که بسیاری از خواصی که انتظار می‌رود توسط حسگرها اندازه‌گیری شود در سطح مولکولی یا اتمی هستند، از نانوتکنولوژی در کاربردهای حسگری یا شناسایی استفاده زیادی می‌شود .

حسگرهایی که در ابعاد نانومتری ساخته شده اند از حساسیت فوق‌العاده‌ای برخوردارند و معمولا عملکرد انتخابی دارند می‌باشند. بنابراین تأثیر نانو تکنولوژی بر حسگرها فوق‌العاده عمیق و گسترده است .

به طور کلی به منظور کنترل بوی ناخوشایند، لازم است تا اندازه‌گیری‌هایی مبنی بر میزان بوی منتشر شده انجام شود. ترکیبات بسیاری در بوهای ناشی از تصفیهٔ پساب شناسایی شده‌اند. به طور نمونه این ترکیبات عبارتند از: ترکیبات کاهش یافتهٔ گوگرد یا نیتروژن، اسیدهای آلی، آلدئیدها یا کتون‌ها .

در سال‌های اخیر حسگرهای تجاری تحت مجموعه‌ای که بینی (Nose)الکترونیکی نامیده می‌شوند ارائه شده است. از این حسگرها برای شناسایی میکروارگانیسم‌ها و فلزات سنگین در آب آشامیدنی (مانند کادمیوم، سرب و روی) استفاده می‌شود. همچنین به منظور شناسایی و تعیین مشخصات بوهای ناشی از مخلوط بخار جمع شده در بالای یک جامد یا مایع موجود در یک محفظهٔ دربسته نیز چنین تجهیزاتی تولید شده‌اند. این حسگرها روش سریع‌تر و نسبتاً

http://edu.nano.ir

ساده‌ای را برای پیگیری (Monitoring) تغییرات در کیفیت آب و فاضلاب صنعتی فراهم می‌آورند.

٤- نتیجه گیری

نانوحسگر وسیله‌ای است بسیار ریز که قادر به شناسایی و ارائه پاسخ به محرک‌های فیزیکی در مقیاس نانومتر است . نانو مواد استفاده شده در ساخت نانو حسگرها اغلب نانو لوله‌ها، نانو ذرات فلزی و نانوذرات مغناطیستی می باشد. در این مقاله انواع نانو حسگرها توضیح داده شده است و همچنین کاربردهایی برای آنها در زمینه پزشکی، کشاورزی، تصفیه آب و نساجی و.....آورده شده است.

فهرست

منابع

1.http://www.nanoclub.ir/index.php/articles/show/146
2.http://www.wifinotes.com/nanotechnology/how-nanosensors-works.html
3. Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, de Heer WA. "Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes". Science. Vol. 283pp. 1513–1516, (1999).
4. Modi, A., Koratkar, N., Lass, E., Wei, B., Ajayan, P. M. "Miniaturized Gas Ionization Sensors using Carbon Nanotubes". Nature. Vol. 424, pp.171–174, (2003).
5. Kong, J., Franklin, N.R., Zhou, C., Chapline, M.G., Peng, S., Cho, K., Dai, H. "Nanotubes Molecular Wires as Chemical Sensors". Science. Vol.287 (5453), pp.622–625, (2000).

http://edu.nano.ir

۱۰

۲

قسمت دوم: حسگرهای شیمیایی

حسگرهای شیمیایی از مورد علاقه ترین شاخه هادر شیمی تجزیه مدرن می باشند. این موضوع را می توان از روی حجم مطالعات انجام گرفته و همچنین تنوع روشهای به‌کارگرفته شده در این زمینه، نتیجه گرفت. این امر خصوصا به خاطر مطالبات و نیازهای جدیدی است که در تشخیص های طبی، تجزیه های محیطی، تجزیه مواد غذایی و نظارت بر تولید برخی فرآورده ها به وجود آمده است. قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی یا زیستی، عنصرحسگر آن می باشد. عنصر حسگر در تماس با یک آشکارساز است. عنصر حسگر مسئول شناسایی و پیوند شدن با آنالیت هدف (گونه مورد نظر) در یک نمونه پیچیده است. سپس آشکارساز، سیگنال های شیمیایی که در نتیجه پیوند شدن عنصر حسگر با آنالیت تولید شده اند را به یک سیگنال خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند .

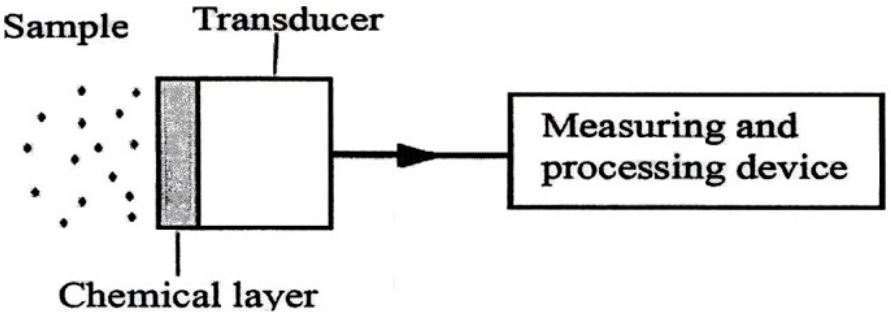
۱- مقدمه

حسگر شیمیایی یک دریافتگر حسی است که محرّک های شیمیایی خاصی را در محیط تشخیص می دهد. استفاده از حسگرهای شیمیایی یکی از پیشرفته ترین روش ها در شیمی تجزیه محسوب می شود که اندازه گیری کمّی گونه های مختلف را به صورت آنی ممکن می سازد. فن آوری الکترونیکی و نوری موجود، این ابزارها را گسترده تر کرده است. درطراحی یک حسگر دانشمندان علوم مختلف مانند بیوشیمی، بیولوژی، الکترونیک، شاخه‌های مختلف شیمی و فیزیک حضوردارند. قسمت اصلی یک حسگرشیمیایی یا زیستی عنصرحسگر آن می باشد.

عنصرحسگر در تماس با یک آشکارساز است. این عنصرمسئول شناسایی و پیوند شدن با گونه ی مورد نظر در یک نمونه ی پیچیده است. سپس آشکارساز، سیگنال های شیمیایی را که در نتیجه ی پیوند شدن عنصرحسگر با گونه ی موردنظر تولید شده را به یک سیگنال خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند. حسگرهای زیستی بر اجزای بیولوژیکی نظیرآنتی بادی‌ها تکیه دارند .آنزیمها، گیرنده‌ها یا کل سلولها می توانند به عنوان عنصر حسگرمورد استفاده قرار گیرند.

۲- حسگرهای شیمیایی

حسگرهای شیمیایی شامل لایه حس کننده ای هستند که در اثر برهمکنش گونه شیمیایی (آنالیت) با این لایه، سیگنال الکتریکی ایجاد می شود. سپس این سیگنال تقویت و پردازش می شود .بنابراین عمل حسگرهای شیمیایی شامل دو مرحله اصلی است که عبارتند از: تشخیص و تقویت. به



شکل ۱ -شمایی از یک حسگر شیمیایی

* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

http://edu.nano.ir

طور کلی وسیله ای که انجام این فرایند را بر عهده دارد، حسگر شیمیایی نامیده می شود. این وسیله اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی محیط عمل خود را جمع آوری و به صورت سیگنال نوری یا الکتریکی به پردازشگر منتقل می کند. شکل ۱ مکانیزم عمل یک حسگر شیمیایی را نشان می دهد. یک مثال عینی از این حسگرها در طبیعت، بینی انسان است که در آن با برخورد ملکول های مواد به سلول های عصبی، سیگنال عصبی تولید و سپس تقویت شده و به مغز ارسال می شود

به طور ایده آل یک حسگر شیمیایی مستقیماً در تماس با نمونه قرار می گیرد و نتایج مناسب را در زمان کم، دقت (Precision)و گزینش پذیری (Selectivity) بالا ارائه می کند. معمولاً حس می‌شود تا یک حسگر نیازی به نمونه¬برداری (Sampling)، رقیق سازی(Dilution) ، افزایش واکنشگر (Reagent) و غیره نداشته باشد. سادگی استفاده از این حسگرها سبب شده است تا در زمینه‌های گوناگون از آن‌ها استفاده شود. در شیمی بالینی، کنترل عوامل بیماری هایی نظیر دیابت، تشخیص و ردیابی گازهای خاص مانند اکسیژن و منوکسید کربن و غیره کاربرد دارند. همچنین از حسگرها برای تعیین میزان آلوده کننده های محیط زیست، کنترل و فرایند صنایع غذایی نیز استفاده می شود.

از ویژگی های مهّم حسگرهای شیمیایی، امکان ساخت آنها در اندازه های بسیار کوچک است. این کوچک شدن امکان اندازه گیری گونه های مختلف را حتی در سلول های بدن موجودات زنده فراهم می¬کند.

۲-۱- انواع حسگرهای شیمیایی

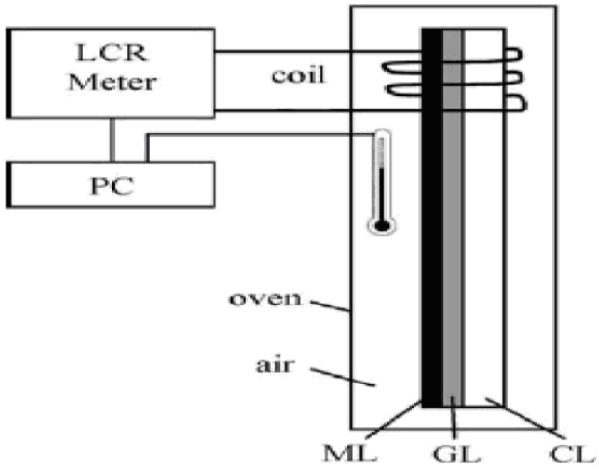
حسگرهای شیمیایی را براساس مبدل به کار رفته برای تبدیل تغییر شیمیایی به یک سیگنال قابل پردازش، به چهار دسته تقسیم بندی می کنند: حسگرهای گرمایی، حسگرهای جرمی، حسگرهای الکتروشیمیایی (پتانسیومتری، آمپرومتری، هدایت-سنجی) و حسگرهای نوری.

۲-۱-۱- حسگرهای گرمایی

گرما از ویژگی های عمومی واکنش های شیمیایی است. بر این اساس، یک فاکتور فیزیکی مناسب برای حسگری، تشخیص و اندازه گیری تغییرات دمای ایجاد شده در حین انجام یک واکنش است که متناسب با تغییرات غلظت آنالیت می‌باشد. برای این کار فقط مقدار جزئی از محلول، برای کنترل دما نیاز است. واکنشهای آنزیمی از جمله واکنشهایی هستند که می توان به عنوان واکنشهای شیمیایی انتخابی برای تولید گرما به کار برد. به همین دلیل در اکثر حسگرهای گرمایی از آنزیم ها برای عمل حسگری استفاده شده است. ترانزیستورهای آنزیمی به دسته ای از این نوع حسگرها گفته می شود که در آنها برای گرماسنجی از سیستمهای میان جریانی استفاده شده است. در این سیستمها واکنش آنزیمی در یک ستون حاوی واکنشگر آنزیمی اتفاق می افتد و گرمای خروجی در پایان ستون و در محل خروج جریان نمونه و محلول اندازه گیری می شود .

در ساخت حسگرهای گرمایی از دو نوع ردیاب گرمایی استفاده می شود. از بین این ردیاب ها، ترمیستور (Thermistor)معمولترین آنها است که به علت قیمت ارزان، در-دسترس بودن، پایداری و حساسیت بالا کاربرد بیشتری دارد. پیروالکتریک ها (Pyroelectric) نوع دیگر مبدل های بکار رفته در حسگرهای گرمایی هستند که حساسیت بسیار بالایی برای حسگری گرمایی دارند. با استفاده از آنها می توان گرمای جذب شده توسط لایه گاز را ردیابی کرد. نوع دیگر حسگرهای گرمایی ریزحسگرهای زیستی ساخته شده از تراشه سیلیکونی هستند که حساسیت بیشتری نسبت به حسگرهای ترمیستور معمولی دارند. از جمله کاربردهای حسگرهای گرمایی می توان موارد زیر را نام برد: تعیین کلسترول، اندازه گیری خواص کاتالیزوری سل های تثبیت شده، کنترل فرایندهای زیستی، اندازه گیری آب در مواد غذایی. شکل ۲ یک حسگر گرمایی را نشان می دهد

http://edu.nano.ir



شکل ۲- یک حسگر گرمایی با لایه دوگانه،ML، لایه تغییر شکل دهنده مغناطیسی، GLو لایه چسب، CL

۲-۱-۲- حسگرهای جرمی

از اندازه گیری تغییر جرم نیز همانند اندازه گیری گرمای حاصل از یک واکنش، می توان به عنوان معیار مناسبی برای حسگرهای شیمیایی استفاده نمود. این ویژگی را می توان برای واکنش هایی استفاده کرد که به دلیل خروج یک واکنشگر کاتالیستی انتخابی، تغییری در جرم خالص ایجاد می شود. این حسگرها دارای دو ویژگی مهّم هستند، اوّل این که از آنها می توان در فاز مایع استفاده کرد و دوم این که به دلیل کاربرد در فاز گازی و انتخابگری در این فاز، برای کاربردهای ایمنی سنجی استفاده می‌شوند.

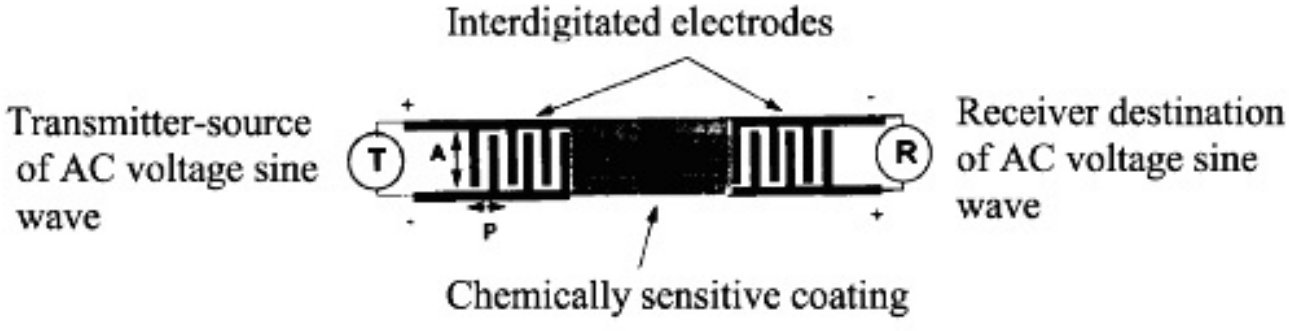
دو نوع عمده از حسگرهای جرمی وجود دارند که در نوع اول از نوسانگرهای توده ای پیزوالکتریک (Piezoelectric) و در نوع دوم از امواج آکوستیک سطحی (Surface Acoustic Waves)استفاده می شود. به طور کلّی در ساخت نوسانگر می توان از کوارتز و پلی وینیل فلوریدین استفاده کرد. کوارتز متداول ترین ماده ای است که برای نوسانگرهای توده ای مثل ریزترازوی کریستال (Crystal Microbalance)بکار می رود. کوارتز دارای بلورهای نامتجانسی است که فاقد مرکز تقارن هستند و هنگامی که تحت تاثیر یک میدان الکتریکی قرار می گیرند از نظر مکانیکی تغییر شکل می دهند. در نتیجه با استفاده از یک پتانسیل الکتریکی نوسان کننده، بلور به طور مکانیکی مرتعش می شود. هر بلور دارای یک فرکانس ارتعاشی رزونانس است که می تواند تحت تأثیر محیط خود تنظیم شود. فرکانس معمولی این ارتعاش در حدود 10 MHz می باشد. در عمل فرکانس ارتعاش یک بلور پیزوالکتریک متناسب با جرم بلور و سایر مواردی است که سطح بلور را می پوشانند .

علاوه بر بلورهای کوارتز از مواد دیگری مثل پلی وینیل فلوریدین به صورت آرایه مجتمع نیز استفاده می شود. شمایی از یک حسگر جرمی در شکل ۳ دیده می شود.

۲-۱-۳- حسگرهای الکتروشیمیایی

قدیمی ترین و بزرگترین گروه حسگرهای شیمیایی، حسگرهای الکتروشیمیایی هستند. پاسخ ایجاد شده در این حسگرها، از برهمکنش بین شیمی و الکتریسیته ناشی می شود .امروزه تعداد زیادی از این حسگرها به صورت تجاری ساخته و در بازار موجود می باشند و تعداد زیادی هم در مراحل توسعه هستند.

حسگرهای الکتروشیمیایی را به سه دسته تقسیم می کنند :



شکل ۳ - نمونه ای از یک حسگر جرمی نوع SAW

http://edu.nano.ir

حسگرهای پتانسیومتری (اندازه گیری ولتاژ سل)، حسگرهای آمپرومتری (اندازه گیری جریان سل)، حسگرهای هدایت سنجی (اندازه گیری هدایت.)

۲-۱-٤- حسگرهای نوری شیمیایی

حسگرهای نوری شیمیایی از جمله جوان ترین حسگرهای شیمیایی هستند. دلایل متعددی برای توجه زیاد به این حسگرها وجود دارد

وسایل نوری لازم جهت استفاده در این حسگرها قبلاً توسعه یافته اند و به راحتی قابل استفاده در حسگرهای شیمیایی می باشند. کاربرد زیادی برای کنترل فرایندها از راه دور دارند که کاربرد آنها را ایمن تر می کند. می توان آنها را در اندازه های کوچک ساخت و حتی در نوک یک فیبر نوری قرار داد.

حسگرهای نوری شیمیایی مانند حسگرهای الکتروشیمیایی از دانش وسیع طیف‌سنجی (Spectroscopy)استفاده می کنند که به راحتی قابل تبدیل برای حسگرهای راه دور هستند. از حسگرهای نوری به صورت های مختلف نظیر اندازه گیری جذب، فلورسانس و لومینسانس در گستره وسیعی از طول موج ها استفاده می شود.

حسگرهای نوری شیمیایی براساس کاربرد به دسته های متعدد تقسیم بندی می شوند، مانند :حسگرهای نوری ایمن شیمیایی(Immunosensor) ، حسگرهای pH ، حسگرهای نوری گازی، حسگرهای رطوبتی، حسگرهای نوری یونی، حسگرهای مورد استفاده در شیمی نفت

۳-مواد مورد استفاده در ساخت حسگرها

مواد مورد استفاده در ساخت حسگرها را می توان به دو دسته کلاسیک و پلیمر تقسیم بندی کرد.

۳-۱- مواد کلاسیک

اساس کار حسگرهای حالت جامد (Solid State) پاسخ الکتریکی به محیط شیمیایی است .به عنوان مثال خواص الکتریکی با حضور فاز مایع یا گاز تغییر می کند. این تغییرات برای تشخیص گونه های شیمیایی به کار می رود.

اگرچه حسگرهای شیمیایی سیلیکونی مثل (Field Effect Transistor- FET)توسعه یافته اند، اما قیمت و تکنولوژی مورد نیاز برای ساخت آنها و نیز مشکلاتی نظیر تکرارپذیری، پایداری، حساسیت و انتخابگری، باعث شده است تا کاربرد آنها همچنان محدود باشد. حسگرهای نیمه رسانای اکسید فلزی مانند پودرهای فشرده و فیلمهای نازک SnO_2اثر فعالسازی کاتالیستی نیز دارند. جدول(۱) فهرستی از مواد مورد استفاده در انواع حسگرها را نشان می دهد

۳-۲- پلیمرها

مواد پلیمری در دهه گذشته به میزان بسیار وسیعی در زمینه تکنولوژی ساخت حسگرها به کار برده شده اند. این مواد مزایای زیادی را برای کاربرد در ساخت حسگرها دارا می باشند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد

-پلیمرها را می توان بر روی انواع مختلفی از بسترها نشاند.

-برخی از گونه های شیمیایی را می توان به صورت شیمیایی بر روی بسترهای پلیمری نشاند و میزان نشت واکنشگر را درون محلول نمونه کاهش داد.

-تنوع پلیمرها از نظر ویژگی های ساختاری نظیر دارا بودن زنجیرهای جانبی و یا باردار بورن یا خنثی بودن ذرات و غیره که باعث ایجاد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مناسب برای حسگری می شود.

-امکان انحلال و یا پراکندگی کاملاً یکنواخت شناساگر شیمیایی در بافت پلیمر مهیّا می باشد

-پایداری مکانیکی پلیمرها امکان استفاده درازمدت از حسگر و ایجاد پایداری بالای آنرا سبب می‌شود. - ساختار پلیمر در برخی موارد باعث بهبود خواصی مانند انتخابگری و حساسیت می شود.

-پلیمرها مواد نسبتاً ارزان قیمتی هستند و تکنیک های ساخت آنها ساده و راحت می باشد و به شرایط خاص و ویژه ای نیاز ندارد. در مواردی حتی در شرایط عادی آزمایشگاه، پلیمریزاسیون لازم برای ساخت یک لایه حسگر انجام می شود.

http://edu.nano.ir

جدول ۱– فهرستی از مواد مورد استفاده در انواع حسگرها

نوع حسگر	مواد	آنالیت
حسگرهای حالت جامد براساس نیمه‌رساناها	Si, Ga, As	H^+, O_2, CO_2, H_2S, Propane etc.
حسگرهای نیمه‌رسانای اکسید فلزی	SnO_2, ZnO, TiO_2, CoO, NiO, WO_3	H_2, CO, O_2, H_2S, AsH_3, NO_2, N_2H_4, NH_3, CH_4, Alcohol
حسگرهای الکترولیت جامد	Y_2O_3 stabilized ZrO_2	O_2 in exhaust gases of automobhles, boilers etc.
	LaF_3	F^-, O_2, CO_2, SO_2, NO, NO_2
	$Ba(NO_3)_2$-AgCl, $(AlPcF)_n$	NO_2
	$ZrO_2.Y_2O_3$	Dissolved oxygen in molten metales
	Na_2SO_4- $Y_2(SO_4)_3$-SiO_2	SO_2
	$ZrO_2.Y_2O_3$	N_2O
	Antimonic asid, HUP(hydrogen_ uranylphosphate), $Zr(HPO_4)_2.nH_2O$, PVA/H_3PO_4, Nafion	H_2
	$Zr(HPO_4)_2.nH_2O$, Nafion	CO
	$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$	H_2O
غشاءها	Ion-exchange membranes	Cations and anions
	Neutral-carrier membranes	Cations and anions
	Charged carrier membrane	Anions
نیمه‌رساناهای آلی	Polyphenyl acetylene	CO, CO_2, CH_4, H_2O, NO_x, NO_2
	Phthalocyanine, Polypyrrole Polyamide, Polyimide	NH_3, Chlorinated Hydrocarbons

http://edu.nano.ir

پلیمرها و مواد مناسب برای ساخت حسگرها باید تعدادی ویژگی خاص داشته باشند که عبارتند از:

حلالیت شناساگر در بافت پلیمر

طول عمر مناسب

عدم بلوری شدن یا مهاجرت و یا جهتگیری مجدد گونه ها

نداشتن اثر کهولت و استهلاک

پایداری در مقابل مواد شیمیایی مثل اسیدها، بازها و اکسنده‌ها

شفافیت در مقابل نور

زیست‌سازگاری (سمی نبودن مواد)

نداشتن رنگ یا لومینسانس ذاتی (در کاربرد به عنوان زمینه)

در ساخت چنین حسگرهایی از یک بافت پلیمری استفاده می شود. یک ترکیب دارای خواص نوری به عنوان ماده حس کننده در داخل زمینه پلیمر (حسگر توده ای) و یا در روی سطح آن (حسگر سطحی) تثبیت می شود. لذا پلیمر تنها نقش نگه دارنده واکنش گر و یا یک بستر جامد را به عهده دارد. لازم به ذکر است که در این حسگرها، غشاء پلیمری به کار رفته علاوه بر نگه داشتن شناساگر در یک مکان مشخص و ثابت، نقش های دیگری نیز بر عهده دارد. خواص نفوذپذیری غشاء می تواند سبب دفع سایر گونه ها یا یون هایی شود که به عنوان مزاحم محسوب می شوند. به عنوان مثال از غشاءهای آب گریز به منظور دفع مواد غیرفرار در حسگرهایی که برای اندازه گیری غلظت گازها در آب به کار می روند، استفاده می شود.

٤- نتیجه گیری

قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی یا زیستی، عنصرحسگر آن می باشد. عنصر حسگر در تماس با یک آشکارساز است. عنصر حسگر مسئول شناسایی و پیوند شدن با آنالیت هدف (گونه مورد نظر) در یک نمونه پیچیده است. سپس آشکارساز، سیگنال های شیمیایی که در نتیجه پیوند شدن عنصر حسگر با آنالیت تولید شده اند، به یک سیگنال خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند

در طراحی یک حسگر دانشمندان علوم مختلف نظیر بیو شیمی، بیولوژی، الکترونیک، شاخه های مختلف شیمی (آلی، تجزیه، فیزیک و سطح) و شاخه های فیزیک (مکانیک، نور، ترمودینامیک) حضور دارند.

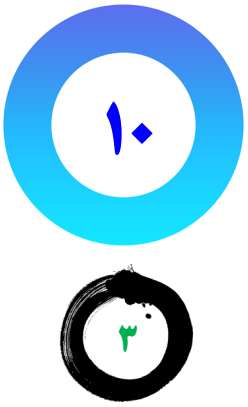
حسگرهای شیمیایی، نانوحسگرها و حسگرهای زیستی از مورد علاقه ترین شاخه های شیمی می باشند .این موضوع را می توان از روی حجم مطالعات انجام گرفته و همچنین تنوع روشهای بکارگرفته شده در این زمینه، نتیجه گرفت. این امر خصوصا به خاطر مطالبات و نیازهای جدیدی است که در تشخیص های طبی، تجزیه های محیطی، تجزیه مواد غذایی و نظارت بر تولید برخی فرآورده ها به وجود آمده است. به عنوان نمونه حسگرها می توانند در تشخیص داروهای غیر مجاز، مواد سمی و عوامل جنگهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

فهرست

منابع

1. Janata, J., Bezegh, A." Chemical sensors", Analitical. Chemistry,Vol.60, pp.62R-74R, (1988).
2. Kaniusas, E., Mehner, L. J. "Optimisation of sensitivity and time constant of thermal sensors based on magnetoelastic amorphous bilayers", Alloy & Compounds, Vol.369, pp.198, (2004).
3. Adhikari, B., Majumdar, S." Polymers in sensor applications", Progress in polymer Science, Vol.29, pp.699-766 (2004).
4. Madou, M. J., Morrison, S. R. "Chemical Sensing with Solid State Devicies", Academic press, London, (1989).
5. Gauglitz, G., Brecht, G., Krause, G., Nahm, W. "Chemical and biochemical sensors based on interferometry at thin (multi) layers", Sensors and Actuators B, Vol.11, pp.21-27, (1993).
6. Hisamoto, H., Suzuki, K. “Ion-selective optides: current developments and future prospects”, Trends Analitical. Chemistry, Vol.18, pp.513–524 (1999).

http://edu.nano.ir



قسمت سوم: نانو حسگرهای شیمیایی آلی

پیشرفت علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه ی اخیر به وقوع پیوست، نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچکتر و با قابلیت‌های بیشتر احساس شد. امروزه از حسگرهایی با حساسیت بالا استفاده می شود به طوریکه در برابر مقادیر ناچیزی از گاز، گرما و یا تشعشع حساس اند. بالا بردن درجه ی حساسیت، بهره و دقت این حسگرها به کشف مواد و ابزارهای جدید نیاز دارد. نانو حسگرها، حسگرهایی در ابعاد نانومتری هستند که به خاطرکوچکی و نانومتری بودن ابعادشان از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم عکس‌العمل نشان می دهند. نانوحسگرها به طور ذاتی کوچک‌تر و حساس‌تر از سایر حسگرها می‌باشند .

۱- مقدمه:

حسگرهای شیمیایی، نانوحسگرها و حسگرهای زیستی از مورد علاقه ترین موضوع‌های شیمی می باشند .این موضوع را می توان از روی حجم مطالعات انجام گرفته و همچنین تنوع روشها و تکنیکهای بکارگرفته شده در این زمینه، نتیجه گرفت. این امر خصوصا به‌دلیل نیازهای جدیدی است که در تشخیص های طبی، تجزیه های محیطی، تجزیه مواد غذایی و نظارت بر تولید برخی فرآورده ها به وجود آمده است. به عنوان نمونه حسگرها می توانند در تشخیص داروهای غیر مجاز، مواد سمی و عوامل جنگهای شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند. کنترل عملکرد داروها در بدن، دیگر جنبه کاربردی حسگرهای زیستی است که در سالهای اخیر مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در طراحی یک حسگر دانشمندان علوم مختلف نظیر بیو شیمی، زیست شناسی، الکترونیک، شاخه های مختلف شیمی (آلی، تجزیه، فیزیک و سطح) و شاخه های فیزیک (مکانیک، نور، ترمودینامیک) حضور دارند. قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی یا زیستی، عنصرحسگر آن می باشد. عنصر حسگر در تماس با یک آشکارساز است .عنصر حسگر مسئول شناسایی و پیوند شدن با آنالیت هدف (گونه مورد نظر) در یک نمونه پیچیده است. سپس آشکارساز، سیگنال های شیمیایی را که در نتیجه پیوند شدن عنصر حسگر با آنالیت تولید شده اند، به یک سیگنال خروجی قابل اندازه گیری تبدیل می کند.

در زیست حسگرها بر اجزای بیولوژیکی نظیر آنتی بادی ها (Antibody)تکیه دارند. همچنین آنزیم ها، گیرنده ها (Receptor)یا سلول ها می توانند به عنوان عنصر حسگر مورد استفاده قرار گیرند. با پیشرفت‌های اخیر در زمینه شیمی و بخصوص سنتز هدف دار و دقیق مولکول ها (و درشت مولکول‌ها) در شیمی آلی، می توان یک عنصر حسگر را برای آنالیت هایی پیدا کرد که برای آنها گیرنده های طبیعی وجود ندارند. این مولکول طراحی شده می تواند در نقش جزء حسگر در یک حسگر شیمیایی (Chemosensor) به کاررود و به صورت نسبتا اختصاصی به گونه تجزیه ای مورد تجزیه پیوند شود.

۲- حسگرهای شیمیایی

سنسور یک وسیله یا گونه ای شیمیایی است که قادر است به طور برگشت پذیر (Reversible)با آنالیت ارتباط برقرار کند. این ارتباط توام با تغییری در یک کمیت مورد اندازه گیری مانند تغییر رنگ یا فلورسانس و... می‌باشد.

۲-۱-برخی روشهای شناسایی در کموسنسورها

۱) شناسایی توسط فلورسانس(Fluorescence Detection)

* مریم غنی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* خدیجه حاجی بابایی (نویسنده دوم) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی گروه شیمی آلی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

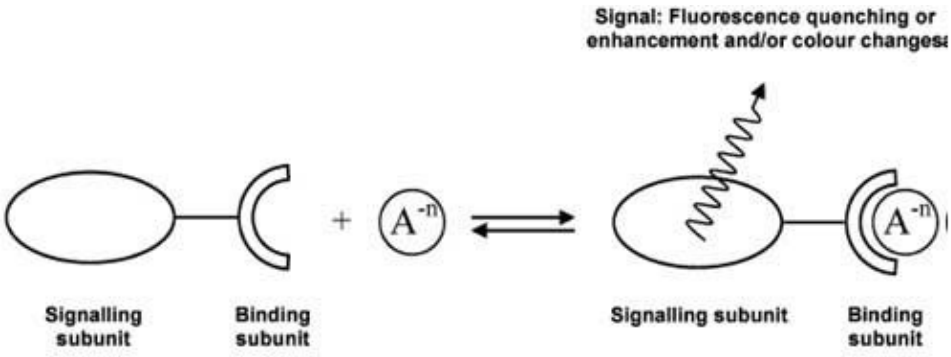
۲)شناسایی توسط رنگسنجی(Colorimetric Detection)
۳)شناسایی توسط الکتروشیمیایی (Electrochemical Detection)
که هرکدام از این روشها معایب و مزایایی دارد. فلورسانس روشی است با حساسیت بسیار بالا و در گستره بالایی مورد استفاده قرار می گیرد. روش رنگ سنجی شبیه فلورسانس است اما حساسیت پایین تری دارد. در روش الکتروشیمیایی نیز حساسیت بالاست و وسایل مورد نیاز آن ساده است اما برای گونه های خاصی مورد استفاده قرار می گیرد .

۲-۱-۱ اصول حسگرهای شیمیایی بر پایه فلورسانس

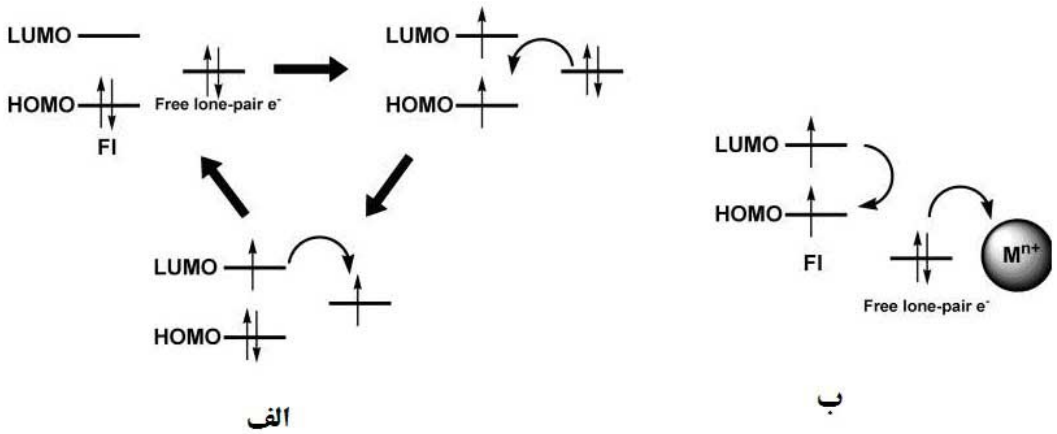
حسگرهای شیمیایی باید دارای دو جز اصلی فلوروفور (Fluorophore)به عنوان بخش ایجاد کننده سیگنال و گیرنده این سیگنال باشد. در حضور آنالیت، گیرنده به آن متصل می شود و فلوروفور از خود تغییر سیگنال به صورت تغییر رنگ یا فلورسانس نشان می دهند. اجزای تشکیل دهده یک حسگر شیمیایی در شکل ۱ نشان داده شده است.

در یک مثال ساده، نشر یک فوتون یا همان فلورسانس که به دنبال برانگیختگی الکترون از بالاترین اوربیتال اشغال شده (HOMO)به پایین ترین اوربیتال اشغال شده (LUMO) در یک مولکول رخ داده، اتفاق می افتد.

در شکل۲ (الف) همانطور که مشاهده می کنید یک جفت الکترون غیر پیوندی در مجاورت مولکول فلوروفور قرار گرفته شده و انرژی این اوربیتال بین اوربیتال HOMOو اوربیتال LUMO بخش فلوروفور واقع شده است. با تاباندن نور، الکترون از اوربیتال HOMO به LUMO برانگیخته می شود که بلافاصله یکی از الکترون های غیرپیوندی به حفره اوربیتال HOMO فلوروفور که به دنبال برانگیختگی الکترون ایجاد شده منتقل می شود. الکترون برانگیخته به جای اینکه به حالت پایه برگردد به اوربیتال غیر پیوندی منتقل می شود و باعث خاموش شدن فلورسانس می‌شود. به چنین مکانیسمی Photoinduced) (Electron Transfer- PET می

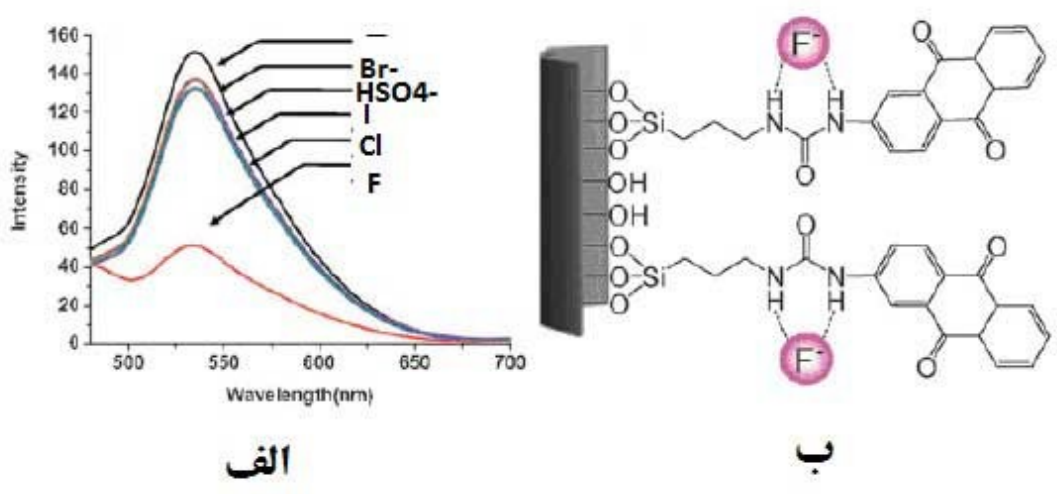


شکل ۱- اجزای تشکیل دهنده حسگر شیمیایی آلی



شکل ۲- مکانیسم حسگرهای شیمیایی

http://edu.nano.ir



شکل ۳- (الف) تغییر در نشر فلورسانس در حضور آنیون های مختلف (ب) نانوسیلیکا عامل دار شده توسط مولکول آلی

گویند.

در شکل ۲ (ب) مشاهده می کنید که اگر همین جفت الکترون غیرپیوندی در یک برهم کنش پیوندی شرکت کند انرژی این اوربیتال کاهش پیدا می کند و از انتقال الکترون به حفره اوربیتال هومو جلوگیری می شود. الکترون برانگیخته از اوربیتال LUMO به حالت پایه همراه با نشر تابش برمی گردد که به چنین مکانیسمی(Chelation-Enhanced Fluorescence- CHEF) می-گویند.

۲-۲- حسگرهای آنیونی

حسگرهای آلی زیادی برای تشخیص بسیاری از آنیونها نظیر فلورید، سیانید، فسفات، نیترات، پیروفسفات و... طراحی شده اند. در ادامه به چند مورد اشاره شده است.

۲-۲-۱- حسگر آنیونی برای شناسایی یون فلورید از طریق فلورسانس

نانوسیلیکا عامل دار شده توسط مولکول آلی شکل ۳ (ب) در حضور آنیون فلورید در محلول آبی تغییر فلورسانس نشان می دهد. همانطور در شکل ۳ (الف) نشان داده شده است، فلورسانس در حضور آنیون ها دیگر مانند برم و ید و سولفات تغییری نمی کند. این در حالی است که در حضور آنیون فلورید و ایجاد پیوند هیدروژنی با هیدروژن های نیتروژن، تغییر فلورسانس ایجاد می شود. در اینجا به علت انتقال الکترون های غیرپیوندی از طرف نیتروژن ها به بخش فلوروفور این حسگر باعث خاموش شدن فلورسانس می شود.

۲-۲-۲- حسگر برای شناسایی آنیون فسفات از طریق رنگ سنجی

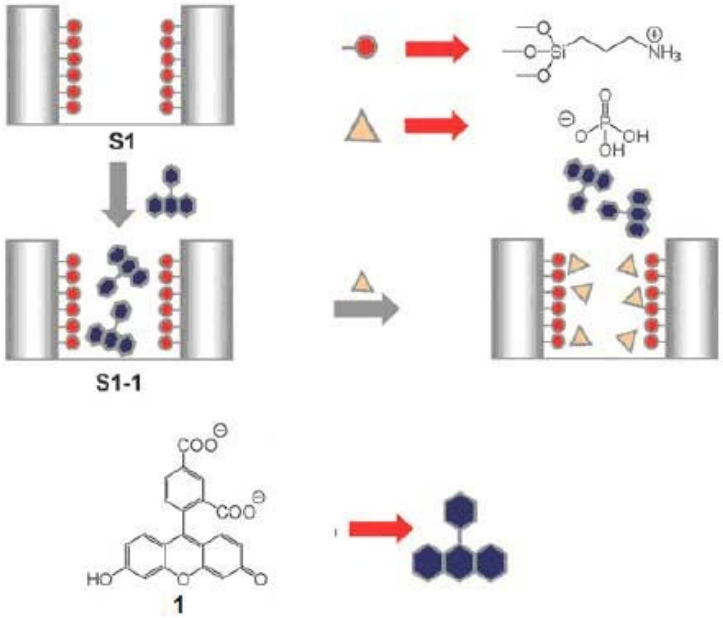
در این حسگر از مشتقی از فلوروسئین (Fluorescein) برای شناسایی آنیون فسفات استفاده شده است. بخش فلورسئین آن رنگ مشخصی را نشان می دهد. این حسگر همانطور که در شکل ٤ نشان داده شده است، شامل مواد هیبریدی با جایگاه‌های پذیرنده در مقیاس نانو برای پیوند با آنیون می باشد. در غیاب آنیون فسفات، مشتق آنیونی از فلوروسئین در حفره مزوپروس نانو سیلیکا قرار می گیرد. در حضور آنیون فسفات این مشتق در محیط آزاد شده که در شکل ٤ به صورت واضح علت تغییر رنگ مشخص شده است. لذا ایجاد سیگنال در واقع به خاطر آزاد شدن مشتق فلوروسیئن در محیط است.

۲-۳- حسگرهای کاتیونی

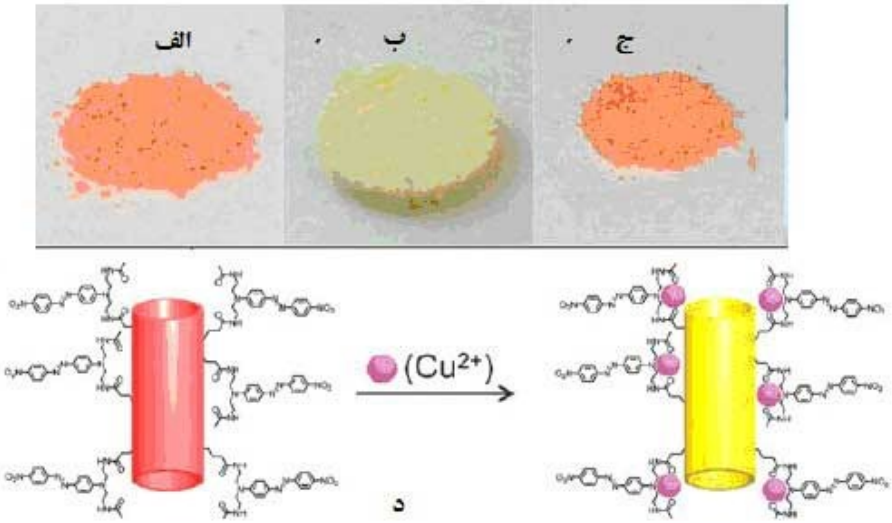
۲-۳-۱- حسگر برای شناسایی کاتیون مس از طریق رنگ سنجی

این حسگر برای شناسایی کاتیون مس طراحی شده است.این حسگر با استفاده از عامل دار کردن نانولوله های سیلیکا با استفاده از مولکول های آلی تهیه شده است .در شکل ٤ (الف) رنگ رسوب نانولوله سیلیکا عامل دار شده بدون حضور کاتیون و در شکل ٤ (ب) در حضور کاتیون

http://edu.nano.ir



شکل ٤ – حسگر برای شناسایی آنیون فسفات



شکل ٥– حسگر برای شناسایی کاتیون مس از طریق رنگ سنجی

مس و شکل ٤ (ج) در حضور کاتیونهای دیگر را مشاهده می کنید. همچنین در شکل ٤ (د) نحوه برهمکنش بین مس با سایت پذیرنده برروی نانولوله سیلیکا نشان داده شده است.

۲-۳- حسگر برای شناسایی کاتیون جیوه از طریق فلورسانس

در گزارشی حسگر شیمیایی کاتیونی برای یون سرب بر پایه نانوذره هسته–پوسته (Core-Shell)سیلیکا بر اکسید آهن ارائه شدهاست. در این کار نانوساختار هسته–پوسته با یک ترکیب آلی عامل‌دار می شود. در شکل ٦ تغییر فلورسانس این حسگر را مشاهده می کنید. مولکول آلی در حضور کاتیون از خود تابش نشان می‌دهد .

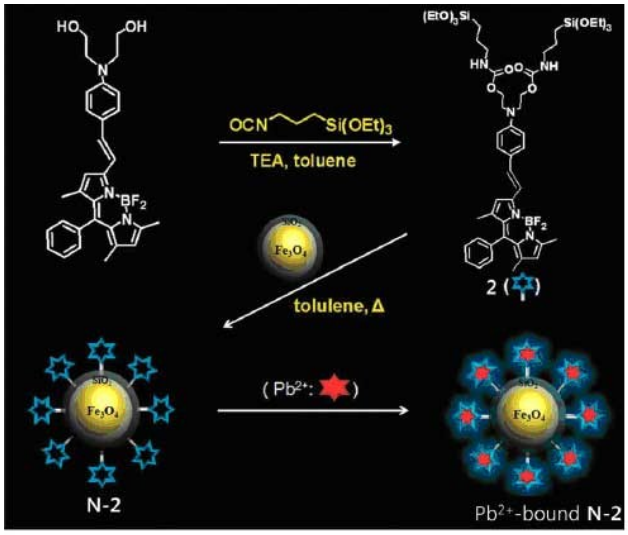
۲-٤- حسگرهای شیمیایی برگشت ناپذیر کمودوزیمتر (Chemodosimetr)

این گونه حسگرها به حسگرهای اطلاق می شود که با آنالیت واکنش برگشت ناپذیر می دهند و علت تغییر رنگ یا تغییر فلورسانس در این گونه حسگرها تغیر در ساختار گونه آلی می باشد. این تغییر در این حسگرها برگشت ناپذیر است. برای آشنایی بیشتر با این گونه از حسگرها مثال‌هایی در ادامه آورده شده است.

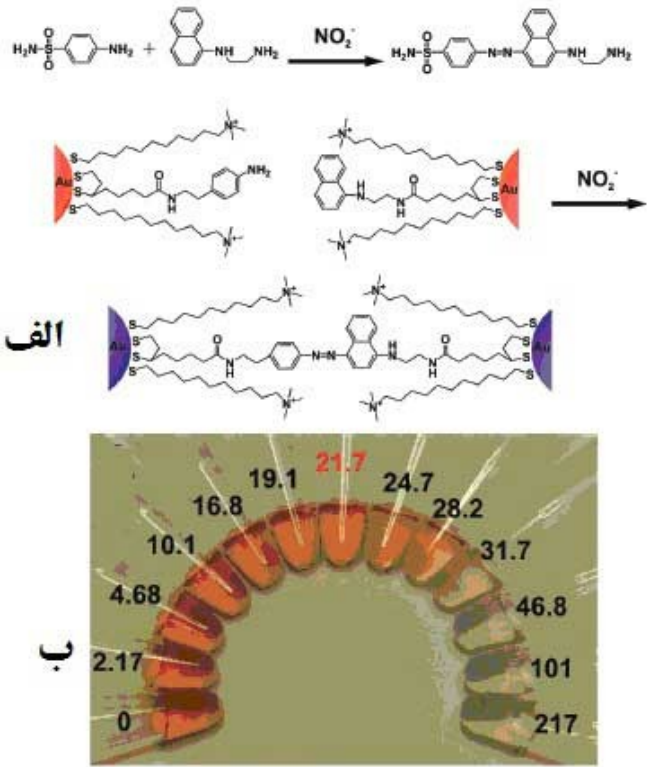
۲-٤-۱- کمودوزیمتر برپایه نانوذرات طلا برای شناسایی آنیون نیترات از طریق رنگ سنجی

نانو ذرات طلای عامل دار شده که خواص نوری متمایزی

http://edu.nano.ir



شکل ٦- حسگر برای شناسایی کاتیون سرب از طریق فلورسانس



شکل ۷ - کمودوزیمتر آنیونی

نشان می دهند برای شناسایی سیستم های مختلف مانند DNA، پروتئین ها، مولکول های کوچک، کاتیون های فلزی و سلول هی سرطانی استفاده می شوند. در شکل ۷ کمودوزیمتر برای شناسایی آنیون نیترات نشان داده شده است. در این کمومورد در حضور آنیون نیترات، یک واکنش دو مولکولی بین دو نانوذره طلای عامل دار شده رخ می دهد و باعث جفت شدن این دو مولکول و تغییر رنگ می شود. این تغییر رنگ در شکل ۳ (ب) در حضور غلظت های مختلف آنیون نیترات نشان داده شده است .

۲-٤-۲- کمودوزیمتر برپایه نانوسیلیکا برای شناسایی کاتیون مس از طریق فلورسانس و رنگ سنجی

این کمودوزیمتر برای شناسایی کاتیون مس طراحی شده است. سیستم در حضور کاتیون مس به صورت یک کمودوزیمتر دارای خاصیت دوگانه تغییر رنگ و فلورسانس می باشد .در حضور کاتیون های متفاوت دیگر همانطور که مشاهده می کنید هیچ تغییر فلورسانسی را نشان نمی دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است در حضور کاتیون مس در ساختار مولکول تغییر ایجاد شده که همین

http://edu.nano.ir

باعث تغییر در رنگ و فلورسانس می شود.

۲-۳- حسگرهای مولکولی

۲-۳-۱- حسگر برای شناسایی گلوکز

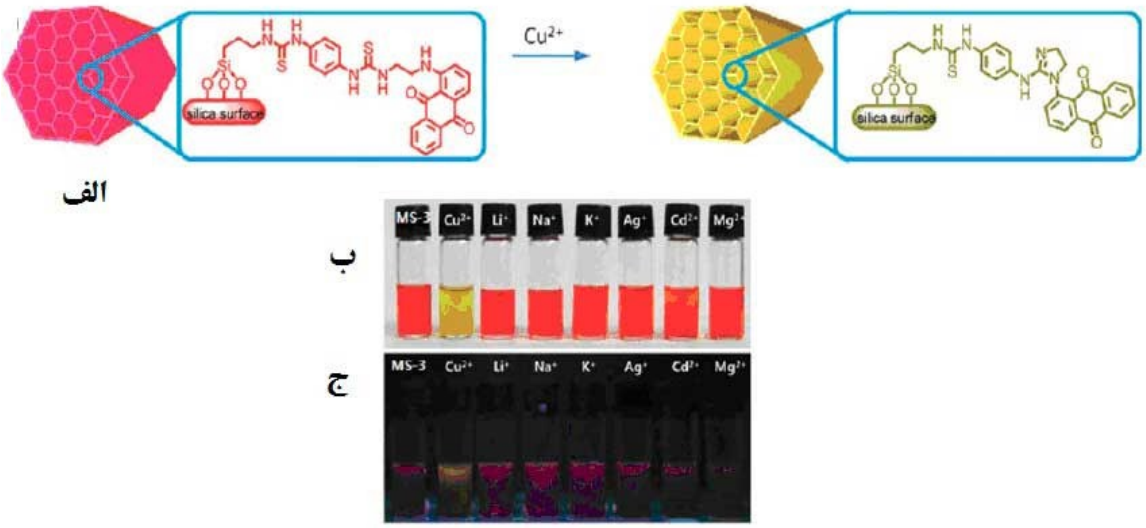
همانطور که در شکل مشاهده می کنید حسگری برای شناسایی گلولز طراحی کرده اند که به علت انتقال الکترون های غیرپیوندی نیتروژن به بخش آنتراسنی، فلورسانسی را نشان نمی دهد. اما در حضور ساکارید و برهم کنش ساکارید با بور، بور دارای بار منفی می شود. در این حالت تشکیل بار مثبت بر روی نیتروژن افزایش می یابد. با تشکیل پیوند هیدروژنی بار مثبت بر روی نیتروژن تشکیل می شود و از انتقال الکترون جلوگیری شده و تغییر فلورسانس را نشان می دهد.

۲-۳-۲- حسگر مولکولی بر پایه نانوذره، استفاده شده برای شناسایی تری نیتروتولوئن

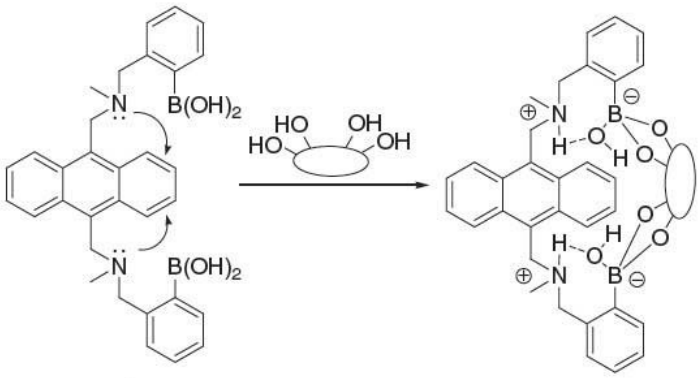
حسگری برای شناسایی TNT (Trinitrotoluene) طراحی شده که در شکل ۷ (الف) نشان داده شده است. این حسگر، از چند رشته پلیمری تشکیل شده که حاوی پیوندهای مزدوج (Conjugate) می باشد. هر واحد این رشته پلی مری در شکل ۷ (ب) نشان داده شده است. از نانوذره فلزی روتنیوم عامل دار شده برای شناسایی تری نیتروتولوئن استفاده شده است که این شناسایی براساس تغییر در فلورسانس گونه پیرن قرار گرفته برروی نانوذره در حضور TNTصورت می گیرد (شکل ۱۰ (ج)

۲-٤- کاربرد زیست‌شناسی و زیست محیطی از حسگرها بر پایه نانو ذرات مغناطیستی

هیبریدهای آلی–معدنی نانوذرات مغناطیستی می توانند به صورت انتخابی مولکول ها را در نمونه های زیستی و محیطی شناسایی و جداسازی کنند. جداسازی فاکتور اصلی بیماری از خون در تعداد زیاری از کلینیک ها مورد توجه قرار گرفته است. به طور معمول برای جدا کردن مستقیم

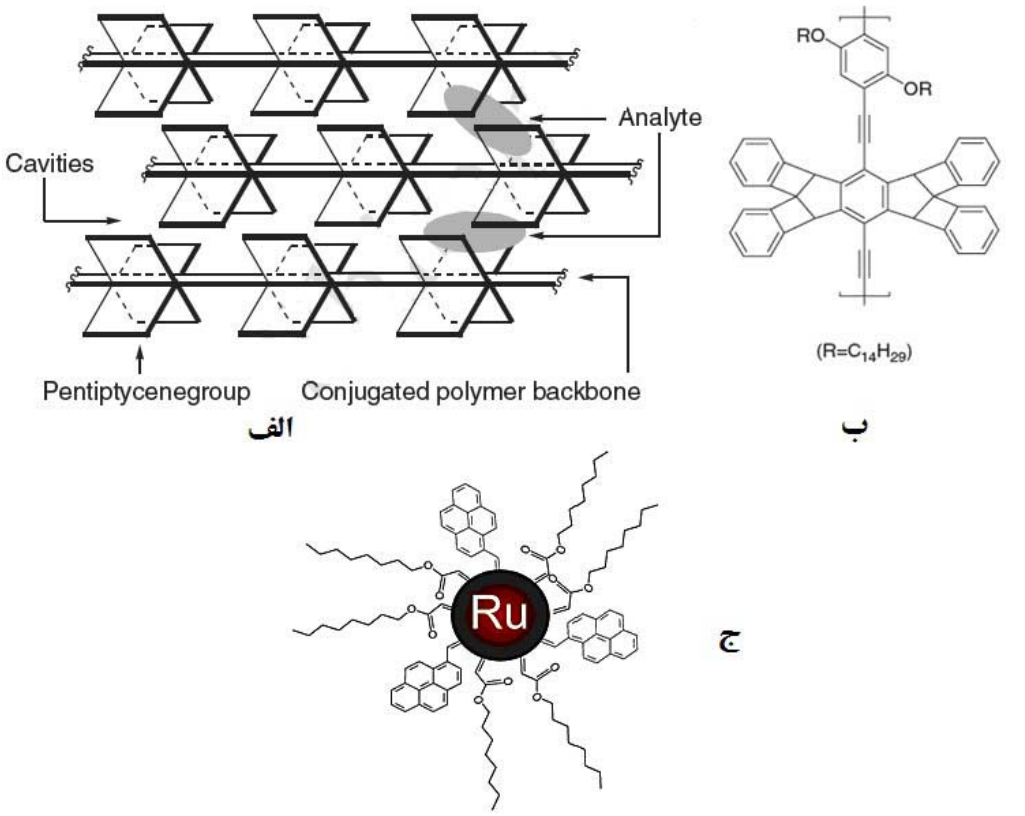


شکل ۸ – کمودوزیمتر شناسایی کاتیون مس برپایه نانوسیلیکا



شکل ۹ – حسگر برای شناسایی گلوکز

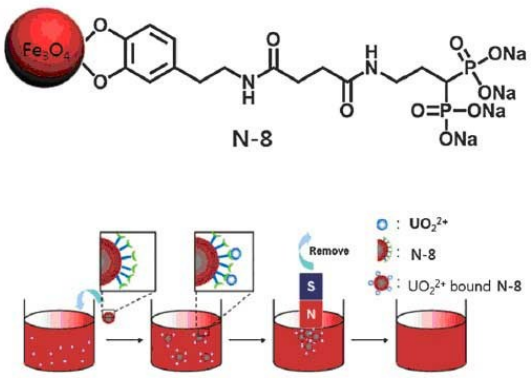
http://edu.nano.ir



شکل ۱۰ – حسگر برای شناسایی تری نیتروتولوئن

مولکول های کوچک مانند اوره، پتاسیم و سرتونین از غشاها استفاده می کنند که محدود به مولکول هایی با اندازه کوچک می شود. مواد زیستی بزرگ هستند و با استفاده از این غشاها قابل جداسازی نمی باشند. در تحقیقی برای جداسازی سرب از خون انسان از نانوذرات نیکل نشان دار شده با مولکول ۱ استفاده شد. همانطور که در شکل نشان داده شده، با جذب سرب توسط جایگاه‌های پذیرنده تغییر در فلورسانس مشاهده می شود. با توجه به مغناطیس بودن این نانوذره بعد از ۳۰ دقیقه تمام سرب موجود در خون را جذب کرده وبا استفاده از آهن ربا قابل جداسازی است.

اورانیوم فلزی رادیواکتیو می باشد که در طبیعت وجود دارد. این گونه در آب های طبیعی نیز گاهی دیده می شود که برای سلامتی انسان خطرناک می باشد. بنابراین طراحی حسگرهایی که قادر به شناسایی و جداسازی این گونه باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در تحقیقی توانستند با استفاده از نانوذرات مغناطیستی آهن بهینه شده با بیس فسفونات ها توانستند به راحتی این ذرات را شناسایی و جداسازی کنند. در شکل نحوه جداسازی به خوبی نشان داده شده است.

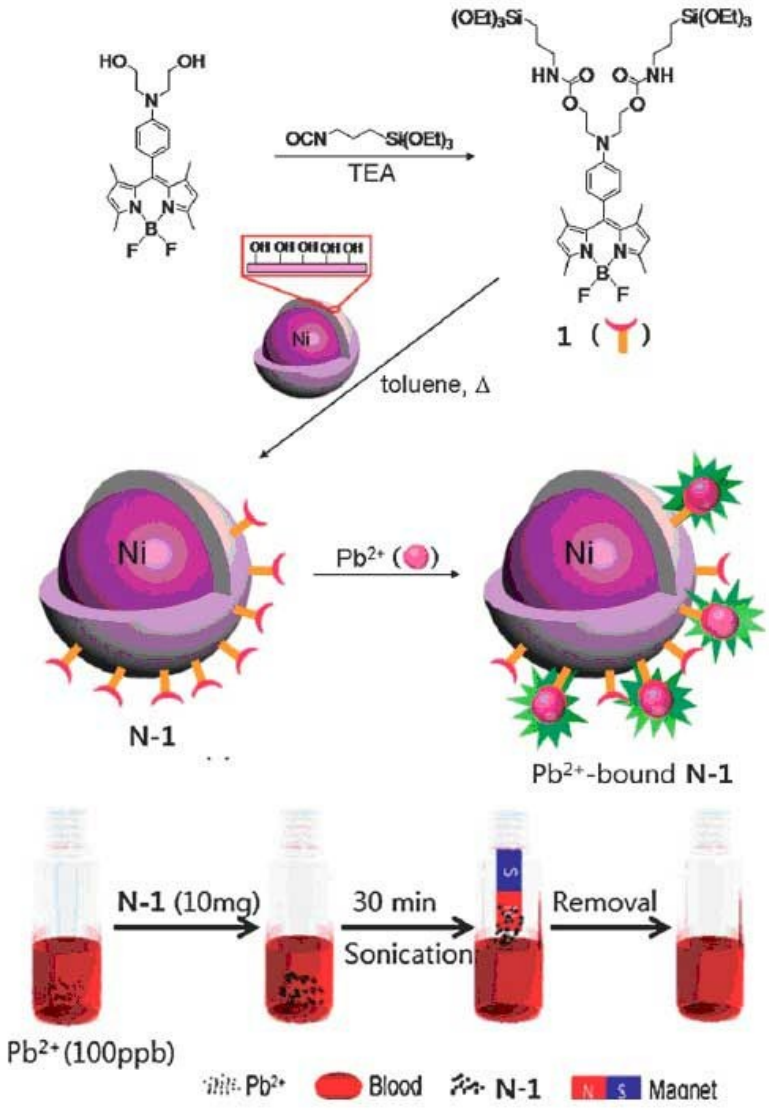


شکل ۱۲ – حسگر برای شناسایی اورانیوم

۳-نتیجه گیری

در این مقاله، حسگرهای شیمیایی برپایه مولکول های آلی برای شناسایی مواد سمی و کاتیون ها، آنیون ها و مولکول های خنثی با استفاده از سیستم های رنگ سنجی و فلورسانس را مرور کردیم. نانو سیلیکا به عنوان یک فاز جامد مناسب برای ایجاد نانو مواد هیبریدی و عامل دار شده با مولکول های آلی می باشند .هیبرید مواد آلی و معدنی بر پایه نانو سیلیکا انتخاب پذیری بالایی برای

http://edu.nano.ir



شکل ۱۱– سنتز نانوسیلکا مغناطیستی برای جداسازی سرب از خون

شناسایی آنیون ها، و ترکیبات طبیعی و یون های فلزی سمی نشان می دهند .همچنین مثال های از استفاده از نانوذرات مغناطیستی عامل دار شده با گونه های آلی به عنوان حسگرهای شیمیایی با کاربرد بیولوژیکی و محیطی در ادامه بحث آورده شده است.

فهرست

منابع

1. Martınez-Manes, R., Sancenon, Felix., “Fluorogenic and Chromogenic Chemosensors and Reagents for Anions”. Chemical Reviews, 2003, Vol. 103, No. 11.
2. Jong Seung Kim, J. S., Quang, D. T. “Calixarene-Derived Fluorescent Probes” Chemical Reviews, 2007, Vol. 107, No. 9
3. Han, W. S., Lee, H.Y., Jung, S. H., Lee, S. J., " Silica-based chromogenic and fluorogenic hybrid chemosensor materials" Chemical Society Reviews. Vol. 38, pp. 1904–1915 (2009).
4. TD, J; KRAS, S, Iguchi, R; Shinkai ,S. “Novel Saccharide-Photoinduced Electron Transfer Sensors Based on the Interaction of Boronic Acid and Amine” J Am Chem Soc .1995, 117, 8982–8987.
5. Motsenbocker, M; Ichimori, Y; Kondo, K.” Synthesis and properties of fluorescent conjugated oligomers for chemosensing application”. Anal Chem. 1993. 65, 397–402.
6. Jung, J, H., Lee, J. H., Shinkai, S " Functionalized magnetic nanoparticles as chemosensors and adsorbents for toxic metal ions in environmental and biological fields" " Chemical Society Reviews. Vol. 40, pp. 4464–4473 (2011).

قسمت چهارم: حسگرهای زیستی نانومکانیکی

اگر چه استفاده از حسگرها قدمت زیادی دارد، اما در سال های اخیر نانوفناوری نقش مهم و فزاینده ای در توسعه آنها ایفا کرده است. نانوحسگرهایی که بخش اصلی حسگر در آنها ماهیت زیستی داشته باشند، با انم نانوحسگر زیستی (Nano-biosensor)شناخته می شوند .نانوحسگرهای زیستی به دلیل دارا بودن اندازه نانومتری میتوانند سنجش در محیطهای زیستی را آسانتر، حساستر و سریعتر انجام دهند.

حسگرهای زیستی ابزارهای تجزیه ای هستند که دارای سه جزء اصلی عنصر زیستی، مبدل و سیستم قرائت می باشند. عضو زیستی از گزینش‌پذیری بالایی برای برهم کنش زیستی و آشکارسازی آنالیت (ماده مورد تجزیه) برخوردار است. مبدل فیزیکی (Transducer)پدیده شناسایی را به یک اثر قابل اندازه گیری مانند سیگنال الکتریکی، نشر نوری یا حرکت مکانیکی تبدیل می کند. این اثر در نهایت توسط سیستم قرائت اندازه گیری می شود. نانوکانتیلورها و میکروکانتیلورها می توانند تعدادی از پدیده ها نظیر تغییرات جرم، دما، گرما، فشار و رطوبت را به انحراف (شیوه استاتیک) یا تغییر در فرکانس رزونانسی (شیوه دینامیک)تبدیل کنند. کانتیلیورها در ساختمان زیست حسگرها بعنوان مبدل سیگنال شیمیایی به حرکت مکانیکی با حساسیت بالا بکار می روند. کلید استفاده از میکروکانتیلورها برای آشکارسازی گزینشی مولکولها قدرت عاملدار کردن سطح کانتیلور است.

میکروکانیتلورها در آشکارسازی مواد شیمیایی مانند ترکیبات فرار، مواد منفجره، گونه های یونی، سموم، آلاینده های غذا و محیط، آفت کش ها و مواد زیستی مانند آشکارسازی DNA و پروتئین و گلوکز و ... بکار می روند.

۱ -مقدمه

اگر چه استفاده از حسگرها قدمت زیادی دارد، اما در سال های اخیر نانوفناوری نقش مهم و فزاینده ای در توسعه آنها ایفا کرده است. نانوحسگرهایی که بخش تشخیص دهنده (Recognizing Part)آن‌ها ماهیت زیستی داشته باشند نانوحسگر زیستی شناخته می شوند که به دلیل دارا بودن اندازه نانومتری می توانند سنجش در محیط-های زیستی را آسانتر، حساس تر و سریعتر انجام دهند.

نانوساختارهای مختلفی در ساخت نانوحسگرهای زیستی استفاده می شوند که بعضی از آنها عبارتند از :نانوذرات، نقاط کوانتومی، نانولوله ها، نانوفیبرها و نانو سیم ها

۲-اجزای اصلی زیست حسگر

حسگرهای زیستی ابرازهای تجزیه ای هستند که دارای سه جزء اصلی عنصر زیستی(به عنوان جزء اصلی تشخیص دهنده یونها یا مولکولهای هدف)، مبدل (Transducer) و سیستم قرائت (Read out System)می باشند. در حسگرهای زیستی، عضو زیستی با روش های مختلف روی مبدل تثبیت (Immobilize)شده است. این عضو زیستی از گزینش پذیری بالایی برای برهم کنش های زیستی و آشکارسازی آنالیت برخوردار است (در سیستم های زیستی بین گیرنده و لیگاند مربوط به آن ارتباط اختصاصی وجود دارد که نمونه جالب آن رابطه کاملا اختصاصی بین آنزیم و پیش‌ماده (Substrate)آن می باشد. بدین معنا که آنزیم فقط پیش‌ماده خاص خود را می پذیرد و واکنش موردنظر را تنها بر روی پیش‌ماده ویژه کاتالیز می کند. این ویژگی از تطابق ساختار جایگاه فعال آنزیم (Active site)با ساختار پیش‌ماده ناشی می شود. مبدل

* شبنم هاشم زاده (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

فیزیکی پدیده شناسایی را به یک اثر قابل اندازه گیری مانند سیگنال الکتریکی، نشر نوری یا حرکت مکانیکی تبدیل مـی کند. این اثر در نهایت توسط سیستم قرائت اندازه گیری می شود

معمولترین عضو زیستی در زیست حسگرها آنزیم ها، آنتی بادی ها، اندامک ها، گیرنده ها و اسیدهای نوکلئیک هستند که با اتصال ویژه به آنالیت موردنظر امکان تجزیه کمی و کیفی آن را فراهم می آورند.

مبدل های معمول در ساخت زیست حسگرها شامل انواع نوری، الکتروشیمیایی، ترمومتری، پیزوالکتریک و ... می باشند که به ترتیب سیگنال ایجاد شده را به علایم نوری،الکترونیکی، تغییرات گرمایی و نوسانی تبدیل می کنند.

این حسگرها بر مبنای نوع جزء زیستی، نحوه کار مبدل یا کاربرد آنها تقسیم بندی می شوند

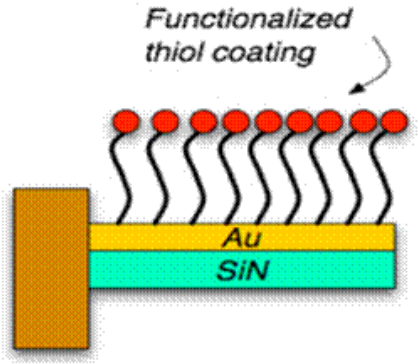
۳–امتیازات و عوامل پیشرفت زیست حسگر ها

در اوایل ۱۹۶۰ کلارک و لایونز و آپدایک و هیکز اولین زیست حسگرها را بر مبنای برهمکنش کاتالیتیکی ویژه آنزیم گلوکز اکسیداز با گلوکز توسعه دادند. بعد از آن رشد سریعی در مطالعه فعالیت ها در این زمینه اتفاق افتاد که باعث پیشرفت بزرگی در توسعه ابزارهای حسگر برای اندازه گیری مولکول های زیستی در زمینه های مختلف صنعتی، دارویی، بالینی و کنترل های محیطی گردید

پیشرفت در میکروفناوری و نانوفناوری پیشرفت حسگرهای بسیار حساس (با توانایی آشکارسازی خمیدگی های در حد نانومتر)، با امتیاز کوچک بودن (امکان سنجش آسانتر محیط های زیستی) را منجر شد. توانمندی بالا، قابلیت اطمینان، صرف انرژی کم، صرفه جویی در زمان و قیمت و آنالیت از مزایای استفاده از این نانو زیست حسگرهاست. سهولت و سرعت بالای اندازه گیری، تکرارپذیری، عملکرد اختصاصی، قابلیت حمل، امکان ساخت آرایه های چند عنصری برای اندازه گیری همزمان و قرائت چندین نمونه، حساسیت بالا و امکان جمع شدن با فناوری میکروالکترونیک از دیگر مزایا می باشند. این روش آشکارسازی نیاز به نشاندار کردن (Labeling) ندارد

٤- معرفی زیست حسگرهای نانومکانیکی

میکروکانتیلورها برای میکروزیست حسگرها و نانـوزیسـت حسگرها بسیار امیدبخش هستند و از کانتیلـورهـای مـورد استفاده در میکروسکوپ نـیـروی اتـمـی Atomic Force Microscopy-AFM))مشتق می شـونـد. کـانـتـیـلـورهـا سکوهای فنری در اندازه های نانو و میکرو می باشند و بـر مبنای انحراف سکو و یا تغییر فرکانس رزونانسی حاصل از حضور آنالیت در سطح کانتیلور عمل می کنند.



شکل ۱– ساختار کانتیلور سیلیکون نیترید با پوشش طلای اصلاح شده با تیول

زمانیکه یک برهمکنش زیست مولکولی در سطح آنها اتفاق می افتد میکروکانتیلور شناسایی مولکولی زیست مولکول ها را به اشارات نانومکانیکی ترجمه می کند که بطور رایج به یک سیستم قرائت نوری (Optical Readout System) یا پیزورسیستیو (Piezo-Resistive Readout System) بعنوان مبدل نیروی مکانیکی به جریان الکتریکی کوپل می شود. میکروکانتیلور مثال جالبی از همراهی نانوفناوری و زیست فناوری است. حسگرهای مبتنی بر کانتیلوردر محیط هوا , خلا و مایع عمل می کنند

توسعه زیست حسگرهای مـجـتـمـع (Integrated) بـرای آشکاسازی همزمان گونه های مهم زیستی منجر به مفـهـوم زیست تراشه ها (Biochip)شده اسـت کـه بـه عـنـوان بسترهای دارای میکرو آرایه های زیسـت پـذیـرنـده هـا

http://edu.nano.ir

(Bioreceptor)تعریف می شوند. زیست تراشه های حاوی نانو و میکروکانتیلورها بعنوان عناصر حسگر به نیروی خارجی، نشان دار کردن (Labling)و مولکول های فلورسان نیاز ندارند

امروزه طیفی از حسگرهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی قرار گرفته روی سکوی کانتیلور مورد مطالعه هستند. اگر چه آشکارسازهای منفرد بر مبنای کانتیلورها توسعه یافته اند ولی یک آرایه (Array) از چنین حسگرهایی می تواند اطلاعات فزاینده ای فراهم کند که توسط ابزارهای منفرد قابل دسترسی نیستند. حسگرهای میکروکانتیلور چندعاملی (Multifunctional)با تنوعی از پوشش ها امکان اندازه-گیری مخلوطی از بخارات را با حساسیت بالا فراهم می کنند. تنوعی از پوشش ها و ضخامت ها می توانند برای آشکارسازی بخارات شیمیایی بکار روند. پاسخ آرایه می-تواند برای شناسایی مخلوطی از اجزای شیمیایی بکار رود. استفاده از آرایه ها روی یک تراشه و بدست آوردن مجموعه ای از اطلاعات سبب سهولت نصب و ساخت، استفاده سیار از سیستم، کاهش هزینه و نیرو در طیف وسیعی از کاربردها از صنعت تا محیط زیست را فراهم می کند

پیشرفت های آینده بهینه سازی ابعاد و شکل کانتیلور را برای رسیدن به کارایی های ویژه شامل می‌شود. حساسیت فشاری، جرمی و دمایی حداکثری، استفاده از آرایه کانتیلورهای موازی که با معدل گیری از نتایج آنها نسبت S/N) نسبت پاسخ حسگر به مولکول هدف (سیگنال) به پاسخ های بی هدف (نویز) که هرچه بیشتر باشد کارآیی حسگر مطلوب تر است)افزایش می یابد، آنالیزهای چندگانه با کانتیلورهای با پذیرنده‌های مختلف, ساده تر کردن قسمتهای مختلف و تجمع آنها از این دسته اند. استفاده های جاری از زیست حسگرها به دنبال ابزارهایی است که قادر باشند توسط هر کس در هر جایی و برای آزمایش هر چیزی در زمان واقعی و با هزینه جزئی عمل کنند. برای قابل حمل بودن زیست حسگرها، حذف اثرات محیط و خودکارسازی عملکرد زیست حسگر ضروری است

۵- عملکرد کانتیلورها

کانتیلورها می توانند تعدادی از پدیده ها نظیر تغییرات جرم، دما، گرما، فشار و رطوبت را به انحراف (شیوه استاتیک) یا تغییر در فرکانس رزونانسی (شیوه دینامیک (تبدیل کنند و در ساختمان زیست حسگرها بعنوان مبدل سیگنال شیمیایی به حرکت مکانیکی با حساسیت بالا بکار می روند جذب سطحی مولکول ها وقتی به یکی از سطوح کانتیلور محدود می شود فشار سطحی اختلافی تولید می کند که کانتیلور را خم می کند و همزمان فرکانس رزونانسی کانتیلور به خاطر بارگذاری تغییر می کند. خمیدگی و تغییر در فرکانس رزونانسی می تواند توسط چندین تکنیک: خمیدگی محور نوری(Optical Beam Deflection) ، مقاومت پیزو (Piezoresistivity)، پیزوالکتریستی (Piezoelectricity)، تداخل سنجی (Interferometry)، تغییرات ظرفیت خازنی (Capacitance) و ... نمایش داده شوند

اساس حسگری با توجه به وسیله، مولکول های آنالیت و دقت مورد نیاز متنوع است. بطور کلی حسگرهای شیمیایی اغلب بر مبنای شیوه تبدیل، به چهار زمینه عمده الکتروشیمیایی(Electrochemical) ، نوری(Optical) ، حساس به گرما (Thermosensitive) و حساس به جرم (Mass Sensitive)طبقه بندی می شوند. پاسخ حسگرهای حساس به جرم، با جرم آنالیت بر همکنش کننده با سطح عنصر حسگر متناسب است. حسگرهای میکروکانتیلور به هیچ برچسبی (Label) جهت پاسخ به حضور مولکول روی سطح زیست حسگر نیاز ندارند. در روش های بدون برچسب می توان از نمونه های اصلاح نشده استفاده کرد، در نتیجه امکان قرائت پاسخ در زمان واقعی فراهم می شود. حسگرهای نانومکانیکی حساسیت بالایی در یک ناحیه

http://edu.nano.ir

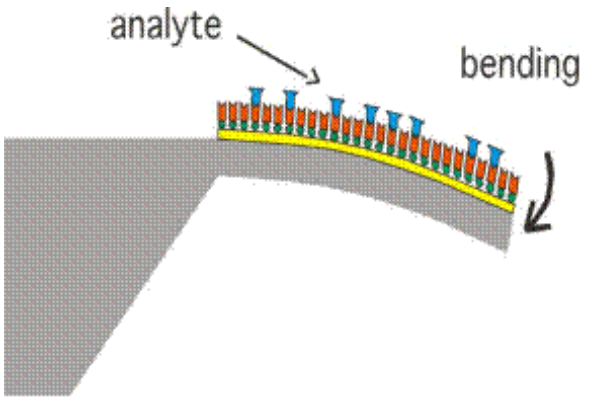
کوچک ($100\ \mu m^2$) در مقایسه با زیست حسگرهای بدون برچسب دیگر نظیر تشدید پلاسمون سطحی (SPR) و ریز ترازوی بلور کوارتز (Quarrtz Crystal Microbalance-QCMB) دارند .زمانیکه اتم های سطح کانتیلور تحت بازآرایی ناشی از جذب سطحی گونه¬های شیمیایی قرار می گیرند، تغییرات مهمی در فشار روی سطح اتفاق می افتد. این تغییرات کششی یا تراکمی به طبیعت گونه جذب شده بستگی دارد. روش استاتیک یک تکنیک آشکارسازی dc (جریان مستقیم) است که انحراف ناشی از فشار اتصال مولکول هدف به پذیرنده در سطح میکروکانتیلور را آشکارسازی می کند .روش دینامیک آشکارسازی ac (جریان متناوب) است که تغییرات جرم کانتیلور را با استفاده از جابه جایی فرکانس رزونانسی آشکارسازی می-کند

٦- رایج ترین سیستم های قرائت

تکمیل یک سیستم قرائت با ظرفیت نشان دادن تغییرات با دقت nm ضروری است. برای این منظور روشهای آشکارسازی استاتیک و دینامیک تأیید شده اند که بسیار حساس‌اند

٦-١- روش استاتیک

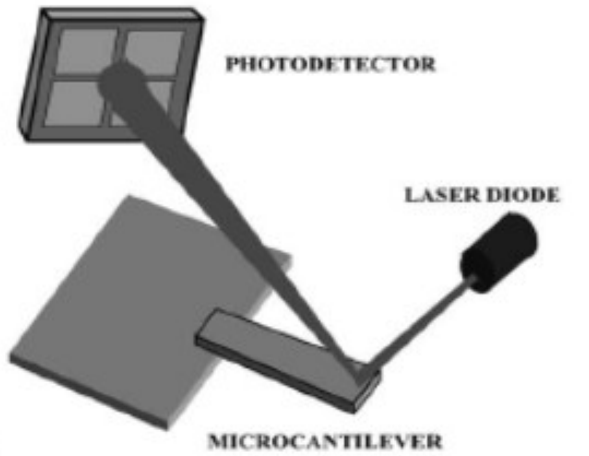
انعطاف پذیری کانتیلور در این روش سبب می شود تا اتصال مولکول هدف به پذیرنده که بر سطح کانتیلور تثبیت شده منجر به انحراف و خمیدگی در کانتیلور شود. این شیوه اجازه می دهد حسگر تغییرات بینهایت کوچک ناشی از جذب سطحی مولکولی را اندازه بگیرد. به این علت کانتیلورها زیست‌حسگرهای بسیار حساسی هستند و با تکنیک کانتیلور، آشکارسازی فشار سطحی تا حد 10^{-4} N/m ممکن است. چنین اندازه گیری همچنین کمی و مرتبط با غلظت آنالیت موردنظر است. چندین تکنیک برای آشکارسازی خمیدگی کانتیلور بکار می روند که تکنیک های نوری و مقاومت پیزو و روش‌های خازنی معمولترین روش ها هستند. تحت شرایط واقعی حسگرها باید در طولانی مدت پایدار و نسبت به مولکول هدف حساس و انتخابگر باشند



شکل٢- خمیدگی کانتیلور در حضور مولکول های تثبیت شده روی سطح

٦-١-١- روش های نوری

الف -نور لیزر بر انتهای آزاد کانتیلور که به عنوان آیینه عمل می کند متمرکز می شود. به منظور افزایش انعکاس کانتیلورهای تجاری عمدتاً با لایه نازکی از طلا پوشش داده می شوند. نور منعکس شده به آشکارساز نوری برخورد می کند .وقتی کانتیلور خم می شود نور لیزر بر روی آشکارساز نوری حرکت می کند. فاصله طی شده توسط محور لیزر با انحراف کانتیلور متناسب بوده و با فاصله کانتیلور-آشکارساز نوری افزایش می یابد که باید در کالیبراسیون لحاظ شود .نکته قابل توجه در این روش این است که



شکل ٣-انعکاس نور لیزر از انتهای کانتیلور به یک فتودتکتور ترجیحاً چهار قسمتی تابانده می-شود. در حالت استراحت لکه نور روی هر چهار قسمت بطور مساوی توزیع می شود در حالیکه در اثر خمیدگی جابه جایی عمودی لکه روی فتودتکتور مشاهده می شود.

http://edu.nano.ir

شیب در نقطه برخورد لیزر به کانتیلور جهت تعیین نسبت خمیدگی کانتیلور به جابه جایی تنظیم شود[۳].

-این روش، تفکیک در حد آنگسترم را فراهم می کند که به آسانی انجام می گیرد. مشکل عمده این تکنیک این است که نیاز به ابزارهای خارجی برای اندازه گیری انحراف دارد . بنابراین چینش متوالی و کالیبره کردن آن بسیار وقت گیر است.

برای بدست آوردن پاسخ آرایه ها به این روش یک چالش تکنولوژیکی وجود دارد چرا که به آرایه ای از منابع لیزر به تعداد آنالیت های مورد شناسایی نیاز است. در این تکنیک ترتیب on و off هر منبع لیزر برای اجتناب از همپوشانی محورهای منحرف شده روی آشکارساز نوری ضروری است. این مشکل عمدتاً با استفاده از روبش منبع لیزر حل می شود و محور لیزر مرتباً طول آرایه را اسکن می کند

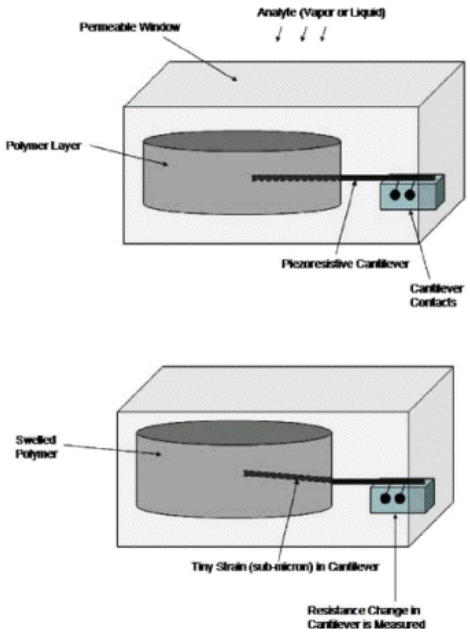
ب -برای مینیاتوری کردن(Miniaturization) ، کانتیلور باید بصورت تجمعی با یک سیستم قرائت ساخته شود تا از تنظیمات خارجی و اثرات محیطی اجتناب شود. یک راه برای تأمین چنین هدفی استفاده از نوعی سیستم های مجتمع نوری است که در آن میزان خمیدگی از طریق نشان دادن تغییرات در شدت نور انتقال یافته از طریق کانتیلور که بعنوان انتقال دهنده موج عمل می کند تعیین می شود. نور پس از ورود به سیستم از طریق انتقال دهنده موج، ورودی عرض شکاف را به سمت کانتیلور طی می کند و پس از کوپل به کانتیلور مسیر خود را ادامه می دهد و از طریق موج بر خروجی از سیستم خارج می شود. وقتی کانتیلور خم می شود مقداری از نوری که میتواند به موج بر کانتیلور کوپل شود کاهش می‌یابد و شدت نور خروجی افت می کند. از تغییرات شدت نور می‌توان به میزان خمیدگی کانتیلور پی برد زیست حسگرهای نوری نسبت به انواع دیگر زیست حسگرها از امتیازاتی چون آشکارسازی های چندآنالیتی و مونیتورینگ پیوسته برخوردارند.

۱-۶-۲- کانتیلورهای پیزو

حسگرهای مبتنی بر میکروکانتیلور مقاومتی پیزور، تغییرات مقاومت ناشی از فشار قرار گرفتن در معرض آنالیت موردنظر را اندازه می گیرند. این فشار زمانی اتفاق می افتد که آنالیت جذب سطحی یا متصل به ماده حسگر پوشش یافته روی کانتیلور می شود. در این سیستم کانتیلور بطور کامل یا جزئی داخل مواد حسگر قرار می‌گیرد

قسمتی از ماده حسگر که در معرض آنالیت ها است آنالیت را بطور انتخابی جذب می کند و در نتیجه تغییر حجم کوچکی در ماده حسگر ایجاد می شود که به عنوان تغییر مقاومت در کانتیلور اندازه گیری می شود. به این ترتیب آنالیت آشکارسازی می شود .عنصر کلیدی در طراحی این نوع کانتیلور ساخت ترکیبی است که در معرض آنالیت موردنظر متورم شده یا ابعادش تغییر کند. از پلیمرهای آلی رایج بعنوان ماده حسگر برای آشکارسازی حضور بخار آب و بسیاری ترکیبات آلی فرار مانند استون، تولوئن، اتانول، هگزان و .... استفاده شده است. مولکول های آنالیتی که پارامترهای انحلال آنها نزدیک و متناسب با پلیمر باشد به آسانی روی آن پلیمر توزیع می شوند. بنابراین از آرایه هایی از حسگرها با پارامترهای انحلال پذیری مختلف می توان برای شناسایی دامنه وسیعی از گونه های آنالیت استفاده کرد. هیدروژل های سنتزی (Synthetic Hydrogels) می توانند تغییرات حجمی بزرگی را در پاسخ به تغییرات دما، pH، رطوبت و فاکتورهای دیگر تحمل کرده و مواد مناسبی جهت طراحی کانتیلورهای مقاومتی پیزو برای ثبت تغییرات این پارامترها محسوب می شوند. مواد زیستی خالص نیز که در اثر اتصال به آنالیت تغییرات حجم سنجی قابل اندازه گیری با کانتیلور را داشته باشند می توانند به عنوان حسگر استفاده شوند. مولکولهای لایه حسگر ممکن است آنالیت را جذب سطحی کنند یا با آن مخلوط شوند و یا پیوند شیمیایی ایجاد کنند

http://edu.nano.ir



شکل ٤–حضور انالیت منجر به تغییرات ولتامتری در ماده حسگر می شود.

برای اینکه مقاومت پیزو قابل مشاهده باشد، هدایت الکتریکی در طول ضخامت کانتیلور باید نامتقارن باشد که اغلب توسط اختلاط (Dopping) اختلافی ماده صورت می گیرد. وقتی ماده مقاومتی پیزور مانند سیلیکون مختلط شده (Dopped)تحت شرایط مکانیکی قرار می گیرد، هدایت الکتریکی آن تغییر می کند. برای اندازه گیری تغییر در مقاومت، کانتیلورهای سیلیکون باید در شرایط بایاس (Bias)مستقیم پل وتستون قرار گیرند. در پل وتستون یک زوج کانتیلور قرار می گیرد که یکی بعنوان رفرانس عمل می کند. خروجی سیستم، سیگنال تفاضلی بین دو کانتیلور است. نسبت سیگنال به نویز در این روش قویاً بهبود می یابد و نویز حاصل از اتصالات غیرویژه، نوسانات حرارتی و لرزش ها حذف می شود. اتصالات غیرویژه به سطح مشکلی عمومی است که باید در تمام آنالیزها به حداقل برسد .اگر چه حذف کامل این پارامترها غیرممکن است می توان تأثیر آن روی آشکارسازی را با استفاده از کانتیلور رفرانس کنترل کرد .

کانتیلورهای پیزورسیستیو در مقایسه با نوع نوری چندین امتیاز دارند:

-آشکارسازی پیزورسیستیو می تواند در محلول های غیرشفاف و مایعات آشفته صورت گیرد.

-نیازی به چینش وقت گیر لیزر نیست.

-این سیستم قرائت می تواند بصورت ائتلافی روی ورق سیلیکون قرار گیرد.

-کنترل دما به آسانی انجام می گیرد.

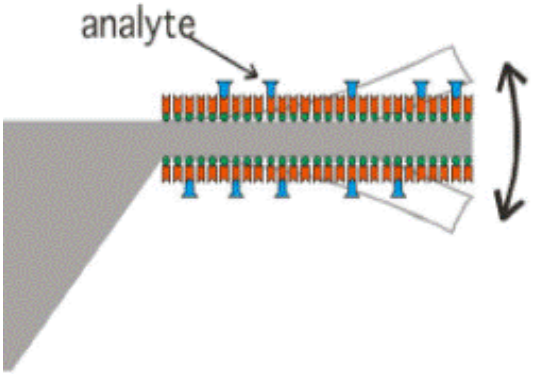
-با کوچک کردن و ساخت آرایه ها سازگار است و هزینه کمتری دارد.

ضعف عمده، سطح نویز ذاتی است که در مقایسه با کانتیلورهای نوری مستقیماً بر تفکیک و حساسیت اثر می گذارد

کنترل دما می تواند بعنوان ابزاری برای شکستن پیوندهای لیگاند– پذیرنده بکار رود. بنابراین لایه حسگر بازتولید می–شود

۲–٦– روش دینامیک

در روش دینامیک، کانتیلور بطور مکانیکی در فرکانس رزونانسی خود تحریک می شود که اتصال آنالیت موجب جابه جایی این فرکانس رزونانسی می شود و توسط پل وتستون مجتمع با پیزورسیستو حس می شود



شکل ٥– رزنانس کانتیلور در حالت دینامیک

تغییرات در فرکانس رزونانسی می تواند با اندازه گیری نویز گرمایی کانتیلور آشکارسازی شود. هنگام کار در مایعات پیک رزونانس بسیار کمتر از هوا انتقال پیدا می کند که از اثر میرایی مایعات ناشی می شود. این فاکتور اندازه‌گیریهای بر مبنای روش دینامیک را به شدت متاثر می کند. در نتیجه این روش برای نشان دادن فرآیندهای بیوشیمیایی در محیط

آبی نسبت به روش استاتیک کارآمدی کمتری دارد. حسگرهای کانتیلور که در روش استاتیک عمل می کنند بعنوان شیوه ای برای سنجش های نانومکانیکی زیست مولکولی مفید ترند. برای رسیدن به حساسیت بالا هنگام کار با مایعات در روش دینامیک پیش فعالسازی کانتیلور با استفاده از تغییر زمینه الکتریکی، مغناطیسی یا صوتی ضروری است. بطور کلی حساسیت روش استاتیک دو تا سه برابر از روش دینامیک بیشتر است

پل وتستون پیزو رسیستیو برای تشخیص نوسان رزنانسی در لبه کانتیلور جایی که ماکزیمم فشار مکانیکی وجود دارد جاگذاری می شود. در حالیکه در مورد سیستم استاتیک حیطه اندازه گیری در طول کانتیلور بوده و منطقه وسیعتری را پوشش می دهد

در بررسی مولکول های پیچیده مثل پروتئین ها چند منبع فشار احتمالی دیگر غیر از اثر جذب سطحی آنالیت روی کانتیلور وجود دارد. برهمکنش الکترواستاتیک جذب سطحی شده های مجاور، تغییرات در آبگریزی سطح و تغییرات ساختاری مولکول های جذب شده همگی می توانند عامل فشار باشند. در نتیجه تغییرات در فشار می‌تواند مستقیماً به انرژی پیوند لیگاند- پذیرنده مرتبط نباشد .این مسئله مخصوصاً برای جذب سطحی زیستی به خاطر پیچیدگی برهمکنش های مربوطه مطرح است. بعنوان مثالی از پیچیدگی این مسئله مشاهده نحوه جذب سطحی DNA مکمل روی سطح کانتیلور است که می تواند بسته به نیروی یونی بافری که هیبریداسیون در آن اتفاق می افتد منجر به فشار کششی یا تراکمی شود که ناشی از برهمکنش دو نیروی مخالف است. کاهش آنتروپی ناشی از جذب سطحی DNAبعد از هیبریداسیون که منجر به کاهش فشار تراکمی است و دافعه الکتروستاتیک بین DNA جذبی که منجر افزایش فشار تراکمی است از اثر پیوندهای غیرویژه مولکول ها و منابع نویز مانند لرزش و تغییرات دما با استفاده از کانتیلور رفرنس می توان اجتناب کرد

در کانتیلورها با افزایش نسبت طول به ضخامت حساسیت بالا می رود و نویز مکانیکی خارجی مستقیماً حداقل انحراف قابل آشکارسازی را متأثر می کند. حساسیت بالا و بطور همزمان نویز پایین با استفاده از کانتیلورهای کوچکتر فراهم می شود. کانتیلورهای کوچکتر همچنین به خاطر فرکانس رزونانسی بالا دارای قدرت پاسخ‌دهی بالا می باشند

حساسیت آشکارسازی انحراف کانتیلور ناشی از جذب سطحی و تغییر فرکانس رزنانسی ناشی از بارگذاری می تواند در حد ppb و ppt باشد [۵]. میکروکانتیلورهای بسیار نازک تا نیروی N18-10 را اندازه می گیرند

۷- بحث و نتیجه گیری

نانو و میکروکانیتلورها در آشکارسازی مواد شیمیایی مثل ترکیبات فرار، مواد منفجره، گونه های یونی، سموم، آلاینده های غذا و محیط، آفت کشها و مواد بیولوژیکی مانند آشکارسازی DNA و پروتئین و گلوکز و ... بکار می روند بطور عمومی زیست حسگری به مهارتی بیش از حسگری های شیمیایی و فیزیکی نیاز دارد. زیرا فرایندهای بیوشیمیایی و طبیعت محیط عمل از پیچیدگی بیشتری برخوردار است. در کاربردهای زیست حسگری آشکارسازی معمولاً در محیط مایع (محلول) صورت می گیرد. جریان و اختلاط محلول ایجاد آشفتگی می کند و بر انحراف کانتیلور تأثیر می گذارد. بعلاوه یک تغییر تدریجی در انحراف مشاهده می شود که می تواند ناشی از فرایند آرام الکتروشیمیایی در سطح کانتیلور و بازآرایی های سطح حسگر باشد که معمولاً از چند لایه های مولکول های پیچیده نظیر پروتئین ها ایجاد می شود. استفاده از نانوفناوری در حسگرها و زیست حسگرها قابلیت مطلوب و موردنیاز را فراهم آورده است

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱. قدم پریناز، جمعه سنگی زهره ، نانوحسگرهای زیستی (نانوبیوسنسورها)، مجله دنیای نانو، شماره نهم، ۱۳۸٦،۳۱
2. L.G. Carrascosa, M. Moreno, M. A´ lvarez, L.M.Lechuga, Nanomechanical biosensors: a new sensing tool, Analytical Chemistry, Vol. 25, No. 3, 2006
3. R, Raiteri, M, Grattarola, H.J. Butt, P. Skladal ,Micromechanical cantilever-based biosensors ,Sensors and Actuators B, Vol. 79, 2001
4. A.R.A. Khaled, K. Vafai, M. Yang, X. Zhang, C.S. Ozkan, Analysis, control and augmentation of microcantilever deflections in bio-sensing systems, Sensors and Actuators B, Vol. 94, 2003
5. C.L. Britton Jr., R.L. Jones, P.I. Oden, Z. Hu, R.J. Warmack, S.F. Smith, W.L. Bryan, J.M. Rochelle Multiple-input microcantilever sensors, Ultramicroscopy, Vol. 82, 2000
6. F. S. Ligler, Perspective on Optical Biosensors and Integrated Sensor Systems, Anal. Chem. Vol. 81, 2009
7. Cubanacán, Playa, C. L. Habana, Cantilever Biosensor, Biotecnología Aplicada, Vol. 23, No. 4, 2006
8. B. C. Fagan, C. A. Tipple, Z. Xue, M. J. Sepaniak, P. G. Datskos, Modification of microcantilever sensors with sol-gels to enhance performance and immobilize chemically selective phases, Talanta, Vol. 53, 2000
9. K. W. Wee, G. Y. Kang, J. Park, J. Y. Kang, D. S. Yoon, J. H. Park, T. S. Kim, Novel electrical detection of label-free disease marker proteins using piezoresistive self-sensing microcantilevers, Biosensors and Bioelectronics, Vol. 20, 2005
10. J.J. Headrick, M.J. Sepaniak, N.V. Lavrik, P.G. Datskosa, Enhancing chemi-mechanical transduction in microcantilever chemical sensing by surface modification, Ultramicroscopy, Vol. 97, 2003
11. R.L. Gunter, W.G. Delinger, K. Manygoats, A. Kooser, T.L. Porter, Viral detection using an embedded piezoresistive microcantilever sensor, Sensors and Actuators A,Vol. 107, 2003
12. K.U. Kirstein, Y. Li, M. Zimmermann, C. Vancura, T. Volden, W. H. Song, J. Lichtenberg, and A. Hierlemannn, Cantilever-Based Biosensors in CMOS Technology, Computer society
13. P.G. Datasco, M.J. Sepaniak b, C.A. Tipple, N. Lavrik, photomechanical chemical microsensors, Sensors and Acturators B, Vol. 76, 2001

http://edu.nano.ir

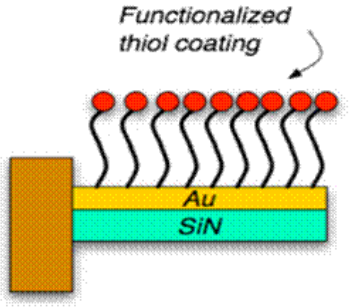
۱۰
۵

قسمت پنجم: ساخت و اصلاح سطح در حسگرهای زیستی نانومکانیکی

عضو زیستی به عنوان عامل تشخیص‌گر در یک زیست حسگر از گزینش‌پذیری بالایی برای برهم کنش زیستی و آشکارسازی آنالیت (ماده مورد تجزیه) برخوردار است. مبدل فیزیکی پدیده شناسایی را به یک اثر قابل اندازه گیری مانند سیگنال الکتریکی، نشر نوری یا حرکت مکانیکی تبدیل می کند. این اثر در نهایت توسط سیستم قرائت اندازه گیری می شود. نانوکانتیلورها و میکروکانتیلورها می توانند در ساختمان زیست حسگرها بعنوان مبدل سیگنال شیمیایی به حرکت مکانیکی با حساسیت بالا بکار می روند. جنس کانتیلور ها از از ترکیبات سیلیکون و یا از جنس بعضی پلیمرها بوده و عامل‌دار کردن سطح کانتیلور با گیرنده های ویژه آنالیت کلید استفاده از کانتیلورها برای آشکارسازی گزینشی مولکول ها می باشد.

۱- مقدمه : ساخت کانتیلورها

کانتیلورها سکوهای فنری در اندازه های نانو و میکرو می باشند که از یک انتها متصل و از انتهای دیگر آزادند. اتصال



شکل ۱- ساختار کانتیلور

ماده مورداندازه‌گیری به گیرنده ویژه در سطح کانتیلور سبب خمیدگی یا تغییر فرکانس رزونانس در انتهای آزاد کانتیلور می گردد. انعطاف پذیری ذاتی همراه با دسترسی به تکنیکهای طراحی شده برای نمایش خمیدگی، کانتیلورها را به ابزارهای قوی همه جانبه تبدیل کرده است.

کانتیلورها نوعاً از Silicon/Silicon nitride یا مواد پلیمری ساخته می‌شوند که محدوده ابعاد آنها از دهها تا صدها میکرومتر طول و چند ده میکرومتر عرض و صدها نانومتر ضخامت می‌باشد. همچنین کانتیلورها می‌توانند بصورت آرایه‌هایی شامل ده تا هزاران کانتیلور باشند که جایگزین مناسبی برای تراشه‌های پروتئین و DNA رایج هستند.

کانتیلورهای سیلیکون و نیترید سیلیکون و اکسید سیلیکون بصورت تجاری و در اشکال مختلف در اندازه های قابل مقایسه با کانتیلورهای (Atomic Force Microscopy) AFM موجودند. کانتیلورها با استفاده از تکنولوژی پروسه فیلم نازک مقاوم ساخته می‌شوند که بطور ارزان با بازده بالا و امکان بازتولید خوب فراهم می‌شوند. برای اجتناب از خمیدگی ذاتی کانتیلور، لایه ساختاری باید از اختلاف فشار آزاد باشد.

حساسیت کانتیلور به شدت تابع ثابت فنر می‌باشد. هر چه ثابت فنر پایین تر باشد حساسیت اندازه‌گیری بر مبنای روش استاتیک در مایعات بالاتر است. عامل کلیدی که شدیداً ثابت فنر کانتیلور را متأثر می کند ضریب یانگ است که مستقیماً با خواص ماده کانتیلور ارتباط دارد. کانتیلورهای ساخته شده از سیلیکون یا مواد مرتبط ضریب یانگ بالایی دارند اما کانتیلورهایی که از مواد نرمتر ساخته می‌شوند. برای اندازه‌گیری انحراف استاتیک بسیار حساس خواهند بود. بنابراین پلیمرها با ضریب یانگ خیلی کمتر از سیلیکون بعنوان ماده جایگزین برای ساخت کانتیلورها استفاده می شوند. بین پلیمرها SU-8 بسیار حساس می باشد که ثابت یانگ حدود ۴۰ برابر کمتر از سیلیکون نشان می‌دهد.

* شبنم هاشم زاده (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

استفاده از این مواد ساخت کانتیلورهارا ارزان، سریع و قابل اطمینان می‌سازد.

اصلاح شکل و ابعاد کانتیلورها می‌تواند ثابت فنر را بهبود بخشد. هر چه کانتیلور طولانی تر و نازکتر باشد ثابت فنر کوچک تر و کارایی بهتر خواهد بود.

جهتگیری های بعدی در زیست حسگرهای نانومکانیکی، عمدتاً متوجه راهکارهای جدید ساخت در جهت افزایش پاسخ کانتیلور می باشد. یکی از موارد، کار روی مینیاتوریزه کردن کانتیلور تا مقیاس نانو می باشد. نانوکانتیلورها ثابت فنر بزرگی نشان می دهند و برای آشکارسازی خمیدگی ناشی از جذب سطحی کانتیلور نامناسب اند اما می توانند برای اندازه گیری های دینامیک(رجوع شود به شرح روش های دینامیک و استاتیک در مقاله حسگرهای زیستی نانومکانیکی ۱) با حساسیت بسیار بالا بکار روند. انتظار می رود نانوکانتیلورها آشکارسازی جرمی با حساسیت بسیار بالا فراهم کنند و نهایتاً به سطح تک مولکولی برسند همچنین روی ساختارهای نانو برای افزایش سطح فعال تمرکز می‌شود. پوشش سطح با نانوذرات طلا مثال هایی از این جهت گیری‌اند که بطور جدی ثابت فنر را کاهش می دهد و می‌تواند پاسخ کانتیلور را با توان دوم افزایش دهد. بعلاوه سطوح فعال گسترده تر نانوساختاری، تعداد سایتهای پیوندی برای آنالیت را افزایش می دهند.

همراهی سامانه قرائت با کانتیلور سبب قابل حمل شدن مجموعه شده و کاهش در هزینه و افزایش در سرعت عمل را به همراه خواهد داشت. با این تکنیک S/N) نسبت سیگنال به نویز) افزایش یافته و حساسیت به مداخلات بیرونی کم می شود که امکان عملکرد مستقل از کنترل های بیرونی را فراهم میکند. با استفاده از کانتیلور رفرنس نیز می‌توان نویز در سیگنال خروجی را کاهش داد. در این حالت، حرکات کانتیلور آزمایشی در مقایسه با کانتیلور رفرنس بررسی می‌شود. کانتیلور رفرنس تنها تحت تاثیر محرک های خارجی ناخواسته به حرکت در می آید.

اصلاح و عامل‌دار کردن کانتیلورها

کلید استفاده از کانتیلورها برای آشکارسازی گزینشی مولکولها، قدرت عامل‌دار کردن یک سطح کانتیلور به روشی است که مولکول هدف ترجیحاً به سطح عاملدار باند شود. بنابراین حساسیت و بازتولید و آنالیز مستقیماً تحت تاثیرپذیرنده (Receptor) تثبیت شده بر روی کانتیلور است. لایه پذیرنده باید ۱- نازک (برای جلوگیری از تغییرات در خواص مکانیکی کانتیلور) ۲- یکنواخت (برای تولید فشار سطحی بزرگ و یکنواخت ۳- متراکم (برای پیشگیری از برهمکنش با بستر جامد زیرین) باشد. همچنین از اجازه دسترسی توسط مولکول هدف برخوردار بوده و پایدار و قوی باشد. بنابراین پذیرنده باید بطور کووالانسی روی سطح تثبیت شود و مولکول های پذیرنده باید از درجه آزادی کافی برای برهمکنش با لیگاند ویژه در محیط برخوردار باشند. فعالیت پذیرنده باید از نظر زمانی دوام داشته و امکان بازتولید لایه حسگر (Reproducibility) وجود داشته باشد تا امکان استفاده مجدد فراهم شود. فلزات نجیب اغلب بعنوان بستر جهت تثبیت لایه ها یا بعنوان کاتالیست برای جذب سطحی گاز روی کانتیلور تثبیت می شوند. تبخیر و پخش امکان کنترل دقیق ضخامت و توزیع لایه فلزی را فراهم می کند.

معمولاً سطح کانتیلور با یک لایه نازک از طلا پوشیده می شود که یک فرصت عالی برای ایجاد تک لایه خود انباشته (SAM- Self Assembeled Monolayer)از مواد تیول دار فراهم می کند. طرف دیگر این ترکیب تیول دار متناسب با آنالیت یا پذیرنده انتخاب می شود (جهت اتصالات انتخابی). گروه سولفور در زنجیر تیول تمایل زیادی به اتصال با سطح طلا دارد. بنابراین تک لایه چگال و پایداری ایجاد می شود. پوشش طلا همچنین موجب افزایش انعکاس سطح می شود. سطح طلای خالص در تماس با هوا انرژی آزاد سطح بزرگی دارد و در معرض آلکیل تیولها در فاز گاز پاسخ بزرگی نسبت به پیوند کووالان تیول- طلا

http://edu.nano.ir

نشان می‌دهد. البته روشهایی برای تثبیت مستقیم مولکولهای زیستی روی SU-8 بدون نیاز به لایه طلا ایجاد شده اند.

برای بهبود پاسخ کانتیلور در محیط های آبی از سطوح با ساختارهای نانو و اصلاح با SAM استفاده می شود. ایجاد ساختارهای نانو سبب افزایش سطح در دسترس برای SAM و پیوند آنالیت شده و مانع خروج پوشش از حالت یکنواختی است. ایجاد خوشه‌های فلزی نانو روی یک طرف کانتیلور سبب افزایش بزرگی در انحراف ناشی از آنالیت می شود. از نتایج مهم اصلاح با کلوئید و خوشه افزایش سطح است. با افزایش سطح نانوساختاری، سطح و فاز پذیرنده در دسترس و در نتیجه پاسخ ها افزایش می یابد و حساسیت بالا می رود.

فاکتور افزایش پاسخ به کانتیلور صاف/پاسخ به کانتیلور نانوساختار

اصلاح با نانوساختار نویز را بطور جزئی افزایش میدهد و حد تشخیص (LOD) و گستره پویایی (Dynamic Range) را بهتر میکند. تغییر در ماده شیمیایی و نانوساختار منجر به انواع اصلاح در سطح کانتیلور و انتخابگری می‌شود.

تنوع پوششهای بکار رفته بر سطح کانتیلور سبب افزایش حساسیت و انتخابگری می‌شود. کانیتلورهای پوشش یافته با پلی دی متیل سیلوکسان و فیلم نازک فازهای ساکن کروماتوگرافی پلیمری برای آشکارسازی ترکیبات آلی فرار و پوششهای طلا برای آشکارسازی آلکان تیول ها بکار می روند. سل – ژل در بیشتر کاربردها بعنوان ماتریکس پایه متخلخل بکار می رود که گونه های آنالیت به صورت انتخابی در آن به تله می افتند. فرایند سل ژل به خاطر اینکه ژلاتین می تواند در دماهای پایین تنوعی از مواد حساس به دما را کپسوله کند، کاربردی است .

قرارگیری مستقیم DNA پروب از طریق خودانباشتگی الیگونوکلوئید نشان دار با تیول روی کانتیلورهای طلا پوش از سهولت و رواج بالایی برخوردار است. هرن و تارلو تثبیت الیگونوکلئوتیدهای DNA تک رشته روی طلا از طریق اتصال سولفور را نشان دادند. اتم سولفور تغییر بزرگی را در فشار سطحی از طریق تثبیت DNA در تباین با DNAغیراصلاح شده باعث می شود. پوشش سطحی مستقیماً سرعت هیبریداسیون را متأثر می کند. بعلاوه غلظت بافر محلول DNA تیوله با کاهش برهمکنش های غیرکووالانسی در غلظتهای پایین نمک، اثر عمده‌ای بر پوشش سطح دارد.

جذب سطحی کووالانسی پروتئین ها بر سطح طلای کانتیلور می تواند توسط تنوع وسیع فرآیندهای شیمیایی بدست آید که پایداری و بازتولید پوشش پروتئینی را تضمین می کند. مشکل عمده جذب سطحی شیمیایی این است که بعضی از گروه های عاملی می توانند نسبت به جهت گیری سایت های فعال پروتئین تصادفی عمل کنند که منجر به جلوگیری از پیوند با آنالیت می شود. بنابراین انتخاب فرآیند مناسب تثبیت به منظور اجتناب از سرعت پایین فعالیت پذیرنده پروتئین امری کلیدی است.

بنابراین ساخت و کاربرد زیست حسگرها به دانش، تکنولوژی و مهارت بالایی نیازمند است.

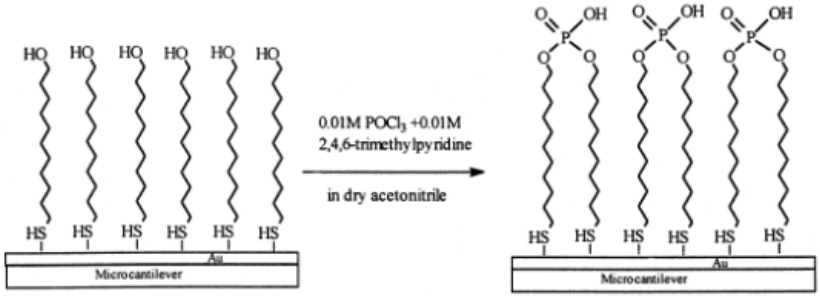
۳- افزودن آنالیت

برهمکنش آنالیت پذیرنده می تواند برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر باشد. در حضور چندین آنالیت و پذیرنده اتصال آنالیت ها به پذیرنده‌ها می تواند رقابتی-Competitiveچند آنالیت به یک پذیرنده) یا غیررقابتی (هر آنالیت به یک پذیرنده) باشد. میزان تمایل آنالیت به پذیرنده مشخص در یک سیستم رقابتی، میزان اشغال سایت های پذیرنده توسط آن آنالیت را تعیین می کند. برای اتصالات باید زمان مناسبی تخصیص داده شود تا یک حالت پایدار و یکنواخت که برای آشکارسازی موردنیاز است در سطح کانتیلور ایجاد شود

٤- اطلاعات حاصل از کانتیلور

۱- غلظت آنالیت: تغییر فرکانس رزنانسی کانیتلور (روش دینامیک) یا شاخص خمیدگی سطح (روش استاتیک) با

http://edu.nano.ir



شکل۲- طرح واکنش و ساختار سطحی

غلظت آنالیت متناسب است. محلول می توانند توسط مولکول های خالص فراهم شود یا آنالیت بخشی از یک مخلوط پیچیده باشد. در حالت دوم، مولکول های متعدد دیگری نیز می توانند در نمونه موردنظر با مولکول های آنالیت همراه باشند که با توجه به رابطه اختصاصی آنالیت با گیرنده سطح کانتیلور امکان اندازه گیری یک آنالیت در مخلوط پیچیده فراهم است.

۲- سینتیک برهمکنش ها: محاسبه سرعت از طریق نمایش زمان واقعی برهمکنش مقدور است. پیشرفت برهمکنش بطور کمی با تعیین دوره زمانی پاسخ مشخص می شود. دامنه و زمان واکنش قبل از حالت ایستای جدید اطلاعات مربوط به غلظت آنالیت و سینتیک برهمکنش را فراهم می کند [۱۰]. برای بررسی سینتیک برهمکنش آنالیت- پذیرنده فرآیند باید برگشت پذیر باشد.

۵- کاربردهای تجزیه ای کانتیلورها

کانیتلورها در آشکارسازی مواد شیمیایی مثل ترکیبات فرار، مواد منفجره، گونه های یونی، سموم، آلاینده های غذا و محیط، آفت کش ها و مواد بیولوژیکی مانند آشکارسازی DNAو پروتئین و گلوکز و ... بکار می روند. طور عمومی زیست حسگری به مهارتی بیش از حسگری های شیمیایی و فیزیکی نیاز دارد. زیرا فرایندهای بیوشیمیایی و طبیعت محیط عمل از پیچیدگی بیشتری برخوردار است.

۵-۱- آشکارسازی یون ها

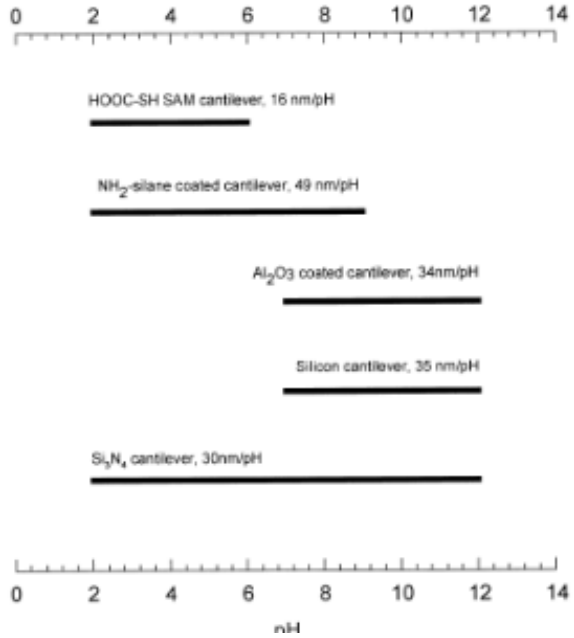
کلسیم یک یون مهم بیولوژیکی است که آشکارسازی آن در کاربردهای کلینیکی دارای اهمیت است. تکنیک جدیدی برای آشکارسازی مقادیر در حد آثار یون های کلسیم با استفاده از میکروکانتیلورهای اصلاح شده با تک لایه های خودانباشته انتخابگر یون ابداع شده است.

با غوطه ورسازی کانتیلور در محلول10-3 M ، -۱۱ مرکاپتون دکانول و متانول لایه خود انباشته شکل می گیرد. زمانی که کانتیلور با فسفوروس اکسی کلراید POCl3 تیمار می شود حساسیت به یون های کلسیم به حداکثر می رسد. فشار سطح وقتی یون های کلسیم از فلوسل عبور کرده و با گروه های فسفات برای ایجاد زوج یون ترکیب می شوند تغییر می کند که در نهایت کانتیلور خم می شود. این کانتیلور به یون های k+ و Na+ که در خون و بافت ها به وفور یافت می شوند (به عنوان یون های مزاحم) در غلظت های زیر 3-10 M پاسخی نمی‌دهد. [۱۱]

۵-۲- آشکارسازی pH محلول

pHمحلول با استفاده از کانتیلورهای اصلاح شده سیلیکون (SiO2)و نیترید سیلیکون (Si3N4) قابل اندازه گیری است. سطح اصلاح شده کانتیلور باری متناسب با pH مایع محیطی جمع آوری می کند و در نتیجه فشار سطحی اختلافی خم می شود. از طریق اصلاح شیمیایی با ٤- آمینو بوتیل تری اتوکسی سیلان و ۱۱- مرکاپتون دکانوئیک اسید و اصلاح فلزیAu/Al ، pHدر محدوده ۱۲-۲ قابل اندازه گیری است. کانتیلورهای SiO2/Au اصلاح شده با آمینوسیلان pH را در گستره ۸-۲ و کانتیلورهای Si3N4/Au در گستره ٦-۲ و ۱۲-۸ بخوبی آشکارسازی می کنند. بنابراین استفاده از آرایه ای از کانتیلورها با پوشش های مختلف امکان آشکارسازی pH در محدوده ۱۲-۲ را فراهم می کنند[۱۲].

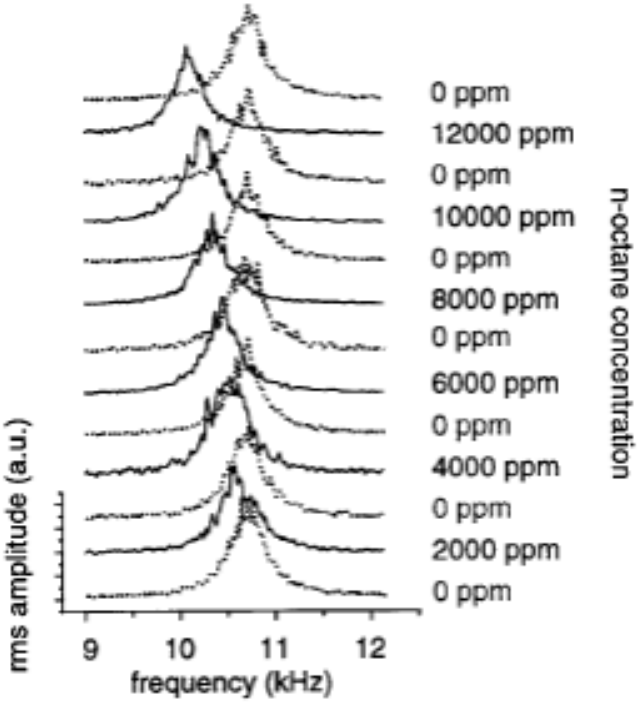
http://edu.nano.ir



شکل۳– ناحیه پاسخ دهی به pH و حساسیت (nm/pH) از کانتیلورهای مختلف

۵-۵- آشکارسازی مواد فرار n- :اکتان

کانتیلورهای SiNx می توانند به عنوان حسگرهای گازی مینیاتوری شده استفاده شوند. کانتیلور به منظور اندازه گیری n-اکتان با پلی دی متیل سیلوکسان بعنوان لایه حسگر شیمیایی پوشیده می شود و با بارگذاری از طریق جذب مولکول های گازی و اندازه گیری تغییرات فرکانس رزونانسی سطح آشکارسازی می شود. برای آشکارسازی n-اکتان حساسیت ۰.۰۹۹ Hz/ppmبدست آمده است. توسعه حسگرهای مینیاتوری شده برای آشکارسازی گازها و بخارات برمبنای کانتیلورهای تکی یا آرایه هایی از کانتیلورها دستاورد مهمی است. در این روش غلظت مولکول های آنالیت در لایه پلیمری می تواند تا توان های ۱۰ از غلظت آن در فاز گاز بیشتر باشد. در نتیجه سیگنال شیمیایی به شدت تقویت شده و باعث می شود چنین ابزارهایی نسبت به غلظت های کم گاز بسیار حساس باشند. حسگرها می توانند با پلیمرهای متفاوت با حساسیت ویژه نسبت به گازهای مختلف پوشش داده شوند تا آرایه ای از حسگرها حاصل شود. در این روش مخلوطی از گازها می توانند بطور همزمان آشکارسازی شوند. با افزایش غلظت n- اکتان کاهش بیشتری در فرکانس رزونانسی مشاهده می شود. بازگشت فرکانس رزونانسی به حالت اولیه بعد از تزریق بیانگر برگشت پذیری جذب n- اکتان روی پلیمر پلی دی متیل سیلوکسان است. جابجایی فرکانس رزنانسی برای آنالیت های مختلف متفاوت است که بیانگر وابستگی تغییر فرکانس رزنانسی به برهمکنش بین پلیمر و مولکول های آنالیت است [۱۳].



شکل ٤–طیف رزونانسی از کانتیلور پوشیده با PDMS برای غلظتهای مختلف از n اکتان

آشکارسازی کمی و کیفی بخارات آنالیت توسط آرایه

http://edu.nano.ir

کانتیلورهای سیلیکونی با تغییر مقاومت پیزو ناشی از تورم لایه پلیمری کانتیلور میسر است. ابزاری تحت عنوان بینی شیمیایی مصنوعی (Artificial Chemical Nose) ساخته شده که بطور همزمان به هشت آنالیت در فاز گاز پاسخ می دهد. این آنالیت ها شامل حلال های شیمیایی، سری همولوگ الکل های اولیه و اسانس های طبیعی است. از یک کانیتلور نیز بعنوان رفرانس استفاده می شود. سینتیک فرایند تورم با فشار بخار و قابلیت انحلال آنالیت در پلیمر مرتبط است. آشکارسازی کمی و کیفی مخلوط آنالیت ها از طریق پوشش کانتیلورها باسیستمی از پلیمرهای مختلف و مخلوط هایی از پلیمرها صورت می گیرد[١٤].

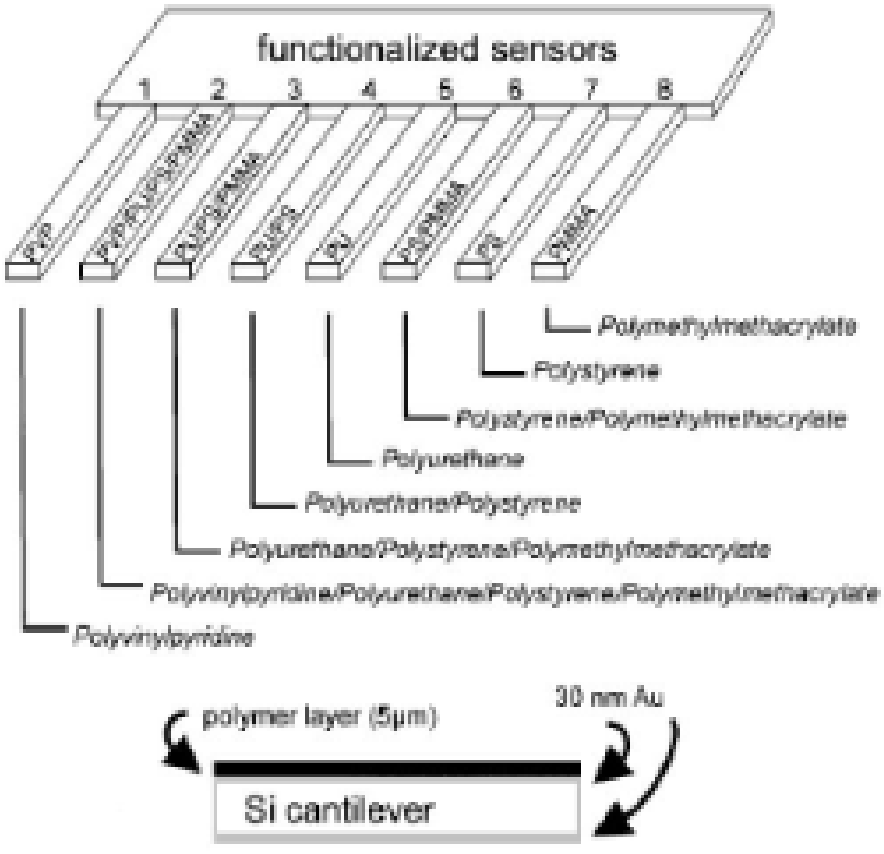
٦-٥- آشکارسازی پروتئین ها

برای تشخیص بیماریهایی مثل سرطان، آشکارسازی پروتئینهای چند گانه علائم بیماری مورد نیاز هستند. پروتئینها مستقیماً با بیماری های مختلف در ارتباط هستند. بنابراین امکان تشخیص دقیق بیماری ها با آشکارسازی پروتئینهای مناسب فراهم می شود.

آشکارسازی از طریق تغییرات فشار سطحی اتصالات ویژه Ag-Ab توسط پاسخ نانومکانیکی مستقیم میکروکانتیلورها صورت گرفته است. یک سنسور مقاومتی پیزو تغییر مقاومت فیلم با توجه به فشار سطح ناشی از اتصال ویژه زیست مولکول ها را اندازه می گیرد. با اتصال آنالیت به پذیرنده کانتیلور خم شده و مقاومت لایه مقاومتی پیزو تغییر می کند. آنتی ژن ویژه پروستات (PSA) و پروتئین های C-reactive (CRP) که علائم ویژه سرطان پروستات و بیماری قلبی هستند به این روش آشکارسازی شده اند. آنتی بادی ها نسبت به آنتی ژن های خود بسیار اختصاصی عمل می کنند .

صحت نتایج حاصل از این روش و اثبات اختصاصیت پیوند Ag-Ab با آزمایش های دیگر نظیر فلورسانس تأیید می شود.[٦]

استفاده از آپتامرها(قطعات اسیدنوکلئیک سنتزی ویژه آنالیت) بعنوان عناصر تشخیص در زیست حسگرها امکان آشکارسازی سریع و آسان پروتئین ها را فراهم می کند.



شکل ٥-تصویر شماتیک آرایه کانتیلورها با پوشش های پلیمری مختلف

http://edu.nano.ir

خواص ویژه آپتامرها سبب تولید آحسگرهای پایدار، حساس و انتخابگر، با امکان بازتولید و سازگار با وضعیت نمونه های واقعی می شود. آپتامرها در برابر تغییر شکل و دناتوره شدن (Denaturation) مقاوم هستند و می توانند توسط گروه های عاملی اصلاح شده و مستقیماً روی تراشه های زیستی تثبیت شوند. در نتیجه لایه های پذیرنده بسیار مرتب ایجاد می کنند و قادرند مولکول های کایرال (Chiral)را تشخیص دهند. آپتامرها بصورت سنتزی بدست می آیند و بسیار خالص اند همچنین نسبت به گیرنده های دیگر کوچکترند و امکان تثبیت موثر در دانسیته بالا را فراهم می کنند. بنابراین تولید، مینیاتوری کردن و تجمیع آپتاحسگرها نسبت به زیست حسگرهای دیگر ساده‌تر است. آپتامرهای DNA معمولاً به لحاظ شیمیایی پایدار بوده و امکان استفاده مجدد از زیست حسگر وجود دارد. برعکس آپتامرهای RNA توسط آندو نوکلئازهایی که در سرم وجود دارند تغییر شکل می یابند. بنابراین زیست حسگرهای برمبنای آپتامرهای RNA فقط برای اندازه گیری های محدود در محیط های بیولوژیکی بکار می روند. برای پیشگیری از تغییرشکل آپتامر RNA اصلاح نوکلئوتیدهای پیریمیدین با گروه های آمینو پیشنهاد می شود [۱۵].

۵-۷- آشکارسازی DNA

الیگونوکلئوتیدهای DNA تک رشته از طریق اتصال سولفور می توانند روی کانتیلور طلاپوش تثبیت شوند. این اتصال تغییر بزرگی در فشار سطحی از طریق تثبیت ssDNA نشاندار با تیول در تباین با ssDNA غیراصلاح شده نشان می دهد[۱].

همچنین یک لایه حسگر می تواند با استفاده از تک رشته DNAتیوله متصل به بستر طلا ایجاد شود که پیزو مقاومتی داخل این لایه فوراً به افزایش رشته DNA مکمل پاسخ می دهد و نسبت به رشته های متفاوت انتخابگر است[۷].

۶- بحث و نتیجه گیری

کانیتلورها در آشکارسازی مواد شیمیایی مثل ترکیبات فرار، مواد منفجره، گونه های یونی، سموم، آلاینده های غذا و محیط، آفت کش ها و مواد بیولوژیکی مانند آشکارسازی DNAو پروتئین و گلوکز و ... بکار می روند. حساسیت کانتیلور به شدت تابع ثابت فنر می باشد، هر چه ثابت فنر پایین تر باشد حساسیت اندازه گیری بر مبنای روش استاتیک در مایعات بالاتر است. عامل کلیدی که شدیداً ثابت فنر کانتیلور را متأثر می کند ضریب یانگ است که مستقیماً با خواص ماده کانتیلور ارتباط دارد. کانتیلورهای ساخته شده از سیلیکون یا مواد مرتبط که ضریب یانگ بالایی دارند در روش دینامیک مناسبند اما کانتیلورهایی که از مواد نرمتر ساخته می شوند برای اندازه گیری انحراف استاتیک بسیار حساس خواهند بود. بنابراین پلیمرها با ضریب یانگ خیلی کمتر از سیلیکون بعنوان ماده جایگزین برای ساخت کانتیلورها در روش استاتیک استفاده می شوند .

اصلاح شکل و ابعاد کانتیلورها می تواند ثابت فنر را بهبود بخشد. هر چه کانتیلور طولانی تر و نازکتر باشد ثابت فنر کوچک تر و کارایی بهتر خواهد بود. نانوکانتیلورها ثابت فنر بزرگی نشان می دهند و برای آشکارسازی خمیدگی ناشی از جذب سطحی کانتیلور نامناسب اند اما می توانند برای اندازه گیری های دینامیک با حساسیت بسیار بالا بکار روند.

کلید استفاده از کانتیلورها برای آشکارسازی گزینشی مولکول ها قدرت عاملدار کردن یک سطح کانیتلور به روشی است که مولکول هدف ترجیحاً به سطح عاملدار باند شود. بنابراین حساسیت و بازتولید و آنالیز مستقیماً تحت تاثیر پذیرنده تثبیت شده بر روی کانتیلور است. کانتیلورها در تعیین غلظت آنالیت و بررسی سینتیک برهمکنش ها ابزارهای کارآمدی می باشند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

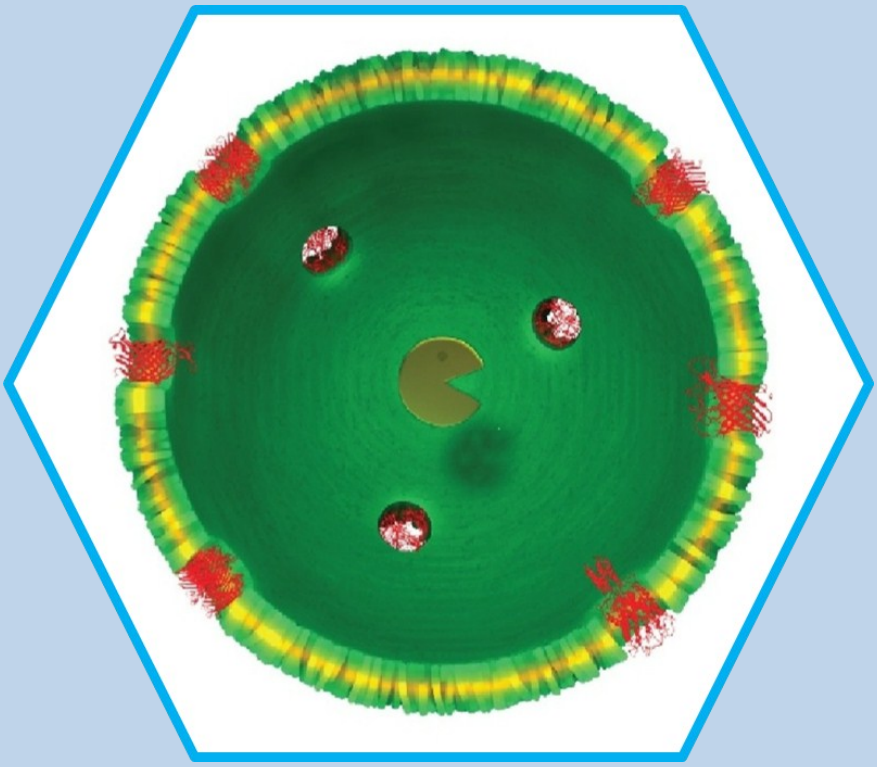
1. L.G. Carrascosa, M. Moreno, M. A´ lvarez, L.M.Lechuga, Nanomechanical biosensors: a new sensing tool, Analytical Chemistry, Vol. 25, No. 3, 2006
2. A. Johansson, M. Calleja, P.A. Rasmussen, A. Boisen, SU-8 cantilever sensor system with integrated readout, Sensors and Actuators A, Vol. 123, 2005
3. R, Raiteri, M, Grattarola, H.J. Butt, P. Skladal ,Micromechanical cantilever-based biosensors ,Sensors and Actuators B, Vol. 79, 2001
4. K.U. Kirstein, Y. Li, M. Zimmermann, C. Vancura, T. Volden, W. H. Song, J. Lichtenberg, and A. Hierlemannn, Cantilever-Based Biosensors in CMOS Technology, Computer society, 2005
5. A.R.A. Khaled, K. Vafai, M. Yang, X. Zhang, C.S. Ozkan, Analysis, control and augmentation of microcantilever deflections in bio-sensing systems, Sensors and Actuators B, Vol. 94, 2003
6. B. C. Fagan, C. A. Tipple, Z. Xue, M. J. Sepaniak, P. G. Datskos, Modification of micro-cantilever sensors with sol-gels to enhance performance and immobilize chemically selective phases, Talanta, Vol. 53, 2000
7. J.J. Headrick, M.J. Sepaniak, N.V. Lavrik, P.G. Datskosa, Enhancing chemi-mechanical transduction in microcantilever chemical sensing by surface modification, Ultramicroscopy, Vol. 97, 2003
8. P.G. Datasco, M.J. Sepaniak b, C.A. Tipple, N. Lavrik, photomechanical chemical microsensors, Sensors and Acturators B, Vol. 76, 2001
9. N. V. Lavrik, C. A.Tipple, M. J. Sepaniak, P. G. Datskos, Enhanced chemi-mechanical transduction at nanostructured interfaces, Chemical Physics Letters, Vol. 336, 2001
10. Cubanacán, Playa, C. L. Habana, Cantilever Biosensor, Biotecnología Aplicada, Vol. 23, No. 4, 2006
11. H.F. Ji, T.Thundat, In situ detection of calcium ions with Chemically modified Microcantilevers, Biosensors & Bioelectronics Vol.17, 2002
12. H. F. Ji, K.M. Hansen, Z. Hu, T. Thundat, Detection of pH variation using modifed microcantilever sensors, Sensors and Actuators, Vol. 72, 2002
13. M. Maute, S. Raible, F. E. Prins, D.P. Kern, U. Weimar, W. Gtipel, Fabrication and application of polymer coated cantilevers as gas sensors, Microelectronic Engineering,Vol. 46, 1999
14. M.K. Baller, H.P. Lang, J. Fritz, Ch. Gerber, J.K. Gimzewski, U. Drechsler, H. Rothuizen, M. Despont, P. Vettiger, F.M. Battiston, J.P. Ramseyer, P. Fornaro, E. Meyer, A cantilever array-based artificial nose, Ultramicroscopy, Vol. 82, 2000
15. A. Johansson, M. Calleja, P.A. Rasmussen, A. Boisen, SU-8 cantilever sensor system with integrated readout, Sensors and Actuators, 2005

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

نانو راکتورها

۸ نانو راکتورها

۱ قسمت اول: نانوراکتورها (۱) ۱۲۹۹
۲ قسمت دوم:نانوراکتورها (۲) ۱۳۰۹
۳ قسمت سوم: نانوراکتورهای خودآرا ۱۳۱۵

قسمت اول: نانوراکتورها (۱)

نانوراکتورها محفظه‌های بسیار کوچکی با ابعاد نانومتر هستند که با محافظت از کاتالیزورها در برابر تاثیرات محیطی و نیز محصور کردن واکنشگرها و کاتالیزورها در فضایی کوچک به مدت طولانی، پتانسیل زیادی برای بهبود تبدیل های شیمیایی دارند. به طور کلی نانوراکتورها را می توان به دو گروه نانوراکتورهای طبیعی و سنتزی تقسیم نمود. گروه اول عملکردی انتخاب پذیرتر و در عین حال ساختاری پیچیده تر دارند در صورتی که گروه دوم دارای تنوع بیشتر و ساختاری ساده تر هستند .تاکنون مولکول های گوناگون و انواع درشت مولکول ها برای تهیه ی نانوراکتورهای سنتزی مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر طیف وسیعی از واکنش های شیمیایی، فضای درون نانوراکتورها محیط مناسبی برای تولید نانوساختارهای مختلف می باشد.

۱ -مقدمه

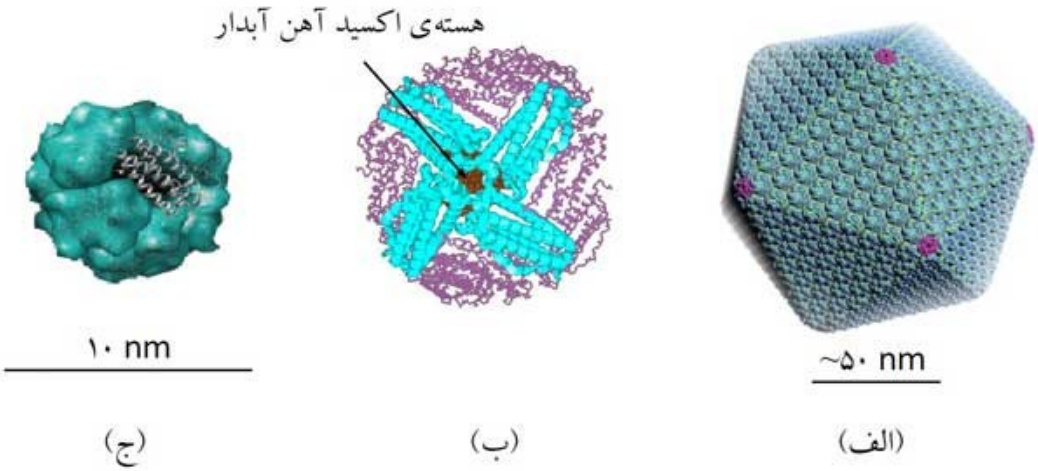
در مقیاس ماکروسکوپی، یک راکتور شیمیایی محفظه ای است که انجام واکنش را در حجم مشخصی ممکن می سازد. از مزایای استفاده از راکتور، امکان کنترل دقیق شرایط واکنش نظیر حلال، دما و سرعت هم زدن می باشد. در مقیاس میکرو و نانو نیز می توان محفظه هایی ایجاد کرد که حجم مشخصی از مخلوط واکنش را از محیط توده (Bulk Medium)جدا می کنند. اگر یک واکنش شیمیایی درون چنین محفظه ای محصور شود، در این صورت این محفظه یک نانوراکتور تلقی می شود. از مزایای استفاده از نانوراکتورها می توان به اعمال کنترل بیشتر بر انجام واکنش، انتخاب پذیری، جدا کردن مواد سمی و ناپایدار از محیط توده و به دنبال آن کاهش سمیت سیستم یا افزایش پایداری کاتالیزور و ایده آل بودن در فرایندهایی مانند دارورسانی)به دلیل اندازه کوچک آنها) اشاره کرد. معمولا مواد متخلخلی که یک بعد آنها کمتر از 100 nm باشد یا محفظه‌هایی با قطر کمتر از 500 nm به عنوان نانوراکتور در نظر گرفته می شوند. ولی در حالت کلی تر، قطر نانوراکتور را $\geq 1\ \mu m$ در نظر می‌گیرند. در یک دسته‌بندی کلی نانوراکتورها به دو گروه نانوراکتورهای طبیعی و نانوراکتورهای سنتزی طبقه بندی می‌شوند .نانوراکتورهای طبیعی شامل میکرومحفظه های پروتئینی باکتریایی (Protein-based Bacterial Microcompartment)، قفس های پروتئینی (Protein Cages)و ویروس ها می باشند نانوراکتورهای سنتزی تنوع بیشتری دارند و مولکولها، درشت مولکول ها، نانوساختارها و مواد جامد متخلخل را در بر می‌گیرند. هر یک از این موارد نیز زیرگروه های دیگری را شامل می‌شوند.

۲- نانوراکتورهای طبیعی

سلولها و اندامک های سلولی که ایده آل ترین نانوراکتورها محسوب می شوند دارای غشاهای لیپیدی هستند. این نانوراکتورها انتخاب پذیر می باشند، بدین معنی که قادر به تمایز بین مولکول های مختلف بوده و تنها به مولکول های خاصی اجازه ی ورود به حفره ی داخلی خود را می دهند. علاوه بر انتخاب پذیری، سلول ها با دارا بودن منافذی در غشا که با محرک های بیرونی نظیر تغییر pH باز و بسته می شوند، دارای حساسیت نیز می باشند. انتخاب پذیری و حساسیت ویژگی همه ی نانوراکتورهای طبیعی است

اخیرا محفظه های پروتئینی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در طبقه بندی کلی، پروتئین ها در شاخه درشت مولکول ها قرار می گیرند اما از آنجا که این ترکیبات

* گلناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان



شکل ۱– (الف) مدل پیشنهادی برای کربوکسیزوم، (ب) ساختار سه بعدی فریتین و (ج) پروتئین متصل به DNA

درشت–مولکول زیستی محسوب می شوند در بحث نانوراکتورهای طبیعی به آنها پرداخته خواهد شد.

۲–۱– میکرومحفظه های پروتئینی باکتریایی

نخستین نمونه از نانوراکتورهای طبیعی میکرومحفظه های باکتریایی هستند که به عنوان اندامک های پروتئینی در سلولهای باکتری ها حضور دارند. در این نانوراکتورها، چند هزار پروتئین، پوسته ای با ساختار چندوجهی را تشکیل می دهند که قطری بین ۸۰ تا 150 nm دارد و حاوی چندین آنزیم مختلف است .کربوکسیزوم ها (Carboxysomes) از این نوع میکرومحفظه ها هستند که در همه ی سیانوباکتری ها یافت می شوند و با کپسوله کردن (Encapsulating) آنزیمهای فرایند سوخت و ساز، سبب افزایش تثبیت دی‌اکسید کربن (CO2 Fixation) می گردند (شکل ۱–الف)

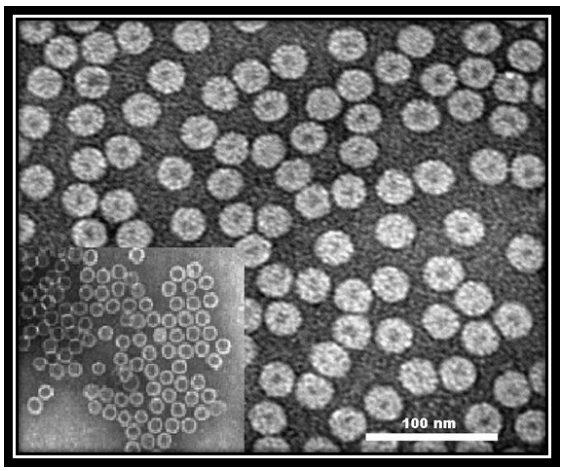
۲–۲– قفس های پروتئینی

در مقایسه با میکرومحفظه‌های پروتئینی که در زمینه‌های زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند، قفسهای پروتئینی به عنوان نانوراکتور کاربردهای غیرزیستی دارند .فریتینها Ferritins که پروتئین ذخیره سازی آهن هستند و دارای هسته ی اکسید آهن (III) آبدار می باشند، نخستین قفسهای پروتئینی محسوب می شوند که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند. فریتین قفسی کروی با قطر خارجی 12 nmو حفره ۸ nm است (شکل ۱–ب). این ترکیب به طور گسترده برای تهیه ی نانوذرات معدنی به کار می رود.

همچنین در واکنش هایی مانند احیای نوری برخی از ترکیبات آلی و احیای یون های فلزی نظیر کروم (VI) و مس (II) در محلول آبی، از فریتین به عنوان کاتالیزور استفاده شده است. علاوه بر فریتین، پروتئین های دیگری نظیر پروتئین های متصل به DNA که از آن در برابر آسیب های اکسایشی محافظت می کنند نیز، به عنوان قفس پروتئینی مورد مطالعه قرار گرفته اند (شکل ۱–ج)

۲–۳– ویروس ها

قفس پروتئینی ویروس ها که نوکلئیک اسید آنها را در بر می گیرد، کپسید (Capsid) نامیده می شود. با وجود تنوع کپسیدهای شناخته شده، تاکنون فقط یک کپسید به عنوان نانوراکتور برون–تن (In-vitro) مورد استفاده قرار گرفته است. این کپسید که متعلق به CCMV Cowpea Chlorotic Mottle Virus که ویروس عامل بیماری در گیاه لوبیا است



شکل ۲– تصویر TEM ازCCMV (تصویر بزرگ) و کپسید خالی آن (تصویر کوچک)

http://edu.nano.ir

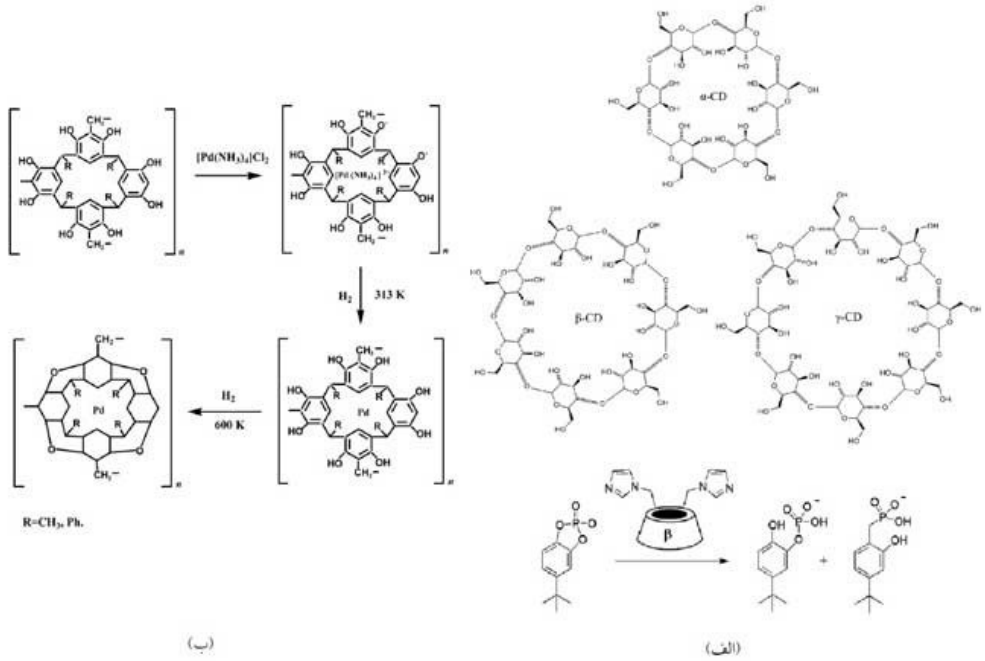
می باشد، دارای قطر خارجیnm۲۸ بوده و از ۱۸۰ لایه ی پروتئینی تشکیل شده است که حفره‌ای با قطر 18 nm را در بر می‌گیرند (شکل ۲). با استفاده از آنزیم پراکسیداز Peroxidase به عنوان کاتالیزور، اکسایش یک ترکیب غیر فلوروسانس (Non-fluorescent) و تبدیل آن به محصولی فلوروسانسی درون این نانوراکتور انجام شده است

۳- نانوراکتورهای سنتزی

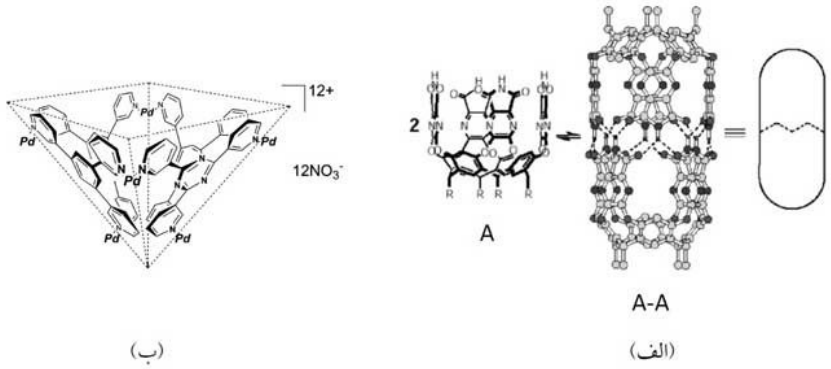
هر چند پوسته‌های پروتئینی ساختارهای طبیعی منحصر به فردی برای کاتالیز کردن واکنشها در مقیاس نانومتر محسوب می شوند، اما این ترکیبات بسیار پیچیده هستند . مولکول های سنتزی نانوراکتورهای ساده تری هستند که نسبت به انواع طبیعی آسان تر می توان آنها را کنترل کرد.

۳-۱- نانوراکتورهای مولکولی

تجمع تعدادی مولکول در کنار هم و تشکیل یک حفره برای انجام واکنش شیمیایی، یک نانوراکتور مولکولی را ایجاد می کند. گرچه طیف گسترده ای از مولکول ها در این گروه جای می گیرند اما می توان همه آنها را از نظر ساختاری در یکی از سه دسته ی کپسول ها(Capsules) ، میسل ها (Micelles) و وزیکول ها (Vesicles)جای داد. برهمکنشهایی که منجر به تشکیل یک کپسول می شوند به

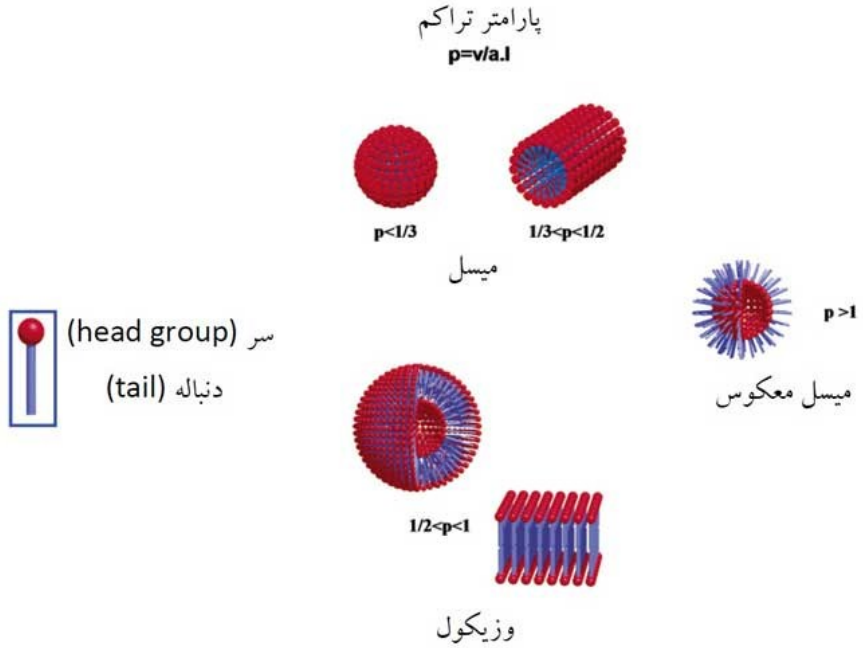


شکل ۳) الف) ساختار انواع سیکلودکسترین ها (بالا) و واکنش هیدرولیز فسفودی استرهای حلقوی که با یک-β سیکلودکسترین عامل دار شده کاتالیز می شود)پایین). (ب) واکنش احیای یون پالادیم (II) در حفره ی یک پلی کالیکسارن



شکل ٤) -الف) کپسول A-A که به وسیله ی ۱۲ پیوند هیدروژنی پایدار می شود. (ب (قفسی نیمه باز که از برهمکنش های فلز-لیگاند به وجود آمده است

http://edu.nano.ir



شکل ۵– تشکیل میسل، میسل معکوس و وزیکول با توجه به پارامتر تراکم

دو دسته برهمکنش های کووالانسی و غیرکووالانسی تقسیم می گردند .سیکلودکسترینـها (Cyclodextrins, CDs) کـه مولکول های طبیعی حفره دار هستند با اتصال کووالانسی به مولکول های دیگر، نانوراکتورهایی را ایجاد می کنند که می توانند به طور انتخاب پذیر واکنشهای مختلفی را انجام دهند (شکل -۳الف). کالیکسارنها (Calixarenes) نیز کـه دارای حفره آبگریز فنجان مانندی (Cup-like) هستند از این دسته اند. این مولکول که به وسیله گروههای آبدوسـت احـاطـه شده است، از نانوراکتورهای مولکولی به شمار می آیند کـه واکنشهای مختلفی از جمله احیای فلزات را می تـوان در آنها انجام داد (شکل ۳ب)

از آنجا که با افزایش مقدار و پیچیدگی محصولات، طراحی و تهیه نانوراکتورهای مبتنی بر برهمکنشهـای کـووالانسـی دشوارتر می‌شود، در سالهای اخیر تولید ساختارهای دارای برهمکنشهای غیرکووالانسی توسعه زیادی یافته اسـت. از مهمترین برهمکنشهای غیرکووالانسی میتوان بـه پـیـونـد هیدروژنی و برهمکنشهای فلز–لیگاند اشاره کرد (شکل ٤) میسلها و وزیکولها تجمعی از مولکولهای دوگانـه دوسـت (Amphiphile) هستند .مولکول های دوگانه دوست دارای یک سر آبدوست (Hydrophile) و یک انتهـای آبـگـریـز (Hydrophobe)می باشند. یکی از شنـاخـتـه شـده‌تـریـن نمونه‌های آنها فسفولیپیدها هستند که بخش عمـده غشـای سلولی را تشکیل می دهند. بسته به مقدار شاخصی به نـام پارامتر تراکم (Packing Parameter) که با p نشان داده مـی شود و به صورت (p=v/l.a)تعریف می گردد a) سطح موثر گروهی است که در سر فسفولیپید واقع می شود و v و l بـه ترتیب حجم و طول زنجیره ی هیدروکربنی فسفولیپید مـی باشند)، تجمع مولکول های فسفولیپید به تشکیل مـیـسـل، میسل معکوس یا وزیکول می انجامد (شکل ۵). وزیـکـول در واقع ساختاری دولایه است که در مقایسه با میسل سطح منظم تری دارد ذکر این نکته لازم است که وزیکول هـای دارای غشای فسفولیپیدی، لیپوزوم (Liposome) نامیده مـی شوند .همچنین اصطلاح نانوراکـتـورهـای آنـزیـمـی بـه نانوراکتورهایی اطلاق می شود که حاوی آنزیم هـای آزاد باشند و متداول ترین نوع آنها وزیکول های لیپیدی هستنـد که آنزیم ها در آنها کپسوله شده اند [٦]. هـمـه ی ایـن ساختارها ابعادی در محدوده ی نانومتر دارند.

۳-۲- نانوراکتورهای درشت مولکول

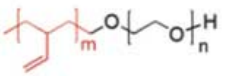
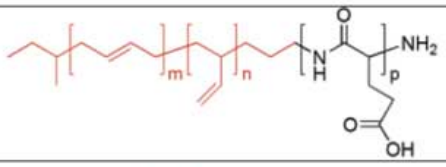
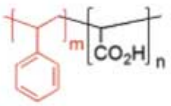
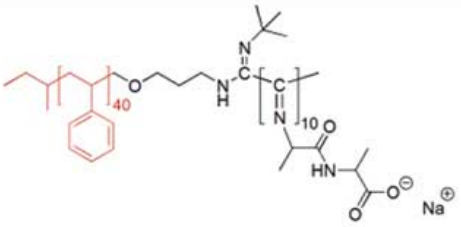
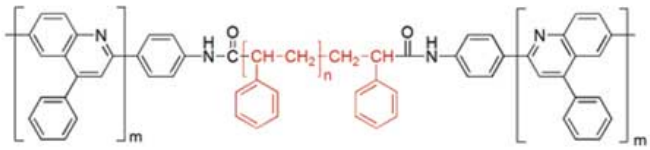
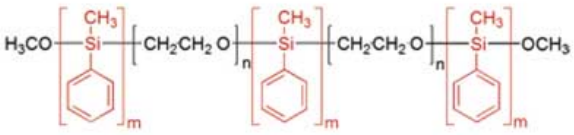
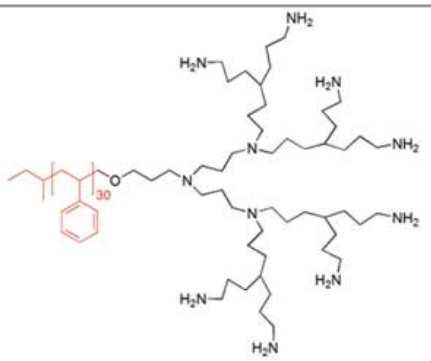
تنوع ساختاری بسپارها (Polymers) از نظر تکپارهای (Monomers)سازنده، جرم مولکولی، گروه های عاملی و

http://edu.nano.ir

شکل آنها سبب شده است تا در زمینه های بسیاری به کار روند. در زمینه ی نانوراکتور، بسپارها به صورت درشت مولکول هایی منفرد با درونی میان تهی یا به شکل ساختارهای خودآرا (Self-assembled) با یک یا چند حفره (مانند میسل های بسپاری) مورد استفاده قرار می گیرند.

۳-۲-۱- پلیمرزوم ها (Polymersomes)

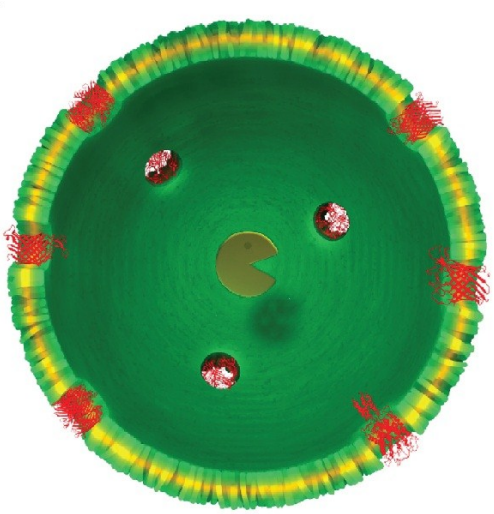
اگر وزیکول از درشت مولکول های دوگانه دوست یعنی همبسپارهای دسته ای (Block Copolymers) تشکیل شده باشد، پلیمرزوم نامیده می شود. تاکنون همبسپارهای دو دسته ای (Diblock) و سه دسته ای (Triblock) گوناگونی برای تهیه ی پلیمرزوم هایی با اندازه و ضخامت های مختلف غشا مورد استفاده قرار گرفته است (جدول ۱). مثال های متعددی در مورد استفاده از این ساختارها به عنوان نانوراکتور وجود دارد که در آنها آنزیم های فعال یا

نام اختصاری	ساختار همبسپار دسته‌ای
PB-PEO	
PB-PGA	
PS-PAA	
PS-PIAA	
PPQ-PS-PPQ	
PMOXA-PDMS-PMOXA	
PMPS-PEO-PMPS-PEO-PMPS	
PS-*dendr*-$(NH_2)_{32}$	

http://edu.nano.ir

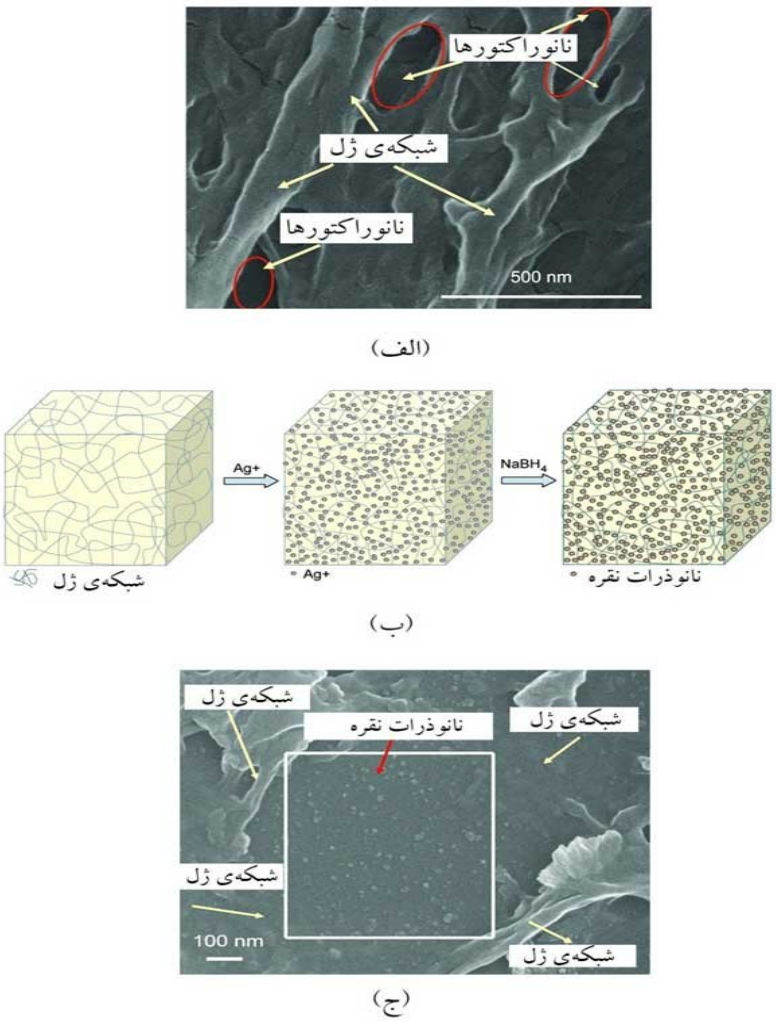
کمپلکس های فلزات واسطه کپسوله شده اند. برای کپسوله کردن مولکول ها درون پلیمرزوم ها چند روش وجود دارد که در ساده ترین آنها، مولکول مهمان پیش از تشکیل پلیمرزوم به محلول همبسپار دسته ای افزوده می شود از آنجا که ضخامت غشای پلیمرزوم ها در مقایسه با لیپوزوم ها بیشتر است، نفوذ آب به داخل غشای آنها کندتر صورت می گیرد و برای رفع این مشکل از کانال های پروتئینی درون غشای این ساختارها استفاده می شود (شکل ٦)

جدول ۱ -ساختار و نام اختصاری تعدادی از همبسپارهای دسته ای به کار رفته در تشکیل پلیمرزوم ها (دسته های آبگریز با رنگ قرمز نشان داده شده است)



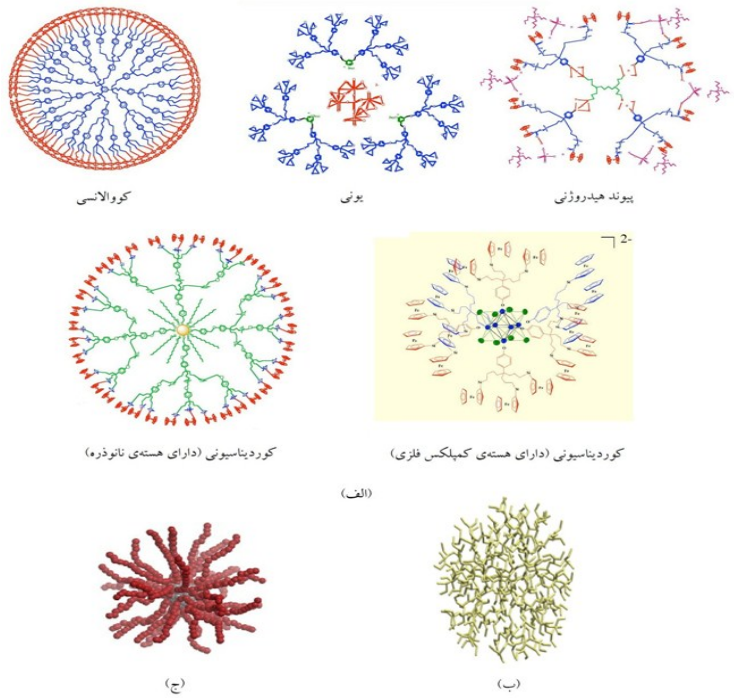
شکل ٦– برش عرضی یک پلیمرزوم که کانال های پروتئینی درون غشای آن را نشان می دهد

علاوه بر واکنشهای تک آنزیم، واکنش های چند مرحله ای را نیز می توان درون پلیمرزوم ها انجام داد. به عنوان مثال با



شکل ۷) -الف) تصویر SEM (Scanning Electron Microscopy) هیدروژل خالص، ب)تشکیل نانوذرات نقره در شبکه ی هیدروژل و (ج) تصویر SEM رشد نانوذرات نقره در نانوراکتور هیدروژل

http://edu.nano.ir



شکل ۸– (الف) انواع برهمکنش های تشکیل دهنده ی درختسان ها، (ب) بسپار پرشاخه و (ج) بسپار ستاره ای

کپسوله کردن آنزیم گلوکز اکسیداز درون حفره ی پلیمرزوم، قرار دادن آنزیم لیپاز در غشای آن و اتصال کووالانسی نوعی آنزیم پراکسیداز به سطح خارجی آن، یک نانوراکتور سه آنزیمی به دست می آید که از آن برای واکنش چند مرحله‌ای اکسایش مشتقات گلوکز استفاده می شود

۳-۲-۲- هیدروژل ها

هیدروژل ها بسپارهای اشباع از آب هستند که دارای فضای خالی زیادی بین اتصالات عرضی خود می باشند. از این فضاهای خالی می توان به عنوان نانوراکتور برای تشکیل هسته و رشد نانوذرات استفاده کرد. به عنوان مثال از این ترکیبات برای تهیه ی نانوذرات نقره استفاده شده است و با توجه به خاصیت ضد باکتری نانوذرات نقره، از هیدروژل های حاوی این نانوذرات به عنوان پوشش و بانداژ استفاده می شود (شکل ۷)

۳-۲-۳- نانوراکتورهای تک مولکولی Unimolecular (Nanoreactors)

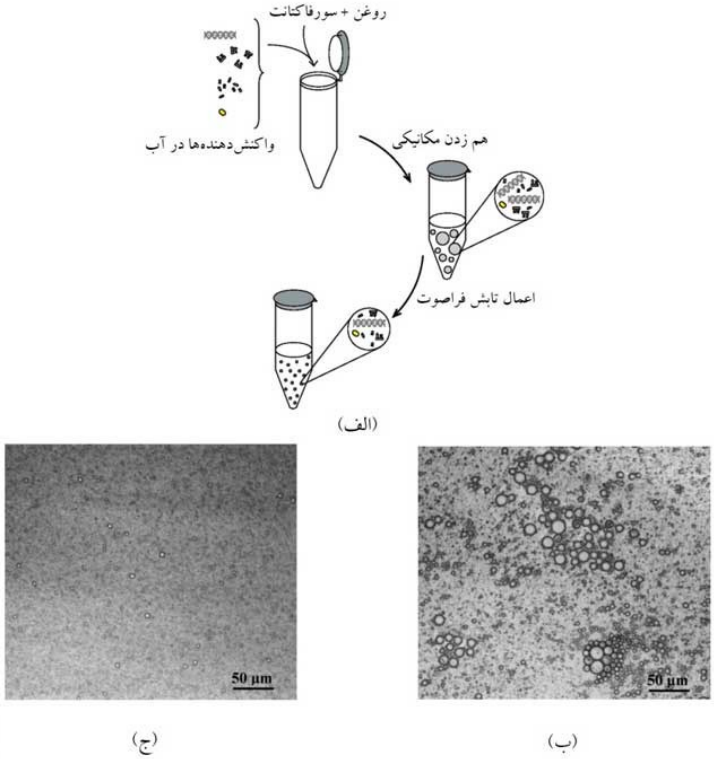
درختسان ها (Dendrimers) مولکول هایی منفرد هستند که دارای هسته ای مرکزی با شاخه های منظم شعاعی می باشند (شکل ۸–الف). کاربرد این ترکیبات در کاتالیز کردن واکنش ها به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است. محل ایجاد اتصال کووالانسی بین گونه ی کاتالیزوری و درختسان می تواند روی محیط، وسط یا در مرکز درختسان باشد. در سال های اخیر درختسان های انتخاب پذیر و دارای حساسیت توسعه یافته اند. نمونه‌ای از این نانوراکتورها که دارای شاخه های انتخاب پذیر و حساس به دما می‌باشد به عنوان یک کاتالیزور همگن در اکسایش تیولها به کار رفته است

بسپارهای پرشاخه (Hyperbranched Polymers) و بسپارهای ستاره ای (Star Polymers) نیز در دسته ی نانوراکتورهای تک مولکولی جای می گیرند (شکل ۸–ب و ج). این نانوراکتورهای درشت مولکول، متناظرهای ارزان قیمت درختسان ها محسوب می شوند و قادرند کمپلکس های فلزی دارای فعالیت کاتالیزوری و نانوذرات را از طریق هسته ی خود کپسوله کنند

۳-۳- مینی امولسیون (Miniemulsion)

مینی امولسیون که با نام نانوامولسیون نیز شناخته می شود روشی برای تهیه ی ریزقطره های پایدار است که به عنوان

http://edu.nano.ir



شکل ۹- (الف) مراحل تهیه ی مینی امولسیون، (ب) تصویر میکروسکوپ نوری از ماکروامولسیون و (ج) مینی امولسیون

نانوراکتور عمل می کنند. در این روش مخلوط دو مایع امتزاج ناپذیر مانند آب و روغن به همراه یک یا چند سورفاکتانت (Surfactant) با سرعت زیاد و با استفاده از تکنیک های گوناگون نظیر تابش فراصوت (ultrasonication)به هم زده می شود. در این حالت ماکرو ریزقطره هایی که توزیع اندازه ی گسترده ای دارند به نانو ریزقطره های دارای توزیع اندازه محدود شکسته می شوند (شکل ۹). محدوده اندازه این ریزقطره‌ها معمولا بین ۳۰ تا ۵۰۰ نانومتری است و هر ریزقطره به صورت یک نانوراکتور مستقل عمل می کند [۱۲]. کاربرد این روش در زمینه علوم دارویی در حال گسترش است چراکه به وسیله این نانوراکتورها می‌توان ترکیباتی با اندازه ذرات کوچکتر تهیه کرد که ظرفیت بیشتری برای حمل دارو خواهند داشت. به عنوان مثال، نانوراکتورهایی با اندازه ی قطرات 27 ± 7 nmبرای تهیه ی نانوذرات لیپیدی جامد (Solid Lipid Nanoparticles, SLNs)مورد استفاده قرار گرفته اند

۳-٤- نانوساختارهای پوسته-هسته (Core-Shell)

ساختارهای پوسته – هسته تنوع زیادی دارند و از نیمه رساناهای چند فازی تا نانوکامپوزیت–های فلز–اکسید فلزی را در بر می گیرند. در سال های اخیر تهیه ی ساختارهایی با هسته تغییرپذیر که درون پوسته ای توخالی قرار دارد، توسعه ی زیادی یافته است. اگر پوسته نسبت به واکنشگرها نفوذپذیر باشد، این نانوساختارهای پوسته –هسته به نانوراکتورهایی با هسته ی کاتالیزوری تغییرپذیر تبدیل می شوند. از جمله نانوراکتورهای پوسته – هسته می توان به نانوساختارهای Pt-CoO اشاره کرد که برای هیدروژن دار کردن اتیلن مورد استفاده قرار گرفته است. مثال دیگر نانوکامپوزیت $Au\text{-}TiO_2$ با فعالیت فتوکاتالیزوری است که فعالیت آن با واجذب (Desorption) یا تجزیه ی مولکول های آلی تثبیت شده روی هسته ی فلزی تحت تابش فرابنفش به اثبات رسیده است (شکل ۱۰–الف) [۱٤]. همچنین ساختار هسته–پوسته ی $Au\text{-}SiO_2$ به عنوان نانوراکتوری برای احیای کاتالیزوری ٤–نیتروفنل به کار رفته است (شکل ۱۰–ب)

۳-۵- مواد جامد متخلخل

ساختارهای متخلخل سیلیکات و زئولیت از بارزترین و

http://edu.nano.ir

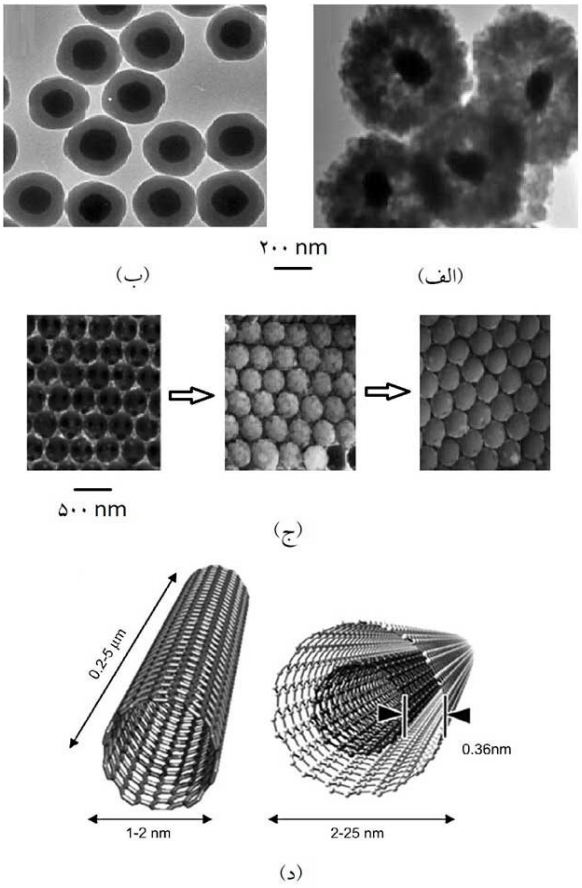
پرکاربردترین ترکیبات این گروه می باشند. زئولیت ها ترکیبات متخلخلی هستند که عمدتا از آلومینوسیلیکات تشکیل شده اند. ابعاد حفره های داخل سیلیکات ها و زئولیت ها از چند آنگستروم تا چند نانومتر متغیر است. این ساختارها به عنوان نانوراکتور در فرایندهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته اند. به عنوان مثال، سیلیکات متخلخل عامل دار شده با گروه سیانو که دارای قطر حفره ی میانگین ۱۸ نانومتری است، برای فرایند پروتئین کافت (Proteolysis)به کار رفته است همچنین از زئولیت هایی که درون حفره های خود دارای کمپلکس های فلزی با فعالیت کاتالیزوری هستند در واکنشهای اکسایش، هیدروژن دار کردن، تبدیل ایزومری کاتالیز شده با اسید و واکنشهای تسهیم نامتناسب استفاده شده است. به علاوه، این ساختارها برای تولید نانوذرات نیز به کار گرفته شده اند (شکل-۱۰ج)

۳-۶- نانولوله ها

نانولوله ها صفحه هایی از اتم ها هستند که به صورت لوله‌ای سازمان یافته اند. این ترکیبات از نظر ساختاری از مواد آلی یا معدنی تشکیل شده اند و می توانند به شکل تک دیواره (Single-walled)یا چند دیواره (Multi-walled) تهیه شوند. نانولوله ها حجم داخلی زیادی دارند و سطح خارجی آنها به راحتی عامل دار می شود. از مهم ترین ترکیبات این گروه نانولوله های کربنی هستند که نخستین بار در سال ۱۹۹۱ کشف شدند. فضای داخلی نانولوله های کربنی به عنوان نانوراکتور برای تولید انواع نانوساختارها از جمله نانوسیم ها و نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱۰-د)

٤-نتیجه گیری

نانوراکتورها محفظه های نانومتری هستند که می توان آنها را از ترکیبات مختلفی شامل مولکول ها، درشت مولکول های سنتزی و درشت مولکول های زیستی تهیه کرد. در این ساختارها مواد اولیه و محصولات بین محلول توده و حفره ی نانوراکتور مبادله می شوند و به همین سبب، نفوذپذیری



شکل ۱۰- (الف) تصویر TEM نانوراکتور هسته-پوسته ی $Au-TiO_2$ پس از رشد هسته های طلا ، (ب) تصویر TEM نانوراکتور هسته-پوسته ی $Au-SiO_2$ و (ج) تصاویر SEM از رشد نانوذرات در یک نانوراکتور زئولیتی و (د) نانوتیوب های کربنی تک دیواره و چند دیواره

غشا نقش مهمی در عملکرد انتخاب پذیر آنها ایفا می کند. به دلیل مزایای بسیاری نظیر امکان کنترل واکنش و محافظت از کاتالیزورها در برابر تاثیرات محیطی، انواع واکنشهای کاتالیزوری و آنزیمی و نیز تهیه نانوساختارهای گوناگون درون نانوراکتورها انجام می شود.

فهرست

منابع

1. Renggli, K., Baumann, P., Langowska, K., Onaca, O., Bruns, N., Meier, W. "Selective and Responsive Nanoreactors", Advanced Functional Materials, Vol. 21, pp. 1241-1259, (2011).
2. Lutsenko, V.G. "Silicon carbide whiskers with superlattice structure: A precursor for a new type of nanoreactor", Acta Materialia, Vol. 56, pp. 2450-2455, (2008).
3. http://www.nature.com/nnano/journal/v2/n10/full/nnano.2007.299.html
4. Vriezema, D.M., Aragones, M.C., Elemans, J.A.A.W., Cornelissen, J.J.L.M., Rowan, A.E., Nolte, R.J.M. "Self-Assembled Nanoreactors", Chemical Reviews, Vol. 105, pp. 1445-1489, (2005).
5. Sapozhnikova, L., Altshuler, O., Malyshenko, N., Shkurenko, G., Ostapova, E., Tryasunov, B., Altshuler, H. "Solid phase nanoreactor based on polycalix[4]resorcinarene for catalytic processes with participation of hydrogen and oxygen", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 1259-1263, (2011).
6. Al Hairy, F., Radu, G., Pruteanu, E., Badea, M., Coman, G. "Applied Enzyme Nanoreactors in Medicine and Food Bioprocessing", Journal of Molecular Biology, Vol. 1, pp. 4-8, (2011).
7. Onaca, O., Hughes, D.W., Balasubramanian, V., Grzelakowski, M., Meier, M., Palivan, C.G. "SOD Antioxidant Nanoreactors: Influence of Block Copolymer Composition on the Nanoreactor Efficiency", Macromolecular Bioscience, Vol. 10, pp. 531–538, (2010).
8. Kim, K.T., Cornelissen, J.J.L.M., Nolte, R.J.M., van Hest, J.C.M. "A Polymersome Nanoreactor with Controllable Permeability Induced by Stimuli-Responsive Block Copolymers", Advanced Materials, Vol. 21, pp. 2787-2791, (2009).
9. Vriezema, D.M., Garcia, P.M.L., Oltra, N.S., Hatzakis, N.S., Kuiper, S.M., Nolte, R.J.M., Rowan, A.E., van Hest, J.C.M. "Positional Assembly of Enzymes in Polymersome Nanoreactors for Cascade Reactions", Angewandte Chemie International Edition, Vol. 46, pp. 7378 –7382, (2007).
10. Mohan, Y.M., Lee, K., Premkumar, T., Geckeler, K.E. "Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications", Polymer, Vol. 48, pp. 158-164, (2007).
11. El-Sherif, H., El-Masry, M., Kansoh, A. "Hydrogels as Template Nanoreactors for Silver Nanoparticles Formation and Their Antimicrobial Activities", Macromolecular Research, Vol. 19, pp. 1157-1165, (2011).
12. Musyanovych, A., Mailander, V., Landfester, K. "Miniemulsion Droplets as Single Molecule Nanoreactors for Polymerase Chain Reaction", Biomacromolecules, Vol. 6, pp. 1824-1828, (2005).
13. Yuan, H., Huang, L., Du, Y., Ying, X., You, J., Hu, F., Zeng, S. "Solid lipid nanoparticles prepared by solvent diffusion method in a nanoreactor system", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 61, pp. 132-137, (2008).
14. Li, J., Zeng, H.C. "Size Tuning, Functionalization, and Reactivation of Au in TiO2 Nanoreactors", Angewandte Chemie, Vol. 117, pp. 4416-4419, (2005).
15. Lee, J., Park, J.C., Song, H. "A Nanoreactor Framework of a Au@SiO2 Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol", Advanced Materials, Vol. 20, pp. 1523-1528, (2008).
16. Qiao, L., Liu, Y., Hudson, S.P., Yang, P., Magner, E., Liu, B. "A Nanoporous Reactor for Efficient Proteolysis", Chemistry A European Journal, Vol. 14, pp. 151-157, (2008).
17. Yoo, W.C., Kumar, S., Wang, Z., Ergang, N.S., Fan, W., Karanikolos, G.N., McCormick, A.V., Penn, R.L., Tsapatsis, M., Stein, A. "Nanoscale Reactor Engineering: Hydrothermal Synthesis of Uniform Zeolite Particles in Massively Parallel Reaction Chambers", Angewandte Chemie, Vol. 120, pp. 9236-9239, (2008).
18. Faraji, A.H., Wipf, P. "Nanoparticles in cellular drug delivery", Bioorganic & Medicinal Chemistry, Vol. 17, pp. 2950-2962 (2009).

قسمت دوم:نانوراکتورها (۲)

انجام واکنش های شیمیایی در فضاهای محدود با ابعاد نانومتر (و حجم میکرومتر) منجر به تغییر در سینتیک و مسیر کل فرآیند می گردد. به چنین فضاهای محدود شده ای که جهت انجام واکنش های مشخص شیمیایی به کار می‌روند نانوراکتور می گویند. واکنش‌های بی‌شمار و همزمان در سلول‌های موجودات زنده نیز بر همین اصل استوار است. لذا در این استراتژی از ساختارهای متنوع زیستی و شیمیایی که خصوصیات یک نانوراکتور را دارا باشند، استفاده می‌شود. در مقالات مربوط به نانوراکتورها انواع این ساختارها آورده شده است.

۱- مقدمه

مواد نانوساختار با اندازه شکل و هندسه مشخص دارای خواص بی نظیر و متفاوتی از مواد توده ای هستند. نانو مواد علاقه ی بسیاری را در زمینه های مختلف فناوری به خود جذب کرده اند. امروزه محققان به خوبی درک کرده اند که با استفاده از محیط های واکنش با ابعاد نانومتری و میکرومتری(نانوراکتورها) میتوانند نانومواد جدیدی با خواص جالب و قابل توجه تولید کنند به طور کلی نانوراکتور ها محفظه هایی با ابعاد نانومتری هستند که در آنها واکنش های شیمیایی قابل انجام است. البته نانوراکتور ها به نحوی، جزئی از واکنش نیز محسوب می‌شوند و این تفاوت اصلی آنها با میکروراکتور هاست. با مشاهده‌ی دقیق به طبیعت می توان نمونه های بسیاری از نانوراکتورهای طبیعی را مشاهده کرد. از این موارد می‌توان به اندامک‌های سلولی و یا حفرات ترشحی و داخل سلولی (که آبشاری از واکنش‌ها در آنها رخ می‌دهد) اشاره کرد. از جمله این موارد می‌توان هسته‌ی میتوکندری، دستگاه گلژی، لیزوزوم‌ها و حفرات پروتئین‌های کانالی و حامل را نام برد. سینتیک و مکانیسم واکنش در محیط های کوچک همچون مایسل‌ها، وزیکول‌ها و سلول‌ها به خوبی مورد بررسی قرار گرفته است ملاحظه شده است که سینتیک واکنش در یک محیط بسته کوچک متفاوت از سینتیک همان واکنش در محلول های توده ای است. یک محیط بسته ی کوچک که حاوی تعداد خاصی مولکول است دارای خاصیت تجمع مولکولی (Flocculation)شدید بوده و باعث تغییر در سرعت واکنش و در مواردی تغییر نوع و مسیر واکنش می گردد. ضمناً از آنجایی که نانوراکتور ها حاوی تعداد محدودی واکنش دهنده هستند، بازده واکنش نیز متفاوت از حالتی است که واکنش در محلول توده‌ای انجام می شود. روش های آماری خاصی جهت مدل سازی احتمالات خاصیت تجمع مولکولی و واکنش بین مولکول ها مورد استفاده قرار می گیرد

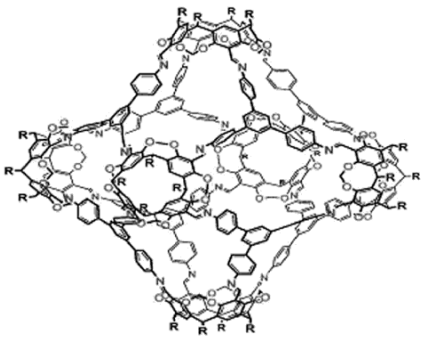
عوامل تاثیرگذار متفاوتی بر روی سرعت واکنش و مکانیسم واکنش در نانوراکتورها بیان شده که از حوصله‌ی این بحث خارج است؛ اما به طور خلاصه می توان گفت که محدود شدن یک مایع در در یک نانوراکتور که گاه مینی امولسیون (Miniemulsion)نامیده میشود، فرآیند ها و احتمالات جدیدی را برای تولید نانوذرات و نانوکپسولها فراهم آورده است. می توان به فرآیند سنتزی نانومواد مختلفی از جمله نانومواد فلزی نیمه رسانا و پلیمری که از طریق سیستم های نانوراکتوری مثل مایسل مایسل معکوس درخت‌سان لیپوزوم و غیره‌تهیه می‌شوند اشاره نمود.

۲-نانوراکتور ها ی مولکولی آلی

به طور کلی نانوراکتورهای آلی، تجمعی از مولکول‌ها و یا

* سید محمد امینی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – نانو فناوری پزشکی – دانشگاه علوم پزشکی تهران دانشکده فناوری های نوین پزشکی
* محسن سروری (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

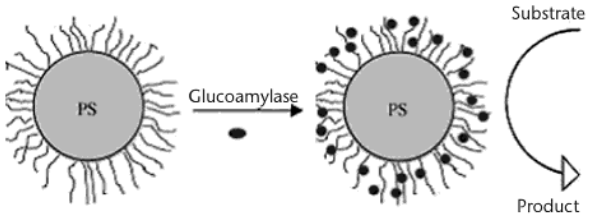
درشت‌مولکول‌ها (Macromolecules)هستند که شکل منحصر به فردی را ایجاد می‌کنند. حفره تشکیل شده در داخل این ساختار برای یک یا چند مولکول قابل نفوذ می‌باشد و مولکول‌های وارد شده در داخل آن تحت تغییرات شیمیایی خاص قرار می‌گیرند .طبق این تعریف محدوده‌ی وسیعی از مولکول‌ها نیز در دسته ی نانوراکتورها دسته بندی می‌شوند. در شیمی چنین ساختارهایی تحت عنوان سبدهای مولکول (Molecular Baskets)نامیده می‌شوند . واکنش انجام شده در نانوراکتورهای آلی بسته به طبیعت ساختاری واکنش دهنده‌های محصور شده در آنها را دارد .به عنوان مثال افزایش توان تجزیه متان در سبد های مولکولی به توانایی سبد در جمع‌آوری اتانل از محلول پیرامونی دارد و یا کارایی نانو قفس‌های خود آرا(Self-assembled Nanocages) در بهره واکنش‌های حلقه زایی (Cycloaddition Reaction)ترکیبات آروماتیک از خاصیت مشابه بهره می‌گیرد. یک نمونه بسیار جالب از این نانورکتورهای آلی نانوکپسول مولکولی بسیار کوچک با قطر nm4تحت عنوان Rumbibicubooctahedral است(شکل ۱ -)یک کپسول ایجاد شده از ترکیب آروماتیک پیروکالول نیز نمونه جالب توجه دیگری است



شکل ۱– نانوکپسول Rumbibicubooctahedral (R= Phenyl)

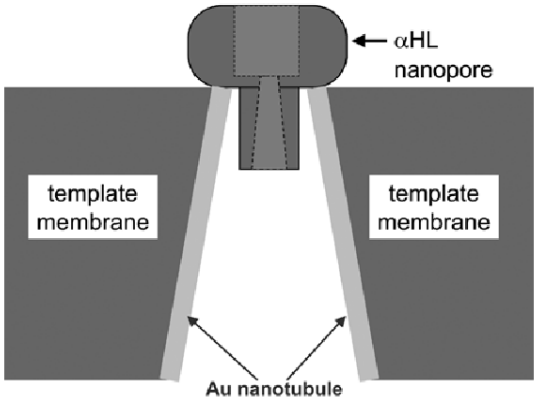
۳–نانوراکتورهای درشت‌مولکول

نانوراکتورهای درشت‌مولکولی ساختارهای نانوراکتوری با واحدهای تکرار شونده هستند و این تعریف محدوده ی وسیعی از ترکیبات را شامل می‌شود . نانورکتورهای پلیمری آلی از جمله پلیمروزوم‌ها، دندریمرها و هیدروژل ها مثال‌هایی از این دست هستند. مواد پلیمری آلی به عنوان قفس‌های واکنش میکرومتریآنزیم ۱۵ (شکل ۲) و رنگ های فتوکرومیکبکار گرفته شده‌اند.



شکل۲– بستر پلیمری به عنوان جایگاهی برای آنزیم عمل کننده بکار گرفته میشود .این نانوراکتور حاوی یک هسته ی پلی استیرنی است که شاخه های پلی آکریلیک اسید از آن خارج شده اند. آنزیم به طور خود به خود به این شاخه هایی باردار متصل میشود.

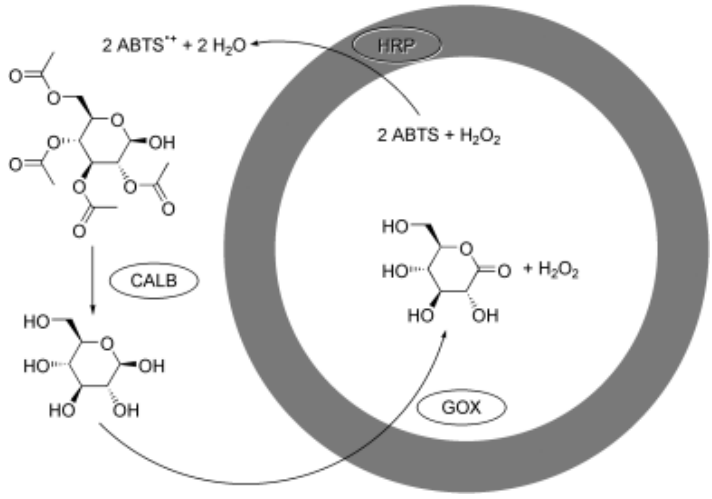
پروتئینها به عنوان نانوراکتورهای طبیعی در سلولهای زنده عملکردهای بسیار زیادی دارند. از جمله این پروتئین‌ها آلفا –همولیزین می باشد. از حفره این پروتئین بر اساس برهمکنشهای کوالانسی و غیر کووالانسی با متابولیت های مختلف به عنوان یک زیست‌حسگر استفاده شده است. فیبرهای سلولزیو سایر پروتئینها نیز می توانند به عنوان نانوراکتور برای سنتز نانوذرات فلزی بکار گرفته شوند.



شکل۳ -شمایی از قرار گرفتن نانوراکتور آلفا–همولیزین بر روی یک نانوحفره

پلیمروزوم‌ها که طبق گفته برخی از محققین گام اولیه برای سنتز سلول سنتزی می‌باشند، یکی از مورد توجه ترین ساختارهای نانوراکتوری می‌باشند. این ساختار ها از واحدهای هم‌بسپاری (Copolymer Blocks) متفاوتی

http://edu.nano.ir



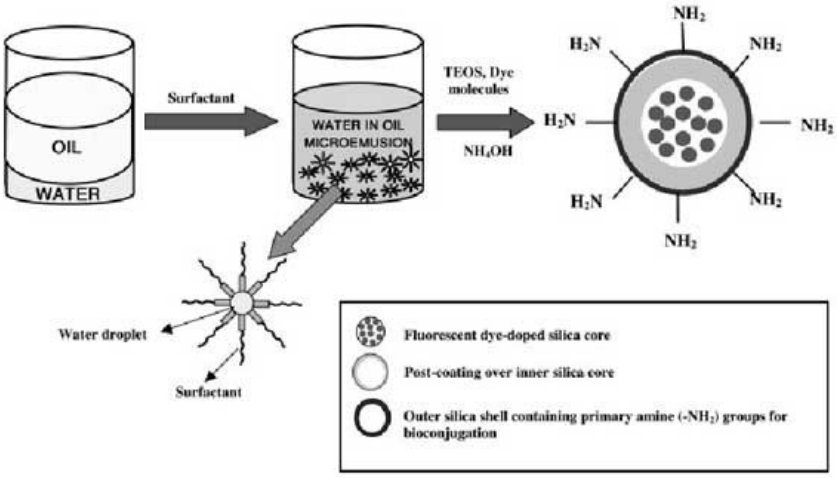
شکل٤ – شمایی از واکنش چند مرحله ای که در یک سیستم پلیمروزوم سه آنزیمه انجام می شود.

ساخته می‌شوند و توانایی کپسوله کردن مواد مختلف را در قسمت مرکزی خود دارند. قسمت آبدوست بسیار بزرگ در پلیمرهای دو واحدی (Di-block) یک نیاز حیاتی برای سر هم شدن پلیمروزوم استاز جمله ویژگی‌های پلیمروزوم ها استحکام بسیار زیاد ، فاز شبه مایع در غشاء پلیمروزوم و توان نگهداری بالا برای مواد کپسوله شده است. پلیمروزوم تا یک ماه در سرم فیزیولوژیک پایدار بوده و نفوذ آب به آن در مقایسه با نانوکپسولهای دیگر از جمله لیپوزوم بسیار کمتر است. این مواد می‌توانند حلالهای مختلف از جمله آب، مواد محلول، فلزات، مواد نیمه رسانا و یا نانوذرات مغناطیسی باشند. پلیمروزوم‌ها می‌توانند آنزیم‌ها را در داخل خود کپسوله کرده و زنجیره‌ای از واکنش‌های آنزیمی را در داخل خود به انجام برسانند(شکل ۳). بعنوان مثال بسپارهای پلی الکترولیت و آبدوست می تواند برای ساخت نانوراکتورهای پلیمروزومی حساس به حرارت و حساس به pH ، بکار گرفته شوند .بعضی از این کمپلکس ها ی شرح داده شده برای سنتز نانوذرات طلا و نقره و سایر نانوذرات بکار گرفته شده اند. بعضی از این نانوذرات می‌توانند به عنوان کاتالیست واکنش به کار گرفته شوند، به عنوان مثال فلز کبالت توانایی هیدرولیز اپوکسیدهاEpoxides را با بازده بالا دارد.

درخت‌سان‌ها (Dendrimers)مولکول‌های بسیار بزرگ با ساختار منظم و تک‌پخش (Monodispersed)هستند. دندریمرها دارای سه جزء ساختاری اصلی در ساختمان خود هستندکه شامل یک هسته ، شاخه ها و گروه های عاملی می باشند. سنتز آنها به صورت کنترل شده و سلسله‌وار است. به عنوان مثال در روش پایین به بالا، شاخه های متوالی به صورت نسل به نسل بر روی هسته اولیه اضافه می شوند . توانایی درخت‌سان‌ها به عنوان نانوراکتور بسیار بالا تشخیص داده شده است و جهت کاربرد به‌عنوان نانوراکتور های آنزیمی و یا در سنتز نانوذرات بسیار مستعداند. برای مطالعه بیشتر در این زمینه می توانید به مقالات اختصاصی مربوط به درخت‌سان‌ها مراجعه نمایید.

هیدروژل‌ها (Hydrogels) پلیمرهای اشباع از آب هستند که ویژگی‌های زیست‌سازگاری قابل توجه‌ای دارند .طول عمر هیدروژل بسته به ماهیت اتصالات عرضی هیدروژل بوده و با گذشت زمان تخلخل و کشسانی زمینه آن تغییر می‌کند. به خاطر همین ویژگی، هیدروژل‌ها کاربرد گسترده ای در مهندسی بافت دارند. بدین شکل که هیدروژل به نوعی طراحی می‌شود که مواد حاصل از متابولیسم بافت باعث ایجاد واکنش‌های تخریب کننده هیدروژل می‌شود. البته این ویژگی در کاربردهای دارورسانی نیز مفید می‌باشد . فضای حفرات داخل هیدروژل به عنوان نانوراکتور در نظر گرفته می‌شود. در این حفرات نیز مانند سایر نانوراکتورهای ذکر شده امکان سنتز نانوذرات فلزی واکسید فلزی ایجاد می شود.[۳۱] خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات نقره شناخته شده است و از هیدروژل‌هایی که این نانوذرات در آنها تشکیل

http://edu.nano.ir



شکل۵ -شمایی از نحوه تولید نانوذرات سیلیکای آلاییده شده با رنگ از طریق فرایند مینی امولسیون: با اضافه شدن سورفاکتانت به ترکیب مخلوط نشدنی روغن و آب، قطرات آب ایجاد شده در سیستم میکرو امولسیون به عنوان نانوراکتورهایی جهت سنتز نانوذرات عمل میکنند.

میشود، به عنوان پوشش و بانداژ میتوان استفاده کرد

٤- مایسل، لیپوزوم وامووولسیون‌ها

این مواد به طور معمول از سورفاکتانت (Surfactants) ، مولکولهای لیپیدی و یا سایر مواد مشابه ایجاد می شوند. روش‌های سنتز آنها معمولا به گونه‌ای است که توزیع اندازه ی ذره‌ای مناسبی می‌دهند. مایسل‌ها به طور معمول از قطرات روغن محلول در آب (Normal) و یا برعکس (Reverse)تشکیل شده‌اند .نانوراکتورهای مایسلی با هسته ی روغنی برای فرایندهای تراکم (Condensation) بکار گرفته شده اند نانوراکتورهای مایسل‌های معکوس، با هسته ی آبی به طور معمول برای سنتز نانوذرات مغناطیسی وسایر نانوذرات فلزی و همچنین بعنوان محیط واکنش آنزیم نیز استفاده شده اند.

لیپوزوم‌ها و وزیکول‌ها نانوراکتورهای با هسته آبی پوشیده شده با دو لایه‌ای از جنس لیپید هستند. آب موجود در قسمت هسته می‌تواند با مواد مختلفی پر شود و یا فضای بین لایه های مختلف لیپوروم های چند لایه برای سنتز لایه های نانوساختار فی مابین می تواند مورد استفاده واقع شود. امولسیون‌ها برای سنتز نانوذرات مختلف فلزیو ساختار های هسته پوسته سیلیکا نانوذرات مغناطیسیو سایر نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته اند. از طریق فرایند های مینی و میکروامولسیون، نانوذرات سیلیکا خالص و یا آلایش شده با رنگ های فلورسانس تهیه می‌شود. شکل زیر به صورت شمایی مراحل تشکیل این نانوذرات را نشان می دهد

٥-نانولوله‌های کربنی

لازم به ذکر است که برخی محققین از آنجایی که نانولوله‌های کربنی از تعداد بسیار زیادی اتم کربن تشکیل شده‌اند، آنها را نیز نوعی درشت‌مولکول آلی محسوب می‌کنند. قطر داخلی این نانولوله‌ها معمولا کوچک است و در حد چند آنگستروم می‌باشد. از این فضا می‌توان به عنوان نانوراکتور جهت تولید نانوسیم و نانوذرات استفاده کرد. قسمت بیرونی نانولوله‌های کربنی را می توان با گروه های باردار عامل‌دار کرد با توجه به ویژگیهای خاص کربن، اتم‌های کربن می‌توانند اشکال و ساختارهای متفاوتی را با اندازه‌های مختلفی به خود بگیرند. از جمله این موارد می‌توان نانولوله‌های تک دیواره و چند دیواره را نام برد که هر کدام ویژگی و ریخت شناسی خاصی را به نانوراکتورهای بر پایه کربن نانولوله القاء می‌کنند. همچنین می‌توانند نانوراکتورهای لوله‌ای یک لایه و چند لایه را ایجاد کنند. بعضی از این نانوراکتورها حاوی اکسید فلزات و یا لانتانیدها هستند.

٦- ساختار های جامد متخلخل

از مثال های واضح این گروه ساختارهای متخلخل سیلیکات و زئولیت را می‌توان نام برد. فضای خالی داخل این ذرات

http://edu.nano.ir

می‌تواند از چند آنگستروم تا چند نانومتر باشد. از حفرات داخل آنها می توان به عنوان نانوراکتور به منظورهای متفاوت استفاده کرد. این ساختار ها برای تولید نانوذرات، به عنوان سطحی برای قرارگرفتن آنزیمو سایر کاربردها مورد استفاده‌اند. ساختار حفرات آن‌ها را می توان با اضافه کردن مولکول‌هایی از قبیل سیکلودکسترین دستکاری کرد. لازم به ذکر است که واکنش رخ داده در داخل حفرات این ساختارها نیز مانند سایر نانوراکتورها متفاوت از واکنش رخ داده در محیط اطراف (حلال توده‌ای) است جهت مطالعه بیشتر در این زمینه می‌توانید به مقالات مربوط به نانوذرات متخلخل مراجعه نمایید.

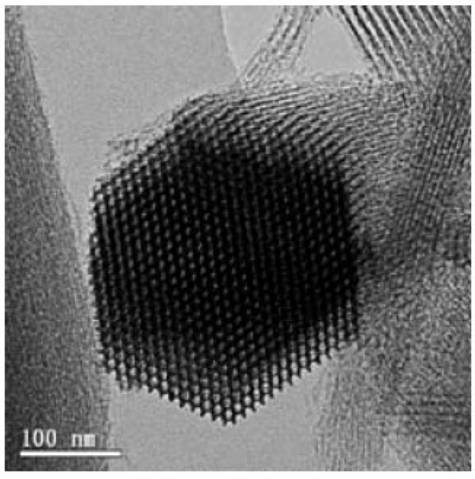
۷- نانوراکتور های آنزیمی

در شکل٦ نمایی شماتیک از روش سنتز یک زیست‌راکتور آنزیمی نشان داده شده است .در ابتدا غشائ پلی کربناتی بر روی یک لایه نازک طلا کند و پاش (Sputtering)میشود. (A)فیلم طلا به عنوان یک الکترود برای بسپارش الکتریکی یک فیلم پلی پیرول (PolyPyrrole) مورد استفاده قرار میگیرد. مقداری پلی پیرول در داخل حفره به صورت یک پلاک رسوب داده می‌شود (B) .در ادامه پلی پیرول اضافه شده با پلیمریزاسیون شیمیایی دیواره های حفره را می پوشاند (C) .ضخامت لایه پلی پیرول از طریق کنترل شرایط واکنش تعیین می شود. ضخامت فاکتور بسیار مهمی است و تعیین کننده ی میزان نفوذ پذیری سیستم می باشد. در ادامه با شستشوی مواد واکنش نداده آنزیم در داخل سیستم بارگذاری میشود (D) .سپس روی سیستم با یک چنبره از جنس اپوکسی (torrsel)پوشانده می‌شود (E)و کل سیستم در داخل حلال دیکلرومتان به منظور حل کردن غشاء مابین آرایه های نانوراکتور قرار داده می‌شود. زمان لازم برای اتصال قوی سیستم به پوشش اپوکسی داده می‌شود .

با استفاده از این روش گلوکز اکسیداز، کاتالاز، الکل‌دهیدروژناز و چند آنزیم دیگر با موفقیت کپسوله شده‌اند .لازم به ذکر است که حلال توانایی عبور از پوشش پلیمری را دارد ولی آنزیم به علت بزرگی اندازه در داخل نانوراکتور باقی می ماند

۸- مشخصه یابی نانوراکتورها

روش‌های مشخصه‌یابی بسته به این دارد که نانوراکتور جزیی از یک سامانه بزرگ‌تر است و یا یک ساختار مجزا است متفاوت است. بعضی از روش‌ها بیشتر بررسی سایز و شکل حفره‌ی نانوراکتورها و دیواره‌ی تشکیل دهنده‌ی آنها را مد نظر قرار می‌دهند. برای نانوذرات محلول می توان اندازه‌ی آنها را از آنالیز DLS و روشهای میکروسکوپی مناسب از جمله TEM ، AFM، SEMبدست آورد .البته TEMبه علت توانایی نشان دادن فضای حفره و دیواره نانوراکتورها بیشتر مورد توجه است. نفوذ پذیری را می توان با قرار دادن یک مولکول نشانگر (Probe) درون فضای نانوراکتور و مشاهده‌ی پاسخ مولکول و مولکول‌های مناطق اطراف از طریق روش‌های طیف‌سنجی اندازه‌گیری کرد. برای نانوراکتورهای موجود در داخل فضای جامد ماکروسکوپی بزرگتر، روش‌های میکروسکوپی بسیار مورد توجه‌اند. با استفاده از میکروتوم قطعات نازک از نمونه تهیه شده و با میکروسکوپ‌های الکترونی بررسی می شود . بررسی XRD نیز اطلاعات مفیدی از اندازه و چگونگی پراکندگی نانوراکتورها در این ساختارها را می‌دهد



شکل ۷ – نمونه تصویر TEM ساختار های جامد متخلخل

۹- نتیجه‌گیری

از بسیاری ساختارهای زیستی و شیمیایی (سنتزی) می‌توان

http://edu.nano.ir

در نقش نانوراکتورها استفاده کرد. پیوند در میان اجزای این ساختارها کوالانسی یا غیر کوالانسی است. مینی‌امولسیون‌ها، میسل‌ها، اندامک‌های سلولی، پلیمرزوم، لیپوزوم، وزیکول، هیدروژل، درخت‌سان، زئولیت و نانولوله کربنی نمونه‌ای از نانوراکتورها هستند. هریک از موارد ذکر شده خصوصیات خاص خود را دارند و می توانند به عنوان قالب یا محیط سنتز در تهیه نانومواد نیز به‌کار برده شوند .

فهرست

منابع

1. Möhwald, H., et al. From polymeric films to nanoreactors. 1999: Wiley Online Library.
2. Nardin, C., et al., Nanoreactors based on (polymerized) ABA-triblock copolymer vesicles. Chemical Communications, 2000 (15): p. 1433-1434.
3. Couvreur, P., et al., Nanocapsule technology: a review. Critical reviews in therapeutic drug carrier systems, 2002. 19(2): p. 99.
4. Dawkins, J., Aqueous suspension polymerizations. Pergamon Press plc, Comprehensive Polymer Science., 1989. 4: p. 231-241.
5. Bechthold, N., et al. Miniemulsion polymerization: applications and new materials. 2000: Wiley Online Library.
6. Samuelson, L., et al., Nanoreactors for the enzymatic synthesis of conducting polyaniline. Synthetic metals, 2001. 119(1-3): p. 271-272.
7. Ingert, D. and M.P. Pileni, Limitations in producing nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors. Advanced Functional Materials, 2001. 11(2): p. 136-139.
8. Zhao, M., L. Sun, and R.M. Crooks, Preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates. Journal of the American Chemical Society, 1998. 120(19): p. 4877-4878.
9. Graff, A., M. Winterhalter, and W. Meier, Nanoreactors from polymer-stabilized liposomes. Langmuir, 2001. 17(3): p. 919-923.
10. Ryu, E.H., H.K. Cho, and Y. Zhao, Catalyzing Methanolysis of Alkyl Halides in the Interior of an Amphiphilic Molecular Basket. Organic Letters, 2007. 9(25): p. 5147-5150.
11. Nishioka, Y., et al., Unusual [2+ 4] and [2+ 2] cycloadditions of arenes in the confined cavity of self-assembled cages. Journal of the American Chemical Society, 2007. 129(22): p. 7000-7001.
12. Liu, Y., X. Liu, and R. Warmuth, Multicomponent dynamic covalent assembly of a rhombicuboctahedral nanocapsule. Chemistry-A European Journal, 2007. 13(32): p. 8953-8959.
13. Avram, L. and Y. Cohen, Molecules at close range: encapsulated solvent molecules in Pyrogallol [4] arene hexameric capsules. Organic Letters, 2006. 8(2): p. 219-222.
14. Dähne, L., et al., Fabrication of micro reaction cages with tailored properties. Journal of the American Chemical Society, 2001. 123(23): p. 5431-5436.
15. Neumann, T., B. Haupt, and M. Ballauff, High activity of enzymes immobilized in colloidal nanoreactors. Macromolecular bioscience, 2004. 4(1): p. 13-16.
16. Jang, J. and J.H. Oh, Facile Fabrication of Photochromic Dye–Conducting Polymer Core–Shell Nanomaterials and Their Photoluminescence. Advanced Materials, 2003. 15(12): p. 977-980.
17. Nanobiotechnology, consept, application ,prespective C.M.N.a.a.C.A. Mirkin, Editor. 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
18. He, J., T. Kunitake, and A. Nakao, Facile in situ synthesis of noble metal nanoparticles in porous cellulose fibers. Chemistry of materials, 2003. 15(23): p. 4401-4406.
19. Shi, X., M. Shen, and H. Möhwald, Polyelectrolyte multilayer nanoreactors toward the synthesis of diverse nanostructured materials. Progress in polymer science, 2004. 29(10): p. 987-1019.
20. Nanotechnology in medicine and biology Methods, Devices, and Applications, T. Vo-Dinh, Editor. 2006, CRP Press: Durham, North Carolina.
21. ronstein, L.M., et al., Induced micellization by interaction of poly (2-vinylpyridine)-block-poly (ethylene oxide) with metal compounds. Micelle characteristics and metal nanoparticle formation. Langmuir, 1999. 15(19): p. 6256-6262.
22. Joly, S., et al., Multilayer nanoreactors for metallic and semiconducting particles. Langmuir, 2000. 16(3): p. 1354-1359.
23. San Choi, W., et al., Synthesis of two types of nanoparticles in polyelectrolyte capsule nanoreactors and their dual functionality. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(46): p. 16136-16142.
24. Nallani, M., et al., Polymersome nanoreactors for enzymatic ring-opening polymerization. Biomacromolecules, 2007. 8(12): p. 3723-3728.
25.Zhang, G.D., et al., Polyion complex micelles entrapping cationic dendrimer porphyrin: effective photosensitizer for photodynamic therapy of cancer. Journal of controlled release, 2003. 93(2): p. 141-150.
26. Chen, H., et al., To combine precursor assembly and layer-by-layer deposition for incorporation of single-charged species: nanocontainers with charge-selectivity and nanoreactors. Chemistry of materials, 2005. 17(26): p. 6679-6685.
27. Carrot, G., et al., Gold nanoparticle synthesis in graft copolymer micelles. Colloid & Polymer Science, 1998. 276(10): p. 853-859.
28. Rossbach, B.M., K. Leopold, and R. Weberskirch, Self□Assembled Nanoreactors as Highly Active Catalysts in the Hydrolytic Kinetic Resolution (HKR) of Epoxides in Water. Angewandte Chemie International Edition, 2006. 45(8): p. 1309-1312.
29. Vriezema, D.M., et al., Positional assembly of enzymes in polymersome nanoreactors for cascade reactions. Angewandte Chemie, 2007. 119(39): p. 7522-7526.
30. Lee, J. and K. Kim, Rotaxane Dendrimers. Dendrimers V, 2003: p. 111-140.
31. Murali Mohan, Y., et al., Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. Polymer, 2007. 48(1): p. 158-164.
32. O'Reilly, R., Spherical polymer micelles: nanosized reaction vessels? Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2007. 365(1861): p. 2863-2878.
33. Lee, Y., et al., Large□scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. Advanced Functional Materials, 2005. 15(3): p. 503-509.
34. Carvalho, C.M.L. and J. Cabral, Reverse micelles as reaction media for lipases. Biochimie, 2000. 82(11): p. 1063-1085.
35. Landfester, K., Synthesis of colloidal particles in miniemulsions. Annu. Rev. Mater. Res., 2006. 36: p. 231-279.
36. Xu, H., et al., Development of high magnetization Fe3O4/polystyrene/silica nanospheres via combined miniemulsion/emulsion polymerization. Journal of the American Chemical Society, 2006. 128(49): p. 15582-15583.
37. Naumann, M.J.M.a.C.A., Biofunctionalization of Fluorescent Nanoparticles, WILEY-VCH.

برای مراجع بیشتر به سلیت مراجعه کنید.

قسمت سوم: نانوراکتورهای خودآرا

از آنجا که سلولها ایده آل ترین محیط برای انجام واکنشهای شیمیایی محسوب می‌شوند، در دهه‌های اخیر تلاش های بسیاری برای تهیه ساختارهای مشابه سلول ها صورت انجام گرفته است. یکی از متداول ترین و مطلوب ترین روش ها، بهره گیری از خودآرایی مولکول ها و ایجاد کپسول هایی در اندازه های مختلف است که به آنها نانوراکتورهای خودآرا اطلاق می شود. ترکیبات مختلفی مانند مولکول ها، درشت مولکول ها و نیز ترکیبات زیستی برای این کار مورد استفاده قرار گرفته اند که از نظر برهمکنش های بین زیرواحدها می توان آنها را در دو دسته کلی ساختارهای کووالانسی و ساختارهای غیر کووالانسی طبقه بندی کرد. روش های غیر کووالانسی محدودیت های روش کووالانسی را ندارند و به همین علت کاربرد بیشتری پیدا کرده اند.

۱ -مقدمه

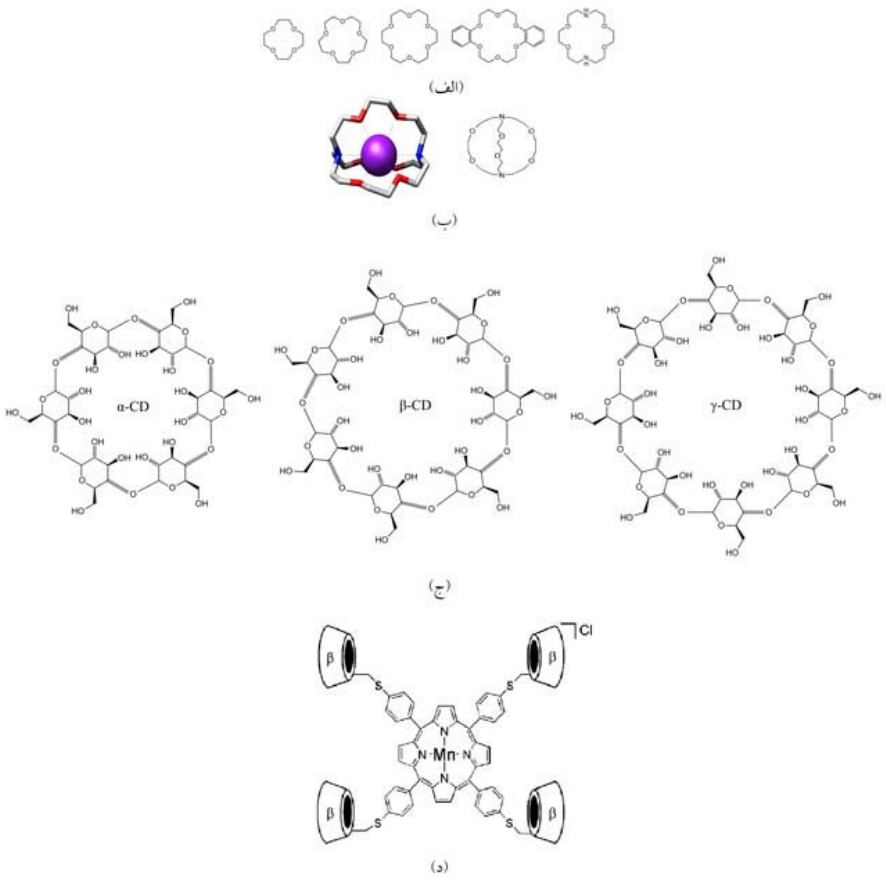
در طبیعت، تبدیل های شیمیایی در محیطی محدود و مشخص انجام می شوند و چنان به هم مرتبط و پیوسته هستند که محصول یک واکنش، ماده اولیه یا کاتالیزور واکنش بعدی است. چنین واکنش هایی که دارای پیوستگی در زمان و فضا هستند، مورد توجه روزافزون شیمیدانان قرار گرفته اند چرا که انتظار می رود از این راه، کارایی تبدیل های شیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی تا صنعتی افزایش یابد. ایجاد پیوستگی بین واکنش ها و کنترل محصولات در طبیعت به وسیله¬ی استفاده از محیط های واکنش مناسب امکان پذیر می شود که از سامانه هایی نسبتا ساده در اندازه نانومتر نظیر آنزیم ها تا چیدمان هایی بسیار پیچیده و در اندازه میکرومتر نظیر سلول ها را در بر می گیرد. نخستین گام یک شیمیدان متخصص در زمینه سنتز برای پیوسته کردن واکنش ها در زمان و فضا، طراحی و ساخت محیط انجام واکنش یعنی یک راکتور است. برای این منظور سلول اولین الگو می باشد .ابتدا تلاش ها در جهت ساخت گیرنده هایی (Receptors) کاملا سنتزی با وزن مولکولی پایین که بتوانند واکنشگرها را درون کپسول جای دهند (Encapsulating)قرار گرفت؛ اما در بیشتر موارد ساخت چنین راکتورهای کووالانسی نیازمند سنتز چند مرحله ای پیچیده ای است که این امر برای کاربرد آنها در مقیاس های بزرگتر یک اشکال جدی محسوب می شود. از این رو، ساخت سامانه هایی دست یافتنی تر یعنی خودآرایی (Self-assembly) اجزای مولکولی کوچک نظیر فسفولیپیدها و تبدیل آنها به کپسول و وزیکول (Vesicle) توسعه یافت. آنچه در ادامه از نظرتان خواهد گذشت، شرح مختصری از نانوراکتورهایی است که از واحدهای سازنده ی (Building Blocks) سنتزی و زیستی ساخته شده اند و ساده ترین مشابه‌های سلول ها می‌باشند. این نانوراکتورهای خودآرا دارای حفره ای هستند که واکنش شیمیایی درون آن انجام می شود.

۲- نانوراکتورهای مولکولی

۲-۱- کپسول ها و جعبه ها

این دسته از نانوراکتورها خود به دو شاخه اصلی ساختارهای کووالانسی و ساختارهای غیر کووالانسی تقسیم می شوند. از آنجا که کارآمدترین کاتالیزورهای شناخته شده آنزیم-های طبیعی هستند، این ترکیبات همواره در شاخه ی ساختارهای کووالانسی الهام بخش شیمیدانان بوده اند تا با

* گلناز پرهیزگار (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – شیمی – دانشگاه اصفهان
* امیر لندرانی اصفهانی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – نانوشیمی – دانشگاه اصفهان

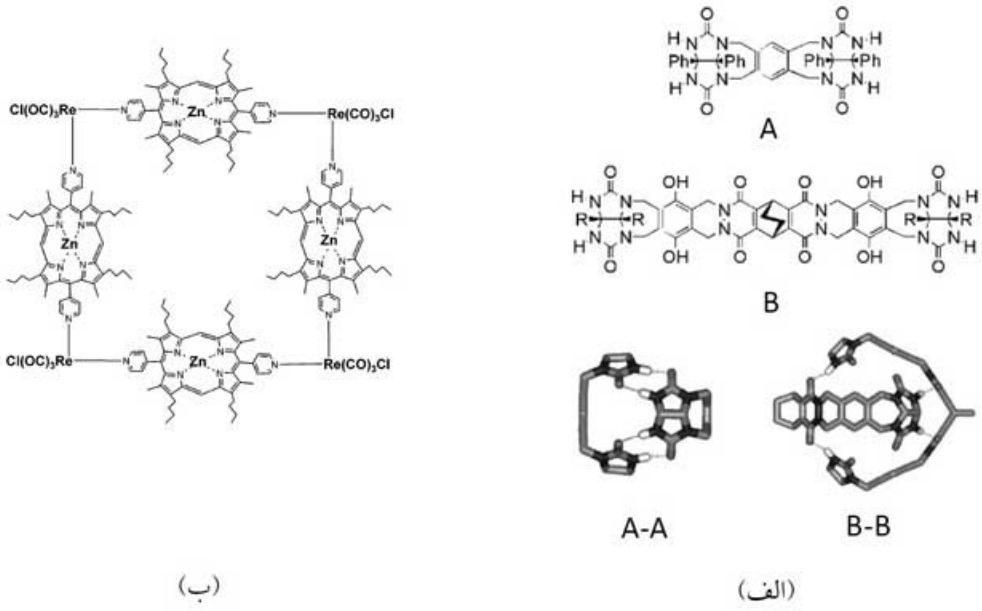


شکل ۱) -الف) ساختار تعدادی از متداول ترین اترهای تاجی، (ب) یک ساختار حفره مانند (راست) و نمایی سه بعدی از همین ساختار با مولکولی که کپسوله شده است)چپ)، (ج) ساختار انواع سیکلودکسترین ها و (د) یک پورفیرین منگنز که به چهار-β سیکلودکسترین متصل شده است.

ساخت آنزیم های مصنوعی، از فعالیت و انتخاب پذیری فوق العاده ی آنها استفاده کنند .مهم ترین ویژگی یک آنزیم این است که کمپلکس فعال شده ی آن به دلیل حضور برهمکنش های اتصال دهنده اضافی در حالت گذار (Transition State)واکنش، بیش از کمپلکس آنزیم– ماده اولیه پایدار می شود. بنابراین مولکول طراحی شده برای آنکه مشابه کارآمدی از آنزیم باشد نیازمند یک حفره یا جایگاه اتصال است تا به طور انتخاب پذیر ماده اولیه ی مورد نظر را تشخیص داده و به آن متصل شود. نخستین نمونه های ساده از مشابه های آنزیمی، اترهای تاجی (Crown Ethers)و ترکیبات حفره‌دار مانند (Cryptands) با گروه های عاملی فعال بودند. از آغاز دهه ی ۷۰ میلادی، سیکلودکسترین ها (Cyclodextrins, CDs) که مولکول های طبیعی حفره دار هستند به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفتند .به طور مثال، پورفیرین های (Porphyrin) آهن که به طور کووالانسی به یک یا تعداد بیشتری مولکول سیکلودکسترین متصل شده اند، به عنوان کاتالیزور در فرآیند اکسایش به کار می روند. شکل ۱ نمونه هایی از این ترکیبات مشابه آنزیم را نشان می‌دهد.

با آنکه کپسول های ساخته شده به شیوه ی کووالانسی در واکنش های شیمیایی بسیاری به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند اما، با افزایش مقدار و پیچیدگی محصولات واکنش، طراحی و تهیه ی کاتالیزورهای کپسول شکل به روش کووالانسی بسیار دشوار میشود و مستلزم سنتزهای چند مرحله ای پرهزینه است. به همین دلیل در دو دهه ی اخیر، روش غیر کووالانسی برای ساخت این کاتالیزورها مورد توجه قرار گرفت. در این روش کپسول های خودآرا از طریق برهمکنش های برگشت پذیر غیر کووالانسی شامل پیوند هیدروژنی و برهمکنش های فلز– لیگاند تشکیل می شوند. در شکل ۲– الف دو نمونه از

http://edu.nano.ir



شکل ۲- (الف) دو نمونه کپسول خودآرا که به وسیله ی پیوند هیدروژنی ایجاد شده اند، (ب) جعبه ی مولکولی با برهمکنش های فلز- لیگاند

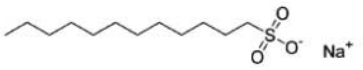
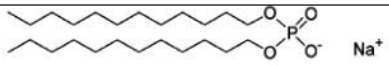
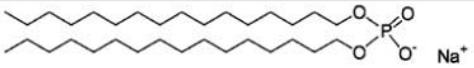
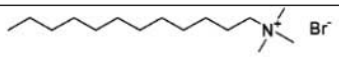
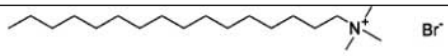
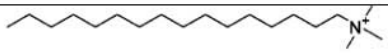
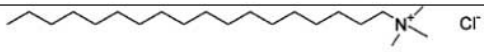
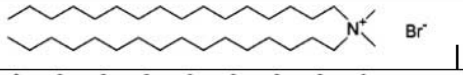
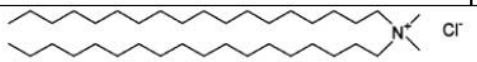
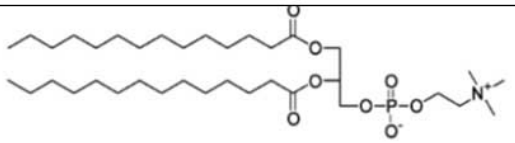
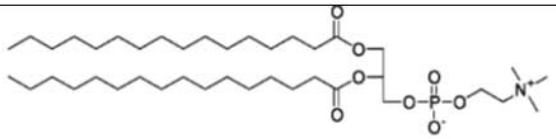
کپسولهای خودآرا را که به وسیله پیوند هیدروژنی ایجاد شده اند مشاهده می کنید. خودآرایی دو مولکول A کپسولی کوچک و در مورد دو مولکول B کپسولی بزرگ تر ایجاد می کند .پیوندهای هیدروژنی بین دو زیرواحد (Subunit) هر کپسول از طریق اکسیژن های گروه کربونیل و هیدروژن های متصل به نیتروژن برقرار می شود. رابطه ی بین کپسول ها و مولکول هایی که درون آنها قرار می گیرند به صورت میزبان- مهمان (Host-Guest)است و از آنجا که کپسول ها دارای حجم داخلی مشخصی هستند (مثلا در مورد کپسول A-A nm3 05/0~)، برای ایجاد برهمکنش با مهمان های بزرگ تر از فاصله اندازهایی (Spacers) بین زیرواحدهای کپسول استفاده می شود تا اندازه آن تغییر یابد. شکل ۲- ب نمونه ای از کپسولهای خودآرا با برهمکنشهای فلز- لیگاند را نشان می دهد. به دلیل مشابه بودن شکل این ساختارها با جعبه ای با انتهای باز، جعبه مولکولی (Molecular Box) نامیده می شود .ابعاد حفره ی داخلی این نانوراکتور nm 8/1×8/1×8/1است و با قرار گرفتن کمپلکسی از منگنز (III)به عنوان مهمان درون آن، این سامانه ی کاتالیزوری برای اکسایش آلکن ها مورد استفاده قرار می گیرد.

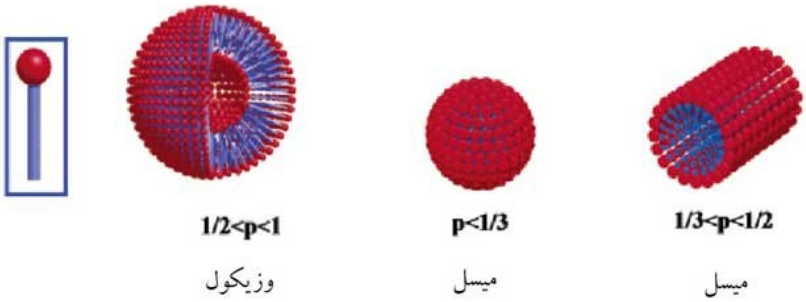
۲-۲- سامانه های مبتنی بر میسل و وزیکول (Micelle And Vesicle-based Systems)

ایده ی ساخت چنین نانوراکتورهایی از غشای سلولی گرفته شده است. بخش عمده ی غشای سلولی را فسفولیپیدها تشکیل می دهند که مولکول هایی دوگانه دوست (Amphiphilic)هستند و دارای یک سر فسفاتی باردار آبدوست و یک انتهای هیدروکربنی آبگریز می باشند. انواعی از این گونه های دوگانه دوست سنتز شده اند که خودآرایی آنها در محیط آبی که همراه با فرآیند انبوهه شدن (Aggregation)است، و منجر به تشکیل میسل (ساختار یک لایه) یا وزیکول)ساختار دولایه) می گردد (جدول ۱، شکل ۳). آنچه تعیین کننده ی تشکیل میسل یا وزیکول در محیط آبی است عامل تراکم Parameter (Packing)می باشد که با p نشان داده می شود و مقادیر آن برای هر یک از این گونه ها در شکل ۳ مشخص شده است. با قرار گرفتن گونه ای عامل دار یا کاتالیزوری درون میسل ها که ابعاد نانومتری دارند، یک نانوراکتور شکل می گیرد. در مورد وزیکول ها امکان انجام واکنش در سطح یا درون غشای وزیکول و یا درون حفره ی آن وجود دارد .سطح وزیکول از سطح میسل منظم تر است و بهتر می‌تواند واکنشی را که در نزدیک آن انجام می شود تحت تاثیر قرار دهد. از مهم

http://edu.nano.ir

جدول ۱– انواعی از مولکول های دوگانه دوست و نام اختصاری آنها

نام اختصاری	ساختار مولکول
SDS	
DDP	
DHP	
DTAB	
CTAB	
CTACl	
OTACl	
DDDAB	
DHDAB	
DODAC	
DMPC	
DPPC	



شکل ۳– تشکیل میسل و وزیکول

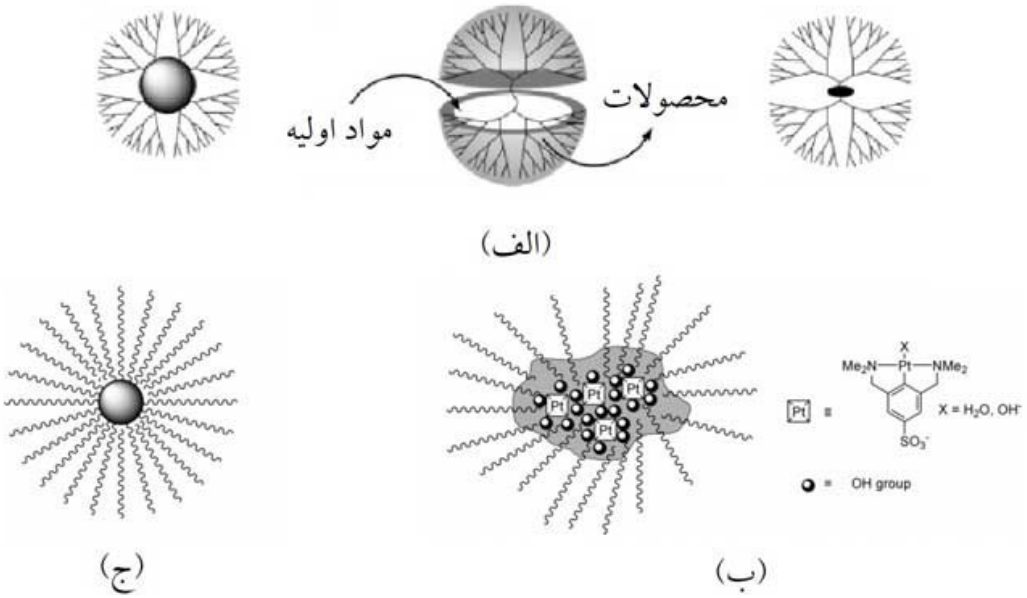
ترین کاربردهای حفره ی داخلی وزیکول می توان به استفاده از آن در فرآیند دارورسانی و انجام واکنش های آنزیمی به عنوان یک نانوراکتور زیستی اشاره کرد.

۳–نانوراکتورهای درشت مولکول (Macromolecular Nanoreactors)

۳-۱- پلیمرزوم ها(Polymersomes)

بسپارها (Polymers)به سبب ساختار، جرم مولکولی، گروه های عاملی و شکل های متنوع کاربردهای زیادی دارند و استفاده از آنها به عنوان نانوراکتور چه به صورت درشت–مولکولی منفرد با درونی میان تهی و چه به شکل ساختارهای خودآرا با یک یا چند حفره، زمینه ای جدید محسوب می شود. از درشت مولکول های دوگانه دوست یعنی همبسپارهای دسته ای (Block Copolymers) می توان وزیکول تهیه کرد که در این صورت به آن پلیمرزوم اطلاق می گردد. مزیت پلیمرزوم نسبت به وزیکول

http://edu.nano.ir



شکل ٤) -الف) درختسانی با هسته ای که از نظر کاتالیزوری فعال است (راست)، نوعی که مستقیما در واکنش وارد نمی شود (وسط) و نوعی که کاتالیزورهای فعال نانوذرات فلزی را پایدار می کند (چپ)، (ب) نمونه ای از یک بسپار پرشاخه و)ج) بسپار ستاره ای

معمولی، پایداری بیشتر و استحکام غشای آن است که سبب افزایش طول عمر آن می شود. گستردگی تکپارها (Monomers)و امکان تغییر نسبت دو دسته در هم‌بسپارهای دسته ای موجب می شود که بتوان ویژگی های پلیمرزوم نظیر اندازه، قطبیت، پایداری و سمیت آن را تغییر داد. به دلیل ضخامت بیشتر غشا در این ساختارها، نفوذپذیری آن کاهش می یابد و اغلب برای کپسوله کردن مولکول هایی مانند پروتئین ها از حفره ی داخلی آنها استفاده می شود.

۳-۲- میسل های بسپاری(Polymeric Micelles)

از بسپارها نیز می توان میسل تهیه کرد و به عنوان نانوراکتور مورد استفاده قرار داد. به طور کلی شکلی که هم‌بسپارهای دسته ای به خود می گیرند همان شکلی است که میسل داراست یعنی دسته ی قطبی در سمت خارج و دسته ی غیر قطبی در سمت داخل یا برعکس که این امر به قطبیت یا عدم قطبیت حلال بستگی دارد .چنین میسل هایی که دارای شکل هایی از قبیل کروی، میله ای و شش ضلعی هستند، دارای بخشی می باشند که توانایی تطبیق با حل-شونده را دارد و از آنها برای پایدار کردن نانوذرات فلزی استفاده می شود. وجود پوسته ی پلیمری اطراف ذرات فلزی از کلوخه ای شدن (Agglomeration) آنها جلوگیری می کند. در واقع میسل های هم بسپارهای دسته ای به دلیل آنکه نانوذرات فلزی در درون آنها ساخته می شوند نانوراکتور به حساب می آیند.

۳-۳- نانوراکتورهای تک مولکولی

طبیعت پویای میسل های بسپاری سبب می شود که آنها به شرایط محیطی حساس باشند .برای رفع این مشکل، ساختارهای کووالانسی نظیر درختسان ها(Dendrimers) ، بسپارهای پرشاخه (Hyperbranched Polymers) و بسپارهای ستاره ای (Star Polymers) مورد استفاده قرار گرفته اند. این ترکیبات تک مولکولی (Unimolecular)از جهت دارا بودن قسمتی داخلی که قادر به تطبیق با مولکول های مهمان است، شبیه میسل ها هستند اما تفاوت اصلی آنها با میسل ها نداشتن چیدمان پویا و تغییرپذیر است. هرچند این ترکیبات بسپاری ساختارهای خودآرا محسوب نمی شوند اما به دلیل داشتن شباهت با میسل های بسپاری در این بحث گنجانده شده اند. یک درختسان، مولکولی منفرد با هسته ای مرکزی است که از آن شاخه هایی شعاعی به طور منظم خارج شده است. به طور کلی سه نوع نانوراکتور درختسان وجود دارد :

http://edu.nano.ir

الف) درختسان هایی با هسته ای که از نظر کاتالیزوری فعال باشد.

ب) انواعی که مستقیما در واکنش وارد نمی شوند.

ج) انواعی که کاتالیزورهای فعال نانوذرات فلزی را پایدار میکنند

این سه نوع درختسان در شکل ٤– الف نشان داده شده اند. بسپارهای پرشاخه و ستاره ای متناظرهای ارزان قیمت درختسان ها محسوب می شوند چرا که این ساختارهای درشت مولکول سه بعدی را می توان به آسانی با استفاده از روش های بسپارش (Polymerization) متداول تهیه نمود. این ساختارها قادرند کاتالیزورهای فعال کمپلکس فلزی و نانوذرات را از طریق هسته ی خود به صورت کپسوله شده درآورند (شکل ٤– ب و ٤– ج)

٤– نانوراکتورهای درشت مولکول های زیستی (Biomacromolecular Nanoreactors)

٤–١– قفس های پروتئینی(Protein Cages)

در طبیعت انواع مختلف پروتئینها وجود دارند که به عنوان وسایل حمل یا ذخیره سازی یون های فلزی و مواد معدنی عمل می کنند. از این میان فریتین (Ferritin)که پروتئین ذخیره سازی آهن است بیش از بقیه مورد مطالعه قرار گرفته است و استفاده از آن و دیگر پروتئین های ذخیره سازی به عنوان نانوراکتور توسعه زیادی یافته است. فریتین در جانوران، گیاهان و موجودات میکروبی یافت می شود. این ترکیب شامل یک هسته مرکزی اکسید آهن (III) آبدار است که به وسیله ی پوسته ی پروتئینی کپسوله شده است. فریتین ها پروتئین هایی قدرتمند هستند که می توانند دمای زیاد (oC 85) و pH بالا (۹-۵/۸)را بدون آنکه درهم ریختگی قابل توجهی در ساختار چهارم آنها ایجاد شود به مدت زیادی تحمل کنند. مولکول های فریتین فاقد آهن (Apoferritin)، از بیست و چهار زیرواحد پلی‌پپتید تشکیل شده اند. قطر خارجی پروتئین 12 nm و قطر داخلی آن nm8است. حدود ٤٥٠٠ اتم آهن می توانند درون حفره ی پروتئین جای گیرند. از فریتین استفاده ی بسیاری شده است که از آن جمله میتوان به تولید نانوبلورهای فرومغناطیس درون حفره آن و ساخت یک پروتئین مغناطیسی، استفاده از هسته اکسید آهن فریتین به عنوان کاتالیزور در واکنشهای احیای نوری (Photoreduction) و اصلاح سطح پروتئین با آلکیل دار کردن آن اشاره کرد. مورد اخیر سبب گردیده است که فریتین در اغلب حلالهای آلی قابل انحلال باشد و از این راه، پروتئین آلکیل دار شده به عنوان نانوراکتوری برای واکنشهای تراکمی آلکوکسیدهای فلزی و سایر ترکیبات آلی– فلزی مشابه که فقط در محیط غیر آبی امکان پذیر است مورد استفاده قرار می گیرد. به غیر از فریتین از پروتئین های دیگری مانند آنزیم های باکتری ها نیز به عنوان نانوراکتور استفاده شده است.

٤–٢– ویروس ها

ذرات ویروس شامل چندصد تا چندهزار مولکول پروتئین هستند که با خودآرایی، ساختاری میان تهی ایجاد می کنند که نوکلئیک اسید را در بر می گیرد. این قفس پروتئینی خودآرا که کپسید (Capsid) نامیده می شود، ساختاری قدرتمند است که در اندازه و شکل های گوناگون وجود دارد. ویروس ها به عنوان قالب (Template)در تهیه نانومواد به کار برده می شوند. از آنجا که برخی انواع ویروس ها به مقدار زیاد در دسترس هستند، موقعیت منحصربفردی را برای کاربردهای سنتزی و کاتالیزوری فراهم می آورند. به عنوان مثال ویروس موزاییک تنباکو (Tobacco Mosaic Virus)که ویروسی میله ای شکل است، شناخته شده ترین ساختار خودآرای زیستی است. این ویروس توانایی تحمل دمای oC 60 و pH بین ۲ تا ۱۰ را داراست و از ۲۱۳۰ واحد سازنده ی پروتئینی یکسان تشکیل شده است که لوله ای میان تهی با اندازه ی nm 300×18و قطر داخلی nm 4 ایجاد می کنند. با اصلاح سطح خارجی و داخلی قفس پروتئینی این ویروس، از آن در واکنش هایی نظیر نوکلئیک دار کردن جامدهای معدنی استفاده شده است. همچنین با کنترل شیمیایی بار سطح

http://edu.nano.ir

ویروس می توان، سطح خارجی یا داخلی کپسید را به طور انتخاب پذیر فلزدار (Metallation) کرد.

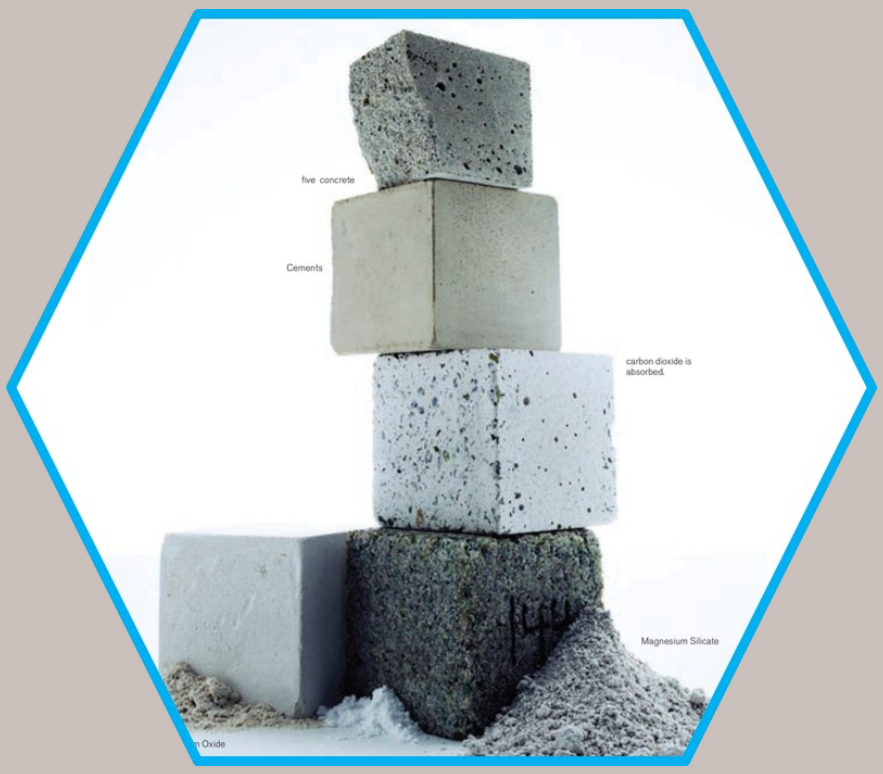
۵- بحث و نتیجه گیری

طبیعت، نانوکارخانه ی حیات را درون سلول ها قرار داده است. با آنکه تا رسیدن به ساخت یک سلول کامل فاصله ی زیادی وجود دارد اما مشابه های سلول ها که از خودآرایی واحدهای سازنده ی سنتزی و زیستی تشکیل می شوند، پیشرفت قابل ملاحظه ای به حساب می آیند. مولکول ها، درشت مولکول ها و درشت مولکول های زیستی هر کدام مزایای قابل توجهی در تشکیل نانوراکتورهای خودآرا که بتوانند گونه ای را درون کپسول خود قرار دهند نشان می دهند. نکته ی حائز اهمیت آن است که با وجود پیچیدگی ها، هر چقدر از واحدهای سازنده طبیعی مانند گونه‌های دوگانه دوست مبتنی بر آنزیم و کپسید ویروس ها بیشتر استفاده شود به هدف مدل سازی سامانه های طبیعی نزدیک تر می شویم.

فهرست

منابع

1. Vriezema, D.M., Aragones, M.C., Elemans, J.A.A.W., Cornelissen, J.J.L.M., Rowan, A.E., Nolte, R.J.M. "Self-Assembled Nanoreactors", Chemical Reviews, Vol.105, pp.1445-1489, (2005).



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

ساختمان

۹ ساختمان

۱ قسمت اول: کاربرد نانو فناوری در بتن (۱) ۱۳۲۵
۲ قسمت دوم: کاربرد نانو فناوری در بتن (۲) ۱۳۳۱
۳ قسمت سوم: کاربرد نانو فناوری در بتن (۲) ۱۳۳۷
۴ قسمت چهارم: شیشه و نانوتکنولوژی ۱ ۱۳۴۱
۵ قسمت پنجم: شیشه و نانو تکنولوژی ۲ پنجره های هوشمند ۱۳۴۷
۶ قسمت ششم: پوشش های کاربردی ۱ ۱۳۵۳
۷ قسمت هفتم: پوشش های کاربردی ۲ ۱۳۵۹
۸ قسمت هشتم: سطوح آنتی باکتریال و کاربرد آن در ساختمان ۱۳۶۵

۹
۱۰

قسمت اول: کاربرد نانو فناوری در بتن (۱)

یکی از جنبه‌های اصلی نانو تکنولوژی ماهیت میان رشته ای آن است. تعامل این علم با علم بتن می تواند نقطه عطفی در صنعت ساخت و ساز ایجاد کند. هدف نهایی از بررسی بتن در مقیاس نانو، یافتن نسلی جدید از مصالح ساختمانی با عملکرد های بالا و با خواصی جدید و متفاوت نسبت به خواص مصالح معمولی است. اولین گام برای ورود به این عرصه، شناخت بتن است: تاریخچه، کاربردها، محاسن و معایب بتن، روش های سنتی اصلاح بتن، مزایا و معایب این روشها و در نهایت شناخت نقاط ضعف و قوت بتن، سپس وارد دنیای نانو می‌شویم، بتن از دیدگاه نانو مشاهده می‌شود، ترکیبات، ساختارها و فرایندها بازبینی می‌شوند سپس امکاناتی که این علم تا به امروز فراهم آورده بررسی می‌گردند و آینده نانو بتنها ترسیم می شوند.

مقدمه

بتن در مفهوم وسیع به هر ماده یا ترکیبی که از یک ماده چسبنده با خاصیت سیمانی شدن تشکیل شده باشد گفته می‌شود. این ماده چسبنده عموما حاصل فعل و انفعال سیمانهای هیدرولیکی و آب می‌باشد. بتن از پر کاربردترین مصالح ساختمانی است. ویژگی اصلی بتن ارزان بودن و در دسترس بودن مواد اولیه آن است .کاربرد بتن را می‌توان در تمامی کارهای عمرانی از قبیل ساختمان، مخازن و نیروگاه ها، سازه‌های دریایی مثل اسکله ها، جاده‌ها و راهها، مسیر های انتقال آب و سدها و ... مشاهده کرد. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه بهبود کیفیت بتن انجام شده است که اکثر آنها تغییر در ترکیب بتن (که به آن طرح اختلاط بتن گفته می شود) را بررسی کرده اند، با این حال استفاده از افزودنی ها و همچنین جایگزین کردن مصالح متداول مورد استفاده در بتن با مصالح جدید همیشه مورد توجه بوده است. یکسری از مواد جدید که توانسته اند خواص مکانیکی و فیزیکی بتن را ارتقا دهند، نانو مواد ها هستند. نانو مواد ها با توجه به خصوصیات شان در سطوح بسیار ریز میتوانند دنیای بتن را کاملا متحول کنند

در این گردآوری سعی برآن شده که دید کلی از بتن نمایانده شود، تاریخچه ای در مورد این صنعت آورده شده، سپس مواد تشکیل دهنده بتن و از جمله افزودنی های متداول معرفی می شوند. برای ورود به عرصه نانو لازم است ساختار نانویی این ماده بررسی شود. همچنین در بخش نانو تکنولوژی در بتن، دو مسیر در تحقیقات نانو در بتن معرفی می شوند سپس آینده متصور شده برای نانو بتن ها ترسیم می شود و در نهایت چالش هایی که علم نانو در صنعت بتن مواجه است معرفی می شوند.

شکل ۱- صنعت بتن

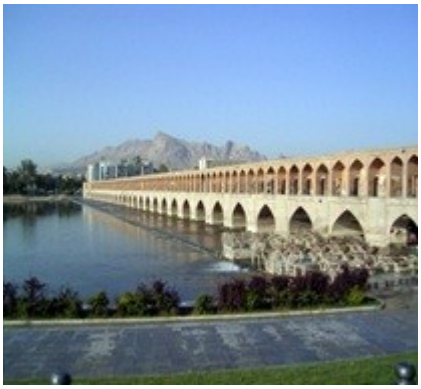
* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)

تاریخچه

کلمه بتن از ترجمه کلمه "concrete" و از ریشه لاتین "concertus"به معنای متراکم و فشرده آمده است. رومیها نوعی خاکستر آتشفشانی با نام پوزالان را با آهک مخلوط و ملاتی با مقاومت بالا تولید می کردند. بررسیهای امروزی نشان داده است که مقاومت فشاری بتنهای باستانی در مقایسه با بتنهای امروزی تفاوت زیادی ندارند ولی مقاومت کششی آنها بسیار کمتر است. بعد از روم باستان به نظر میرسد که راز ساخت بتن برای ۱۳ قرن مسکوت ماند تا در اوایل قرن ۱۶ میلادی دوباره مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب دیگری شبیه بتن با نام ساروج از ابتکارات معماران ایرانی در دوران بسیار کهن است که جهت ساختن حوض، پل، آب انبار، برکه گرمابه و بنای خانه و سد کاربرد داشته است .قدمت سازه های ساروجی تا ۷۰۰ سال تخمین زده شده است.

استفاده از نانوتکنولوژی در صنعت بتن به چند سال اخیر برمیگردد. از حدود ۸۰ سال پیش تاکنون استفاده از سیلیکا در ابعاد میکرون به صورت گسترده ای در بتن های پایه سیمانی مورد استفاده قرار گرفته است. ثابت شده است که استفاده از ذرات ریزتر از میکروسیلیس باعث افزایش مقاومت فشاری بتن گردیده است، با این حال کمبود دانش و درک ضعیف از اثر ذرات فوق ریز و نانو ذرات در تکنولوژی بتن، تحقیقات فراوانی را در این زمینه می طلبد.

شکل ۲– معبد پانتئون رم به عنوان یکی از بزرگترین گنبدهای جهان جزو شگفتی‌های دنیای معماری، نمونه ای از سازه بتنی رومیان باستان.ضخامت گنبد ۵/۱ متر و ارتفاع آن ۲/۴۳ متر است.



شکل ۳– پل تاریخی سی وسه پل، در قسمت پی این پل از ساروج استفاده شده است.

مواد تشکیل دهنده متداول بتن

بتن در کاربرد متداول ساختمانی به ماده‌ای تشکیل شده از شن(سنگ دانه‌های درشت دانه از ۰.۵تا ۲.۵ سانتیمتر است) ، ماسه (سنگ دانه‌های کوچک تر از ۲.۵ سانتیمتر است)، سیمان که در بتن نقش اتصال سنگ دانه‌ها را دارد و در ارتباط مستقیم با مقاومت بتن است و آب در بتن نقش روان کردن بتن برای کارایی بهتر و انجام عملیات هیدراتاسیون را داراست. در اثر واکنش شیمیایی سیمان و آب روند سخت شدن ادامه یافته و در نتیجه دانه ها (ماسه و شن) را بصورت توده سنگ مانندی به یکدیگر میچسباند. در عین حال بعضی مواد به عنوان مواد افزودنی در مرحله مخلوط کردن به بتن اضافه می‌شوند. این افزودنی ها به منظور افزایش مقاومت، کارایی، دوام و تغییر خاصیت های ظاهری بتن به آن اضافه می‌شود. مواد افزودنی به دو گروه مواد افزودنی‌های شیمیایی و مواد افزودنی‌های معدنی تقسیم می‌شوند. انواع معمول مواد افزودنی بتن به شرح زیر است:

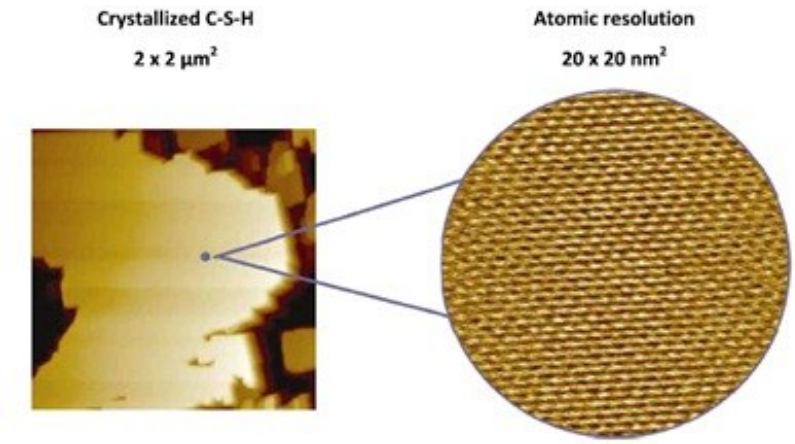
-شتاب دهنده سرعت هیدراتاسیون بتن (سخت شدن)

-کاهش دهنده سرعت گیرش بتن.

-افزودنی های حباب زا باعث ایجاد حباب های با هندسه کروی و بسیار ریز درون بتن می شوند.افزودنی های حباب زا عمدا برای ایجاد و تثبیت حباب های میکروسکوپی هوا در بتن استفاده می شود.

-روان ساز بتن که به منظور کاهش دهنده مقدارآب بتن استفاده میگردد.

http://edu.nano.ir



شکل ٤– ساختار نانو مقیاس از کریستال C-H-S

-مواد افزودنی که شامل رنگدانه ها که می تواند برای تغییر رنگ بتن و زیبایی استفاده گردد.

هرکدام از این روش ها میتوانند یکی از ویژگیهای بتن را ارتقا بخشند با این حال معمولا در ویژگیهای دیگر بتن اثر منفی میگذارند و کیفیت بتن را به طور یکنواخت افزایش نمیدهند اما فناوری نانو این مزیت مهم را دارد که با اصلاح ضعفها، مشکلاتی در زمینه دیگر ویژگیهای بتن ایجاد نمی کند.

ساختار بتن

بتن ماده ای با ساختار نانو، چند فازی و با اجزا مختلف است. این ساختار شامل فازهای نامنظم کریستالی از ابعاد میکرومتر تا نانومتر می باشد. فاز غیر بلوری و نانوساختار کلسیم–سیلیکات–هیدرات (C-H-S) باعث ایجاد چسبی می شود که اجزا بتن را به هم می چسباند.

بتن در مقیاس نانو شامل ملکول ها، سطوح (دانه ها و فیبرها) و پیوندهای شیمیایی است. مشخصاتی که این مقیاس را توصیف می کنند شامل: ساختارهای ملکولی، گروه های عمل گر سطحی (surface functional groups)، طول پیوندها، مقاومت (انرژی) و دانسیته می باشد. ساختار غیر بلوری و فاز های کریستالی و محدوده های میان فازی، در این مقیاس به وجود می آیند. مشخصات و فرایندها در مقیاس نانو، تعامل بین ذرات و فازها در مقیاس میکرو و اثرات بارهای اعمالی و کلا محیط پیرامون در مقیاس ماکرو، را تعریف می کند. به عبارت دیگر تمامی مشخصات مهندسی در یک توده بتن به فرایندهایی مربوط است که در نانو مقیاس اتفاق می افتد.

نانو تکنولوژی در بتن

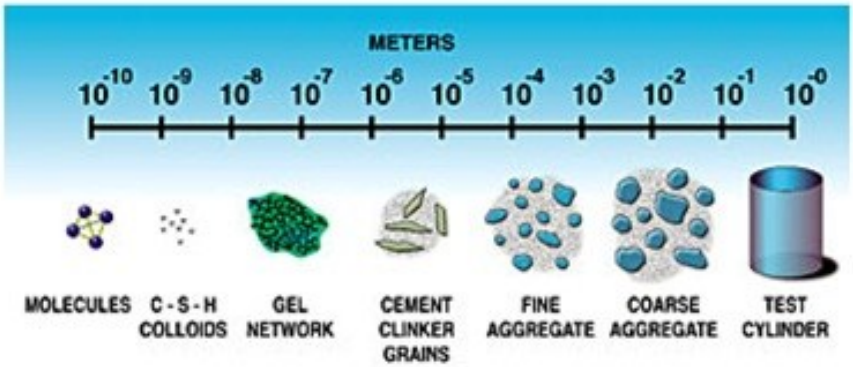
علم نانو و مهندسی نانو که گاهی با عبارت بهسازی نانویی در بتن بیان می شوند ، عناوینی هستند که برای توصیف دو مسیر در تحقیقات نانو تکنولوژی در بتن استفاده می شوند.

علم نانو مربوط است به اندازه گیری و توصیف ساختار مواد پایه سیمانی در مقیاس نانو و میکرو برای درک بهتر رفتار در مقیاس بزرگ (ماکرو) و عملکرد آن از طریق استفاده از تکنیک های پیشرفته توصیف و مدل سازی مربوط به سطح اتمی یا ملکولی.

نانو مهندسی شامل تکنیک های دستکاری ساختار در مقیاس نانومتری به منظور ایجاد نسل جدید و مناسب کامپوزیت های سیمانی با رفتار مکانیکی ایده ال است و حتی میتوان بتن با خواص جدیدی مثل مقاومت الکتریکی پایین، هوشمند بودن، خود تمیز کننده، خود ترمیم کننده، شکل پذیری بالاو ....به وجود آورد.

فعالیت های تحقیقاتی اخیر در زمینه نانو تکنولوژی در بتن شامل: بررسی ذاتی هیدراسیون در سیمان، تاثیر اضافه کردن نانو سیلیکا به بتن، اضافه کردن نانو ذرات به سیمان، بتن و پوشش های سیمانی و مشاهده تاثیرات آن ها بر رفتار و مشخصات ایجاد شده است

http://edu.nano.ir



شکل ۵– مقیاس اجزا مختلف بتن و یک کاربرد آن

آینده بتن

در دنیای امروز بتن بعد از آب پر استفاده ترین ماده در جهان محسوب می شود. با استفاده از ویژگی های منحصر به فرد این ماده مثل: عمل آوری در دمای معمولی، خزش کم، قابلیت شکل گیری در قالب های پیچیده، مقاومت حرارتی تا دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس، همساز بودن با انواع رشته ها و فیبرهای موجود، قابلیت استفاده با نانو مواد های موجود مثل نانو سیلیکا و مشخصات غیر سمی بتن، می توان به صورت موثر برای ساختن ماده ای جدید با قابلیت های فوق العاده به کار رود. به عنوان مثال می توان با نانو سیمان های فرآوری شده، پوسته هایی با ضخامت چند میکرون و با شکل های مختلف همچون استوانه ایجاد کرد و در اجزا الکترونیکی و سنسورهای حرارت بالا به کار برد. همچنین می توان از نانو لوله های کربنی هم برای افزایش مقاومت بتن و هم برای شکل دهی مدار های الکترونیکی استفاده کرد. یکی از کاربردهای مهم این مواد جدید برای پوشش بتن است، پوشش های پایه سیمانی موجود می بایست ضخیم بوده و برای بهبود چسبندگی آن ها نیاز به افزودن مواد پلیمری است. نانو سیمان ها یک الگوی جدید در این حیطه ارائه خواهند داد. می توان با مواد و تکنیک های جدید، پوشش های نانو متری با مشخصه های خاص مثل مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر حرارت و پوشش ها با خاصیت الکتریکی تولید کرد، همچنین می توان پوشش هایی ساخت که حرارت کمتری تولید کنند و در نتیجه اصطکاک کاهش یابد. پوشش ها می توانند خود تمیز شونده و خود ترمیم کننده باشند. سطوح بودن ترک دیگر یک آرزوی دور از دسترس نیست. با تکنولوژی نانو، تصور ما از بتن متحول خواهد شد

شکل ۶– پوشش خود تمیز شونده، ساخته شده با نانو ذرات

شکل ۷– برج MM در یوکوهامای ژاپن با سطح خود تمیز شونده

چالش های نانو تکنولوژی در صنعت بتن

نانو تکنولوژی مانند تمامی تکنولوژی های نو نیاز به یک توجیه اقتصادی دارد، در حال حاضر هزینه های بالای نانو

http://edu.nano.ir

ذرات مانع از توسعه روزافزون این محصولات و استفاده آن ها در صنعت می گردد، برای همین بهره برداری از نانو تکنولوژی در صنعت بتن در مقیاس تجاری همچنان به چند محصول قابل عرضه در بازار محدود گردیده است .

مشکل دیگر در زمینه استفاده از نانو مواد ها توزیع یکنواخت آن ها در ماتریس بتن است. معمولا این مواد در حین افزوده شدن به بتن به صورت کلوخه انباشته می شوند و در مخلوط به خوبی توزیع نمی شوند، البته برای این حل مشکل می توان از دستگاه های مخلوط کن قوی استفاده کرد.

اشکال دیگر در این زمینه جذب آب بسیار بالای ذرات نانو است. این ذرات به علت سطح ویژه بسیار بزرگی که دارند مقدار زیادی آب جذب می کنند و ممکن است بر کارایی بتن تاثیر گذار باشد

درنهایت چالش هایی هستند که باید قبل از گسترش استفاده از نانو فناوری در صنعت بتن حل شوند مانند: توزیع یکنواخت نانو مواد، سازگاری نانو مواد با سیمان، فرآوری، تولید، ایمنی، مسائل مربوط به حمل و نقل، تولید انبوه و هزینه ها، به علاوه معرفی کردن این مصالح جدید به جامعه از طریق زیرساخت های اجتماعی مستلزم افزایش و درک تاثیر آن ها روی محیط زیست و سلامت انسان ها می باشد، با این حال چیزی که واضح است این است که، اکنون، بعد از ۵۰ سال از مقاله مشهور فینمن (Feynman.R) ، نانو فناوری در حال تغییر دیدگاه دانشمندان و مهندسین در مورد یکی از قدیمی ترین ماده های ساخت بشر، بتن، است

نتایج

بتن در مقیاس بزرگ یعنی ماده ای که بشر امروز در تمامی زیر ساخت های مهم و حیاتی خود به کار برده است، بتن در مقیاس نانو یعنی ماده ای با فاز های نامنظم کریستالی، فاز های غیر کریستالی و نانو ساختارهای کلسیم-سیلیکات-هیدرات .(C-H-S) استفاده از نانو فناوری در بتن نوید دهنده ایجاد یک کامپوزیت پایه سیمانی جدید، تقویت شده و پیشرفته با مشخصات منحصر به فرد مکانیکی، حرارتی و الکتریکی در آینده نزدیک است. غالب تحقیقات انجام شده تاکنون بر روی درک بهتر از هیدراسیون ذرات سیمان، نانو ذرات سیلیکا و سنسورها انجام شده اند. با این حال برای استفاده از علم نانو در صنعت بتن می بایست چالش های زیادی برطرف شود.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱. دانشنامه آزاد ویکی پدیا
۲.دکتر محمود گلابچی، دکتر کتایون تقی زاده، احسان سروش نیا، نانـو فـنـاوری در معماری و مهندسی ساختمان، چاپ اول، دانشگاه تهران، ۱۳۹۰
3. Florence Sanchez , Konstantin Sobolev, "Nanotechnology in concrete – A review", Construction and Building Material Journal, Vol 24, pp 2060–2071, (2010)
4.Chong KP, Garboczi EJ, "Smart and designer structural material systems", Progress in Structural Engineering and Materials, Vol. 4, No. 4, pp417-430, (2002).
5.Scrivener KL, Kirkpatrick RJ, "Innovation in use and research on cementitious material", Cement and Concrete Research, Vol. 38, Issue 2, pp128-136, (2008)
6.Scrivener KL, "Nanotechnology and cementitious materials", Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. pp 37–42 (2009)
7.Raki L, Beaudoin JJ, Alizadeh R, "Nanotechnology applications for sustainable cement-based products" Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. pp 119–224, (2009)
8.Garboczi EJ, "Concrete nanoscience and nanotechnology: Definitions and applications", Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic. pp 81–88, (2009)
9.Perumalsamy Balaguru, Ken Chong, "Nanotechnology and concrete research oppotunities", Proceedings of ACI Session on "Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives" Denver, USA, pp 15-28, (2006)
10.Feynman R, "There's plenty of room at the bottom" Engineering and Science, Vol 23, pp 22-36, (1961)

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: کاربرد نانو فناوری در بتن (۲)

افزودنی ها موجود برای بتن همیشه تمامی مشخصات بتن را بهبود نمی بخشد. نانو فناوری نشان داده است که قابلیت بهبود عملکرد بتن را به صورت همه جانبه دارد. در این جا با تعدادی از کاربرد های نانو فناوری در بتن آشنا می شویم. ذرات نانو با توجه به ابعادشان می توانند نقش پر کننده حفرات را بازی کنند. همچنین می توانند با تشکیل نانو کریستال ها مشخصات بتن را ارتقا بخشند. میکرو سیلیس از جمله افزودنی های پرمصرف امروزی است با این حال مشاهده شده که استفاده از نانو سیلیس تاثیر بهتری روی رفتار بتن دارد. در ادامه بتن خود تمیز شونده، خود پایش، نانو مسلح کننده های بتن و نانو پوشش های بتنی معرفی می شوند.

نانو ذرات سیمان

یکی از فواید کریستال های نانو مقیاس که با استفاده از نانو ذرات تشکیل شده است، پر شدن فضا ها و حفرات خالی ماتریس سیمان است. اضافه کردن نانو ذرات که منجر به تشکیل نانو کریستال ها می شود، باعث افزایش مقاومت فشاری، کششی و برشی می شود

سیمان در صنعت به صورت پودر تولید و مصرف می شود . ابعاد ذرات سیمان معمولی عموما در حد میلی و میکرو هستند. اخیرا نانو ذرات سیمان برای بهبود عملکرد سیمان پیشنهاد شده است. دو روش برای ساخت نانو ذرات سیمان پیشنهاد شده است: ۱) خرد کردن ذرات سیمان معمولی به وسیله آسیاب های پر قدرت (کل به جزء) و ۲) ترکیبات شیمیایی (جزء به کل). چسب های سیمانی که با استفاده از نانو ذرات سیمان به وجود می آیند، زمان عمل آوری کمتر و مقاومت فشاری اولیه بالاتری نسبت به سیمان های معمولی دارند

نانو رس ها

استفاده از ذرات نانو رس باعث بهبود رفتار مکانیکی مثل مقاومت در مقابل نفوذ کلرید ها، ایجاد بتن خود متراکم، کاهش نفوذ پذیری و کاهش افت در بتن می شود. رس و مشخصات رس که در ترکیب با سیمان تاثیر گذار می باشد در مقیاس نانو وجود دارد. ابعاد ذرات رس در طبیعت در حد میکرو و ریز تر از میکرو است. ساختار رس شامل لایه های کریستالی فیلوسیلیکات آلومینیوم با ضخامت تقریبی در حد یک نانو متر است.

تاثیر رس بر روی سیمان موضوع جدیدی نیست و در اکثر کاربرد ها از رس کلسینه (Calcined clay)شده استفاده می شود. با این حال در بازبینی های اخیر تمرکز بر روی امکانات مهندسی نانو در رس قرار گرفته است. اکثر این تحقیقات بر روی رس طبیعی (کلسینه نشده) انجام می شود. به دلیل آب دوست بودن (Hydrophilic)ذرات رس، کنترل مقدار آب مورد نیاز در کامپوزیت های رس–سیمان با اهمیت است

نانو سیلیس

میکروسیلیس یکی از موادی است که در دهه های اخیر استفاده از آن در بتن به طور جدی مورد توجه مهندسین ساختمان قرار گرفته است. به دلیل خصوصیات بارز پوزولانی میکروسیلیس، استفاده از ان جهت بهبود خواص مکانیکی و افزایش دوام بتن در کشور های پیشرفته رو به افزایش است. استفاده از ان در بتن دارای فواید بسیار زیادی از جمله : کاهش ترکهای ناشی از هیدراتاسیون سیمان، دوام بهتر در مقابل آسیب های سولفات ها و آب های اسیدی و

* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)

http://edu.nano.ir

دست یافتن به مقاومت های نهایی بالا با استفاده از انواع سوپر روان کننده های بتن می باشد. از دیگر مزایای مصرف میکروسیلیس کاهش تحرک یون های کلر و در نتیجه کاهش عمق نفوذ کلر در بتن بویژه در نواحی ساحلی جنوب ایران می باشد. از موارد مصرف آن می توان در بتن ریزی های مربوط به ساخت اسکله های دریائی، شمع ها، ستون ها و قطعات پیش ساخته، فونداسیون ماشین آلات و کلیه سازه های بتنی که در معرض حملات شیمیایی بویژه یون کلر و سولفات ها قرار دارند نام برد.

در سال های اخیر مطالعات بر روی نانو ذرات سیلیس متمرکز شده، با این هدف که بتوان با استفاده از این ماده، مشخصات بتن را بیش از پیش افزایش داد. افزودن نانو سیلیس به بتن موجب افزایش مقاومت فشاری، کششی و خمشی، کاهش زمان گیرش و کاهش نفوذ پذیری آب درون بتن و همچنین مقاومت بالاتر در برابر حمله های شیمیایی می شود. آزمایشاتی که بر روی نانو سیلیس انجام شده، نشان داده اند که این ذرات نتنها برای محیط زیست مشکل ساز نیستند بلکه نتایج بهتری در مقایسه با میکرو سیلیس ارائه می کنند. تحقیقات نشان داده است که اضافه کردن نانو سیلیس بیشتر از میکرو سیلیس باعث افزایش مقاومت در بتن می شود نانو سیلیس مخلوط شده با بتن در دراز مدت باعث حفظ سلامت کارگران، بتن و محیط زیست می شود. نانو سیلیس همچنین می تواند باعث کاهش مصرف سیمان، بهبود کیفیت بتن و افزایش کارایی آن شود اضافه کردن ۱۰ درصد نانو سیلیس باعث افزایش ۲۶ درصدی مقاومت فشاری بتن گردید در حالی که همین مقدار میکروسیلیس افزایش ۱۵ درصدی مقاومت فشاری بتن در را در بر داشت حتی اضافه کردن مقدار اندک ۲۵/۰ درصدی نانو سیلیس باعث ۱۰ درصد افزایش مقاومت فشاری و ۲۵ درصد افزایش مقاومت خمشی می گردد

نانو ذرات اکسید آهن

مشاهده شده است که استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در ملات سیمان باعث افزایش مقاومت فشاری و خمشی و همچنین عامل ایجاد قابلیت خود–پایش هوشمند بودن (Self-sensing capabilities)بتن می گردد توده ملات سیمان که با نانو ذرات اکسید آهن مخلوط گردیده است، تحت اثر بارگذاری های مختلف، مقاومت الکتریکی متفاوتی نشان می دهد. وجود این قابلیت فوق العاده گرانبهاست و به خصوص برای سازه هایی که از حس گر های مدفون داخل سازه بهره مند نیستند قابل استفاده است . با توجه به این خاصیت منحصر به فرد همچنین می توان عملکرد حس گر های سنجش تنش را بهینه سازی کرد .

دی اکسید تیتانیوم

خود تمیز شوندگی فوتو کاتالیتیک، یکی از مهم ترین موارد استفاده از نانو تکنولوژی در صنعت ساختمان است. آلودگی های طبیعی و صنعتی مثل NOx ، مونوکسید کربن، VOCها، کلروفنول ها و آلدهید های ناشی از اتومبیل ها و پساب های صنعتی، در اثر فوتوکاتالیزر و به کمک کاتالیزر بسیار فعال نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تجزیه می شوندبرای فعال شدن اثر خود تمیز شوندگی در اکسید تیتانیوم، نور طبیعی روز، رطوبت هوا و اکسیژن مورد نیاز است. نحوه فعالیت فوتو کاتالیکتیک های بر پایه دی اکسید تیتانیوم را به صورت جامع می توان در مقاله مطالعه نمود. هم اکنون محصولات خود تمیز کننده و ضد آلاینده بتنی توسط شرکت های مختلف برای استفاده در نمای ساختمان ها و کف پوش های جاده ها تولید می شود و در اروپا و ژاپن بسیار استفاده شده اند که برای مثال می توان از کلیسای جوبلی در رم ایتالیا نام برد. محققان همچنین نشان داده اند که استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم علاوه بر خاصیت خود تمیز کنندگی، باعث افزایش سرعت هیدارسیون و کاهش زمان گیرش و همچنین باعث افزایش مقاومت خمشی و فشاری بتن نیز می شوند. یکی از معایب این روش کاهش کارایی تجزیه کنندگی آن با گذشت زمان است

http://edu.nano.ir

شکل ۱– کلیسای جوبلی، رم، ایتالیا.

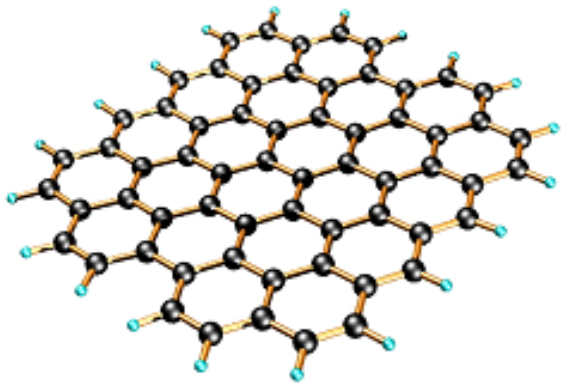
در نمای این سازه از بتن با ترکیب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است.

نانو ذرات اکسید آلومینیوم:

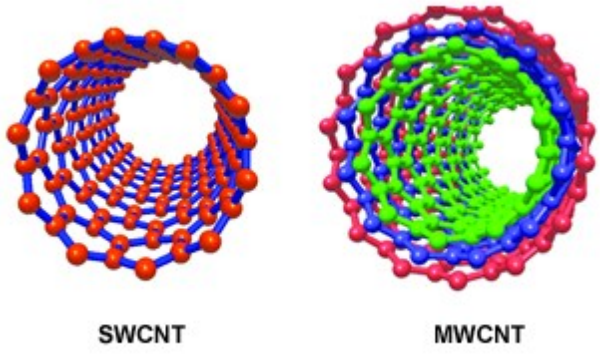
اضافه کردن نانو ذرات اکسید آلومینیوم به مخلوط بتن باعث افزایش قابل ملاحظه در مدول الاستیسیته بتن می گردد. مشاهده شده است که با افزودن ۵ درصد نانو اکسید آلومینیوم، مدول الاستیسیته بتن تا ۱۴۳ درصد افزایش پیدا کرده است ولی تاثیر قابل ملاحظه ای روی مقاومت بتن نداشته است. تاکنون ویژگی خاص دیگری از این ماده در بتن گزارش نشده است.

نانو الیافها

نانو لوله های کربنی (CNTs) و نانو رشته های کربنی (CNFs)به عنوان گزینه های اصلی نانو تکنولوژی برای مسلح کردن مصالح پایه سیمانی معرفی می شوند. مدول الاستیسیته و مقاومت بسیار بالای این نانو مواد ها (در حدود ترا پاسکال (TPaدر کنار مقاومت کششی عالی (در حدود گیگا پاسکال (GPa و مشخصات منحصر به فرد الکتریکی و شیمیایی، پتانسیل بالای نانو لوله ها/رشته های کربنی را در ایجاد نسل جدید مصالح پایه سیمانی نشان می دهد. استفاده از این نانو مواد ها باعث بهبود مشخصات مکانیکی، مقاومت در برابر پخش ترک ها، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس و ایجاد قابلیت خود–پایش در مصالح پایه سیمانی می گردد. نسبت طول به عرض این نانو مواد ها بسیار زیاد است (۱۰۰۰ و بیش تر)و می توان آن ها را به مانند یک زنجیر طولانی فرض نمود. نانو لوله های کربنی تک جداره (SWCNTs) و چند جداره(MWCNTs) و نانو رشته های کربنی از گرافین های زنجیر وار با ساختارهای بسیار منظم و با مساحت بسیار زیاد تشکیل شده اند.



شکل ۲– نمای شماتیک گرافین



شکل ۳– نمای شماتیک نانو لوله های کربنی تک جداره و چند جداره

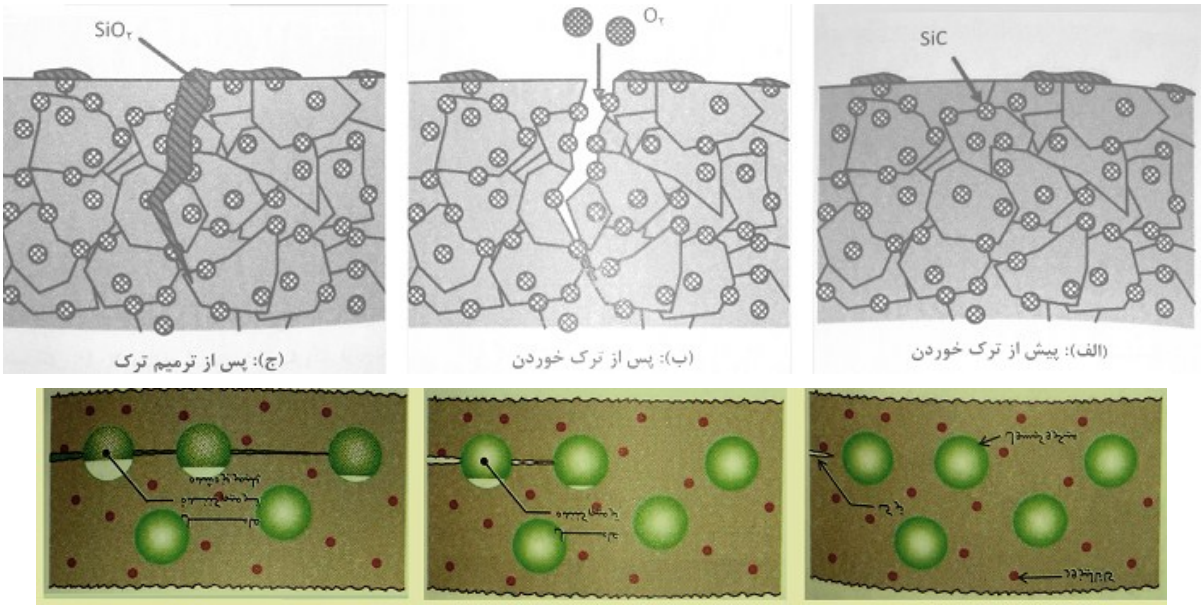
نانو رشته های کربنی برخلاف نانو لوله ها بسیار راحت تر در مخلوط سیمان توزیع می شوند، همچنین فرآوری آن ها راحت تر است، به طور هم زمان هم مشخصات مکانیکی و هم مشخصات الکتریکی را بهبود می بخشد، به کار گیری آن ها راحت تر و هزینه نهایی آن ها برخلاف نانو لوله ها بسیار پایین تر (تا ۱۰۰ برابر ارزان تر) و برای تولید انبوه بتن مفید است. در تحقیقاتی که تاکنون انجام شده، استفاده از نانو لوله ها/رشته های کربنی در کامپوزیت های پلیمری به صورت گسترده ای مطالعه شده اند ولی درباره استفاده آن ها در بتن و سیمان، مطالعات محدودی انجام شده است. بیش تر تحقیقات انجام شده، بر روی مقایسه تاثیر CNTs و CNFsبر ملات سیمان متمرکز شده است. یکی از اشکالات اصلی این افزودنی ها، عدم توزیع یکنواخت آن ها در مخلوط سیمان است و یک دلیل عمده این مسئله، آب گریزی بسیار بالای آن ها و دلیل دیگر آن جاذبه درونی بالای این نانو مواد است. یکی دیگر از مشکلات این نانو لوله ها/رشته ها عدم چسبندگی مناسب بین CNTs/CNFs با خمیر سیمان است .برای ایجاد یک مخلوط همگن و هم زمان چسبندگی عالی بین CNTs/CNFs و ملات سیمان تحقیقاتی انجام شده است. یکی از روش های مطرح شده، اضافه کردن CNTs/CNFs به صمغ عربی (یک صمغ با قابلیت حل شدن در آب که به عنوان عامل پراکنده ساز استفاده شده است) و بعد، اضافه کردن آن به سیمان است.

در یک تحقیق نشان داده شد که اضافه کردن SWCNTs و یا MWCNTs به بتن با استفاده از پیش پراکنش با صمغ عربی، می تواند سختی و مدول الاستیسته سیمان را افزایش دهد در حالی که اضافه کردن آن ها بدون استفاده از صمغ عربی باعث تضعیف مشخصات مکانیکی سیمان می شود یک روش دیگر برای توزیع یکنواخت نانو لوله های کربنی در خمیر سیمان، استفاده از انرژی فرا صوت و همچنین استفاده از سورفاکتنت ها) موادی که اثر کشش سطحی را کاهش می دهند) است، در این حالت مشاهده شد که مقدار اندکی CNTs (048/0 و ۰۸/۰ درصد وزنی) تا ۵۰٪ باعث افزایش مدول الاستیسیته سیمان می شود

در زمینه مسلح کردن بتن با نانو الیاف بحث بسیار گسترده ای وجود دارد که از حوصله این مبحث خارج است، روش های اضافه کردن این مواد به بتن، مزایا و معایب هر روش، نتایج بدست آمده از تغییر در مقاومت و کارایی بتن، صرفه اقتصادی، نحوه پراکنش نانو مواد در بتن، اتفاقاتی که در مقیاس نانو در پیوندهای بین نانو مواد و ذرات سیمان می افتد و بسیاری مباحث دیگر همچنان در حال بررسی هستند .

نانو پوشش ها

محافظت و یا تقویت ساختمان های موجود و یا جدید به وسیله اصلاح پلیمری سطح و یا پوشش دهی با سطوح نفوذ ناپذیر و آب گریز امکان پذیر است. جلوگیری از نفوذ آب و آلودگی به بتن باعث افزایش کارایی سازه ای بتن می شود. این عمل از نفوذ مواد مضر برای بتن و فولاد به درون بتن جلوگیری می کند. همچنین باعث افزایش مقاومت در برابر یخ زدگی می شود. با این حال همچنان می بایست دوام دراز مدت این مصالح و سازگار بودن آن ها با پوشش زیرین و تاثیر آن ها روی بقیه مشخصات مکانیکی بررسی شود. بر اساس فرمول بندی این مواد، این اصلاح ها مکانیزم های متفاوتی دارند. الف) پوشش دهی و عایق بندی روی سطح بتن که باعث ایجاد یک سد غیر قابل نفوذ



شکل ٤– نمونه هایی از فرایند های خود ترمیم شوندگی

می شود. (پلی اورتان، اکریلیک و رزین های اپوکسی (Polyurethane, acrylic and epoxy resins) ب) مواد آب –گریزی که روی سطح حفرات بتن کشیده می شوند و مانع از نفوذ آب می شوند. (سیلان، سیلوگسان، پلیمر های فلئوریناته (Silane, siloxane and fluorinated polymers).ج) پر کننده حفرات که درون بتن نفوذ می کند و حفرات را می بندد) .سیلیکات مایع و سیلیکو فلورایدهای مایع (Liquid silicates and liquid silicofluorides)

بتن های خود ترمیم شونده

یکی از نگرانی های مهندسین در مورد بتن، ترک خوردن آن است. ترک ها باعث نفوذ مواد مضر، کاهش عمر بتن و کاهش عملکرد سازه ای آن می گردد. اخیرا تحقیقاتی انجام شده که در آن ریز کپسول های حاوی پر کننده های ترک در مخلوط بتن قرار داده می شود .زمانی که در بتن ترک ایجاد می شود این کپسول ها شکسته شده و مواد داخل آن فضای ترک را پر می کند .برای آشنایی کامل در مورد این مواد می توانید را مطالعه کنید.

فهرست

منابع

۱. نانو فناوری در معماری و مهندسی ساختمان، دکتر محمود گلابچی، دکتر کتایون تقی زاده، احسان سروش نیا، انتشارات دانشگاه تهران

2. Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method" Lee SJ, Kriven WM.. Mater Struct 2005;38(1):87–92.

3."Nanotechnology in concrete – A review" Florence Sanchez , Konstantin Sobolev; Const. and Building Mat. J. 2010, 24 2060–2071

4.Sobolev K, Ferrada-Gutiérrez M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 1. Am Ceram Soc Bull 2005;84(10):14–7.

5.Qing Y, Zenan Z, Deyu K, Rongshen C. Influence of nano-SiO2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. Construct Build Mater 2007;21(3):539–45.

6.Li H, Xiao H-g, Yuan J, Ou J. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. Compos B Eng 2004;35(2):185–9.

7.Gaitero JJ, Campillo I, Guerrero A. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. Cem Concr Res 2008;38(8–9):1112–8.

8.Sobolev K, Flores I, Torres-Martinez LM, Valdez PL, Zarazua E, Cuellar EL. Engineering of SiO2 nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 139–48.

9.Murata Y, Obara T, Takeuchi K. Air purifying pavement: development of photocatalytic concrete blocks. J Adv Oxidat Technol 1999;4(2):227–30.

10.Chen J, Poon C-s. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. Build Environ 2009;44(9):1899–906.

11.Jayapalan AR, Kurtis KE. Effect of nano-sized titanium dioxide on early age hydration of Portland cement. In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 267–73.

12.Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. Wear 2006;260(11–12):1262–6.

13.Li H, Zhang M-h, Ou J-p. Flexural fatigue performance of concrete containing nanoparticles for pavement. Int J Fatig 2007;29(7):1292–301

14.Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement–influence of semiconductor type and cement ageing. Appl Catal B Environ 2003;43(3):205–16

15.Li Z, Wang H, He S, Lu Y, Wang M. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. Mater Lett 2006;60(3):356–9.

16.Makar JM, Margeson J, Luh J. Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications. In: Banthia N, Uomoto T, Bentur A, Shah SP, editors. Proceedings of 3rd international conference on construction materials: performance, innovations and structural implications. Vancouver, BC August 22–24, 2005. p. 1–10

17.Shah SP, Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Mondal P. Nanoscale modification of cementitious materials In: Bittnar Z, Bartos PJM, Nemecek J, Smilauer V, Zeman J, editors. Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction). Prague, Czech Republic; 2009. p. 125–30.

http://edu.nano.ir

جلسه ۳ : کاربرد نانو فناوری در سازه های فلزی

از آن جایی که محصولات ساخته شده از طریق تکنولوژی نانو دارای مشخصات منحصر به فردی هستند، این تکنولوژی می تواند در بسیاری از فرآیندهای ساخت و طراحی به کار برده شود. این مشخصات منحصر به فرد قادر هستند که مشکلات کنونی در ساختمان سازی را حل کرده و در فرآیند ساخت تغییراتی را به وجود آورند. پیشرفت علم در حوزه نانو ذرات فلزی و دستاوردهای بزرگ در این زمینه باعث بهبود وبژگی های فلزات ساختمانی از جمله فولاد شده است. اضافه کردن نانو ذراتی مانند مس، مولیبدن و وانادیم باعث بهبود خواص مکانیکی فولاد و کاهش هزینه های ساخت شده است. ساخت نانو کابل ها، نانو پوشش هایی نظیر دی اکسید تیتانیم و استفاده از فناوری نانو در ساخت و تولید پیچ و مهره ها تحول عظیمی را در سازه ها ایجاد کرده است.

فناوری نانو و فولاد

فولاد یکی از مهمترین مواد ساختمانی می باشد. خواصی نظیر استحکام، مقاومت به خوردگی و قابلیت جوشکاری آن در طراحی و ساخت بسیار مهم هستند. این قابلیت ها باعث شده که نقش فولاد در صنعت ساخت و ساز بسیار پر رنگ باشد.

موارد استفاده از فولاد در صنعت عمران

در ساختمان های اسکلت فلزی به عنوان تیر و ستون و بادبند و پلیت های کف، در ساختمان ها و سازه های بتنی به عنوان میلگرد

پایه ها و کف پل ها، کابل های کششی پر مقاومت

لوله های انتقال آب و گاز و نفت

اجزای داخلی ساختمانها مثل در و پنجره‌ها، پیچها و اتصالات،

استفاده در نمای ساختمان

معایب فولاد

خستگی و ترک خوردگی ،خوردگی در مجاورت سیمان، آثار تبعی جوش کاری، نیاز به مقاومت های بالاتر، ضریب ارتجاعی بالاتر، نیاز به مقاومت بیش تر در مقابل خراشیدگی، از بین بردن آلودگی سطوح فلزی و. ....

کاربرد گسترده فولاد در صنعت ساختمان، مزایا و معایب این ماده و قابلیت های چشمگیر فناوری نانو، زمینه های متعدد تحقیقات در این صنعت را فراهم می آورد .

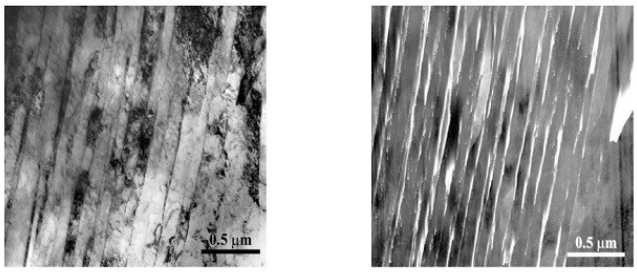
فولاد و نانو ذرات

خستگی مساله بسیار حساسی است که می تواند منجر به شکست فولاد در سازه های تحت نیروی سیکلی (مانند پل و برج ها) گردد. این موضوع می تواند در تنش هایی کمتر از تنش تسلیم مواد رخ دهد و در نتیجه عمر مفید سازه را کاهش دهد .افزایش تنش باعث شروع ترک و متعاقباً شکست خستگی می شود. تحقیقات نشان داده است که افزودن نانو ذرات مس باعث کاهش ناهمواری های سطح فولاد گشته و در نتیجه ی آن تعداد تنش ها محدود شده و بنابراین ترک ناشی از خستگی کاهش می یابد. پیشرفت در این فناوری منجر به افزایش ایمنی، نیاز کمتر به نظارت و استفاده ی بهتر از مواد در ساخت و ساز های مستعد به مساله خستگی شده است

فولاد :Sanduk Nauoflex

در سال ۱۹۹۲،اداره کل بزرگراه (FHWA) همراه با سازمان آهن و فولاد آمریکا و نیروی دریایی ایالات متحده، فولادی

* فرشته ملک پور (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی مواد – دانشگاه صنعتی اصفهان
* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)



Bright Field image (BF) Dark Field image (DF)

شکل ۱. تصاویر TEM از میکروساختار فولاد MMFX 2

کم کربن– با عملکرد بالا (HPS) را برای پل ها تولید کردند. فولاد جدید مقاومت بالا در مقابل خوردگی و خاصیت جوش خوردگی بهتری را به خاطر وجود نانو ذرات مس در مرز دانه های فولاد از خود نشان می دهد. این فولاد به نام فولاد Sanduk Nauoflex معروف است .

Sanduk Nauoflexیک فولاد زنگ نزن جدید است که خواصی از جمله استحکام فوق العاده بالا، فرم پذیری خوب و کیفیت سطح تمام شده خوبی دارد .به دلیل عملکرد بالای این فولاد ، می توان از آن در کاربردهایی که نیاز به مواد سبک و محکم دارند استفاده نمود. به دلیل استحکام و مدول الاستیسیته فوق العاده بالا، این فولاد حتی می تواند نازک تر و سبک تر از اجزایی که از آلومینیوم و تیتانیم ساخته شده اند باشد. مقاومت در مقابل خوردگی و سایش خوب آن می تواند باعث کاهش هزینه های ساخت و نگهداری شود

فولاد:MMFX2

MMFX2یک فولاد اصلاح شده ی نانو ساختار دیگری می باشد که توسط شرکتی به همین نام ساخته شده است. در مقایسه با فولاد های معمولی، این نوع فولاد میکرو ساختار متفاوتی دارد: یک ساختار لایه ای تکه تکه شبیه به تخته چند لایه ."این ساختار منحصر به فرد باعث شده که فولاد MMFX2استحکام (سه برابر مستحکم تر)، انعطاف پذیری، چقرمگی و مقاومت به خوردگی قابل ملاحظه‌ای پیدا کند .از این نوع فولاد می توان در مسلح سازی سازه های بتنی استفاده نمود. از آنجایی که این فولاد مقاومت در مقابل خوردگی مشابه فولاد زنگ نزن را دارد، می تواند به عنوان جایگزین استفاده شود زیرا از لحاظ اقتصادی به صرفه تر می باشد .همانطور که در شکل ۱ در تصاویر گرفته شده به وسیله میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM) نشان داده شده است، ترکیب شیمیایی و فرآیند تولید این فولاد باعث شده است که میکرو ساختار آن به صورت نانو لایه های انتقال نیافته ی آستنیت در بین لایه های مارتنزیت باشد. این ساختار از تولید کاربید پیوسته جلوگیری می کند و در نتیجه ایجاد سلول های میکرو گالوانیک را کاهش می دهد. بنابراین با کاهش سلول های میکرو گالوانیک، فرآیند خوردگی به شدت کاهش می یابد. از این نوع فولاد در سازه های زیادی که در معرض خوردگی بوده اند استفاده شده است. شکل ۲ استفاده از فولاد MMFX 2 را در یکی از پل های ایالت اوکلاهوما در آمریکا نشان می دهد. از میلگرد MMFX 2به عنوان رکاب در پیش ساخت تیرهای پل استفاده شده است

شکل ۲. استفاده از فولاد MMFX 2 در ساخت پل

فناوری نانو و جوشکاری

نقاط جوشکاری شده و منطقه حرارت دیده مجاور جوش (HAZ)ترد و شکننده می‌باشند. هنگامی که این مناطق تحت نیروهای دینامیکی قرار می گیرند، منجر به شکست ناگهانی می‌شوند. چقرمگی جوش مساله قابل ملاحظه ای

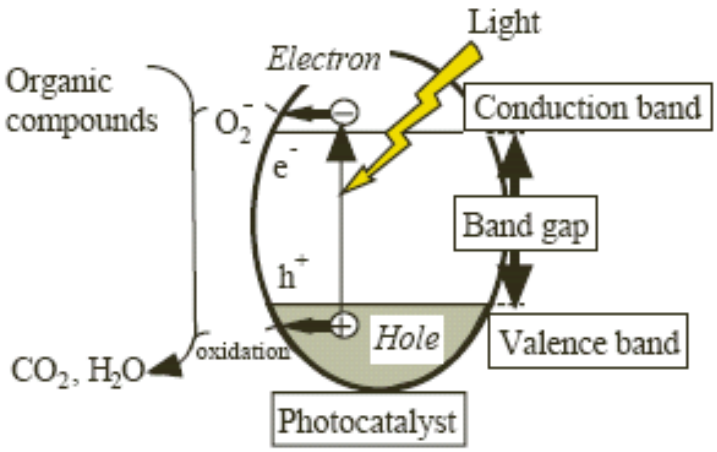
http://edu.nano.ir

بخصوص در نواحی زلزله خیز می باشد. گسیختگی و شکست جوش و مناطق HAZ پس از واقعه زمین لرزه سال ۱۹۹٤ نورثریج در لس‌آنجلس، منجر به ارزیابی مجدد اصول جوشکاری و اتصالات سازه‌ای فلزات شد. بر اساس این موضوع فلسفه کلی مبتنی بر انتخاب نقاطی از سازه که به عمد ضعیف شده‌اند بود تا بتوان تغییر فرمی کنترل شده به دور از مناطق اتصال ترد را به وجود آورد. با اتخاذ به این رویکرد همچنین از افزایش عمدی ابعاد سازه‌ای که باعث پایین نگهداشتن تنشها می‌گردد نیز پیشگیری می‌شود. تحقیقات نشان داده که اضافه کردن نانوذرات منیزیم و کلسیم دانه‌های مناطق HAZ را در فولاد ساده ریزتر کرده (حدود یک پنجم اندازه معمولی) که این امر موجب افزایش چقرمگی جوش می‌شود .افزایش چقرمگی در اتصالات جوش نه تنها باعث پایداری و بالا رفتن ایمنی سازه میشود، بلکه نیاز به منابع برای برقراری اتصالات را کاهش داده و در نتیجه باعث محدود شدن تنشها در حد مجاز میشود.

پوشش ها ی نانو

پوششهای با نانوذرات یا نانولایه برای اهداف بخصوصی بوجود آمده‌اند. در واقع این پوششها یکی از کاربردهای اصلی نانو در ساختمان سازی می باشند. بعنوان مثال پوشش دی اکسید تیتانیم بوسیله واکنش کاتالیتیکی قوی میتواند آلودگی‌های آلی را شکسته و متلاشی کند .عملکرد فتوکاتالیتیکی شامل دو فرایند همزمان با شیوه‌های عمل متفاوت می‌باشد. ۱– فرایند فتوشیمی که در آن انرژی بوسیله تابش فراهم می‌شود.۲–فرایند کاتالیتیکی که بر روی سرعت واکنش تاثیر می‌گذارد.در واقع فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم با جذب تابشی که انرژی آن بیشتر یا برابر با شکاف انرژی آن است، باعث برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شود.

در نتیجه حفره‌هایی در نوار ظرفیت ایجاد خواهند شد. بعد از برانگیختگی، الکترون و حفره جدا شده ممکن است وارد چندین مسیر متفاوت شوند. با مهاجرت الکترون ها و حفره ها به سطح دی اکسید تیتانیم، انتقال الکترون به مواد آلی یا معدنی که جذب سطحی شده اند و یا حلال صورت گیرد. همچنین انتقال الکترون می تواند از مواد آلی یا معدنی که جذب سطحی شده اند و یا حلال به سطح دی اکسید تیتانیم صورت گیرد. در نتیجه این جابه جایی الکترون، واکنش های کاهش و اکسایش بر روی سطح فتوکاتالیست انجام می‌شود. باید به این نکته اشاره کرد که در فتوکاتالیست ها هر چه اندازه ذرات کوچک تر باشد، چون سطح فعال فتوکاتالیست بیشتر می‌شود، بنابراین، این فتوکاتالیستها فعال تر از فتوکاتالیست هایی با اندازه ذرات بزرگ تر عمل می نمایند.به دلیل آب دوست بودن اکسید تیتانیم،آب روی سطح این پوشش به صورت یکنواخت پخش شده و باعث زدودن آلودگی های متلاشی شده از سطح آن می گردد شکل ۱ مکانیزمی از عملکرد فتوکاتالیست را نشان می دهد.



شکل ۳. مکانیزم عملکرد فتوکاتالیست

http://edu.nano.ir

نانو کابل ها

کابل های فولادی با استحکام بالا در ساخت پل ها به خصوص پل های معلق مورد استفاده قرار می گیرد. استفاده از کابل های قوی باعث کاهش هزینه ها و زمان ساخت سازه ها می شود. مطالعات و تحقیقات در زمینه اصلاح فاز سمنتیت (Fe3C)فولاد در ابعاد نانو باعث تولید کابل های قوی شده است

نانو و پیچ و مهره ها

سازه های بلند نیاز به اتصالات با استحکام بالا دارند که این موضوع به نوبه خود نیاز به پیچ و مهره های مستحکم را ضروری می کند. مقدار استحکام بالای پیچ و مهره ها معمولا از طریق کوئنچ (سرد کردن) و تمپر (بازپخت) تحقق می یابد .ریزساختار این گونه محصولات شامل مارتنزیت (ساختاری سخت از فولاد)تمپر شده است. هنگامی که استحکام کششی فولاد شامل مارتنزیت تمپر شده از MPa1200 بیشتر شود، حتی وجود مقدار کمی هیدروژن باعث ترد شدن مرز دانه ها شده و در نتیجه منجر به شکست مواد فولادی در حال استفاده می شود. این پدیده که معروف به شکست همراه با تاخیر است، مانع افزایش استحکام بیشتر پیچ و مهره های فلزی می شود. بالاترین مقدار استحکام آن ها در محدوده ی ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ مگاپاسگال می باشد. تحقیقات بر روی نانو ذرات وانادیم و مولیبدن نشان داده است که این مواد می توانند شکست تاخیری را در پیچ و مهره ها بهبود بخشند .در واقع نانوذرات با کاهش اثر تردی هیدروژنی و بهبود ریزساختار فولاد با کاهش فاز سمنتیت بین دانه ای باعث افزایش استحکام پیچ و مهره ها می شوند

بحث و نتیجه گیری

استفاده از فناوری نانو در سازه هایی مانند پل ها و برج ها باعث افزایش خواص مکانیکی این سازه ها شده است. استفاده از نانوذرات مس در ساخت فولاد باعث افزایش استحکام و نقطه ذوب آن می گردد .همچنین این نوع فولادها قابلیت انعطاف پذیری بیشتر و درخشش قابل توجه ای دارند. از فولادهای حاوی نانوذرات مس در ساخت پل ها استفاده ی بسیار زیادی می شود زیرا این نوع فولاد مقاومت به خوردگی قابل ملاحظه ای دارد. اشاره به این نکته ضروری است که نانوذرات در فولادها باعث افزایش نسبت استحکام به وزن می شوند. استفاده از فناوری نانوفلزات در ساختمان سازی باعث تولید کامپوزیت های سبک تر و مقاوم تر ساختمانی شده است. همچنین تولید نانوپوشش هایی که نیاز به نگهداری و تعمییر کمتری دارند. اضافه نمودن نانوذراتی مانند مولیبدن و وانادیم به پیچ و مهره های فولادی باعث افزایش استحکام این تجهیزات شده است.

فهرست

منبع

1.Zhi Ge, Zhili Gao “Applications of nanotechnology and nano materials in construction” Advancing and Integration Construction Education,Research & Practice, 2008, Karachi, Pakistan.

2.Saurav “Application of nanotechnology in building materials” International Journal of Engineering Research and Applications, Vol. 2, Issue5, pp.1077-1082, (2012).

3.http://rebar.ecn.purdue.edu/ect/links/technologies/civil/mmfx.aspx

٤. دکتر محمود گلابچی، دکتر کتایون تقی زاده، احسان سروش نیا، نانو فناوری در معماری و مهندسی ساختمان، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۹۰.

5. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates Jr. “ Photocatalysis on TiO2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results” Chem, Rev. pp.735-758, (1995).

6.http://www.mchnanosolutions.com/mechanism.html

7.http://www.nanoforum.org

۹

۴

قسمت چهارم: شیشه و نانوتکنولوژی ۱

از کاربردهای نانوتکنولوژی در صنعت ساخت شیشه می توان به محصولاتی مانند شیشه های خودتمیز شونده، شیشه های کنترل کننده انرژی و شیشه های محافظ در برابر آتش اشاره کرد. در ساخت شیشه های خود تمیز شونده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده می شود. این شیشه ها دارای خاصیت ضدلک و ضدعفونی کنندگی هستند. ساخت شیشه‌های خود تمیزشونده که حتی مشکل تمیزکاری پنجره‌ها بخصوص در ساختمان‌های بلند را از میان برمی‌دارد، با کمک فناوری نانو حاصل شده است. شیشه های محافظ در برابر آتش از طریق قرار دادن یک لایه شفاف محتوی نانوذرات سیلیس در میان دو صفحه شیشه ای ساخته می–شوند. شیشه های کنترل کننده انرژی سبب کاهش عبور امواج ماورای بنفش و مادون قرمز، و تنظیم عبور نور مرئی و هم چنین جلوگیری از اتلاف انرژی در بخش‌های مختلف و استفاده بهینه انرژی در ساختمان شده است. از طرفی به حفظ و نگهداری ساختمان برای مدت طولانی، و همچنین مقاوم‌سازی آن، حتی در برابر حوادث غیرمترقبه کمک بسیاری می کند.

شیشه و انواع آن

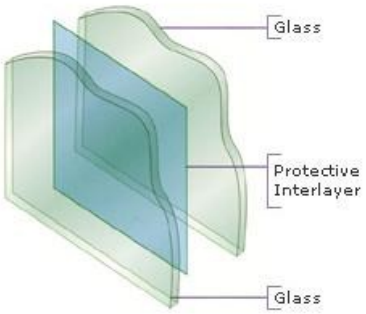
برای استفاده از خواص فوق العاده نانو مواد ، در اکثر اوقات لازم است، تا بر روی یک بستر مستحکم قرار گیرند. انواع شیشه ها می توانند گزینه خوبی برای این منظور باشند. با ترکیب شیشه ها با خواص متفاوت به همراه نانو ذرات می توان خواص بسیار جالبی از ترکیب آنها بدست آورد. در این قسمت برخی از انواع شیشه های پرکاربرد به عنوان عنوان بستر معرفی خواهد شد. سپس با استفاده از نانوذرات خواص شگفت انگیزی بر روی شیشه بوجود خواهد آمد.

شیشه ایمن (Safety glass)

دو نوع شیشه امن وجود دارد:

۱ .لایه لایه ای (لامینت)

۲ .حرارت دیده – حرارتی



شیشه ایمن لایه ای

شیشه های ایمن یک لایه نازک انعطاف پذیر پلاستیک شفاف به نام پلی وینیل بوتیرال (pvb)است که در میان دو یا چند تکه از شیشه تحت فشار قرار می گیرد (ساندویچ می شود). غشاء پلاستیک شیشه را در زمان شکست در جای خود نگه می دارد که به کاهش جراحات ناشی از پرتاب شیشه کمک می کند. بانک ها از یک شیشه دو جداره ی لایه ایی به منظور جلوگیری از وارد شدن گلوله تفنگ استفاده می کنند. شیشه ی لایه ای در برابر بیرون افتادن از قاب در مواقع زلزله و طوفان نیز مقاومت می کند.

شکل ۲ – سارقین به راحتی قادر به عبور از شیشه های لمینت نیستند.

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان
* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)

شیشه های ایمن لایه ای دو مزیت دیگر نیز دارند:

- انتقال صدا با فرکانس بالا را کاهش می دهد.
- ۹۷درصد از اشعه UV ،)ماوراء بنفش) را می گیرند.

شیشه ایمن لایه ای در موارد زیر استفاده می شود.

- دما سنج ها، برای برداشتن دمای بدن
- صفحات برنده(Cutting boards)
- پنجره های گلخانه ها
- چهار دیواری دوش – حمام(Shower enclosures)
- پارتیشن های دفتر

شیشه ایمن حرارتی:

شیشه ایمن حرارتی تنها یک تکه از شیشه است که به وسیله عملیات حرارتی گرم می شود، سپس سریع سرد می شود و شیشه تبدیل به یک جسم سخت می شود. عملیات حرارتی مقاومت شیشه را تا ۱۰ برابر افزایش می-دهد. وقتی این نوع شیشه ضربه می خورد به تکه های تیز دندانه دار مثل ترکش های یک شیشه عادی یا یک آیینه تبدیل نمی شود. در عوض به تکه های شبیه به سنگریزه تبدیل می شود، بدون لبه های تیز. شیشه حرارتی در پنجره های کناری خودروها استفاده می شود. عینک هایی که از یک شیشه حرارتی استفاده می کنند به وسیله یک عملیات شیمیایی حرارت می گیرند.

کاربردهای شیشه های حرارتی ایمن:

- مانیتورهای کامپیوتر
- نمایشگرهای کریستال مایع LCD
- نورگیرها
- قفسه های یخچال
- درهای کوره
- درهای مقاوم در برابر طوفان

اگر شما عینک آفتابی قطبیده شده به چشم بزنید می توانید به راحتی شیشه ایمن حرارتی را در پنجره های عقب یک اتومبیل در روز آفتابی تشخیص دهید. سرتان را ۹۰درجه کج کنید. شما یک طرح متقارن که در هنگام عملیات حرارتی شیشه ساخته شده است را خواهید دید.

به هر حال با ورود نانوتکنولوژی به هر حوزه ای می توان خواص و کاربردهای جدید در آن حوزه را انتظار کشید. صنعت شیشه نیز از این امر مستثنی نبوده و شاهد تغیراتی اساسی در تنوع و کارکردهای محصولات بوده که در زیر به چند مورد از آن اشاره خواهد شد.

شیشه های ضد لک و آسان تمیز شونده

پوشش های Nanoprotect AG که در صنعت خودرو سازی کاربرد دارد، موجب دفع آب و ذرات گرد و غبار شده و به راحتی می توان سطح آن را تمیز کرد. این روکش همچنین ضدسایش بوده و علاوه بر مقاوم بودن در برابر پرتوهای فرابنفش، از دوامی طولانی برخوردار است. مشکل آلودگی سطوح مخصوصاً در مورد سطوح با انرژی بالا همانند شیشه یا فلز که تمایل به جذب مولکول¬های دیگر دارند، فراگیر است. راهبرد معمول برای حل این مشکل، کاهش انرژی آزاد سطحی این مواد بدون از بین رفتن

شکل ۳ – شیشه ایمن لامینت شده شکسته – شیشه ایمن حرارتی شکسته شده

http://edu.nano.ir

ویژگی هایی همانند شفافیت است. برای رسیدن به سطوح آسان تمیزشونده باید به طریقی انرژی سطح را کاهش داد. یکی از مثال های آشنای این مورد، روکش های پرفلوئوره (تفلون) بر روی ظروف آشپزی نظیر تابه‌های نچسب است .معمولاً زمانی که زاویه تماس آب بالای ۱۰۰ درجه است، ویژگی دفع روغن و آب افزایش می یابد.

شکل ٤– استفاده از پوشش های ضداثرانگشت بر روی لوازم الکترونیکی

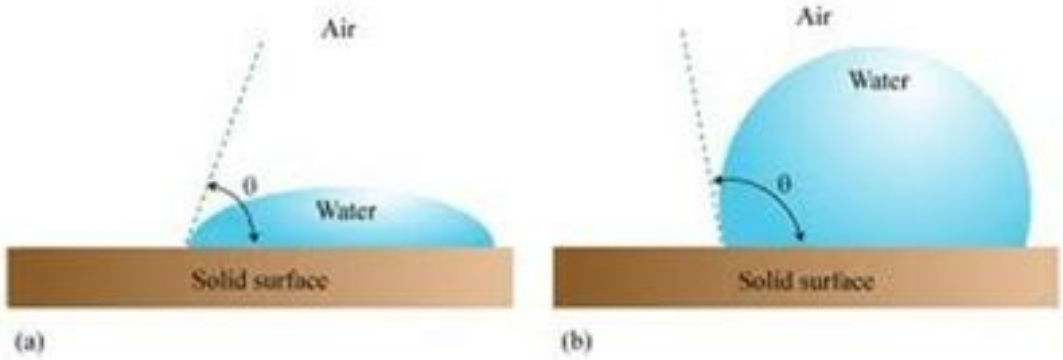
شکل ٥ - شیشه های آسان تمیز شونده به راحتی و با فقط یک دستمال ساده تمام آلودگی خود را از دست می دهند.

نکته قابل تامل این است که این نوع پوشش های کاهنده انرژی سطحی بر روی موادی چون شیشه قابل استفاده نیست. زیرا اساس استفاده از شیشه، که شفافیت است را به شدت کاهش می دهد. برای رسیدن به شیشه با انرژی سطحی پایین باید از لایه های نازک بر روی سطح استفاده شود، تا شفافیت تغییر قابل ملاحظه ای نداشته باشد. در عین حال بتواند خواص جدید مورد نیاز را نیز تامین کند. برای این منظور می توان از مواد مختلفی استفاده کرد. این مواد باید به گونه ای انتخاب شوند که پس از نشستن بر روی سطح شیشه گروه های آبگریز آن ها (نظیر متیل، اتیل و ...) به سمت خارج جهت گیری کند، تا ضمن کاهش جذب آلودگی به راحتر تمیز شدن آن نیز کمک کند .

شیشه های خودتمیزشونده با پوشش TiO2

نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم، عضوی از خانواده بزرگ نانوذرات هستند که به سبب ایجاد خاصیت خودتمیزکنندگی برای سطوح، از ابتدای شکل گیری فناوری نانو، مورد توجه ویژه واقع شده اند. از این نوع فوتوکاتالیست می توان برای ساخت شیشه ها و آجرهای خود تمیز شونده در نمای ساختمان ها استفاده کرد .علاوه بر این با پوشش دهی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر زیرلایه های مناسب، می توان فیلترهای کارآمدی برای از بین برندن بو، تصفیه هوا و آب و فاضلاب ساخت.

پوشش هایی از ماده دی اکسیدتیتانیوم را با استفاده از روش های گوناگون، بر روی شیشه لایه نشانی می کنند.



شکل ٦ a – زاویه ترشوندگی کوچک و خصلت آبدوستی بالا b)زاویه ترشوندگی بزرگ و خصلت آبگریزی بیشتر

http://edu.nano.ir

شکل ۷ – سطح ابر آبدوست دی اکسید تیتانیم و قطرات مایع که آلودگی را به راحتی پاک از بین می برند.

این پوشش با توجه به خاصیت نیمه هادی اکسیدی دی اکسیدتیتانیوم طی دو مکانیزم متفاوت باعث به وجود آمدن دو خاصیت به شرح زیر می شود. زمانی که پوشش دی اکسیدتیتانیوم بر روی شیشه ها در معرض تابش) UV که بخش اعظم نور خورشید را تشکیل می دهد) قرار می گیرد، آلودگی هایی مانند گرد و غبار و ذرات همراه باران را که به مرور زمان بر روی شیشه باعث آلوده شدن و عدم دید خوب می شود، تجزیه می کند .

خاصیت دومی که این پوشش به شیشه می دهد خاصیت آب دوستی است به این ترتیب که آلودگی های تجزیه شده هیدروکربن های آلی بر روی شیشه، بر اثر بارش باران یا آبی که به صورت مصنوعی بر روی شیشه ریخته می شود، به صورت ورقه ای پایین می آید.

استفاده از این نانومواد برای ایجاد پوشش بر روی شیشه می تواند منجر به ویژگی های ذیل برای آن ها بشود:

•پس زدن آب و روغن از روی شیشه
•عدم چسبیدن آلودگی و کثیفی بر روی شیشه
•پاک شدن گل و لای بوسیله آب باران
•عدم رسوب گرفتن شیشه
•ممانعت از خوردگی
•افزایش استحکام و مقاومت شیشه در برابر خش افتادگی
•جلوگیری از تشکیل اثر انگشت روی شیشه
•روشن تر و شفاف تر شدن شیشه تا ۲۰%
•یکنواخت تر شدن سطح شیشه تا ۳۰%
•افزایش دید از طریق شیشه در شرایط بد آب و هوایی
•تمیز باقی ماندن شیشه تا مدت زمان طولانی
•ضد انعکاس

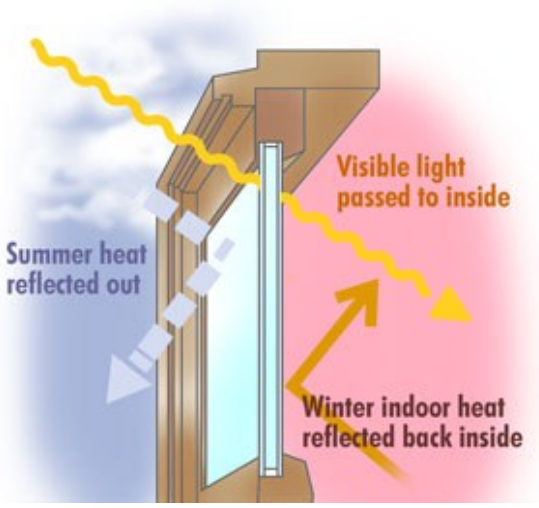
برای پوشش دهی شیشه ها موادی وجود دارد که علاوه بر قابلیت دفع آب و آلودگی، در برابر خش نیز مقاوم است. در ضمن در برابرشوینده های شیمیایی و اسیدهای ملایم نیز مقاوم بوده و تحمل حرارت تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد را دارد .قیمت شیشه ها با پوشش اکسید تیتانیوم حدود ۱۰ درصد بیشتر می شود.

روکش های ضد مه بر روی شیشه

قرار دادن یک سطح خنک در یک محیط گرم تر موجب ایجاد مه می شود. این اثر غیر قابل اجتناب است، مگر اینکه سطح مورد نظر گرم شود. تشکیل مه در اثر ایجاد قطرات کوچک روی سطح آیینه ای است که موجب انعکاس ذره ای نور می شود .یک سطح ابرآبدوست می¬تواند از تشکیل این قطرات کوچک جلوگیری کند. این قطرات به سادگی با هم ادغام شده و یک لایه نازک آب را روی سطح آینه ای ایجاد می کنند که در این حالت، انعکاس پذیری سطح تغییر چندانی نمی کند. زمانی که روکش های فتوکاتالیزوری دی اکسید تیتانیوم در معرض مقدار مناسبی نور ماورای بنفش قرار گیرند، ابرآبدوست می شوند. در این حالت قطرات بخار آب هرگز روی سطح شیشه ها به صورت قطره جمع نمی شود بلکه به واسطه خصوصیت فوق آبدوستی سطح سریعاً روی سطح پخش شده و یک لایه سنگین آب روی

http://edu.nano.ir

سطح ایجاد می کند. این لایه به واسطه افزایش تدریجی وزن تمایل به سقوط دارد. در این کاربرد خاصیت آبدوستی شیشه توسط دو لایه SiO2 و TiO2 ایجاد می‌شود. ترکیب SiO2در لایه خارجی قرار دارد و کشش سطحی بین آب و شیشه را کم می کند. دی اکسید تیتانیوم در لایه داخلی قرار دارد و نور خورشید را جذب نموده و مواد آلی را متلاشی می کند. با توجه به ساز و کار ذکر شده این لایه از خود خاصیت خود تمیز شوندگی نشان می‌دهد.



شکل ۸ –شیشه های کم گسیل باعث مدیریت انرزی می شوند

شکل ۹ – آینه هایی خودرو جدید با پوشش دی اکسید تیتانیوم با خاصیت ضدآلودگی و ضد مه و ضد انعکاس نور

شیشه های کم گسیل با پوشش نانویی جهت کاهش مصرف انرژی:

در این راستا می توان با استفاده از روکش های نانویی بر روی شیشه پنجره ها، آن ها عایق و تبادل حرارتی را بهینه کرد و اصطلاحاً به شیشه خاصیت کم گسیل (Low emission)اضافه کرد. در این صورت نقش آنها در کاهش مصرف انرژی غیر قابل انکار خواهد بود.

پوشش نانویی در شیشه‌های کم گسیل، اجازه عبور بخش مرئی طیف نور خورشید را می‌دهند، اما طیف حرارتی (امواج مادون قرمز) و امواج مضر (ماوراء بنفش) را منعکس و فیلتر می کنند. این شیشه‌ها انتقال حرارت ناشی از اختلاف دما که ترکیبی از پدیده‌های هدایت، جابجایی و تابش است را به مقدار زیادی کاهش می دهند و همچنین انتقال حرارت تابشی (کسب انرژی خورشید) را نیز تحت کنترل دارند.

با توجه به مشخصات مذکور، استفاده از این نوع شیشه، مزایایی از جمله آسایش حرارتی در زمستان و تابستان، کاهش هزینه سالانه انرژی، جلوگیری از ورود اشعه های مضر خورشید همراه با تأمین روشنایی مناسب برای ساختمان و در نتیجه کاهش هزینه مورد نیاز برای روشنایی، را در بر دارد.

شیشه های محافظت شده در برابر آتش

در مورد جداره های شیشه ای نیز، فناوری نانو به بهبود عمل حفاظت در مقابل آتش کمک می کند. در زمینه مقابله با آتش، همیشه برای شیشه یک نکته منفی وجود دارد و آن شکنندگی، شعله ور شدن و نشر دود ناشی از ذوب شیشه در هنگام وقوع حریق است. با استفاده از نانو ذرات، می توان شیشه های ضد حریق به وجود آورد که در اثر حرارت، یک پوشش اسفنج مانند (فوم مانند) را تشکیل می دهند که محافظت بهتری را در برابر آتش انجام می دهد. این جداره ها در مقایسه با نمونه های قبلی (تکنیک های گذشته) تقریباً ۵۰ درصد سبکتر هستند و اثر ضد حریق آنها ۲ برابر است. بر مبنای این روش، یک نانو ژل شفاف ساخته می شود که فضای بین دو جداره خارجی از آن پر می شود و با قرارگیری در معرض حرارت یک فوم سرامیکی سخت و ریز حفره(ریز متخلخل) با خواص عایقی بالاتری تولید می کند. هنگام آتش سوزی، این ژل متورم شده و یک فوم مستحکم مات ایجاد می کند .نانوذرات سیلیکای پخش شده می توانند مدت زمان حفاظت در برابر آتش را افزایش

http://edu.nano.ir

دهند. مقاومت حرارتی این شیشه به گونه‌ای است که اگر شیشه ای به ضخامت دو سانتیمتر از این نوع وجود داشته باشد، می تواند حرارت را به گونه ای کنترل کند که اگر در یک سمت شیشه آتش وجود داشته باشد، می توان دست خود را به سمت دیگر چسباند. از کاربردهای این شیشه می توان به سپرهای حرارتی شفاف و مقاوم در برابر آتش اشاره کرد. این سپر ها برای آتش نشان ها بسیار ضروری است. کاربرد دیگر آن در ساختمانهای تجاری، اداری یا حتی منازل است. این نوع از شیشه ها در صورت آتش-سوزی از سرایت آن به مناطق دیگر جلوگیری می کنند .به دلیل کوچکی ذرات نانو موجود در ژل، پراکندگی نور کاهش می یابد و این امر سبب می شود تا شفافیت جداره های ضد حریق حفظ شود. شیشه های ضد حریق به طور آزمایشی در فرودگاه دبی استفاده شده اند. چند رسانه ای زیر به نحوه عملکرد شیشه های عایق حرارتی اشاره دارد.

فهرست

منابع

1.http://nanoart.my/nano.swf
۲. ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، مهر ۹۰، شماره ۷
۳.سیستم جامع آموزش فناوری نانو، کاربرد های نانو فناوری، خودرو، محسن نهاوندی
٤. ستاد ویژه توسعه نانو، گزارشهای رصد فناوری نانو در صنعت، کاربردفناوری نانو در صنعت ساخت و ساز (آلمان)

۹
۵

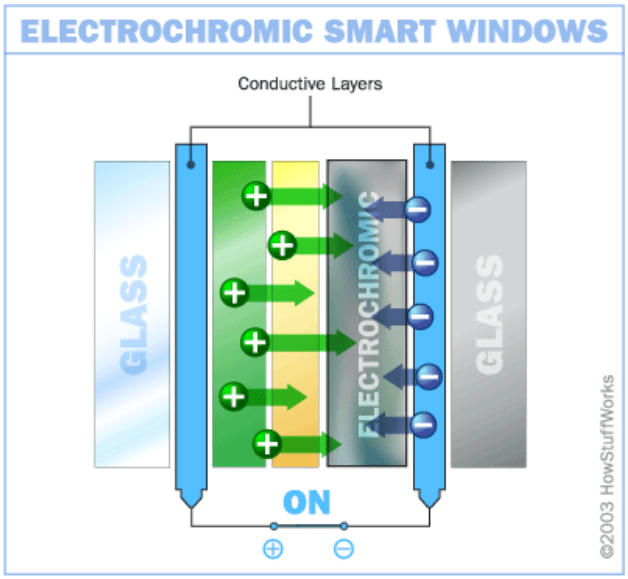
قسمت پنجم: شیشه و نانوتکنولوژی ۲ پنجره های هوشمند

حدود یک سوم انرژی یک ساختمان از طریق پنجره ها هدر می رود. به همین دلیل تلاش برای کاهش مصرف انرژی در ساختمان ها بر روی پنجره ها متمرکز شده است. مطالعات زیادی برای یافتن روش‌های ذخیره انرژی صورت گرفته و نیاز به ذخیره انرژی باعث شده تا انواع جدیدی از پنجره‌های شیشه‌ای در ساختمان‌ها و همچنین در دیوارهای سالن کنفرانس در اداره‌ها به‌کار برده شود. این تکنولوژی کاربردهای فراوانی دارد. به عنوان مثال شیشه‌ای را تصور کنید که قابلیت تغییر از حالت شفاف به حالت کدر، توسط یک کلید را داشته باشد. می توان از این شیشه برای پنجره خانه (در حالت نیاز به ایجاد عدم دید)، برای جلوی فروشگاه ها در شب و همچنین حمام استفاده کرد. با وجود اینکه استفاده از این شیشه خصوصی، هنوز متداول نشده است اما نمونه های زیادی در تمام دنیا وجود دارد. اما پنجره های هوشمند موجود، از پنجره های الکتروکرومیک گرفته تا پنجره های با ذرات معلق، همگی به کمک ما شتافته تا به طریق هوشمند به کنترل و بهینه سازی مصرف انرژی در ساختمان ها و اماکن عمومی کمک کند.

تصور کنید که در یکی از گرم ترین روزهای آفتابی در تابستان، نور خورشید مستقیماً به اتاق شما می تابد و هیچ راه گریزی به جز استفاده از پنجره هایی با شیشه های دودی برای متعادل تر کردن گرما و نور اتاق ندارید. همچنین دوست دارید تا تنها زمانی که نور شدت دارد شیشه درست مانند عینک های فتوکرومیک دودی شوند.

شیشه های الکتروکروماتیک دسته ای از شیشه ها هوشمند از الکتروکروماتیک ها بهره می برند. الکتروکروماتیک ها موادی هستند که رنگ آنها در اثر جریان الکتریکی تغییر می کنند. جریان الکتریسته با ایجاد واکنش شیمیایی سبب تغییرات خصوصیات مواد می شود و کاری می کند تا آنها نور را جذب یا منعکس کنند .امروزه از صنعت الکترونیک در ساخت این نوع از شیشه های پنجره استفاده می شود.

نور خورشید به شیشه ها می تابد، اما از طرفی جریان الکتریکی برقرار شده، سبب می شود تا یون ها از لایه ذخیره یونی به سمت لایه هدایت یونی حرکت کرده و به لایه الکتروکروماتیکی رجعت کنند و شیشه را شفاف نمایند. با قطع الکتریسته فرآیند برعکس عمل کرده شیشه مجدداً تیره می شود. یکی از ویژگی مواد الکتروکروماتیکی قابلیت تنظیم آنهاست به طوری که می توان شدت کدری آنها را با تغییر مقدار جریان تنظیم کرد.



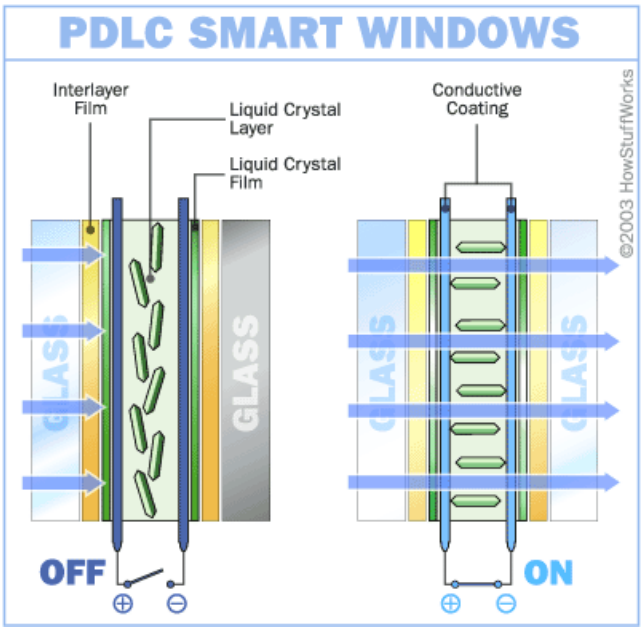
شکل ۱– تصویر شبیه سازی شده از شیشه های الکتروکرومیک (انواع ذخیره سازهای یونی)

شیشه های هوشمند (نوع کریستال مایع)

ساختمان درونی این شیشه تشکیل شده از دو لایه شفاف قلع به عنوان الکترود می باشد که لایه ای از کریستال مایع بین آنها ساندویچ شده است.

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان
* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)

شکل ۲ – از شیشه های الکتروکرومیک می توان برای داشتن محیطهای مجزا استفاده کرد.



شکل ۳ – نمایش نحوه عملکرد شیشه های الکتروکرومیک (انواع فیلم کریستال مایع)

با گذراندن جریان الکتریسیته از فیلم کریستال مایع شیشه شفاف می شود. با قطع جریان کریستال ها با جهت گیری تصادفی خود در فضا موجب پخش کردن نور ، و در نتیجه مات شدن شیشه می شوند. (شکل ۳)

این تکنولوژی کاربردهای فراوانی دارد. به عنوان مثال شیشه ای را تصور کنید که قابلیت تغییر از حالت شفاف به حالت کدر، توسط یک کلید را داشته باشد. می توان از این شیشه برای پنجره خانه (در حالت نیاز به ایجاد عدم دید)، برای جلوی فروشگاه ها در شب و همچنین حمام استفاده کرد. با وجود اینکه استفاده از این شیشه خصوصی هنوز متداول نشده است اما نمونه های زیادی از آن در تمام دنیا وجود دارد.

امروزه در فروشگاه عرضه لباس، در اتاق های تعویض لباس از این نوع شیشه استفاده شده است. با این سیستم می توان میلیون ها دلار در گرمایش و سرمایش و نور پردازی فضاها صرفه جویی کرد. در حال حاضر پنجره‌های هوشمند در برخی ساختمان‌ها به کار گرفته می‌شوند. این پنجره ها مصرف انرژی را کاهش می‌دهند؛ برای این کار، پنجره ها سرمای درون خانه را حفظ کرده و مقدار نور ورودی به داخل را کنترل می‌کنند. یکی از موارد مصرف این پنجره‌ها در موزه‌ها است؛ جایی که ورود بیش از حد نور خورشید می‌تواند موجب آسیب دیدن اشیاء قیمتی شود.

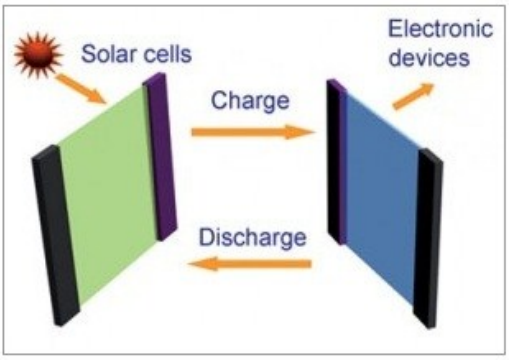
پنجره‌های هوشمند (آرایه‌های نانوسیمی پلی‌آنیلین)

اخیرا دانشمندان، موفق به ساخت پنجره‌هایی شدند که در آن از ابرخازن‌ها استفاده شده بود. این ابرخازن ها درون پنجره‌های الکترونیکی قرار داده شده‌اند؛ پنجره‌هایی که قادر به تغییر رنگ هستند. زمانی که تابش نور خورشید شدید است، این پنجره‌ها نور را جذب کرده و در خود ذخیره می‌کنند، زمانی که ظرفیت این پنجره‌ها تکمیل شد، شیشه‌ها تاریک شده و عبور نور را محدود می‌کند. با این کار مقدار

شکل ٤ – حالت کدر و شفاف برای شیشه الکتروکرومیک که با زدن یک کلید تغییر می کند.

http://edu.nano.ir

نور ورودی به خانه و دمای آن تحت کنترل در می‌آید و از سوی دیگر انرژی ذخیره شده در آن را می توان برای استفاده در ادوات الکترونیکی دیگر نظیر نمایشگرهای تلویزیونی به کار گرفت. با مصرف انرژی ذخیره شده در پنجره هوشمند توسط دیگر ادوات، خازن‌ها تخلیه شده و دوباره با جذب نور خورشید شارژ می شوند. این پنجره‌های هوشمند از آرایه‌های نانوسیمی پلی‌آنیلین ساخته می‌شوند که روی یک فیلم شفاف رسوب داده شده‌اند؛ فیلم‌های شفاف، خود توسط لایه های رسانا پوشانده شده‌اند. این نانوسیم‌ها به وسیله یک ژل الکترولیتی پوشانده می‌شوند تا به عنوان الکترود مورد استفاده قرار گیرند. دو الکترود به صورت ساندویچی دور هم پیچیده می‌شوند تا یک ساختار جدید ایجاد شود.



شکل ۵ – شیشه هایی که نور خورشید را به الکتریسیته تبدیل کرده و در ابر خازن ذخیره می کنند

پلی‌آنیلین دارای ظرفیت بالایی است؛ و هزینه تولید آن اندک است، از دیگر مزایای این ماده شفاف بودن و انعطاف‌پذیر بودن آن است. پارامتر انعطاف پذیر بودن بسیار مهم است؛ زیرا به راحتی می‌توان آن را به صورت رول درآورد و در ادواتی با اشکال مختلف استفاده کرد، برای مثال می‌توان پرده‌هایی هوشمند تولید کرد .محققین در این زمینه بر این باورند که اگر این فناوری بتواند با هزینه کم به بازار عرضه شود، می‌توان از آن در حوزه‌های مختلف از خودروسازی گرفته تا ساختمان استفاده کرد.

پنجره های هوشمند:کنترل رنگ و شفافیت شیشه های خورشیدی

نور خورشید مدت زیادی است که به عنوان منبع تولید الکتریسیته و جایگزینی برای سوخت های فسیلی مورد توجه بوده است. اما اخیرا محصولات خورشیدی علاوه بر جذب انرژی خورشیدی، دارای کاربرد تزئینی نیز شده اند. شیشه¬های رنگی تشکیل شده از سلول خورشیدی، در مصارف خانگی و صنعتی کاربرد پیدا کرده است که نه تنها تولید کننده انرژی هستند، بلکه در رنگ های مختلف، کاربردهای تزیینی نیز در نمای ساختمان دارد. این محصول، پانل هایی چند لایه ی کدر تا نیمه شفاف، که به رنگ های نقره ای، برنزی، طلایی، تا رنگ های اصلی، قرمز، سبز، و سرخابی می باشد را شامل می شود که از پلی کریستال ها تشکیل شده اند. تفاوت رنگی آنان به دلیل تفاوت ضخامت در پوشش ضدانعکاس آنها می باشد.

شکل ٦ – شیشه های تشکیل شده از پلی کریستال که با لایه ضدانعکاس پوشیده شده اند.

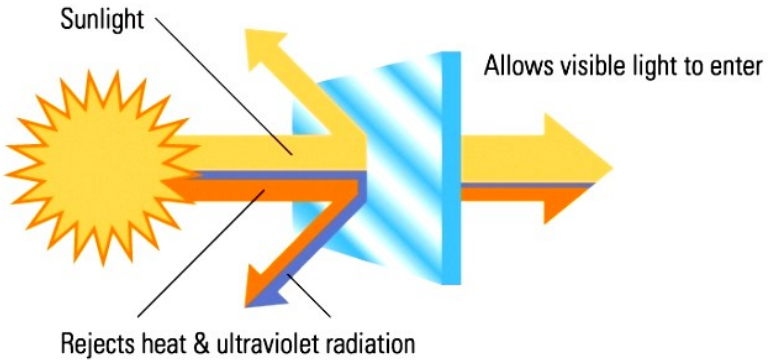
به عنوان مثال در شیشه های تولید شده با این تکنولوژی، رنگ آبی دارای ضخیم ترین پوشش ضدانعکاس است. که مصرف انرژی آن بسیار کم است. نقره ای هم دارای نازک ترین پوشش است. که از نظر مصرف انرژی بهینه نیست. این نوع می تواند در مواردی که نیاز به گرفتن کمتری از انرژی خورشید می باشد به کار رود.

پنجره های هوشمند: استفاده از نانوبلورهایی با قابلیت انتقال نور مرئی و رد نور نزدیک مادون قرمز

محققان آزمایشگاه برکلی در حال ساخت پنجره هوشمندی هستند که میزان حرارات وارد شده به اتاق و همچنین نور محیط را تنظیم می‌کند. ساخت نوعی پوشش که شامل لایه نازکی از نانوبلورها با قابلیت انتقال نور مرئی و رد نور نزدیک مادون قرمز است می تواند گام مهمی در این رابطه به حساب آید

حالت انتقال دهنده نور نزدیک به مادون قرمز نانوبلورها را

http://edu.nano.ir



شکل ۷ – عدم اجازه ورود به نور ماورا بنفش و مادون قرمز به درون ساختمان در یک روز گرم

می‌توان با اعمال چند ولت پتانسیل فعال ساخت. در یک روز سرد، هر دو نور مرئی و نزدیک به مادون قرمز برای انتقال گرما می‌توانند وارد محیط شوند؛ اما در روزهای گرم چند ولت الکتریسیته بر این نانوبلورها اعمال شده تا پنجره تنها به نور مرئی اجازه ورود بدهد .

دانشمندان همچنان به تلفیق اکسید قلع ایندیوم در شکل نانو بلور می‌پردازند. این بلورها در مایعات و حلال ها از هم جدا شده و می توان از آنها برای پوشش دادن به شیشه استفاده کرد. قلع به این ماده یک بار الکتریکی اضافی داده و الکترونهای آن مسؤول جذب نور مادون قرمز هستند. تغییر حالت جذب کنندگی مادون قرمز شیوه کاملا جدیدی محسوب می‌شود. این پنجره‌های هوشمند، نه تنها به زیبایی و راحتی محیطها کمک کرده، بلکه تاثیرات اقتصادی زیادی بر سرانه مصرف انرژی داشته است.

این نوع از پنجره ها با حفظ شرایط آب و هوایی داخل، در روزهای داغ و سوزان تابستان، مانع ورود نور خورشید به داخل شده و در زمستان با تبدیل به حالت شفاف، اجازه عبور به نور خورشید را داده و انرژی گرمایی را ذخیره می‌کند.

پنجره‌های هوشمند موجود، از پنجره های الکتروکرومیک گرفته تا پنجره های با ذرات معلق، با وجود مزایای زیادی که دارند، دارای معایبی نیز هستند که قیمت بالا، کاهش سریع بازدهی، به‌کارگیری مواد سمی و زیان‌آور در فرآیند ساخت از آن جمله است.

محققان در تلاش برای ساخت پنجره‌های هوشمندی که معایب مذکور را نداشته باشد، سیستم جدیدی را ابداع کرده‌اند که در آن از یک پلیمر و از یک حلال، مانند متانول استفاده شده است. این نوع از پنجره‌های هوشمند، ارزان قیمت بوده و در فرایند ساخت آنها از آلاینده‌های کمتری استفاده شده است؛ همچنین از استحکام بالایی نیز برخوردار هستند. از فواید دیگر پنجره‌های هوشمند جدید می‌توان به قابلیت تبدیل سریع و آسان از حالت کاملاً مات به حالت شفاف در چند ثانیه اشاره کرد. این رفتار در میان پنجره‌های هوشمند، بی‌نظیر است و روش جدیدی برای ذخیره‌سازی گرما، سرما و نور با هزینه کم و از طریق مدیریت نورهای عبور داده شده به داخل ساختمان است.

شکل ۸ - تصویری از شیشه های منعکس کننده گرما

http://edu.nano.ir

شکل ۹ - شیشه هایی که با اعمال پتانسیل شفافیت آنها تغییر می کند.

یکی از بهترین راههای کنترل اتلاف انرژی استفاده از پنجره های هوشمند است .پنجره‌های هوشمند طوری طراحی شده اند که می توانند با محیط تعامل و سازگاری داشته باشند، مثلاً گرمای بیش از حد را دفع خواهندکرد. چنین شیشه هایی در ماه‌های گرم که هزینه مصرف انرژی به خاطر تهویه هوا بالا است مناسب هستند. پنجره های رنگی حساس به نور (فوتوکرومیک) که پرتوهای خورشید را دفع می کنند سالهاست ساخته شده اند. هم اکنون پوشش های نازک نانومتری دی‌اکسید وانادیوم مخلوط شده با فقط ۹/۱٪ فلز تنگستن در پنجره‌ها استفاده می شود و به عنوان انعکاس دهنده‌های گرما عمل کنند، در حالی‌که هم چنان تمام نور مرئی را از خود عبور می‌دهند. ضخامت نانومتری و مخلوط پوشش می‌توانند دقیقاً تعیین کنند که در چه دمایی، حرارت منعکس شود. این به این معنا است که ادارات و منازل می‌توانند بدون استفاده بیش از حد از سیستم های تهویه گران قیمت، خنک باقی بمانند و هزینه‌ها را هم به طور چشمگیری کاهش دهند.

فهرست

منابع

1.http://highered.mcgraw-hill.com/sites/dl/free/0078308291/223251/smart_windows_VT.swf

۲. نرم افزار نانو کاوش

3. Integrated energy storage and electrochromic function in one flexible device: an energy storage smart window, Kai Wang , Haiping Wu , Yuena Meng , Yajie Zhang and Zhixiang Wei, Energy & Environmental Science Journal, Issue 8, 2012.

۹

۶

قسمت ششم: پوشش های کاربردی ۱

صنعت ساخت و ساز این قابلیت را دارد که از فناوری نانو به منظور کاهش هزینه های ساخت و تعمیر و نگهداری و کاهش هزینه های انرژی استفاده نماید. موادی که در ساخت ساختمان به کار می روند باید در مقابل نیروهای وارده حداکثر استحکام و مقاومت را داشته باشند و در طول زمان کارایی خود را حفظ کنند . ضمناً همواره مطلوبست که هزینه های ساختمان همزمان با افزایش کارایی مواد، کمتر شود. ایمنی ساختمان در برابر زلزله و میزان صرفه جویی در انرژی بسیار ضروری به نظر می رسد. وقتی که رقابت در بین سازندگان شدیدتر می شود می توان از فناوری نانو برای خلق قابلیت هایی مانند خودتمیزشوندگی، کنترل و کاهش اتلاف انرژی به کمک عایق ها، تامین و ذخیره انرژی، کنترل آلودگی های، جلوگیری از خوردگی و کاهش امواج صوتی مزاحم و ... کمک گرفت. بنابراین در این قسمت به بررسی پوشش هایی با کاربرد ی در این زمینه ها می پردازیم. به عنوان مثال به بررسی روکش های مقاوم در برابر آتش سوزی خواهیم پرداخت، سپس به بحث کوتاهی در کاربرد نانوتکنولوژی در عایق کاری ساختمان ها می پردازیم. بعد از آن بحث روکش–های ضد سایش و خراش را با هم پی می گیریم و در نهایت به روکش هایی خواهیم پرداخت که می توانند بر روی پشت بام ها نصب گردند و با استفاده از نور خورشید الکتریسیته تولید کنند.

انواع روکش های کاربردی و کاربردهای آن در صنعت ساختمان

روکش های انسدادی

مقاومت در برابر آتش

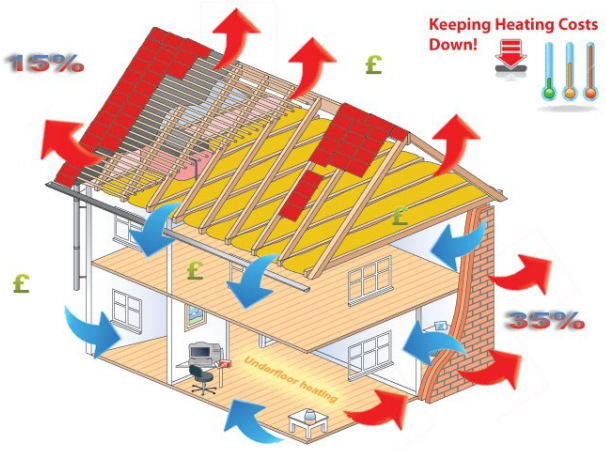
ثابت شده است که افزودنی های نانو همچون نانوذرات رس (Clay) می توانند به عنوان عوامل ضدآتش در پلیمرها به کار رفته و یا عملکرد عوامل ضدآتش فعلی را بهبود بخشند. این نانوکامپوزیت ها در اثر سوختن، پوسته ای غیرقابل اشتعال تولید می کنند که به عنوان مانعی در برابر گازهای ناشی از حرارت عمل می کنند. به علاوه این افزودنی ها از چکیدن پلیمرهای در حال سوختن جلوگیری می کنند. و در نهایت با ایجاد یک لایه ضد نفوذ مانع رسیدن اکسیژن به بستر در حال سوختن می شوند. که هر سه مورد برای مهار آتش ضروری هستند.

شکل ۱ – مقایسه دو بنای چوبی که یکی از آنها با پوشش های ضدحریق پوشش داده شده

روکش های عایق حرارتی

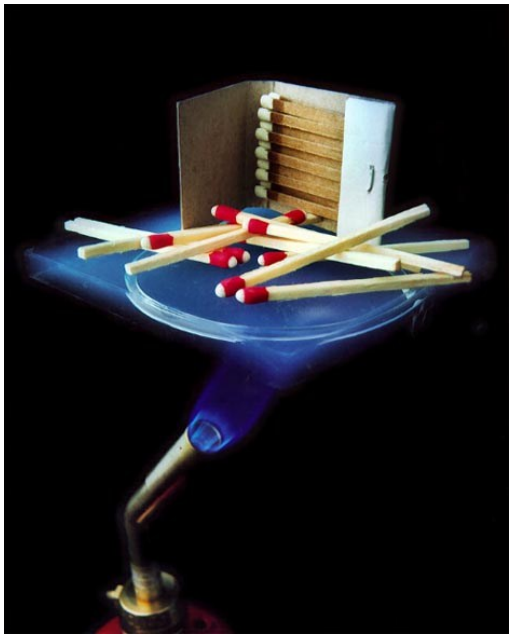
مبنای مواد عایق، بر دارا بودن تعداد زیادی از حفرات است که تا حد امکان بتوانند هوا را در میان خود نگه دارند. مواد عایق، از خاصیت رسانش پایین هوا استفاده کرده و جلوی جریان آزاد هوا را می گیرند. بنابراین چگالی این مواد از اهمیت بالایی برخوردار است. هر چه چگالی کمتر باشد، هوای بیشتری درون ماده محدود شده و در نتیجه خاصیت عایق بندی آن افزایش می یابد .توانایی عایق بندی یک ماده مشخص همانند پشم شیشه را می توان با ضخیم کردن لایه عایق افزایش داد.

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان
* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)



شکل۲ – میزان و منابع اتلاف انرژی در ساختمان

در این عرصه، مواد نانوحفره ای ویژگی های بسیار جالبی ارائه می دهند .آئروژل های سیلیکایی پایین ترین رسانایی و چگالی را در میان مواد جامد دارا هستند. برخی این مواد را دود منجمد شده می نامند. رسانایی حرارتی آنها می تواند تا حد W/(m.K) 016/0 پایین بوده و چگالی ۰.۰۰۵ – ۰.۲ گرم بر سانتی متر مکعب داشته باشند.



شکل ۳ – نمایش قدرت عایق های حرارتی جدید بر پایه آیروژل های سیلیکایی

این مواد، با استفاده از فرایند سل ژل (رجوع شود به بخش سنتز نانو مواد مقالات سنتز نانو ذرات به روش سل ژل) تولید می شوند. با این حال آئروژل سیلیکایی بسیار شکننده بوده و تولید آن بسیار گران است. بنابراین، عایق های انعطاف پذیرتر و ارزان‌تری تولید شده اند که توانایی عایق بندی بسیار بالایی داشته و می توانند بسیار باریک تر از مواد عایق معمول باشند. از جمله این مواد می توان به الیاف عایق اشاره کرد.

عایق حرارتی نانویی به صورت رنگ

یک نمونه ساده از اهمیت های غیر تفننی رنگ را می توان در میزان انرژی جذب و نشر متفاوت آنها دانست. رنگ یک طبیعت موجی دارد. امواجی که آنها را امواج الکترومغنطیسی می نامیم با طول موج های مختلف به سطح ماده ای که روی سطح ساختمان قرار گرفته اند برخورد می کند. ماده فقط امواجی با سطح انرژی های خاص را جذب می¬کند و موجهایی با سطوح انرژی دیگر را نمی پذیرد. رنگی که از ماده می بینیم از امواجی است که ماده آن را نپذیرفته یا جذب نکرده است. هر موجی صاحب مقدار معینی انرژی است. می توان با انتخاب رنگ مناسب در داخل و خارج خانه میزان تبادل انرژی را از داخل خانه به بیرون یا بالعکس را کنترل کرد.

شکل ٤ – امروزه رنگ ها تنها رنگ نیستند!

عایق حرارتی نانو، ماده جدیدی از فناوری نانو می باشد که محافظ و عایق حرارتی مناسبی در مقابل هر سه نوع انتقال گرما شامل تابش، رسانش و همرفتی است .خصوصیت ویژه این محصول، مایع بودن آن است که امکان استفاده از

http://edu.nano.ir

آن را بر روی سطوح فلزی و غیر فلزی توسط پیستوله، برس و رول های نقاشی فراهم می کند و با صرف هزینه نسبتاً کمی، می توان حتی از آن در ساختمان های در دست بهره برداری نیز استفاده نمود و هیچ گونه تغییر ظاهری نیز در ترکیب ساختمان ایجاد نمی کند.

شکل ۵ – استفاده از رنگهای عایق حرارتی بر روی سطوح

شرکت آمریکایی Industrial Nanotech این امکان را فراهم کرده است که با رنگ کردن، عایق کاری صورت گیرد. این شرکت محصولی تولید کرده که برای عایق کاری تأسیسات، لوله ها و مخازن به کار می رود و هم چنین محصولات مشابهی برای مصارف خانگی به بازار عرضه کرده که با استقبال باورنکردنی مواجه شده است .این رنگ به روش های بسیار ساده اسپری، رول یا قلم مو اعمال می شود و از ورود و خروج گرما و سرما از مکانی به مکان دیگر جلوگیری می کند. لازم به ذکر است که ماده اصلی به کار رفته در بیشتر رنگهای عایق حرارتی پودر آیروژل است که به روش سل ژل تهیه می گردد. آیروژل ها دسته ای از مواد عایق هستند که به دلیل چگالی بسیار پایین و داشتن خلل و فرج بسیار بالا، بهترین عایق حرارتی شناخته شده تا کنون است. برای کسب اطلاعات بیشتر می توانید به مقالات مرتبط با این موضوع مراجعه کنید. (رجوع شود به بخش سنتز نانومواد، مقالات سنتز نانو ذرات به روش سل ژل)

تولید کننده دیگری یک روکش سرامیکی متخلخل عایق حرارتی به صورت اسپری حرارتی از جنس زیرکونیوم پایدار شده با ایتریوم را برای موتورهای توربین گازی صنعتی و هواپیماها تولید می کند تا قطعات فلزی داغ را از گاز داغ جدا کند.

شرکت آمریکایی Mascoat Products از سرامیک های در ابعاد میکرو برای تولید عایق های حرارتی و ضدخوردگی که اسپری می شوند، استفاده می کند.

روکش های مقاوم در برابر خراشیدگی و سایش

محافظت در برابر ساییدگی و ترک خوردگی

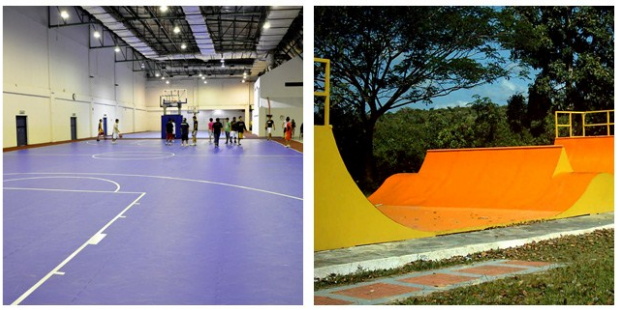
با کاهش اصطکاک یا افزایش استحکام سطحی با استفاده از روکش ها می توان میزان ساییدگی یا ترک خوردگی سطحی در اثر تماس های مکانیکی را کاهش داد.

شکل ٦ – استفاده از نانو ذرات الماس در روغن های جدید مانع سایش می شود.

ضریب اصطکاک می تواند با استفاده از روکش های کربنی کاهش یابد. این روکش های بی شکل، سختی را تا حد ۲۰ گیگاپاسکال افزایش می دهند. راهکار دیگری مثل سطوح شبه الماس (DLC) بر بافت سطحی مواد استوار است، که اصطکاک را تا حد زیادی کاهش می‌دهد.

محافظت در برابر خراشیدگی

می توان با استفاده از نانوذرات سختی همچون دی اکسیدسیلیس، روکش های مقاوم در برابر خراشیدگی تولید کرد. به عنوان مثال، می توان این نانوذرات را در یک بستر آلی وارد کرده و مقاومت رنگ لاکی حاصل را در برابر خراشیدگی افزایش داد.



شکل ۷ – زمینهای ورزشی که در معرض سایش و خراش قرار دارند

استفاده از فناوری نانو جهت ایجاد سقف ساختمان

یکی از مهم ترین بخش های یک واحد ساختمانی که نقش به سزایی در عملکرد بهینه ساختمان دارد، سقف و پوسته ساختمان است. استفاده از تکنولوژیهای برتر در این بخش، یکی از مزایای رقابتی پیمان کاران ساختمان ها است.

فناوری نانو با استفاده از آیروژل ها تاکنون در این بخش نوآوری هایی داشته و کمک هایی مانند مقاوم سازی، عایق سازی حرارتی و رطوبتی، خاصیت خودتمیزشوندگی و از بین بردن آلودگی ها را به این بخش از ساختمان داده است . از طرفی پیشرفت های به وجود آمده در کوچک کردن ابعاد و افزایش راندمان سلول های خورشیدی به وسیله فناوری نانو، زمینهٔ استفاده از سطح وسیع سقف ساختمان ها جهت تأمین انرژی آنها را نیز فراهم کرده است.

شکل ۸ – استفاده از پوشش های عایق حرارتی در سقف ساختمان ها

امروزه پوشش هایی برای سقف ساختمان تولید می شود که در برابر عوامل تخریبی محیطی و شرایط بد آب و هوایی مقاوم بوده و همچنین از ایجاد میکروارگانیسم ها و خزه نیز بدون اینکه اثرات قارچ کش های متعارف را داشته باشد جلوگیری می نماید .ضمناً این پوشش حرارت خورشید را بازتاب می نماید و لذا در بهینه سازی مصرف انرژی نیز تأثیرگذار است.

شرکت Nanosolar تکنولوژی سریع و آسان چاپ سلول های خورشیدی را با استفاده از نانوذرات و نقاط کوآنتومی توسعه داده است. باتوجه به اینکه این سلول ها به راحتی روی فویل های فلزی منعطف به ابعاد دلخواه چاپ می شوند، میتوانند با نصب مدارهای لازم، بر روی سقف ساختمانها استفاده شده و بخشی از انرژی آن را تأمین کنند.

شکل ۹ – استفاده از سلول های خورشیدی در جهت تامین انرژی مورد نیاز

امروزه تولیدکنندگان زیادی از رس قطعات سفالی سقف را ساخته که خودتمیزشونده هستند. با استفاده از نانوذرات فوتوکاتالیست، وقتی این قطعات در پشت بام استفاده می شوند از سطح آنها ذرات خاک، چربی، دوده، جلبک و خزه با کمک نور خورشید از بین رفته و با اولین باران به سادگی پاک و تمیز می شود.

روکش های فتوولتائیک به عنوان سقف ساختمان

دی اکسید تیتانیوم یک ماده معمول برای روکشهای فتوولتائیک است. این ماده یک پخش کننده غیراختصاصی نور و یک جاذب نور ماورای بنفش است. ویژگی اول موجب می شود که دی اکسید تیتانیوم یک ماده بسیار خوب برای رنگ سفید باشد و ویژگی دوم نیز موجب ایجاد ویژگی خودتمیزشوندگی و محافظت در برابر نور ماوری بنفش می گردد.

http://edu.nano.ir

شکل ۱۰ – استفاده از سلول های خورشیدی بر روی سقف ساختمان های امروزی

دی اکسید تیتانیوم یک ترکیب نیمه رسانا است که در سه شکل شیمیایی وجود دارد :آناتاز، روتیل و بروکیت. فقط دو نوع اول این ماده در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. با وجودی که شکاف باند آناتاز کمی بزرگ تر از شکاف باند روتیل است، (۳.۲ الکترون ولت در برابر ۳ الکترون ولت) فعالیت فتوولتاییکی آن بیشتر است. به همین دلیل، آناتاز معمولاً به عنوان فتوکاتالیست، و روتایل به عنوان رنگ دانه سفید مورد استفاده قرار می گیرند.

فعالیت فتوکاتالیستی این ماده مبتنی بر جذب نور ماورای بنفش در محدوده بالاتر از ۳.۲ الکترون ولت است که معادل طول موج های کمتر از ۳۸۸ نانومتر می باشد.

در اثر جذب نور ماورای بنفش، الکترون ها به باند رسانایی منتقل شده و در نتیجه یک حفره در لایه والانس ایجاد می شود. در مواد غیرفتوولتاییک حامل های بار (الکترون و حفره) بلافاصله دوباره با هم ترکیب می شوند. اما اگر زمان بازترکیب مجدد به اندازه کافی طولانی باشد، الکترون ها و حفره ها می توانند موجب ایجاد رادیکال های آزاد شوند. در نتیجه می توان از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم برای تولید پیل های خورشیدی انعطاف پذیر استفاده کرد. روکش دهی سطوحی همچون سقف ساختمان ها و روی شیشه ها با این پیل های خورشیدی امکان تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید را فراهم می آورد. امروزه این روکش ها به صورت پیش ساخته قابل خریداری و نصب بر روی سقف ساختمان ها است. که در انواع مختلف قابل عرضه می باشد.

فهرست

منابع

۱. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هرات یفر، امیرحسین میردامادیان، فناوری نانو در صنعت ساختمان و کاربردهای آن ، چاپ دوم، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
۲.نرم افزار نانو کاوش، ایروژل
۳.نانوکاوش، نانو مواد، مواد عایق، TBCهای سرامیکی
٤.ماهنامه فناوری نانو، سال دهم، مهر ۹۰، شماره ۷، صفحه ۵۰

۹

۷

قسمت هفتم: پوشش های کاربردی ۲

برای حفظ استحکام ساختمان و وسایل داخل آن می توان از انواع پوششها استفاده کرد. از جمله این پوششها می‌توان به پوششهایی اشاره کرد که بر روی سقف ساختمانها قرار می گیرند و در زمستان و تابستان با تغییر رنگ خود به تیره یا روشن باعث حفظ انرژی می‌شوند. همچنین میتوان با استفاده از دسته دیگری از پوششها مانع تخریب ابنیه تاریخی شویم و حتی باعث جلوگیری از فرسایش چوب، انواع بتن و اسکلت های فلزی گردیم. همه این موارد با استفاده از دانش نانو ممکن می‌شود و در این مقاله با تمامی موارد فوق آشنا خواهیم شد.

فناوری نانو در عمران و ساختمان سازی می تواند باعث استحکام بیشتر، ظاهر بهتر، کنترل فرسایش، کاهش مصرف و کاهش اتلاف انرژی و پاک و پاک کننده بودن یک خانه برای محیط زیست گردد. در این مقاله سعی بر آن است تا تعدادی کاربردهای نوین نانوتکنولوژی در صنعت ساختمان معرفی گردد تا بتوان با استفاده از آن تحولی عظیم، را در صنعت ساخت و ساز کشور شاهد باشیم.

کاشی‌های تغییر رنگ‌دهنده برای جلوگیری از هدررفتن انرژی

اگر تابه‌حال در یک روز آفتابی با پای برهنه به پشت بام خانه خود رفته‌باشید، با سوزش پای خود متوجه این پدیده می‌شوید که سطوح تیره گرما را جذب می‌کنند. این پدیده در زمستان می‌تواند برای ما خوب باشد؛ چرا که باعث کاهش هزینه سوخت می‌گردد. اما در تابستان با گرم‌ترکردن خانه، باعث استفاده بیش‌ازحد از سیستم خنک‌کننده گردیده و خوشایند نمی‌باشد. دلیل اینکه بیشتر مردم تمایل به پشت‌بام‌های به رنگ سفید دارند، این است که از نظر بهینه‌سازی مصرف انرژی، مناسب‌تر می باشند. مسئله هدررفتن انرژی، مسئله کوچکی نیست که بتوان آن را نادیده گرفت.

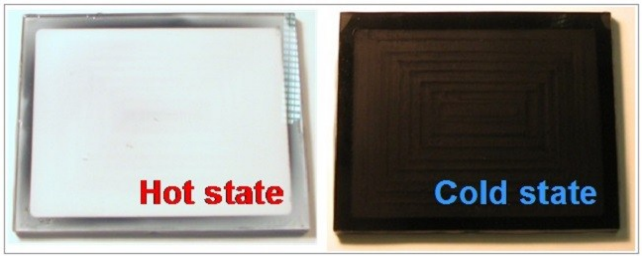
استیو چو، وزیر انرژی امریکا، که از طرفداران سرسخت رنگ سفید برای پشت‌بام ساختمان‌ها می‌باشد، در این رابطه می‌گوید: درصورتی‌که پشت‌بام‌های تمام ساختمان‌های دنیا به رنگ سفید درآید، انتشار گازهای گلخانه ای در طول بیست سال را به اندازه یک سال تولید جهانی کاهش می‌دهد .اما برخی دیگر معتقدند که مثلاً در شهرهای شمالی و سردسیر دنیا، اتلاف زمستانی می‌تواند مهم‌تر از بهره ی تابستانی باشد. بنابراین راه حل ایده آل، آن است که در گرما از رنگ سفید و در سرما از رنگ مشکی برای پشت بام استفاده شود.

شکل ۱ – امروزه آلودگی هوا یکی از مهمترین دغدغه های بشر است

دانشجویان دانشگاه MIT ، کاشی‌هایی را ابداع کرده اند که بر مبنای تغییر دما، تغییررنگ می‌دهد؛ یعنی به هنگام گرم‌شدن، سفید شده و بخش اعظم گرمای خورشید را منعکس می‌کنند و موقع سردشدن نیز سیاه شده و گرما را جذب می‌کنند. در این طرح از محلول آبی نوعی پلیمر تجاری که معمولاً در ژل‌های مخصوص مو به کار می رود، استفاده شد. نمونه‌ی اولیه این محلول، در محفظه‌ای بین لایه‌های شیشه و پلاستیک و نمونه‌های بعدی بین لایه‌های پلاستیکی انعطاف‌پذیر با یک لایه سیاه در پشت محفظه قرار داده شد

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان

زمانی‌که دما از حدی پایین‌تر باشد (با تغییر فرمولاسیون می توان این دمای حدی را، تغییر داد)، پلیمر به صورت محلول باقی‌مانده و سطح سیاه از میان آن رویت می‌شود، و می تواند نور خورشید را بهتر جذب کند. اما هنگامی‌که دما بالا می‌رود، پلیمر متراکم شده و به قطرات کوچکی تبدیل می‌گردد که این قطرات به دلیل کوچک بودن، نور را پخش نموده و سطح سفیدی را ایجاد می‌کنند که گرمای خورشید را بازمی‌گرداند.



شکل ۲ – کاشی هایی با روکش پلیمری که متناسب با دمای هوا تغییر رنگ می دهند

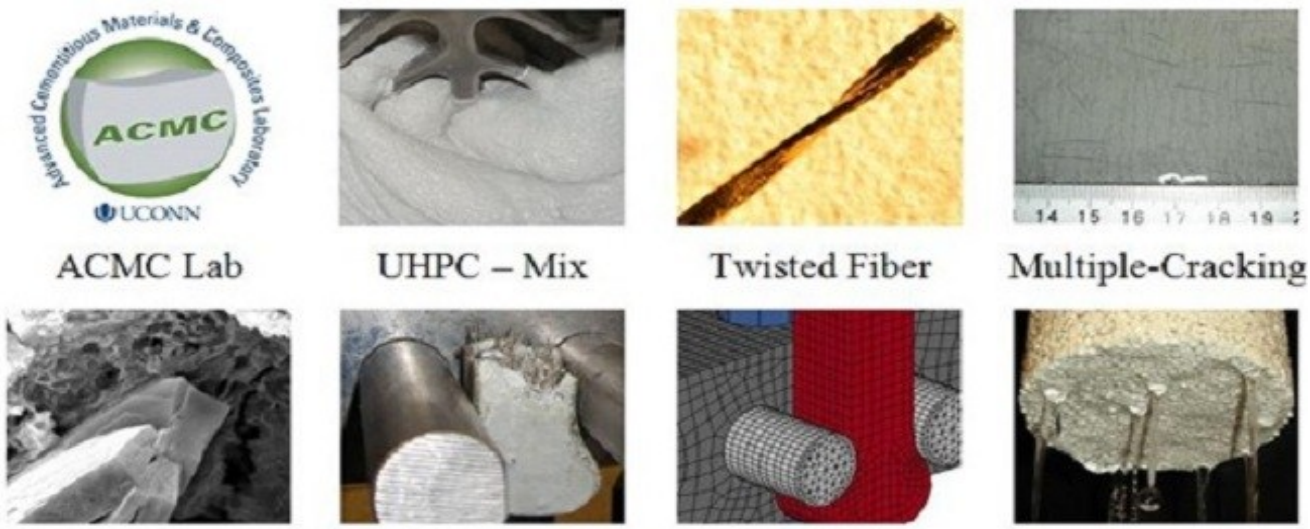
هم‌اکنون سعی بر آن است تا بتوان محلول پلیمری را در محفظه‌های کوچک‌تری با حفظ خاصیت تغییر رنگ‌پذیری‌شان، قرار داد تا قابلیت پوشش‌دهی هر سطحی به صورت اسپری یا حتی با قلم مو، مثل یک رنگ معمولی، فراهم شود. دراین‌صورت با هزینه کمتری می‌توان این کپسول‌های کوچک را بر روی هر سطحی به کار برد.

روکش های ضد خوردگی فولاد

یکی از معضلات اصلی در رابطه با به کارگیری قطعات از جنس فولاد ضدزنگ، مسأله خوردگی است. این مقوله به خصوص در محیط های ساحلی و رطوبت خیز، اغلب باعث ایجاد تغییر رنگ قطعه به قهوه ای یا جلبکی می شود. چرا که در شرایط مرطوب و ساحلی، آلودگی نمک در ساحل باعث خوردگی لایه آخر فولاد شده و لایه های بعدی به رشد لکه های جلبکی کمک می کنند. البته ممکن است که این زنگ زدگی ساحلی در کوتاه مدت روی ساختار یا طول عمر این مواد تأثیرگذار نباشد .اما حداقل روی زیبایی بصری طراحی سازه های ساحلی مؤثر است.

شکل ۳ – شدت خوردگی فولاد در محیط های ساحلی با غلظت رطوبت بالا، بسیار شدیدتر است

برای محافظت آمارتور در مقابل خوردگی، چند سالی است که از آرماتور با روکش اپوکسی استفاده می شود. تاریخچهٔ مصرف این آرماتورها، به ویژه در محیط های خورنده، نشان می‌دهد که در بعضی موارد، این روش موفق و در پاره ای موارد ناموفق بوده است. به هرحال، اگر روکش سالم به



شکل ٤ -نمایش تهیه، و شبیه سازی های مربوط به روکش دهی فولاد

http://edu.nano.ir

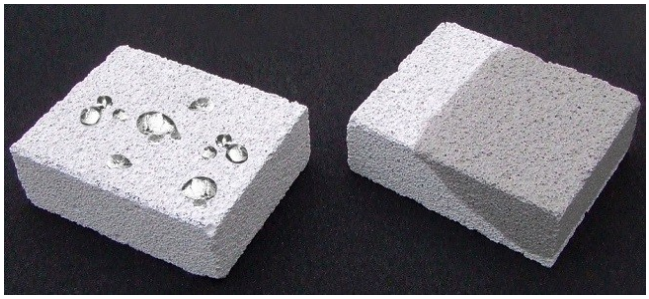
کار گرفته شود، با این روش می توان حدود ۱۰ تا ۱۵ سال خوردگی را عقب انداخت.

استفاده از ممانعت کننده ها و بازدارنده های خوردگی بتن نیز به دو دهۀ اخیر برمی گردد. مصرف بعضی از این مواد، همچون نیترات کلسیم و نیترات سدیم جنبه تجارتی یافته است. به هرحال، عملکرد این مواد در تاخیر انداختن خوردگی در تحقیقات آزمایشگاهی و نیز در محیط های واقعی مناسب بوده است.

شکل ۵ – استفاده از روکش های بازدارنده از خوردگی بتن می تواند سرعت خوردگی بتن را به صورت قابل ملاحظه ای کاهش دهد.

بازدارنده های دیگری از نوع آندی و کاتدی مورد آزمایش قرار گرفته اند. ولی به دلیل گرانی زیاد، هنوز کاربرد صنعتی پیدا نکرده اند. برای محافظت بیشتر آرماتور و کم کردن نفوذپذیری، روکش های مختلف سطحی نیز، روی بتن آزمایش و به کار گرفته شده است. این روکش ها که اغلب پایه سیمانی و یا رزینی دارند، با دقت روی سطح بتن اعمال می گردند. عملکرد دوام این روکش ها، به شرایط محیطی وابسته است. روی هم رفته، روکش های با پایه سیمانی، هم ارزان تر بوده و هم به علت سازگاری با بتن پایه، پیوستگی و دوام بهتری در محیط های خورنده و گرم نشان می دهند.

به عنوان مثالی از کاربرد مواد نانوروکش در بتن، می توان به مورد زیر اشاره کرد، که یک نوع روکش آبگریز است که مانع نفوذ آب به درون بتن می شود. این مواد می توانند شامل ترکیبات دی آلکوکسی های اکسید های سیلسیم باشند .این روکش آبگریز همچنین، خاصیت ضد سایش دارد و در برابر تغییرات دمایی مقاوم است. این پوشش همچنین، با آب یا شوینده های معمولی پاک نمی شود.



شکل ٦ - روکش های ضد آب مانع ورود رطوبت به داخل بتن و خوردگی فولاد و در نتیجه ترک خوردن بتن می شود

ترکیبات نانویی نظیر بنزوتری‌آزول توانسته اند با ایجاد خواص ضدخوردگی و دافع رطوبت، این معضل را حل کرده و هزینه های تعمیر و نگهداری این سازه ها را که به علت خوردگی و زنگ زدگی تحمیل می شوند، را کم کنند.

فناوری Liquid nanotechnology پوششی است که اخیرا در آمریکا توسعه داده شده است و سطوح فلزی را در برابر اشعه UV مقاوم می کند و در نتیجه لایه رویی فلز خورده نمی شود .

اخیرا روکش هایی به بازار عرضه شده اند که در دمای اتاق و به راحتی و بدون زیرسازی به عنوان پوشش روی فلزاتی از جمله فولاد، روی و آلومینیم می توان به کار گرفته شود. یک دسته ویژه از این نانو روکش ها از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در بستری از پلیمرهای باردار نظیر پلی‌اتیلن آمین و یا سولفانات پلی‌استایرن بدست می آید. استفاده از این پوشش باعث افزایش فوق العاده مقاومت در برابر خوردگی می شود. برخی از این روکش ها بدون مواد نفتی بوده و ضمن از بین بردن همه لکه ها و خوردگی ها، سطح را بسیار صیقلی کرده و از خوردگی و ایجاد لک ها تا چندین سال جلوگیری می کند.

افزایش ماندگاری چوب با استفاده از فناوری نانو

قطع بی رویه درختان و دسترسی کمتر به چوب، در کنار شرایط آب و هوایی خاص، مانند گرم و مرطوب و دیگر

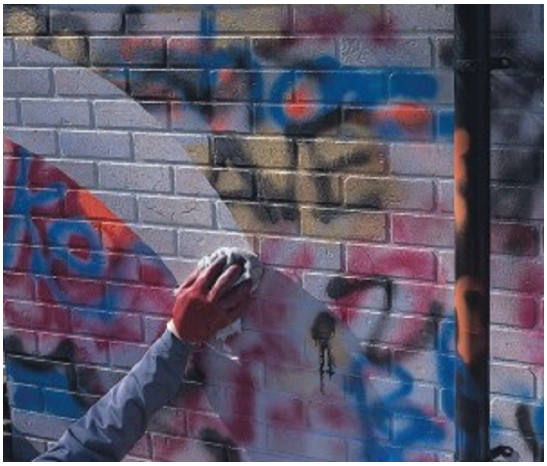
عوامل محیطی که در طی گذشت زمان ممکن است باعث از بین رفتن کارایی چوب گردد، ما را به استفاده از فناوری های نوین که باعث بهبود این مواد و افزایش طول عمر آنها می شود، ناگزیر می کند.

شکل ۷ – نانو روکش بر روی کفپوش های چوبی می توانند آنها را ضد آب و در برابر پوسیدگی، آلودگی و خراش حفاظت کند.

استفاده از نانوپوشش هایی نظیر انواع پوشش های اپوکسی در جهت بهبود خواص و افزاش عمر چوب از دیگر کاربردهای فناوری نانو در حوزه ساختمان است. با استفاده از این فناوری می توان خواصی مثل تمیزکنندگی، لکه بری، ظاهر واضح و افزایش کیفیت و کارایی سطوح و کف های چوبی را در ساختمان–ها به وجود آورد.

روکش های ضد دست نوشته

مشکل اصلی گچ ها، آجرها، یا سیمان های معمول، خاصیت جذب بالای آنهاست که موجب می شود این مواد بسترهای بسیار خوبی برای نوشته ها یا نقاشی ها باشند . روش معمول برای غلبه بر این مشکل، مبتنی بر یک روکش پلی اورتان است که محافظتی دایمی ایجاد کرده و از نفوذ رنگ به داخل دیوار جلوگیری می کند. این روکش از دو جزء تشکیل می شود که پس از اعمال شدن روی دیوار، باهم واکنش می دهند .



شکل ۸ – سطوح دارای پوشش ضد دست نوشته به آسانی پاک می شوند

هر نوشته یا نقاشی روی این سطح به راحتی تمیز می شود. به هر حال چیز کمی در این روکش وجود دارد که بتوان آن را نانو نامید. با این حال، این اصطلاح برخی مواقع در این زمینه مورد استفاده قرار می گیرد.

نگهداری آثار باستانی و میراث فرهنگی با پوشش های نانویی

آثار باستانی و بناهای تاریخی به عنوان سازه های بارز و میراث هر کشوری به شمار می روند. لذا لازم است که این بناها در مرحله اول به خوبی مرمت و بازسازی شوند و در مرحله بعدی از آن ها محافظت دائمی به عمل آورد. فناوری نانو با ایجاد پوشش های پیشرفته جهت محافظت سطوح ابنیه، می تواند آنها را از تخریب با عوامل محیطی و

شکل ۹ – با استفاده از نانو پوشش ها می توانیم بنا های تاریخی را از آسیب حفظ کنیم. (سی و سه پل – اصفهان)

تخریب توسط بازدیدکنندگان، به طور دائمی محافظت کند. نانوپوشش های ابر آبگریز و ضد لک و همچنین مقاوم به جوهر و رنگ جهت جلوگیری از نوشتن یادگاری و تخریب که موسوم به AntiGraffiti نیز هستند، که می توانند ابنیه تاریخی و مهم و همچنین ساختمان های تجاری و اداری با نماهای گران قیمت را حفظ و حراست کنند.

امروزه محصولات ضددست نوشته زیادی وجود دارد که به صورت شیمیایی مواد معدنی ابنیه باستانی ترکیب شده و در برابر خراش و شرایط بد آب و هوایی نیز مقاوم است. این مواد که در برابر اشعه UV نیز مقاومند، اجازه چسبیدن رنگ و دیگر ذرات آلاینده را به سطح بنا نمی دهند.

بازار نانو روکش ها در صنعت ساخت و ساز

شرکت ها به این موضوع پی برده‌اند که با استفاده از نانوذرات روی سطح، لایه های نازک پیوندهای قوی تر و منعطف تری با زیر لایه ها ایجاد خواهند کرد. این پوشش ها نرم تر، قوی تر و با دوام تر هستند. صنایع رنگ و پوشش، اولین کسانی خواهند بود که از مزایای این قابلیت ها استفاده خواهند کرد. امروزه کارخانجات تولید پوشش مجبور هستند انتظارات مشتریان را برآورده کنند، ولی این کار با شیمی پلیمری مرسوم و موجود معمولاً قابل انجام نیست. قبلاً نشان داده شده است که نانوذرات غیرآلی می توانند بهبود قابل ملاحظه ای در مقاومت در برابر خراشیدگی ایجاد کنند. انتقال این ویژگی ها به پوشش های پلی اورتان همیشه ممکن نیست و علت آن نبود نانوذرات فعال در حلال های مناسب و نیز مشکلات مربوط به سازگاری است. توانایی کنترل پوشش های سطوح در مقیاس نانو، از عوامل مهم توسعه صنعتیِ فناوری نانو به شمار می رود. در حال حاضر، روش های فیزیکی و شیمیایی زیادی برای ساخت نانولایه ها و نانوروکش ها و کنترل نانومتری ساختار و گروه های عاملی وجود دارد. ولی با این حال، افزایش مقیاس برای این روش ها همچنان یک چالش جدی است.

بازار نانوروکش ها در سال۲۰۰۷ در صنعت ساخت و ساز حدود ٤٨ میلیون دلار آمریکا بود. سیستم های پوشش دهنده مبتنی بر نانومواد قسمت اعظم این بازار را تشکیل می دهند. برای مثال پوشش های ضدباکتری، حفاظت کننده و رسانا از این جمله هستند. با این حال سیستم های شکلی و پوشش های با قابلیت تغییر خاصیت آب گریزی آب دوستی و پوشش های حاوی ذرات ترموکرومیک در حال توسعه هستند که در چند سال آینده به بازار خواهند آمد. جدول زیر تخمین درآمد حاصل از بازار نانوروکش ها در صنعت ساخت و ساز را بین سال های ۲۰۰٦ تا ۲۰۱۵ نشان می دهد.

فهرست

http://edu.nano.ir

۱. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هـرات یـفـر، امیرحسین میردامادیان، فناوری نانو در صنعت ساختمان و کاربردهـای آن، چـاپ دوم، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

2. Anti-Corrosive Graphene Coatings: An Active-Passive Alternative to Hexavalent Chromium Coatings" Robert V. Dennis, Vincent Lee, Lasantha Viyannalage, Steven M. Henderson and Sarbajit Banerjee, Department of Chemistry, University at Buffalo.

3.50 years corrosion-free steel from a single solvent-free coating, www.hockway.com & http://www.hockway.com/product-data-sheets.asp

http://edu.nano.ir

قسمت هشتم: سطوح آنتی باکتریال و کاربرد آن در ساختمان

صنعت ساختمان ارتباط بسیار نزدیکی با سلامت جامعه دارد. از نانوذرات نقره و نانو ذرات مس با توجه به خاصیت آنتی‌باکتریال آنها می‌توان در صنعت ساختمان‌سازی استفاده نمود و خصوصیات منحصر بفردی به سطوح ساختمانی بخشید. این ماده در مقایسه با دیگر روشهای آنتی‌باکتریال کردن دیگر مثل استفاده از مواد شیمیایی و شوینده بسیار موثرتر عمل می‌کند. فرآیندهای فعلی گندزدایی عوامل زیستی پیچیده، طاقت فرسا و گران هستند. برای فرار از انجام این فرآیندها روکشهای جدیدی ساخته شده که به صورت مداوم می‌تواند سطوحی را که در معرض عوامل زیستی همانند هاگها قرار دارند را ضدعفونی کند. می‌توان از این روکشها در محدوده وسیعی از کاربردهای نظامی و امنیتی نیز استفاده کرد. این روکشها با استفاده از روشهای معمول، روی سطح اعمال می‌شود

افزودنی های روکش ها در مقیاس نانومتری طراحی می شوند، تا اجزای ضد میکروبی در سطح تماس هوا قرار گرفته و بهترین برهمکنش را با عوامل بیماری زا داشته باشند .این افزودنی ها حاوی مقدار بسیار کمی اجزای ضدمیکروبی هستند. میزان تاثیر این مواد به میزان سطح تماس آنها با محیط وابسته است. در این حالت آلودگی و مواد روغنی روی سطح، با تابش نور خورشید به سطح تجزیه شده و از بین می رود. این ماده می تواند دی اکسید تیتانیوم باشد.

سطوحی با پوشش آنتی باکتریال، آنتی میکروبیال و خودتمیزشونده

به دلیل گسترش روز افزون جمعیت ساکن بر روی کره زمین و در پی آن رشد بسیار سریع بیماری ها و باکتری های بیماری زا، محققان بر آن شدند تا با استفاده از راهبردهای پیشگیرانه مانع از بروز بیماری شوند. چرا که در صورت بروز یک بیماری کنترل آن و جلوگیری از شیوع آن کاری بسیار سخت و گاهی غیرممکن خواهد بود. در سالیان اخیر محققان موفق به شناسایی ترکیباتی فلزی با خاصیت آنتی باکتریال شده اند که این ترکیبات می توانند از رشد و نمو باکتریها و قارچها و دیگر عوامل بیماری زا جلوگیری کنند. از جمله روش های به کارگیری این مواد، استفاده از آن ها در ترکیبات لعاب کاشی و سرامیک های بهداشتی است .چرا که پوششهای سرامیکی اغلب با غذا و نوشیدنیها و مایعات و مواد زائد آلوده در تماس هستند که از عوامل مهم در ایجاد باکتریهای مختلف به شمار می روند .

شکل ۱ – خوراکی ها مناسب ترین محل برای رشد میکروب ها و انتشار آلودگی هستند.

ارائه ترکیبی ایده آل و کارآمد با خاصیت آنتی باکتریال با استفاده از مواد فوتوکاتالیست نانویی که علاوه بر خواص میکروب‌زدایی از نظر اقتصادی قابل تولید و با صرفه باشد می تواند با به کارگیری در اماکن عمومی نظیر بیمارستان ها از انتشار و بیماری‌زایی باکتری ها ممانعت به عمل آورد و به این ترتیب علاوه بر پیشگیری از شیوع بیماری در بین افراد در هزینه های درمان نیز صرفه جویی نمود.

* بیژن سرخوش (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی فناوری نانو – دانشگاه اصفهان
* محمد حسین توکلی دستجردی (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی عمران – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی بخش مهندسی عمران (راه و ساختمان و محیط زیست)

شکل ۲ – بیمارستان ها یکی از مراکز مهم در انتشار بیماری هاست.

ویژگی های این مواد، که عمدتاً از نانوذرات TiO_2 تشکیل شده اند، به شرح ذیل است :

آنتی باکتریال: پوشش های فوتوکاتالیستی که حتی می تواند با اسپری کردن روی انواع سطوح قرار بگیرد، با تحریک الکترون ها و ایجاد پدیده اکسیداسیون در این نانوذرات، خاصیت گندزدایی ایجاد می کند که حتی بسیار بهتر از مواد شوینده شیمیایی و سفیدکننده ها است.

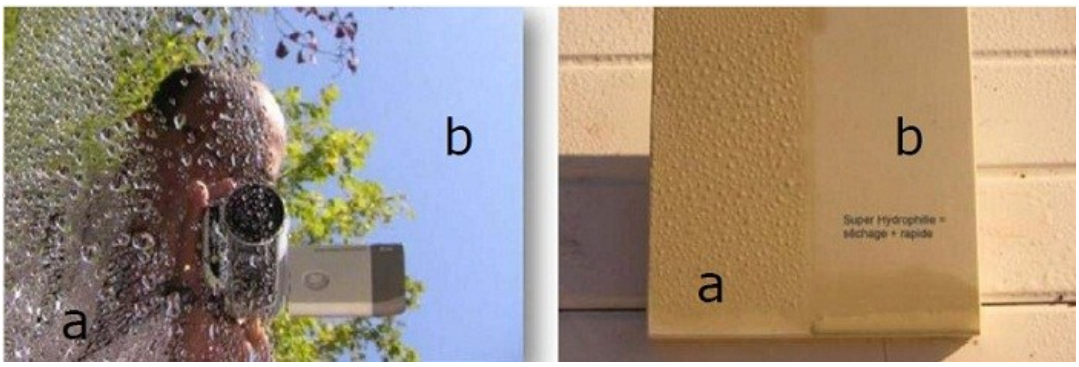
خود تمیزشوندگی: پوشش های فوتوکاتالیستی از بلورهایی تشکیل شده اند که در مقابل نور خاصیت خود پاک کنندگی پیدا می کنند. علاوه بر این، دی اکسیدتیتانیم ابرآبدوست می باشد و باعث می شود تا مولکول های آب بر روی کل سطح گسترده می شوند و زمانی که جریان پیدا کردند آلودگی ها را از روی سطح کنده و با خود می برند.

تصفیه هوا: اکسیژن های مولکول دی اکسیدتیتانیوم با آب موجود در هوا واکنش داده و رادیکال های -OH آزاد شده باعث تجزیه NOx های موجود در آلودگی هوا می گردد، آنها را به HNO_3 بی ضرر تبدیل می کنند. جالب توجه اینکه ظرفیت تصفیه هوای ۱۰۰۰ مترمربع از کاشی های پوشیده شده با فوتوکاتالیست، معادل ظرفیت تصفیه هوای ۷۰ درخت صنوبر است .

محققان دانشگاه New South Wales استرالیا، پوششی را تولید کرده اند که با استفاده از آن، نظافت سرویس‌های بهداشتی به کاری بسیار آسان تبدیل می شود. محققان مرکز نانومواد کاربردی این دانشگاه امیدوارند با استفاده از پوشش نازکی از ذرات دی اکسیدتیتانیوم بتوان سرویس‌های بهداشتی را همیشه تمیز نگه داشت.

در اغلب خواص سطحی، نحوه تر شوندگی سطح، نقشی برجسته‌ای در خواص نهایی ایفا می کند. ترشدن یک سطح وابسته به کشش سطحی میان مایع ترکننده، جامد ترشونده و فاز گازی اطراف آن است. علاوه بر این سه عامل، که توسط برهمکنش های مولکولی ایجاد می شوند، زبری سطح یا ساختارهای خاص سطحی، نقشی کلیدی در پدیدهٔ ترشدن دارند .

سطوح را می‌توان به دو دسته آبگریز و آبدوست تقسیم بندی کرد. انواع مختلف پلاستیک ها مخصوصاً آنهایی که دارای تعداد زیادی کربن فلوئوره هستند (مثل تفلون) جزء معروفترین انواع سطوح آبگریز محسوب می‌شوند. سطوح آبدوست معروف شامل سطوح فلزی و شیشه‌های معمولی هستند. از نظر شیمیایی می توان سطوح را به دو دستهٔ فعال و بی اثر (غیرفعال) تقسیم بندی کرد. سطوح آبدوست به طور معمول تمایل بیشتری به ایجاد پیوند با مواد جذب



شکل ۳ – مقایسه سطوح مختلف از نظر آبدوستی و آبگریزی

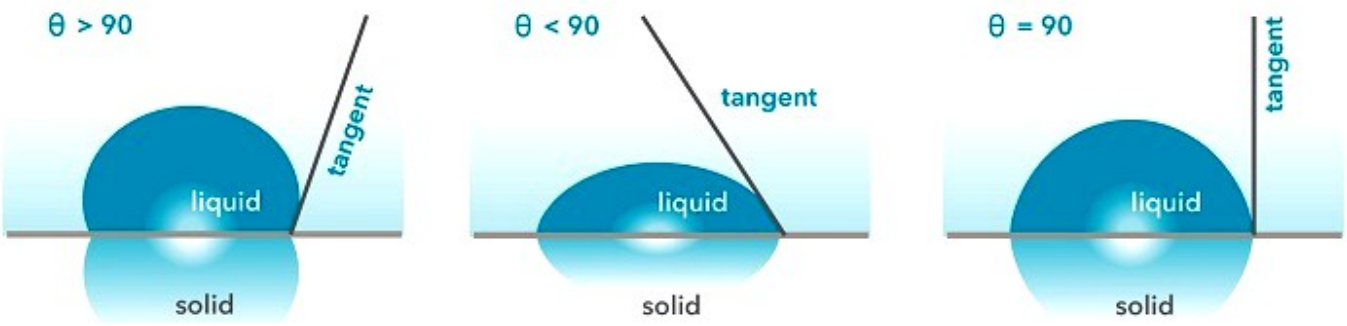
http://edu.nano.ir

شده دارند و سطوح آبگریز تمایلی به ایجاد چنین پیوندی ندارند. متأسفانه بسیاری از مواد فنی مناسب، همانند شیشه و فلز، در دسته آبدوستها قرار می گیرند. این سطوح به دلیل انرژی سطحی بالایشان به آسانی لکه می‌گیرند. انرژی سطحی یک فلز تمیز بسته به میزان تمیز بودن آن به راحتی به ۱۰۰۰ میلی نیوتون بر متر می‌رسد (انرژی سطحی آهن حدود ۲۵۰۰ میلی نیوتون بر متر است) در مقابل، انرژی سطحی تفلون تنها معادل ۱۸ میلی نیوتون بر متر است. به همین دلیل، تلاشهای زیادی برای کاهش کشش سطحی سطوح مختلف صورت گرفته است. خاصیت ابرآبگریزی، اصطلاحاً به اثر نیلوفر آبی (lotus effect) معروف است. این خاصیت در برگ گل نیلوفر آبی به دلیل وجود برجستگیهای فوق‌ریز بر روی برآمدگی‌های میلیمتری است.

شکل ٤ – برگ نیلوفر آبی و خاصیت آبگریزی آن

وضعیت ترشوندگی یک سطح توسط زاویه تماس آن سطح با یک قطره مایع بر روی آن سطح تعیین می شود. زاویه تماس یک سطح، شیب خط مماس در نقطه تماس بین سطح و مایع است. زاویه تماس صفر درجه، معادل ترشوندگی کامل است. در مورد آب این حالت به نام اَبَرآبدوستی یا ترشدگی کامل نامیده می شود. در نقطه مقابل این حالت، زاویه تماس ۱۸۰ درجه قرار دارد. سطوحی که دارای زاویه تماس بسیار بزرگی (بیشتر از ۱۵۰ درجه)، اَبَرآبگریز نامیده می شوند.

بعنوان مثال، با روکشدهی تفلون بر روی جنگلی از نانولوله-های کربنی که بصورت هدفمند رشد یافته‌اند، زاویه تماس ۱۸۰ درجه و در حقیقت یک سطح ابرآبگریز ایجاد می شود. معمولاً زمانی که زاویه تماس آب بالای ۱۰۰ درجه است، ویژگی دفع روغن و آب افزایش می‌یابد. این ویژگی در سطوح نچسبی همانند تابه‌های نچسب(تفلون) مورد استفاده قرار گرفته است. راهکارهای جدید، مبتنی بر نانوکامپوزیتهای آلی– معدنی هستند که ویژگیهایی شبیه ویژگیهای پلیمرهای پرفلوئوره(همانند تفلون) ایجاد میکنند. آلودگی سطوح اَبَرآبگریز یا سطوح دارای اثر نیلوفر آبی بسیار کمتر از سطوح دارای انرژی سطحی بالاست. بعلاوه، ذرات آلاینده‌ای که به سستی به این سطوح پیوند یافته‌اند، به راحتی با ترشدن (مثلاً در اثر بارش باران)، پاک می‌شوند. علاوه بر روش کاهش انرژی سطحی که برای ایجاد خاصیت ذاتی دفع لک، می توان با استفاده از فتوکاتالیزورها، به آلودگی جذب شده بر روی سطوح حمله کرده و آنها را تجزیه کرد. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می توانند در این زمینه مورد استفاده قرار بگیرند. مثال هایی از این کاربردها عبارتند از پنجره های خودتمیزشونده و روکش های خودتمیزشونده روی سرامیک ها می باشد.



شکل ٥– زاویه ترشوندگی و رابطه آن با آبدوستی و آبگریزی سطح

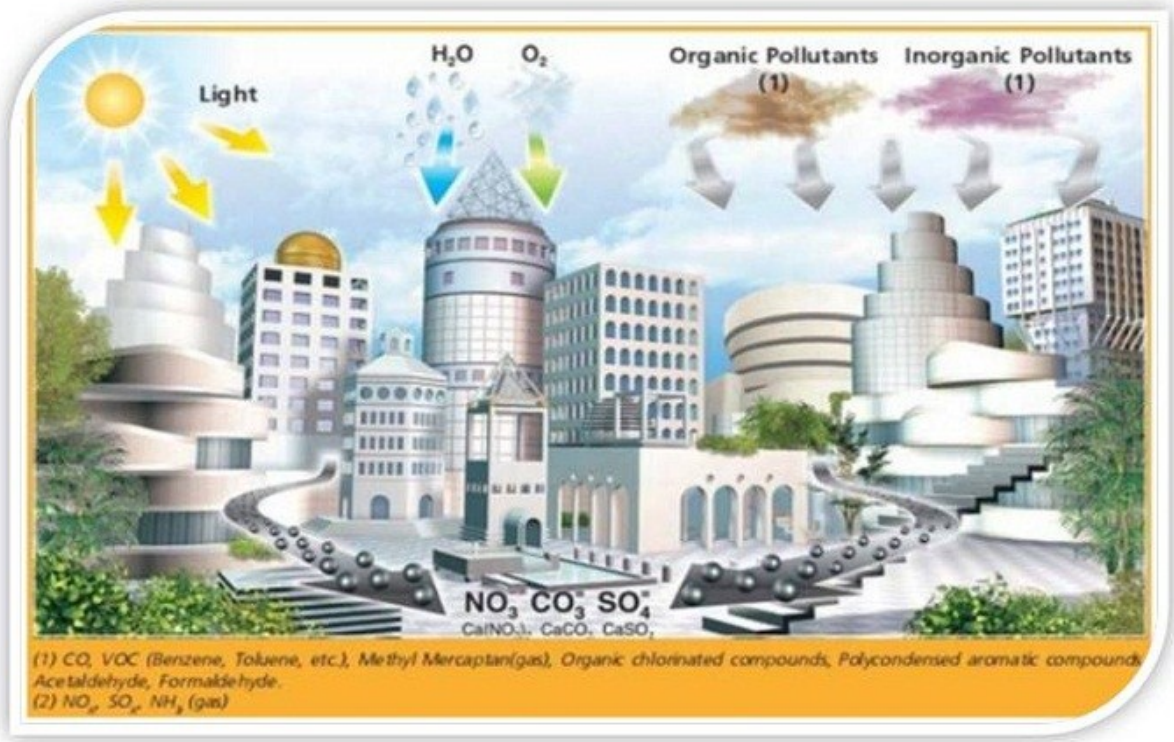
http://edu.nano.ir

شکل٦ –تصویر ساختمانی که با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم پوشانده شده است، این ساختمان همیشه تمیز و ضد عفونی خواهد بود

در اینجا بخش ماورای بنفش نور ، توسط دی اکسیدتیتانیوم جذب می‌شود. این نانوذرات با جذب نور ماورای بنفش در حضور مولکولهای آب می توانند اجزای اکسیژن فعال تولید کنند؛ که این اجزا قابلیت حذف موثر فیلم های باکتریایی، تجزیه مولکولهای آلی و آلودگیهای متصل شده به سطح را دارا می باشند. با روکش دهی دیوارها، پیاده روها و سقف ساختمانها با این ذرات، اثر مطلوب خودتمیزشوندگی به وجود آمده می تواند باعث پاک شدن سطوح بسیار چسبنده ای همانند شیشه هم شوند. با این حال، این روش تنها برای کاربردهای خارج از منزل (همانند نمای خارجی) مناسب است. و علت آن این است که این سطوح بیشتر در معرض تابش اشعه ماورا بنفش خورشید هستند. چون همانطور که اشاره شد سطوح خودتمیز شونده تحت تابش نور UV فعال شده و خاصیت خودتمیز شوندگی را از خود نشان میدهند.

نانوذرات نقره

برای ایجاد خاصیت ضدباکتریایی، علاوه بر نانوذرات دی–اکسیدتیتانیوم می توان از نانوذرات نقره نیز بهره برد. نقره یک فلز قیمتی قابل انعطاف و زیبا می باشد. تک ظرفیتی، نرم به رنگ سفید و براق و عدد اتمی ٤٧ دارد. این عنصر بالاترین هدایت الکتریکی را در میان تمامی فلزات حتی بالاتر از مس دارد .دارای بالاترین انعکاس(بازتاب) نوری است این فلز در حالت خالص در برابر هوا و آب پایدار است .از خواص کاتالیزوری نقره در واکنشهای اکسیداسیون استفاده می شود. انحلال پذیری نقره درآب بسیار کم است اما برای ایجادخاصییت ضد باکتریایی همان مقدار بسیار اندک کفایت می کند. بهترین محیط برای انحلال نقره اسید نیتریک غلیظ و داغ است. در فناوری نانو ذرات نقره یونهای نقره به صورت کلوییدی خاصییت آنتی باکتریال



شکل ۷ – پوشش نمای خارجی ساختمان ها با TiO2 و تصفیه آلودگی های محیطی

http://edu.nano.ir

دارند. نقره از ایام قدیم به عنوان یک ماده ضد باکتری شناخته شده است. کوچک کردن ذرات این فلز موجب افزایش فعالیت آن شده و خاصیت ضدباکتریایی آن را افزایش می‌دهد. ویژگی ضد باکتری بودن نقره به علت انتشار آرام و آهسته اما مداوم یونهای نقره است .نسبت سطح به حجم بسیار بالای ذرات نقره سبب می شود که یون ها به سهولت منتشر شده و با سرعت بیشتر و به شکل موثرتری میکروبها را بکشند. همچنین وجود نقره سبب می شود که دیواره و غشاء سلولی میکروبهاسست و ناپایدار گردد که این ناپایداری غشاء سلولی به معنی مرگ زودرس میکروب خواهد بود. از ویژگیهای دیگر نانونقره این است که ویژگی آنتی میکروبیال نقره با گذشت زمان کاهش پیدا نمی کند.

می توان نانوذرات نقره را داخل رنگ وارد کرده و از آن برای رنگ آمیزی دیوارهای داخل بیمارستان ها یا اتاق هایی که نیاز به ضدعفونی بودن دارند، استفاده کرد

شکل ۸ – استفاده از پوشش های آنتی باکتریال در کف و دیوار بیمارستان ها موجب استریل بودن این سطوح می شود

نانو ذرات مس

از دوران باستان، مس نیز همانند نقره به عنوان یک فلز ضد انگل شناخته شده بود. اکثر وسایل بیمارستانی قدیمی هم از جنس برنج بوده است(برنج آلیاژ مس و روی است). در راستای تولید پوشاک ضد باکتری، پارچه های جدیدی ابداع شده اند که دارای روکشی از جنس مس است که از رشد باکتری ها جلوگیری می کند .همانند آنچه برای نقره توضیح داده شد، یون های مس نیز به سمت دیواره های سلولی باکتری هجوم برده و آن را تخریب می کنند. استفاده از نانو ذرات مس که نسبت سطح به حجم بسیار بالایی دارند باعث افزایش چشمگیر خاصیت آنتی باکتریالی این ماده می شود .

استفاده فناوری نانو جهت رفع آلودگی فضای محیط زندگی و کار

با در نظر گرفتن اثرات زیان بار و خساراتی که آلاینده¬های هوا از قبیل CO ، SOx، NOxهیدروکربن ها و غیره ناشی از رشد روزافزون جمعیت و صنعت در محیط زیست ایجاد می کنند، لزوم تحقیق و مطالعه در این زمینه و یافتن بهترین و عملی ترین راهکارها برای حل این مشکل ضروری می نماید. یکی از این روش ها استفاده از فناوری نانو است. در واقع نقش نانوپدیده هایی همچون نانولوله–ها، نانوحسگرها، نانوکاتالیست ها و نانوکامپوزیت ها در محیط زیست، با توانایی حذف یا کاهش آلاینده های هوا در دهه های اخیر در کشورهای مختلف به کار گرفته شده است. نانوفوتوکاتالیست ها می–توانند بر روی سطح دیوارها، سطح لامپ های روشنایی و همچنین فیلتر دستگاه های تهویه مطبوع به عنوان بستر قرار بگیرند و با فعالیت کاتالیستی خود، بو و آلودگی های محیطی را تجزیه کرده وضمن تصفیه هوا، سطح بهداشت محیط را بالا ببرند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هرات یفر، امیرحسین میردامادیان، فناوری نانو در صنعت ساختمان و کاربردهای آن ، چاپ دوم، دبیرخانه ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

2. http://en.wikipedia.org/wiki/Antimicrobial_surfaces

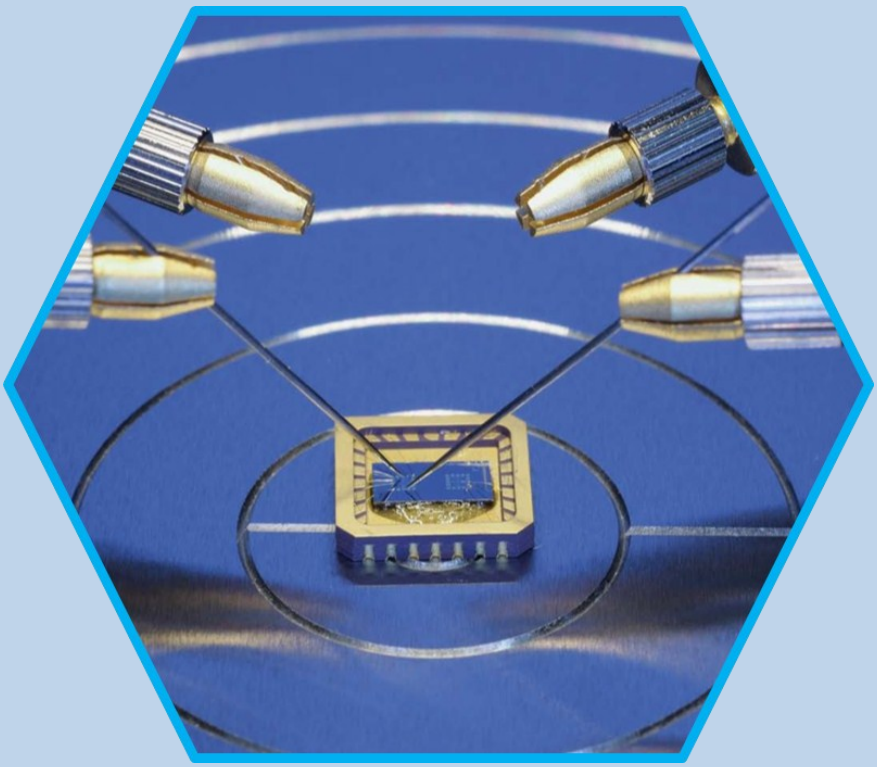
3.A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment Catalina Marambio-Jones, Eric M. V. Hoek

4.Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment

5.Review:Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles , Felix Siedenbiedel and Joerg C. Tiller

6.Rencontre Innotech Photocatalysis: A key technology for depolluting buildings

http://edu.nano.ir



۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

نانو قطعات الکترونیکی و نوری

۱۰ نانو قطعات الکترونیکی و نوری

۱ قسمت اول: ترانزیستور های حالت جامد اثر کوانتومی ۱۳۷۳

۲ قسمت دوم: ترانزیستورهای لایه نازک بر پایه مواد نیمه هادی آلی ۱۳۷۹

۳ قسمت سوم: علم پلاسمونیک ۱۳۸۵

۴ قسمت چهارم: آشنایی با آشکارسازهای نوری فلز ۱۳۹۱

قسمت اول: ترانزیستور های حالت جامد اثر کوانتومی

در این مقاله به بررسی ترانزیستورهای در مقیاس نانو برای استفاده در کامپیوتر های با مدار مجتمع الکترونیکی بسیار فشرده می پردازیم .به منظور کوچک سازی بیشتر اجزای مدار به مقیاس نانو، شاید حتی مقیاس مولکولی، محققان چندین جایگزین برای ترانزیستور در مدار فوق فشرده، پیشنهاد داده اند. این وسایل الکترونیک نانومقیاس شبیه ترانزیستورهای حال حاضر، هم به عنوان سوئیچ و هم به عنوان تقویت کننده عمل می کنند. اما، بر خلاف ترانزیستورهای اثر میدانی امروزی، که بر اساس حرکت توده الکترون در ماده حجیم عمل می کند، وسیله جدید، از پدیده های مکانیک کوانتومی سود می برد که در مقیاس نانو اتفاق می افتد. در این مقاله ابتدا ترانزیستورهای معمول مورد بررسی قرار می گیرد و محدودیت های آن و مشکلات کوچکترسازی آنها مطرح می شود و برای حل این مشکل ترانزیستورهای حالت جامد که از اثرات کوانتومی در مقیاس نانو بهره می گیرند، پیشنهاد می شود و از این میان، نمونه ترانزیستور تونل زنی رزونانسی بحث خواهد شد.

۱ -مقدمه

در ۵۰ سال اخیر، کامپیوترهای الکترونیکی، خیلی قدرتمندتر از گذشته شده و ترانزیستورها به تدریج کوچکتر گردیده اند. به هر حال، کاهش در اندازه ترانزیستورهای اثر میدانی حال حاضر، در زمانی نه چندان دور به علت اثرات مکانیک کوانتومی و محدودیت تکنیک های ساخت، غیر ممکن خواهد بود. بسیاری از محققان که در زمینه پروژه های الکترونیک نسل بعدی کار می کنند، تاکید دارند که در سال های آینده همین که تولید انبوه ترانزیستور از اندازه فعلی شان تا زیر ۱۰۰ نانومتر کاهش می یابد، ساخت وسیله مشکل و گران می شود. به علاوه، دیگر نمی توانند به صورت مدار مجتمع فوق فشرده، به خوبی عمل کنند .برای غلبه بر این مشکل، اساسا دو کلاس اصلی از سوییچ های نانوالکترونیک مطرح هستند که به عنوان تقویت کننده نیز به کار میروند.

- وسایل نانوالکترونیک اثر کوانتومی حالت جامد
- وسایل الکترونیک مولکولی

وسایل در هر دو کلاس از اثرات کوانتومی متفاوت در مقیاس نانو بهره می برند .

ساخت وسیله نانوالکترونیک اثر کوانتومی در حالت جامد، رهیافتی است که توسط بیشتر گروه های تحقیقاتی، در پیش گرفته شده است. این روش، وسیله جدید را بر اساس مواد نیمه رسانایی که سابقا استفاده می شده است را با ساختار جدید، پیشنهاد می کند. الکترونیک مولکولی رهیافت نوینی دیگری است که هم اساس کار و هم مواد مورد استفاده را تغییر می دهد. محرک چنین رویکردی این است که ساختار مولکول خود در مقیاس نانومتر است. در اینجا ابتدا ساختار ترانزیستور امروزی را تشریح و محدودیت های کوچک سازی بیشتر آن را بررسی می کنیم و سپس از رویکرد وسایل اثر کوانتومی حالت جامد، به نوع تونل زنی رزونانسی آن، می پردازیم.

۲- ساختار و عملکرد MOSFET

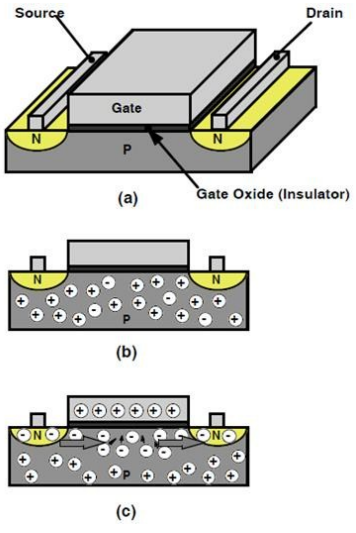
از زمانی که شاتکی در سال ۱۹۵۴، ترانزیستورهای اثر میدانی نیمه رسانا-اکسید-فلز-((Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect transistor (MOSFET)را ارائه داد، متداول ترین ترانزیستورهای مدارهای دیجیتال

* سیدحسین رضوی (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – فیزیک – دانشگاه شهید بهشتی پژوهشکده پلاسما و لیزر
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

میکروالکترونیک بوده اند. مدار طراحی شده MOSFET توان اندکی را مصرف می کند و ساخت آن از نظر اقتصادی با صرفه است. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، ترانزیستور اثر میدانی، ۳ خروجی دارد که چشمه، درین(Drain)، و گیت (Gate)نامیده می شوند. اگر چه طراحی جدیدی(وسیله تونل زنی رزونانسی) که در اینجا برای وسیله سوئیچ کننده الکترونیکی نانومقیاس بحث می شود اصول عملکردی متفاوتی نسبت به MOSFET دارد، دارای مشترکات ضروری چشمه، درین، و معمولا گیت با نقش مفهومی مشابه MOSFET می باشند. کانالی که در آن جریان از چشمه به درین انتقال پیدا می کند به طور چشمگیری تغییر می کند تا گذار به سمت نانو الکترونیک ممکن شود. بنابراین، برای معرفی اجزای وسیله و مقایسه با تکنولوژی نانو مقیاس، به صورت خلاصه عملکرد MOSFETرا توضیح می دهیم .

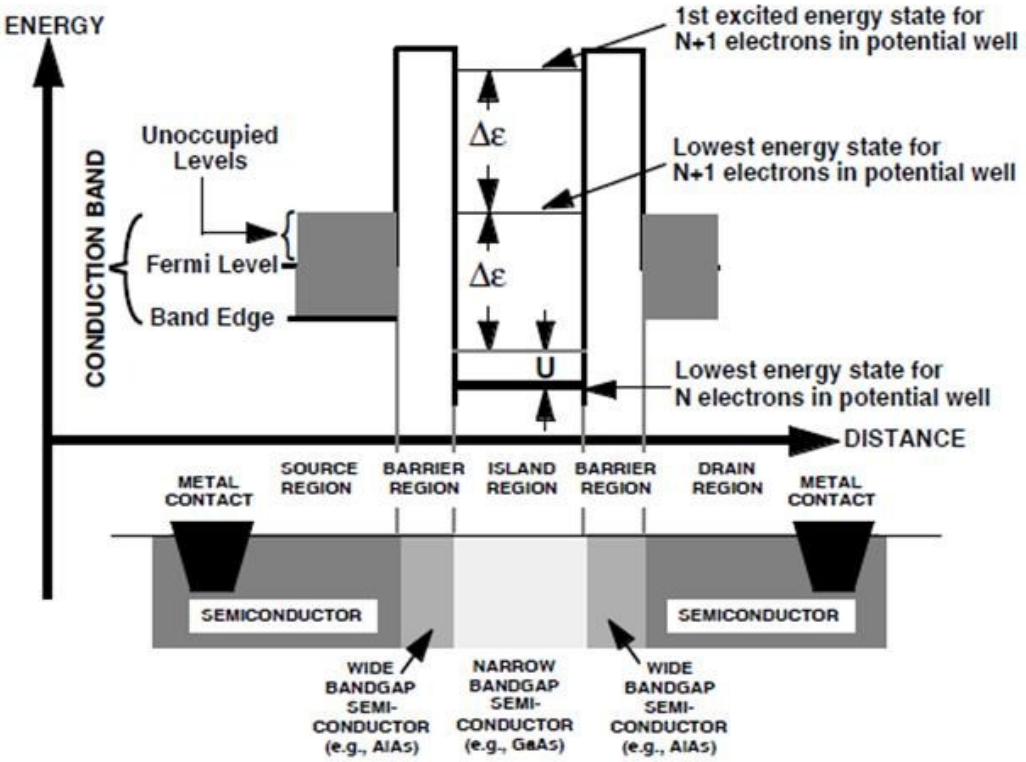
نام ترانزیستور اثر میدانی نیمه رسانا–اکسید–فلز از مواد تشکیل دهنده آن نشئت می گیردMOSFET .ها بر اساس زیر لایه های کریستالی از نیمه رسانای سیلیکونی آلاییده شده به مواد دیگر، ساخته می شوند. از آنجاییکه سیلیکون خالص، نیمه رسانای بسیار ضعیفی است، بنابراین ناخالصی هایی مانند برون و آرسنیک، به سیلیکون اضافه می شود که بارهای مثبت و منفی آزاد بیشتر ایجاد می کند .سیلیکون آلاییده شده به صورت منفی (آلاییده نوع(N ، شامل الکترون های آزادی هستند که قادرند که در طی نیمه رسانای حجیم حرکت کنند. آلایش مثبت)آلاییده نوع (P سیلیکون، شامل حفره هایی(جای خالی الکترون) است که به عنوان بار مثبت عمل می کند که آزادانه حرکت می کند الکترود فلزی که به عنوان گیتِ MOSFET استفاده می شود با واسطه¬ی سد اکسیدی عایق، از نیمه¬رسانای پایین خود جدا می¬شود. میدان الکتریکی مرتبط با الکترود گیت، شار جریان از چشمه به درین را کنترل می¬کند و به این دلیل است که وسیله اثر میدانی نامیده می شود. وقتی ولتاژ اعمالی روی گیت پایین است، نیمه رسانای بین چشمه و درین مقدار کمی جریان را عبور می دهد. این در شکل b_1 نشان داده شده است. اما ، همانطور که در قسمت c_1 نشان داده شده، افزایش این ولتاژ الکترون ها را در ناحیه زیر گیت جمع می کند و کانال باز شده اجازه می دهد مجموعه ای از الکترون ها از چشمه به سمت درین شارش یابد، که باعث افزایش چشمگیر جریان می شود.

تغییر کوچک ولتاژ گیت، تغییر زیادی را در رسانش ایجاد می‌کند و این تغییر چشمگیر در رسانش، MOSFETرا یک وسیله دو وضعیتی می کند. از این رو MOSFETرا می توان به عنوان تقویت کننده نیز استفاده کرد، که در آن حالت می‌تواند جریان را در یک مدار تقویت کند. وسایل نانوالکترونیک برای استفاده برای کامپیوتر نیز باید دارای دو نقش یعنی دو وضعیتی بودن(سویچینگ) و تقویت کننده باشد.در گذشته، متداول ترین راه برای ساخت مدار کوچکتر الکترونیکی، کوچک کردن تمام ابعاد اجزای مدار با فاکتور ثابت بوده است که فرآیند تغییر اندازه (Scaling)نام دارد.تغییر اندازه به صورت نرخ نمایی پیش می رود، که از زمان اختراع مدار مجتمع توسط کیبلی در سال ۱۹۵۸ این افزایش در تعداد ترانزیستورها روی تراشه، هر ۱۸ ماه دو برابر شده است. به هر حال، همین که MOSFET به اندازه ۱۰۰نانو متر و کمتر می رسد، صرفه اقتصادی تغییر اندازه مدار فشرده، رو به کاهش می رود.



شکل ۱–ساختار و عملکردMOSFET

http://edu.nano.ir



شکل۲ – ساختار و موقعیت جزیره نسبت به چشمه و درین

۳-مشکلات در کوچکترسازی بیشتر FET

امروزه ترانزیستور های منفرد با طول گیت ٤٠ نانومتر با سیلیکون ساخته شده است. ترانزیستور های با طول گیت کمتر از ۲۵ نانومتر نیز با گالیم آرسناید ساخته شده است. در شبکه فشرده چنین ترانزیستورهایی، جریان انتقالی به ترانزیستور به دلیل نازکترشدن سیم رابط، کاهش می یابد این یکی از موانع موجود در مقابل کوچک سازی است که به ساختار ترانزیستور مربوط نمی شود .

تعدادی از موانعی که تغییر اندازه FET(Field Effect Transistor)با آن مواجه است در پایین آمده است:

•بدلیل اینکه ولتاژ بایاس بر روی فاصله کمی اعمال می شود میدان قوی است و جریان آنی الکترون اتفاق می افتد که می تواند موجب شکست بهمنی(افزایش یکباره جریانی که عبور آن در توان نیمه رسانا نیست و در پی آن سوختن وسیله را به همراه دارد) شود. این مساله باعث بوجود آمدن مشکل جدی، در تبدیل نیمه رسانای حجیم به وسیله نانوالکترونیک می شود.

•ترانزیستور تا حدی می تواند گرما را تحمل کند و گرمای زیاد موجب نقص عملکرد آن می شود. برای وسیله نانو مقیاس این موضوع جدی تر است.

• نایکنواختی نیمه رسانای آلاییده شده در مقیاس کوچک. این مشکل با آلاییده نکردن نیمه رسانا و یا استفاده از اتم های آلاییده در آرایه بسیار مرتب قابل حل است. استفاده از نانوالکترونیک مولکولی راه حل دیگر است.

•افت حجمی ناحیه تهی. وسایل نانو مقیاس به قدری نازک می شوند که وقتی وسیله خاموش است نمی توان از تونل زنی کنترل نشده الکترون ها از چشمه به درین، جلوگیری کرد.

•افت حجمی و ناهمواری لایه اکسیدی نازک زیر گیتی که عامل جلوگیری نشت الکترون از گیت به درین است، باعث تونل زنی کنترل نشده می شود.

٤-وسایل نانوالکترونیک اثر کوانتومی حالت جامد

تعدادی جایگزین برای ترانزیستورهای نیمه رسانای حالت حجیم حفظ عملکرد آنها در مقیاس نانو پیشنهاد شده است که از اثرات کوانتومی بهره می گیرند و بر مشکلات بالا فائق می آید. ساختار ضروری که تمام این وسایل از آن بهره می برند، جزیره (ناحیه محصور شده بین عایق برای جلوگیری از اثر تونل زنی در ترانزیستور) کوچکی متشکل

http://edu.nano.ir

از نیمه رسانا و یا فلز است که محدود شده اند .این جزیره در وسیله نانوالکترونیک نقشی را شبیه به آنچه کانال جریان در FET بازی می کند، دارد و با ساختن چاه پتانسیل در کانال زیر گیت، عبور جریان از چشمه به درین را امکان پذیر می کند. میزان محدودیت الکترون در جزیره، نوع وسیله نانوالکترونیک حالت جامد را با طبقه بندی زیر معین می کند:

•نقاط کوانتومی: الکترون ها در جزیره، دارای صفر درجه آزادی هستند.

•وسیله تونل زنی رزونانس: الکترون در جزیره، دارای یک یا دو درجه آزادی هستند.

•ترانزیستورهای تک الکترونی: الکترون ها دارای ۳ درجه آزادی هستند.

ترکیب، شکل، و اندازه جزیره، انواع مختلفی از وسیله نانو الکترونیک را می دهد. در بحث های بعدی به بررسی وسیله نوع دوم

یعنی تونل زنی رزونانس می پردازیم.

۵-جزایر، چاه پتانسیل، و اثر کوانتومی

کمترین اندازه جزیره در وسیله نانو الکترونیک از ۵ تا ۱۰۰ نانومتر است. جزیره می تواند شامل ناحیه کوچک و یا لایه متفاوت از مواد اطرافش باشد. اغلب، جزیره در بین دیواره ایی از مواد دیگر مثلا اکسید عایق قرار می گیرد. در بیشتر موارد، جزیره با سد انرژی پتانسیل، که از حرکت الکترون ها به داخل و خارج ناحیه جزیره ممانعت می کند، محدود شده است. این مطلب در شکل ۲ نشان داده شده است.

دو اثر ضروری مکانیک کوانتومی با محدودشدن الکترون در جزیره نانومقیاس بین سد انرژی پتانسیل بروز می کند .اولا، مکانیک کوانتومی انرژی هر الکترون را به تراز معینی از انرژی محدود می کند. هرچه فاصله بین سدها کوچکر باشد جزیره ها کوچک باشند)، فضای بیشتری برای تراز انرژی برای الکترون های داخل چاه پتانسیل در داخل سد وجود دارد. در شکل ۲، $\Delta \epsilon$ برای نشان دادن فاصله بین دو تراز انرژی در چنین چاه پتانسیلی است.

ثانیا، چون سد پتانسیل به اندازه کافی نازک است(تقریبا ۵ تا ۱۰ نانومتر و یا کمتر، بر اساس ارتفاع سد)، تراز انرژی اشغال شده الکترون ها که پایین تر از ارتفاع سد است احتمال محدودی برای تونل زنی از میان سد برای آمدن و خارج شدن به جزیره را ایجاد می کند .برای الکترون با انرژی مفروض برای تونل زنی از میان سد، باید یک حالت خالی با انرژی یکسانی در طرف دیگر سد وجود داشته باشد.

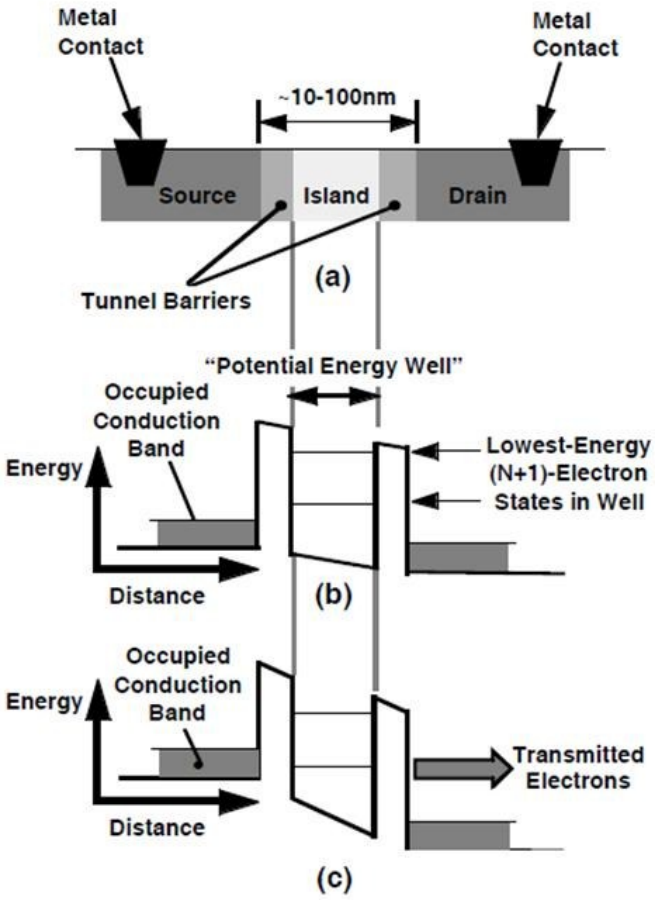
این دو اثر، کوانتیزه شدن انرژی و تونل زنی، به شدت جریان الکترونی از میان وسایل نانوالکترونیک را تحت تاثیر قرار می دهند. وقتی که ولتاژ بایاس بر جزیره اعمال می شود، الکترون های سیار را در باند رسانش ناحیه چشمه، ایجاد می کند که تلاش می کنند از میان چاه پتانسیل در ناحیه جزیره عبور کنند و به ناحیه با پتانسیل کمتر در ناحیه درین برسند. تنها راه برای الکترون ها برای عبور از میان وسیله، تونل زدن به خارج و یا به درون جزیره از طریق سد های پتانسیلی که جزیره را تعریف و آن را از چشمه و درین جدا می سازند، می باشد. اما تونل¬زنی و جریان بار به درین وقتی اتفاق می افتد که تراز انرژی غیراشغالی در چاه وجود داشته باشد که با یکی از ترازهای انرژی اشغال شده در باند چشمه (مجموعه ترازهای تقریبا پیوسته)، جفت شود.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، باند انرژی مشابهی، الکترون های رسانش درین را نیز در بر می-گیرد، و معمولا حالت های کوانتومی تک الکترونی اشغال نشده زیادی در انرژی های بالای این باند در دسترس است . بنابراین وقتی که یک الکترون قادر است از چشمه به جزیره تحت ولتاژ (بایاس (تونل بزند، معمولا آزاد است که مسیر خود را یک بار دیگر از طریق تونل زنی از چاه به درین کامل کند .

http://edu.nano.ir

٦- ترانزیستور تونلی رزونانس(RTT)

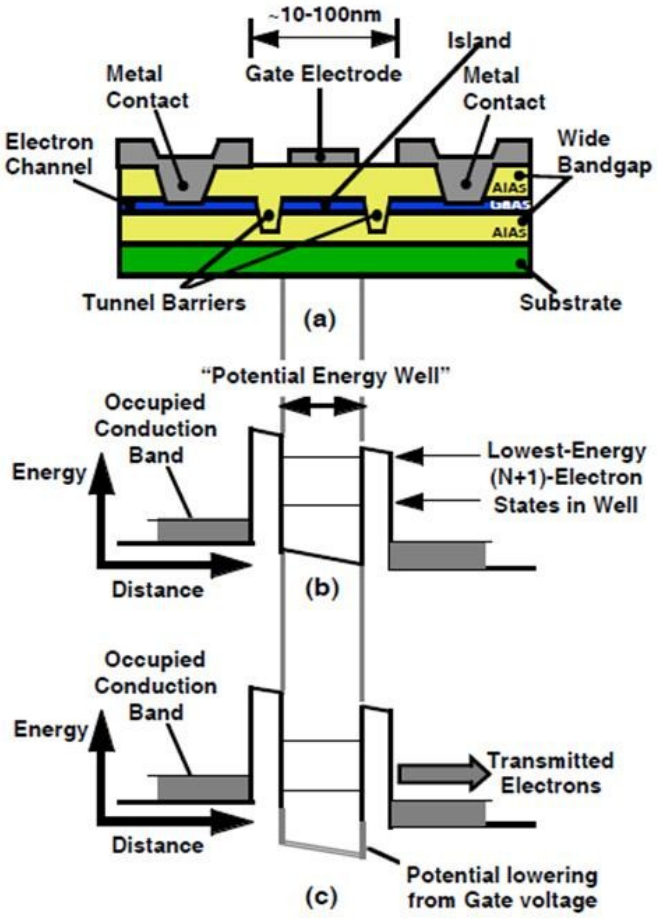
برای عملکرد وسیله تونل زنی رزونانس مهم است که انرژی حالت های کوانتومی در چاه پتانسیل در جزیره با انرژی باندهای چشمه و درین به صورت نسبی منطبق باشد. مثال این نوع در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل۳a، وسیله با دو خروجی نشان داده شده است. افزایش ولتاژ اعمالی به صورت فزاینده ایی انرژی تمام حالت ها را در چاه نسبت به انرژی الکترون در چشمه، پایین می آورد. این در شکل۳b و۳cنشان داده شده است



شکل ۳–ساختار و عملکردRTD

وقتی که پتانسیل به قدری است که انرژی حالت کوانتومی اشغال نشده تک الکترونی در داخل چاه را به قدری پایین بیاورد که در حد انرژی تراز رسانش چشمه قرار گیرد، گفته می شود که چاه کوانتومی در حالت رزونانس و یا روشن قرار دارد، و جریان می تواند به داخل جزیره شارش یابد و بعد از آن به سمت درین خارج شود. این در شکل ۳ bنشان داده شده است. از طرف دیگر وقتی که وسیله در حالت غیر رزونانسی است، جریان مسدود می شود و وسیله در حالت خاموش قرار می گیرد(شکل ۳ .b)این استفاده از بایاس اعمال شده برای سوئیچ جریان تونلی روشن و خاموش، عملکرد وسیله تونل زنی رزونانس را نشان می‌دهد که دیود تونل زنی رزونانس resonant tunneling Diode (RTD) نامیده می‌شود.

به جای اعمال ولتاژ بر روی چشمه می توان با تغییر ولتاژ روی خروجی سوم(گیت)، حالت رزونانسی و غیر رزونانسی را ایجاد کرد. این در شکل ٤ نشان داده شده است. در این پیکربندی، ۳ خروجی در شکل ٤ aنشان داده شده است. در ترانزیستور تونلی رزونانس resonant tunneling transistor (RTT)، یک ولتاژ گیت کوچک، می تواند جریان زیادی را از وسیله عبور دهد(شکل ٤ .b,4c)بنابراین، یک RTTمی تواند به عنوان سوئیچ و تقویت کننده به کار رود، درست مانند MOSFET مرسوم که در بالا توصیف شد.

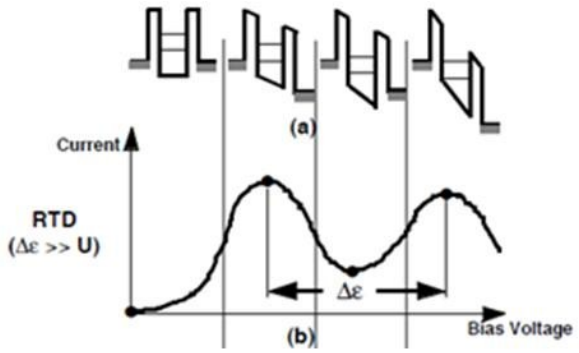


شکل٤–ساختار و عملکردRTT

http://edu.nano.ir

RTDها و RTTها می توانند بر اساس ترازهای انرژی گسسته در داخل چاه پتانسیل دارای روشن و خاموش چند گانه باشند(چندین حالت رزونانس). اگر این ترازها در فاصله به اندازه کافی نسبت به یکدیگر قرار داشته باشند(به این که معنی $\Delta \epsilon$ بزرگتر از اختلاف انرژی بین لبه باند و تراز فرمی چشمه باشد) همین که ولتاژ بایاس(یا ولتاژ گیت) افزایش یابد هر کدام از ترازهای متفاوت در چاه را می توان به صورت متوالی در حالت رزونانس و خارج رزونانس نسبت به باند رسانش چشمه قرار داد.

این حالت چند گانه برای یک RTD در شکل ۵ نشان داده شده است .قله موجود در تصویر متناسب است با جهت گیری تراز انرژی در چاه با قسمت اشغال شده از باند رسانش چشمه. همین که ولتاژ بین قله ها در منحنی تغییر می کند جریان به سمت قطع شدن، میرود و انرژی تراز کوانتومی در چاه، پایین تر از لبه باند رسانش چشمه قرار می گیرد.



شکل ۵- نمای RRT با دو وضعیت رزونانسی

دو قله جریان در شکل ۵ bمتناسب با رزونانس حالت های انرژی در چاه پتانسیل نشان داده شده در قسمت ۵ aاست. رفتار چند حالته ترانزیستوری را می توان با تغییر ولتاژ گیت در RTT بدست آورد. وقتی از چنین وسیله چند حالته نسبت به MOSFETهای دوحالته استفاده می شود، مداری با فشردگی بالاتر در عملکرد منطقی به ازای هر وسیله سویچ کننده، خواهیم داشت.(گرمای کمتری به ازای عملکرد ایجاد می شود، که یکی از مشکلات کوچک سازی برشمرده شده ترانزیستور را حل می کند.

۷-نتیجه گیری

با وجود پیشرفت های اخیر در ساخت وسایل نانوالکترونیکMOSFET، چالش هایی نیز باقی مانده است. برای نانوالکترونیک حالت جامد، یکی از مهمترین چالش ها یکنواختی سطح و خصوصیات وسیله در مقیاس نانو می باشدکه در نانوالکترونیک نیاز است، جزایر نانومقیاس، سدها، اتصال بین سد و جزیره از آن جمله–اندRTD.وRTT تنها نمونه هایی از این وسایل هستند که می توانند خصوصیات مورد نیاز را برآورده کنند .اما با این وجود به نظر می رسد که نانوالکترونیک سیلیکونی، راه طولانی را در پیش دارد و باید در آن محدودیت–های ترمودینامیک و مکانیک کوانتومی، رفع شود و همچنین موانعی چون قیمت بالای محصول تمام شده نیز دارای اهمیت است .در این صورت است که انقلاب بزرگ از میکروالکترونیک به نانوالکترونیک می تواند رخ دهد .

فهرست

منابع

1. Goldber-gordon, D., Montemerlo, S., Christofer, J. Opteck, G., Ellenbogen C. , “Overview of Nanoelectronic Device”, McLean , USA: Mitre Corporation (April 1997) .

http://edu.nano.ir

قسمت دوم: ترانزیستورهای لایه نازک بر پایه مواد نیمه‌هادی آلی

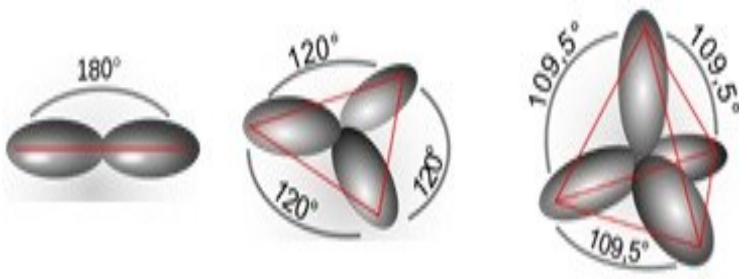
در این مقاله ساختار و ویژگیهای ترانزیستورهای لایه نازک آلی مورد بررسی قرار می گیرد .ساختار ترانزیستوری مورد نظر بر روی یک زیر لایه که می تواند از مواد مختلف عایق مانند مواد انعطاف پذیر پلاستیکی یا لامهای شیشه ای باشد قابل ساخت می باشد. به صورت مشخص در این مقاله به ساختاری که با استفاده از روش لایه نشانی تبخیر گرمایی در خلاء قابل ایجاد است، پرداخته می شود. اتصالات فلزی به کار رفته در ساختار ترانزیستوری مورد نظر که از نوع ترانزیستورهای اثرمیدانی می باشد، شامل اتصالات گیت، درین (drain) وسورس (source) با استفاده از لایه نشانی فلزاتی مانند آلومینیوم، طلا و یا نقره ایجاد می گردند. ضخامت این لایه ها به صورت متوسط حدود nm30 است. لایه عایق گیت از لایه نشانی پلیمرهای عایق مانند PVA و PSبه ترتیب با ضخامتهای تقریبی ۲۰۰nm و nm ۳۰ ایجاد می گردد که معمولاً با استفاده از روش لایه نشانی گردشی (spin coating)ایجاد می شوند. لایه فعال ترانزیستوری که فرآیند تشکیل کانال هدایت وانتقال بار در آن انجام می شود، از یک ماده نیمه هادی آلی و با روشهای مختلف با ضخامت بین nm ۲۰ تا ۴۰nm رشد داده می شود. لایه های بافر تزریق بار با ضخامتهای کمتر از ۱۰nm و لایه های نهایی رشد داده شده،الکترودهای فلزی درین و سورس می باشند.

۱–مقدمه

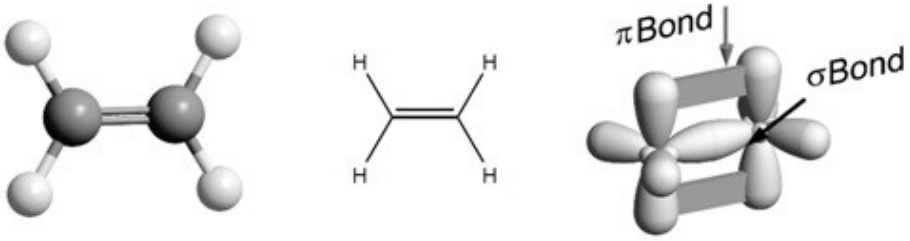
ساخته شدن ترانزیستورها در نیمه قرن بیستم تحول شگرفی در تکنولوژی ساخت دستگاهها و ادوات الکترونیکی ایجاد کرد. ترانزیستورهایی که امروزه در ساخت مدارات الکترونیکی مجتمع و غیرمجتمع به وفور مورد استفاده هستند، برپایه اصول ترانزیستورهای اولیه کار می کنند. با این تفاوت که به واسطه پیشرفتهای علم مواد و تکنولوژی ساخت، ترانزیستورهای کنونی با ابعاد بسیار کوچکتر، با کیفیت و ماندگاری بسیار بالاتری ساخته می شوند. به عنوان مثال در یک پردازنده کامپیوتری میلیون ها ترانزیستور سیلیکونی در کنار هم و بر روی یک تراشه مجتمع بدون کوچکترین نقصی ساخته شده و پردازش اطلاعات را انجام می دهند.

در اوایل دهه هشتاد (۱۹۸۰) برای اولین بار استفاده از مواد نیمه هادی آلی که در ساختار آنها زنجیره های کربنی و هیدروژنی وجود دارد، در ایجاد ادوات الکترونیکی مورد توجه قرار گرفتند. در این زمان اولین OLED ها یا همان دیودهای نورده با استفاده از این مواد ساخته شدند. نکته قابل توجه این است که استفاده از این مواد وآماده سازی آنها خلاف نمونه های معدنی، نیازی به تکنولوژی های بسیار پیشرفته و آزمایشگاه های گران قیمت ندارد. علاوه بر این، ادوات مبتنی بر مواد آلی به دلیل پیوندهای سست بین ملکولی در لایه های ایجاد شده از آنها، تا حد زیادی به لحاظ مکانیکی،می توانند انعطاف پذیر باشند. برخلاف این مواد آلی، مواد معدنی مانند سیلیکن، ژرمانیوم و گالیوم آرسنایدتنها در حالت کریستالی قابلیت استفاده در ساختار ادوات الکترونیکی را دارند که در این حالت نیز پیوندهای

* حمیدرضا کریمی علویجه (نویسنده اول) – دکتری تخصصی – مهندسی برق – دانشگاه شیراز دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل۱– اربیتالهای ترکیبی که اتم کربن در ترکیبات مختلف می تواندداشته باشد SPو SP^2و SP^3می باشدکه به ترتیب از چپ به راست نشان داده شده است. این اربیتالها از ترکیب اربیتالهای S و P بوجود می آید.



شکل۲– اربیتال هیبریدی Sp^2 در ترکیبات تزویج شده که در مواد نیمه هادی آلی شناخته می شوند.

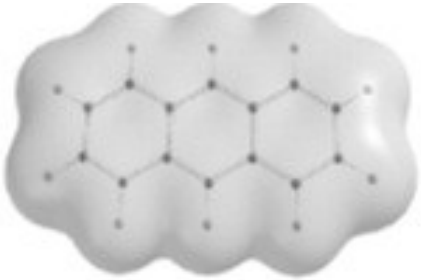
کوالانسی،انعطاف پذیری را در آنها غیر ممکن می سازد.

۲–هدایت بار در مواد نیمه هادی آلی

اساساً خواص مواد نیمه هادی آلی ناشی از ویژگی های خاص اتم کربن است. خواص مهم اتم کربن عبارتند از: ۱– اتم کربن در گروه چهارم با عدد اتمی پایین، اتم نسبتا کوچکی محسوب می گردد. این ویژگی اتم کربنازدحام فضایی در ملکول هایی که شامل اتم کربن هستند را کاهش می دهد و شکل–گیری ترکیبات مختلفی از مواد کربنی را ممکن می سازد.۲ کربن دارای الکترونگاتیویتی متوسطی است و امکان برقراری پیوندهای کوالانسی با مواد کربنی و غیره را دارد.۳–با توجه به محل اتم کربن در جدول، این اتم می تواند چهار پیوند داشته باشد که این ویژگی واکنش پذیری بالای اتم کربن را نشان می دهد که موجب تنوع ترکیبات کربنی می شود.٤–مهمترین ویژگی اتم کربن، قابلیت تشکیل آرایش–های متفاوت اربیتال ترکیبی S و P است. اتم کربن می تواند اربیتال ترکیبیSPو SP^2و SP^3را در پیوندهای خود داشته باشد که در شکل ۱، نشان داده شده است.

در مواد نیمه هادی آلی، اتمهای کربن دارای هیبرید نوع SP^2هستند که منجر به همپوشانی اربیتالهای Pz عمود بر صفحه پیوندهای سیگما (σ) می شود. این وضعیت در شکل ۲، نشان داده شده است.

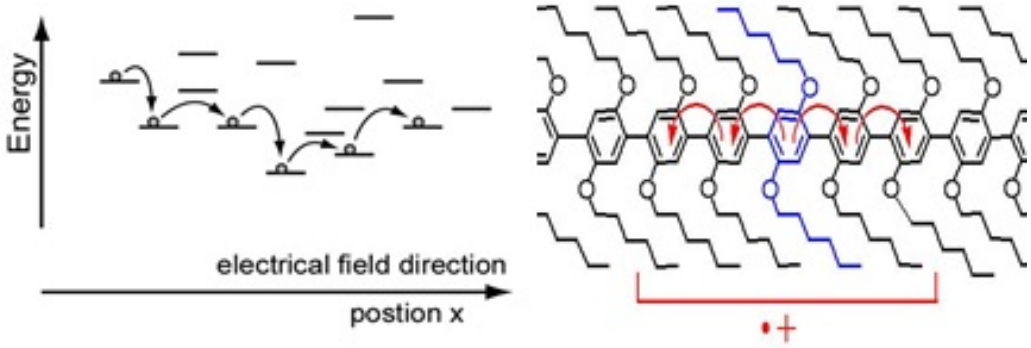
در اثر این همپوشانی یک ابر الکترونی پیوسته شکل می گیرد و وجود بارهای آزاد رادر اربیتال پیوسته ملکولی امکان پذیر می سازد. در مواد نیمه هادی آلی،که پیوستگی اربیتال های آنها، محدود به ملکول ها می باشد، سطوح انرژی HOMOوLUMOمعادل با ترازهای انرژی باند هدایت و باند ظرفیت در مواد نیمه–هادی کریستالی، شکل می گیرد. پیوستگی ابر الکترونی در یک ملکول در شکل۳، نشان داده شده است. به این دسته از مواد آلی، مواد آلی مزدوج نیز گفته می شود.



شکل۳ -همپوشانی اربیتالهای PZ در ملکولهای آلی مزدوج تشکیل یک ابر الکترونی پیوسته را می دهد که الکترونها آزادانه در آن حرکت می کنند.

از آنجا که پیوستگی اربیتالها در لایه های نیمه هادی آلی که عموماً غیرکریستالی هستند محدود به ملکول ها است،

http://edu.nano.ir

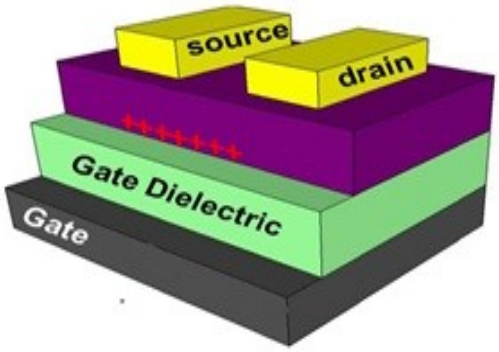


شکل٤– مکانیزم پرش بار در مواد نیمه هادی آلی که باعث انتقال بار از یک اربیتال ملکولی به اربیتال ملکولی دیگر می شود.

قابلیت حرکت حاملها، در این مواد به مراتب پایین تر از مواد نیمه هادی رایج است. دلیل این ویژگی پیوندهای بسیار سست واندروالسی بین ملکول های آلی است. مکانیزم حرکت بار نیز در این مواد به خاطر این ویژگی، متفاوت از مواد غیر آلی است. مطابق شکل ٤، پرش بار از یک تراز مجاز انرژی در یک اربیتال ملکولی پیوسته، به ترازی در اربیتال ملکولی مجاور باعث انتقال بار در این مواد می گردد. این مکانیزم پرش بار (charge hopping) نامیده می شود.

ساختار ترانزیستورهای اثر میدانی آلی

ساختار ترانزیستور آلی مورد نظر، یک ترانزیستور اثر میدانی آلی می باشد. در این ترانزیستورها میدان الکتریکی ناشی از بایاس (ولتاژ اعمال شده) گیت ترانزیستور،موجب تشکیل کانال هدایت جریان بین اتصالات درین (drain) و سورس (source) میگردد. در واقع این کانال از تجمع حاملهای بار تزریق شده از الکترودهای درین و سورس در مرز عایق گیت با لایه نیمه هادی ایجاد می گردد و میزان بایاس گیت میزان هدایت کانال را تعیین می کند. در حالتی که گیت، بایاس مناسبی ندارد کانال هدایت نیز بسیار ضعیف بوده و جریان درین ناچیز است. قسمت های اساسی یک ساختار OFETبه ترتیب عبارتند از: ۱– اتصال الکتریکی گیت که در زیر کل ساختار قرار دارد. ۲– لایه عایق گیت که نقش جداسازی الکتریکی گیت را نسبت به لایه فعال دارد. ۳– لایه نیمه هادی که در واقع ناحیه فعال ترانزیستوری است و از لایه نشانی ملکولهای آلی با استفاده از روش تبخیر گرمایی و یا روشهای دیگر ایجاد می شود.٤–اتصالات الکتریکی هادی که مربوط به درین و سورس ترانزیستور است که در واقع جریان ترانزیستور بین این دو اتصال برقرار می شود (شکل ٥)



شکل٥–ساختار یک OFET و چگونگی اعمال بایاس به ساختار. با اعمال بایاس به ساختار با توجه به خاصیت خازنی گیت بارهای وارد شده از الکترودهای درین و سورس در مجاورت عایق گیت تشکیل یک کانال هدایت کنترل پذیر با ولتاژ گیت را می دهند.

این ساختار در واقع مشابه یک ساختار خازن صفحه ای می باشدکه یکی از صفحات آن اتصال فلزی گیت و صفحه دیگر آن لایه نیمه هادی آلی می باشد و اتصالات فلزی درین و سورس در تماس مستقیم به این لایه نیمه هادی هستند. لایه تشکیل شده از مواد نیمه هادی آلی بدون اعمال بایاس گیت به صورت یک لایه عایق بدون بار رفتار می کند. لذا در شبیه سازی این ادوات، تراز فرمی در مرکز شکاف انرژی بین ترازهای مجاز HOMO و LUMO در نظر گرفته می شود. با اعمال بایاس گیت مناسب و تشکیل لایه ای از بارهای مثبت جمع شده که این بارها از

http://edu.nano.ir

الکترودهای درین وسورس به لایه آلی وارد شده اند، مسیر هدایت جریان بین الکترودهای درین و سورس شکل می گیرد. بسته به ولتاژ گیت اعمال شده و چگالی بار جمع شده در کانال هدایت، دامنه جریان ترانزیستور کنترل می شود. نواحی کاری این ترانزیستورها، مشابه نمونه های سیلیکونی به سه ناحیه قطع، خطی و اشباع تقسیم می شود که شرایط بایاس قرار گرفتن در هر کدام از این نواحی نیز مشابه ترانزیستورهای اثر میدانی سیلیکونی است. بسته به شکل، کانال ایجاد شده ناشی از تجمع بارها در مرز عایقِ گیتِ ترازیستور در یکی از این نواحی کار قرار می گیرد. در ناحیه قطع کانالی وجود ندارد و جرین صفر است، در ناحیه خطی کانال در کل فاصله بین درین و سورس پیوسته بوده و جریان درین با ولتاژ بین درین وسورس رابطه خطی دارد و در ناحیه اشباع کانال هدایت در نواحی نزدیک به درین قطع شده و بارها از طریق میدان انتهای کانال به درین می رسند.

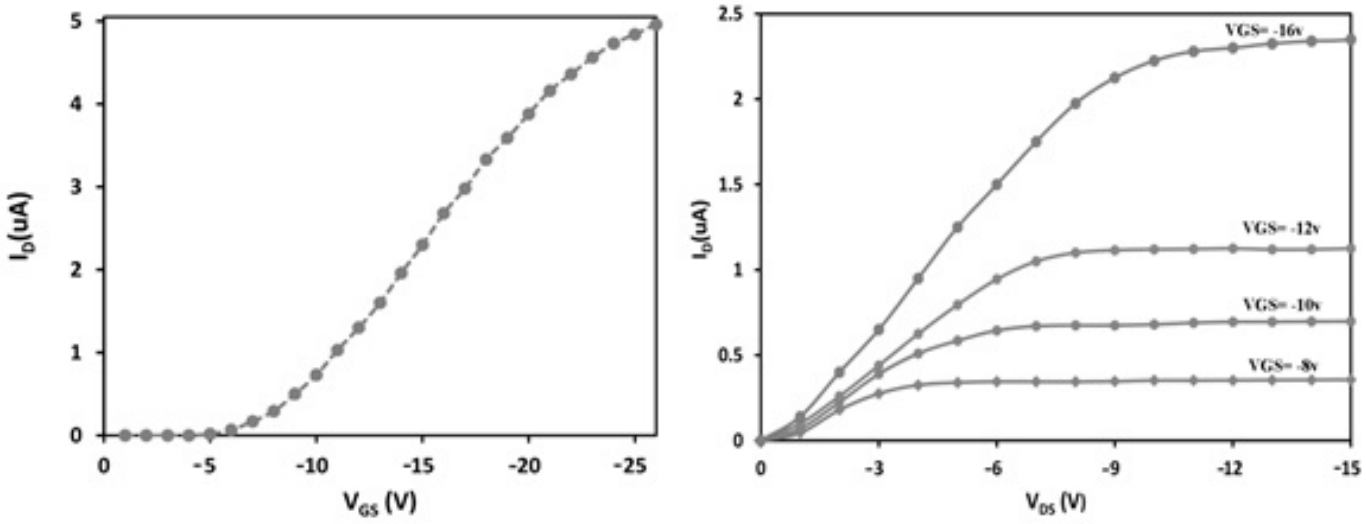
۳- پارامترهای و مشخصه های الکتریکی OFET

همان گونه که در بالا اشاره گردیده است مواد نیمه هادی آلی به دلیل ناپیوستگی ابر الکترونی و گسسته بودن اربیتالهای ملکولی در محل پیوندهای ملکولی، از لحاظ قابلیت حرکت و انتقال بار دارای ضعف هستند. در این ترانزیستورها با توجه به منحنی های مشخصه خروجی و منحنی مشخصه انتقالی پارامترهایی مانند ولتاژ آستانه روشن شدن و مقدار قابلیت حرکت محاسبه می شوند. در شکل ٦، یک نمونه از این منحنی ها آورده شده است.

به صورت ساده شده قابلیت حرکت حامل بار در لایه نیمه هادی برابر با ضرب دامنه میدان الکتریکی و سرعت حامل بار در اثر این میدان است و به دلیل اینکه درOFET ها این پارامتر وابسته به ولتاژ گیت است به آنقابلیت حرکت تحت تأثیر میدان گفته می شود. پارامتر ولتاژ آستانه، عبارت است از حداقل ولتاژ بایاس گیت که به ازاء آن کانال هدایت تشکیل شده امکان برقراری جریان درین را فراهم می کند . با توجه به رابطه جریان درین در ناحیه عملکرد اشباع ترانزیستور که در زیر داده شده است پارامترهای بالا از منحنی های داده شده قابل محاسبه هستند

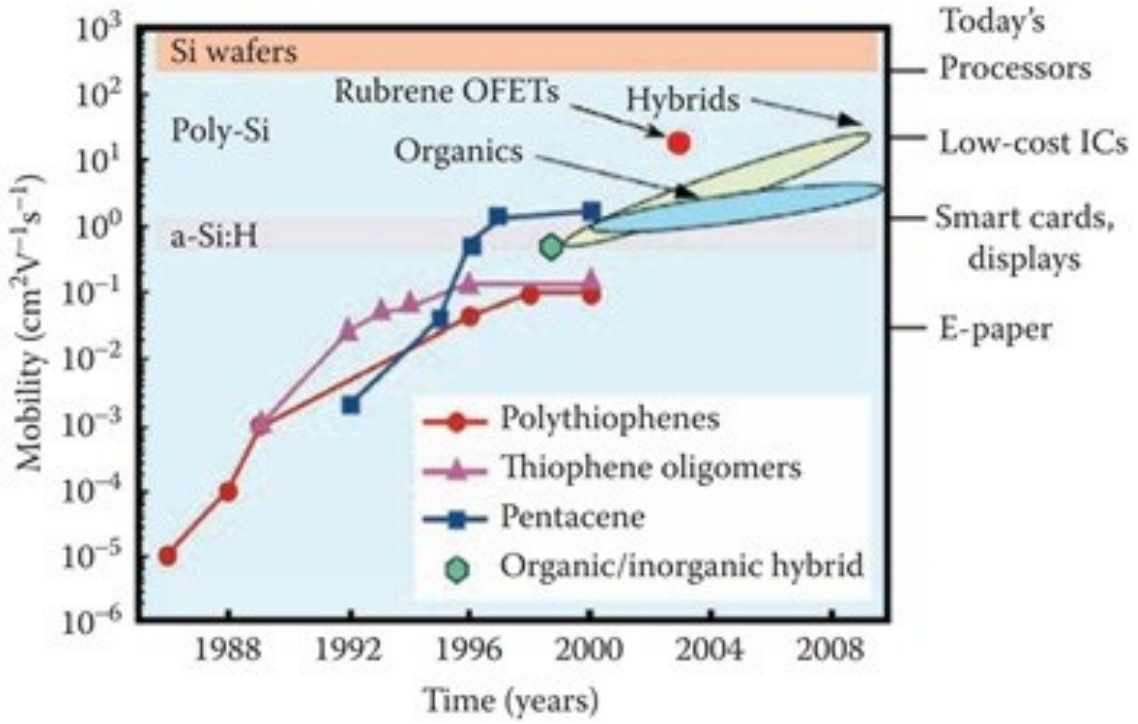
$$I_D = \frac{1}{2}\mu_{eff} c_{ox} \frac{W}{L}(V_{GS} - V_{TH})^2$$

در این رابطه μeff مقدار قابلیت حرکت گفته شده در بالا تحت تأثیر میدان ناشی از بایاس گیت، Wو L به ترتیب طول فاصله بین اتصالات درین و سورس و عرض آنها است که در واقع طول و عرض کانال هدایت تشکیل شده هستندcox.مقدار خازن عایق گیت است که با توجه به ضخامت و جنس عایق گیت تعیین می شود. با توجه به



شکل٦ -منحنی مشخصه انتقالی (چپ) و منحنی مشخصه خروجی یک نمونه OFET ساخته شده که با توجه به این منحنی ها مقادیر پارامترهای قابلیت حرکت و ولتاژ آستانه بدست می آید.

http://edu.nano.ir



شکل۷– نمودار محدودیت استفاده از ترانزیستورهای مختلف بر حسب قابلیت حرکت آنها و روند تغییر قابلیت حرکت در مواد نیمه هادی آلی

دامنه جریان در ناحیه اشباع و شیب منحنی مشخصه انتقالی، مقدار قابلیت حرکت بدست می آید. حداکثر مقدار قابلیت حرکت گزارش شده در این نوع از ترانزیستورها تاکنون برابر با $۴۰ cm^2V^{-1}S^{-1}$بوده است .نکته قابل توجهی که این ادوات، هم اکنون نیز با توجه به معایبشان در کانون توجه محققان قرار گرفته، آن است که در بسیاری از کاربردهای رایج مدارات الکترونیکی مانند صفحات نمایش، کارتهای شناسایی هوشمند و بسیاری از کاربردهای دیگر، استفاده از ترانزیستورهای سریع مورد نیاز نمی باشد. در نمودار ۷، محدودیت ساخت تجهیزات مختلف برپایه میزان قابلیت حرکت ترانزیستورها نشان داده شده است.

با توجه به این نمودار، مقدار قابلیت حرکت با مشخص شدن ابعاد مختلف تئوری و تکنولوژی ساخت مواد نیمه هادی آلی و همچنین با سنتز شدن ملکول های پیشرفته تر به سرعت در حال بهبود است. هم اکنون،مقدار این پارامتر کاملا از مقدار آن در ترانزیستورهای لایه نازک آلی بیشتر شده و جایگزین مناسبی برای آنها می باشد. بیشترین مقدار قابلیت حرکت اندازه گیری شده در این مواد مربوط به ملکول آلی روبرن (Rubren)است که برابر با $۴۰ cm^2V^{-1}S^{-}$ می باشد[1]. این مقدار تقریبا ۴۰ برابر از مقدار قابلیت حرکت در ترانزیستورهای لایه نازک بر پایه سیلیکن غیرکریستالی بیشتر است.از دیگر پارامترهای مهم در این دسته از ترانزیستورها، رفتارهای گذرای آنها مانند ماندگاری ترانزیستورها در معرض هوا و پاسخ فرکانسی آنها است. ماندگاری به عواملی مانند میزان واکنش پذیری ماده آلی استفاده شده، بستگی دارد.

٤- نتیجه گیری

امروزه ساخت ادوات الکترونیکی بر پایه مواد آلی و به عنوان جایگزینی در بسیاری از کاربردها به دلیل پروسه های ساخت ارزان قیمت و همچنین قابلتهای خاصشان، مورد توجه قرار گرفتهاست.از جمله معایب این ادوات سرعت عملکرد پایین تر آنها است که با پیشرفتهای حاصل شده در زمینه ساختارهای ترانزیستوری و سنتز مواد آلی، این پارامتر در حال افزایش است. استفاده از این ادوات امکان ساخت مدارهای الکترونیکی شفاف و انعطاف پذیر را فراهم می کند. از دیگر کاربردهای آنها ساخت مدارات مجتمع در سطوح بسیار وسیع در کاربردهایی مانند ساخت سنسورها، پوستهای مصنوعی و صفحات نمایش گسترده است. این

http://edu.nano.ir

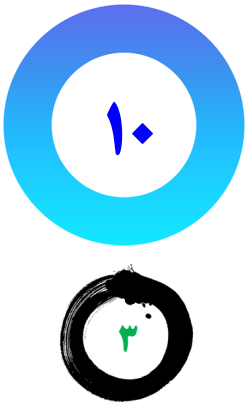
قابلیت با توجه به اینکه ساختOLED ها و یاOFET ها بر روی زیر لایه های ارزان قیمت امکانپذیر است، قابل انجام می باشد. در حال حاضر صفحات نمایشOLED های ساخته شده با استفاده از این مواد نیمه هادی در حال ورود به بازار تجاری محصولات الکترونیکی هستند. در این میان ترانزیستورهای آلی و سلولهای خورشیدی هنوز در مرحله تحقیقاتی هستند و در آینده نزدیک در قالب محصولات مختلف وارد بازار تجاری محصولات الکترونیکی خواهند شد .

فهرست

منابع

1.Bao, Z. and J. Locklin, Organic field-effect transistors. Vol. 128. 2007: CRC.
2.Brutting, W., Physics of Organic semiconductors. 2005: Wiley-VCH.
Gregor, M. and G. Tibor, Advances in Polymer Science-Organic Electronic. Vol. 233. 2010, Springer Heidelberg Dordrecht London New York: Springer.

http://edu.nano.ir



قسمت سوم: علم پلاسمونیک

در این مقاله به بررسی مفاهیم علم پلاسمونیک پرداخته شده است. با جداسازی حوزه های این علم نوپا به دو حوزه پلاسمون های سطحی موضعی و پلاسمون پلاریتون های سطحی هر یک به طور اجمالی معرفی می شود. در پلاسمون های سطحی موضعی اساس برهم کنش ها نانو ذرات می باشد که به بررسی خواص آنها در تحریک این مد از امواج پلاسمونیک پرداخته شده است. در پلاسمون پلاریتون های سطحی با معرفی بنیاد کاری آنها فرمول بندی میدانی آن و چگونگی گذشتن از حد پراش توسط این ساختار ها بیان شده است.

۱ -مقدمه

با رویکرد تکنولوژی به سمت تجمع مدارات الکترونیک نوری، مشکلات ساخت و پدیده هایی که به جلوگیری از فشرده سازی بیشتر ساختار کمک می کرد، باعث شد تا استفاده از ساختارهای پلاسمونیک و امواج پلاسمونیک مورد بررسی و استفاده قرار بگیرد. این نانو ساختار ها متشکل از فلز و دی الکتریک می باشد که ابعاد آنها زیر طول موج تحریکی (طول موج پرتویی که باعث تحریک امواج پلاسمونیک می شود) قرار دارد.

پلاسمونیک بر اساس فرآیند برهم کنش بین امواج الکترومغناطیسی و الکترون های رسانش در فلزات با ابعاد نانو بیان شده است.

سال ها قبل از میلاد از ویژگی های پلاسمونیک و نانو ذرات برای ایجاد رنگ های چشم نواز در شیشه ها استفاده می شد که نمونه ای از آن جامی است که در یکی از موزه های شهر لندن نگهداری می شود. نخستین تحقیقات بر روی پلاسمونیک به ابتدای قرن بیستم برمی گردد. ابتدا وود (R. Wood)، خواص عجیبی از اندازه گیری بازتاب نوری از شبکه های فلزی مشاهده کرد. حدود سال ۱۹۰٤، گرنت (M. Grant)رنگ های موجود در شیشه های رنگی را با استفاده از نظریه جدید درود)که خواص انتقال الکترون ها در مواد و مخصوصا در فلزات را بیان می کند (برای فلزات توضیح داد. ٤ سال بعد مای(G. Mie) ، نظریه خود را در مورد پراکندگی الکترومغناطیسی ذرات کروی ارائه داد. در حدود سال ۱۹۵٦، پینس (D. Pines) به صورت تحلیلی دلیل افت سریع انرژی الکترون ها در عبور از فلزات را بیان کرد و نتیجه گرفت این انرژی صرف حرکت تجمعی و نوسان گونه الکترون های آزاد فلز می شود و آن را پلاسمون نامید. دلیل این نام گذاری شباهت این نوسانات الکترون ها با نوسان های ذرات محیط پلاسما بود. در همان سال فانو (R. Fano)، عبارت پلاریتون را برای نوسان الکترون های مقید فلز در حالت جفت شدگی با فونون های پرتو فرودی به کار برد. نام پلاریتون برای شبه ذراتی که نیم ماده و نیم فوتون بودند، بکار گرفته شد که حالت تزویج شده بین یک فوتون پرتو تحریک کننده ابتدایی و الکترون های رسانش فلز است و اصطلاح پلاسمون پلاریتون (Plasmon Polariton)برای بیان علت تزویج شده بین یک فوتون و یک پلاسمون است.

۲- علم پلاسمونیک

پلاسمونیک به دو جز تقسیم می شود که هرکدام از آنها کاربردی از فلزات و امواج الکترومغناطیسی در مشخصات نانومتری در ساختار های دو بعدی ، تک بعدی و حتی صفر بعدی است .این دو حوزه عبارتند از:

پلاسمون های سطحی موضعی (Localized Surface

* امیدرضا دانشمندی (نویسنده اول) – دانشجوی کارشناسی ارشد – مهندسی برق – دانشگاه شیراز
* فهیمه بهزادی (نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک

Plasmon)
پلاسمون پلاریتونهای سطحی (Surface Plasmon Polariton)

۲-۱- پلاسمون های سطحی موضعی Localized Surface Plasmon)

تشدید پلاسمون های سطحی، نوسان های هماهنگ و تجمعی الکترون های فلزی است که توسط پرتو تابشی تحریک شده است.

شرط نوسان به این صورت است که فرکانس فوتون های پرتو تابش شده با فرکانس طبیعی الکترون های سطحی (که برای غلبه بر نیروی هسته مرکزی است) یکسان شود .

تشدید پلاسمونهای سطحی در ساختارهای با ابعاد نانومتری، تشدید پلاسمونهای سطحی موضعی Localized Surface Plasmon Resonance نامیده می شود.

پلاسمون های سطحی موضعی، تحریک غیر انتشاری الکترون های باند هدایت نانو ساختار های فلزی است که میدان الکترومغناطیسی به آنها تزویج شده است. امواج پلاسمونیک با استفاده از مسئله پراکندگی از یک نانو ذره هادی که ابعاد آن زیرِ طول موج میدانِ الکترومغناطیسی پرتوتحریکی است، پدید می آید.

برهم کنش یک ذره با اندازه d با امواج الکترومغناطیسی با طول موج λ تحریکی، می تواند به روش های مختلف تحلیلی ، نیمه تحلیلی و عددی بررسی شود. البته در این تحلیل ها این فرض همواره در نظر گرفته می شود که d≪λ، یعنی ابعاد ذره خیلی کوچکتر از طول موج باشد. فاز نوسان هماهنگ میدان الکترومغناطیسی در حجم ذره ثابت فرض می شود.

در تحریک پلاسمون های سطحی موضعی و مشخصات آنها شرایط زیر اثرگذار است:

خواص الکترونیکی نانو ذره

ابعاد و شکل نانو ذره

خواص دمایی نانو ذره

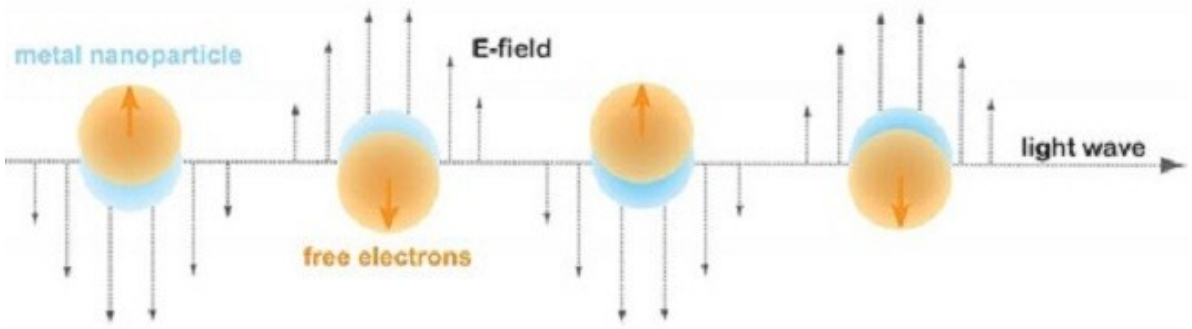
دی الکتریک احاطه کننده نانو ذره

البته ذکر این نکته حائز اهمیت است که با دور شدن از سطح نانوذره فلزی شدت میدان الکترومغناطیسی (به طور مشخص شدت میدان الکتریکی) به صورت نمایی کاهش می یابد .

در این نانو حجم ایجاد شده میدان الکترومغناطیسی به صورت موضعی ، فشرده و بهبود یافته است. تغیرات اندک در دی الکتریکِ اطراف نانو حجم، بر روی تشدید پلاسمون های سطحی اثر می گذارد، به طوری که این تغییرات خود را در میزان پرتو پراکنده شده ، پرتو جذب شده و یا تغییر طول موج آن نشان می دهد. با استفاده از مشخصه های اپتیکی می توان این تغییرات را اندازه گیری کرد. شکل (۱) نوسان الکترون های سطحی و میدان الکتریکی اطراف آنها را در تشدید پلاسمون های سطحی موضعی نشان می دهد.

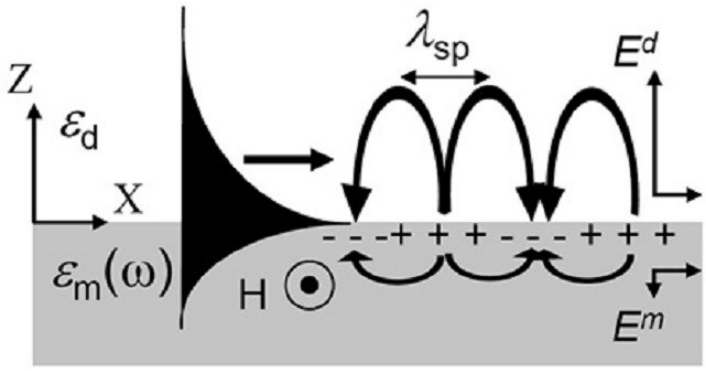
۲-۱-۱-بررسی نانو ذره ها

نانو ذره ها مابین اتم ها و حالت توده ای جامد قرار می گیرد و خواص بسیار متفاوتی نسبت به حالت توده ای دارد. خواص نانو ذره ها با تغییر اندازه و شکل آنها تغییر می کند. دو نوع متفاوت از این اثر های مربوط به اندازه نانو ذرات



شکل ۱- نوسان الکترون های سطحی و الگوی میدان الکتریکی اطراف آنها

http://edu.nano.ir



شکل۲- نمایی از ایجاد اجزای میدان الکترومغناطیسی پلاسمون های سطحی در سطح تماس فلز-دی الکتریک

می تواند وجود داشته باشد. اثرات ذاتی که مربوط به تغییرات نسبت حجم به سطح ماده است و اثرات غیرذاتی که نانو ذره در پاسخ به میدان ها و نیروهای خارجی از خود نشان می دهد. در واقع، اثرات غیر ذاتی وابسته به اندازه ذره هستند ولی مستقل از اثرات ذاتی (مستقل از تغییرات نسبت حجم به سطح ماده) می باشند. نانوذره ها دارای تعداد زیادی اتم های سطحی در مقایسه با اتم هایی که درون حجم آنها قرار دارند می باشد. این خود باعث افزایش اهمیت اثرات سطحی در مقایسه با اثرات حجمی است. معمولا نانو ذره های با قطر بزرگتر از ۱۰ نانومتر، دارای ثابت دی الکتریک برابر با مقدار حالت توده ای ماده می-باشد و وابسته به اندازه نیست. پس مشاهده می شود که وابستگی طیف نوری نانوذره های بزرگ به اندازه آنها، یک اثر خارجی است که تنها به وسیله ابعاد ذره نسبت به پرتو الکترومغناطیسی کنترل می شود.

برای نانو ذره های کوچک اثرات ذاتی اندازه نیز نقش پیدا می کند. یعنی تابع ثابت دی الکتریک آن $\varepsilon(\omega,R)$ علاوه بر طول موج، تابعی از اندازه ذره خواهد بود.

ایجاد این نانو ذره ها با ابعاد مختلف و اشکال مختلف روش های مبتکرانه آزمایشگاهی نیز دارد که خود بحث جدا گانه ای را می طلبد.

۲-۲-پلاسمون پلاریتون های سطحی(Surface Plasmon Polariton)

پلاریتون پلاسمون های سطحی یا SPP تحریک های الکترومغناطیسی هستند که به الکترون های آزاد جمع شونده و نوسان کننده سطحی در فلزات تزویج می شوند تا بتوانند به طور طولی در سطح تقاطع فلز دی الکتریک انتشار یابند (شکل(۲)). البته پرتو الکترومغناطیسی تابیده شده باید دارای شرایطی باشد: از جمله طوری تابانده شود که بازتاب داخلی کامل ایجاد شود و دارای قطبش طولی (P Polarized)باشد.

علت حائز اهمیت بودن پلاسمون پلاریتون های سطحی توانایی آن ها در تمرکز دادن میدان الکترومغناطیسی است که حد پراکندگی آنها در موج های اپتیکی نانومتری کاهش می دهد و گسترش میدان های موضعی را تا چندین مرتبه بزرگی بهبود می دهد. و باعث می شود مد های انتشاری پلاسمون پلاریتون های سطحی (میدان الکتریکی عرضی (TM) در صفحات و یا میدان مغناطیسی عرضی (TE) عمود بر جهت انتشار محصور شوند.

با فرض اینکه محیطی که امواج الکترومغناطیسی در آن منتشر می شوند از نوع غیر مغناطیسی (۱ =μ و ایزوتروپیک و همگن باشد و با ثابت دی الکتریک(ε ω)بیان شود، معادله موج میدان الکتریکی خواهد بود

$$\Delta\mathbf{E}-\frac{\varepsilon(\omega)}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}=0 \qquad (1)$$

حل آن چنین می شود:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t)=\mathbf{E}_0e^{-i\omega t}\exp[i(k_xx+k_zz)] \qquad (2)$$

http://edu.nano.ir

با توجه به تعریف بردار موج رابطه پـخـش (Dispersion Relation)خواهد بود:

(3)

$$|\mathbf{k}(\omega)|^2 = k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \varepsilon(\omega)\frac{\omega^2}{c^2} = \varepsilon k_0^2$$

در ادامه فرض می شود در نمای سه بعدی، بردار مـوج در جهت y بدون تغییر باشد و جهت انتشار در صـفـحـه x-z محصور شده باشد. با توجه به روابط بـرای مـحـیـط دی الکتریک بدون اتلاف $\varepsilon=\varepsilon_d>0$ و با توجه به اینکـه جـهـت انتشار را در جهت z گرفته شده است، از رابطه ٤

$$k_z = \sqrt{\varepsilon k_0^2 - k_x^2} \quad (4)$$

برای بررسی انتشار این امواج از دو سـاخـتـار فـلـز دی الکتریک–فلز و دی الکتریک–فلز دی الکتریک استفاده می–شود. در این دو نوع ساختار لایه میانی بسته به طول مـوج پرتو تحریک کننده پلاسمون ها، چند ده نانومتر ضخـامـت دارد.

۲-۲-۱- بررسی حد پراش (Diffraction limit)

زمانی که یک پرتو نوری می تواند از جـمـع آثـار امـواج صفحه ای ایجاد شود با در نظر گرفتن یک موج صفحه ای با فرکانس زاویه ای ω و در محیط یکنواخت دی الکتریـک با ضریب شکست $n=\sqrt{\varepsilon\mu}$ می توان رابطه پخش را با فرض اینکه $\mu=1$ به صورت زیر نوشت:

$$|\boldsymbol{k}|^2 = n^2\frac{\omega^2}{c^2}$$

(5)

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = (nk_0)^2 = \epsilon\mu\left(\frac{\omega}{c}\right)^2$$

این معادله در تشابه با سطح فرمی (سطح فرمی سطح فرضی انرژی پتانسیل یک الکترون در داخل یک جامد بلورین است)، سطح عدد موج (Surface Wave Number)نامیده می شود که یک کره سه بعدی در فضای Kرا تبیین می کند. زمانی که k_j حقیقی باشد مقادیر بین $k\le k_j\le k$را می پذیرد. این یعنی محدوده فرکانس Δ_k، برابر ۲ است. ($k=2nk_0\Delta$) بر اساس رابطه عدم قطعیت هایزنبرگ تبدیل فوریه $k\Delta$ و Δ_rداریم:

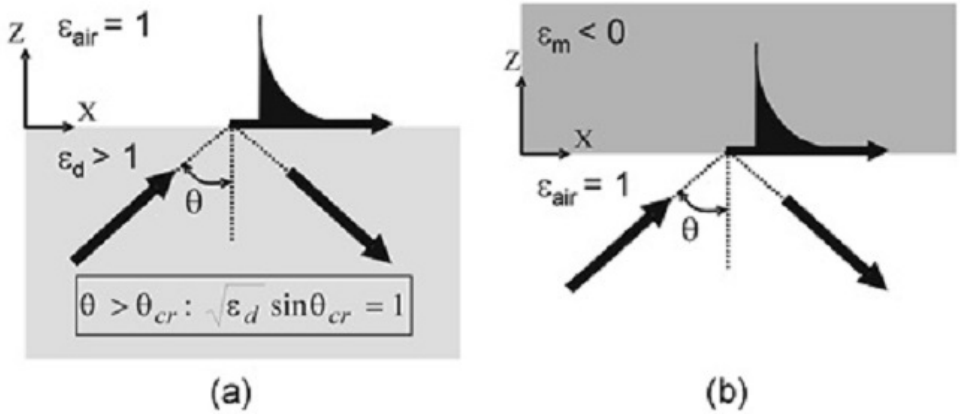
$$\Delta r\Delta k \ge \pi$$

$$\Delta r \ge \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_0}{4n} \quad (6)$$

این رابطه کمترین مقدار اندازه شعاعی پرتویی که از جمع آثار امواج اپتیکی سه بعدی ایجاد می شود را بیان می کند که از مرتبه λ_0 است

$$\Delta r_{min3D} = \frac{\lambda_0}{4n} \quad (7)$$

که این همان رابطه حد پراش است.



شکل۳ تشکیل امواج ناپایدار .(a) سطح تماس هوا دی الکتریک تابانده شدن پرتو از دی الکتریک .(b) سطح تماس هوا–فلز تابانده شدن پرتو از هوا به سطح تماس

http://edu.nano.ir

در کریستال ها فوتونی یا موجبر های با ضریب شکست بالا، امواج نوری سه بعدی است در نتیجه عرض پرتو اپتیکی در این ساختار ها با مرتبه λ_0محدود می شود.

برای پایین آوردن حد پراش به سراغ امواج نوری با دیمانسیون پایین (مثل امواج دو بعدی تک بعدی یا صفر بعدی) می رویم. نمونه ای از این امواج میدانی ناپایدار ایجاد شده در سطح دی الکتریک با بازتاب داخلی کامل است یا امواج سطحی انتشار یافته در امتداد سطح مشترک دی الکتریک و فلز است که به همان پلاسمون های سطحی که بیان شد، تعبیر می شوند.

۳- نتیجه گیری و آینده علم پلاسمونیک

در سال های اخیر کاربرد های بسیار متنوعی برای پلاسمون های سطحی بکار رفت که البته پیشرفت این علم به تکنیک هایی چون لیتوگرافی های نوری و ذخیره اپتیکی داده ها وابسته است. میل روز افزون به این شاخه از علم را می توان بیشتر به شکستن و پایین آوردن حد پراش نور و کوچکتر کردن آن از مرتبه طول موج نسبت داد.

کاربرد امواج پلاسمون پلاریتون سطحی و پلاسمون سطحی موضعی و روند استفاده از آنها روز به روز شتاب بیشتری می گیرد. در زمینه ساخت نیز ساخت ادواتی غیر فعال passive یعنی ادواتی که در آنها توانی تولید نمی شود) مانند موجبر، کوپلر، فیلتر و ... و ادوات فعال) (active) یعنی ادواتی که در آنها توان تولید می شود) مانند تقویت کننده، تشدید کننده، سوئیچ، مدولاتور و ... در حال انجام و حتی بهینه سازی است.

از این علم می توان در مدار های الکترونیکی و اپتیکی به طور جداگانه استفاده کرد به نحوی که با انتشار هم زمان امواج در هر یک از این زمینه ها و انتشار امواج پلاسمونیکی، اختلالی در انتقال داده هریک از امواج وارد نشود. این خود باعث می شود که ظرفیت ارسال اطلاعات در مدارات مجتمع بالا رود. از طرفی با پایین آوردن حد پراش، مدارهای مجتمع ساخته شده در حوزه پلاسمونیک خیلی فشرده تر از مدار های مجتمع نوری خواهد بود و سرعت انتقال و سوئیچ در این مدارات افزایش می یابد. از سوی دیگر با توجه به اثر گذار بودن تغییرات اندک ثابت دی الکتریک اطراف نانو ذره یا سطح فلزی در ساختار های پلاسمونیکی، از این قابلیت می‌توان برای ساخت حسگرهای زیستی در تشخیص توده های سرطانی در بافت های معیوب و تغییرات در محیطهای حامل باکتری استفاده کرد. با استفاده از لایه های دی الکتریک قابل کشت باکتری ها یا بافت های زنده می توان فعالیت آنها را بررسی کرد.

تحقیقات حسگرهای زیستی مربوط به نانوذرات و پلاسمونیک، روش هایی را برای تحلیل زیستی (Bio Analytical)معرفی می کند که بر پایه مفاهیم پلاسمونیک در لایه های نازک فلزی و نانوتکنولوزی مولکولی استوار است که البته به عنوان یک تحقیقات بین رشته ای) مهندسی – فیزیک پزشکی) در محافل علمی مطرح می شود. با توجه به پایه های کلی بحث پلاسمونیک چنین بر می آید که به دلیل وجود مفاهیمی از فیزیک اپتیک و میدان و امواج در غالب این رشته ها و گرایش های مربوطه به عنوان بحث داغ آنها شناخته می شود.

البته در تحقیقات اخیر(۲۰۱۲-۲۰۱۰) پلاسمونیک، نانو ذرات را به سمت ذرات دو جنسی پیش برده اند که شامل هسته ای از یک فلز و غشای اطراف آن از جنس فلز دیگر می باشد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

1.[1] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Nature 424, 824 ,2003
2.[2] H. Raether, “SurfacePlasmons”, Springer, 1988.
3.[3] S. I. Bozhevolnyi, “Plasmonic Nanoguides and Circuits”, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2009.
4.[4] Reviews in Plasmonics 2010; Editor :Chris D. Geddes, Ph.D., CSci, CPhys, CChem, MIoP, MRSC

۱۰

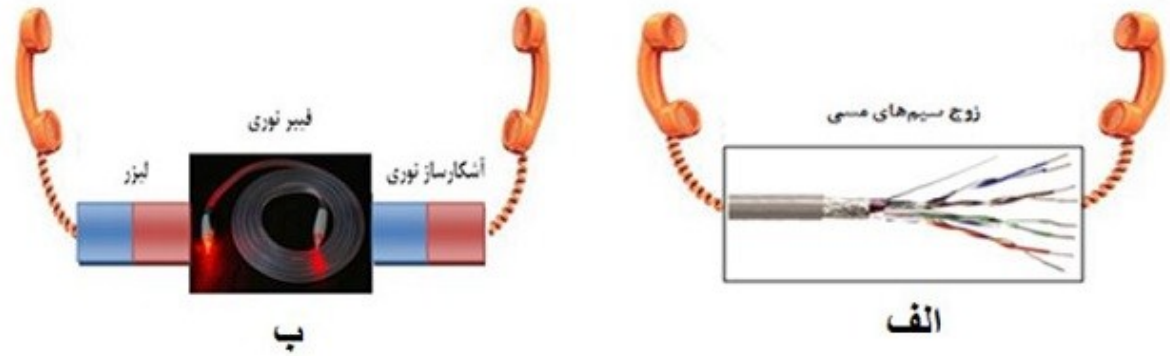
۴

قسمت چهارم: آشنایی با آشکارسازهای نوری فلز نیمه هادی فلز پلاسمونیک

آشکارسازهای نوری بخش مهمی از مدارات مجتمع نوری هستند.آشکارسازهای نوری فلز-نیمه هادی-فلز یک دسته از آشکارسازهای نوری می باشد. مشخصات این آشکارسازها با پیشرفت علم پلاسمونیک بهبود یافت. از جمله این مشخصات می توان به حساسیت بالاتر، راندمان بیشتر و بهبود ضریب جذب نوری بالاتر اشاره کرد.در این ساختارها با استفاده از توری های پراش فلزی و نانوذرات سعی شده است تا پارامترهای آشکارساز بهینه گردد.علم پلاسمونیک بستر مناسبی را برای ساخت آشکارسازهایی با ابعاد بسیار کوچک فراهم کرد، این موضوع روند حرکت به سمت مدارات مجتمع نوری را سرعت بخشیده است.در این مقاله به معرفی آشکارسازهای نوری در کاربردهای نوری پرداخته می شود. همچنین، روند تکاملی آشکارسازهای فلز -نیمه هادی-فلز پلاسمونیک مورد بررسی قرار گرفته است. امروزه کاربردهای شبکه های انتقال داده مانند اینترنت و ارتباطات تلفنی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. به طور سنتی، لینک ارتباطی در اینگونه شبکه ها سیم مسی است و الکترون های آزاد آن، حامل های پیام می باشند.به علت محدودیت پهنای باند برای حجم داده های بیشتر و همچنین تلفات زیاد سیم های مسی، توجه مهندسان مخابرات به استفاده از فیبرهای نوری به عنوان لینک ارتباطی و فوتون های نور به عنوان حامل پیام، جلب شد.فوتون ها کوچکترین بسته های انرژی تشکیل دهنده ماهیت ذره ای نور هستند و مطابق شکل۱، فیبر نوری از یک استوانه شیشه ای با قطربسیار کوچک (در حد چند تا چند ده میکرون) تشکیل شده است. نور ورودی با زاویه ای به درون آن تابانده می شود به طوری که بازتاب کلی رخ داده و نور درون آن محبوس بماند.

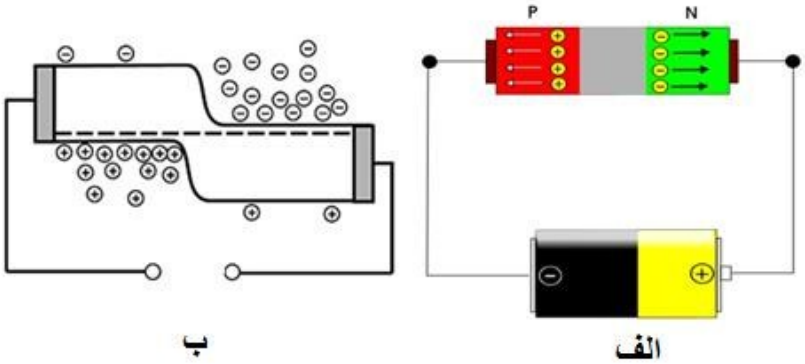
شکل ۱- بازتاب کلی در فیبر نوری باعث می شود تا نور در حین انتشار در فیبر از آن خارج نشود.

شکل ۲، لینک تلفنی معمولی با کابل مسی و همتای آن با

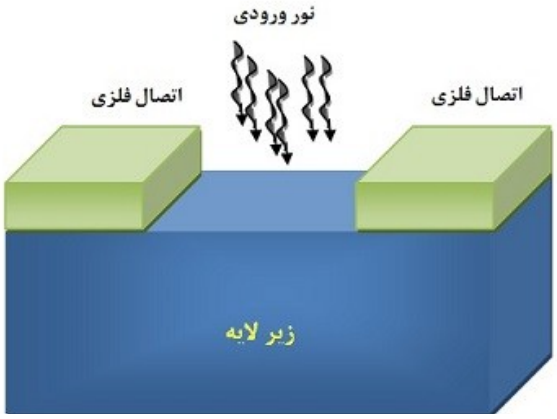


شکل ۲- الف (لینک ساده معمولی، ب (لینک نوری.

* رحمان شرف قراچولو (نویسنده اول) – کارشناسی ارشد – مهندسی برق – دانشگاه شیراز
* امیدرضا دانشمندی (نویسنده دوم) – دانشجوی کارشناسی ارشد – مهندسی برق – دانشگاه شیراز
* فهیمه بهزادی(نویسنده مسئول) – دکتری تخصصی – فیزیک – دانشگاه شیراز دانشکده علوم گروه فیزیک



شکل ۳- الف) یک دیود P-N بایاس شده به طور معکوس، ب) سد پتانسیل ایجاد شده مانع از حرکت بارها می شود.



شکل ٤- شمای ساده از یک MSM-PD متشکل از دو اتصال فلزی که با زیرلایه تشکیل دو پیوند شاتکی پشت به پشت می دهند.

فیبر نوری را نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود، برای یک لینک نوری ساده، علاوه بر فیبر نوری به یک مولد نور (لیزر) برای تبدیل سیگنال الکتریکی به نوری، و یک آشکارساز نوری برای تبدیل سیگنال نوری به الکتریکی نیاز است.

یک آشکارساز نوری به طور ساده از پیوند دو نیمه هادی با آلایش نوع(Positive)P دارای حفره‌های اضافی با بار مثبت) و (نوع N (Negative)دارای الکترون های اضافی با بار منفی)،تشکیل شده است (یک دیود) که به طور معکوس بایاس شده است.در این صورت در محل پیوند دو نیمه هادی یک سد پتانسیل ایجاد شده که مانع از عبور الکترون و جاری شدن جریان الکتریکی در مدار می گردد؛ شکل ۳ . حال اگر نور به محل پیوندP-N برخورد کند بعضی از پیوندها را شکسته و تولید زوج الکترون حفره می کند که به ترتیب جذب قطب مثبت و منفی منبع تغذیه می شوند.در نتیجه در مدار متناسب با نور برخوردی جریان الکتریکی تولید می شود و تبدیل نور به سیگنال الکتریکی (آشکارسازی نوری) انجام می گیرد.

یک دیود را می توان به جای استفاده از دو نیمه هادی نوع Pو N ، از اتصال یک نیمه هادی خالص (ذاتی)بدون آلایش (دارای الکترون و حفره اضافی برابر و خنثی) و یک فلز ساخت که به آن دیود شاتکی گویند. در یک دیود شاتکی، اختلاف توابع کار فلز با نیمه هادی، باعث ایجاد یک سد پتانسیل می شود (تابع کار عبارتست از مقدار انرژی مورد نیاز برای آزاد کردن یک الکترون از سطح ماده)

۲-آشکارساز نوری

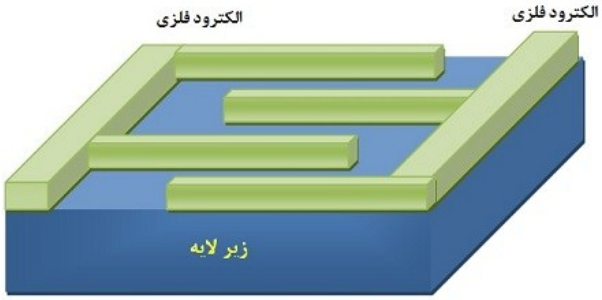
آشکارساز نوریِ فلز نیمه هادی–فلز، Metal-Semiconductor-Metal PhotoDetector (MSM-PD)، دارای دو اتصال شاتکی پشت به پشت است. این آشکارساز مطابق شکل ٤، از یک زیرلایه (نیمه هادی) خالص به عنوان لایه فعال و دو اتصال فلزی رونشانی شده بر روی آن تشکیل می شود که هر اتصال فلزی بازیرلایه تشکیل یک اتصال شاتکی را می دهد.این اتصالات به یک اختلاف پتانسیل متصل می‌شوند تا حامل های ایجاد شده بر اثر

http://edu.nano.ir

برخورد نور به زیرلایه را جمع آوری کنند.

مطالعه ساختار آشکارسازهای نوری فلز-نیمه هادی-فلز (MSM-PD)، از اوایل دهه ی ۱۹۷۰ آغازشد طی دهه¬های گذشته، طراحی و ساخت آشکارسازهای MSMبه دلیل سرعت بالا، در سیستم های الکترونیکی-نوری مجتمع (مداراتی که به صورت یکجا در درون یک تراشه جای داده می شوند و در آنها از الکترون فوتون به عنوان حامل اطلاعات استفاده می شود)، مخابرات فیبر نوری، اتصالات بین تراشه ای و نمونه برداری با نرخ بالا (تبدیل سیگنال های پیوسته به سیگنال های گسسته) مورد توجه بوده است و۳ به دلیل خازن داخلی با ظرفیت بسیار پایین MSM-PD ها، سرعت پاسخ آنها معمولاً در حد چند ده پیکوثانیه است .سرعت پاسخ، زمان از لحظه برخورد نور به آشکارساز تا ایجاد سیگنال الکتریکی توسط آشکارساز می باشد. با توجه به ماده نیمه هادی به کار رفته در زیرلایه، طول موج کاریِ MSM-PDتغییر می کند.به عنوان مثال برای طول موج مخابرات نوری (۱.۳ µm و ۱.۵۵ µm)می توان از InGaAs-InP استفاده کرد

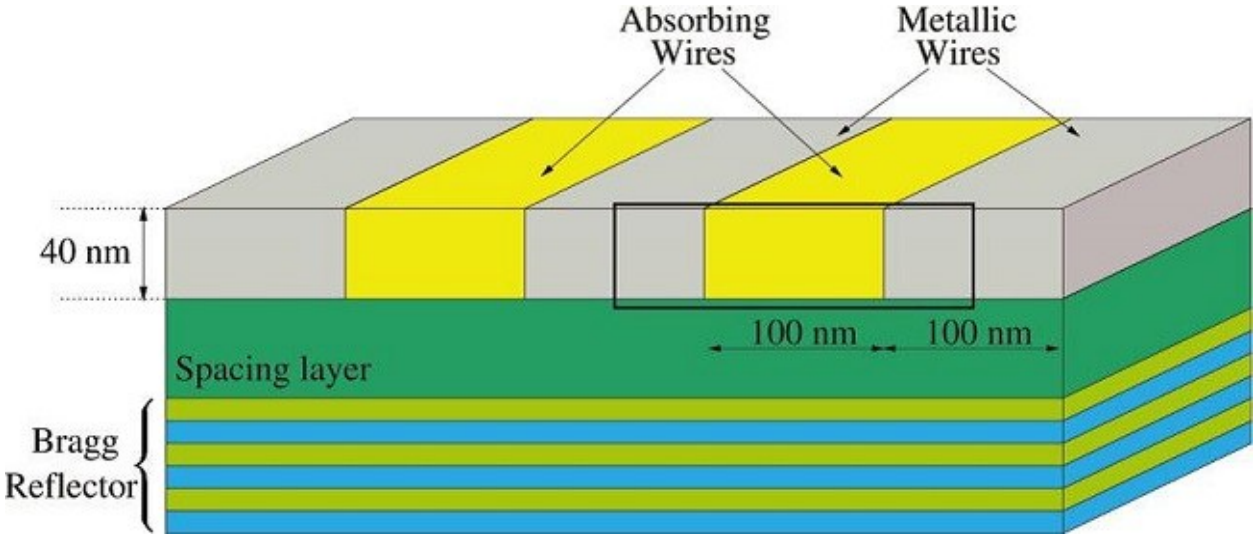
همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، شانه‌ای کردن الکترودهایMSM ، باعث افزایش پهنای باند نسبت به آشکارسازهایPIN استاندارد (دیودی که در آن مابین دو لایه نیمه هادی N و Pیک لایه نیمه‌هادی خالص قرار داده می شود می شود و۳.یکی از محدودیت های افزایش سرعت MSM ها، زمان لازم برای حرکت بارهای بوجود آمده دراثر برخورد نور با لایه فعال، تا رسیدن به الکترودها می باشد. برای غلبه بر محدودیت ذاتی زمان پاسخ، می-توان فاصله بین الکترودهای شانه ای را کاهش داد. همچنین با کاهش پهنای الکترودها، خازن بر واحد پهنای الکترودها کم شده و در نتیجه زمان پاسخ بهبود می یابدبرای استفاده از MSM-PD ها در مدارات مجتمع نوری نیز لازم است تا ابعاد آنها بسیار کوچک باشند. اما از طرفی کاهش فاصله بین الکترودها و ابعاد آشکارساز، باعث کاهش ناحیه موثر فعال جذب نور (قسمتی از زیرلایه که در معرض برخورد مستقیم نور ورودی است) می شود و در نتیجه حساسیت آشکارساز را بدتر می کندبنابراین روند افزایش سرعت پاسخو کوچک سازی MSM-PD ها با یک بهینه سازی بین این پارامترها و حساسیت مواجه می شود.یک راهکار مناسب ، استفاده از ساختارهای MSM-PD های پلاسمونیک است.در MSM-PD هایی با اتصالات فلزی در حد نانو، برخورد نور با فلز باعث تحریک پلاسمون های سطحی، Surface Plasmon (SP)، در فلز می شود .این پلاسمون ها باعث می شوند حتی با وجود فاصله بسیار کم بین الکترودها (در حد چند ده تا چند صد نانومتر) جذب نور و در نتیجه حساسیت بالا رود.



شکل ۵- شمای ساده یک MSM-PD با الکترودهای فلزی شانه ای

پلاسمونهای سطحی(SP) ، امواج الکترومغناطیسی هستند که در طول مرز یک هادی منتشر می شوند. خواص بر هم کنش SP ها با نور، باعث ایجاد امواج پلاسمون پلاریتون های سطحی، Sufrace Plasmon-Polariton (SPP)می شود SPP .ها ویژگی هایی را ایجاد می کنند که بوسیله آن می توان قطعات فوتونیکی با ابعاد بسیار کوچک تر از آنچه که تاکنون به دست آمده است، ساخت SPها در اپتیک زیر طول موج، ذخیره¬سازی داده، تولید نور، میکروسکوپ ها و ادوات فوتونیکی زیستی کاربرد دارند. وجود تکنولوژی ساخت و مشخصه سازی فلزهایی با ساختار نانو، باعث افزایش علاقه بهSP ها شد مطالعه و شناخت در مورد SPها، به طور گسترده ای در دهه ۱۹۵۰ بعد از مقاله ریچه (Ritchie)شروع شد. همچنین مطالعاتی در مورد تشدیدهای

http://edu.nano.ir



شکل ٦- ساختار استفاده شد توسط کالین.(Collin)

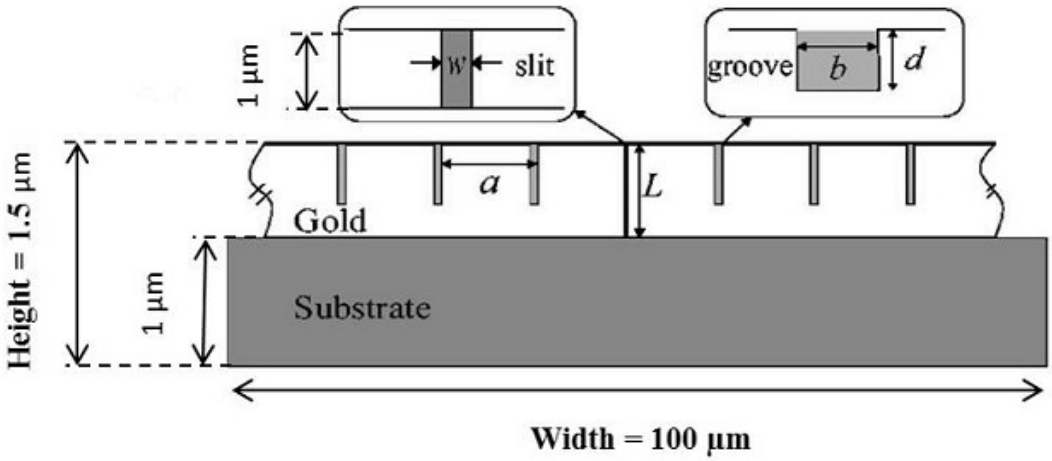
پلاسمون سطحی در فیلم های فلزی نازک و پراش نوری از ذرات فلزی نانو در اوایل دهه ی ۱۹۷۰ انجام شد. مشاهده انتقال بهبود یافته نور از میان آرایه ای متناوب از حفره هایی با ابعاد کمتر از طول موج در فیلم های فلزی توجه زیادی را به SP ها جلب کرد .امروزه تحقیقات در زمینه پلاسمونیک، بر روی مجتمع سازی قطعات پلاسمونیک برای کاربردهای مخابرات نوری و تبادل داده متمرکز شده است .ایجاد چنین زمینه ای، حاصل بررسی قطعات پلاسمونیک جدیدی است که در طی سال های اخیر توسعه داده شده اند. بنابراین، موجبرها، تزویج کننده¬ها (coupler)، و مدولاتورهای نوری(Optical Modulator) ، به همراه منابع نوری و آشکارسازهای نوری، موضوع اصلی زمینه پلاسمونیک امروزی را تشکیل می دهند.

۳- کاربرد پلاسمونیک در آشکارسازهای نوری

امروزه، پلاسمونیک در زمینه های مختلفِ ادوات نوری و الکترونیکی کاربردهای گسترده ای دارد. به عنوان مثال می توان از کاربرد پلاسمونیک در سلول های خورشیدی، موجبرها، ادوات ذخیره سازی اطلاعات، تولید نور (لیزرها وLED ها) و همچنین در کاربردهای پزشکینام برد. یکی از زمینه های کاربرد پلاسمونیک، ساخت آشکارسازهای نوری با راندمان و سرعت بالا است. در این قسمت به بررسی چند نمونه از کارهای انجام شده در زمینه کاربرد پلاسمونیک در آشکارسازهای نوری پرداخته می شود.

در سال ۲۰۰٤ نشان داده شد که با قرار دادن یک لایه نیمه هادی جاذب نور در حد نانو، بین دو الکترود با فاصله کم، می توان به یک آشکارساز MSM با راندمان بیش از ۵۰٪ و فرکانس قطع بزرگتر از ۳۰۰ GHz دست یافت. ساختار استفاده شده مانند شکل٦، است. در این ساختار، از رشته های نیمه‌هادی در حد نانو بین رشته‌های فلزی با سطح مقطع کوچکتر از λ/8 استفاده شده است. طول متوسط حرکت آزاد بارها ۵۰ nmاست و همچنین سطح مقطع رشته ها ۴۰×۱۰۰nmمی باشد. نوسانات SPP بین توری پراش (صفحات متناوب در راستای انتشار موج) فلزی بالایی و پایینی ساختار که برای این نوسانات به صورت آیینه عمل می کند، به دام افتاده و باعث می شوند تا بیشترین انرژی در نزدیکی روزنه ها متمرکز شود. نتایج به دست آمده نشان داد که با ساختار شکل ۶، می توان به صورت تئوری، به راندمان ۷۵٪ و فرکانس قطع ۵۰۰ GHz دست یافت .این ساختار برای طول موج ۸۰۰ nmطراحی شده است

در سال ۲۰۰٦، از خاصیت پلاسمون های سطحی برای افزایش نسبت سیگنال به نویز یک آشکارساز نوری در فرکانس های مادون قرمز میانی، از طریق بهبود جذب، استفاده شد. شکل(۷) ساختار استفاده شده را نشان می دهد. این آشکارساز شامل یک روزنه، در یک ورقه فلزی است



شکل ۷–ساختار آشکارساز نوری برای فرکانس های مادون قرمز میانی .این ساختار از یک روزنه در ورقه فلزی تشکیل شده است، که این ورقه فلزی حاوی شکاف هایی برای تحریک پلاسمون های سطحی ایجاد شده،می باشد.

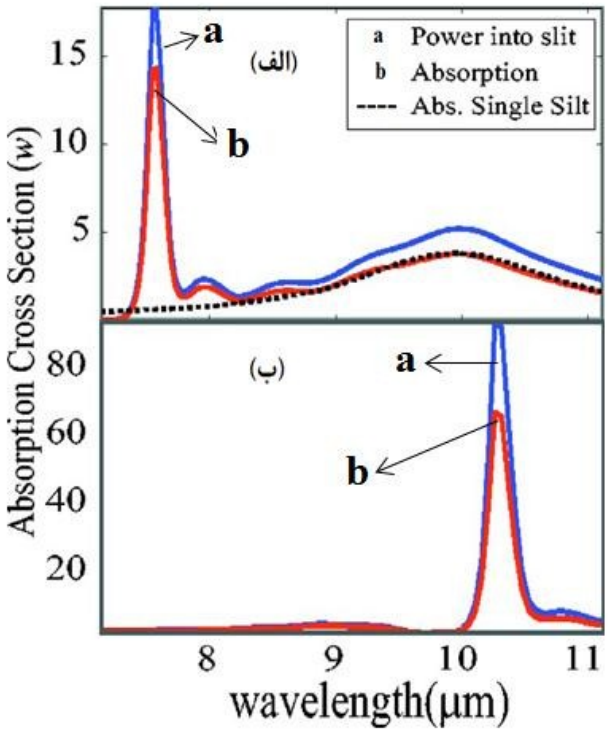
که با ماده نیمه هادی جذب کننده نور پر شده است. جذب نور در روزنه، بوسیله تشدیدهای Fabry-Perot بهبود داده می شود و بهبود بیشتر، بوسیله ایجاد شیارهای پریودیک اطراف روزنه انجام می گیرد که با تحریک SP ها، انرژی الکترومغناطیسی به سمت روزنه منتقل می شود

این آشکارساز برای طول موج ۹.۸ µmطراحی شده است و ابعاد روزنه ها و توری پراش فلزی و همچنین تعداد توری ها به گونه ای انتخاب شده است که در طول موج ۹۸۰nm تشدید Fabry-Perot و تحریک SP با هم ایجاد شوند. نتایج نشان می دهد که با ساختار ارائه شده، تا ۲۵۰ برابر بهبود جذب در واحد حجم ماده نیمه هادی، نسبت به آشکارسازهای متداول در طول موج مشابه، حاصل شده است. در شکل ۷، زیرلایه شامل یک ماده اکسید با شاخص کم (ε=2.25) است که روی آن ورقه ای از طلا رونشانی شده است.

ماده نیمه هادی که روزنه ساختار شکل ۷ را پر می کند، HgCdTeاست. طول ورقه طلا بی نهایت فرض شده است اما تعداد شکاف های روی آن محدود است. نتایج شبیه سازی ساختار شکل ۷ به ازای پارامترهای مختلف در شکل ۸، نشان داده شده است. در شکل ۸ الف، دو پیک مشاهده می شود که نشان می دهد تحریک پلاسمون های سطحی و تشدید Fabry-Perot با هم و در یک فرکانس رخ نمی دهد.

در شکل ۸ ب پارامترها طوری بهینه شده اند که این دو در یک طول موج، همزمان رخ داده و در نتیجه میزان جذب نور بیشتر می شود. پارامتر Ng تعداد شکاف های موجود در ورقه طلا را نشان می دهد در سال ۲۰۰۷، یک طراحی بهینه برای MSM-PD هایی با الکترودهای شانه‌ای با ابعاد زیر طول موج ارائه داده شد که در آن از یک چاه کوانتومی GaInNAs (QW) Quantum Well)تنها، به عنوان لایه جذب کننده استفاده شد[۵]شکل ۹ ساختار ارائه شده را نشان می دهد. تحریک SP ها در مرز نیمه هادی و فلز، باعث بهبود قدرت میدان در نزدیکی الکترودها شده و به تبع آن باعث افزایش جذب در QWمی شود. این موضوع سبب می شود تا هم پاسخ الکتریکی سریع ترو هم راندمان کوانتومی بالاتری به دست آید. در این ساختار با تناوب توری پراش ۸۲۰ nmو پهنای الکترود ۴۶۰nm،جذب نور با پلاریزاسیون صفحه ای (P- Polarized) درQW ، نسبت به حالتی که الکترودی وجود ندارد، تا ۱۶ برابر افزایش می یابد.(شکل ۱۰–الف)

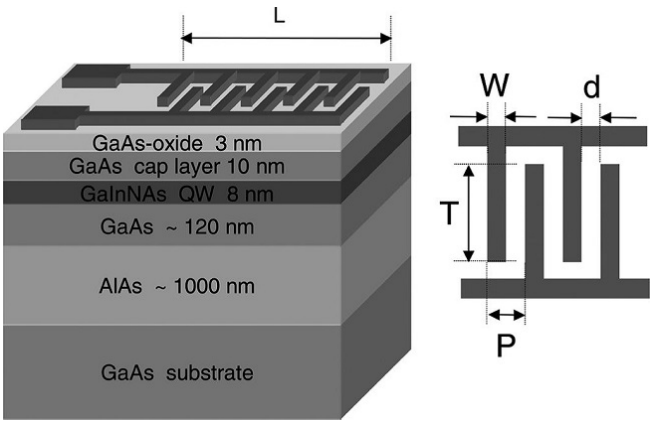
http://edu.nano.ir



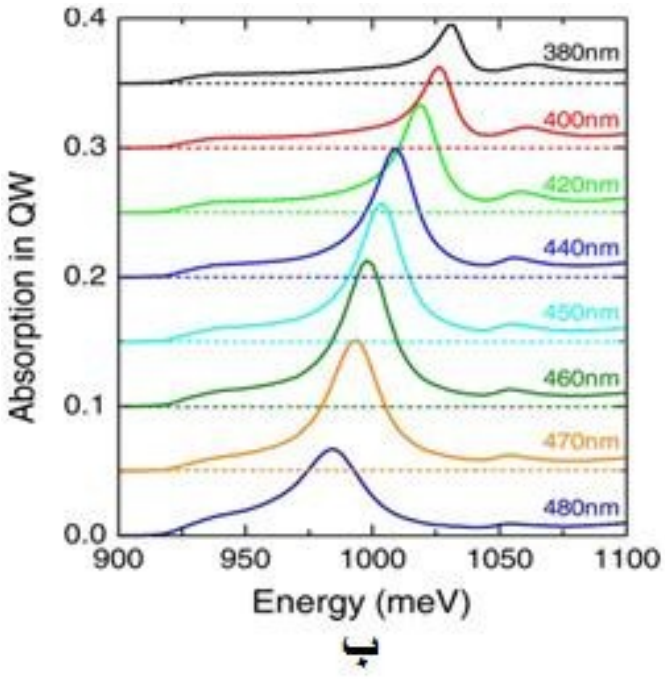
شکل ۸ -نمودار جذب آشکارساز بر حسب طول موج الف(α=7.15μm, L=1.0μm, w=50nm, b=0.5μm, d=0.425μm, Ng=15. ب Ng=15, α=9.8μm و L=1.0μm, w=50nm d=0.6μm.)

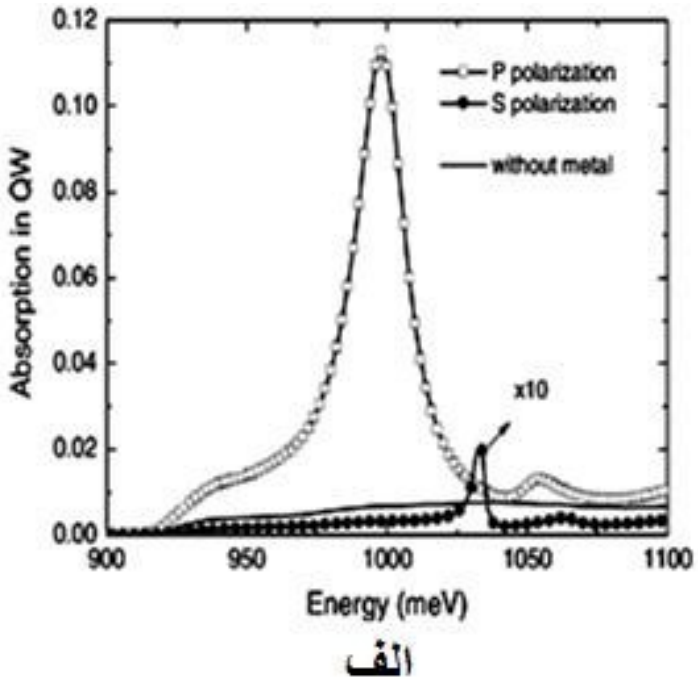
این موضوع، نشان می دهد که وجود الکترودها نه تنها مانعی برای جذب نور در نیمه هادی نیست، بلکه با استفاده از خاصیت SP باعث بهبودِ جذب نیز می شود .نتایج نشان می دهد که با افزایش عرض الکترودها (W) کاهش فاصله بین آنها ((d)، پیک جذب در QW به سمت انرژی های پایین تر شیفت پیدا می کند (شکل -۱۰ب). بیشترین جذب برای عرض ٤٦٠ nmرخ داده است که معادل با طول موج جذبی ۱۰۳۰nmاست.

در سال ۲۰۰۸، یک ساختار توری پراش دایره ای برای بهبود نسبت سیگنال به نویز یک آشکارساز مادون قرمز، پیشنهاد داده شدشبیه سازی ها نشان داد که نسبت سیگنال به نویز در این ساختار تا ۵.۲ برابر بهبود می یابد، در حالیکه برای توری پراش خطی حداکثر ۱.۷ برابر بهبود حاصل می شود. ضریب جذب در ساختار توری پراش



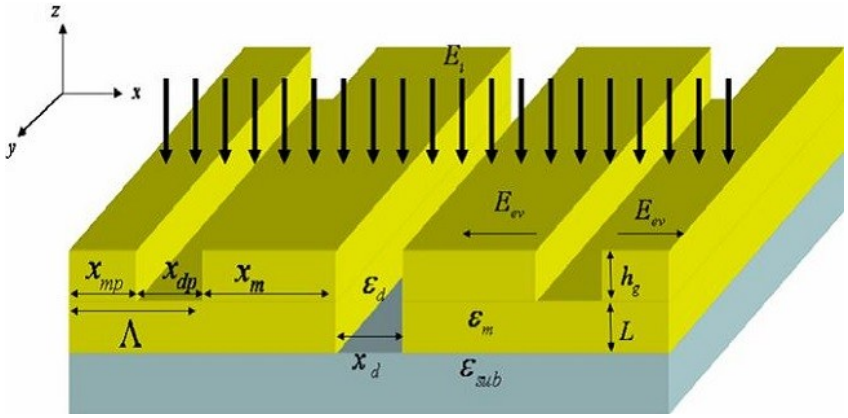
شکل ۹- ساختار MSM-PD ارائه شده توسط هتریچ (Hetterich) که در آن از تحریکهای SP برای بهبود جذب، استفاده شده است.





شکل ۱۰ -نتایج شبیه سازی ساختار MSM پلاسمونیک بهینه شده. الف. بهبود ۱٦ برابری ضریب جذب. ب. شیفت در پیک جذب به ازای پهناهای مختلف الکترودها.

http://edu.nano.ir



شکل ۱۱– ساختار ارائه شده توسط تن.(Tan)

دایره ای، ٤٠٠ برابر نسبت به حالت بدون توری پراش بیشتر شده است.

در سال ۲۰۱۰، یک ساختار آشکارساز MSM باتوری پراش فلزی مانند شکل ۱۱ پیشنهاد داده شد تشعشعات SPP بوجود آمده در مرز نیمه های و فلز توری پراش شده، باعث می شود تا ضریب جذب نسبت به MSM هایی با روزنه زیر طول موج و بدون توری پراش فلزی، ١٦ برابر بهبودپیدا کند. عوامل موثر در ضریب جذب عبارتند از: تعداد توری پراش، دوره تناوب توری پراش، پهنا و ارتفاع روزنه و ارتفاع توری پراش ها. نتایج ارائه شده نشان داد که هرچه ارتفاع و ضخامت روزنه کمتر شود ضریب جذب بیشتر می شود. همچنین، تغییرات پهنای اولین توری پراش فلزی علاوه بر تاثیر بر ضریب جذب، باعث شیفت در طول موجِ پیکِ جذب می شود .

جدول ۱، مقادیر بهینه شده برای ساختار شکل ۱۱ را در طول موج ۹۸۰ nmنشان می دهد .همچنین نشان داده شد که تاثیر توری پراش فلزی بر روی ضریب جذب به ازای تعداد توری پراش های بیشتر از ۵ عدد(Ng > 5) ، اشباع می شود.

برای بهبود بیشتر ضریب جذب، درسال ۲۰۱۰، یک ساختار MSMپلاسمونیک با دولایه توری پراش مانند شکل ۱۲، بر پایه ساختار شکل ۱۱، پیشنهاد داده شدنتایج ارائه شده نشان داد که ضریب جذب نسبت به ساختار MSM با روزنه زیر طول موج و بدون توری پراش، ۲۵ برابر بهبود پیدا کرده

جدول۱– مقادیر بهینه شده برای شکل ۱۱.

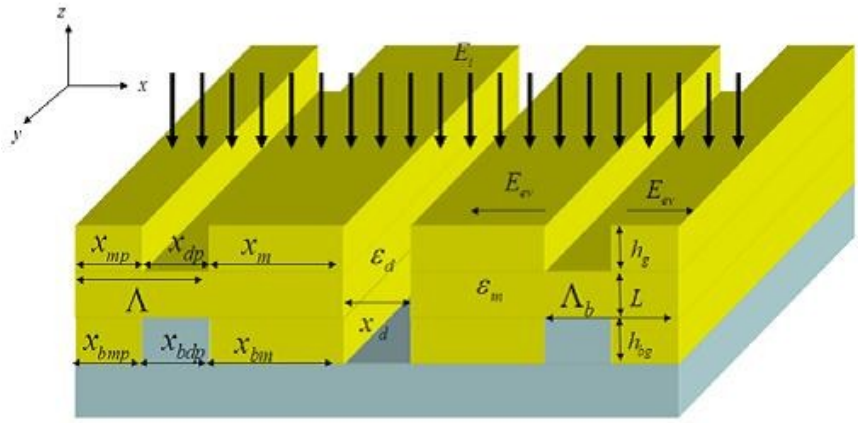
	پارامتر	مقدار بهینه شده برای طول موج ۹۸۰nm
h_g	ارتفاع توری پراش فلزی	100nm
X_d	پهنای روزنه	50nm
L	ارتفاع روزنه	100nm
X_m	توری پراش فلزی	300nm
N_g	تعداد توری پراش	5
	نسبت بهبود ضریب جذب	16برابر

است. جدول (۲)، مقادیر بهینه شده ساختار شکل (۱۲) را برای طول موج ۹۸۰ nmنشان می دهد.

در سال ۲۰۱۱، تاثیر شیفت فاز اولین توری پراش و ذوزنقه ای بودن توری پراش فلزی، در ساختاری مانند شکل ۱۳، به صورت تئوری و عملی بررسی شد و نشان داده شد که در عمل، شکل توری پراش ها به جای مستطیلی بودن، ذوزنقه ای است. نتیجه افزایش شیفت فاز و ذوزنقه ای بودن توری پراش ها، کاهش ضریب جذب آشکارساز MSMاست. شیفت فاز به صورت رابطه (۱) تعریف می شود که با افزایش آن علاوه بر کاهش ضریب جذب، طول موج جذبی به سمت طول موج های پایین تر شیفت پیدا می کند

$$\delta \equiv \frac{2\pi \chi_{gp}}{\Lambda}$$

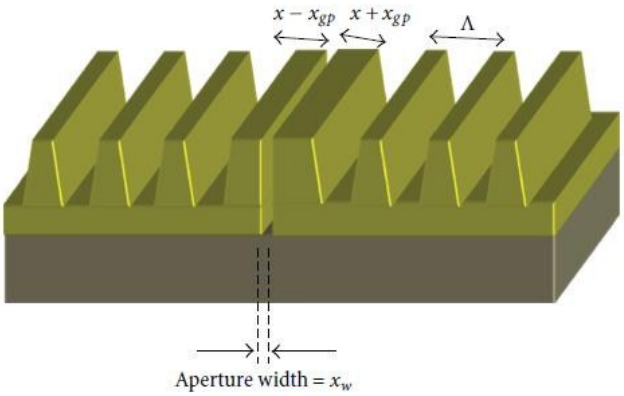
http://edu.nano.ir



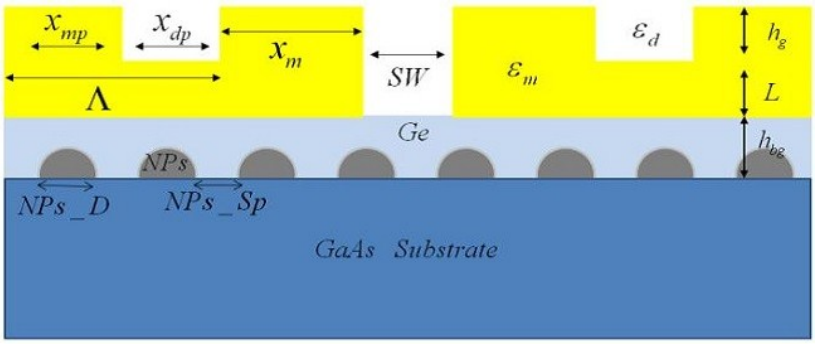
شکل ۱۲– ساختار توری پراش دوتایی ارائه شده توسط تن.(Tan)

جدول ۲–مقادیر بهینه شده برای ساختار شکل ۱۲.

	پارامتر	مقدار بهینه شده برای طول موج ۹۸۰nm
X_{mp}	چرخه ی وظیفه توری پراش بالایی	0.5
X_m	پهنای اولین توری پراش بالایی	300nm
X_d	پهنای روزنه زیر طول موج	50nm
X_{bmp}	چرخه ی وظیفه توری پراش پایینی	0.5
X_{bdp}	پهنای اولین توری پراش پایینی	50nm
h_g	ارتفاع توری پراش بالایی	60nm
L	ارتفاع روزنه زیر طول موج	100nm
H	ارتفاع توری پراش پایینی	60nm
Λ	تناوب توری پراش بالایی	950nm
Λ_b	تناوب توری پراش پایینی	200nm



شکل ۱۳ -ساختار مورد بررسی توسط داس.(Dass)



شکل ۱٤– ساختار MSM پلاسمونیک با یک لایه توری پراش فلزی، روزنه زیر طول موج و نانو ذرات.

و بالاخره در سال ۲۰۱۳، پیشنهاد داده شد که به جای استفاده از ساختار توری پراش دوتایی، از یک ساختار مشابه با شکل ۱٤ استفاده شود که در آن به جای استفاده از لایه توری پراش دوم از نانو ذرات(NP) Nano Particle) ، استفاده شده استتشعشعات پلاسمونیک در این NP ها باعث بهبود بیشتر ضریب جذب می شود. نتایج ارائه شده نشان داد که ضریب جذب نسبت به MSM های معمولی، ۲۸ برابر و نسبت به MSM با نانوتوری پراش فلزی و روزنه زیر طول موج، ۳.۵ برابر بهبود یافته است .نانوذرات مورد استفاده، نانو ذرات طلا و نقره می باشند که نانوذرات نقره،ضریب جذب بالاتری دارند.

http://edu.nano.ir

٤-نتیجه

امروزه ساختار آشکارسازهای نوری فلز-نیمه هادی- فلز، به دلیل راندمان بالاتر و فرآیند ساخت ساده تر و همچنین پهنای باند بیشتر نسبت به آشکارسازهای نوری متداول، توجه زیادی را در زمینه مخابرات نوری و مدارات مجتمع نوری به خود جلب کرده است. یکی از محدودیت های افزایش سرعت پاسخ و کاهش ابعادMSM-PDها، بهینه سازی بین سرعت پاسخ و حساسیت است. در سال های اخیر با استفاده از علم پلاسمونیک، ساختارهای MSM-PD های جدیدی ارائه شده‌اند. به طور کلی این آشکارسازها از سه جزء: زیرلایه جاذب نور، توری پراش فلزی و روزنه زیرِ طول موج تشکیل می شوند. ساختارهای MSM-PD های پلاسمونیک، نسبت به MSM-PD های معمولی، یعنی MSM-PDهایی بدون توری پراش فلزی و روزنه زیر طول موج، تا چند ده برابر افزایش ضریب جذب نور در لایه فعال را دارند در حالی که روزنه عبور نور در این ساختارها دارای پهنایی در حدود چند ده تا صد نانومتر است .ابعاد بسیار کوچک MSM-PD های پلاسمونیک، یکی از بخش های مهم برای دستیابی به مدارات مجتمع نوری است.

فهرست

منابع

1.[2] Soole, J. B. D., and Schumacher, H., “InGaAs metal-semiconductor-metal photodetectors for longwavelength optical communications,” IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 27, no. 3, pp. 737-752, 1991.
2.[3] Ito, M. and Wada, O., “Low dark current GaAs metal-semiconductor- metal (MSM) photodiodes using WSi, contacts,” IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-22, pp. 1073-1077, 1986.
3.[4] Chou, S. Y., and Liu, M. Y., “NanoscaleTera-Hertz Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors,” IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 28, no.10, 1992.
4.[5] Hetterich, J., Bstian, Gippius, G., N. A., Tikhodeev, S. G., Plessen, G. von, and Lemmer, U., “Optimized Design of Plasmonic MSM Photodetector,” IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 43, no. 10, pp. 855-859, 2007
5.[1] Sze, S. M., Coleman Jr., D. I., and Loya, A., “Current transport in metal-semiconductor-metal (MSM) structures,” Solid-state Electron., vol. 14, pp. 1209-1218, 1971.
6.[6] Hecht, B., Bielefeldt, H., Novotny, L., Inouye, Y., and Pohl, D. W., “Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons,” Physical Review Letters, vol. 77, pp. 1889-1892, 1996.
7.[7] Barnes, W. L., Dereux, A., and Ebbesen, T. W., “Surface plasmonsubwavelength optics,” Nature, vol. 424, pp. 824-830, 2003.
8.[8] Ebbesen, T. W., Lezec H. J., Ghaemi, H. F., Thio, T., and Wolff, P. A., “Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays,” Nature, vol. 391, pp. 667-669, 1998.
9.[9] Yang, R., and Lu, Z., “SubwavelengthPlasmonic Waveguides and Plasmonic Materials,” International Journal of Optics, vol. 2012 (258013), 2012.
10.[10] Collin, S., Pardo, F., Teissier, R., and Pelourad, J., “Efficient light absorption in metal-semiconductor-metal nanostructures,” Applied Physics Letters, vol. 85, no. 2, pp. 194-196, 2004.
11.[11] Yu, Z., Veronis, G., and Fan, S., “Design of midinfraredphotodetectors enhanced by surface plasmons on grating structures,” Applied Physics Letters 89 (15), 151116, 2006.
12.[12] Bhat, R. D. R., Panoiu, N. C., Brueck, S. R. J., and Osgood, R. M., “Enhancing the signal-to-noise ratio of an infrared photodetector with a circular metal grating,”Optics Express, vol.16, no.7, pp 4588-4596, 2008.
13.[13] Tan, C. L., Lysk, V. V., Alameh, K., Lee, Y. T., “Absorption enhancement of 980 nm MSM photodetector with plasmonic grating structure,” Optics Communications 283 (2010), 1763-1767.
14.[14] Tan, C. L., Lysak, V. V., Das, N., Karaar, A., Alameh, K., Lee, Y. T., “Absorption enhancement of MSM Photodetector structure with a Plasmonic Double Geating Structure,” in 2010 10th IEEE Conference in Nanotechnology (IEEE-NANO) (IEEE,2010), pp. 489-853.
15.[15] Das, N., Karar, A., Tan, C. L., Alameh, K., and Lee, Y. T., “Impact of Nanograting Phase-Shift on Light Absorption Enhancement in Plasmonics-Based Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors,” Advances in Optical Technologies, vol. 2011 (504530).
16.[16] Tan, C. L., Karar, A., Alameh, K., and Lee, Y. T., “Optical absorption enhancement of hybrid-plasmonic-based metal-semiconductor-metal photodetector incorporating metal nanogratings and embedded metal nanoparticles,” Optics Express, vol. 21, no. 2, pp.1713-1725, 2013.

ریاست جمهوری
معاونت علمی و فناوری
ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۵

فصل پنجم

کاربردهای فناوری نانو

ورزش

۱۱ ورزش

۱ قسمت اول: مهندسی ورزش و فناوری نانو ۱۴۰۳

۲ قسمت دوم: فناوری نانو در تجهیزات و وسایل ورزشی ۱۴۰۷

قسمت اول: مهندسی ورزش و فناوری نانو

فناوری نانو در عرصه ورزش رشد چشم گیری داشته است.کاربردهای فناوری نانو در ورزش را می‌توان در بخش های وسایل، پوشش ها، اماکن، تجهیزات و پزشکی در ورزش ارائه نمود. در بخش وسایل ، چوب و توپ گلف، توپها و راکتهای ورزشی بسیار مورد توجه بوده است. بخش پوششی، کفش های ورزشی، لباسهای ورزشی، پارچه ضد بو و ضد میکروب، عینک شنا و محافظها با استفاده از نانو بهبود یافته اند.بخش تجهیزات ، دوچرخه با بدنه نانولوله-های کربنی و خودروی مسابقه ای کاربرد چشم گیری داشته است. در بخش اماکن ورزشی، کفپوش های ورزشی و همچنین تاثیر فناوری نانو در ساخت ورزشگاه ها مورد توجه است و در بخش پزشکی ورزشی پروتزها و اورتزها بسیار مورد توجه پژوهشگران این حوزه می‌باشند.

مقدمه

افزایش تقاضا در ورزش برای تجهیزات کامل ورزشی، ضرورت سرمایه گذاری در این بخش را در سالهای گذشته آشکار ساخته است. در دنیای ورزش رقابتی کوچکترین تغییر در تجهیزات می تواند تغییرات چشمگیری در شکست و پیروزی ها ایجاد کند.از این رو تجهیزات ورزشی یکی از ضروریات برای رکورد شکنی ورزشکاران در میادین ورزشی است. به طوری که هرروز شاهد فناوری های جدید برای طراحی ، ساخت و تولید تجهیزات ورزشی هستیم. مهندسی ورزش توانسته است با در نظر گرفتن ماهیت ورزش و نیاز ورزشکاران تجهیزات بسیار مناسبی را طراحی و به عرصه ساخت برسانند .

با پیشرفت علوم ورزشی و بالا رفتن مهارت ورزشکاران، نیاز در بهتر شدن تجهیزات و وسایل ورزشی دیده شد. با ورود تکنولوژی به این بخش از دنیای ورزش و شکل گرفتن نگاه فنی و مهندسی به آن انقلابی در تمامی زمینه های ورزش به وجود آمد. از همین رو تربیت مهندسانی که بر تمامی علوم مرتبط به ورزش تسلط داشته باشند از نیاز های روز کشور می باشد. رشته مهندسی ورزش رشته ای نو پا در جهان می باشد. انجمن بین المللی مهندسی ورزش (IASE)در سال ۱۹۹۸ میلادی تشکیل و شروع به فعالیت نمود و در همان سال رشته مهندسی ورزش در دانشگاه شفیلد انگلستان بوجود آمد. در ایران رشته مهندسی ورزش به صورت مستقل در سال ۱۳۸۷ خورشیدی در دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات شروع به پذیرش دانشجو در مقطع کارشناسی کرد و به تربیت و پرورش مهندسان آینده ورزش کشور نمود. این رشته در بر دارنده علوم فنی مهندسی و علوم ورزشی در کنار هم می باشد تا مهندسان ورزش با ماهیت فنی ورزشی آشنا شوند و بتوانند ورزش را از دید فنی نگاه و تحلیل کنند. مهندسی ورزش بر اساس محتوای آموزشی و پژوهشی می تواند تقسیم بندی های گوناگونی داشته باشد ولی می توان تقسیم بندی که در بر گیرنده تمامی سر فصل های آن شود را به صورت زیر ارائه داد.

بخشهای پوشش های ورزشی، تجهیزات ورزشی، وسایل ورزشی، اماکن ورزشی و پزشکی ورزشی در بر گیرنده مهندسی ورزش می باشند.

در کنار تمامی مباحث در مهندسی ورزش، همسو شدن با فناوری های جدید و کمک گرفتن از آنها در تجهیزات و وسایل ورزشی امری ضروری است. یکی از این فناوری ها، فناوری نانو می باشد، که در چند سال اخیر به صورت

* علیرضا کاشف (نویسنده اول) – کارشناسی – مهندسی پزشکی – دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

http://edu.nano.ir

چشمگیری در مهندسی ورزش مورد استفاده قرار گرفته است

مهندسی ورزش و فناوری نانو

فناوری نانو در تمام حوزه ها تاثیرات بسیاری گذاشته است و بیشتر محققان، پژوهشگران و تولیدکنندگان در حوزه فناوری نانو پای گذاشته اند. یکی از حوزه هایی که در سال های اخیر رو به استفاده از فناوری نانو آورده، حوزه مهندسی ورزش بوده است. در همین خصوص بعلت تاثیرات بسیاری که فناوری نانو در بهبود خواص مواد در ورزش از خود بروز داده است، بسیاری از سازندگان لوازم ورزشی مطرح جهان، برای بهره گیری از فناوری نانو در تولیدات خود ، سرمایه گذاری کلانی کرده اند. به طوری که مجموع تولیدات سالانه نانو لوله های کربنی، که تنها یکی از نانو مواد مهم می باشد وکاربرد های ورزشی آن بسیار چشم گیر است، طی سالهای گذشته بسیار افزایش داشته است.ارزش بازار این مواد در سال ۲۰۰۷بیش از ۱۰۰ میلیون دلار بود که انتظار می رود سرعت رشد این بازار همچنان تداوم داشته باشد. در حال حاضر کاربرد های ورزشی، ۱۴ درصد مصرف کل نانو لوله های کربنی را به خود اختصاص می دهند، که انتظار می رود این رقم افزایش یابد. این ارقام بیانگر دامنه و فرصت های این بازار است. بر این اساس فناوری نانو در حوزه ورزش، به عنوان یکی از نیازهای امروز جامعه ورزش مطرح می شود، از این رو آگاهی ازدستاوردهای نانو فناوری ورزش در دهه های اخیربرای مهندسان ورزش ضروری می باشد و اهمیت جمع آوری آخرین یافته های پژوهشی و ابتکارات و ابداعات و محصولات در زمینه فناوری نانودرورزش حرفه ای در جهان بیش از پیش مورد توجه قرار می گیرد.

شرکت های معتبر زیادی در این زمینه سرمایه گذاری های کلانی کرده اند ولی تولیدات آنها محدود و بیشتر مشتری مدار بوده و از هیچ نظم کلانی پیروی نکرده است. برای استفاده از فناوری نانو در تجهیزات ورزشی و فراگیر شدن آن به صورت ایمن، نیاز به یک برنامه ریزی کلی و مدیریت کلان حس می شود.از این رو شناخت محصولات موجود، کمک می کند تا برنامه ریزی دقیق تری در این زمینه صورت گیرد.

با توجه به تقسیم بندی مهندسی ورزش، کاربردها و محصولات هر بخش، به تفکیک معرفی می شود. در بخش تجهیزات ورزشی، در سال ۲۰۰۵ دوچرخه ای با بدنه حاوی نانو لوله های کربنی توسط شرکت سوئیسی معرفی شد. همچنین خودروی ورزشی توسط یک شرکت روسی معرفی شد که بدنه و همچنین باطری آن از فناوری نانو بهره برده بود.از دیگر تجهیزات می توان به تجهیزات اسکی، کوهنوردی اشاره کرد که با استفاده از فناوری نانو می توان استحکام آن ها را تا حد بسیار مطلوبی بالا برد. فناوری نانو در بخش قایقرانی بسیار جایگاه خود را تثبیت کرده است. این فناوری در بدنه و داخل انواع قایق ها و همچنین سبک کردن پارو ها به کار رفته است. در این بخش استفاده از نانو الکتریک نیز بسیار مرسوم شده است. از نانو حسگرها در تجهیزات اندازه گیری و تشخیصی که به کمک داوری ها می آیند، استفاده های بسیاری شده است.

شکل ۱– خودروی ورزشی روسی

در بخش پوشش های ورزشی، کفش های ورزشی به صورت باورنکردنی از فناوری نانو بهره برده اند. لباس شنای آبگریز و همچنین استفاده از پارچه های ضد بو و ضد باکتری در لباس های ورزشی، بیشترین کاربرد فناوری

نانو در لباس های ورزشی را به معرض نمایش گذاشتند. کاربرد دیگری که امروزه بسیار مورد توجه می باشد، تنفس پذیر بودن و سبک بودن آن است، که تحقیق و پژوهش های بسیاری در این زمینه صورت گرفته و در حال انجام است. در این بخش محافظ های ورزشی نیز مورد بررسی قرار می گیرد. فناوری نانو می تواند کمک شایانی در این زمینه داشته باشد، زیرا استحکام و مقاومت در برابر نیرو وارده در محافظ ها، هدفی است که دنبال می شود و از این طریق می توان بهبود قابل توجه ای کسب کرد.

در بخش اماکن ورزشی، فناوری نانو در کفپوش های ورزشی تاثیر بسزایی داشتهاست.پارامتر های زیادی با استفاده از فناوری نانو بهبود یافته و مورد قبول واقع شده اند. در ساخت اماکن و ورزشگاه ها، به علت خاص بودن فضا ها و بنا ها نیاز به کارگیری بهترین مواد با بهترین خواص مشاهده می شود، از این رو استفاده نانو افزودنی ها به بتن مانند نانو سیلیس و نانو آلومینیوم بسیار انجام می پذیرد.

در بخش پزشکی ورزشی پروتز ها و اورتز های ورزشی بسیار مورد توجه هستند. در پروتز های ورزشی، پنجه های کربنی و پروتز های ناحیه دست، نیاز به تحقیق و پژوهش ژرفی دارند. در اورتز های ورزشی، کفی کفش و تاندون

شکل ۲– پنجه ورزشی با ساختار کربنی

مصنوعی بیشترین استفاده از فناوری نانو را به خود اختصاص می دهند. از موارد دیگر می توان به محافظ پوست اشاره کرد که توسط ورزشکارانی که در محیط باز به ورزش می پردازند اشاره کرد.

در بخش وسایل ورزشی، معروف ترین کاربردی که فناوری نانو در آن داشته است، توپ و چوب گلف است، که با استقبال بسیار خوبی در سطح ورزشکاران حرفه ای و آماتور داشته است.راکت های ورزشی نیز از این فناوری بهره بسیاری برده اند .راکت های تنیس به خصوص مورد توجه بوده اند. توپ های ورزشی نیز با استفاده از فناوری نانو دست خوش تغییرات بسیار خوبی شده اند.

شکل ۳– چوب گلف بر پایه نانو مواد

با دانستن کاربرد فناوری نانو در هر بخش، می توان برنامه ریزی مشخصی در خصوص شروع پژوهش و همچنین تولید محصولات با پایه نانو انجام داد.

بحث و نتیجه گیری

از تولیدات فناوری نانو در پنج حیطه وسایل، پوششی، تجهیزات و پزشکی ورزشی بررسی شد. برخی از آنها به طور مستقیم در ورزش توسط ورزشکار مورد استفاده قرار می گیرد مانند چوب و توپ گلف، دوچرخه، راکت و توپ تنیس و کفش ورزشی و بعضی از آنها به طور غیر مستقیم باعث بهبود عملکرد ورزشی می شود مانند عینک شنا. تنوع این محصولات نشان دهنده دستیابی محققان و دانشمندان به فناوری نانو در ورزش بر اساس یافته های تحقیقاتی و کشفیات آنها بوده است که بسیار گسترده می باشد. با توجه به تنوع محصولات تولید شده در حوزه فناوری نانو روند

تولیدات هدفمند نبوده و از هیچ الگوی خاصی طراحی شده پیروی نمی کند و تولیدات ارائه شده بر اساس یک سیاست گذاری کلان نبوده است. سرمایه گذاری در این زمینه به صورت خود محور بوده است و محققان با توجه به یافته های خود اقدام به تولید محصولات توسط فناوری نانو در ورزش می کنند. برای هدفمند کردن تولیدات نانو در ورزش باید بر اساس طراحی کلان عمل نمود. بهبود رکوردهای ورزشی امروزه بستگی به دو عامل، تجهیزات و تمرینات دارد. در حیطه تمرینات هر روز روشهای نوینی ایجاد می شود که باعث بهبود رکوردها شده است، در صورتی که بتوان با برنامه ریزی، فناوری نانو را تولید برخی از تجهیزات ورزشی که مستقیم به رکورد ورزشکاران دارد سوق دهیم، می توان رکوردها را به میزان زیادی بهبود بخشید. پیشنهاد می شود که شورایی متشکل از دانشمندان نانو و مهندسان ورزش ابتدا نیازهای ورزشکاران را برای بهبود عملکرد ورزشی در اولویت قرار دهند و سپس به سرمایه گذاری برای یافتن روشهای نوین در تولید محصولات فناوری نانو نمایند.

فهرست

منابع

۱. علیرضا کاشف ، سید امید انوار؛ کاربرد های فناوری نانو درمهندسی ورزش ؛ ماهنامه فناوری نانو ریاست جمهوری ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، شماره ۵، صفحه ۱۹، (۱۳۸۹)

۲. مایک جنکینز، مواد در تجهیزات ورزشی، پیمان طهماسبی، کریم لیل نهاری، سیامک خرمی مهر، چاپ اول، تهران، انتشارات دستان، (۱۳۸٦).

قسمت دوم: فناوری نانو در تجهیزات و وسایل ورزشی

امروزه تمامی علوم و بخش های فنی و مهندسی در طراحی های خود از موادی که با فناوری های جدید تولید می شوند، بهره می گیرند. یکی از این بخش ها مهندسی ورزش و تجهیزات ورزشی است. فناوری نانو یکی از جدیدترین علومی است که امروزه مورد استفاده قرار می گیرد و استفاده از این فناوری در تجهیزات ورزشی بسیار رواج یافته است.پژوهش های بسیاری در مورد به کار گیری نانو مواد در تجهیزات ورزشی صورت گرفته است و شرکت های معتبری از آن بهره برده اند. راکت ها و توپ های ورزشی، دوچرخه های فوق سبک و ضد آب نمودن تجهیزات از جمله بخش هایی است که به صورت کلانی از فناوری نانو در آنها استفاده شده است .

مقدمه

ورزشکار بدون تجهیزات و وسایل خود نمی تواند مهارت های خود را به طور کامل به عرصه نمایش بگذارد. فکر کردن به داشتن تجهیزات منحصر به فرد همیشه ذهن ورزشکاران حرفه ای و مربیان آنان را به خود مشغول کرده است. از این رو مهندسان برای عملی کردن این موضوع تمامی تلاش خود را به کار گرفته اند .طراحی های خاص و دقیق، استفاده از مواد مناسب، انجام آزمون های استاندارد سازی بر روی تجهیزات، ولی این بخش از علم و مهندسی همانند دیگر علوم نیاز دارد با جدیدترین فناوری های روز هم راستا شود تا بتواند به نیاز های تمامی سطوح ورزشی را رفع کند. امروزه مهندسان ورزشی لزوم استفاده از این فناوری ها را به خصوص فناوری نانو را در تجهیزات و وسایل ورزشی درک کرده اند. در این مقاله سعی شده است تجهیزاتی که از فناوری نانو استفاده می کنند و همچنین تجهیزاتی که به کارگیری این فناوری می تواند عملکرد ورزشکار را بهبود بخشد در ساختاری مشخص مورد بررسی قرار دهد.

فناوری نانو و تجهیزات و وسایل ورزشی

تمام وسایلی که با فناوری نانو تولید شده اند با هدف بهبود عملکرد ورزشکاران و جلوگیری از آسیب های احتمالی آنها بوده است.فناوری نانو به تجهیزات استحکام بالا را در حالی می بخشد که وزن آن را نیز کاهش می دهد .همین امر سبب شده است که در بسیاری از تجهیزات از سوی شرکت های معتبر مورد استفاده قرار بگیرد. بیشترین استفاده در حوزه هایی مانند توپهای ورزشی، راکت های ورزشی، تجهیزات کوهنوردی و قایقرانی، دوچرخه و خودروی ورزشی بوده است.برخی وسایل ورزشی که در آن ها از فناوری نانو بهره گرفته شده است به بهبود عملکرد تجهیزات کمک شایانی می کنند. البته در برخی تجهیزات نیاز روزافزونی احساس می شود که نانومواد‌ها و نانوپوشش ها در ساخت و یا بهبود این تجهیزات مورد استفاده قرار گرفته شوند. در اینادامه به بررسی تجهیزات موجود در این حوزه با توجه به تقسیم بندی ذکر شده پراخته می شود.

راکت های ورزشی

ورزش های راکتی به علت ضربه های پشت سر هم به راکت، نیاز دارند که از راکت مستحکمی برخوردار و وزن راکت ها بسیار پایین باشد.همچنین راکت ها نیاز دارند که ضربه ای با کیفیت بالا را داشته باشد و مهارت های ورزشکار را کاملا منتقل کند. استفاده از نانو مواد ها در ساخت آن ها این نیاز را پاسخ می گوید. شرکت های

* علیرضا کاشف (نویسنده اول) – کارشناسی – مهندسی پزشکی – دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

بسیاری شروع به استفاده از نانو مواد کرده اند و محصولات بر پایه فناوری نانو خود را به بازار معرفی کرده اند. در ادامه به محصولات برخی از این شرکت ها پرداخته می شود.

راکت تنیس

شرکت بابولات یک خط از راکت های تنیس ساخته شده با فناوری نانو را در بولدر ایجاد نموده است. بازیکنانی که در یک ضربه کامل با راکت تنیس عکس العمل خوبی ندارند و نیاز به یک راکتی مستحکم دارندکه توپ را با سرعت بیشتری ضربه بزنند، این شرکت با استفاده از فناوری نانو ،توانسته است مقاومت راکت ها را افزایش دهد و بازیکنان غیر حرفه ای بتوانند سریع تر مهارت خود را به دست آورند. شرکت بابولات فرانسوی، تولید کننده ی راکت های تنیس و زه های آن، با اعمال نفوذ کربن درسطح نانو و به کارگیری نانو لوله های کربنی، این راکت ها را تولید نموده است. این راکت ها را معمولا با الیافی، مشتق شده از گرافیت وکربن ایجاد می کنند. این شرکت ترکیبی از نانو لوله های کربن با الیاف کربن منظم به منظور تولید راکت های مستحکم تولید کرده است. این ترکیب پنج بار مستحکم تر ومنظم تر از کربن در حالت عادی است ، به دلیل خم شدن قاب در زمان ضربه، کند شدن سرعت توپ که در راکت های معمولی مشاهده می شود، در این راکت ها در اثر وجود زه مقاوم عکس العمل خوبی در زمان ضربه از خود نشان می دهد و این مشکل را رفع نموده است.در اثر وجود تثبیت کننده هایی در دو طرف مرکزآن ،مقاومت در برابر تنش را افزایش داده شده است. مقاومت در برابر تنش در این راکت ها ۵۰درصد بیش از راکت هایی با کربن استاندارد است.این مدل دارای تثبیت کننده دیگری نیز هست که تنش را از بالای دسته به وسط قاب در هر طرف از راکت انتقال می دهد که باعث کاهش خمش عمودی و چرخش قاب راکت در زمان ضربه زدن به توپ می شود.

شکل ۱– راکت تنیس و زه های آن بر پایه فناوری نانو

چوب گلف

شرکت مارومانواقع در توکیو، از فولرین های شرکت مواد شیمیایی هانجوبرای ساخت انتهای چوب گلف استفاده کرده است. مواد جدید فولرین تیتانیوم در ساخت انتهای چوب گلف مدل نیو مجستی (New Majesty) به کار رفته است. چوب جدید در مقایسه با تیتانیوم معمولی به میزان ۱۲٪ بیشتر در مقابل خمیدگی مقاومت می کند. سختی آن ۳.۶٪ بهتر است و سر آن به میزان ۲۰ درصد الاستیسیتهٔ بیشتری از خود نشان می‌دهدو مسافت پرواز توپ به میزان ۱۵ یارد افزایش یافته است .

دوچرخه

تور سال ۲۰۰۵ فرانسه شاهد دوچرخه سوارانی از تیم فوناک بود که از دوچرخه هایی با بدنه حاوی نانو لوله های کربنی استفاده می کردند. کارخانه سوئیسی ب.م.سی، تولیدکننده این دوچرخه ها ادعا می کند، این محصول با نام پرو ماشین کمتر از یک کیلو گرم وزن داشته و از استحکام و سختی عالی برخوردار است.برای ساخت این رزین بهبود یافته، الیاف کربنی را در ماده رزینی که به وسیله نانولوله های کربنی تقویت شده است، وارد می کنند .این کار استحکام و سختی را در فضاهای ما بین فیبرهای کربنی افزایش می دهد .نانو لوله های کربنی خم می شوند و حالت ارتجاعی زیادی دارند. نانولوله ها مانند حصیر خم می شوند ولی نمی شکنند و می توانند بدون آنکه آسیب ببینند دوباره راست گردند. دلیل دیگر عدم شکست نانولوله های کربن در بارگذاری شدید این است که حلقه های

http://edu.nano.ir

کربن در دیواره های لوله که تقریبا شش ضلعی هستند و به جای شکستن، تغییر ساختار می دهند. سطح نانو لوله ها به نحوی تغییر داده شده است که پخش آنها در مواد دیگر ساده تر صورت گیرد. این دوچرخه تنها یک بخش آلیاژی دارد و آن زه قلاب پایینی می باشد. ساختار این بدنه توسط قالب گیری تولید می شود که پس از تولید نیاز به ماشین کاری ندارد، این امر از آسیب دیدن الیاف کربنی جلوگیری می کند.

شکل ۲–دوچرخه با بدنه حاوی نانو لوله های کربنی

توپ های ورزشی

نیروهای آیرودینامیکی مهمترین پارامتر در توپ های ورزشی هستند. خواص سطحی، وجود فرورفتگی و درز و زاویه آنها در هنگام پرواز از جمله مواردی هستند که بر روی آیرودینامیک توپ تاثیر دارند. برای تعیین نیروهای آیرودینامیکی و محاسبه آنها از روش تونل باد استفاده می کنند. بهبود خواص سطحی با استفاده از نانو مواد و همچنین پوششهایی در سطح نانو می تواند خواص آیرودینامیکی را تا حد قابل قبولی ارتقاء بخشد.ضریب اصطکاک با سطوح دیگر مانند انواع کفپوش و سطوح ، دست و انواع دستکش یکی دیگر از پارمترهایی است که می توان با نانو مواد بهبود بخشید و همچنین توپ ها را نیز مستحکم کرد. شرکت های معتبری اقدام به استفاده از مواد نانویی در بخش های مختلف توپ کرده اند و از سوی ورزشکاران مورد توجه قرار گرفته اند.

توپ تنیس

شرکت ویلسون توپی تولید کرده است که دارای دو هسته می باشد که در پوششهای ما بین آن از هوا مستحکم شده است. لایه‌هایی از خاک رس به همراه یک پلیمر مایع به توپ اضافه می‌شود که خطوط داخل توپ را ایجاد می کند، صفحات خاک رس با یکدیگر در روش موازی همپوشانی می شوند. از آنجا که چندین لایه روی هم قرار می گیرند، هر یک از صفحات دیگر باید هوا را از طریق لایه های بسیاری در داخل کیسه وارد کنند ،بنابراین هوا بهتر در داخل توپ باقی می ماند. پوشش نانو که در دومین هسته داخل توپ تنیس است، از طریق اسپری و یا غلتانیدن آن بر روی لاستیک بوجود می آید، پوسته روی هسته دوم از صفحات روی هم قرار گرفته ای از خاک رس تولید شده است. این صفحات حدود ۱ نانومتر ضخامت دارند. مزایا این توپ ها نسبت به توپ های معمولی این است که پرز دار شدن آنها به سرعت نیست .بیشترین زمان برای استفاده از توپ های معمولی یک و نیم جلسه است ولی بیشترین زمان توپ های دو هسته ای ویلسون ۳ جلسه می باشد. همچنین این توپ ها دارای ملاحظات زیست محیطی نیز می باشند

توپ گلف

شرکت نانو دینامیک واقع در نیویورک توپ گلفی را که می تواند مسیر پرواز خود را اصلاح نماید، معرفی کرده است؛ بنابراین نسبت به توپ‌های معمولی مستقیم‌تر حرکت می‌کند. این توپ در هوا تغییر جهت ٤٥ درجه‌ای نمی‌دهد و طراحی توپ و نانومواد مجهول به کار رفته در آن، انرژی دریافتی از سرچوب گلف را بهتر جهت دهی کرده و بنابراین از تلوتلو خوردن و انحراف توپ جلوگیری می‌کند

شکل ۳– بهبودخواص سطحی توپ گلف با استفاده از نانو مواد

واکس اسکی

تجهیزات و وسایل ورزشی به دو روش بر کار ورزشکار دخالت دارند. به صورت مستقیم مانند راکت ها و دیگری به صورت غیر مستقیم بر عملکرد ورزشکاران دخالت می کند. یکی از این تجهیزات که از فناوری نانو هم استفاده کرده است واکس اسکی است.

تیم ملی اسکی کانادا از این واکس استفاده نموده است و به زودی هر اسکی بازی می تواند از آن استفاده کند. کراکس نانو واکس یکی از اولین محصولات جهانی است که با استفاده از نانو تکنولوژی شیمیایی، پوشش هوشمندی با خواص چند عملکردی ایجاد می نماید. این واکس بوسیله شرکت آلمانی نانوگیت تولید شده، که سطحی بسیار لیز و سخت ایجاد می نماید. این پوشش هوشمند با کاهش دما بسیار مستحکم می شود و با کریستال های برف و پوست سازگاری بسیار خوبی دارد. محصولات نانو واکسبا فرمول های مختلفی برای انواع ورزش های زمستانی که در شرایط مختلف انجام می شوند تولید شده اند.

شکل ٤– نانو واکس با خواص پوشش دهی هوشمند

فناوری نانو در خودرو ورزشی

یک شرکت روسی خودرویی را با استفاده از نانو مواد تولید و پرده برداری کرد . این خودرو با نام ماروسیا، دارای قدرتی معادل ۲٤۰ اسب بخار می باشد که باعث تحسین و تردید همگان شد زیرا تولید کنندگان این خودرو ورزشی برای غلبه بر دیگر رقبای خود، سرمایه گذاری عظیمی در زمینه تولید بدنه ای تمام غیر فلزی انجام داده است ،که این بدنه باعث سبک تر شدن این خودرو شده است.

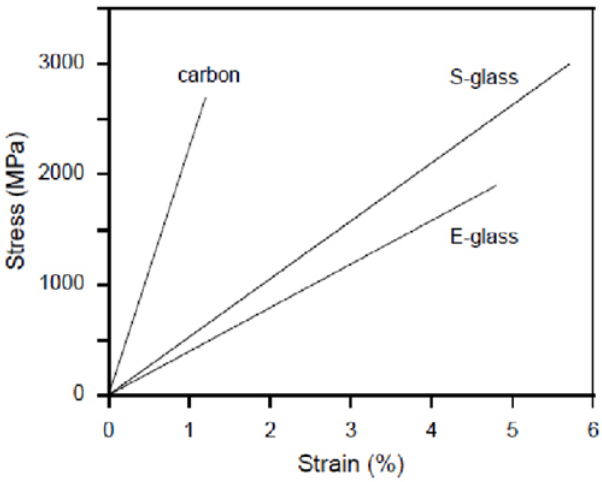
برخی از رشته های ورزشی، رشته های آبی هستند. یکی از این رشته ها قایقرانی است .در رشته قایقرانی از چندین نوع قایق در سبک های مختلف استفاده می شود ولی یک نکته مشترک در تمامی آنها خیس نشدن ورزشکارن و ضد آب بودن تجهیزات آنها است زیرا در صورت خیس شدن وزن آنها و تجهیزاتشان زیاد شده و از لحاظ روانی نیز برای آنها خوشایند نخواهد بود زیرا در حالت عادی مهارت خود را نشان نخواهند داد. با استفاده از نانو پوشش ها این تجهیزات آبگریز شده است و قطرات آب به داخل آنها نفوذ نمی کند.تجهیزات کوهنوردی نیز همانند قایقرانی نیاز دارند که در حین استحکام بالا، ضد آب باشند.

یکی از رشته هایی که استفاده از نانو مواد به خصوص نانولوله های کربنی در آن احساس می شود پرش با نیزه است. مهمترین پارامتر در نیزه پرش انعطاف مناسب آن می باشد .نیزه پرش به طور معمول از فیبر های شیشه ساخته می شوند و در بین ورزشکاران این نوع نیزه ها محبوبیت خاصی برخوردار است.نیزه های فایبرگلاس از پارچه ی بافته شده ی فایبرگلاس که با رزین اپوکسی اشباع شده است ساخته شده اند. دو نوع الیاف فایبرگلاس که در ساخت نیزه استفاده می شوند، E glass. وS glass

در چند سال اخیر نیزه هایی با الیاف کربن ساخته شده اند ولی به علت محبوبیت نیزه های با فیبر شیشه زیاد استفاده نمی شود.الیاف کربن و شیشه دانسیته ی مشابهی دارند اما شیب منحنی تنش – کرنش الیاف کربن بیشتر است .

http://edu.nano.ir

بنابراین در یک نیزه با مقاومت مشابه الیاف کربن کمتری مورد نیاز است . نتایج نشان می دهد که الیاف کربن بهتر از الیاف شیشه هستند. این داده ها در مورد نانولوله های کربنی در دست نیست و نیزه پرشی با استفاده از آن ها طراحی و آزمایش نشده است و این نیاز دیده می شود که امر در نیزه های پرش مورد بررسی قرار گیرد.



شکل ۵–منحنی تنش – کرنش الیاف کربن و الیاف شیشه

بحث و نتیجه گیری

استحکام بالا و وزن بسیار پایین دو ویژگی است که با استفاده از نانو مواد می توان در تجهیزات ورزشی به آن دست یافت. همانطور که بررسی شد، راکت های ورزشی مانند راکت تنیس با استفاده از این نانو مواد توانسته اند استحکام راکت در حالی که وزن آن کاهش یافته است، بهبود ببخشند. یکی دیگر از استفاده از نانو مواد ضد آب کردن تجهیزات رشته هایی است که با آب در تماس هستند. این امر کمک می کند که تجهیزات ورزشکار در اثر خیس شدن سنگین نشود و به راحتی بتواند از آنها استفاده کند. رشته های ورزشی بسیاری نیاز دارند که در طراحی تجهیزاتشان از نانو مواد و بهبود خواص آنها بهره بگیرند

فهرست

منابع

علیرضا کاشف ، سید امید انوار ؛ کاربرد های فناوری نانو درمهندسی ورزش ؛ ماهنامه فناوری نانو ستاد ویژه توسعه فناوری نانو، شماره ۵، صفحه ۱۹، (۱۳۸۹).
۲– چارلز پی . پل، فرانک جی . اونز، مبانی نانو تکنولوژی ، سید محمدرضا مداح حسینی، مهروز ملک، حسین اصغری شیوایی، ولی الله بشیری، چاپ اول، تهران، کاوش قلم، (۱۳۸۷).

http://edu.nano.ir

ریاست جمهوری

معاونت علمی و فناوری

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

۶

فصل ششم

تجاری سازی فناوری نانو

مالکیت فکری

۱ مالکیت فکری

۱ قسمت۱ : مالکیت فکری و اهمیت آن ۱۴۱۵

۲ قسمت۲ : آشنایی با انواع حقوق مالکیت فکری ۱۴۲۱

۳ قسمت۳ : حقوق مالکیت ادبی و هنری ۱۴۲۷

۴ قسمت۴ : حقوق مالکیت صنعتی ۱۴۳۳

۵ قسمت۵ : علائم تجاری ۱۴۴۱

۶ قسمت۶ : مدیریت دارایی های فکری و تبدیل مالکیت فکری به دارایی های منفعت ساز ۱۴۴۷

۷ قسمت۷ : قوانین و معاهدات بین المللی و داخلی در زمینه حقوق مالکیت فکری ۱۴۵۳

۸ قسمت۸ : پتنت یا حق ثبت اختراع و شرایط چهارگانه آن ۱۴۵۹

۹ قسمت۹ : ساختار و اجزای پتنت و نحوه جستجوی آن در منابع بین المللی ۱۴۶۵

۱۰ قسمت۱۰ : چارچوب های قانونی ثبت اختراع و نحوه استفاده از حمایتهای بین المللی مالکیت فکری ۱۴۷۳

۱۱ قسمت۱۱ : روند ثبت اختراع در داخل و خارج از کشور ۱۴۷۹

۱۲ قسمت۱۲ : تحلیل پتنت در حوزه های خاص فناوری ۱۴۸۵

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت اول: مالکیت فکری و اهمیت آن

یکی از زیرساخت هایی که می تواند ضامن موفقیت اقتصادی و فناوری پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در عصر دانایی محوری باشد، توجه به »حقوق مالکیت فکری «است. حقوق مالکیت فکری، مفهوم حقوقی نوینی است که از فعالیت ها و محصولات فکری در زمینه های تجاری، علمی، ادبی و هنری حمایت می کند. به عبارت دیگر، حقوق مالکیت فکری مجموعه ای از قوانین ومقرراتی است که از اثرات ناشی از فکر، خلاقیت و ابتکار بشر حمایت کرده و در این راستا یک سری حقوق مادی محدود به زمان و حقوق معنوی دائمی به پدید آورنده آن اعطاء می نماید. اصطلاح مالکیت فکری برای اولین بار در اکتبر ۱۸٤٥ دردادگاه ماساچوست در مورد قضیه ثبت اختراعات Davoll Brownو شرکایش، مورد استفاده قرار گرفت. با تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری در سال ۱۹٦۷ این اصطلاح بصورت رسمی بکار برده شده است. فرض اساسی در قانون مالکیت فکری این است که اندیشه های خلاق انسانی زمانی شکوفا می شود که صاحبان حق انحصاری اثر از نظرمالی از کار خود بهره مند شوند و نسخه برداری از اثر خود را تحت کنترل داشته باشند. بنابراین حقوق مالکیت فکری، حلقهٔ مکمل چرخهٔ نوآوری به حساب می آید و سبب شکوفایی اندیشه های خلاق انسانی، توسعه ی تحقیقات، علم و فناوری و تجارت می شود.

۱–مقدمه

در سه دهه اول پس از انقلاب، افزایش تعداد دانشگاه ها و رشد کمی دانشجویان، بازسازی صنایع داخل و ارتقای وضعیت صنعتی در اولویت برنامه توسعه اقتصادی ایران قرار داشت. هم اکنون که ایران در دهه چهارم پس از انقلاب قرار دارد، در کنار توسعه کمی و کیفی صنایع و ارتقای وضعیت دانشگاه ها، دولتمردان همت ویژه‌ای را برای توسعه فناوری های پیشرفته و اقتصاد دانایی محور گماشته اند. نمونه های آن در کشور ملموس است که می‌توان به توسعه کمی و کیفی »ستادهای فناوری کشور « مانند ستاد ویژه فناوری نانو، زیست فناوری، هوافضا، سلول های بنیادی و میکروالکترونیک اشاره کرد. از سویی دیگر، با تصویب قوانینی مانند »قانون حمایت از شرکت ها و مؤسسات دانش‌بنیان و تجاری سازی نوآوری ها و اختراعات «در مجلس شورای اسلامی و تصویب »نقشه جامع علمی و فناوری کشور« در شورای عالی انقلاب فرهنگی و دیگر اسناد بالادستی در نظام پژوهش کشور، الزامات قانونی برای حرکت در این مسیر و توسعه‌ی دانش و فناوری های برتر و پیشرفته ایجاد گردید .

یکی از زیرساخت های که می تواند ضامن موفقیت اقتصادی و فناوری پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در عصر دانایی محوری باشد، توجه به »حقوق مالکیت فکری «است. پژوهشگران و شرکت ها با بهره‌گیری از نظام حقوقی مالکیت فکری، قادر خواهند بود تا چتر حقوقی کارآمدی برای فرایند خلق ایده تا صادرات فناوری و تجاری سازی خودشان فراهم آورند. با توجه به اینکه غالب داشته های پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان از جنس دارایی های فکری است لذا »مدیریت و حفاظت حقوقی از

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

http://edu.nano.ir

دارایی های فکری امری اجتناب ناپذیر خواهد بود .از سوی دیگر، برای وارد شدن به عرصه اقتصاد جهانی باید با ادبیات خاص دنیای تجارت که یکی از مباحث کلیدی آن Intellectual Property Law یا همان حقوق مالکیت فکری است، آشنا شد. بطور خلاصه و در یک جمله می توان بیان داشت که: ندانستن مباحث حقوق مالکیت فکری برای پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان یک تهدید جدی و دانستن آنها به عنوان یک فرصت بزرگ خواهد بود.

البته موضوع مالکیت فکری بحث نوینی نیست. بلکه با پیدایش انسان ، مالکیت فکری نیز بوجود آمده است. چرا که فکر، قدرت لاینفکی بوده که انسان هیچ وقت ازآن خالی نبوده وهمیشه به منظور رفع نیازهای خود از آن بهره می گرفته است .بهرحال امروزه با توجه به گسترش ارتباطات در سطوح ملی، منطقه ای و بین المللی بویژه از طریق شبکه جهانی اینترنت و قابلیت دسترسی سریع و آسان به تمامی اطلاعات و امکان سوء استفاده برخی افراد از آثار و دستاوردهای دیگران، بر اهمیت حفظ این نوع مالکیت و اعتبار آن افزوده شده است. بعضی از سازمانهای بین المللی، بخصوص سازمان جهانی مالکیت فکری یا مختصرا وایپو (WIPO)به منظور تبیین و گسترش مالکیت فکری در بین جوامع مختلف و نیز در محیط الکترونیکی، تحقیقات و بررسی هایی انجام داده اند تا بهتر و دقیق تر ابعاد و ویژگی های آن را مشخص و موقعیت آن را مستحکم نماید.

در این مقاله که با هدف ترویج مقوله مالکیت فکری در میان پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان و صنایع کشور گردآوری شده است پس از تعریف حقوق مالکیت فکری و بیان تاریخچه آن، به توصیف و تبیین اهمیت حقوق مالکیت فکری پرداخته می شود. به امید آنکه پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان و صنایع کشور با بهره گیری از مطالب روز در زمینه حقوق مالکیت فکری بتوانند تهدیدهای خود را به فرصت های پیش رو تبدیل کنند.

۲- تعریف مالکیت فکری

با وجود اینکه ارائه ی یک تعریف دقیق از مالکیت فکری چندان هم ساده نیست بسیاری از مردم تا حدودی با این عبارت و مفهوم آن آشنا هستند، در هنگام خرید یک کتاب و یا هنگام خرید یک دستگاه الکترونیکی این نکته مورد پذیرش قرار گرفته است که نویسنده¬ی کتاب یا مخترع دستگاه، مالک اولیه و اصلی ایده و فکر خود هستند . مالکیتی که بر یک شی نیست بلکه در واقع بر فکر و ایده ای است که منجر به نوآوری در صنعت یا نگارش یک کتاب و یا رونق یک نام تجاری شده است .همین مالکیت باعث می شود به راحتی نتوان یک کتاب را کپی کرد یا محصولاتی با نشان تجاری تقلبی به بازار عرضه نمود . علت این که عبارت «مالکیت فکری «کمی پیچده به نظر می رسد این است که کاربرد کلمات »مالکیت «و »فکری« با استعمال رایج در محاورات روزمره اندکی متفاوت است. برای ساده تر شدن مفهوم این عبارت می توان هر کدام از این دو کلمه را در معنای خاص خود در این عبارت، بررسی نمود؛

(مالکیت) منظور مالکیت و تصاحب چیزی است که نمود بیرونی ندارد؛ برای مثال یک نویسنده مالک محتوای کتابی است که نوشته است و یک کارخانه تولید پوشاک برای همیشه مالک علامت و نشانی است که محصولات خود را تحت آن نام عرضه می‌کند .

(فکری) مالکیت فکری عمدتا ناشی از فکر و ایده ی شخصی است که آن را ایجاد کرده است، یک اختراع محصول فکر و نبوغ مخترع خود است و یک قطعه ی موسیقی زاده ی ذهن آهنگ سازی است که آن را برای اولین بار نواخته است .

در اسناد بین المللی، تنها تعریفی که از حقوق مالکیت فکری در دست می باشد، در ماده ی دوم کنوانسیون تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری است که این حقوق را صرفا این چنین نام می برد:

http://edu.nano.ir

فعالیت های ادبی، هنری و علمی، اجرای برنامه های هنری هنرمندان، اختراعات در تمام زمینه های ناشی از تلاش انسانی، اکتشافات علمی، طرح های صنعتی، علایم تجاری و حمایت در برابر رقابت غیرمنصفانه

علاوه بر موارد فوق امروزه، موارد دیگری نیز چون حمایت از گونه های گیاهی، طرح های ساخت مدارهای یکپارچه، اسرار تجاری و اطلاعات محرمانه و دانش سنتی، منابع ژنتیکی و فرهنگ و ادب عامه وجود دارند که جز موضوع حقوق مالکیت فکری قرار می گیرند. حقوق مالکیت فکری به خالق یا مالک یک حق اختراع، علامت تجاری یا مولف یک اثر این امتیاز را می دهد که از اثر خویش بهره برده یا در آن زمینه سرمایه گذاری کند .

بنابراین می توان گفت که حقوق مالکیت فکری مجموعه ای از قوانین ومقرراتی است که از اثرات ناشی از فکر، خلاقیت و ابتکار بشر حمایت کرده و در این راستا یک سری حقوق مادی محدود به زمان و حقوق معنوی دائمی به پدید آورنده آن اعطاء می نماید

۳- تاریخچه مالکیت فکری

با وجود ریشه دار بودن موضوع مالکیت فکری، حقوق مالکیت فکری موضوع جدیدی است. در سال ۱۶۹۰جان لاک در کتاب «دو رساله» خود، مالکیت یک اثر هنری را به مولف آن نسبت داد. اما اولین قوانین در این زمینه با پیشرفت صنعت چاپ و حمایت از مولفان در برابر مساله چاپ غیر مجاز وضع گردید. اولین قانون مربوط به حق مولف در دنیا، قانون آن the statute of Anne است که در سال ۱۷۱۰ میلادی در پارلمان انگلیس وضع گردید این قانون مولف را به عنوان دارنده حق صدور جواز نسخه برداری معرفی می کند.

در فرانسه، لویی شانزدهم در سال ۱۹۷۷ در این زمینه فرمانی را صادر کرد و در آمریکا ابتدا با وضع قانون محلی در سال ۱۷۸۳، حقوق مالکیت فکری بنا نهاده شد و سپس در سال ۱۷۸۹ به صورت یکی از اصول قانون اساسی متجلی شد. اصطلاح مالکیت فکریIntellectual Property برای اولین بار در اکتبر ۱۸٤٥ دردادگاه ماساچوست در مورد قضیه ثبت اختراعات Davoll Brown و شرکایش، مورد استفاده قرار گرفت. هر چند که برخی دیگر از نویسندگان معتقدند که اصطلاح مالکیت فکری به قبل ازسال ۱۸٤٥ بر می گردد. بطور مثال بر طبق فصل ۱ قانون فرانسه که در سال ۱۷۹۱ تصویب شد تمامی اختراعات جدید از حقوق نویسنده و مخترع بحساب می آمد و تمامی حقوق آن اختراع از ٥ تا ۱٥ سال برای وی محفوظ بود. تا قبل از سال۱۹٦۷، اصطلاح مالکیت فکری بصورت غیر رسمی بکار می رفت ولی از سال ۱۹٦۷ که سازمان جهانی مالکیت فکری تاسیس شد این سازمان تلاش زیادی را در جهت توسعه این اصطلاح انجام داده است.

٤- اهمیت حقوق مالکیت فکری

در ماده ۲۷ اعلامیه ی جهانی حقوق بشر، حق برخورداری از منافع معنوی و مادی ناشی از هرگونه محصول فعالیت علمی، ادبی یا هنری را در کنار حقوق بشری نظیر حق حیات، حق آزادی بیان و اندیشه به رسمیت می شناسد. همین موضوع در پی بردن به اهمیت و جایگاه مقوله ی حقوق مالکیت فکری کفایت می¬کند چرا که یکی از حقوق اساسی انسان محسوب شده است .

محصول هوش انسانی، در مقایسه با سایر کالاها و محصولات دارای سه خصیصه ویژه ای است :

- نتیجه مستقیم کار فکری انسان است .
- در اثر مصرف از بین نمی رود .
- به راحتی عرضه شده و قابلیت تکثیر دارد .

مشابه با ساختار نظام قانونی که به زندگی فرهنگی و اجتماعی نظم می دهد مقررات و قوانین مالکیت نیز می تواند حلقه ارتباطی دنیای افکار و اندیشه های انسان باشد. بطور مثال بدون وجود این حقوق، انگیزه مولفان و نویسندگان برای خلق اثر از بین خواهد رفت. فرض اساسی در قانون مالکیت فکری این است که اندیشه های خلاق

http://edu.nano.ir

انسانی زمانی شکوفا می شود که صاحبان حق انحصاری اثر از نظرمالی از کار خود بهره مند شوند و نسخه برداری از اثر خود را تحت کنترل داشته باشند. به سبب همین حمایت است که با هربار خرید محصول مورد حمایت مالکیت فکری در واقع بخشی از قیمت آن به عنوان سهم ایده پرداز محصول پرداخت می شود. بخشی از قیمت یک کتاب متعلق به نویسنده ی آن است. قسمتی از مبلغ یک گوشی موبایل سهمی است که برای مخترعان فناوری های نوین به کار رفته در گوشی موبایل پرداخت می شود. قسمتی از قیمت یک نوشابه پولی است که بابت علامت و نشان تجاری آن هزینه می شود. بدیهی است که این مسئله به تدریج و به مرور زمان باعث رونق در صنایع گوناگون شده است. تنها کافی است تصور شود به عنوان یک مخترع در مقابل زمان و نبوغی که مصروف گشته، باید پاداش موجهی نیز دریافت شود، مسلما این نکته ی تشویقی، نوآور را واخواهد داشت تا به خلق نوآوری های بیشتری اقدام بنماید .

همانطور که در شکل ۱ نمایش داده شده است، حقوق مالکیت فکری، حلقه مکمل چرخه نوآوری به حساب می آید. بعد از خلق ایده با ایجاد حقوق مالکیت فکری امکان تجاری سازی آن تسهیل می شود.

شکل ۱– چرخه نوآوری

بنابراین مالکیت فکری، از جمله مقوله هایی است که به جهت اهمیت آن باید حفاظت شود، همانگونه که نیروی انتظامی امنیت را در شهر حاکم می سازد، مالکیت فکری هم باید محافظت شود.

۵– لزوم توجه به مالکیت فکری در تحقیقات و کسب و کار

اهمیت مالکیت فکری زمانی از حمایت های حقوق بشری و بین المللی فراتر می رود که به تاثیر آن در رونق تجارت به ویژه تجارت بین المللی و تحقیقات و توسعه ی فناوری به ویژه فناوری های نوین پرداخته می شود. مطالعه ی تاثیراتی که حمایت از دارایی ها و سرمایه های فکری در توسعه ی علوم و فناوری داشته گویای این مطلب است که یکی از نتایج عمده حمایت از مالکیت فکری، ترغیب دانشمندان و محققان به انجام تحقیقات بیشتر و موثرتر است، چرا که در مقابل نبوغ مصروفی پاداش در خور دریافت می نمایند. در عرصه ی تجارت بین المللی ایجاد مزیت و اعتبار نسبت به رقبا به سبب تملک سرمایه های فکری از سوی برخی اصحاب بازار موجب افزایش قدرت چانه زنی و افزایش سود می گردد، به ترتیبی که امروزه سرمایه ی شرکت های بزرگ نه تنها با دارایی های ملموس (Tangible Asset)بلکه با داریی های ناملموس (Intangible Asset)و دارایی های فکری ایشان نیز محاسبه می شود .

در صحنه تجارت، شرکتها بعد از ثبت اختراع دستاوردهای تحقیقاتی خود، هم می توانند خود بطور مستقیم این فناوری ها را تبدیل به محصول نموده و به بازار عرضه کنند و یا با فروش امتیاز بهره برداری از اختراع از طریق قراردادهای انتقال فناوری به شرکت های دیگر، هزینه های تحقیقات را جبران نموده و سود قابل ملاحظه ای را به– دست آورند .مالکیت فکری شرکت ها در مورد اختراعات، انحصار تولید و فروش و عرضه ی محصولات را به مدت بیست سال در اختیار شرکت ها قرار می دهد و در مورد علائم تجاری این انحصار می تواند الی ابد باشد. چنین انحصاری است که برتری جایگاه شرکت مالک سرمایه ی

http://edu.nano.ir

فکری را در بازار تحکیم می کند، افزایش قدرت چانه زنی و اعتبار در میان رقبا را برایش به ارمغان می آورد و تضمین کننده ی بازگشت سرمایه های شرکت است، چرا که حتی اگر شرکتی قادر به استفاده از حق انحصاری خود نباشد به سادگی از طریق انتقال فناوری اش می تواند بازگشت سرمایه داشته باشد. در عین حال بی توجهی به مالیکت فکری در یک شرکت موجب بهره برداری اشخاص ثالث بدون اجازه شرکت و تولید محصولات مشابه توسط رقبا و به خطر افتادن اعتبار و سود شرکت شود و قدرت چانه زنی شرکت را در بازار تحت تاثیر قرار دهد .

در تحقیقات توجه و دقت در امر مالکیت فکری از آن جهت است که بی توجهی به مالکیت فکری و عدم ثبت نتایج و نوآوری های دست یافته ی محققان این خطر را برای ایشان دارد که دستآوردهایشان مورد سوء استفاده یا حتی سرقت و ثبت به نام دیگران شود و نبوغ، زمان و هزینه های مصروف شده به طور کامل از بین برود. به همین جهت است که در اغلب مراکز تحقیقاتی نظیر پارک های علم و فناوری و دانشگاه ها و مراکز تحقیق و توسعه پرداختن به امر مالکیت فکری از حساسیت بالایی برخوردار است .

بحث و نتیجه گیری

حقوق مالکیت فکری، مفهوم حقوقی نوینی است که از فعالیت‌ها و محصولات فکری در زمینه‌های تجاری، علمی، ادبی و هنری حمایت می کند. به عبارت دیگر، حقوق مالکیت فکری مجموعه ای از قوانین ومقرراتی است که از اثرات ناشی از فکر، خلاقیت و ابتکار بشر حمایت کرده و در این راستا یک سری حقوق مادی محدود به زمان و حقوق معنوی دائمی به پدید آورنده آن اعطاء می نماید. فرض اساسی در قانون مالکیت فکری این است که اندیشه های خلاق انسانی زمانی شکوفا می شود که صاحبان حق انحصاری اثر از نظرمالی از کار خود بهره مند شوند و نسخه برداری از اثر خود را تحت کنترل داشته باشند. بنابراین حقوق مالکیت فکری، حلقهٔ مکمل چرخهٔ نوآوری به حساب می آید و سبب شکوفایی اندیشه های خلاق انسانی، توسعه ی تحقیقات، علم و فناوری و تجارت می شود.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2- http://2221404.persianblog.ir

۱۲

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت دوم : آشنایی با انواع حقوق مالکیت فکری

هرگاه سخن از دارایی به میان می‌آید ناخودآگاه ذهن انسان به سمت مصادیق عینی مالکیت همچون پول، زمین، کالا و غیره سوق پیدا می‌کند، در حالیکه در دنیای امروز علاوه بر مالکیت دارایی های پولی و فیزیکی، نوع دیگری از مالکیت با عنوان مالکیت دارایی های فکری مورد توجه قرار گرفته است که به مراتب از دارایی های ملموس، پر اهمیت تر می باشد. در هزاره جدید دارایی های فکری، ارزشمندترین دارایی شرکت ها محسوب می شوند. بطوریکه مالکیت دارایی های فکری در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می شود. حقوق مالکیت فکری بر مبنای ماهیت مورد حمایت به دو دسته «مالکیت معنوی» و «مالکیت مادی» تقسیم بندی می شود. همچنین این حقوق بر مبنای مصادیق مورد حمایت به دو بخش عمده «مالکیت ادبی ـ هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم می شود. هدف از مالکیت ادبی و هنری، حمایت و حفاظت از آثار ادبی، هنری و علمی می باشد. مالکیت صنعتی از اختراعات، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، اسرار تجاری و گونه های جدید گیاهی حمایت می کند.

۱–مقدمه

هرگاه سخن از دارایی به میان می‌آید ناخودآگاه ذهن انسان به سمت مصادیق عینی مالکیت همچون پول، زمین، کالا و غیره سوق پیدا می‌کند، این در حالی است که در دنیای امروز نوع دیگری از مالکیت مورد توجه قرار گرفته است که به مراتب از دارایی‌های ملموس، پر اهمیت‌تر می‌باشد و از آن با عنوان مالکیت فکری یاد می‌شود. در ذیل و نیز در شکل ۱ تقسیم بندی کلی انواع دارایی ها آورده شده است:

•دارایی های پولی: پول، اعتبار، وام و غیره

• دارایی های فیزیکی: زمین، ساختمان، کالا، موجودی انبار و غیره.

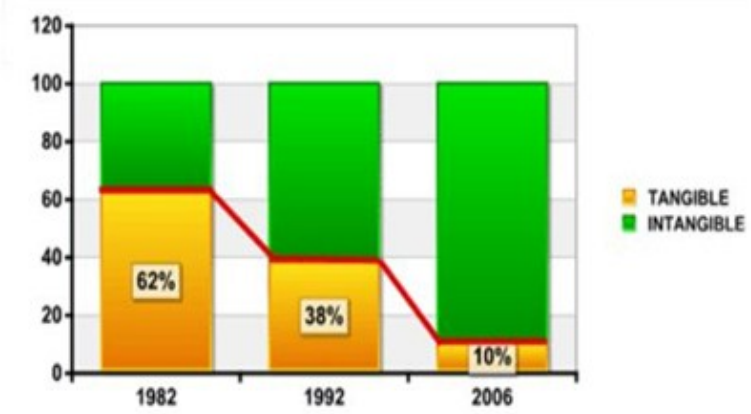
•دارایی های فکری: هر نوع دارایی غیرفیزیکی دیگر همچون دانش فنی، بانک اطلاعات تجاری، ایده ها، طرح های صنعتی و غیره.

شکل ۱– انواع دارایی ها

دارایی های فکری، ارزشمندترین دارایی شرکت ها در هزاره جدید محسوب می شوند. بطور مثال ۹۷ درصد از ارزش کل دارایی های شرکت مایکروسافت به دارایی های فکری)دارایی های ناملموس) اختصاص دارد و فقط ۳ درصد از ارزش کل دارایی ها به ساختمان و تجهیزات و غیره شرکت مربوط می شود. ارزش نام تجاری Microsoft در سال ۲۰۰٤ میلادی، ۵۹.۹۴میلیارد دلار تخمین زده شده است. قابل ذکر است که افزایش سهم دارایی های

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

http://edu.nano.ir



شکل ۲– مقایسه ارزش دارایی های ملموس در برابر دارایی های ناملموس (فکری) بر حسب سال

ناملموس نسبت به دارایی های ملموس، به عنوان یکی از شاخصهای شرکت های موفق دنیا به حساب آید.

به طور سنّتی دارایی های فیزیکی بخش عمده ای از ارزش یک شرکت محسوب می شده و تا حدّ زیادی به عنوان عامل رقابتی در بازار در نظر گرفته می شدند، ولی در سال های اخیر، وضعیّت به طور چشمگیری تغییر کرده است. به طور روزافزون و تا حدّ زیادی در نتیجه انقلاب فناوری اطّلاعات و رشد اقتصاد خدماتی، شرکت ها پی برده اند که دارایی های ناملموس غالباً در حال تبدیل شدن به موضوعی ارزشمندتر از دارایی های فیزیکی هستند. بنابراین، امروزه در فرایندی رو به رشد، انبارها و کارخانجات بزرگ به وسیله ی نرم افزارهای قدرتمند و ایده های نوآورانه در حال جایگزین شدن هستند. این منابع جدید به عنوان منبع اصلی کسب درآمد برای بسیاری از شرکت های سراسر جهان تبدیل شده است. حتی هنوز هم در صنایع تولیدی سنّتی، دارایی های ناملموس تأثیرگذار است. نوآوری ها و خلّاقیّت ها در حال تبدیل شدن به یک عامل کلیدی برای رقابت بیشتر در بازارهای رقابتی هستند و از این رو، دارایی های ناملموس در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می –شوند. لذا این شرکت ها باید در خصوص چگونگی استفاده حدّاکثری و مطلوب از دارایی های فکری خود تلاش جدی نمایند. همانطور که در نمودار شکل ۲ مشاهده می شود، دارایی های ناملموس شرکت ها (به طور میانگین) از سال ۱۹۸۲ تا ۲۰۰۶ از مقدار ۳۸ درصد به ۹۰درصد کل دارایی ها تبدیل شده است.

اصولا حقوق مالکیت دارایی های فکری یا بر مبنای ماهیت مورد حمایت و یا بر مبنای مصادیق مورد حمایت تقسیم بندی می شود که در این مقاله این تقسیم بندی ها تشریح خواهد شد.

شکل ۳– انواع حقوق مالکیت فکری بر مبنای ماهیت مورد حمایت

۲–تقسیم بندی حقوق مالکیت فکری

۲–۱– تقسیم بندی بر مبنای ماهیت مورد حمایت

در این نوع تقسیم بندی ماهیت حمایت مورد توجه قرار می گیرد. بر این اساس و مطابق شکل ۳، مقوله حقوق مالکیت فکری به دو دسته مالکیت معنوی و مالکیت مادی تقسیم بندی می شود. به بیان ساده تر آن دسته از مالکیت ها که صرفا جنبه اعتباری و معنوی دارد جزء تقسیم بندی «مالکیت معنوی» قرار دارد. این حق، مالک را قادر می سازد تا جهت حفاظت از مالکیت خود، اقدامات خاصی را اتخاذ کند. مثلاً به موجب این حق، تنها نویسنده یک کتاب می تواند به عنوان پدیدآورندهٔ اثر نام برده شود و یا اجازه

http://edu.nano.ir

انتشار آن را داده یا مانع نشر آن شود و یا جلوی تحریف آن را بگیرد. همچنین به آن دسته از مالکیت ها که جنبه بهره‌برداری مالی و تحصیل درآمد و منفعت تجاری را شامل می شود «مالکیت مادی» گفته می شود. درآمدهای حاصل از این نوع مالکیت به «مالک مادی» که شخص حقیقی یا حقوقی است اعطا می شود. لازم به ذکر است که مالکیت معنوی به هیچ عنوان قابلیت واگذاری را نداشته ولی مالکیت مادی قابلیت خرید و فروش را دارد. به عنوان مثال شما کارمند شرکت سایپا هستید که در بخش تحقیقات مشغول به فعالیت هستید، در صورتی که در حین فعالیت شغلی تان به یک اختراع دست یافتید، «مالکیت معنوی» اختراع خود شما هستید و «مالکیت مادی» آن شرکت سایپا خواهد بود.

شکل ٤– انواع حقوق مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت

۲-۲- تقسیم بندی بر مبنای مصادیق مورد حمایت

مطابق شکل ٤ در این نوع تقسیم بندی بر مبنای مصادیق مورد حمایت، بصورت کلان مالکیت فکری به دو بخش عمده «مالکیت ادبی هنری» و «مالکیت صنعتی» (Industrial Property) تقسیم بندی می شود که در هر بخش مصادیق متفاوتی مورد شناسایی و حمایت قرار می گیرد. با توجه به تقسیم بندی مالکیت فکری بر مبنای مصادیق آن، ماهیت حقوقی و نحوه حمایت ها متفاوت خواهد بود. به عنوان مثال در مالکیت ادبی و هنری برای اخذ حمایت های مالکیت فکری نیازی به تشریفات ثبت نمی باشد. این در حالی است که خالق اختراع و صاحب ایده و علامت تجاری برای اخذ حمایت های قانونی حتما بایستی تشریفات ثبت را انجام دهد. همچنین لازم به ذکر است که تا به امروز، ایران اکثر کنوانسیون های بین المللی در حوزه مالکیت صنعتی را پذیرفته است (که فرصتی برای بهره مندی از این حمایت ها در دیگر کشورها می باشد) ولی در حوزه مالکیت ادبی و هنری کنوانسیون های بین المللی چون برن و رم را نپذیرفته است) دقت شود که هم اکنون بر اساس قانون ۱۳٤۸ حمایت از مولفان، مصنفان و هنرمندان، «قانون مالکیت ادبی و هنری» برای ایرانیان وجود دارد ولی به موجب این قانون از آثار اتباع خارجی حمایت نمی شود). در شکل ۵ تفاوت های مالکیت صنعتی و ادبی–هنری خلاصه شده است.

شکل ۵– تفاوت های مالکیت صنعتی و ادبی– هنری

۲-۲-۱- مالکیت ادبی و هنری (کپی رایت)

هدف از مالکیت ادبی و هنری، حمایت و حفاظت از آثار ادبی، هنری و علمی می باشد .گاها به جای اصطلاح «مالکیت ادبی و هنری» از اصطلاح «حق مؤلف» استفاده می شود؛ بهرحال حق مؤلف، ترکیب جامع و کاملی برای مالکیت ادبی و هنری نیست و عنوان مؤلف، بیشتر برای نویسندگان به کار می رود و ما به طور مثال عکاس مؤلف، یا مجسمه ساز مؤلف نداریم. اما شاید دلیل این نامگذاری به پیشینهٔ تاریخی تدوین حقوق فکری بر گردد؛ در ابتدا، تنها کتاب ها و نویسندگان مورد حمایت واقع می شدند و به تدریج، همراه با پیشرفت جوامع، دیگر مخلوقات و ابتکارات بشری هم در زمرهٔ موضوعات تحت حمایت قرار گرفتند .

http://edu.nano.ir

۲-۲-۲- مالکیت صنعتی

مالکیت صنعتی از اختراعات، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، نرم افزارهای رایانه ای، اسرار تجاری و گونه های جدید گیاهی حمایت می کند. در میان مصادیق مختلف مالکیت صنعتی ثبت اختراع به لحاظ نقشی که در زندگی بشر و پیشرفت انسانها دارد از اهمیت خاصی برخوردار است. در ادامه موارد مربوط به مالکیت صنعتی بطور مختصر بیان خواهد شد.

۲-۲-۲-۱- حق اختراع

گواهی نامه ی ثبت اختراع (پتنت یاPatent) حقی انحصاری است که برای یک محصول یا یک فرآیند به فرد مخترع از طرف دولت اعطا میشود که این اختراع، یک راه حل فنی جدید را برای حل یک مشکل یا مسئله پیشنهاد می کند. قانون ثبت علایم و اختراعات ایران در ماده ۲۶ در مورد ثبت اختراع بیان می کند: هر قسم اکتشاف یا اختراع جدید در شعب مختلفه صنعتی یا فلاحتی به کاشف یا مخترع آن حق انحصاری می دهد که بر طبق شرایط و در مدت مقرره در این قانون از اکتشاف یا اختراع خود استفاده نماید، مشروط بر اینکه اکتشاف یا اختراع مزبور مطابق این قانون در اداره ثبت اسناد تهران به ثبت رسیده باشد. همچنین این قانون در ماده ۲۷ موارد زیر را به عنوان اختراع ذکر می کند: هر کس مدعی یکی از این امور زیر باشد می تواند تقاضای ثبت نماید: ۱- ابداع هر محصول صنعتی جدید ۲- کشف هر وسیله جدید یا اعمال وسایل موجوده به طریق جدید برای تحصیل یک نتیجه یا محصول صنعتی یا فلاحتی.

۲-۲-۲-۲- علائم تجاری

یک علامت تجاری یا خدماتی(Trade Mark) ، نشانه ای متمایزکننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که به وسیله ی یک شخص حقیقی، شرکت یا یک گروهی از اشخاص/ شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند

۲-۲-۲-۳- طرح های صنعتی

طرح صنعتی (Industrial Design) به عنوان یکی از مقوله های مالکیت فکری، صرفا به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفا مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. علیرغم اینکه محصول ممکن است ویژگیهای فنی و نوآورانه نیز داشته باشد، ولی اساسا طرحهای صنعتی از ابعاد فنی و عملکردی آن متفاوت است.

۲-۲-۲-٤- نشان مبداء جغرافیایی

علامت جغرافیایی یا نشان مبدا جغرافیایی (Geographical Indications) همان گونه که از نامش هویداست، اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد که محصول موردنظر در آنجا به عمل آمده است. نشان مبدا یا علامت جغرافیایی تضمین کننده ی کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. چرا که به خریدار اطمینان می دهد محصول خریداری شده در مبدا مشخصی با تمامی ویژگی های موردنظر تهیه شده است. بدیهی است محصول برنجی که در شمال ایران در منطقه طارم به عمل می آید با محصول برنجی که در دیگر مناطق ایران تولید می شود از جهات بسیاری متفاوت است. فرش دستبافی که در ایران تولید می شود با توجه به نوع پشم و رنگ بسیار متفاوت از فرش هایی با طرح و نقشه ی مشابه است که در چین تولید می شود .

۲-۲-۲-۵- مدل های مصرفی (اختراعات کوچک)

مدل مصرفی(Utility Model) ، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری برخوردار است، مانند درب بازکن نوشابه خودکار. یک مدل مصرفی حقی انحصاری است که برای یک اختراع کوچک اعطا می–شود و اجازه می دهد که دارنده ی حق، دیگران را از استفاده ی تجاری اختراع حمایت شده بدون اجازه ی او برای یک دوره ی زمانی محدود منع کند. تعریف این حق می تواند از کشوری به کشور دیگر متفاوت باشد (البته در جایی که چنین حمایت هایی قابل دسترس است) مدل مصرفی شبیه یک

http://edu.nano.ir

حق اختراع است. در واقع، مدل های مصرفی بعضی اوقات به عنوان اختراع کوچک یا پتنت نوآوری Innovation patent نامیده می شوند .

۲-۲-۲-۶- مدارهای یکپارچه

حمایت از مدارهای یکپارچه (Integrated Circuites) در کنوانسیون پاریس مطرح نشده است، کنوانسیون مستقلی موسوم به کنوانسیون واشنگتون به حمایت از مدارهای یکپارچه، اصول و استانداردها می پردازد. و لیکن تاکنون در سطح جهانی به مرحله ی اجرا نرسیده است. موافقتنامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس)در چهار ماده به حمایت از این مدارها می پردازد و حقوق و انحصارات موردنظر را که در کنوانسیون واشنگتن مطرح شده است در ماده ۳۵ خود می گنجاند.

۲-۲-۲-۷- گونه های جدید گیاهی

مالکیت فکری از این رو به حمایت از گونه های جدید گیاهی (New Plants Veriaty) پرداخته است تا تلاش و مطالعات محققان در این زمینه را پاسخ مناسبی دهد و در مقابل خطرپذیری و هزینه هایی که کشاورزان گونه–های جدید گیاهی متقبل می شوند جبران مناسبی ارائه کند. مالکیت فکری از طریق ایجاد انحصاری با مدت زمان محدود سعی می کند تا حقوق محققان بخش های کشاورزی را در این زمینه به رسمیت بشناسد. اتحادیه ی بین المللی حمایت از گونه های جدید گیاهی(UPOV) ، حمایت از گونه های جدید را مورد نظارت قرار می‌دهد .

۲-۲-۲-۸- اسرار تجاری

در عرصه رقابت و کسب و کار هر روز مولفه های بیشتری باعث قدرت گرفتن اصحاب بازار می شوند و قدرت چانه زنی صاحبان خود را در بازار افزایش می دهند، یکی از مقوله هایی که مالکیت فکری نیز حمایت از آن را بر عهده دارد مسئله ی اسرار تجاری (Trade Secrets) است، به زبان ساده برای مشخص کردن حیطه ی اسرار تجاری می توان گفت اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند و مالکیت فکری انحصاری دائمی را تا آن زمان برای آن در نظر می گیرد که افشا نشود، در صورت افشای اسرار اشخاص ثالث قادر خواهند بود از آن بهره برداری کنند .

بحث و نتیجه گیری

امروزه دارایی ها بصورت دارایی های پولی، فیزیکی و فکری دسته بندی می شود. در هزاره جدید مالکیت دارایی های فکری در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می شود. حقوق مالکیت فکری بر مبنای ماهیت مورد حمایت به دو دسته «مالکیت معنوی» و «مالکیت مادی» تقسیم بندی می شود .مالکیت معنوی، مالک خود را قادر می سازد تا جهت حفاظت از مالکیت خود، اقدامات خاصی را اتخاذ کند. به آن دسته از مالکیت ها که جنبه بهره‌برداری مالی و منفعت تجاری را شامل می شود »مالکیت مادی «گفته می شود. همچنین این حقوق مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت به دو بخش عمده «مالکیت ادبی ـ هنری» «مالکیت صنعتی» تقسیم می شود. هدف از مالکیت ادبی و هنری، حمایت و حفاظت از آثار ادبی، هنری و علمی می باشد. مالکیت صنعتی از اختراعات، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل–های مصرفی، مدارهای یکپارچه، اسرار تجاری و گونه های جدید گیاهی حمایت می کند.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱- موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2- http://2221404.persianblog.ir

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت سوم : حقوق مالکیت ادبی و هنری

مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت، به دو بخش «مالکیت ادبی-هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم بندی می شود که در هر بخش مصادیق متفاوتی مورد شناسایی و حمایت قرار می گیرند. حق مولف یا کپی رایت و یا مالکیت ادبی و هنری، حق پدید آورنده آثار ادبی، هنری و علمی در نامیده شدن اثر به نام او و نیز حق انحصاری وی در تکثیر، تولید، عرضه، اجرا و بهره برداری از اثر خود است. مالکیت ادبی و هنری خود شامل دو بخش می‌باشد، ۱) حقوق پدید آورندگان اصلی آثار هنری و ادبی ۲) حقوق جانبی .اثر مورد نظر در حقوق مالکیت ادبی و هنری شامل آثار نوشتاری، آثار سمعی و بصری، اثر سینمایی، آثار تجسمی و اثر فنی می باشد. داشتن ویژگی اصالت و مشروعیت اثر موجب بهره مندی از حمایت مالکیت ادبی و هنری می شود هر چند ممکن است که شرایط دیگری هم مدنظر قرار گیرد. حقوق مادی ناشی از مالکیت ادبی و هنری شامل حق نشر و تکثیر، حق اجرا و عرضه و خواندن اثر برای عموم، حق ترجمه، حق پخش اثر از طریق صدا و تصویر، حق ضبط اثر و حق تهیه فیلم، حق تولید اثر سازگار یا حق تلفیق و حق استفاده از پاداش و... می باشد. همچنین حق انتساب اثر به پدید آورنده، حق حرمت و تمامیت اثر، حق تصمیم گیری در مورد انتشار اثر جزء حقوق معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری می باشد. اثر خلق شده به محض به وجود آمدن، به وسیله کپی رایت مورد حمایت قرار می‌گیرد و نیازی به ثبت آن نمی باشد.

۱-مقدمه

مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت، به دو بخش «مالکیت ادبی-هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم بندی می شود که در هر بخش مصادیق متفاوتی مورد شناسایی و حمایت قرار می گیرند. حقوق مالکیت ادبی-هنری از سابقه ی طولانی تری نسبت به حقوق مالکیت صنعتی برخوردار است. در روم و یونان قدیم، سرقت ادبی عملی مذموم شمره می شده است، در دوران قرون وسطی از آن جایی که آثار، مظهری از الهام الهی بود حق انحصاری برای مولف قائل نبودند و اکثر آثار آن عصر به صورت گمنام منتشر شده است، پس از آن به تدریج فروش آثار نوشتاری در اروپا رونق یافت و با اختراع ماشین چاپ در قرن پانزدهم تحولی در این عرصه شکل گرفت .

گاها به جای اصطلاح «مالکیت ادبی و هنری» از اصطلاح «حق مؤلف» (کپی رایت Copy Right) استفاده می شود. مقصود از مولف صرفاً نویسنده نیست، بلکه پدیدآورنده ای است که از راه دانش، هنر یا ذوق و سلیقه، موادی را با هم ترکیب و اثری علمی، هنری و ادبی به وجود آورده است .

در مورد مالکیت ادبی- هنری تعریف های گوناگونی ارائه شده است که در ادامه به برخی از آنها اشاره می گردد:

۱- حق مؤلف عبارت است از سلطه و اختیارات مؤلف بر اثرش که آن را خلق کرده یا به وجود آورده است.

۲- مجموعه حقوقی است که قانون برای آفریننده (خالق اثر) نسبت به مخلوق اندیشه و هوش او می شناسد. این حقوق عبارت است از حق انحصاری بهره‌برداری از آفرینه (اثر) برای مدت محدود به سود آفرینندهٔ آن و پس از مرگ برای ورثهٔ او.

* مهدی عطاپور - دکتری تخصصی - مهندسی شیمی - دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

۳– در ماده ۱ قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان مصوب ۱۳٤۸ نیز اثر چنین تعریف شده است: از نظر این قانون به مؤلف و مصنف و هنرمند، پدیدآورنده و به آنچه از راه دانش یا هنر و یا ابتکار آنان پدید می آید بدون در نظر گرفتن طریقه یا روشی که در بیان و یا ظهور و یا ایجاد آن به کار رفته "اثر" اطلاق می شود.

بنابراین در تعریف حق مولف یا مالکیت ادبی و هنری می توان گفت که مالکیت ادبی و هنری، حق پدید آورنده آثار ادبی، هنری و علمی در نامیده شدن اثر به نام او و نیز حق انحصاری وی در تکثیر، تولید، عرضه، اجرا و بهره برداری از اثر خود است. به عبارت دیگر حق مولف یا کپی رایت یک اصطلاح حقوقی است و عبارت است از حقوقی که به ابداع کنندگان آثار ادبی و هنری تعلق می گیرد. حق مولف درصدد حمایت از اثر ادبی–هنری است که این آثار شامل آثار نوشتاری، موسیقایی و هنرهای تجسمی و همچنین برنامه های رایانه ای و پایگاه‌های داده الکترونیکی نیز می شود .باید در نظر داشت که حمایت یاد شده تنها نسبت به یک اثر صورت می گیرد و نه نسبت به ایده ها.

شکل ۱– نماد حق مولف

مالکیت ادبی و هنری خود شامل دو بخش می باشد، ۱) حقوق پدید آورندگان اصلی آثار هنری و ادبی ۲) حقوق جانبی .(Neighboring Right) منظور از حقوق جانبی یا حقوق مجاور که در مورد آثار سینمایی، موسیقایی و اجراها مصداق پیدا می کند، در حقیقت حقوق تهیه کنندگان، کارگردانان، بازیگران و نوازندگان و خوانندگان و استدیوهای ضبط و تولیدکنندگان این دسته از آثار است .

در ادامه این مقاله در مورد آثار مورد حمایت مالکیت ادبی و هنری، شرایط لازم برای بهره–مندی از حمایت مالکیت ادبی و هنری، حقوق مادی و معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری بحث خواهد شد.

۲– آثار مورد حمایت مالکیت ادبی و هنری

آثاری که مورد حمایت مالکیت ادبی هنری هستند عبارتنداز :

الف .آثار نوشتاری: مانند کتاب، رساله، جزوه و نمایشنامه، شعر، اثر موسیقی (پیش از اجرا و بر روی صفحه کاغذ) و همچنین ترجمه، اقتباس و تلخیص .

ب. آثار سمعی و بصری: مانند آثار رادیویی و تلویزیونی و آثار موسیقی و صوتی.

ج. اثر سینمایی.

د.آثار تجسمی: مانند مجسمه سازی، سفالگری، خوشنویسی، عکاسی، گرافیک، معماری و صنایع دستی .

هـ اثر فنی: که جنبه ابداع و ابتکار داشته باشد. مثل نرم افزارهای رایانه ای .

شکل ۲– تصویری از آثار مورد حمایت مالکیت ادبی و هنری

۳– شرایط لازم برای بهره مندی از حمایت مالکیت ادبی و هنری

اثری که مورد حمایت قرار می گیرد باید واجد این شرایط باشد:

الف .اصالت: اصالت و ابتکار غیر از نو و جدید بودن است، حتی اگر اثری متاخر از دیگری باشد، اما به طور جداگانه و مستقل تهیه شده باشد، با این که تشابه¬های زیادی بین آنها برقرار باشد هر دو مورد حمایت قرار می گیرند .

http://edu.nano.ir

ب. مشروعیت: مبنای قانون گذار این است که از منافع و مصالح اجتماع حمایت کند و اگر اثری مخالف با نظم عمومی و عفت
واخلاق عمومی باشد، از لحاظ شرعی و حقوق مالیت ندارد .

ج. شرایط دیگری نیز در بعضی موارد برای برخورداری از حمایت قانونی ذکر شده است که بیشتر مربوط به مرحله اجرای این حقوق می شود تا این که ناشی از ماهیت و ذات این حقوق باشد. مثل اعلان مشخصات روی هر نسخه همراه با علامت ثبت و...

٤- حقوق مادی ناشی از مالکیت ادبی و هنری

قابلیت انتقال اختیاری به غیر و محدودیت مدت آنها، ویژگی حقوق مادی در نظر گرفته شده برای مولفمی باشد و شامل این بخش ها می شود:

الف .حق نشر و تکثیر: به موجب این حق، پدیدآورنده به طور انحصاری حق نشر و تکثیر اثر خود را دارد. نشر و تکثیر با توجه به انواع گوناگون آثار، متفاوت است و شامل ضبط مغناطیسی روی نوارهای کاست، صفحات موسیقی، نوارهای ویدئویی، چاپ و افست کتاب، گراور، عکاسی، کلیشه، قالب ریزی، انتقال بر روی سی دی های رایانه ای و میکرو فیلم و... می شود. در حقوق انگلستان و امریکا تکیه اصلی حقوق مالکیت فکری بر همین حق مادی است. ریشه این تفکر ناشی از این نگرش است که اساساً حق مولف از انتشار است نه از خلق آن.

«کپی رایت» در ترجمه، همان حق نشر و تکثیر است. اما در مفهوم واقعی، باید حق بهره‌برداری مادی ترجمه شود. گرچه اکنون با توسعه و تکامل مفهوم آن، تقریباً معادل حق مالکیت مولف تلقی می شود. اما حق مالکیت مولف به مجموعه ای متشکل از حقوق مادی و معنوی اطلاق می گردد و در کشورهایی مطرح می شود که به حقوق معنوی اهمیت می دهند .

ب. حق اجرا و عرضه و خواندن اثر برای عموم: بدین معنی که پدیدآورنده حق انحصاری اجرا و خواندن و عرضه آثار موسیقی و آثار نمایشی و مانند آن ها را دارد .

ج. حق ترجمه: یعنی هیچ کس بدون اجازه پدید آورنده حق ترجمه اثر را ندارد .

د. حق پخش اثر از طریق صدا و تصویر: پدیدآورنده حق انحصاری پخش صدای موسیقی یا تصویر آثار تجسمی و... را دارا می باشد .

هـ . حق ضبط اثر و حق تهیه فیلم

و. حق تولید اثر سازگار یا حق تلفیق

ز. حق استفاده از پاداش و ...

به طور کلی، حقوق مادی محدودیتی ندارد؛ بدین معنی که هر انتفاع مادی برای اثر متصور باشد منحصر به پدیدآورنده است. چون پدید آورنده ذی حق و مالک اثر است .

٥- حقوق معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری

بر خلاف حقوق مادی، حقوق اخلاقی (معنوی) محدود به زمان و مکان نیست و غیرقابل انتقال به غیر است و شامل موارد ذیل می گردد:

الف .حق انتساب اثر به پدید آورنده: این حق از قدیم در بین شعرا به شدت مورد توجه بوده است. غیرقابل انتقال بودن این حق بدین معنی است که حتی اگر پدیدآورنده موافقت کند، نمی‌توان نام شخص دیگری را روی اثر نهاد. البته، پدیدآورنده حق دارد اثر را بی‌نام منتشر کند، اما نمی‌تواند به نام کسی دیگر منتشر کند. از سوی دیگر، این حق برای ورثه محفوظ است که از انتشار اثر بدون نام پدیدآورنده جلوگیری کنند.

ب. حق حرمت و تمامیت اثر: یعنی حق اعتراض به هرگونه تغییر یا اقدامی که موجب لطمه به حسن شهرت پدیدآورنده شود. به عبارت دیگر، فقط پدیدآورنده حق دارد در اثر خود تغییراتی صورتی دهد و بدون اجازه وی هرگونه تغییر و تحریف ممنوع است. در جریان یک دعوا در فرانسه، دادگاه این امکان را به پدیدآورنده داد تا مولف یک کتاب درسی را، که به بهانه بی طرفی، کلمات مذهبی را

http://edu.nano.ir

از قطعه های منتخب آثار او حذف کرده بود، محکوم کند.

بدیهی است که این حق قابل واگذاری به غیر است. در بعضی موارد، منع هرگونه اصلاح و تغییر، مغایر هدف قانون گذار از حمایت حقوق ادبی و هنری است که به وسیله آن، راه را برای رشد و تعالی فرهنگ و تمدن بشری فراهم آورد. پس باید تنها تغییرات و اقداماتی ممنوع باشد که موجب لطمه به حسن شهرت و احترام صاحب اثر گردد.

ج. حق تصمیم گیری در مورد انتشار اثر: هیچ مقامی نمی تواند پدیدآورنده را مجبور به انتشار اثر خود نماید، حتی طلبکاران نیز نمی توانند به منظور استیفای دین خود، اقدام به توقیف نسخه خطی و انتشار آن نمایند. البته، اطلاق این حق نیز قابل بحث است و باید مقید به مواردی باشد که موجب لطمه به حسن شهرت و احترام صاحب اثر گردد، در غیر این صورت، وجهی برای محرومیت جامعه از یک اثر علمی و ادبی نیست .

حقوق ادبی و هنری برای برقراری تعادل بین حقوق و منافع فردی با حقوق و منافع اجتماعی است. بنابراین، در برخی موارد، بهره مندی از اثر بدون اجازه مولف، مغایر با حق پدید آورنده محسوب نمی شود. از این موارد با عناوین: «استفاده آزاد» و «رفتار منصفانه» می شود. این موارد از کشوری به کشور دیگر متفاوت است، مثلاً در ایران استفاده مادی از اثر به منظور مقاصد علمی، آموزشی، فنی و تربیتی در حدود متعارف و نیز نسخه برداری برای استفاده شخصی مجاز شمرده شده است. با استناد به قوانین کشورهای مختلف می توان به مهم ترین جنبه های مشترک در این بهره برداری های مجاز پی برد:

۱– قصد انتفاع و سودجویی وجود نداشته باشد: این مساله باید در عرف بررسی شود و چیزی نیست که برای تمام موضوعات و در تمام زمان ها و مکان ها و با توجه به رشد و توسعه اقتصادی سرمایه داری، یکسان باشد.

۲– مقدار استفاده از آثار در حد متعارف باشد .

٦– آیا برای برخوردار شدن از حمایت های کپی رایت به ثبت آن نیاز است؟

از حقوق اقتصادی آثار مورد حمایت کپی رایت در یک مدت زمان معین به وسیله ی قانون حمایت می شود. بر اساس معاهدات سازمان جهانی مالکیت فکری در مورد کپی رایت، این مدت به میزان عمر پدیدآورنده و نیز ۵۰ سال پس از مرگ وی می باشد. قوانین ملی کشورها ممکن است این مدت زمان را در کشور خود افزایش دهند. این محدوده ی زمانی، پدیدآورندگان و وراث آنها را قادر می سازد به لحاظ مالی در این دوره ی معقول بهره‌مند شوند. حمایت از کپی رایت شامل حقوق اخلاقی هم می شود. از جمله حق بر ادعای پدیدآورنده بودن یک اثر یا حق بر مخالفت در مقابل ایجاد تغییرات که می تواند بر شهرت پدیدآورنده ی اثر صدمه زند .

حمایت کپی‌رایت فی‌النفسه وابسته به یک رویه ی حقوقی رسمی نیست. اثر خلق شده به محض به وجود آمدن، به وسیله ی کپی رایت مورد حمایت قرار می‌گیرد. به موجب معاهده ی برن راجع به حمایت از آثار ادبی و هنری، این آثار بدون هیچ تشریفات قانونی در کشورهای عضو این کنوانسیون مورد حمایت قرار می گیرند. بنابراین، سازمان جهانی مالکیت فکری هیچ نوع نظامی را برای ثبت کپی رایت پیشنهاد نمی کند.

با این وجود، بسیاری از کشورها اداره ی ملی کپی‌رایت و تعدادی قانون مربوط به کپی رایت دارند. این دفاتر ملی اجازه می دهند که آثار ادبی و هنری که هدف از ثبت آنها شناسایی و تمایز میان عناوین آثار می باشد، به ثبت برسند. در کشورهای خاصی، کپی رایت ثبت شده می–تواند به عنوان ادله ای برای اثبات حق در دعاوی مربوط به حقوق کپی رایت استفاده شود.

بیشتر صاحبان آثار آفریده شده، ابزارهای قانونی و اداری برای اعمال کپی رایت خود را ندارند، به خصوص که امروزه استفاده از حقوق ادبی، موسیقی و اجرایی در سراسر

http://edu.nano.ir

جهان رو به افزایش است. در نتیجه، در بسیاری از کشورها گرایش به ایجاد سازمان‌ها یا انجمن‌های مدیریت جمعی رو به افزایش است. این انجمن‌ها، با استفاده از خدمات اداری و کارشناسان حقوقی به اعضاء در اموری مانند جمع‌آوری، مدیریت و پرداخت حق امتیازات حاصل از استفاده ی یک اثر عضو، کمک می کند .

بحث و نتیجه گیری

مالکیت ادبی و هنری (حق مولف یا کپی رایت)، حق پدید آورنده آثار ادبی، هنری و علمی در نامیده شدن اثر به نام او و نیز حق انحصاری وی در تکثیر، تولید، عرضه، اجرا و بهره برداری از اثر خود است. اثر مورد نظر در حقوق مالکیت ادبی و هنری شامل آثار نوشتاری، آثار سمعی و بصری، اثر سینمایی، آثار تجسمی و اثر فنی می باشد. این آثار با داشتن ویژگی اصالت و مشروعیت و گاها شرایط دیگر، از حقوق مادی و معنوی مالکیت ادبی و هنری برخوردار می شوند. حقوق مادی ناشی از مالکیت ادبی و هنری شامل حق نشر و تکثیر، حق اجرا و عرضه و خواندن اثر برای عموم، حق ترجمه، حق پخش اثر از طریق صدا و تصویر، حق ضبط اثر و حق تهیه فیلم، حق تولید اثر سازگار یا حق تلفیق و حق استفاده از پاداش و... می باشد. همچنین حق انتساب اثر به پدید آورنده، حق حرمت و تمامیت اثر و حق تصمیم-گیری در مورد انتشار اثر، جزء حقوق معنوی ناشی از مالکیت ادبی و هنری می باشد. در برخی موارد، بهره مندی از اثر بدون اجازه مولف، مغایر با حق پدیدآورنده محسوب نمی شود به شرطی که قصد انتفاع و سودجویی وجود نداشته باشد و مقدار استفاده از آثار در حد متعارف باشد. همچنین اثر خلق شده به محض به وجود آمدن، به وسیله ی کپی رایت مورد حمایت قرار می‌گیرد و نیازی به ثبت آن نمی باشد.

فهرست

منابع

۱- موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2- http://2221404.persianblog.ir

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت چهارم: حقوق مالکیت صنعتی

با تکامل صنعت از قرن ۱۶ میلادی به بعد، برای حفظ آثار صنعتی و اختراعات صنعتگران و مخترعین و تشویق آنان حقوق مالکیت صنعتی هم مطرح شد. حقوق مالکیت صنعتی در بر گیرنده مواردی از قبیل حق اختراع، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، گونه های جدید گیاهی و اسرار تجاری است. گواهی نامه ثبت اختراع یا پتنت، حقی انحصاری است که از طرف دولت به مخترع یک محصول یا یک فرآیند ارائه دهنده راه حل یک مشکل یا مسئله، اعطا می شود. یک علامت تجاری، نشانه ای است که اجازه می دهد مشتریان، کالاها و خدمات مشخصی را از سایر کالاها و خدمات متمایز سازند. طرح صنعتی صرفا به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفا مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. نشان مبدا جغرافیایی اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد و تضمین کننده کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. مدل مصرفی، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری برخوردار است. کنوانسیون واشنگتون به حمایت از مدارهای یکپارچه، می پردازد. همچنین مالکیت فکری به حمایت از گونه های جدید گیاهی می پردازد تا به تلاش و مطالعات محققان در این زمینه پاسخ مناسبی بدهد. اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند.

۱-مقدمه

حقوق مالکیت فکری بر مبنای مصادیق مورد حمایت به دو بخش عمده «مالکیت ادبی-هنری» و «مالکیت صنعتی» تقسیم می شود. قبل از آنکه صنعت رو به تکامل رود حقوق مالکیت صنعتی مطرح نبود. از قرن ۱۶ میلادی به بعد در قاره اروپا موضوع صنعت و تجارت و اختراعات اهمیت فزاینده ای پیدا کرد و از طرفی نیز برای حفظ آثار صنعتی و اختراعات صنعتگران و مخترعین و تشویق آنان مقرراتی بوجود آمد و با توجه به اینکه دامنه اختراعات روز به روز توسعه می یافت و صنعتگران از آن اختراعات بهره مند می شدند لذا بتدریج در قوانین مربوط به حمایت آثار مخترعین و صنعتگران تحولاتی پدید آمد تا به حدی که امروز در تمام کشورهای اروپا، آمریکا و آسیا قوانینی برای حفظ حقوق مالکیت صنعتی و اختراعات اشخاص وضع و به اجرا گذارده شده است. چون موضوعات صنعتی و تجارتی و اختراعی تقریباً در تمام کشورهای صنعتی یکسان است قوانینی که درزمینه حمایت آثار مالکیت صنعتی وضع شده است همه تقریباً متحدالمضمون و یکنواخت می باشد باستثنای کشورهائی که در آنها اساس مالکیت خصوصی به اشتراکی و ملی، تغییر ماهیت داده است در این گونه کشورها، مقررات مخصوصی برای حقوق مالکیت صنعتی وضع شده است بطوریکه زمینه تشویق دانشمندان و مخترعان فراهم و حقوق مالکیت آنان حفظ می شود. در این مقاله موارد تحت حمایت حقوق مالکیت صنعتی بیان خواهد شد و اهمیت و جایگاه هر یک از این حقوق تشریح خواهد شد .البته با توجه به اهمیت ویژه حق اختراع (پتنت) و علامت تجاری، این دو مورد در مقالاتی دیگر به تفصیل تشریح خواهند شد .

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

۲- موارد تحت حمایت حقوق مالکیت صنعتی

۲-۱- حق اختراع

گواهی نامه ثبت اختراع (پتنت patent)یا حقی انحصاری است که برای یک محصول یا یک فرآیند به فرد مخترع از طرف دولت اعطا می شود که این اختراع، یک راه حل فنی جدید را برای حل یک مشکل یا مسئله پیشنهاد می کند.

۲-۲- علائم تجاری

یک علامت تجاری یا خدماتی(Trade Marks) ، نشانه ای متمایزکننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که به وسیله ی یک شخص حقیقی، شرکت یا یک گروهی از اشخاص/ شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند.

۲-۳- طرح های صنعتی

طرح صنعتی (Industrial Design) به عنوان یکی از مقوله های مالکیت فکری صرفا به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و صرفا مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. علیرغم اینکه محصول ممکن است ویژگی های فنی و نوآورانه نیز داشته باشد، اما اساسا طرح های صنعتی از ابعاد فنی و عملکردی آن متفاوت است .

طرح صنعتی قابلیت اعمال نسبت به طیف وسیعی از محصولات را دارا است، از محصولات صنعتی و ابزار فنی و پزشکی گرفته تا جواهرات و صنایع دستی، پوشاک و منسوجات و در عین حال در رابطه با بسته بندی نیز دارای اهمیت ویژه ای است.

شکل ۱- نمونه از طرح صنعتی

به عنوان یک قاعده کلی طرح صنعتی یکی از ویژگی های زیر را در بر دارد: ویژگی های سه بعدی مانند شکل یک محصول، ویژگی های دوبعدی مانند تزئینات، خطوط و رنگ و یا ترکیبی از هر دو مورد. در شکل ۱ نمونه ای از طرح صنعتی نشان داده شده است.

اهمیت طرح های صنعتی آن گاه مشخص می شود که یک طرح صنعتی موفقیت فروش یک محصول را افزایش می دهد و باعث می شود یک محصول برای مشتریان جذاب به نظر برسد و حتی ممکن است تنها علت فروش یک محصول به حساب بیاید و از همین رو است که حمایت از طرح های صنعتی برای حفظ منافع تولیدکنندگان در مقابل رقبا به مسئله ای حیاتی تبدیل می شود. چرا که با حمایت از یک طرح صنعتی از طریق ثبت آن در ادارات مالکیت فکری ملی یا منطقه ای، مالک طرح ثبت شده دارای حق انحصاری نسبت به آن می شود و می¬تواند اشخاص ثالث را از نسخه برداری غیرمجاز و تقلید منع نماید. از نظر تجاری این امر مهمی است چرا که توانایی رقابت در عرصه کسب و کار را بهبود می بخشد و باعث افزایش درآمد می¬گردد. چرا که طرح صنعتی به عنوان دارایی تجاری یک تولید کننده هر چقدر موفیقت بیشتری کسب کند ارزش بیشتری برای تولید کننده خود به ارمغان خواهد آورد .

در بسیاری از کشور ها یک طرح صنعتی ابتدا باید به ثبت برسد تا بتواند از حمایت های لازم برخوردار شود، و متقاضی ثبت یک طرح صنعتی باید تقاضانامه ثبت را به اداره مالکیت فکری کشور مورد نظر تقدیم کند .

یک طرح صنعتی برای ثبت باید حائز چند ویژگی باشد؛ جدید باشد، به زبان ساده طرحی جدید است که قبل از تاریخ تقاضا نظیر آن در دسترس عموم وجود نداشته باشد. اصیل (Original) باشد، این ویژگی به مستقل بودن طرح و کپی یا تقلیدی نبودن آن اشاره دارد. در نهایت یک طرح

http://edu.nano.ir

صنعتی باید دارای شخصیت فردی باشد به این معنا که تاثیر کلی که طرح بر کاربر می گذارد متفاوت از تاثیر طرح های پیشین باشد.

پس به این ترتیب طرح هایی که سه ویژگی بالا را نداشته باشند از ثبت مستثنی می شوند، علاوه بر این طرح هایی که منحصرا از جنبه های فنی و عملکردی یک محصول ایجاد می شود قابلیت ثبت به عنوان طرح صنعتی را ندارند، (چنین نمونه هایی بهتر است به عنوان اختراعات کوچک و یا مدل های مصرفی مورد ثبت قرار بگیرند (همچنین طرح های حاوی نمادها و نشان های رسمی و شناخته شده (مانند پرچم کشورها) و نیز علائم منافی اخلاق حسنه و نظم عمومی به عنوان طرح صنعتی قابل ثبت نیستند .

قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری ۱۳۸٦ طرح هایی را قابل ثبت می داند که جدید و اصیل باشند. اظهارنامه ثبت طرح صنعتی باید همراه با عکس و نقشه و سایر مشخصات گرافیکی باشد و در مورد طرح های سه بعدی ارائه ماکت طرح نیز لازم است .

برای ثبت یک طرح صنعتی باید تمامی مواردی را که یک تقاضانامه ثبت طرح صنعتی مطرح می کند ارائه داد. که معمولا شامل عکس از ابعاد مختلف طرح صنعتی و ترسیمات می شود همچنین لازم است هزینه های موردنظر پرداخت شود. حمایت از طرح های صنعتی در ایران به مدت ۱۵ سال انجام می گیرد (۵ سال ثبت اولیه و دو دوره تمدید ۵ ساله) با این وجود در اتحادیه اروپا این مدت ۲۵ سال است و در امریکا ۱٤ است .

۲-٤- نشان مبدأ جغرافیایی

علامت جغرافیایی یا نشان مبدا جغرافیایی (Geographical Indications)همان گونه که از نامش هویداست، اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد که محصول موردنظر در آنجا به عمل آمده است. نشان مبدا یا علامت جغرافیایی تضمین کننده کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. چرا که به خریدار اطمینان می دهد محصول خریداری شده در مبدا مشخصی با تمامی ویژگی های موردنظر تهیه شده است .بدیهی است محصول برنجی که در شمال ایران در منطقه طارم به عمل می آید با محصول برنجی که در دیگر مناطق ایران تولید می شود از جهات بسیاری متفاوت است. فرش دستبافی که در ایران تولید می شود با توجه به نوع پشم و رنگ بسیار متفاوت از فرش هایی با طرح و نقشه مشابه است که در چین تولید می شود. در شکل ۲ نمونه هایی از نشان مبدا جغرافیایی نشان داده شده است.

استفاده از نشان‌های جغرافیایی محدود به محصولات کشاورزی نیست. نشان‌های جغرافیایی می‌توانند ویژگی‌های خاص محصولی که ناشی از عوامل انسانی است را نیز بیان کنند. عوامل انسانی از قبیل مهارت های تولیدی منحصربه فرد و آداب و رسوم می توانند محصولی ویژه را در یک منطقه جغرافیایی (یک شهر یا روستا، یک منطقه یا یک کشور) به وجود آورند. برای مثال، کشور سوئیس (Switzerland)یا (Swiss به‌عنوان یک منطقه جغرافیایی سازنده ساعت در تمام جهان مشهور است و یا چاقوی زنجان و سفال لالجین همدان نمونه-ی محصولات صنایع

شکل ۲- نمونه های از نشان مبدا جغرافیایی

http://edu.nano.ir

دستی است که از شهرت بالایی برخوردار است.

کشورها در راستای حفظ منافع تولیدکنندگان محصولات اصیل که در یک منطقه خاص جغرافیایی و با ویژگی های منحصر به فرد تولید می شوند تصمیم گرفتند تا از نشان های مبدا جغرافیایی تحت مقوله مالکیت فکری حمایت به عمل آورند. همانطور که گفته شد علائم مبدا به مبدا تولید یک محصول اشاره دارد و اساسا این مقوله متفاوت از مقوله نام های تجاری است. علامت مبدا بر روی یک محصول درج می شود تا مبدا جغرافیایی تولید کالا را نمایش دهد در حالی نشان تجاری، علامت متمایزکننده ای است که محصول یک شرکت را از شرکت دیگر متمایز می کند. بنابراین نشان مبدا می تواند از سوی تمامی تولید کنندگانی که در آن منطقه جغرافیایی محصولات خود را تولید می کنند، استفاده شود. برای مثال تمامی شالی کاران منطقه طارم این حق را دارند که محصول شالیزار خود را با نام تجاری دلخواه لیکن تحت نشان مبدا طارم به بازار عرضه نمایند .

برای حمایت از نشانه‌های جغرافیایی، معاهداتی توسط سازمان جهانی مالکیت فکری تدوین شده است. از جمله معاهده پاریس برای حمایت از مالکیت صنعتی مصوب سال ۱۸۸۳ و موافقت‌نامه لیسبون برای حمایت از نام‌های مبدأ و ثبت بین‌المللی آن‌ها؛ به‌علاوه مواد ۲۲ تا ۲٤ موافقت نامه جنبه‌های تجاری حقوق مالکیت فکری (موافقت نامه تریپس) در رابطه با حمایت بین‌المللی از نشانه های جغرافیایی در چارچوب سازمان تجارت جهانی نیز به این موضوع می پردازد .

۲-۵- مدل های مصرفی (اختراعات کوچک)

مدل مصرفی(Utility Model) ، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری برخوردار است، مانند درب بازکن نوشابه خودکار. یک مدل مصرفی حقی انحصاری است که برای یک اختراع کوچک اعطا می شود و اجازه می دهد که دارنده حق، دیگران را از استفاده تجاری اختراع حمایت شده بدون اجازه او برای یک دوره زمانی محدود منع کند. تعریف این حق می تواند از کشوری به کشور دیگر متفاوت باشد (البته در جایی که چنین حمایت هایی قابل دسترس است) مدل مصرفی شبیه یک حق اختراع است. در واقع، مدل های مصرفی بعضی اوقات به عنوان اختراع کوچک یا پتنت نوآوری (Innovation Patent) نامیده می شوند .

الزامات دستیابی به یک مدل مصرفی آسان تر از حق اختراع است، در حالی که شرط جدید بودن همیشه باید وجود داشته باشد اما ممکن است در مدل های مصرفی گام اختراعی یا بدیعی بودن از اهمیت کمتری برخوردار باشد یا اصلاً وجود نداشته باشد. در عمل، حمایت از مدل های مصرفی اغلب برای نوآوری ها مورد استفاده قرار می گیرد. مدت حمایت برای مدل های مصرفی کوتاه تر از حق اختراع است و از کشوری به کشور دیگر متفاوت است (معمولاً بین ۷ تا ۱۰ سال بدون تمدید)

در خیلی از کشورها (که حمایت از مدل های مصرفی قابل دسترسی باشد)، دفاتر ثبت اختراعات اظهارنامه ها را برای احراز سابقه قبلی ثبت شده بررسی نمی کنند .این به آن معنی است که فرایند ثبت غالباً به طور قابل توجهی سریعتر و ساده تر از ثبت اختراع است. (طبق قوانین ایران، هم اکنون مدل های مصرفی غیرقابل ثبت است و درخواست های مرتبط با مدل های مصرفی، در قالب ثبت اختراع، ثبت می شود)

در برخی از کشورها، حمایت از مدل های مصرفی را می توان فقط برای زمینه های خاصی از فناوری و فقط برای محصولات (نه فرایندها) به دست آورد.

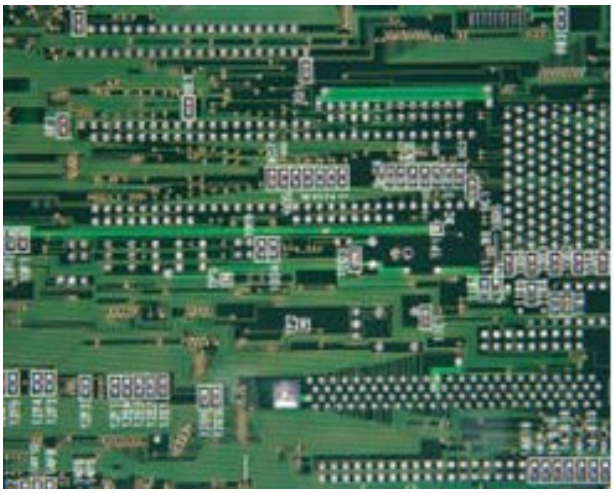
۲-٦- مدارهای یکپارچه

حمایت از مدارهای یکپارچه (Integrated Circuites) در کنوانسیون پاریس مطرح نشده است، کنوانسیون مستقلی موسوم به کنوانسیون واشنگتون به حمایت از مدارهای یکپارچه، اصول و استانداردها می پردازد. ولیکن تاکنون در سطح جهانی به مرحله اجرا نرسیده است. موافقتنامه جنبه

http://edu.nano.ir

های تجاری مالکیت فکری (تریپس) در چهار ماده به حمایت از این مدارها می پردازد و حقوق و انحصارات موردنظر را که در کنوانسیون واشنگتن مطرح شده است در ماده ۳۵ خود می گنجاند.

مدت زمان حمایت از مدارهای یکپارچه ۱۰ سال از تاریخ تشکیل پرونده درخواست ثبت و یا ۱۰ سال از تاریخ اولین استفاده تجاری در هر جای دنیا می باشد. در شکل ۳ تصویری از مدارهای یکپارچه نشان داده شده است.



شکل ۳- مدار یکپارچه

۲-۷- گونه های جدید گیاهی

مالکیت فکری از این رو به حمایت از گونه های جدید گیاهی (New Plants Variety) می پردازد که به تلاش و مطالعات محققان در این زمینه پاسخ مناسبی بدهد و در مقابل خطرپذیری و هزینه هایی که کشاورزان گونه های جدید گیاهی متقبل می شوند جبران مناسبی ارائه کند. مالکیت فکری از طریق ایجاد انحصاری با مدت زمان محدود سعی می کند تا حقوق محققان بخش های کشاورزی را در این زمینه به رسمیت بشناسد. اتحادیه بین المللی حمایت از گونه های جدید گیاهی (UPOV) حمایت از گونه های جدید را مورد نظارت قرار می دهد .

ابداع کنندگان گونه های جدید گیاهی برای به دست آوردن چنین انحصاری باید گونه مورد ادعای خود را به ثبت برسانند. بر اساس کنوانسیون حمایت از گونه های جدید گیاهی این گونه باید جدید باشد، متمایز و یکسان باشد و همچنین پایدار بماند و منطبق با یک گونه ژنتیکی گیاهی باشد تا قابلیت ثبت را به دست آورند .

وصف جدید بودن که یک شرط حقوقی است از این جهت مطرح می شود که گونه گیاهی مورد ادعا پیش از این از نظر تجاری در معرض عرضه قرار نگرفته باشد. منطبق بودن با یک گونه ژنتیکی وصف گونه شناختی گیاه است. سه شرط متمایز، یکسانی و پایدار ماندن اوصاف و شروط فنی گونه جدید متقاضی ثبت است. منظور از متمایز بودن این است که گیاه مورد نظر باید مشخصا از دیگر گیاهان شناخته شده دسته ژنتیکی خودش متمایز و متفاوت باشد .یکسانی گونه جدید بدین معنا است که بر اساس ماهیت تکثیر، در کشت های مختلف گیاه مورد ادعا، همه ی گیاهان به دست آمده کاملا با یکدیگر یکسان باشند و یا بسیار مشابه باشند و منظور از پایداری به عنوان دیگر شرط فنی این است که در کشت های متعدد و در تکرار تکثیر و انتشار گونه کشت شده تغییر نکرده و ویژگی های اولیه خودش را از دست ندهد. بدیهی است سه شرط فوق باید توسط فرد متخصص مورد تایید قرار بگیرد تا بتوان گونه گیاهی را به عنوان یک گونه جدید به ثبت رسانید .

کنوانسیون حمایت از گونه ای گیاهی جدید سه شیوه را برای ثبت گونه های جدید گیاهی پیشنهاد می کند : الف. از طریق مکانیزم ثبت اختراع ب. از طریق یک سیستم ویژه برای گونه های جدید گیاهی ج. از طریق ترکیبی از هر دو شیوه به نظر می رسد به واسطه ابهاماتی که برای ثبت یک گونه گیاهی از طریق ثبت به عنوان یک اختراع وجود دارد اغلب کشورها مانند ایران تمایل دارند تا شیوه ویژه ای را برای ثبت گونه های جدید اختصاص دهند .

مدت زمان حمایت از گونه های جدید گیاهی برای درختان و موها ۲۵ سال و برای سایر گیاهان ۲۰ سال می باشد و در این مدت برای کشت کنندگان و محققان حقوق انحصاری تولید و باز تولید، تکثیر، فروش و بازاریابی، واردارت و صادرات در نظر گرفته شده است .

در ایران قانون ثبت ارقام گیاهی و کنترل و گواهی بذر و نهال در سال ۱۳۸۲ به تصویب مجلس شورای اسلامی رسید. متقاضی ثبت گونه جدید گیاهی باید فرم اظهارنامه مربوطه را تکمیل نماید و به موسسه تحقیقات ثبت و گواهی بذر و نهال که بر اساس ماده دوم قانون فوق تشکیل شده است، ارائه نماید .

۲-۸- اسرار تجاری

در عرصه رقابت و کسب و کار هر روز مولفه های بیشتری باعث قدرت گرفتن اصحاب بازار می شوند و قدرت چانه زنی صاحبان خود را در بازار افزایش می دهند، یکی از مقوله هایی که مالکیت فکری نیز حمایت از آن را بر عهده دارد مسئله اسرار تجاری (Trade Secrets) است، به زبان ساده برای مشخص کردن حیطه اسرار تجاری می توان گفت اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند و مالکیت فکری انحصاری دائمی را تا آن زمان برای آن در نظر می گیرد که افشا نشود، در صورت افشای اسرار، اشخاص ثالث قادر خواهند بود از آن بهره برداری کنند .

بر خلاف هر یک از مقولات مالکیت فکری، اسرار تجاری در هیچ کجا به ثبت نمی رسند و این وظیفه صاحبان اسرار است تا به هر نحوی شده از اسرار مورد ادعای خود در مقابل افشا شدن، محافظت نمایند .

معمولا برای تشخیص اسرار تجاری از معیارهای زیر بهره می برند چرا که هر اطلاعاتی را نمی توان جزء اسرار تجاری دانست؛ اسرار تجاری نباید به آسانی توسط عموم قابل شناسایی یا تعیین باشند، این اطلاعات باید دارای ارزش اقتصادی مستقل در بازار بوده و از نظر عرف تجاری به دارنده خود مزیت و اعتبار اقتصادی ببخشند. در ضمن اطلاعاتی که توسط رقبای تجاری مورد شناسایی واقع شده اند و آنها نیز از طرق صحیح به آنها دست یافته اند را نمی توان به عنوان اسرار تجاری محسوب نمود.

همانطور که اشاره شد اسرار تجاری تا زمانی که صاحبان آن اقدامات معقولی برای حفظ اطلاعات به نحو سری انجام دهند و این اسرار محرمانه باقی بمانند دارای ارزش اقتصادی هستند. برای حفظ اسرار تجاری ایجاد امنیت فیزیکی و معقول به نحوی که دسترسی افراد غیرمجاز به اسرار تجاری و سرقت آنها را ناممکن گرداند، و انعقاد قرارداد عدم افشاء با اشخاصی که بصورت مجاز و در حد لازم به اسرار تجاری دسترسی دارند، ولی بایستی متعهد شوند تا از افشاء آن و جاسوسی صنعتی و تجاری خودداری کنند الزامی است.

به منظور حفظ اسرار تجاری هر شرکتی می تواند از اطلاعات محرمانه خود از طریق قراردادهای عدم افشاء با کارکنان خود، در محدوده مقررات قانون کار، حمایت به عمل آورد. همچنین می توان طرف های قرارداد را با درج شرایطی در قرارداد ملزم به عدم افشاء اسرار تجاری و عدم ارائه آنها به سایر افراد نمود و بدین وسیله از افشاء اسرار تجاری از جمله در محیط های مجازی ممانعت نمود. همچنین می توان شرط نمود در صورتی که اسرار مورد نظر توسط ایشان افشاء گردد افشاء کننده مکلف به جبران کلیه خسارات احتمالی وارده گردد و وجه التزام مؤثری را در قبال تخلف از شرط معین نمود.

بحث و نتیجه گیری

حقوق مالکیت صنعتی در بر گیرنده مواردی از قبیل حق اختراع، علائم تجاری، طرح های صنعتی، نشان مبدا جغرافیایی، مدل های مصرفی، مدارهای یکپارچه، گونه های جدید گیاهی و اسرار تجاری است. گواهینامه ثبت اختراع یا پتنت، حقی انحصاری است که از طرف دولت به مخترع یک محصول یا یک فرآیند ارائه دهنده راه حل یک مشکل یا مسئله، اعطا می شود. یک علامت تجاری، نشانه ای است که اجازه می دهد مشتریان، کالاها و خدمات مشخصی را از سایر کالاها و خدمات متمایز سازند. طرح صنعتی صرفا به ماهیت زیبایی شناختی و تزئینی یک محصول اشاره دارد و

http://edu.nano.ir

صرفا مربوط به شکل و ظاهر یک محصول است. به عنوان یک قاعده کلی طرح صنعتی یکی از ویژگی های زیر را در بر دارد: ویژگی های سه بعدی مانند شکل یک محصول، ویژگی های دوبعدی مانند تزئینات، خطوط و رنگ و یا ترکیبی از هر دو مورد. همچنین یک طرح صنعتی برای ثبت باید جدید، اصیل و دارای شخصیت فردی باشد. نشان مبدا جغرافیایی اشاره به نام مکان جغرافیایی دارد و تضمین کننده ی کیفیت مشخصی برای یک محصول خاص است. مدل مصرفی، اختراعی است که از جنبه گام ابتکاری از سطح پایین تری نسبت به پتنت برخوردار است در حالی که شرط جدید بودن همیشه باید وجود داشته باشد. علاوه بر این، مدت حمایت برای مدل های مصرفی کوتاه تر از حق اختراع است. هر چند حمایت از مدارهای یکپارچه در سطح جهانی به مرحله اجرا نرسیده است اما کنوانسیون مستقلی موسوم به کنوانسیون واشنگتون به این مورد می پردازد. همچنین مالکیت فکری به حمایت از گونه های جدید گیاهی می پردازد تا به تلاش و مطالعات محققان در این زمینه پاسخ مناسبی بدهد. گونه گیاهی مورد ادعا باید جدید باشد، متمایز و یکسان باشد و همچنین پایدار بماند و منطبق با یک گونه ژنتیکی گیاهی باشد تا مورد حمایت قرار گیرد. اسرار تجاری، فرمول، رویه، فرآیند، طرح، ابزار، الگو یا مجموعه اطلاعاتی است که در یک کسب و کار برای به دست آوردن مزیت نسبت به رقبا مورد استفاده قرار می گیرند. مالکیت فکری، انحصار دائمی را برای مالکان اسرار تجاری تا قبل از افشا آنها در نظر می گیرد. اسرار تجاری نباید به آسانی توسط عموم قابل شناسایی یا تعیین باشند، این اطلاعات باید دارای ارزش اقتصادی مستقل در بازار بوده و از نظر عرف تجاری به دارنده خود مزیت و اعتبار اقتصادی ببخشند.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2. http://2221404.persianblog.ir

3.http://www.ghavanin.ir/PaperDetail.asp?id=767

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت پنجم: علائم تجاری

یکی از موارد مورد حمایت مالکیت فکری، علائم تجاری می باشد که از مصادیق حقوق مالکیت صنعتی می باشد. یک علامت تجاری یا خدماتی، نشانه ای متمایزکننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که بوسیله یک شخص حقیقی، شرکت یا گروهی از اشخاص /شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند. این نشان می تواند هر کلمه، حرف، عدد، عکس، شکل، رسم و یا ترکیب آنها باشد .امروزه حتی علائم سه بعدی، اصوات و شعارهای تبلیغاتی و حتی نشان های قابل استشمام (بوها) نیز مورد استفاده قرار می گیرد. حمایت از علامت تجاری از طریق ثبت یا استفاده امکان پذیر می باشد، این بستگی به قوانین داخلی کشورها دارد. در مواردی که علامت گمراه کننده باشد یا بیانگر ویژگی فقط یکی از محصولات یا خدمات شرکت یا ناقص نظم عمومی و اخلاق حسنه و یا نشان رسمی دولتی باشد امکان دارد اظهارنامه تقاضای علامت تجاری رد شود. بر اساس نوع فعالیت تجاری و خدماتی و فردی یا گروهی بودن آن، علایم تجاری دارای انواعی از قبیل علامت تجاری، علامت خدماتی، علامت جمعی، علامت گواهی کننده و علامت شناخته شده و مشهور است. همچنین از دیدگاهی دیگر علائم تجاری بصورت کلمات ابداعی یا کلمات عجیب و غریب، علامت های قراردادی و علامت های اشاره ای دسته بندی می شود.

۱- تعریف علامت تجاری و موارد قابل ثبت

یکی از موارد مورد حمایت مالکیت فکری، علائم تجاری می باشد که از مصادیق حقوق مالکیت صنعتی می باشد. یک علامت تجاری یا خدماتی(trade mark) ، نشانه ای متمایزکننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که بوسیله یک شخص حقیقی، شرکت یا گروهی از اشخاص/ شرکت ها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند.

در ماده ۱ ثبت علایم تجاری و اختراعات مصوب ۱ تیرماه ۱۳۱۰، علائم تجاری بصورت زیر تعریف می شود: "علامت تجاری عبارت از هر قسم علامتی است اعم از نقش، تصویر، رقم، حرف، عبارت، مهر لفاف و غیر آن که برای امتیاز و تشخیص محصول صنعتی، تجارتی یا فلاحتی اختیار می شود. ممکن است یک علامت تجارتی برای تشخیص محصول جماعتی از زارعین یا ارباب صنعت یا تجار و یا محصول یک شهر و یا یک ناحیه از مملکت اختیار شود"

بنابراین علامت تجاری نشانی است که قادر است محصولات یا خدمات یک بنگاه را از محصولات و خدمات بنگاه های دیگر متمایز سازد. این نشان می تواند هر کلمه، حرف، عدد، عکس، شکل، رسم و یا ترکیب آنها باشد. در شکل ۱ نمونه هایی از علائم تجاری نمایش داده شده است. توسعه روزافزون محصولات و خدمات در سطح دنیا موجب شده است علائم و نشان هایی که پیش تر به عنوان علامت تجاری پذیرفته نبودند، امروز مورد پذیرش قرار بگیرند. مانند علائم سه بعدی، اصوات و شعارهای تبلیغاتی و حتی نشان های قابل استشمام (بوها). در عین حال برخی

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

http://edu.nano.ir

شکل ۱– نمونه هایی از علائم تجاری

از کشورها نظیر ایران، صرفا علائم گرافیکی که قابل رویت باشند را ثبت می نمایند.

اولین کارکرد علامت تجاری متمایز ساختن کالاها یا خدمات یک بنگاه تجاری از دیگری است، اما آن زمان که محصولات و خدمات تحت یک علامت تجاری خاص بتوانند رقبای خود را از میدان تجارت خارج کند و بر آنان توفق یابند، علامت تجاری جایگاه دیگری می یابد، چرا که صاحب علامت اکنون ابزار لازم برای رقابت را به دست آورده است، آن گاه که مشتریان حاضر هستند برای به دست اوردن کالا یا خدمات تحت یک علامت تجاری خاص هزینه بیشتری پرداخت کنند، علامت تجاری به جایگاه و کارکرد خودش در تجارت دست یافته است و اینجا است که مالکیت فکری برای حفظ حقوق و منافع صاحبان علائم تجاری برای ثبت کنندگان این علائم، انحصارات و حمایت های ویژه را ارایه می نماید. چرا که اگر یکی از رقبا با علامت مشابه محصول یا خدماتی را با کیفیت نازل به بازار عرضه نماید به طور قطع به شهرت و اعتبار علامت اصلی لطمه وارد خواهد کرد.

حمایت از علامت تجاری از طریق ثبت یا استفاده امکان پذیر می باشد، این بستگی به قوانین داخلی کشورها دارد ممکن است در کشوری برای اینکه یک علامت تجاری مورد حمایت قرار گیرد باید مانند دیگر مقوله های مالکیت فکری به ثبت برسد و یا صرفا استفاده از آن برای حمایت کافی باشد. اما هم چون دیگر مقوله ها حمایت از حق ثبت شده در حوزه ملی است یعنی اگر علامتی در یک کشور مورد حمایت قرار گرفت این حمایت به دیگر کشورها تسری پیدا نمی کند و باید به قوانین داخلی کشورها رجوع نمود. اما در عرصه بین المللی کشورها برای حل این مسئله اقدام به ایجاد یک سیستم ثبت بین المللی علائم نموده اند تا بتوان با سهولت بیشتری علائم تجاری را در سطح بین المللی مورد حمایت قرار دهند. سیستم مادرید به ثبت کنندگان علامت تجاری در این سیستم حمایتی را وسیع از نظر جغرافیایی اعطا می کند .

۲– موارد غیرقابل ثبت به عنوان علامت تجاری

مواردی که امکان دارد اظهارنامه تقاضای علامت تجاری رد شود یا غیرقابل ثبت باشد عبارتند از:

•در جاییکه ممکن باشد مشتریان، علامت تجاری را با علامتی که قبلاً ثبت شده یا یک علامت مشهور ثبت نشده (ولی به کار برده شده) اشتباه بگیرند؛

•مواقعی که علامت تجاری، بیانگر ویژگی فقط یکی از محصولات یا خدمات شرکت باشد؛

•جایی که در علامت یک اصطلاح جغرافیایی وجود داشته باشد که موجب گمراه شدن شود و علاوه بر آن نباید آن اصطلاح به وسیله یک شرکت منحصر شود؛

•علامت تجاری نباید ناقص نظم عمومی و اخلاق حسنه باشد؛

•در علامت تجاری نباید از یک نشان رسمی دولتی مانند طرح نظامی، پرچم یا علامت های دیگر استفاده شده باشد.

۳– چارچوب های قانونی در ثبت علایم تجاری

در برخی از کشورها، حمایت از علامت تجاری به دو طریق صورت می گیرد: از طریق ثبت و یا از طریق استفاده مکرر آن. ولی در اکثر کشورها جهت استفاده از حمایت های قانونی علایم تجاری، شما ملزم به ثبت علایم تجاری خود

در آن کشور هستید. در قانون ثبت اختراع، طرح های صنعتی و علامت تجاری ایران مصوب ۱۳۸۶، سابقه استعمال برای ثبت کننده، حق تقدم نمی آورد. به هر حال توصیه می شود برای کسب حمایت بهتر و قوی تر، شرکت ها علامت تجاری یا خدماتی خود را در کشور هدف ثبت نمایید ولو اینکه برای ثبت در آنجا مختار باشند

در صورتی که شرکت شما قصد استفاده از حمایت های قانونی علامت تجاری می باشد، باید اظهارنامه علامت تجاری را به دفتر علامت تجاری ملی یا منطقه ای تسلیم کند. بعد از پرداخت حق الزحمه های قانونی به دفاتر مربوطه، روند بررسی اظهارنامه آغاز خواهد شد .

از آنجا که حقوق حاکم بر علامت های تجاری یک کشور، فرآیندی برای دادرسی به اعتراضات را فراهم میآورد، بعد از پاسخگویی و بررسی اعترضات، اظهارنامه منتشر خواهد شد و هر شخص ذینفعی که حقوق آن توسط ثبت این علامت تجاری متأثر شود، برای اعتراض فرصت قانونی دارد .

در نتیجه دفاتر ثبت علامت تجاری پس از بررسی شواهد ارایه شده توسط طرفین، در خصوص علامت تجاری مربوطه تصمیم گیری می کند که این تصمیم معمولاً قابل تجدیدنظر خواهد بود.

با توجه به قوانین ملی، مدت اولیه ثبت معمولاً ۱۰ سال است. با این حال برخلاف دیگر مصادیق مالکیت صنعتی، ثبت علامت ها می تواند بر اساس پرداخت منظم شارژ ده ساله به طور دائمی تمدید شود. به عبارت دیگر به شرط پرداخت شارژ ده ساله، حقوق علامت تجاری/خدماتی مادام العمر تمدید خواهد شد.

٤- انواع علایم تجاری قابل ثبت

بر اساس نوع فعالیت تجاری و خدماتی و فردی یا گروهی بودن آن، علایم تجاری مختلفی وجود دارد. که در ذیل آورده شده است:

الف (علامت تجاری: علامتی که برای تشخیص کالاهایی که توسط شخص یا بنگاه خاص تولید شده اند به کار می روند. مانند علامت شرکت تولیدی (اسنوا)

ب (علامت خدماتی :(Service Marks) علامتی که برای تشخیص خدماتی که شخص یا بنگاه خاص ارئه می دهد به کار می رود مانند علامت شرکت هواپیمایی(هما)

ج (علامت جمعی :(Collective Marks) علامتی که برای تشخیص کالاها یا خدمات تولید شده یا ارائه شده توسط اعضا یک اتحادیه یا انجمن به کار می رود .مانند اتحادیه تولیدکنندگان (فرش)

د) علامت گواهی کننده: علامتی برای تشخیص کالا یا خدماتی که موازین خاصی را رعایت می کنند. مانند علامت «نانونماد».

ه) علامت شناخته شده و مشهور :(Well- Known Marks) علامتی که در بازار مشهور و کاملا شناخته شده محسوب می شود و در نتیجه این شهرت از حمایت بیشتری برخوردار می شود .

۵- نکات کلیدی در ابداع یا انتخاب علامت تجاری (برند)

علایم تجاری نشان‌دهنده کسب و کار شرکت هستند. این علایم به مشتریان اجازه می دهند تا محصولات و خدمات شرکت شما را از شرکت‌ها و رقیبان دیگر متمایز سازند؛ بنابراین، کالاها و خدمات شرکت شما می توانند از بازار بهتری برخوردار شوند. علایم تجاری صرفاً معرف شرکت شما نیستند، بلکه ضمانت‌کننده کیفیت پایدار محصولات و خدمات شما نیز هستند. کیفیت موجب می‌شود تا مشتری با انتظاراتی که در اثر کیفیت خوب محصولات شما برای او ایجاد شده است به خرید محصولات شما ادامه دهد. بنابراین، شما باید مراقبت هایی را در انتخاب و طراحی علامت تجاری مناسب، حفاظت از آن علامت، استفاده محتاطانه از علامت در تبلیغات و حفاظت کردن از علامت در برابر استفاده‌های نادرست و گمراه کننده، به عمل آورید.

در هنگام انتخاب یک علامت تجاری، باید تحقیق کنید که آیا علامت در نظر گرفته شده یا مشابه آن پیش از این توسط شرکت های دیگر برای دسته ای از محصولات یا

http://edu.nano.ir

خدمات و بازارهای هدف شما به ثبت رسیده اند یا خیر. این نوع اطلاعات با انجام جستجوی علامت تجاری به دست می آیند. در ابتدا لازم است از تعارض های غیرضروری با مؤسسات دیگر و از دست رفتن منابع بسیار حیاتی اجتناب کنیم .

هنگامی که شما بانک اطلاعات علایم تجاری را برای علامت های متعارض جستجو کردید، باید بهترین روش حمایتی از آن ها را نیز مورد توجه قرار دهید .

ابداع یا انتخاب یک علامت تجاری کار ساده ای نیست. در واقع، شرکت های متخصصی وجود دارند که کار اصلی آنها یافتن یا توسعه یک علامت مناسب بر اساس نیازهای شماست. با وجود اینکه هیچ قاعده ثابتی در مورد این¬که چه چیزی می تواند یک علامت تجاری موفق باشد وجود ندارد، اما دستورالعمل های مفیدی در مورد انتخاب یک علامت تجاری وجود دارد .نخست، باید مطمئن شوید که علامت پیشنهادی الزامات حقوقی لازم برای ثبت به عنوان علامت تجاری را دارد. مهم تر از همه، علامت تجاری شما باید به اندازه کافی متمایز باشد تا توسط دفاتر علامت تجاری ملی و خارجی قابل حمایت و قابل ثبت باشد. ویژگی‌های ذاتی متمایزکننده علامت تجاری موجب تسریع فرآیند شناخت به وسیله مشتریان خواهند شد. برخی نکات که بر اثر تجربه بدست آمده است عبارتنداز:

•باید خواندن، هجی کردن (املاء نوشتن) تلفظ و به خاطرآوری علامت به تمامی زبانهای مورد نظر آسان باشد.

•نباید در زبان عامیانه دارای معانی یا بار معنایی بد و نامناسبی باشد.

•اگر هدف شما تجاری سازی محصول در خارج از کشور است، ضمن اینکه نباید علامت دارای معانی بدی باشد، باید برای بازارهای صادراتی نیز مناسب باشد .

•علامت نباید موجب سردرگمی شود و باید با ذات و ماهیت محصول ارتباط داشته باشد.

•علامت باید با تمامی رسانه‌های تبلیغاتی سازگاری داشته باشد.

٦- مدل های مختلف در ابداع و انتخاب علامت تجاری

علامت تجاری انتخاب شده در یکی از دسته های زیر قرار می گیرد:

کلمات ابداعی یا کلمات «عجیب و غریب» Coined word or fanciful word کلمات ابداعی، کلماتی اختراعی هستند که در هیچ یک از زبان ها معنی درستی ندارند. مثل کوداک یا اکزون). مزیت این کلمات ابداعی این است که به آسانی قابل تشخیص و حمایت هستند. اما کلمات ابداعی این عیب را دارند که یادآوری آنها برای مصرف کنندگان دشوارتر است و در نتیجه به اقدامات و هزینه‌های بیشتری برای تبلیغات آنها در میان مصرف کنندگان نیازمند است .

علامت های قراردادی :(Arbitrary Marks) علامت های قراردادی، متشکل از کلماتی است که دارای معنی هستند. با این وجود، معانی چنین کلماتی هیچ ربطی به محصول یا کیفیت آن ندارد (مثلاً علامت Apple برای کامپیوتر). وضعیت این کلمات نیز همانند کلمات ابداعی است، در حالیکه سطح و سهولت حفاظت عموماً بیشتر است، هیچ ارتباط مستقیمی میان علامت و محصول وجود ندارد و در نتیجه نیاز به قدرت بازاریابی بیشتری برای ایجاد چنین ارتباطی در ذهن مشتریان است.

علامت های اشاره ای :(Suggestive Marks) علامت هایی هستند که به یک یا برخی از ویژگی های محصول اشاره می کنند. جذابیت این علامت های تجاری در این واقعیت است که آنها به عنوان شکلی از تبلیغات عمل می کنند و ممکن است ارتباط مستقیمی در ذهن مشتریان میان این علامت تجاری و کیفیت های مورد نظر در محصول برقرار شود. با این حال، مشکل این نوع علامت‌ها این است که ممکن است برخی از مراجع قضایی، برای اعمال معیارهای حمایتی از علامت‌های تجاری، علامت اشاره ای را خیلی توصیفی در نظر بگیرند و آنها را به اندازه کافی متمایز کننده محصول تشخیص ندهند .

http://edu.nano.ir

۷- مدیریت فرآیند جستجوی علامت تجاری

به عنوان گام نخست، برای حمایت از علامت های تجاری، توصیه می شود، با جستجوی دقیق علامت تجاری، مطمئن شوید که علامت تجاری موردنظر پیش از این به وسیله شرکتهای دیگر در بازار یا بازارهای هدف استفاده نشده باشد. دفاتر علامت تجاری در خیلی از کشورها علامت ها را بدون مقایسه آنها با علامت های از پیش ثبت شده و درخواستهایی که زودتر دریافت شده اند ثبت می کنند، اما این گونه واگذاری ها به رقبای بالقوه شما فرصت می دهد که هنگامی که علامت یا اظهارنامه ثبت شده منتشر شد به آن اعتراض نمایند. بنابراین، ثبت علامت تجاری در چنین کشورهای تضمین نمی کند که آیا علامت تجاری شما حقوق دیگران را نقض می کند یا خیر؟ از این رو مهم است که قبل از برنامه ریزی برای صادرات، تا آنجا که امکان دارد پایگاه های اطلاعاتی مربوط به علایم تجاری را پیش از استفاده از آن جستجو کنید.

جستجوهای علایم تجاری می‌تواند از طریق پایگاه‌های داده های آنلاین (در کشورهای محدودی که اخیراً چنین خدماتی را ارائه می کنند)، شرکتهای تخصصی، یا در اداره ملی ثبت علایم تجاری انجام شود. مهم است که به یاد داشته باشید، علامت های قبلی که مشابه علامت شما هستند می توانند به آسانی شناسایی گردند، در حالی که تشخیص دادن علامتهای تجاری مشابه که وارونه شده علامت تجاری شرکت شما هستند به طور گمراه کننده ای دشوار است. به علت مزیتهای این مسئله، توصیه می‌شود که از خدمات یک مؤسسه صلاحیت دار در زمینه علامت تجاری یا یک وکیل برای جستجوی علامت تجاری شرکت خود استفاده کنید.

از آنجا که خیلی از علایم تجاری (به استثنای علامت های مشهور) تنها از کالاها یا خدماتی که ثبت شده‌اند، یا کالاها یا خدماتی که مشابه آنها هستند حمایت می کنند، علامت تجاری ثبت شده شما ممکن است به طور قانونی توسط دیگران برای بازاریابی کالاها یا خدماتی که مربوط به شرکت شما نیست مورد استفاده قرار گیرند .

بحث و نتیجه گیری

یک علامت تجاری یا خدماتی، نشانه ای متمایزکننده است که محصولات یا خدمات مشخصی که بوسیله یک شخص حقیقی، شرکت یا گروهی از اشخاص/ شرکتها تولید یا فراهم شده را قابل شناسایی می نماید و اجازه می دهد تا مشتریان، این کالاها و خدمات را از کالاها و خدمات دیگر متمایز سازند. بنابراین اولین کارکرد علامت تجاری متمایز ساختن کالاها یا خدمات یک بنگاه تجاری از دیگری است، اما آن زمان که محصولات و خدمات تحت یک علامت تجاری خاص بتوانند رقبای خود را از میدان تجارت خارج کند علامت تجاری به جایگاه و کارکرد خودش در تجارت دست یافته است. اینجا است که حمایت مالکیت فکری از علائم تجاری اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کند. حمایت از علامت تجاری از طریق ثبت یا استفاده امکان پذیر می باشد، این بستگی به قوانین داخلی کشورها دارد. به هر حال توصیه می شود برای کسب حمایت بهتر و قویتر، شرکت ها علامت تجاری یا خدماتی خود را در کشور هدف ثبت نمایید. نخست، باید مطمئن شوید که علامت پیشنهادی الزامات حقوقی لازم برای ثبت به عنوان علامت تجاری را دارد. در مواردی که علامت گمراه کننده باشد یا بیانگر ویژگی فقط یکی از محصولات یا خدمات شرکت یا ناقص نظم عمومی و اخلاق حسنه و یا نشان رسمی دولتی باشد امکان دارد اظهارنامه تقاضای علامت تجاری رد شود. همچنین باید علامت تجاری جدید باشد و پیش از این به وسیله شرکت های دیگر در بازار یا بازارهای هدف استفاده نشده باشد. مهم تر از همه، علامت تجاری شما باید به اندازه کافی متمایز باشد تا توسط دفاتر علامت تجاری ملی و خارجی قابل حمایت و قابل ثبت باشد .

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱- موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2- http://2221404.persianblog.ir

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت ششم : مدیریت دارایی های فکری و تبدیل مالکیت فکری به دارایی های منفعت ساز

ایده های «نوآور و خلّاق» اساس کسب و کار شرکت های موفّق هستند، با این وجود ایده های صرف از ارزش اقتصادی کمی برخوردارند. برای تبدیل ایده های نوآورانه و اختراعات به محصولات رقابتی، مالکیّت فکری و بویژه گواهینامه های اختراع حیاتی است. دستیابی به حقوق انحصاری، تحکیم جایگاه شرکت در بازار، بازگشت سریعتر سرمایه گذاری ها، فرصت لیسانس دهی یا فروش اختراع، افزایش قدرت چانه زنی و ایجاد تصویر مثبت از شرکت، منافع حاصل از ثبت اختراعات است. از طرفی دیگر ثبت اختراع توسط اشخاص دیگر، از دست دادن مزایای اختراع، احتمال برای لیسانس، فروش یا انتقال فناوری، از معایب عدم توجه به ثبت اختراع می باشد .پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در فرآیند دست یابی به حمایت های مالکیت فکری ممکن است با چالش هایی از قبیل کمبود نیروی انسانی متخصص در حوزه ی مالکیت فکری، بالا بودن هزینه ها به خصوص در فرآیند ثبت اختراعات و عدم برخورداری از دانش کافی در مورد حقوق مالکیت فکری و روش های حمایت از آنها در درون شرکت مواجه باشند. شرکت ها جهت بهره برداری از دانش فنی و خلاقیت خود، باید برای به دست آوردن مالکیت فکری، بهره برداری، پایش و اعمال آن، استراتژی تدوین کنند.

۱- تبدیل مالکیت فکری به عنوان یک دارایی های منفعت ساز

ایده های «نوآور و خلّاق (Innovative and creative)» اساس کسب و کار شرکت های موفّق هستند، با این وجود ایده های (Ideas) صرف از ارزش اقتصادی کمی برخوردارند. برای اینکه شرکت شما قادر باشد ایده ها را به محصولات و خدمات نوآورانه تبدیل و از آن تحصیل سود نماید، نیازمند توسعه و تجاری سازی موفّق آنها است. برای تبدیل ایده های نوآورانه و اختراعات به محصولات رقابتی، مالکیّت فکری (به طور خاص گواهی نامه های اختراع) حیاتی است، چراکه باعث افزایش قابل توجّه حاشیه های سود شرکت شما خواهد شد.

همچنین پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان می توانند با استفاده از اعطای گواهی نامه های اختراعات و فروش آن ها از طریق قراردادهای لیسانس (حقّ امتیاز) به شرکت های دیگر که توانایی و ظرفیت لازم برای تجاری سازی آنها را دارند، سود ببرند. چنین کاری علاوه بر اینکه موجب کاهش هزینه های جاری شرکت های دانش بنیان می شود، می تواند بدون سرمایه گذاری هنگفت برای تجاری سازی، موجب کسب درآمد شود، مانند کسب درآمد حاصل از فروش اختراع یا اختراعات کارکنان شرکت تان به طرف ثالث .

۱-۱- ضرورت ثبت اختراعات و منافع آن

الف) حقوق انحصاری: گواهی نامه ی ثبت اختراع، برای شرکت و اشخاص حقوق انحصاری فراهم می کند. با به دست آوردن گواهی نامه های ثبت اختراع، معمولاً شرکت شما اجازه ی استفاده و بهره برداری انحصاری از اختراع را برای یک دوره ۲۰ ساله از تاریخ ثبت اظهارنامه اختراع می دهد.

ب) تحکیم جایگاه شرکت در بازار: به واسطه این حقوق انحصاری، شرکت قادر خواهد بود تا دیگران را از استفاده

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

http://edu.nano.ir

غیرمجاز تجاری اختراع تان بازدارد. از این طریق رقابت کم تر می شود و شرکت خودش را به عنوان تنها بازیگر برتر در بازار مطرح می کند .

ج) بازگشت سریع تر سرمایه گذاری ها: با سرمایه گذاری مقدار قابل توجّهی پول و صرف زمان در توسعه محصولات نوآورانه، شرکت شما قادر خواهد بود که زیر چتر حقوق انحصاری این محصولات، آنها را تجاری سازی نماید و سرمایه هزینه شده را بازگشت دهد .

د) فرصت لیسانس دهی یا فروش اختراع: در صورتی که شما تمایلی به بهره برداری تجاری از گواهی نامه ثبت اختراع خودتان نداشته باشید، می توانید آن را به صورت کامل بفروشید و یا لیسانس حقّ بهره برداری تجاری آن را به شرکت دیگری واگذار نمایید و از طریق آن برای شرکت خودتان درآمدزایی نمایید.

ه) افزایش قدرت چانه زنی: اگر شرکت شما در حال تلاش برای به دست آوردن حقّ انحصاری اختراعات ثبت شده ی دیگران از طریق قرارداد لیسانس است، سبد دارایی های فکری شما (اختراعات ثبت شده به نام شرکت شما) می تواند قدرت چانه زنی شما در مذاکرات تجاری را افزایش دهد. بر این اساس است که گواهی نامه های ثبت اختراع شرکت شما در فرایند مذاکره از طریق یک موافقت نامه لیسانس متقابل (Cross Licensing Arrangement)، می تواند منفعت قابل توجّهی را برای شرکت شما به ارمغان آورد، به طوری که حقوق ثبت اختراع می تواند میان شرکت شما و شرکت دیگر مبادله شود.

و) تصویر مثبت برای شرکت شما: شرکای تجاری، سرمایه گذاران و سهام داران ممکن است دارایی های فکری)تعداد اختراعات ثبت شده) شرکت را دلیلی بر بالا بودن سطح توانمندی ها و ظرفیت های تخصّصی و فناورانه شرکت شما مورد توجّه قرار دهند که خود می تواند برای جذب سرمایه گذاری ها و تأمین مالی بیشتر، یافتن شرکای تجاری و افزایش ارزش بازار شرکت شما مفید باشد.

لازم به ذکر است که در بسیاری از موارد، جایی که شرکت صرفاً کالاهای موجود خود را بهبود داده است و بهبودهای انجام شده ابداعی نبوده و قابلیت ثبت به عنوان یک اختراع را ندارند. در این صورت حقوق مدل های کاربردی (Utility Model)می تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای ثبت اختراع باشد. البتّه به شرطی که در کشور موردنظر زیرساخت های حقوقی پیش بینی شده باشد(در قانون مالکیت فکری ایران، حمایت از مدل های کاربردی (مدل ها مصرفی یا اختراعات کوچک) پیش بینی نشده است. و غالبا مدل های کاربردی تحت عنوان اختراع در کشور ثبت می شود). در مواردی نیز ممکن است شرکت تصمیم بگیرد نوآوری های شرکت را به عنوان اسرار تجاری محافظت نماید و از ثبت اختراع آن خودداری نماید که در این صورت لازم است شرکت اقدامات مناسبی را برای حفظ اطّلاعات محرمانه اتّخاذ نماید.

۱-۲- مضرّات عدم توجّه به ثبت اختراع

الف (هرشخص دیگری می تواند آن اختراع را ثبت کند: در خیلی از کشورها به استثناء ایالات متّحده امریکا، اوّلین شخص یا اوّلین مؤسّسه ای که برای ثبت یک اختراع اقدام قانونی نماید، حقّ تقدّم بر ثبت اختراع را خواهد یافت. این بدین معنی است که اگر اختراع تان یا اختراع کارمندان شرکت تان را ثبت نکنید، هر شخص دیگری کسی که امکان دارد اختراعی مشابه یا معادل اختراع شما را بعداً توسعه داده باشد می تواند آن را ثبت نماید و به–طور قانونی شرکت شما را از بازار محصولات این اختراع محروم نماید و فعّالیت های توسعه ای شرکت شما را با مشکل مواجه نماید (فعّالیت شما را محدود نماید) تا جایی که از نظر قانونی شرکت شما بایستی برای استفاده¬ی مجاز از این اختراع، حقّ الزّحمه لیسانس را به آن فرد یا شرکت پرداخت نماید .

ب) رقبا مزیّت اختراع را از شما خواهند ربود: اگر محصولی از شرکت شما در بازار رقابتی موفّق شود، بسیاری

http://edu.nano.ir

از شرکت های رقیب را وسوسه خواهد نمود تا محصولی مشابه محصول شما را بدون اجازه شما تولید کند و از آن به صورت غیرقانونی استفاده نماید. شرکت های بزرگتر ممکن است این مزیّت اقتصادی شما را با جایگزین کردن محصول ارزان تر و کامل تر به بازار عرضه نماید، این موضوع می تواند بازار و سهم شرکت شما را به طور قابل توجّهی کاهش دهد. حتی شرکت های رقیب خیلی کوچک هم می توانند محصول مشابه محصول شرکت شما را تولید کنند که غالباً با قیمت پایین تر آن را به فروش می رسانند، به طوری که بازار موجود جبران هزینه های تحقیق و توسعه ای شما را نمی دهد.

ج) احتمال برای لیسانس، فروش یا انتقال فناوری شدیداً به تأخیر می افتد: بدون حقوق مالکیّت فکری، امکان انتقال فناوری اگر ناممکن نباشد بسیار مشکل خواهد بود. مالکیّت حقوقی یک فناوری متضمن انتقال فناوری است که می تواند به تنهایی و به طور مؤثّری از طریق حمایت از حقوق مالکیّت فکری مناسب به دست آید. از این گذشته هرکجا که مذاکراتی برای انتقال فناوری معیّنی مطرح شود، بدون حمایت مالکیّت فکری در فناوری مورد بحث، طرفین معامله برای آشکارسازی اختراع خودشان اعتماد کافی نخواهند داشت. بنابراین برای به دست آوردن فناوری از طریق لیسانس، حمایت از مالکیّت فکری (خصوصاً حمایت از ثبت اختراع)، ضروری خواهد بود .

۲- چالش های کسب مالکیت‌های فکری

در هزاره جدید دارایی های فکری، ارزشمندترین دارایی شرکت ها محسوب می شوند .بطوریکه مالکیت دارایی های فکری در حال تبدیل شدن به یک عامل محوری برای شرکت های دانش بنیان قلمداد می شود. بهرحال ممکن است که پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در فرآیند دست یابی به حمایت های مالکیت فکری با چالش هایی مواجه شوند این چالش ها عبارتند از :

•کمبود نیروی انسانی متخصص در حوزه‌ی مالکیت فکری، برای مثال، در جستجوهای مقدماتی و فرآیندهای دیگری که باید پیش از ثبت مالکیت فکری انجام شود.

•بالا بودن هزینه ها به خصوص در فرآیند ثبت اختراعات. این هزینه ها می تواند با احتساب هزینه های مربوط به ترجمه اسناد و حق الزحمه‌های مربوط به وکلا و مؤسسات مالکیت فکری نیز بالاتر برود.

•برخوردار نبودن از دانش کافی در مورد حقوق مالکیت فکری و روش‌های حمایت از آنها در درون شرکت.

۳- مدیریت دارایی های فکری و استراتژیهای حاکم بر آن

در بحث مدیریت دارایی های فکری به موضوع دست یابی صحیح به حقوق مالکیت فکری از طریق دفاتر ملی مالکیت فکری پرداخته می شود. حقوق مربوط به اختراع و علایم تجاری به تنهایی ارزشمند نیست، مگر از آنها به صورت مناسبی بهره برداری شود. از این گذشته، ممکن است بخشی از دارایی های فکری ارزشمند یک شرکت نیازی به ثبت نداشته باشد، بلکه مستلزم اقدامات حمایتی دیگر باشد (به عنوان مثال، موافقت نامه های محرمانگی)

مؤسساتی که درصدد هستند از دانش فنی و خلاقیت خود حداکثر بهره را ببرند، باید استراتژی مالکیت فکری مناسبی در خصوص کسب وکار خود تدوین و آن را با استراتژی کلی کسب و کار شرکت هم خوان کنند. به عبارتی، باید در هنگام تدوین طرح کسب و کار و استراتژی بازاریابی خود به موضوع مالکیت فکری توجه کنند. یک استراتژی اساسی مالکیت فکری حداقل شامل موارد ذیل است:

۳-۱- استراتژی برای به دست آوردن مالکیت فکری

محصولات یا خدمات به تنهایی ممکن است توسط اشکال گوناگونی از حقوق مالکیت فکری (که قلمروهای مختلف آن محصولات یا خدمات را تحت پوشش قرار می دهد) مورد حمایت قرار گیرند. شرکت دانش بنیان باید مجموعه ای از بهترین حقوق حمایتی را بررسی نماید و تلاش کند که هر چه سریع تر همه این حقوق را به دست آورد .شرکت های دانش بنیان باید توجه داشته باشند که

http://edu.nano.ir

تشکیل یک سهام جامع مالکیت فکری می‌تواند یک سرمایه گذاری اساسی برای شرکت باشد. این موضوع به خصوص در مورد اختراعات دارای اهمیت است. از این رو، شرکت های دانش‌بنیان باید با دقت زیاد و به صورت موردی هزینه ها و منافع ثبت اختراعات را مورد ارزیابی قرار دهند و استراتژی یا برنامه مناسبی برای دست یابی به اختراعاتی که متناسب با توانایی مالی و فرصت های بازار است، تدوین کنند .

۳-۲- استراتژی برای بهره برداری از مالکیت فکری

دارایی های فکری می توانند به روش های گوناگونی مورد بهره برداری قرار گیرند؛ از جمله این روش ها عبارتنداز :

•تجاری سازی محصولات و خدمات حمایت شده مالکیت فکری از طریق موافقت نامه های حق امتیاز (لیسانس) و فرانشیز؛

•فروش دارایی های فکری به شرکت های دیگر؛

•سرمایه‌گذاری‌های مشترک؛

•استفاده از موافقت نامه های لیسانس متقابل مالکیت‌های فکری برای دست یابی به فناوری شرکت–های دیگر

• استفاده از مالکیت فکری برای به دست آوردن هزینه‌های مالی مربوط به کسب و کار (ضمانت، وثیقه و ...)

بنابراین، پژوهشگران و شرکت ها باید به صورت موردی تصمیم گیری کنند که چگونه می توانند از دارایی های فکری خود در سطوح داخلی و بین المللی حداکثر بهره برداری را به عمل آورند.

۳-۳- استراتژی برای پایش مالکیت فکری

استفاده منظم از پایگاه های اطلاعاتی (یکی از پایگاه های اطلاعاتی سودمند برای پایش اختراعات ثبت شده، پایگاه Qpatو یا Orbit می باشد که در مقالات بعدی توضیح داده خواهد شد.) مربوط به اختراعات و علایم تجاری برای شرکتها بسیار سودمند است. برخی منافع به شرح ذیل است:

•برای دست‌یافتن به تحولات فنی و فناوری‌های جدید،

•برای شناسایی شرکاء یا تأمین¬کنندگان جدید در قراردادهای حق امتیاز،

•فرصت های بازاری جدید،

•پایش فعالیت های رقبا،

•شناسایی نقض کنندگان احتمالی،

•اجتناب از نقض حقوق رقابتی.

۳-٤- استراتژی برای اعمال مالکیت فکری

به دلیل بالا بودن هزینه‌های مربوط به برخی از اختلافات مربوط به مالکیت فکری و به خاطر ضررهایی که ممکن است در اثر وجود کالاهای تقلبی در بازار به وجود آید، تدوین استراتژی شفاف برای اعمال مالکیت فکری شرکت حیاتی است.

بحث و نتیجه گیری

ایده های »نوآور و خلّاق «صرف از ارزش اقتصادی کمی برای شرکت ها برخوردارند .تبدیل ایده ها به محصولات و خدمات نوآورانه و کسب سود، نیازمند توسعه و تجاری سازی موفّق آنها است. برای تبدیل ایده های نوآورانه و اختراعات به محصولات رقابتی، مالکیّت فکری و بویژه گواهی نامه های اختراع حیاتی است .دستیابی به حقوق انحصاری، تحکیم جایگاه شرکت در بازار، بازگشت سریع تر سرمایه گذاری ها، فرصت لیسانس دهی یا فروش اختراع، افزایش قدرت چانه زنی و ایجاد تصویر مثبت از شرکت، نشان دهنده ضرورت ثبت اختراعات و منافع حاصل از است. از طرفی دیگر ثبت اختراع توسط اشخاص دیگر، از دست دادن مزایای اختراع، احتمال برای لیسانس، فروش یا انتقال فناوری، از معایب عدم توجه به ثبت اختراع می باشد. پژوهشگران و شرکت های دانش بنیان در فرآیند دست یابی به حمایت های مالکیت فکری ممکن است با چالش هایی از قبیل کمبود نیروی انسانی متخصص در حوزه‌ی مالکیت فکری، بالا بودن هزینه‌ها به خصوص در فرآیند ثبت اختراعات و عدم برخورداری از دانش کافی در مورد حقوق مالکیت فکری و روش‌های حمایت از آن ها

http://edu.nano.ir

در درون شرکت مواجه باشند. حقوق مربوط به اختراع و علایم تجاری به تنهایی ارزشمند نیست، مگر از آنها به صورت مناسبی بهره برداری شود. مؤسساتی که درصدد هستند از دانش فنی و خلاقیت خود حداکثر بهره را ببرند، باید استراتژی مالکیت فکری مناسبی در خصوص کسب وکار خود تدوین و آن را با استراتژی کلی کسب و کار شرکت هم خوان کنند. این استراتژی حداقل شامل استراتژی برای به دست آوردن مالکیت فکری، استراتژی برای بهره برداری از مالکیت فکری، استراتژی برای پایش مالکیت فکری و استراتژی برای اعمال مالکیت فکری می باشد.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2. http://www.wipo.int/portal/index.html.en

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت هفتم: قوانین و معاهدات بین المللی و داخلی در زمینه حقوق مالکیت فکری

از دو قرن پیش تمایل کشورها برای متحدالشکل کردن قوانین داخلی و بین المللی در زمینه حمایت از مقولات مربوط به مالکیت فکری افزایش یافت و این مسئله را می توان نتیجه شکست نمایشگاه بین المللی اختراعات و ابداعات وین ۱۸۷۳ دانست. به دنبال این اتفاق، چند کنگره برگزار شد و نهایتا کنوانسیون پاریس به تصویب رسید که سرآغاز تدوین مقررات بین المللی در حوزه مالکیت فکری شد. کنوانسیون برن در سال ۱۸۸٦ و کنوانسیون رم در سال ۱۹٦۱ برای حمایت از حقوق مالکیت ادبی و هنری به امضا رسید. برای حمایت از حقوق مالکیت صنعتی، کنوانسیون پاریس در سال ۱۸۸۳، معاهده همکاری ثبت اختراع در سال ۱۹۷۰ و موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری یا تریپس منعقد شد. در کشور ایران، اولین قانون مربوط به مالکیت صنعتی در سال ۱۳۰٤ تصویب شد. در سال ۱۳۱۰ قانون مربوط به ثبت علائم و اختراعات، در سال ۱۳۸۳ قانون مربوط به حمایت از نشانه های جغرافیایی و در سال ۱۳۸٦ قانون ثبت اختراعات، علائم تجاری و طرح های صنعتی وضع شد. همچنین قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان در سال ۱۳٤۸ و قانون حمایت از حقوق پدید آورندگان نرم افزارهای رایانه ای در سال ۱۳۷۹ به تصویب رسید. سازمان جهانی مالکیت فکری در سال ۱۹۷۰ تاسیس و در سال ۱۹۷٤، به یکی از سازمان های تخصصی سازمان ملل تبدیل شد.

۱- معاهدات، کنوانسیون ها و مقررات بین المللی حقوق مالکیت فکری

از دو قرن پیش تمایل کشورها برای متحدالشکل کردن قوانین داخلی و بین المللی در زمینه حمایت از مقولات مربوط به مالکیت فکری افزایش یافت و این مسئله را می توان نتیجه شکست نمایشگاه بین المللی اختراعات و ابداعات وین ۱۸۷۳ دانست، به علت عدم حمایت کافی از اختراعات خارجی ارائه شده در نمایشگاه، مهمانان خارجی تمایل به نمایش محصولات خود نشان ندادند، و با وجودی که اغلب کشورها تمایل بسیاری برای انتقال فناوری های جدید داشتند، عملا نمایشگاه اختراعات وین با شکست مواجه شد. به دنبال کنگره ای که در پی نمایشگاه در وین برگزار شد، کنگره دیگری در پاریس در ۱۸۷۸ برگزار گردید و پیش نویسی را تهیه کرد که پیشنهاد نمود اتحادیه های بین المللی برای حمایت از مالکیت صنعتی تشکیل شود، این پیشنهاد به همراه تعدادی دعوت نامه از سوی دولت فرانسه برای کشورهای شرکت کننده در کنگره پاریس ارسال شد، در سال ۱۸۸۳ کنفرانس دیگری در پاریس برگزار شد که منجر به پذیرش نهایی و امضای کنوانسیون پاریس شد. و این سرآغاز تدوین مقررات بین المللی در حوزه مالکیت فکری شد. مقررات و قواعد بین المللی تنها برای کشورهایی الزام آور است که به این کنوانسیون ها پیوسته اند. در ادامه به عناوین و زمان ایجاد معاهدات بین المللی مرتبط با مالکیت فکری به تفکیک اشاره شده است که برخی از مهم ترین و موثرترین آنها تشریح می شوند :

۱-۱- کنوانسیون هایی که برای حمایت از حقوق مالکیت ادبی و هنری ایجاد شده اند

۱-۱-۱- کنوانسیون برن

کنوانسیون برن (Bern Convention) برای حمایت از آثار

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

ادبی و هنری در سال ۱۸۸٦ در برن سوئیس ایجاد شد و هدف آن ارائه استانداردهای حمایت از آثار ادبی و هنری می باشد. در مورد آثار، حمایت باید شامل هرگونه محصول ادبی، علمی و هنری صرف نظر از شکل یا نحوه ارائه آن باشد. بر اساس کنوانسیون برن حقوق زیر از حقوق انحصاری مولف هستند: حق ترجمه، اقتباس و تنظیم اثر، اجرای عمومی، قرائت عمومی، عرضه عمومی، پخش رادیو تلویزیونی، حق تکثیر و حق استفاده از اثر برای تولید یک اثر سمعی بصری .

مدت حمایت از آثار بر اساس این کنوانسیون نیز به این ترتیب است که تا ۵۰ سال بعد از مرگ مولف اثر مورد حمایت قرار دارد و برای آثاری که پدیدآورنده آن مشخص نیست ۵۰ سال از در معرض دسترس عموم قرار گرفتن می باشد. برای آثار عکاسی و هنرهای کاربردی این مدت ۲۵ است. ایران تاکنون به این کنوانسیون نپیوسته است.

۱-۱-۲- کنوانسیون رم

کنوانسیون رم (Rom Convention) برای حمایت از اجراکنندگان، تولیدکنندگان آثار صوتی و سازمان های پخش رادیو تلویزیونی در سال ۱۹٦۱ منعقد شد. هدف این کنوانسیون، حمایت از آثار و برنامه های اجرا-کنندگان، تولید کنندگان آثار صوتی و سازمان های پخش رادیو تلویزیونی است. این کنوانسیون یک دوره ۲۰ ساله حمایت را برای افراد فوق نسبت به ضبط، اجرا و پخش رادیو تلویزیونی ارائه می کند و صرفا کشورهایی می توانند در این کنوانسیون عضو شوند که پیش از این به کنوانسیون برن پیوسته باشند .

۱-۲- کنوانسیون هایی که برای حمایت از حقوق مالکیت صنعتی ایجاد شده اند

۱-۲-۱- کنوانسیون پاریس

کنوانسیون پاریس (Paris Convention) در حوزه مالکیت صنعتی و در سال ۱۸۸۳ توسط یازده کشور پیشرفته آن زمان در پاریس به امضا و توافق کشورها رسید. هم اکنون این کنوانسیون بیش از ۱۸۰ عضو دارد که ایران هم در سال ۱۳۳۷ مفاد این کنوانسیون را پذیرفت. این کنوانسیون به اکثر مصادیق مالکیت صنعتی از جمله حق اختراع، علایم تجاری، طرح های صنعتی مدل های مصرفی و نشان مبدا جغرافیایی مربوط می شود. هدف کنوانسیون پاریس ایجاد نظامی برای مخترعین است تا بتواند از اختراع آنها در سطح بین المللی حمایت کند. در مفاد این کنوانسیون اشاره دارد که بر طبق «اصل رفتار ملی»، در ثبت مالکیت فکری و نیز اقامه دعوا هیچ تفاوتی بین شهروندان کشورهای عضو وجود نداشته و در دادگاه ها برخورد یکسانی بین مخترعین کشورهای عضو به عمل خواهد آمد .

کنوانسیون پاریس در سال ۱۸۸۳ منعقد شد و بعدا در بروکسل(۱۹۰۰)، واشنگتن(۱۹۱۱)، لاهه(۱۹۲۵)، لندن ۱۹۳٤، لیسبون (۱۹۵۸) و استکهلم(۱۹٦۷) مورد بازنگری قرار گرفت .کنوانسیون پاریس در سال۱۹۷۹ اصلاح شد .

۱-۲-۲- معاهده همکاری ثبت اختراع

با توجه به «اصل قلمروی سرزمینی» بودن در ثبت اختراعات، مخترع بایستی اختراعات خود را در کشورهایی که در آن مشتری و یا رقیب جدی وجود دارد، ثبت نماید. از این رو با ثبت اختراع در یک کشور، آن اختراع فقط در کشور محل ثبت مورد حمایت قرار گرفته و در دیگر کشورها هیچ تضمینی برای عدم کپی برداری از آن وجود ندارد. در این بین، معاهده همکاری ثبت اختراع (Patent Cooperation Treaty or PCT)این امکان را برای مخترع کشورهای عضو فراهم می آورد که درخواست فقط یک اظهارنامه یا تقاضانامه »بین المللی«، با یک زبان مشترک و به طور هم زمان برای تشکیل پرونده ثبت اختراع در تعداد زیادی از کشورها اقدام نماید .لازم به ذکر است که حق تقدم مخترع بر اساس این معاهده ۳۰ماه بوده و مخترع در این فاصله بخوبی می تواند در اقدامات بازاریابی اختراع خود تلاش نماید. این معاهده در سال ۱۹۷۰ منعقد شد و در سال های ۱۹۷۹ و ۱۹۸٤ اصلاح گردید و هم اکنون ۱٤۵

http://edu.nano.ir

کشور عضو این معاهده می باشند. همچنین ایران در چند سال اخیر عضویت معاهده را پذیرفته است ولی به دلیل آماده نبودن زیرساخت ها و بسترهای اجرایی آن، هنوز اجرایی نشده است.

۱-۲-۳- موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری (تریپس)

از دهه ۱۹۷۰ ، با توجه به نقایص کنوانسیون ها و موافقت نامه های قبلی و عدم وجود یک ساز و کار اجرایی موثر در آنها باعث مطرح شدن حقوق مالکیت فکری از سوی کشور های توسعه یافته در مذاکرات دور اروگوئه در قالب موافقت نامه عمومی تعرفه و تجارت «گات» شد که سر انجام به تصویب «موافقت نامه جنبه های تجاری مالکیت فکری»، تریپس (Trips) منجر گردید. اجرای این موافقت نامه از سال ۱۹۹۵ آغاز شده است.

موافقت نامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس (یکی از اجزای تفکیک ناپذیر سند نهایی دور اروگوئه (Uruguay Round)و یکی از سه رکن موافقت نامه های سازمان جهانی تجارت) (WTO) شامل موافقت نامه های مربوط به تجارت کالا، خدمات و مالکیت فکری) است. این موافقت نامه جامع ترین سند بین المللی در مورد حقوق مالکیت فکری است و حوزه هایی مثل حق مولف)کپی رایت) و حقوق جانبی، علایم تجاری، علایم جغرافیایی، طرح های صنعتی، حق اختراع، طرح های ساخت مدارهای یکپارچه و اسرار تجاری را در بر می گیرد.

۱-۲-٤- دیگر معاهدات بین المللی در حوزه حمایت از مالکیت صنعتی

دیگر معاهدات بین المللی در حمایت از مالکیت صنعتی عبارتند از: موافقتنامه مادرید برای مقابله با علائم مبدا تقلبی یا گمراه کننده در مورد کالاها (۱۸۹۱)، موافقت نامه مادرید درباره ثبت بین المللی علایم (۱۸۹۱)، موافقت نامه لاهه درباره سپرده گذاری بین المللی طرح های صنعتی (۱۹۲۵)، موافقت نامه لیسبون برای حمایت از علائم منبع و ثبت بین المللی آنها (۱۹۵۸)، موافقت نامه نیس درباره طبقه بندی بین المللی کالاها و خدمات برای ثبت علائم (۱۹۵۷)، موافقت نامه لوکارنو درباره طبقه بندی بین المللی طرح های صنعتی (۱۹٦۸)، موافقت نامه وین درباره طبقه بندی بین المللی عناصر تصویری علائم (۱۹۷۳)، معاهده قانون علائم تجاری(1994) (TLT) ، موافقت نامه استراسبورگ درباره طبقه بندی بین المللی حق اختراع (۱۹۷۱)، معاهده بوداپست درباره شناسایی بین المللی سپرده گذاری میکرو ارگانیسم ها در رابطه با حق اختراع (۱۹۷۷)

۲- وضعیت قوانین و مقررات مالکیت فکری در ایران

در قانون گذاری داخلی در ایران، اولین قانون مربوط به مالکیت صنعتی در سال ۱۳۰٤ تصویب شد، در سال ۱۳۱۰ قانون مربوط به ثبت علائم و اختراعات در ۵۱ ماده به تصویب مجلس وقت رسید. قانون ثبت اختراعات، علائم تجاری و طرح های صنعتی در آخرین روزهای سال ۱۳۸٦ از تصویب مجلس شورای اسلامی گذشت و بعد از پنج سال اجرای آزمایشی در شرف بازنگری قرار خواهد گرفت، مهجورترین حق از میان حقوق مالکیت فکر ی در ایران مربوط به حقوق مالکیت ادبی و هنری است در سال ۱۳٤٦ وزارت فرهنگ و هنر وقت لایحهٔ حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و هنرمندان را تهیه و در آبان ماه ۱۳٤۷ تقدیم مجلس کرد که در سال ۱۳٤۸ به تصویب شورای ملی رسید. این قانون از هر جهت جدید و مترقی بود.

قانون حمایت از حقوق پدید آورندگان نرم افزارهای رایانه ای، در سال ۱۳۷۹ توسط مجلس به تصویب رسید. که حقوق پدیدآورندگان به مدت ۳۰ سال حمایت می شود. در سال ۱۳۸۳ هم مجلس شورای اسلامی قانون مربوط به حمایت از نشانه های جغرافیایی را تصویب کرد.

در عرصه بین المللی، ایران در سال ۱۳۳۷ به کنوانسیون پاریس برای حمایت از مالکیت صنعتی پیوست و در سال ۱۳۷۷ آخرین اصلاحات آن را پذیرفت، در سال ۱۳۸۰ اساسنامه سازمان جهانی مالکیت فکری را پذیرفت و عضو

http://edu.nano.ir

این سازمان شد، در سال ۱۳۸۲ به موافقت نامه و پروتکل مادرید در رابطه با ثبت بین المللی علائم تجاری و در سال ۱۳۸۳ موافقتنامه مادرید در مورد جلوگیری از نصب نشانه های منبع غیرواقعی یا گمراه کننده بر روی کالا و همچنین موافقت نامه لیسبون در مورد حمایت از اسامی مبدا و ثبت بین المللی آنها ملحق شد. بصورت خلاصه تاریخ نگار مالکیت فکری در ایران به شرح ذیل می باشد:

۱۳۰٤– تدوین قانون مالکیت علائم و تصویب قانون ثبت علائم تجاری ایران

۱۳۰۵– تأسیس اداره ثبت علائم در ایران تحت نظر وزارت فلاحت، تجارت و فوائد عامه

۱۳۰۷– چاپ علائم در مجله فلاحت به ترتیب شماره ثبت

۱۳۰۹– استقرار اداره ثبت علائم در وزارت اقتصاد ملی و چاپ علائم در مجله اقتصاد ملی

۱۳۱۰– تصویب قانون اختراعات و حمایت از اختراع و علائم تجاری در ایران و نسخ قانون سال۱۳۰٤ (بر اساس این قانون ثبت

علائم و اعطای گواهینامه اختراع به وزارت دادگستری محول شد)

۱۳۲۷– تشکیل اداره ثبت شرکتها و علائم تجاری و اختراعات زیر نظر اداره کل ثبت اسناد و املاک

۱۳۳۷– تصویب آیین نامه اصلاحی اجرایی سال ۱۳۱۰ برای انطباق بیشتر با معاهده پاریس

۱۳۳۸– الحاق ایران به معاهده پاریس

۱۳٤۰– تغییر نام اداره ثبت شرکتها و علائم تجاری به اداره ثبت شرکتها و مالکیت صنعتی

۱۳۵۲– تغییر نام اداره کل ثبت اسناد و املاک به سازمان ثبت اسناد و املاک کشور و همچنین تغییر نام اداره ثبت شرکتها و

مالکیت صنعتی به اداره کل ثبت شرکتها و مالکیت صنعتی

۱۳۷۷– پذیرش اصلاحات معاهده پاریس

۱۳۸۰– الحاق ایران به سازمان جهانی مالکیت فکری

۱۳۸۲– الحاق ایران به موافقتنامه و پروتوکل مادرید در مورد ثبت بین المللی علایم تجاری کالا و خدمات

۱۳۸۳– الحاق ایران به معاهده لیسبون در مورد ثبت بین المللی نشانه های جغرافیایی و نشانه های مبدأ کالا

۳- شنایی با سازمان جهانی مالکیت فکری

ریشه سازمان جهانی مالکیت فکری (World Intellectual Property Organization or WIPO)به سال ۱۸۸۳ یعنی زمانیکه یوهانس برامز سومین سمفونی خود را می ساخت، رابرت لویس استیونسون «جزیره گنج» را می نوشت و جان و امیلی روبلینگ ساخت پل بروکلین نیویورک را تکمیل می کردند بر می گردد.

همانطور که بیان شد کنوانسیون پاریس برای حمایت از حقوق مالکیت فکری در سال ماه مارس ۱۸۸۳ در پاریس به امضا رسید. این کنوانسیون در سال ۱۸۸٤ با ۱٤ کشور عضو و با تاسیس یک دفتر بین المللی (International Bureau) جهت انجام وظایف اداری، به اجرا در آمد. در سپتامبر ۱۸۸٦ برای حمایت از مالکیت آثار ادبی و هنری، کنوانسیون برن به تصویب رسید. مشابه با کنوانسیون پاریس، دفتر بین المللی مربوط به کنوانسیون برن نیز تاسیس شد. در سال ۱۸۹۳ دو دفتر کوچک مذکور در هم ادغام شد و یک سازمان بین المللی به نام دفتر بین‌المللی برای حمایت از مالکیت فکری یا BIRPIبوجود آمد. مقر این سازمان کوچک در برن کشور سوئیس واقع شده بود. در سال ۱۹٦۰، این سازمان از برن به ژنو منتقل شد تا به سایر سازمان های بین المللی در این شهر نزدیک تر باشد. یک دهه بعد یعنی در سال ۱۹۷۰به دنبال اجرای کنوانسیون تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری، با انجام اصلاحات ساختاری و اداری، BIRPIبه وایپو تبدیل شد. اندکی بعد در سال ۱۹۷٤، وایپو به یکی از سازمان های تخصصی سازمان ملل تبدیل شد. هم اکنون ۱۸۵ کشور در این سازمان عضویت دارند.

سازمان جهانی مالکیت فکری، دو هدف اصلی را دنبال می

http://edu.nano.ir

کند: هدف اول ارتقای حمایت از مالکیت فکری در سراسر جهان از طریق همکاری بین دولت ها و در صورت لزوم با همکاری سایر سازمان های بین المللی است و هدف دوم وایپو ایجاد همکاری اداری بین اتحادیه های تاسیس شده به وسیله معاهدات تحت نظر وایپو است. به جز موافقت نامه تریپس، وایپو کلیه کنوانسیون هایی را که به آنها اشاره شد در بر می گیرد.

وایپو برای تحقق اهدافش، علاوه بر انجام وظایف اداری اتحادیه های مذکور این اقدامات را نیز انجام می دهد:

اقدامات تجویزی یا هنجار آفرینی از طریق وضع استانداردهایی برای حمایت از مالکیت فکری، اجرای برنامه –های اعطای کمک های فنی و حقوقی به کشورها در زمینه مالکیت فکری، اقدامات مربوط به طبقه بندی و یکسان سازی بین المللی در زمینه مستندسازی حق اختراع، علائم تجاری و طرح های صنعتی، اقدامات ثبتی نظیر ارائه خدمات مربوط به تقاضانامه های ثبت اختراع، علائم تجاری و طرح های صنعتی .

وایپو از طریق سه رکن مجمع عمومی (WIPO General Assembly)، کنفرانس (WIPO Conference) و کمیته هماهنگی (WIPO Coordination Committee) به وظایف و برنامه های خود عمل می کند. و منابع مالی خود را از طریق دریافت حق عضویت اعضا و نیز دریافت وجوه پرداختی توسط اشخاص خصوصی که از خدمات ثبتی وایپو بهره می برند تامین می کند. مقر اصلی سازمان مالکیت فکری در شهر ژنو قرار دارد، وایپو در مقر اصلی سازمان ملل در نیویورک نیز یک دفتر دارد. با تصویب مجلس شورای اسلامی، ایران از سال ۱۳۸۰ به عضویت این سازمان بین المللی درآمده است.

بحث و نتیجه گیری

تصویب کنوانسیون پاریس در سال ۱۸۸۳ سرآغاز تدوین مقررات بین المللی در حوزه مالکیت فکری شد. این کنوانسیون به اکثر مصادیق مالکیت صنعتی از جمله حق اختراع، علایم تجاری، طرح های صنعتی مدل های مصرفی و نشان مبدا جغرافیایی مربوط می شود. هدف کنوانسیون پاریس ایجاد نظامی برای مخترعین است تا بتواند از اختراع آنها در سطح بین المللی حمایت کند. برای حمایت از حقوق مالکیت صنعتی، علاوه بر کنوانسیون پاریس، معاهده همکاری ثبت اختراع در سال ۱۹۷۰ و موافقت نامه جنبه های تجاری حقوق مالکیت فکری یا تریپس و سایر معاهدات بین المللی منعقد شد .همچنین کنوانسیون برن در سال ۱۸۸٦ و کنوانسیون رم در سال ۱۹٦۱ برای حمایت از حقوق مالکیت ادبی و هنری به امضا رسید. هدف از کنوانسیون برن ارائه استانداردهای حمایت از آثار ادبی و هنری می باشد. با ادغام دفاتر کنوانسیون پاریس و برن در سال ۱۸۹۳، یک سازمان بین المللی به نام دفتر بین‌المللی برای حمایت از مالکیت فکری یا BIRPI بوجود آمد. سرانجام در سال ۱۹۷۰، با انجام اصلاحات ساختاری و اداری، BIRPIبه سازمان جهانی مالکیت فکری تبدیل شد. اندکی بعد در سال ۱۹۷٤، وایپو به یکی از سازمان های تخصصی سازمان ملل تبدیل شد. سازمان جهانی مالکیت فکری به دنبال ارتقای حمایت از مالکیت فکری در سراسر جهان از طریق همکاری بین دولت ها و در صورت لزوم با همکاری سایر سازمان های بین المللی و ایجاد همکاری اداری بین اتحادیه های تاسیس شده به وسیله معاهدات تحت نظر وایپو است. در کشور ایران نیز، با تصویب قانون مربوط به مالکیت صنعتی در سال ۱۳۰٤، قانونگذاری در زمینه مالکیت فکری آغاز شد .بطوریکه در سال های بعد قوانینی در زمینه سایر مقوله های مالکیت فکری به تصویب رسید. همچنین ایران به کنوانسیون پاریس پیوسته است و از اعضای سازمان جهانی مالکیت فکری می باشد.

فهرست

http://edu.nano.ir

منابع

۱- موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

http://edu.nano.ir

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت هشتم: پتنت یا حق ثبت اختراع و شرایط چهارگانه آن

واژه پتنت از کلمه لاتین patere آمده است. اولین سیستم غیررسمی پتنت یا ثبت اختراع در ایتالیای زمان رنسانس از طریق شیشه کاران برای حفظ اسرار و مهارت های شغلی شان در مقابل کارگران محلی به سراسر اروپا معرفی شد. به تدریج حق اختراع در قوانین برخی دیگر از کشورها به رسمیت شناخته شد. بر اساس تعریف سازمان جهانی مالکیت فکری، پتنت حقی انحصاری است که در قبال اختراع انجام شده به مخترع یا نمایندهٔ قانونی او اعطا می‌شود. با این حمایت قانونی، اختیار بهره‌برداری (تولید، استفاده، فروش و صادرات) یک اختراع به صاحب آن در محدوهٔ زمانی خاصی (عمدتاً ۲۰ سال) داده می شود. بطور خلاصه می توان گفت که فلسفه حق اختراع، بهره برداری و بکارگیری اختراعات، خارج نمودن فناوری های مرتبط با اختراع از حالت مخفی و تضمین حقوق مادی ومعنوی مخترع است. هر ایده و ابتکار جدید به شرطی بر اساس قانون ثبت اختراع، قابل ثبت می باشد که شرایط چهارگانه جدید بودن، گام ابتکاری، کاربرد صنعتی و افشاء اختراع را داشته باشد.

۱- تاریخچه ثبت اختراع

واژه پتنت از کلمه لاتین patere آمده است که به معنای تحت نظارت عمومی قرار دادن است. در حقیقت پتنت خلاصه عبارت letters patent است. این نامه ها توسط پادشاهان در قرون وسطی استفاده می شده است تا حقوق و امتیازاتی را به دیگران تفویض کنند. این نامه ها با نشان سلطنتی برای کسانی که آن را دریافت می کردند به عنوان یک مدرک به شمار می آمده است. گرچه سیستم های اولیه گواهی ثبت اختراع را نمی توان به یک کشور خاص منسوب کرد، عموما این گونه به نظر می رسد که اولین سیستم غیررسمی ثبت اختراع در ایتالیای زمان رنسانس رواج داشته است. این سیستم از طریق شیشه کاران برای حفظ اسرار و مهارت های شغلی شان در مقابل کارگران محلی به سراسر اروپا معرفی شد.

اولین گواهی ثبت اختراع به جان اوتینام، در سال ۱۴۴۹ اعطا شده است، برای روش ساخت شیشه که قبل از آن در انگلستان شناخته شده نبود، طی این گواهی یک انحصار بیست ساله به وی اعطا شد. در قبال این انحصار وی می بایست روش خود را به شیشه کاران انگلیسی می آموخت. امروزه شیوه مشابه این انتقال اطلاعات به وسیله انتشار ویژگی های اختراع محقق می شود. به تدریج حق اختراع در قوانین برخی دیگر از کشورها به رسمیت شناخته شد و لزوم تدوین کنوانسیون های بین المللی برای متحدالشکل کردن و رعایت نمودن قوانین مربوط به حق اختراع برای حمایت از اختراعات احساس شد.

۲- تعریف حق ثبت اختراع یا پتنت

بر اساس تعریف سازمان جهانی مالکیت فکری، پتنت (Patent)حقی انحصاری است که در قبال اختراع انجام شده به مخترع یا نمایندهٔ قانونی او اعطا (grant) می‌شود. به عبارت دیگر پتنت سندی است که توصیف کننده یک اختراع بوده و بر اساس درخواست متقاضی به وسیله یک ادارهٔ دولتی یا توسط یک ادارهٔ منطقه‌ای به نیابت از چند کشور صادر می‌شود و حمایت قانونی و اختیار بهره‌برداری)تولید، استفاده، فروش و صادرات) یک اختراع را به صاحب آن در محدوهٔ زمانی خاصی (عمدتاً ۲۰ سال) اعطا می‌نماید. همچنین باید باید توجه نمود که پتنت مجوز تولید

http://edu.nano.ir

محصول اختراعی نیست بلکه تنها دیگران را از تولید آن باز می‌دارد.

اختراع در قوانین اکثر کشورها تعریف نشده است. از دیدگاه برخی اختراع یک ایده نوین است که راه عملی برای یک مشکل مشخص در زمینه فناوری ارایه می دهد. بعضی »اختراع «را راه حل جدید برای حل یک مشکل مشخص در زمینه فناوری دانسته اند

قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری ایران مصوب ۱۳۸٦، اختراع را این گونه تعریف کرده است: اختراع نتیجه فکر فرد یا افراد است که برای اولین بار فرآیند یا فرآورده ای خاص را ارائه می کند و مشکلی را در یک حرفه، فن، فناوری، صنعت و مانند آنها حل می نماید.

باید بین اختراع و گواهی ثبت اختراع (شکل ۱) تفاوت گذاشت، گواهی ثبت اختراع سندی است که برای حمایت از اختراع صادر می شود که در آن امتیاز انحصاری از طرف دولت به مخترع برای مدت معین واگذار می شود. بدین ترتیب گواهی ثبت اختراع، سندی است که در هر کشوری

The Director of the United States Patent and Trademark Office

Has received an application for a patent for a new and useful invention. The title and description of the invention are enclosed. The requirements of law have been complied with, and it has been determined that a patent on the invention shall be granted under the law.

Therefore, this

United States Patent

Grants to the person(s) having title to this patent the right to exclude others from making, using, offering for sale, or selling the invention throughout the United States of America or importing the invention into the United States of America for the term set forth below, subject to the payment of maintenance fees as provided by law.

If this application was filed prior to June 8, 1995, the term of this patent is the longer of seventeen years from the date of grant of this patent or twenty years from the earliest effective U.S. filing date of the application, subject to any statutory extension.

If this application was filed on or after June 8, 1995, the term of this patent is twenty years from the U.S. filing date, subject to any statutory extension. If the application contains a specific reference to an earlier filed application or applications under 35 U.S.C. 120, 121 or 365(c), the term of the patent is twenty years from the date on which the earliest application was filed, subject to any statutory extensions.

The United States of America

شکل ۱– گواهی ثبت اختراع

به وسیله اداره ی ثبت اختراع صادر می شود و دارنده آن (مخترع یا مالک اختراع) برای مدت معینی - عموما بیست سال نوعی انحصار برای استفاده از اختراع خود اعم از استفاده، توسعه یا فروش و جلوگیری از واردات آن به دست می آورد.

نوآوری ها برای اینکه حایز وصف اختراع شوند باید سه ویژگی ماهوی مهم را داشته باشند: جدید باشند، دربردارنده گام ابتکاری باشند و کاربرد صنعتی داشته باشند. در قوانین برخی کشورها شرط اول و دوم در هم آمیخته شده اند، ولی بر اساس موافقتنامه تریپس این دو شرط کاملا از یکدیگر متمایز هستند. اما این که یک نوآوری در چه سطحی باید واجد وصف جدید بودن باشد؟ در سطح ملی یا در سطح جهانی؟ پاسخ این سوال بنا به قوانین داخلی کشورها متفاوت است اما در اغلب کشور ها شرط جدید بودن در سطح دنیا مطرح شده است.

۳– اختیارات دارنده پتنت

دارنده پتنت حق دارد تصمیم بگیرد چه کسی می‌تواند در طول مدت حمایت، از اختراع وی بهره‌برداری نماید. وی می‌تواند با عقد قرارداد اجازه یا لیسانس استفاده از اختراع را به افراد دیگر واگذار نماید. دارنده پتنت همچنین می‌تواند حق اختراع خود را به طور کامل به دیگری بفروشد که در این صورت خریدار، صاحب جدید آن اختراع خواهد بود.

با انقضای دوره زمانی پتنت، حمایت از اختراع پایان گرفته و استفاده از آن در اختیار عموم خواهد بود. یعنی دارندهٔ پتنت دیگر، حقوق خود را از اختراع دارا نبوده و هر شخصی می‌تواند از آن بهره‌برداری کند.

٤– لزوم اعطای حق اختراع به مخترع

اختراعات ثبت شده در واقع در تمام شئونات زیستی بشر سایه افکنده است. برای این که دارنده حق اختراع بتواند دیگران را از استفاده و تولید محصول یا فرآیند به ثبت رسیده منع کند، حق اختراع به وی اعطا می‌شود. اما لازم است توجه شود که دارندگان پتنت موظفند در ازای دریافت

http://edu.nano.ir

حمایت از اختراع، اطلاعات مربوط به اختراع خود را در اختیار عموم قرار دهند تا بدنهٔ دانش فنی موجود در جهان تقویت شده و در نتیجه در افراد دیگر نیز نوآوری ها و خلاقیت‌های بیشتر ایجاد گردد. بر این اساس پتنت‌ها نه تنها از دارندگان خود حمایت می‌کنند بلکه تأمین کنندهٔ اطلاعات ارزشمندی برای نسل‌های آیندهٔ محققین و مخترعین نیز می‌باشند. بطور خلاصه فلسفه حق اختراع عبارتنداز:

بهره برداری و بکارگیری اختراعات

خارج نمودن فناوریی های مرتبط با اختراع از حالت مخفی، در راستای رشد توسعه صنعتی

تضمین حقوق مادی ومعنوی

دارنده حق اختراع می‌بایست امتیاز انحصاری خویش را فقط در جهت هدف مشروع و جبران سرمایه‌گذاریش در بخش تحقیق و توسعه (R&D) به کار برد و قصدش صرفاً مانع شدن از رقابت نباشد. برای اطمینان از این امر قید و بند قانونی وجود دارد بدین ترتیب که اگر دارنده حق اختراع پس از یک دوره معین از این حق به صورت اقتصادی بهره‌برداری نکند »مجوز اجباری «صادر خواهد شد.

۵- شرایط پتنت شدن یک اختراع (Patentability)

بند ۱ ماده ۲۷ موافقت نامه تریپس، به موضوعات قابل ثبت جهت حق اختراع پرداخته و بیان می دارد» :حق ثبت برای هرگونه اختراعی اعم از فرآورده ها یا فرآیندها، در تمام رشته های فناوری وجود دارد. مشروط بر این که اختراعات، جدید و متضمن گامی ابداعی بوده و دارای کاربرد صنعتی باشد. ثبت و برخورداری از حق ثبت بدون تبعیض از لحاظ محل اختراع، رشته فناوری و این که محصولات وارد شده اند یا در محل تولید شده اند وجود خواهد داشت

هر ایده و ابتکار جدید به شرطی بر اساس قانون ثبت اختراع، قابل ثبت می باشد که شرایط چهارگانه ذیل را داشته باشد. این شروط در اکثر کشورهای دنیا پذیرفته شده و به همین منوال است:

۵-۱- جدید بودن (Novelty)

اولین شرط ثبت یک اثر ابداعی به عنوان اختراع، جدید بودن آن است. این بدین معنا است که در هیچ بانک اطلاعات کتبی و یا اسناد شفاهی اطلاعاتی مبنی بر سابقه انجام کاری شبیه به اثر مورد ثبت وجود نداشته باشد. در اینجا باید به نکته دقت کرد که بعضا امکان دارد قابلیت ثبت اثر به علت افشای ناخواسته توسط خود مخترع مثلا چاپ مقاله در مجلات یا ارایه در کنفرانس‌ها و غیره از بین برود، حتی اگر در مکانی یا مجله ای در مورد اثر خود صحبت کند و یا مقالاتی به چاپ برساند نیز مشمول افشا ناخواسته خواهد بود.

جدید بودن در واقع یک صفت لاینفک برای هر اختراع می باشد. بر اساس ماده ٤ قانون ثبت اختراع ایران (مصوب ۱۳۸٦»)اختراعی جدید است که در فن یا صنعت قبلی پیش بینی نشده باشد. منظور از فن یا صنعت قبلی عبارت است از هر چیزی که در نقطه ای از جهان از طریق انتشار کتبی یا شفاهی یا از طریق استفاده عملی و یا هر طریق دیگر، قبل از تقاضا و یا در موارد حق تقدم ناشی از اظهارنامه ثبت اختراع برای عموم مردم افشا نشده باشد. درصورتی که افشاء اختراع ظرف مدت شش ماه قبل از تاریخ تقاضا یا در موارد مقتضی قبل از تاریخ حق تقدم اختراع صورت گرفته باشد، مانع ثبت نخواهد بود. بنابراین: اختراع مورد نظر تا تاریخ تسلیم اظهارنامهٔ اختراع نباید در جایی مطرح شده باشد.

از لحاظ ماهیتی تازه و بدیع باشد.

جدید بودن، موردی نیست که باید به اثبات برسد بلکه عدم وجود آن می‌تواند ثابت گردد.

اختراعی، جدید است که با اختراعات و یا دانش موجود در اختراعات قبلی قابل پیش¬بینی نباشد.

به دلیل آنکه با اعطاء پتنت و ایجاد انحصار ناشی از آن،

http://edu.nano.ir

افراد از دستیابی به معلومات و فناوری هایی که قبلاً به آسانی مورد استفاده آنها بوده است، محروم می شوند، و نیز جهت جلوگیری از پرداختن به اختراعات و تحقیقات صورت گرفته قبلی و صرف هزینه های هنگفت آتی، معیار جدید بودن و تازگی یکی از شرایط اساسی در پتنت شدن آن است.

۵-۲- گام ابتکاری(Inventive step)

یکی دیگر از شرایط یک اختراع برای ثبت این است که اختراع حاوی گام ابتکاری (Inventive Step)باشد. اختراع زمانی حاوی یک گام ابتکاری است که با در نظر گرفتن فن یا صنعت قبلی مربوط به اظهار نامه ی اختراع و با توجه به تعریف اختراع برای شخصی که دارای مهارت معمولی در فن مذکور است معلوم و آشکار نباشد. می توان «ابداعی بودن «را به عنوان «غیربدیهی (Non- obvious)«بودن نیز اطلاق کرد. یعنی چنانچه اختراعی دارای ویژگی غیربدیهی باشد این نوآوری، اختراع ابداعی تلقی خواهد گردید.

بدیهی است که بین این شرط و شرط جدید بودن اختراع تفاوت وجود دارد زیرا در این مرحله موضوع بررسی اداره ثبت اختراع، این است که آیا در این اختراع نسبت به اختراع های قبلی گامی به پیش برداشته شده است و آیا این حرکت به جلو برای افراد ماهر در این فن شناخته شده بود یا خیر؟ احراز این مسئله نیاز به بررسی و جستجو دارد که توسط اداره ثبت اختراعات انجام می گیرد. بنابراین:

اختراع با توجه به مجموعه اطلاعات و دانش موجود یک شخص که در رشتهٔ اختراع مهارت معمولی داشته باشد، قابل پیش بینی نباشد.

داشتن گام ابتکاری، تنها بعد از احراز جدید بودن مطرح می‌شود.

اختراع باید ابتکاری باشد، به این معنا که نتیجهٔ فعالیتی خلاقانه باشد.

۵-۳- کاربرد صنعتی داشتن (Industrial applicability)

سومین شرایط ثبت اختراع، این است که اختراع ادعایی دارای کاربرد صنعتی (Industrial Applicability)باشد. به این معنا است که، صرف نظر از توجیهات اقتصادی، بتوان اختراع را به طور انبوه تولید و یا در صنعت بکار گرفت. باید توجه کرد که ثبت اختراع تنها به عنوان ابزار حفاظتی از اختراع است و هیچ تضمینی برای تولید آن نیست. تولید تنها به مسائل بازار و اقتصاد تولید باز می گردد. گاها اختراعاتی بوده که در گذشته دارای توجیه اقتصادی نبوده ولی با تغییر شرایط تولید آن، توجیه پذیر شده اند .

این عبارت را می توان با تعبیر مفید بودن نیز تفسیر نمود. اختراعی از نظر صنعتی کاربردی محسوب می شود که در هر رشته ای از صنعت قابل ساخت یا استفاده باشد و صنعت در معنای گسترده آن منظور است، از آن جمله شامل صنایع دستی، کشاورزی و ماهیگیری نیز می شود. بنابراین: اختراع باید کاربردی عملی داشته و صرفاً، تئوری جدیدی را ارایه نکرده باشد.

در صورتی که موضوع اختراع ناظر به تولید یک محصول باشد، باید امکان ساخت و تولید آن فراهم باشد.

اگر موضوع اختراع مرتبط با فرآیند تولیدی است، باید امکان انجام آن فرآیند عملاً میسر باشد.

۵-۳- افشاء اختراع (Disclosure of Invention)

جدید بودن، حاوی گام ابتکاری بودن و دارای کاربرد صنعتی بودن سه شرط ماهوی یک نوآوری برای ثبت هستند از نظر شکلی نوآوری متقاضی ثبت باید به اندازه کافی افشا (Disclosure)شود، در اظهارنامه ثبت اختراع قسمتی وجود دارد که از مخترع می خواهد اطلاعات لازم در مورد اختراع خود را افشا نماید، این افشا اطلاعات باید به نحوی باشد که یک فرد متخصص در رشته آن اختراع با توسل به اطلاعات ارائه شده قادر باشد اختراع را باز سازی نماید، این تاکید برای افشا اختراع از این جهت است که بعد از انقضای مدت ۲۰ ساله حمایت، اطلاعات و فناوری به کار رفته در اختراع باید در اختیار عموم قرار بگیرد، چرا که با توسل به دانش قبلی محققان قادر خواهند بود دانش و

http://edu.nano.ir

فناوری را توسعه دهند .بنابراین:

این شرط را برخی از منابع (نظیر موافقت نامهٔ TRIPSو معاهده اروپایی ثبت اختراع) جزء شرایط ذاتی اختراع آورده اند.

اختراع باید به اندازهٔ کافی توسط مخترع توضیح داده شده باشد. به گونه ای باشد که پیاده کردن اختراع توسط یک فرد مطلع یا یک استاد کار ماهر امکان پذیر باشد.

انتشار بایستی در صورت لزوم متناسب با موضوع اختراع، همراه با ارائه نقشهٔ فنی ترسیم شده باشد.

بنابراین مخترع می بایست روش ساخت اختراع خود را به طور کامل، شفاف و بی کم و کاست افشا کند. این موضوع باید برای سازمان ثبت کننده اختراع کاملا محرز گردد . ناگفته نماند که افشای کامل اختراع هم به‌نوعی به‌نفع خود مخترع است به طوری که سازمان ثبت اختراع کشور متبوع می تواند از کل چارچوب ترسیم شده در اختراع حفاظت نماید.

بحث و نتیجه گیری

بر اساس تعریف سازمان جهانی مالکیت فکری، پتنت حقی انحصاری است که در قبال اختراع انجام شده به مخترع یا نمایندهٔ قانونی او اعطا می‌شود. باید بین اختراع و گواهی ثبت اختراع تفاوت گذاشت. گواهی ثبت اختراع، سندی است که در هر کشوری به وسیله اداره ی ثبت اختراع صادر می شود و دارنده ی آن (مخترع یا مالک اختراع) برای مدت معینی – عموما بیست سال– نوعی انحصار برای استفاده از اختراع خود اعم از استفاده، توسعه یا فروش و جلوگیری از واردات آن به دست می آورد. در حقیقت فلسفه حق اختراع، بهره برداری و بکارگیری اختراعات، خارج نمودن فناوری های مرتبط با اختراع از حالت مخفی و تضمین حقوق مادی ومعنوی مخترع است. دارندهٔ پتنت می‌تواند در طول مدت حمایت، از اختراع خود بهره‌برداری نماید یا می تواند با عقد قرارداد اجازه یا لیسانس، استفاده از اختراع را به افراد دیگر واگذار نماید. دارندهٔ پتنت همچنین می تواند حق اختراع خود را به طور کامل به دیگری بفروشد. هر ایده و ابتکار جدید به شرطی بر اساس قانون ثبت اختراع، قابل ثبت می باشد که شرایط چهارگانه جدید بودن، گام ابتکاری، کاربرد صنعتی و افشاء اختراع را داشته باشد. جدید بودن یعنی اینکه در هیچ بانک اطلاعات کتبی و یا اسناد شفاهی، اطلاعاتی مبنی بر سابقه انجام کاری شبیه به اثر مورد ثبت وجود نداشته باشد. اختراع زمانی حاوی یک گام ابتکاری است که با در نظر گرفتن فن یا صنعت قبلی مربوط به اظهار نامه ی اختراع برای شخصی که دارای مهارت معمولی در فن مذکور است معلوم و آشکار نباشد. به عبارت دیگر نوآوری انجام شده بدیهی نباشد. کاربرد صنعتی به این معنا است که، صرف نظر از توجیهات اقتصادی، بتوان اختراع را به طور انبوه تولید و یا در صنعت بکار گرفت. همچنین مخترع می بایست اختراع خود را به طور کامل، شفاف و بی کم و کاست افشا کند. این موضوع باید برای سازمان ثبت کننده اختراع کاملا محرز گردد.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

http://en.wikipedia.org/wiki/Patent

۱۰۹

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت نهم: ساختار و اجزای پتنت و نحوه جستجوی آن در منابع بین المللی

گام نخست در بدست آوردن پتنت در هر کشور، مستلزم ارائه تقاضانامه ثبت پتنت و تشکیل پرونده (filing) در اداره ثبت اختراعات آن کشور است. اداره ثبت اختراع کشور مورد تقاضا پس از بررسی کارشناسی پرونده و احتمالاً پس از انتشار مفاد تقاضانامه در سطح عموم، در صورت احراز شرایط، نهایتاً حق پتنت را اعطا می‌نماید که در سرتاسر همان کشور معتبر و قابل دفاع است. پتنت عموماً دارای قسمت هایی نظیر عنوان اختراع، سابقه و شرح فنی آن است. پتنت ها دارای تاریخ های متفاوتی همچون تاریخ تقدم، تاریخ درخواست، تاریخ انتشار و تاریخ اعطای پتنت هستند، که سن اختراع را نشان دهد. همه پتنت ها نام و آدرس مخترع، متقاضی و مالک را نشان می دهند .همچنین پتنت ها دارای شماره پتنت می باشند. علاوه بر مشخصات شناسنامه ای اختراع، متن اختراع شامل چکیده، توصیف، نقشه و رسم ها و ادعاها می باشد .جهت سهولت یافتن و استخراج اطلاعات، ادارات پتنت، پرونده های پتنت را براساس زمینه های مختلف فناوری طبقه بندی می کنند. امروزه سیستم طبقه بندی IPCبطور گسترده بوسیله اداره های پتنت معتبر مورد استفاده قرار می گیرد .برای جستجوی پتنت، چندین پایگاه داده رایگان وجود دارد. همچنین پایگاه داده های پولی همچون Qpat و Thomson ایجاد شده است که با استفاده از موتور جستجوی هوشمند آنها می توان اطلاعات اختراعات ثبت شده را به آسانی جستجو نمود.

۱- اجزای یک گواهی ثبت اختراع

گام نخست در بدست آوردن پتنت در هر کشور، مستلزم ارائه تقاضانامه ثبت پتنت و تشکیل پرونده (filing) در اداره ثبت اختراعات آن کشور است .

۱-۱- تقاضانامه (application)

پتنت عموماً دارای قسمت هایی نظیر عنوان اختراع، سابقه و شرح فنی آن است .توصیف فنی اختراع می‌بایست با بیانی روشن و به زبان رسمی کشور هدف و به حد کافی دارای جزئیات باشد طوری که بتواند شخصی را با فهم متوسط از آن فن به استفاده یا بازسازی آن اختراع قادر سازد. معمولاً برای توصیف بهتر اختراع، نقشه، طرح و دیاگرام های مربوطه نیز ارائه می‌شوند.

۱-۲- انتشار (publication)

اداره ثبت اختراع کشور مورد تقاضا پس از بررسی کارشناسی پرونده و احتمالاً پس از انتشار مفاد تقاضانامه در سطح عموم، در صورت احراز شرایط، نهایتاً حق پتنت را اعطا می‌نماید که در سرتاسر همان کشور معتبر و قابل دفاع است. در شکل ۱ و ۲، تصویر نمونه سند اختراع منتشر شده توسط به ترتیب اداره ثبت اختراعات امریکا و سازمان جهانی مالکیت فکری (سیستمPCT) نشان داده شده است. باید توجه داشت که انتشار پتنت در سطح عموم به معنای اعطای حق پتنت نیست، مگر در آن به نحوی مشخص شده باشد .در واقع تقاضانامه در اداره ملی ثبت اختراعات کشور موردنظر و یا دفتر منطقه‌ای به نمایندگی از سوی کشورهای عضو (مانند اداره ثبت اختراعات اروپا) ، به ثبت رسیده و در نهایت پس از بررسی و احراز شرایط لازم از سوی

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

US 20100102026A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication**

Lee et al.

(10) **Pub. No.: US 2010/0102026 A1**

(43) **Pub. Date: Apr. 29, 2010**

(54) **METHOD OF FORMING NANOSTRUCTURED SURFACE ON POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE OF MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY FOR FUEL CELL**

(75) Inventors: **Kwang Ryeol Lee**, Seoul (KR); **Myoung Woon Moon**, Seoul (KR); **Sae Hoon Kim**, Gyeonggi-do (KR); **Byung Ki Ahn**, Gyeonggi-do (KR)

Correspondence Address:
EDWARDS ANGELL PALMER & DODGE LLP
P.O. BOX 55874
BOSTON, MA 02205 (US)

(73) Assignees: **HYUNDAI MOTOR COMPANY**, Seoul (KR); **KIA MOTORS CORPORATION**, Seoul (KR); **KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**, Seoul (KR)

(21) Appl. No.: **12/475,651**

(22) Filed: **Jun. 1, 2009**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Oct. 29, 2008 (KR) 10-2008-0106450

Publication Classification

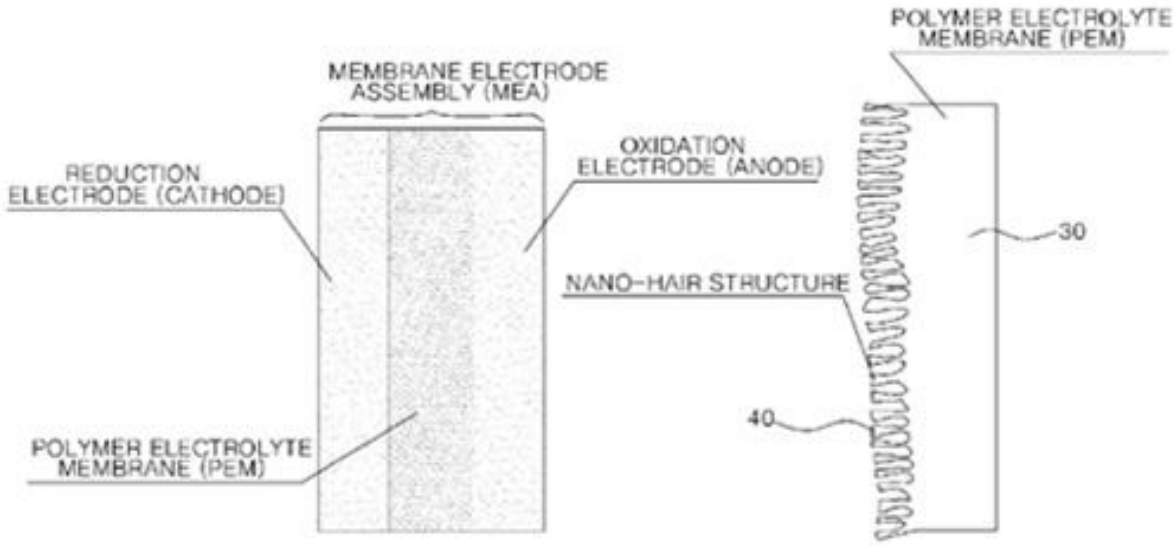
(51) **Int. Cl.**

B44C 1/22	(2006.01)
C25D 5/56	(2006.01)
H05H 1/24	(2006.01)
B05D 3/06	(2006.01)

(52) **U.S. Cl.** **216/13**; 205/164; 427/569; 427/561; 427/535; 977/762

(57) **ABSTRACT**

The present invention provides a method of forming a nanostructured surface (NSS) on a polymer electrolyte membrane (PEM) of a membrane electrode assembly (MEA) for a fuel cell, in which a nanostructured surface is suitably formed on a polymer electrolyte membrane by plasma treatment by plasma-assisted chemical vapor deposition (PACVD), where catalyst particles or a catalyst layer are directly deposited on the surface of the polymer electrolyte membrane having the nanostructured surface.



شکل ۱– تصویر نمونه سند اختراع منتشر شده توسط اداره ثبت اختراعات امریکا

دولت مربوطه اعطا می‌گردد.

در مورد دفاتر منطقه‌ای نکته مهم این است که متقاضی باید در درخواست خود دقیقاً مشخص کند که حمایت از اختراع را درکدام یک از کشورهای عضو آن دفتر خواستار است. هریک از کشورهای انتخاب شده پس از بررسی پرونده مختار است آن اختراع را به ثبت رسانده و در سرزمین خود از آن حمایت کند و یا کلاً آن را رد کند. لذا صرف ثبت در دفاتر منطقه‌ای نمی‌تواند به معنای کسب حمایت از تمامی کشورهای عضو آن دفتر باشد.

۱-۳- تاریخ (Date)

پتنت ها دارای تاریخ های متفاوتی همچون تاریخ تقدم، تاریخ درخواست، تاریخ انتشار و تاریخ اعطای پتنت هستند، که می تواند سن اختراع را نشان دهد و مشخص کند آیا اختراعی که آنها توضیح داده اند، هنوز تحت حفاظت قانونی هست یا خیر. پس از پایان مدت زمان حفاظت از اختراع، دیگران می توانند بدون اجازه از صاحب پتنت آن را استفاده نمایند.

عبارت های تاریخ تشکیل پرونده (filing date) و تاریخ تقدم اغلب بجای هم بکار می رود اما این عبارت ها دارای معنای یکسانی نمی باشد. تاریخ تشکیل پرونده، تاریخ ارائه تقاضانامه پتنت به یک اداره ثبت پتنت می باشد. تاریخ تقدم که گاهی تاریخ تشکیل پرونده موثر(effective filing date) خوانده می شود تاریخی است که برای تصدیق نوآوری و/یا بدیهی بودن اختراع نسبت به دانش موجود به کار می‌رود. تاریخ تقدم ممکن است که زودتر از تاریخ تشکیل پرونده باشد .

۱-٤- مخترع، متقاضی، مالک اختراع

همه پتنت ها نام و آدرس مخترع، متقاضی و مالک را نشان می دهند. گاهی مخترع، همان متقاضی است. گاهی متقاضی یک وکیل را برای دنبال کردن مراحل قانونی درخواست پتنت منصوب می کند که نام این وکیل در پرونده ذکر می شود .اطلاعات حاوی آدرس قانونی حداقل مالک و یا متقاضی (درخواست کننده) است .اینها به هر صاحب مجوز اجازه ارتباط با شخص مربوطه را به منظور یافتن شرایط انتقال فناوری می دهد .

الف) مخترع(Patentee/ Inventor)

مخترع شخصی است که اختراع حاصل تلاش فکری و ذهنی اوست و حقوق اختراع ثبت شده منحصراً به او تعلق دارد اما در بسیاری از مواقع مخترعین بر طبق قرارداد استخدام یا کار معین و یا قراردادهایی از این قبیل اختراع را به دستور و سفارش کارفرما انجام می دهند و برطبق قرارداد فیمابین تمام یا قسمتی از حقوق مادی آن متعلق به کارفرما یا بنگاه و شرکتی است که وی را استخدام کرده است. ولیکن نام مخترع (حقوق معنوی) وی محفوظ است و نام وی باید در اختراع ذکر شود، بنابراین درصورتیکه مخترع غیر از مالک باشد باید این بند تکمیل شود و نکته دیگر اینکه در صورتیکه افرادی به صورت مشترک اختراعی کرده باشند حقوق ناشی از اختراع مشترکاً به آنان تعلق می گیرد و درصورت تعدد متقاضیان ثبت اختراع به درخواست آنها، میزان سهم هریک در گواهینامه اختراع به تفکیک قید خواهد شد. در غیر این صورت حقوق ناشی از اختراع بصورت مساوی تقسیم خواهد شد.

ب) مالک پتنت(Assignee / Applicant)

مالک به کسی اطلاق می گردد که اختراع به نام وی تقاضای ثبت می گردد، مالک (یا مالکین) اختراع می تواند شخص (یا اشخاص) حقیقی یا حقوقی (ویا هردوی آن ها) باشد.

۱-۵- شماره پتنت (patent number)

چنانچه در متن پتنت معمولا قسمت بالای پتنت patent - numberقید شده باشد به معنی این است که مراحل ثبت پتنت گذرانده شده در غیر این صورت قید می گردد :

Application number or publication number

زمانی که برای ثبت پتنت اقدام می شود، Applicationnumber تعلق گرفته و با نام filingتاریخ مشخص می گردد (حقوق ۲۰ ساله پتنت از زمان filing محاسبه می گردد)

http://edu.nano.ir

A	SECTION A — HUMAN NECESSITIES
B	SECTION B — PERFORMING OPERATIONS; TRANSPORTING
C	SECTION C — CHEMISTRY; METALLURGY
D	SECTION D — TEXTILES; PAPER
E	SECTION E — FIXED CONSTRUCTIONS
F	SECTION F — MECHANICAL ENGINEERING; LIGHTING; HEATING; WEAPONS; BLASTING
G	SECTION G — PHYSICS
H	SECTION H — ELECTRICITY

شکل ۳- بخش های اصلی در سیستم IPC

۱-٦- ادعای حق تقدم (priority)

مدت زمان حق تقدم در ثبت اختراع، ۱۲ ماه از تاریخ تسلیم اظهارنامه اصلی خواهد بود. در این مورد روز تسلیم جزء مدت محسوب نخواهد شد و اگر آخرین روز مصادف با روز تعطیل باشد، این مدت تا آخرین ساعت اولین روز اداری بعد از روز تعطیل، محاسبه خواهد شد. وقتی اختراع در چند کشور پتنت شده باشد به مجموعه پتنت ها patent familyاطلاق می شود .مؤید سرزمین هایی است که پتنت در آن جا ثبت شده است.

۱-۷- چکیده، توصیف، نقشه ها، ادعا

پرونده پتنت دارای ساختار نسبتا یکسانی است، که استخراج داده ها را آسان می کند .بنابراین علاوه بر مشخصات شناسنامه ای اختراع، متن اختراع شامل موارد ذیل خواهد بود :

چکیده :(abstract) بسیاری از پتنت ها حاوی چکیده ای است که خلاصه ای از اختراع را نشان می دهد. چکیده به خواننده اجازه می دهد تا ایده ای از یکی از محتویات پتنت در عرض چند دقیقه در ذهن خود شکل بدهد.

توصیف :(description)پیش زمینه پتنت را توضیح می دهد. اینکه چه زمینه ای قبل از اختراع وجود دارد و تفاوت بین فناوری قبلی و آنچه اختراع ادعا می کند را به عنوان یک افزودنی جدید به اختراعات قبلی بیان می کند. به علاوه پیشرفت فناوری و راه های جدید یافت شده برای حل مشکلات موجود را بیان می کند .

نقشه و رسم ها :(drawings) اغلب پرونده های پتنت حاوی نقشه هایی است که اختراع مورد نظر را آشکارتر می سازد.

ادعا :(claims) نشان می دهد چه چیزی در این اختراع جدید است و پتنت شده است .

متن اختراع بوسیله مرجع دادن به دانش قبلی (prior art) توضیح داده می شود .برخی پرونده های پتنت با گزارش های جستجو (search report) منتشر می شوند که نشان دهنده یک مجموعه از مراجع ذکر شده است که در طول جستجو مبتنی بر مدرک و سند در مرحله اول بدست آمده است و سطح تازگی اختراع مورد ادعا را نشان می دهد .

۱-۸- طبقه بندی بین المللی پتنت(IPC)

پرونده های پتنت حاوی طبقه بندی هستند که یافتن و استخراج اطلاعات مرتبط با آنها را برای ما آسان می کند. به منظور حفظ فایل های جستجو و اجرای جستجو برای state of the art (current) technology، ادارات پتنت، پرونده های پتنت را براساس زمینه های مختلف فناوری طبقه بندی می کنند. اگرچه چندین سیستم طبقه بندی

http://edu.nano.ir

بخش الف: نیازهای انسانی

•زیر بخش: کشاورزی

•زیربخش: مواد غذایی ـ تنباکو

•زیربخش: اقلام شخصی یا خانگی

•زیربخش: سلامتی و بهداشت، سرگرمی و تفریحات

بخش ب: انجام عملیات مختلف؛ حمل ونقل و ترابری

•زیربخش: جداسازی، مخلوط کردن

•زیربخش: عملیات مختلف شکل دادن

•زیربخش: چاپ ونشر

•زیربخش: حمل ونقل، ترابری

•زیربخش: فناوری ساختارهای ذره بینی، نانو فناوری

بخش ج: شیمی ـ متالورژی

•زیربخش: شیمی

•زیربخش: متالورژی

بخش د: منسوجات، کاغذ

•زیربخش: منسوجات یا سایر مواد قابل انعطاف که به صورت دیگری ارائه نمی شوند

•زیربخش: کاغذ

بخش هـ : ساختمان ها و بناهای ثابت

•زیربخش: ساختمان

•زیربخش: حفاری زمین و صخره، استخراج معدن

بخش و: مهندسی مکانیک، روشنایی، گرمایش و اسلحه ها و انفجار

•زیربخش: انواع موتور یا پمپ

•زیربخش: مهندسی به مفهوم عام آن

•زیربخش: روشنایی، گرمایش

•زیربخش: انواع اسلحه، انفجار

بخش ز: فیزیک

•زیربخش: وسایل

•زیربخش: صنعت هسته ای

بخش ح: برق

وجود دارد ولی امروزه سیستم طبقه بندی (IPC International Patent Classification)بوسیله یک توافق بین دولت ها بیش از ۳۰ سال پیش ایجاد شده و بطور گسترده بوسیله اداره های پتنت معتبر مورد استفاده قرار می گیرد. سیستم IPC بوسیله WIPO مورد نظارت قرار می گیرد .هزینه فرآیند و طبقه بندی پتنت ها برای ساختن فایل های جستجو و به روز نگهداشتن سیستم طبقه بندی بر طبق IPCبوسیله ادارات پتنت که تعداد زیادی از پتنت ها را منتشر می کنند، تقبل می شود. پرونده های پتنت مربوط به زیرتقسیمات طبقه بندی خاص حاوی انبار متمرکزی از اطلاعات پیشرفته در زمینه های فناورانه است.

همچنین اخیرا اداره ثبت اختراع ایران بر اساس سیستم IPC، اختراعات را طبقه بندی می نماید. در ذیل ترجمه طبقه بندی بین المللی اختراعات مورد استفاده در اداره ثبت اختراعات ایران آورده شده است:

۲- جستجوی پتنت در منابع بین المللی

۲-۱- انواع راهبردها در جستجوی پتنت ها

برای کاربران دلایل و راهبردهای متفاوتی در انتخاب نوع جستجوی اطلاعات پتنت وجود دارد. مخترعان، آزمایش کنندگان پتنت، مدیران تجارت علمی و وکلای قضایی همه دلایل متفاوتی برای جستجوی پتنت دارند. در عمل دلایل متفاوتی برای اجرای جستجو در مجموعه پتنت ها وجود دارد، هرکدام ار آنها نیازمند دیدگاه متفاوتی در روش جستجوی اجرایی دارند. تعدادی از دلایل رایج و روش ها در زیر آمده است:

(Pre-application search =PAS)

مخترع بایستی هر سند چاپ شده یا دانش های عمومی یا پتنت هایی که در کشور دیگری صادر شده و به اختراع مربوط است، را جستجو کند .

State of the art searches:

به کاربر این اجازه را می دهد که روش فناوری رایج کلی را برای حل مشکل مهارتی تعیین کند و از این اطلاعات به عنوان پیش زمینه ای برای فعالیت تحقیق و توسعه و به

http://edu.nano.ir

منظور دانستن آنچه در پتنت های منتشر شده موجود است استفاده کند .

Novelty searches:هدف از این جستجو کشف این است که آیا پتنت مشابهی در این زمینه وجود دارد؟

Patentability or validity searches:
برای یافتن پتنت های مرتبط به منظور تعیین شرایط دیگر پتنت شدن اجرا می شود.

Name searches:
یافتن اطلاعاتی در زمینه پرونده های پتنت منتشرشده که در برگیرنده افراد خاص و یا شرکت خاص به عنوان درخواست دهنده، وکیل، صاحب پتنت و یا مخترع است.

Technological activity searches:
برای شناسایی شرکت و یا مخترعانی مفید است که در زمینه خاصی از فناوری فعال هستند.

Infringement searches:
موضوع این جستجو یافتن پتنت ها و درخواست های پتنت منتشر شده ای است که ممکن است بوسیله یک فعالیت صنعتی مورد تجاوز قرار گرفته باشند.

Legal status searches:
اعتبار پتنت و یا درخواست پتنت منتشر شده را مورد بررسی قرار می دهد.

۲-۲- مفاهیم اساسی در جستجوی پتنت

در زمینه جستجوی پتنت، نیاز به آشنایی با مفاهیم متنوعی وجود دارد که ذیلا برخی از مهمترین این مفاهیم ارایه می‌شود.

Patent یک حق انحصاری است که توسط یک نهاد قانونی به مخترعان برای استفاده و بهره‌برداری از اختراعشان برای دوره زمانی موقت (عموما ۲۰ سال از زمان تشکیل پرونده) اعطا (issue) می‌شود. صاحب/مالک پتنت می‌تواند مانع بهره‌برداری تجاری سایرین از اختراع شود. در عوض حق مالکیت، صاحب پتنت(Assignee) باید اطلاعات اختراع خود را بصورت کامل افشا نماید.

Applicant فرد یا شرکتی که درخواست ثبت اختراع (پتنت) می‌دهد و قصد بکارگیری آن)تولید محصول یا واگذاری به دیگران تحت لیسانس) را دارد.در اکثر کشورها، این فرد یا شرکت لزوما همان مخترع نیست.

Applicant country کشور (تابعیت) صاحب اختراع می باشد.

Application date تاریخ ارایه یک درخواست برای یک پتنت، به یک اداره پتنت می‌باشد.

Grant یک حق قانونی موقت (عموما ۲۰ سال از زمان تشکیل پرونده) است که برای جلوگیری از دسترسی بدون اجازه به فناوری تبیین شده در پتنت صورت می‌گیرد.

Grant date زمانی است که یک اداره پتنت، پتنتی را به مخترع (یا صاحب اختراع (اعطا می‌کند. این زمان به عنوان مثال در اداره پتنت که بصورت بررسی ماهوی عمل می کند بین ۳ تا ۵ سال به طور می انجامد.

Publication date زمانی است که درخواست پتنت انتشار عمومی می‌شود. این انتشار معمولا ۱۸ ماه بعد از priority date انجام می‌شود.

Priority country اولین کشوری است که در آن برای پتنت، تشکیل پرونده (filing) شده است.

Priority date اولین تاریخ تشکیل پرونده یک درخواست پتنت است .

۲-۳- جستجو پتنت در منابع و پایگاه‌های رایگان

برای جستجو در ادارات ملی و منطقه ای مالکیت فکری، می‌توان به لینک موجود در WIPO مراجعه نمود. در این لینک آدرس و مشخصات ادارات ملی و منطقه‌ای ارایه شده است. اما در این نوشتار، به منظور بهینه‌تر شدن جستجو و گردآوری اطلاعات، تعدادی سایت جستجو منابع پتنت، معرفی می‌گردند. این سایت‌ها، معمولا چندین اداره ثبت اختراع را مورد جستجو قرار می‌دهند. جدول۱ نحوه استفاده از این سایت‌ها را نشان می‌دهد.

۲-٤- جستجو پتنت در منابع و پایگاه‌های پولی

با توجه به اینکه هریک از پایگاه های معرفی شده در فوق، اطلاعات پتنت های یک یا چند کشور را منتشر می نمایند

http://edu.nano.ir

جدول ۱ – نحوه جستجوی پتنت در منابع و پایگاه های رایگان

نام جستجوگر	آدرس و منابعی که توسط جستجوگر مورد جستجو قرار می گیرند
جستجوگر Hub	آدرس: hub.sciverse.com منابع اطلاعاتی: سازمان جهانی مالکیت فکری (World Intellectual Property Organization) اداره ثبت اختراع آمریکا (United States Patent Office) اداره مالکیت فکری انگلیس (United Kingdom Intellectual Property Office) اداره ثبت اختراع ژاپن (Japan Patent Office) اداره ثبت اختراع اروپا (Europe Patent Office)
جستجوگر FreePatentsOnline	آدرس: www. FreePatentsOnline.com منابع اطلاعاتی: سازمان جهانی مالکیت فکری (World Intellectual Property Organization) اداره ثبت اختراع آمریکا (United States Patent Office) اداره ثبت اختراع ژاپن (Japan Patent Office) خلاصه اختراعات اداره ثبت اختراع اروپا (Europe Patent Office)
سازمان جهانی مالکیت فکری (WIPO)	آدرس: http://patentscope.wipo.int/search/en/structuredSearch.jsf منابع اطلاعاتی: سایت سازمان جهانی مالکیت فکری (WIPO) می‌باشد. این سایت امکان جستجو براساس کشور را دارا می باشد و حدود ۳۰ کشور مهم و سایت پتنت اروپا را جستجو می کند. البته سایت آمریکا، انگلیس و ژاپن را جستجو نمی کند. توضیح: این پایگاه پتنت‌هایی را به نمایش می گذارد که از طریق سیستم PCT به ثبت رسیده است.
جستجوگر اداره ثبت اختراعات اروپا (EPO)	آدرس: http://worldwide.espacenet.com/advancedSearch?locale=en_EP منابع اطلاعاتی: در واقع سایت پتنت اروپایی است ولی به پتنت‌های دیگر نیز دسترسی دارد و رایگان است و از طریق کلیک روی نتایج پتنت مربوط به پتنت اروپا، انگلیس، WIPO و ژاپن در سایت Hub، به این سایت می‌رسیم. این سایت وارد سایت کشورهای اروپایی عضو نیز شود.
اداره ثبت اختراع ایالات متحده	آدرس: http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm منابع اطلاعاتی: اختراعات ثبت شده در این اداره فقط مربوط به اختراعات ثبت شده در امریکا می‌باشد.
جستجوگر Google	آدرس: www.google.com/patents منابع اطلاعاتی: اطلاعات پراکنده از اداره ثبت اختراعات کشورهای مختلف که در حدود ۸ میلیون پتنت در آن وجود دارد.

http://edu.nano.ir

لذا دسترسی به کل اطلاعات پتنت های منتشر شده در دنیا بصورت رایگان میسر نمی باشد. از این رو برخی شرکت های خصوصی، اطلاعات پتنت های منتشر شده را در وب سایت مشخصی منتشر نموده اند تا با استفاده از موتور جستجوی هوشمند بتوان اطلاعات اختراعات ثبت شده را به آسانی جستجو نمود.

برای این منظور یکی از بانک اطلاعات اختراعات ثبت شده Qpatنام دارد که متعلق به شرکت فرانسوی Questel است. در پایگاه اطلاعاتی Qpat بیش از ۷۰ میلیون پتنت و متعلق به بیش از ۹۵ کشور در کلیه حوزه های فناوری و بصورت بروز شده وجود دارد، که بیانگر گستردگی آن است. با توجه به اینکه چندین پایگاه اطلاعاتی تخصصی پتنت در دنیا وجود دارد، در ادامه تفاوت های اساسی دو پایگاه Qpatو Thomson آورده شده است:

• دامنه تعداد اسناد اختراعات در Qpat حدودا ۶۰ درصد بیشتر از Thomson است.

•تعداد کشورهای تحت پوشش در Qpat حدوداً دو برابر Thomsonاست

•سرعت جستجوی در پایگاه کیوپت ۶۰ درصد بیشتر از (Thomson Delphion)است

•تعداد مراجع ثبت اختراعات تحت پوشش در Qpat بیش از پنج برابر Thomson است.

•تابعیت Thomson امریکا ولی تابعیت Qpat فرانسه است که در ایران نمایندگی رسمی دارد.

Qpat •از طریق نمایندگی خود (موسسه دارایی های فکری و فناوری مدرس) خدمات آموزشی ارایه می دهد

•تعداد زبان رسمی تحت پوشش در Qpat دو برابر Thomsonاست.

•هزینه خرید سالانه قیمت Qpat و Thomson تقریبا برابر است ولی خدمات قابل ارائه در Qpat بیشتر است.

ملاحظه می شود که در جمیع ویژگی ها، پایگاه Qpat نسبت به پایگاه Thomson قدرتمندتر و کارآمدتر می باشد. لازم به ذکر است نام تجاری جدید پایگاه Qpat تحت عنوان Orbit معرفی شده است .

برای توضیحات تکمیلی در خصوص نحوه عملکرد می توانید به پایگاه www.Qpat.ir مراجعه نمایید .

بحث و نتیجه گیری

پتنت عموماً دارای قسمت هایی نظیر عنوان اختراع، سابقه و شرح فنی آن است .توصیف فنی اختراع می‌بایست با بیانی روشن و به زبان رسمی کشور هدف و به حد کافی دارای جزئیات باشد طوری که بتواند شخصی را با فهم متوسط از آن فن به استفاده یا بازسازی آن اختراع قادر سازد. پتنت ها دارای تاریخ های متفاوتی هم چون تاریخ تقدم، تاریخ درخواست، تاریخ انتشار و تاریخ اعطای پتنت هستند، که سن اختراع را نشان دهد. همه پتنت ها نام و آدرس مخترع، متقاضی و مالک را نشان می دهند. همچنین پتنت ها دارای شماره پتنت می باشند. علاوه بر مشخصات شناسنامه ای اختراع، متن اختراع شامل چکیده، توصیف، نقشه و رسم ها و ادعاها می باشد. برای جستجوی پتنت، چندین پایگاه داده رایگان وجود دارد که البته این پایگاه ها دارای محدودیت می باشند. به هرحال پایگاه داده های پولی همچون Qpat و Thomsonایجاد شده است که Qpat قدرتمندتر و کارآمدتر می باشد و با استفاده از آن می توان اطلاعات اختراعات ثبت شده را به آسانی جستجو نمود.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.
2.http://www.patentlens.net/daisy/patentlens/2343.html
3.http://www.thoughtstopaper.com/knowledge/patent-filing-dates.html

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت دهم: چارچوب های قانونی ثبت اختراع و نحوه استفاده از حمایت های بین المللی مالکیت فکری

در این مقاله، چارچوب های قانونی در ثبت اختراع از قبیل مجوزهای اجباری، استثنائات غیرقابل ثبت اختراع در ایران و مهلت ارفاقی تشریح می شود. همچنین انواع نظام های ثبت اختراع در دنیا یعنی نظام اعلامی و نظام بررسی ماهیتی بیان می شود. در ادامه نحوه استفاده از حمایت های مالکیت فکری در خارج از کشور بررسی می شود. برای حمایت از مالکیت فکری خود در خارج کشور، یک روش این است که به صورت مجزا، مستقیماً به دفاتر ملی مالکیت صنعتی (یا فکری) کشورهای موردنظر مراجعه شود که روشی هزینه بر و مشکل می باشد. روش های دیگر، درخواست های منطقه ای و استفاده از حمایت های بین المللی از جمله معاهده همکاری ثبت اختراع یا PCT می باشد.

۱-چارچوب های قانونی در ثبت اختراع

۱-۱- مجوزهای اجباری

گاهی اوقات دارنده گواهی اختراع یا لیسانس گیرنده اختراع ثبت شده با توسل به انحصارت ویژه خود از به کار بستن اختراع ثبت شده خودداری می ورزند. عدم به کار گیری اختراع نوآوری شده و صنعتی نکردن اختراع از سوی دارنده ی گواهی اختراع یا لیسانس گیرنده ممکن است دلایل گوناگونی داشته باشد، به هر حال عدم به کارگیری اختراع ثبت شده نیز ناشی از حقوق انحصاری دارنده آن است و اگر مالک اختراع آن را از طریق لیسانس منتقل کرده باشد این حق انحصاری به لیسانس گیرنده هم منتقل خواهد شد. اگر هر یک از دارنده گواهی اختراع یا لیسانس گیرنده دلایل مناسب و محکمه پسندی برای عدم به کار بستن اختراع نداشته باشند با مکانیزمی مواجه خواهند شد که آنها را از سوء استفاده از این حق باز می دارد. در حقیقت یکی از اهداف حقوق مالکیت فکری، منفعت رساندن به عموم است و عدم به کارگیری اختراع در واقع نوعی حبس فناوری است. راه حلی که قدمت آن به کنوانسیون پاریس بر می گردد، صدور مجوز اجباری (Compulsory Licenses) از سوی دولت ثبت کننده اختراع است که مالک گواهی اختراع را ملزم می کند تا فناوری ثبت شده را به کاربندد بطوریکه با در خواست طرف ثالث، این مجوز اجباری را به وی اعطا می کند تا بتواند با پرداخت حق الامتیاز معقولی از اختراع به ثبت رسیده استفاده بنماید. در قوانین ایران، پیش از قانون ثبت اختراعات و طرح های صنعتی ۱۳۸٦ راجع به مجوزهای اجباری مقرره ای وجود نداشت، برای اولین بار در ماده ۱۷ این قانون (مصوب ۱۳۸٦) صدور این مجوزها با شرایط خاصی پیش بینی شده است .

بنابراین مجوز اجباری، اجازه ای است که توسط یک مقام صالح ملی (دولت یا اداره ثبت اختراع) صادر و به هر شخصی اعطا می گردد تا از یک محصول یا فرآیند ثبت شده بدون اجازه دارنده آن استفاده نماید. مجوز اجباری، استثنایی بر قوانین مربوط به ثبت اختراع می باشد.

مجوزهای اجباری، عمدتاً در موارد زیر صادر می شود:

در صورت سوءاستفاده از حق اختراع

در مواقعی که منافع جامعه اقتضا کند

۱-۲- استثنائات غیرقابل ثبت اختراع در ایران

برخی مقولات به طور کلی از ثبت به عنوان یک اختراع مشتثنی می شوند و این قوانین داخلی هر کشوری است که

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

تعیین می کند چه موارد از ثبت شدن به عنوان یک اختراع استثنا شده اند، عمدتا از ثبت نوآوری هایی که منافی عفت و نظم عمومی (Public Order)جامعه بوده و یا امنیت عمومی را تهدید می کنند در همه کشور ها ممانعت به عمل می آید. اما به طور دقیق تر برای دست یافتن به پاسخ این سوال که کدام اختراعات به ثبت نخواهند رسید باید قوانین کشور موردنظر را بررسی نمود. قانون ثبت اختراعات علائم تجاری و طرح های صنعتی ایران مصوب ۱۳۸٦ در ماده ٤ خود این استثنائات را این گونه نام برده است:

الف ـ کشفیات، نظریه‌های علمی، روش های ریاضی و آثار هنری .

ب ـ طرح ها و قواعد یا روش های انجام کار تجاری و سایر فعالیت های ذهنی و اجتماعی .

ج ـ روش های تشخیص و معالجه بیماری های انسان یا حیوان .

دـ منابع ژنتیک و اجزاء ژنتیک تشکیل‌دهنده آنها و همچنین فرآیندهای بیولوژیک تولید آنها .

هـ ـ آنچه قبلاً در فنون و صنایع پیش‌بینی شده باشد. این استثناء در مقابل شرط جدید بودن است .

پیش از ادامه مطلب لازم است تفاوت بین اختراع و اکتشاف تشریح شود؛ بند (۱) ماده (۱) معاهده ژنو ۱۹۷۸ اکتشاف را این گونه تعریف می کند؛ شناخت پدیده ها، قوانین و یا خصوصیات عالم ماده که قبل از این شناخته نشده و قابل ارزیابی نبوده باشند. در میان کنوانسیون ها و معاهدات، تنها در بند ٤ ماده ۲ کنوانسیون تاسیس سازمان جهانی مالکیت فکری، از اکتشاف علمی به عنوان یکی از مقولات حقوق مالکیت فکری حمایت به عمل آمده است. کنوانسیون پاریس، موافقت نامه جنبه های تجاری مالکیت فکری (تریپس) و معاهده همکاری ثبت اختراع (PCT) صرفا به اختراع پرداخته اند و از اکتشاف مطلبی به میان نیاورده اند. در بند الف) ماده ٤ قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری ایران مصوب ۱۳۸٦ کشفیات به صراحت از حیطه حمایت از اختراع خارج شده اند .

۱-۳- مهلت ارفاقی

افشا اختراع موجب زوال وصف جدید بودن آن می¬شود. لیکن در موافقتنامه تریپس و همچنین در قوانین داخلی کشورها از جمله ایران یک مهلت شش تا دوازده ماهه برای مخترعان به عنوان »مهلت ارفاقی (Grace Period) «قائل می شوند تا در صورتی که نتایج تحقیقات ایشان در مجلات منتشر شد و یا در نمایشگاه های اختراعات به نمایش گذاشته شد، حقوق مخترعان دچار مخاطره نشود. اگر افشا اختراع به هر نحوی، ظرف مدت دوازده ماه قبل از تاریخ تقاضا یا در موارد مقتضی قبل از تاریخ حق ثبت اختراع صورت گرفته باشد و این کار به دلیل یا در نتیجه اعمالی باشد که توسط متقاضی یا ذی حق ثبت اختراع قبلی او یا در نتیجه سو استفاده اشخاص ثالث در رابطه با متقاضی یا ذی حق ثبت اختراع قبلی او انجام شده باشد افشا اختراع برای عموم به مفهوم قبل محسوب نمی شود

در برخی کشورها افشای اختراع توسط مخترع در یک مدت دوازده ماهه (آمریکا) یا شش ماهه (اروپا) قبل از تسلیم اظهارنامه برای ثبت اختراع خدشه ای به جدید بودن اختراع وارد نمی کند. هدف از این مهلت ارفاقی آن است که متقاضی ثبت اختراع (مخترع) مجال یابد اختراع خود را بازاریابی یا آزمایش کند و بدون اطمینان از تجاری شدن اختراع اقدام به ثبت آن که مستلزم صرف هزینه های هنگفتی در اروپا، آمریکا و ژاپن است، ننماید .

۱-٤- انواع نظام‌های ثبت اختراع در دنیا

به طور کلی در دنیا دو نوع نظام برای ثبت اختراع وجود دارد :

۱-نظام اعلامی (Registration)

۲- نظام بررسی ماهیتی (Examination)

باید توجه داشت که نظام ثبت اختراع، لزوماً یکی از دو نظام مذکور است و به صورت مطلق نبوده و ممکن است سیستم ثبت اختراع در یک کشور، در برخی از حوزه های

http://edu.nano.ir

فناوری به صورت اعلامی (بر روی اختراع ادعا شده بررسی صورت نگرفته و تنها در صورت عدم ثبت اختراع تا آن زمان اقدام به ثبت آن اختراع گردد) باشد و یا در بعضی از فناوری‌ها به شکل تحقیقی یا اثباتی (در این نظام، ثبت اختراع علاوه بر استعلام از عدم ثبت پیشین آن، بررسی دقیق از نظر تخصصی نیز ضروری است) باشد. مثلا کشور ایالات متحده با توجه به اینکه از یک نظام ثبت اختراع بسیار دقیق و پیچیده برخوردار می‌باشد از سیستم تحقیقی و اثباتی در تمامی حوزه‌های فناوری بهره می‌گیرد .

لازم به ذکر است که نظام ثبت اختراع در کشور ما به صورت اعلامی بوده و انجام استعلام از یکی از دانشگاه ها و مراجعه منطقه ای بیانگر تحقیقی و اثباتی بودن نظام نمی باشد .

در کلیهٔ کشورهای دنیا نخستین توصیه‌ای که به یک مخترع می‌شود آن است که پیش از آن که اختراع خویش را در کشورهای دیگر به ثبت رساند حتماً برای ثبت آن در کشور متبوعش اقدام نماید .

۲- چگونگی استفاده از حمایت های مالکیت فکری در خارج از کشور

۲-۱- تقاضانامه‌های (اظهارنامه‌های) ملی

برای حمایت از مالکیت فکری خود در خارج کشور، یک روش این است که به صورت مجزا، مستقیماً به دفاتر ملی مالکیت صنعتی (یا فکری) کشورهای موردنظر مراجعه کنید. در این روش، ممکن است مجبور باشید هر تقاضانامه را به زبان رسمی که معمولاً زبان ملی کشور مورد نظر است ترجمه کنید. همچنین شما ملزم هستید تا تمامی هزینه های قانونی که برای ثبت تقاضانامه در سطح ملی مقرر شده را بپردازید، خصوصاً در مورد ثبت اختراعات، ممکن است لازم باشد یک وکیل یا نماینده قانونی استخدام کنید؛ کسی که به شما کمک کند تمامی شرایط مورد نیاز برای ارائه‌ی یک تقاضا در کشور موردنظر را فراهم آورید. بنابراین، اگر شما هنوز در مرحله ارزیابی قابلیت تجاری اختراع، یا در حال کشف بازارهای صادراتی بالقوه یا شرکای تجاری برای لیسانس حقوق مالکیت فکری خود هستید، باید بدانید که روند ملی ثبت به طور فوق‌العاده هزینه‌بر و طاقت فرسا می‌باشد، به خصوص زمانی که بخواهید در تعداد زیادی از کشورها این حمایت‌ها را به دست آورید. برای به‌دست آوردن چنین حمایت‌های گسترده‌ای، تسهیلاتی که توسط سازمان جهانی مالکیت فکری برای حمایت بین المللی از اختراعات، علایم تجاری و طرح های صنعتی پیشنهاد شده است، جایگزینی آسان‌تر و ارزان تر می باشد.

۲-۲- درخواست های منطقهای

برخی از کشورها موافقت نامه های منطقه ای را برای به دست آوردن حمایت های مالکیت فکری منعقد کرده‌اند که به موجب این موافقتنامه‌ها، با تقدیم یک تقاضانامه واحد می‌توانید از حمایت در کل منطقه برخوردار شوید. دفاتر مالکیت فکری این مناطق شامل موارد زیر هستند :

- اداره ثبت اختراعات اروپا
- اداره همسان سازی بازار اینترنتی اروپا
- اداره مالکیت صنعتی منطقه آفریقا
- اداره مالکیت فکری منطقه آفریقا
- اداره اختراعات اورسیا
- اداره علامت های تجاری بنی لاکس و اداره طرحهای بنی لاکس
- اداره ثبت اختراعات شورای همکاری کشورهای عربی حوزه‌ی خلیج فارس

در جدول ۱ نام انگلیسی و آدرس سایت دفاتر منطقه‌ای مذکور بیان شده است.

۲-۳- حمایت های بین المللی

نظام های مدیریت سازمان جهانی مالکیت فکری برای حمایت بین المللی ثبت اختراع فرآیند جستجوی هم زمان در تعداد زیادی از کشورها را به طور قابل توجهی آسان کرده‌اند. به جای ثبت درخواست ملی به زبان های گوناگون، این نظام های حمایت بین المللی شما را قادر می

http://edu.nano.ir

سازد که تنها با یک تقاضانامه و با یک زبان واحد و با یک بار پرداخت هزینه، تقاضانامه خود را ثبت کنید. این نظام‌های ثبت بین المللی نه تنها فرآیندهای ثبت را تسهیل می کنند، بلکه موجب کاهش قابل ملاحظه هزینه های دست یابی به حمایت های بین المللی می شود. در مورد ثبت اختراعات، معاهده همکاری ثبت اختراع PCT یا Patent Coorperation Treaty موجب می شود که متقاضی زمان بیشتری برای ارزیابی ارزش تجاری اختراعات، پیش از پرداخت هزینه‌های فاز ملی داشته باشد)زمان حقّ تقدّم در معاهدهPCT ، ۱۸ ماه بیشتر از زمان حق تقدّم در کنوانسیون پاریس است. بنابراین متقاضی از تاریخ درخواست ثبت از طریق PCT به مدّت ۳۰ ماه برای پیگیری ثبت اختراع آن مهلت دارد). نظام های مدیریت سازمان جهانی مالکیت فکری برای حمایت بین المللی شامل ۳ سازوکار مختلف حمایتی برای حقوق مالکیت صنعتی می باشند:

•حمایت بین المللی از اختراعات که به موجب معاهده PCTفراهم شده است. با ثبت یک تقاضانامه ثبت اختراع بین المللی، به موجبPCT ، در واقع شما، حمایت از یک اختراع را در هر یک از کشورهای عضو معاهده در سراسر جهان درخواست می کنید. لازم به ذکر است که ایران عضویت این معاهده را پذیرفته است ولی به دلایل مشکلات زیرساختی، هنوز اجرایی نشده است. بعد از اجرایی شدن این قانون مخترعان و شرکت های دانش بنیان قادر خواهند بود تا از طریق اداره کل مالکیت صنعتی کشور، نسبت به ثبت اختراع در کشورهای موردنظر اقدام نمایند.

حمایت بین المللی از علایم تجاری که به موجب سیستم مادرید (Madrid System) فراهم شده است .سیستم مادرید تا حد زیادی روند ثبت یک علامت تجاری را در کشورهای متعددی که عضو این سیستم هستند، ساده نموده است. آثار حقوقی یک تقاضانامه ثبت بین المللی علامت به موجب سیستم مادرید همانند تقاضای ثبت علامت در هر یک از کشورهای تعیین شده توسط متقاضی است، مگر این که توسط دفاتر کشور تعیین شده در یک مدت زمان مشخص رد شود.

•حمایت بین المللی از طرح های صنعتی که به موجب موافقت نامه لاهه (Agreement Hague) فراهم شده است. این روش به مالک طرح صنعتی این امکان را می دهد تا طرح خود را به سادگی و با ثبت یک تقاضانامه دفتر بین‌المللی سازمان جهانی مالکیت فکری، با یک زبان واحد و با هزینه های رایج در چندین کشور مورد حمایت قرار دهد.

بحث و نتیجه گیری

یکی از اهداف حقوق مالکیت فکری، منفعت رساندن به عموم است. لذا در صورت سوء استفاده مالک پتنت یا لیسانس گیرنده از حق انحصاری خود و عدم به کارگیری اختراع، دولت یا اداره ثبت اختراع می تواند مجوز اجباری را به طرف ثالث اعطا کند تا وی با پرداخت حق الامتیاز معقول، اختراع به ثبت رسیده را مورد بهره برداری قرار دهد. برخی مقولات به طور کلی از ثبت به عنوان یک اختراع مشتثنی می شوند که این استثناها را قوانین داخلی هر کشور مشخص کرده است ولی عمدتا از ثبت نوآوری هایی که منافی عفت و نظم عمومی جامعه بوده و یا امنیت عمومی را تهدید می کنند در همه کشور ها ممانعت به عمل می آید. برای اینکه مخترع مجال یابد اختراع خود را بازاریابی یا آزمایش کند و بدون اطمینان از تجاری شدن اختراع اقدام به ثبت آن که مستلزم صرف هزینه های هنگفتی است ننماید در موافقت نامه تریپس و همچنین در قوانین داخلی کشورها یک مهلت شش تا دوازده ماهه برای مختراعان به عنوان «مهلت ارفاقی» در نظر گرفته شده است. افشای اختراع توسط مخترع در طی این مدت و قبل از تسلیم اظهار نامه، خدشه ای به جدید بودن اختراع وارد نمی کند. به طور کلی در دنیا برای ثبت اختراع، دو نوع

http://edu.nano.ir

نظام اعلامی که بر اساس آن بر روی اختراع ادعا شده بررسی صورت نگرفته و تنها در صورت عدم ثبت اختراع تا آن زمان اقدام به ثبت آن اختراع می گردد و نظام بررسی ماهیتی که بر طبق آن برای ثبت اختراع علاوه بر استعلام از عدم ثبت پیشین آن، بررسی دقیق از نظر تخصصی نیز ضروری است مورد استفاده قرار می گیرد. برای ثبت اختراع، یک روش مراجعه مستقیم به دفتر ملی مالکیت صنعتی کشور موردنظر است که البته روشی هزینه بر و مشکل می باشد .روش های دیگر، درخواست های منطقه ای و استفاده از حمایت های بین المللی از جمله معاهده همکاری ثبت اختراع یا PCT می باشد.

فهرست

منابع

۱- موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

تجاری سازی فناوری نانو

قسمت یازده: روند ثبت اختراع در داخل و خارج از کشور

در این مقاله روند ثبت اختراع در اداره ی مالکیت صنعتی ایران، در ادارات معتبر ثبت اختراع اروپا و امریکا و نیز فرایند ثبت اختراع از طریق معاهده همکاری ثبت اختراع (PCT)تشریح خواهد شد. در ایران روند ثبت اختراع شامل مراحل تکمیل فرم ها و مدارک لازم از طریق وبگاه اداره مالکیت صنعتی توسط متقاضی، بررسی مقدماتی اظهارنامه و ضمائم آن توسط این اداره، صدور اخطاریه رفع نقص و اصلاح یا تکمیل مدارک و ضمائم در صورت نقص مدارک، جستجوی اختراع مورد نظر در سیستم اداره اختراع توسط کارشناس، بررسی علمی و ماهوی اختراع از طریق استعلام از مراجع ذی صلاح و اعطای گواهینامه اختراع در صورت تایید مرجع ذی صلاح می باشد. ثبت اختراع در کشورهای عضو اتحادیه اروپا شامل مراحل آماده سازی، تشکیل و پیگیری پرونده، اعطای گواهی ثبت اختراع، تمدید سالیانه و اعمال حق پتنت می باشد. روند کار بر طبق معاهده PCT از دو فاز بین المللی و ملی تشکیل می شود، فاز بین المللی شامل چهار مرحله تقاضا، جستجوی بین المللی، انتشار بین المللی و بررسی بین المللی می باشد.

۱-ثبت اختراع در اداره مالکیت صنعتی ایران

برابر قانون، اداره مالکیت صنعتی مسئولیت ثبت اختراعات را در ایران بر عهده دارد، پس از اصلاح قانون ثبت اختراعات، علائم تجاری و طرح های صنعتی ایران مصوب ۱۳۸۶ سیستم اظهارنامه های ثبت اختراع نیز تغییر کرد. به این ترتیب که پیش از آن ثبت اختراع در ایران به شیوه کاملا اعلامی و بر اساس مدعای شخص متقاضی ثبت صورت می گرفت لیکن پس از اصلاح قانون، این شیوه کمی تغییر کرد و هم اکنون قبل از انتشار در روزنامه رسمی، بایستی توسط یکی از دانشگاه ها و مراکز تحقیقاتی به تایید برسد (اصطلاحا نیاز به استعلام است) که متاسفانه این شیوه هم دچار اشکال است که پرداخت به آن در این مجال میسر نمی باشد .

برای ثبت یک اختراع متقاضی ثبت باید فرم ها و مدارک لازم را از طریق وبگاه اداره مالکیت صنعتی به نشانی www.ssaa.irتکمیل نماید. در ادامه مراحل ثبت یک اختراع در اداره مالکیت صنعتی ایران تشریح شده است:

۱- تکمیل اظهارنامه

۲- بررسی مقدماتی

الف) عدم تکمیل بودن مدارک و ضمائم اظهارنامه و ضرروت اصلاح و تکمیل

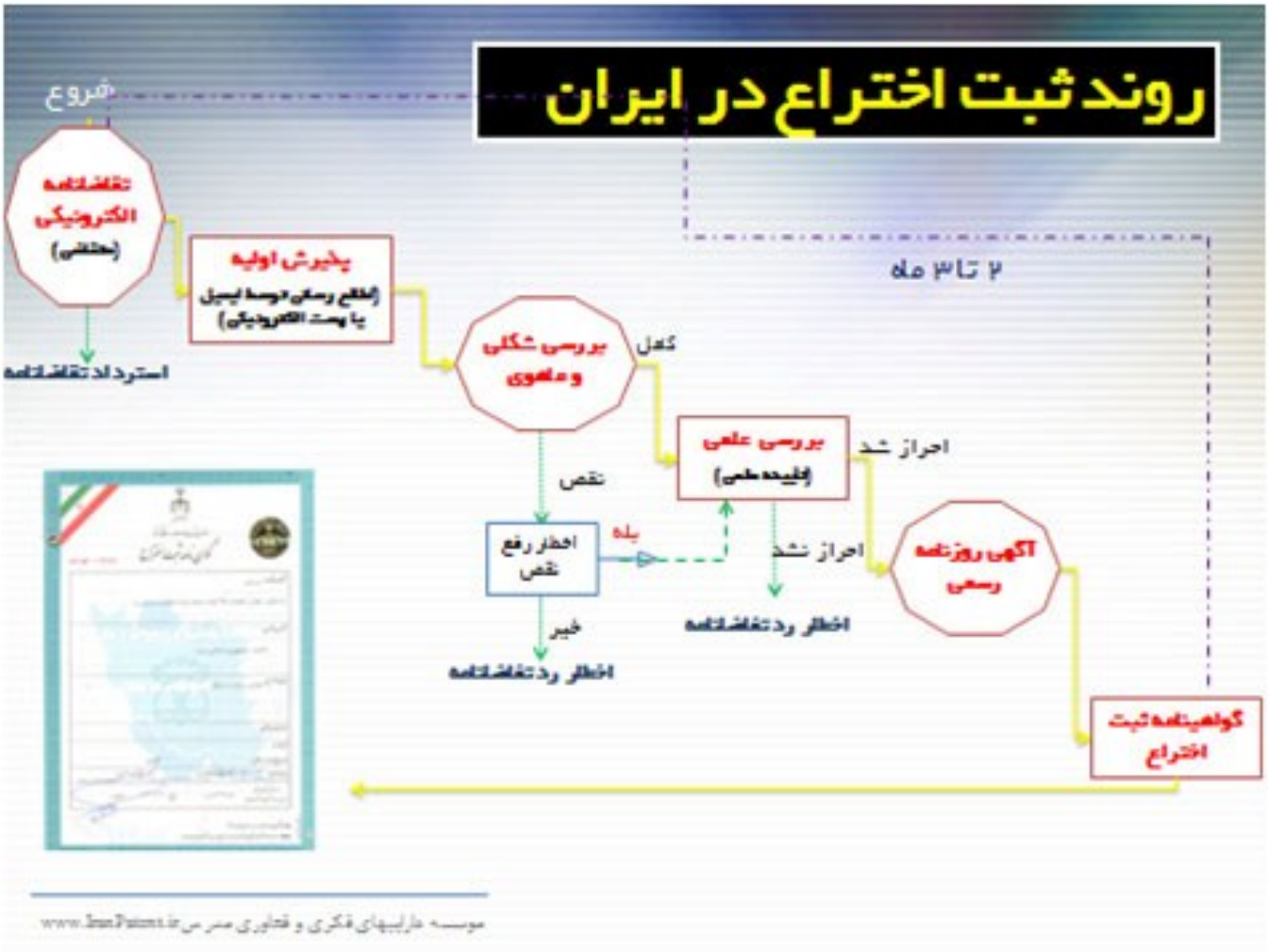
ب) تکمیل بودن

۳-الف: پس از بررسی ابتدایی اظهارنامه و ضمائم آن از نظر شکلی و ماهوی در صورتی که اظهارنامه و ضمائم آن اعم از توصیف و ادعا و خلاصه و نقشه مطابق مقررات قانون و آئین نامه اجرایی آن تنظیم نشده باشد، کارشناس مطابق مقررات مبادرت به صدور اخطاریه رفع نقص می نماید و اخطار رفع نقص در فضای مجازی به آدرس پست الکترونیکی متقاضی ارسال می شود و از تاریخ ارسال نامه الکترونیکی متقاضی ظرف ۳۰ روز مهلت دارد تا نسبت به اصلاح یا تکمیل مدارک و ضمائم اقدام نماید در غیر این صورت اظهارنامه باطل و کان لم یکن تلقی می گردد .

پس از تکمیل و اصلاح اظهارنامه و ضمائم آن متقاضی باید با درخواست پاسخ به اخطار رفع نقص در قسمت خدمات

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی

http://edu.nano.ir



شکل۱– روند ثبت اختراع در ایران

الکترونیک – ثبت درخواست /لایحه اختراع درخواست موردنظر (لایحه رفع نقص) را تکمیل و با ضمیمه کردن ضمائم آن را از طریق سامانه ارسال نماید .

۳ب) تکمیل بودن مدارک و ضمائم اظهارنامه (توصیف، ادعا، خلاصه و نقشه)

در صورتیکه اظهارنامه و ضمائم آن تکمیل باشد (مطابق قانون و آئین نامه تنظیم شده باشد) و در صورت اختراع پذیری (قابلیت ثبت اختراع)، کارشناس بر پایه کلیه واژهای استنباطی از ادعا و توصیف و خلاصه، اختراع مورد نظر را در سیستم جستجو نموده و در صورتی که اختراعاتی مشابه اختراع مورد ادعا در سیستم (بانک اطلاعات داده) اداره اختراع مشاهده نماید، طی ابلاغیه وجود اختراعات مشابه به متقاضی اعلام و از متقاضی دعوت می-کند تا برای رویت پرونده های مشابه و سابقه اختراعات پیشین به اداره مراجعه نماید و متقاضی پس از مراجعه به اداره ثبت اختراعات و رویت سوابق اختراع در صورتی که اختراع خود را مشابه اختراعات سابق بداند اختراع وی مطابق بند ه ماده ٤ قانون ثبت اختراعات، طرح های صنعتی و علائم تجاری مصوب ۱۳۸٦ اخطار رد اختراع صادر می شود. در صورتی که متقاضی دانش فنی مورد ادعا و سوابق قبلی را تحلیل نماید و بصورت مستدل جدید بودن و گام های ابتکاری و مزایای اختراع خود را نسبت به اختراعات پیشین بیان نماید و این مقایسه مورد قبول کارشناس قرار گیرد، کارشناس رسیدگی کننده مطابق ماده ۲۸آیین نامه برای احراز شرایط ماهوی ثبت اختراع (جدید بودن، گام ابتکاری و کاربرد صنعتی) پس از تکمیل درخواست تقاضانامه بررسی ماهوی ثبت اختراع، مبادرت به استعلام از مراجع ذی صلاح می نماید و متقاضی در پاسخ می تواند با مراجعه به پورتال مالکیت

http://edu.nano.ir

صنعتی (اختراع) بخش ثبت درخواست لایحه اختراع در قسمت لیست درخواست ها، تقاضانامه بررسی ماهوی ثبت اختراع را تکمیل و مرجع یا مراجعی که می توانند اختراع وی را مورد ارزیابی قرار دهند را معرفی و درج نماید و اداره اختراع در صورتی که مرجع اعلامی را صالح برای رسیدگی تشخیص دهد یک نسخه از استعلام و ضمائم اظهارنامه اختراع را به مرجع ذی صلاح برای (در صورتیکه در سامانه اختراع تعریف شده باشد و سامانه دریافت این نامه ها را به اداره اختراع اعلام نموده باشد) اظهارنظر و بررسی ماهوی ارسال می نماید و پاسخ استعلام نیز غالبا از طریق این سامانه دریافت می شود و در صورتیکه مرجع بررسی برای اختراع در سامانه تعریف نشده باشد یک نسخه از استعلام اختراع به آدرس نامه الکترونیکی e-mail متقاضی یا نماینده قانونی وی ارسال می شود و متقاضی آنرا به صورت فیزیکی و به همراه یک نسخه از ضمائم اظهارنامه به مرجع بررسی تحویل خواهد داد، و پس از وصول پاسخ نامه استعلام آن را طی ثبت درخواست/ لایحه اختراع (اعلام وصول پاسخ بررسی ماهوی) از طریق سامانه الکترونیکی ثبت اختراع ارسال می نماید.

در صورتی که مرجع ذی صلاح پس از بررسی، اختراع را از نظر (جدید بودن – گام ابتکاری و کاربرد صنعتی (تایید نماید مرجع ثبت طی اعلامیه (تصمیم مرجع ثبت مبنی بر اعطای گواهی نامه اختراع موضوع ماده ۳۰ آیین–نامه) این موضوع را به صورت الکترونیکی به e-mailمتقاضی ارسال می کند و متقاضی باید ظرف ۳۰ روز از تاریخ دریافت با ورود به سامانه ثبت اختراع، ثبت درخواست لایحه در لیست درخواست ها، درخواست) اعلام پاسخ نسبت به تصمیم مرجع ثبت مبنی بر اعطای گواهینامه اختراع) را ظرف ۳۰ روز پس از اعلام تکمیل و از طریق سامانه الکترونیکی ارسال نماید.

۲- مراحل ثبت اختراع در ادارات معتبر ثبت اختراع اروپا و امریکا

مراحل ثبت و حفظ حقوق اختراع ثبت شده در کشورهای عضو اتحادیه اروپا بسیار پیچیده است. به طور کلی با طی کردن مراحل ذیل می توان اختراع موردنظر را در این کشورها ثبت و حفظ نمود:

الف) آماده سازی: قبل از اقدام رسمی برای تشکیل پرونده ثبت اختراع لازم است حداقل سه مرحله زیر را به انجام رساند:

۱- نوشتن گزارش اختراع به زبان انگلیسی، آلمانی یا فرانسه به طوری که شامل زمینه و حوزه فناوری اختراع، سابقه قبلی، جزئیات کامل فنی، مزایای اختراع ادعایی و نحوه حل مشکلات موجود باشد. همچنین باید طریقه انجام عملی موضوع اختراع با ذکر مثال توصیف شود.

۲- نوشتن پیش نویس پتنت بر اساس گزارش اختراع که این مرحله معمولا توسط یک وکیل انجام می شود.

۳- پرکردن فرم های رسمی اداره ثبت اختراعات اروپا

ب)تشکیل و پیگیری پرونده: این بخش با تسلیم فرم های پرشده و تقاضای تشکیل پرونده در یکی از شعب اداره ثبت اختراع اروپا و یا به صورت آنلاین، آغاز شده و خود شامل مراحل زیر است:

۱-بررسی شکلی پرونده در شعبه به لحاظ کامل بودن مدارک لازم

۲- جستجوی موضوع و ادعاهای اختراع توسط واحد جستجوی اداره ثبت اختراع اروپا

۳- انتشار پرونده شامل جزئیات فنی- قانونی پرونده و نتایج جستجو در روزنامه رسمی به صورت چاپی و دیجیتال

٤- بررسی ماهوی محتویات پرونده در صورت تسلیم درخواست و پرداخت هزینه های لازم

پ)اعطای گواهی ثبت اختراع: پس از بررسی ماهوی پرونده و در صورت متقاعد شدن کمیته مربوطه، گواهی اعطای پتنت به نام متقاضی صادر خواهد شد.

ت) تمدید سالیانه: در صورت پرداخت هزینه های لازم، پروانه ثبت اختراع در هر یک از کشورهای عضو اتحادیه که

http://edu.nano.ir

مورد درخواست قرار گرفته اند، به طور سالیانه تمدید خواهد شد.

ث) اعمال حق: در صورتی که دارنده امتیاز معتبر اختراع در هر یک از کشورهای مربوطه، متوجه نقض حقوق پتنت توسط اشخاص ثالث شود می تواند برای احقاق حقوق خود از طرق مختلف اقدام نماید.

بررسی یک اختراع در اداره ثبت اختراعات آمریکا در یک مرحله صورت می گیرد، در اداره ثبت اختراعات آمریکا تقاضای ثبت اختراع باید، ظرف هجده ماه از تاریخ تسلیم اظهارنامه یا تقاضای حق تقدم منتشر گردد. این انتشار می تواند به درخواست متقاضی زودتر از این موعد نیز صورت بپذیرد. پس از بررسی های مختلف تصمیم به اعطای ورقه اختراع به متقاضی می شود و تصمیم به وی ابلاغ می گردد. در صورتی که با درخواست وی موافقت نشود، تصمیم رد تقاضانامه به متقاضی ابلاغ می شود. در این مرحله متقاضی می تواند در اظهارنامه خود اصلاحاتی انجام داده و مجددا تقاضای بررسی نماید .

در اداره ثبت اختراعات آمریکا نیز پس از ثبت، امکان اعتراضیه ثبت اختراع وجود دارد و در صورتی که این اعتراض وارد باشد و معترض موفق به کسب رای دادگاه در این زمینه شود، ورقه اختراع باطل خواهد شد .

۳- تشکیل پرونده بین المللی از طریق معاهده همکاری ثبت اختراع (PCT)

معاهده همکاری ثبت اختراع افراد را قادر می سازد تا از محدودیت های ثبت اختراع در یک کشور فراتر روند و قادر باشند با ارائه یک اظهارنامه یا تقاضانامه بین المللی به طور هم زمان برای ثبت یک اختراع در تعداد زیادی از کشورها اقدام کنند. در سال ۱۹۷۰ کشورها به منظور مرتفع ساختن مشکلات نظام ثبت اختراع ملی اقدام به تدوین معاهده همکاری ثبت اختراع نمودند. که تاکنون ۱٤٦ کشور عضویت این معاهده را پذیرفته اند (در تصویر ذیل کشورهای عضو آورده شده است). این معاهده یک هدف اساسی را دنبال می کند؛ تسهیل و موثر و به صرفه ساختن نظام ثبت اختراعات در چند کشور برای متقاضیان ثبت و همچنین ادارات که متولی ثبت اختراع هستند، همچنین یکی از اهداف فرعی این معاهده عبارت است از اینکه معاهده سعی در تسهیل تبادل اطلاعات فنی در اظهارنامه های فیمابین جوامع علمی کشورهای مورد تقاضای ثبت اختراع را دارد تا مخترعان و صنایعی را که در زمینه‌های مشترک فعالیت می کنند به هم مرتبط سازد .

شکل ۲- توزیع جغرافیایی ۱٤٦ کشورهای عضو معاهده همکاری ثبت اختراع

باید حتما مدنظر داشت که معاهده همکاری ثبت اختراع یک پتنت جهانی اعطا نمی کند، دو نکته در این مسئله نهفته است:

۱- معاهده پتنت اعطا نمی کند، بلکه ادارت ثبت اختراع ملی هستند که این امر را انجام می دهند.

۲- یک پتنت جهانی وجود ندارد، بلکه از طریق معاهده یک متقاضی می تواند درخواست ثبت در یک، ده، بیست یا هر چند کشور را که علاقه دارد بنماید .

روند کار در معاهده از دو فاز بین المللی و ملی تشکیل می شود، در فاز بین المللی چهار مرحله وجود دارد: یک) تقاضا، دو) جستجوی بین المللی، سه (انتشار بین المللی و چهار) بررسی بین المللی .

هر شخصی که تبعه یا مقیم یکی از کشورهای عضو این معاهده باشد می تواند این اظهارنامه بین المللی را ارایه دهد. بعد از ارایه اظهارنامه یا تقاضانامه بین المللی یک جستجوی بین المللی توسط یکی از ادارات حق اختراع

http://edu.nano.ir

شکل ۳– روند ثبت اختراع از طریق معاهده PCT

مجاز انجام می گیرد و نتیجه آن به صورت یک گزارش جستجوی بین المللی ارایه می شود. براساس معاهده همکاری ثبت اختراع ادارات پتنت استرالیا، اتریش، کره جنوبی، روسیه، اسپانیا، سوئد، آمریکا و اداره پتنت اروپا به عنوان مرجع جستجوی بین المللی عمل می کنند. گزارش این جستجو به متقاضی ابلاغ می شود تا در صورتیکه محتوای گزارش حاکی از احتمال عدم اعطای حق اختراع باشد، متقاضی بتواند تقاضانامه خود را پس بگیرد و یا ادعاهای خود را اصلاح و تعدیل نماید. پس از انجام چهار مرحله بین المللی، در فاز ملی شخص متقاضی انتخاب می کند که اظهارنامه او در کدامیک از کشورهای عضور معاهده همکاری اختراع مورد بررسی قرار گیرد، همانطور که گفته شد تاثیر این تقاضانامه بین المللی در هریک از کشورها به گونه ای است که گویی یک اظهارنامه ملی به اداره ثبت اختراع آن کشور ارایه شده است، همچنین این امکان وجود دارد که اختراع در یک اداره منطقه ای به ثبت برسد نظیر اداره ثبت اختراعات اروپا .شکل ۳ روند فوق را نشان می دهد.

هریک از مراحل چهارگانه فاز بین المللی توسط این مراجع انجام می پذیرد: در مرحله اول متقاضی فرم درخواست خود را در یک اداره ثبت اختراع (که احتمالا اداره ثبت اختراع کشور متبوعش است) ارایه می-نماید. مرحله جستجوی بین المللی همانطور که در بالا گفته شد توسط یکی از ۱۶ اداره ثبت اختراع مجاز شناخته شده در متن معاهده صورت می پذیرد، مرحله انتشار نتایج توسط دفتر بین المللی در ژنو صورت می پذیرد، این مرحله صرفا در

http://edu.nano.ir

انحصار وایپو است. مرحله آخر که بررسی اولیه اختراعات می باشد را نیز مجددا ادارات مجاز انجام خواهند داد .

از دیگر مزایای معاهده برای متقاضیان این است که با یک بار پر نمودن تقاضانامه به یک زبان و ارایه به یک اداره ثبت اختراع و دریافت یک تاریخ از اداره ثبت اختراع به عنوان تاریخ ارایه تقاضانامه که در دیگر ادارات ثبت اختراع موردنظر مخترع معتبر محسوب می شود، قادر خواهد بود در کشورهای متعدد یا در ادارات منطقه ای پتنت، اختراع خود را به ثبت برساند، در ضمن این معاهده برای اتباع کشورهای در حال توسعه و کمتر توسعه یافته تخفیفات قابل توجهی را در نظر گرفته است. ایران عضویت این معاهده را پذیرفته است ولی متاسفانه هنوز اجرایی نشده است. لذا اتباع ایرانی نمی توانند از مزایای این معاهده استفاده نمایند. تنها در حالتی ایرانیان می توانند از این معاهده استفاده نمایند که یکی از مالکان اختراع آن از کشورهای عضو معاهده باشد و یا اینکه مالک اختراع در یکی از کشورهای عضو شرکتی تاسیس نماید تا این اختراع را با نام مالکیت شرکت به ثبت برساند، که بسیار دشوار خواهد بود .

بحث و نتیجه گیری

در ایران فرایند ثبت اختراع با تکمیل اظهارنامه توسط متقاضی از طریق وبگاه اداره مالکیت صنعتی آغاز می شود. سپس بررسی مقدماتی اظهارنامه و ضمائم آن توسط این اداره صورت می گیرد. در صورت نقص مدارک، اخطاریه رفع نقص صادر می شود. پس از اصلاح یا تکمیل مدارک و ضمائم توسط متقاضی در ظرف ۳۰ از تاریخ ارسال اخطار، جستجوی اختراع مورد نظر در سیستم اداره اختراع توسط کارشناس انجام می شود. در صورت عدم وجود اختراع مشابه، بررسی علمی و ماهوی اختراع از طریق استعلام از مراجع ذی صلاح صورت می گیرد. سرانجام در صورت تایید مرجع ذی صلاح، گواهینامه اختراع اعطای می گردد. در کشورهای عضو اتحادیه اروپا، ثبت اختراع شامل مراحل آماده سازی، تشکیل و پیگیری پرونده، اعطای گواهی ثبت اختراع، تمدید سالیانه و اعمال حق پتنت می باشد. معاهده همکاری ثبت اختراع، نظام ثبت اختراعات در چند کشور را تسهیل، موثر و به صرفه ساخته است. روند کار بر طبق معاهده PCT از دو فاز بین المللی و ملی تشکیل می شود، فاز بین المللی شامل چهار مرحله تقاضا، جستجوی بین المللی، انتشار بین المللی و بررسی بین المللی می باشد.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.

2-http://en.wikipedia.org/wiki/Patent_Cooperation_Treaty

http://edu.nano.ir

۱

۱۲

تجاری سازی فناوری نانو

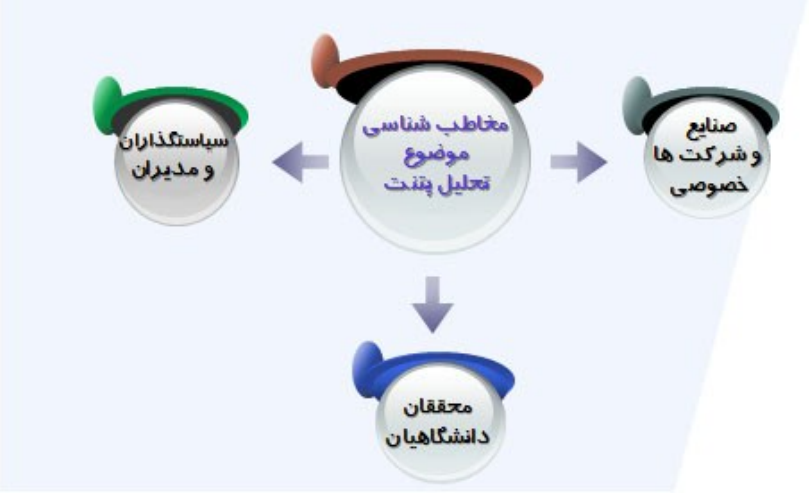
قسمت دوازدهم: تحلیل پتنت در حوزه های خاص فناوری

تحلیل پتنت یا تحلیل اطلاعات ثبت اختراع با استفاده از بانک های اطلاعاتی مستندات ثبت اختراع میسر می شود. اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت، در سطوح مختلف سازمانی و همچنین در حوزه های مختلف فعالیت های پژوهشی مانند فعالیت های سیاست گذاری، پشتیبانی، زیربنایی و اجرای دستاوردهای پژوهشی کاربرد دارد . سیاستگذاران و مدیران، صنایع و شرکت های خصوصی و محققین و دانشگاهیان، مخاطبان اصلی اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت هستند. در این مقاله، ویژگی اطلاعات پتنت، تحلیل پتنت و اطلاعاتی که از این طریق بدست می آید بررسی می شود. همچنین اهداف تحلیل پتنت و سطوح تحلیل پتنت و نیز گامهای اجرایی در تحلیل پتنت بیان می شود.

۱-تحلیل پتنت در حوزه‌های خاص فناوری

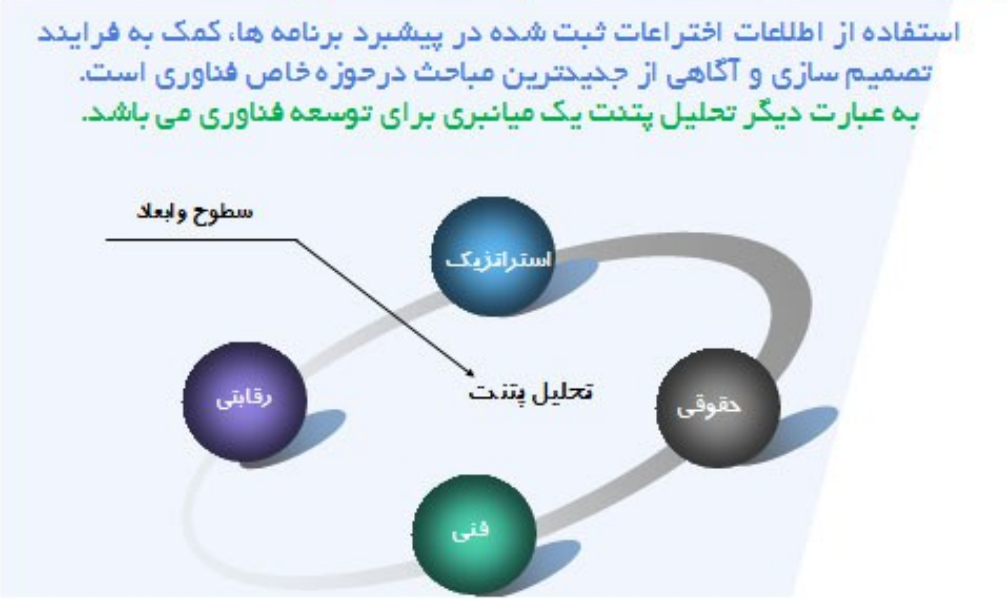
تحلیل پتنت یا تحلیل اطلاعات ثبت اختراع با استفاده از بانک های اطلاعاتی مستندات ثبت اختراع میسر می شود. این اطلاعات در سطوح مختلف سازمانی و همچنین در حوزه های مختلف فعالیت های پژوهشی مانند فعالیت های سیاست گذاری، پشتیبانی، زیربنایی و اجرای دستاوردهای پژوهشی کاربرد دارد. لذا استفاده از نتایج تحلیل پتنت برای مدیران و تصمیم گیران عرصه فناوری بویژه فناوری های نوین مفید خواهد بود. بطوریکه مستندات تحلیل پتنت، اطلاعات ارزشمندی در اختیار قرار می دهد، از جمله:

- اجتناب از دوباره کاری (کاهش هزینه های پژوهشی)،
- انجام پژوهش از یک سطح دانش بالاتر،
- استفاده از راه حل جدید،
- توجه به جنبه های محافظت از اختراع،
- آگاهی از روندهای فنی و تجاری فناوری در دیگر کشورها و تعیین زمینه های مطمئن برای سرمایه گذاری،
- شناسایی اختراع های آزمایش شده به عنوان رویدادهای جدید،
- بررسی پژوهش های گذشته، پیدا کردن راه حل برای مسایل و غیره.



شکل ۱– مخاطبان اصلی اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت

* مهدی عطاپور – دکتری تخصصی – مهندسی شیمی – دانشگاه تهران پردیس دانشکده های فنی دانشکده مهندسی شیمی



شکل ۲– تعریف تحلیل پتنت و سطوح آن

در شکل ۱ مخاطبان اصلی اطلاعات بدست آمده از تحلیل پتنت نشان داده شده است

۱-۱- ویژگی های اطلاعات ثبت اختراع

اطلاعات ثبت اختراع در مقایسه با سایر منابع اطلاعاتی ویژگی های متمایزکننده ای دارد. برخی از این ویژگی ها عبارتند از: داشتن کاربرد صنعتی، به روز بودن منبع، امکان آشکارسازی توانایی های عملی اختراع، قابل اجرا بودن، ارایه شرح دقیق و اطلاعات متمرکز، ساختار واحد، دسترسی آسان، طبقه بندی استاندارد بین المللی، امکان انجام جستجو، مرجع بودن، گستردگی در حوزه های مختلف فناوری.

۱-۲- اهداف تحلیل پتنت

اطلاعات موجود در پتنت ها با تقریب بسیار خوبی بیانگر وضعیت فناوری موجود در سطح جهانی است که در منابع اطلاعاتی دیگر از قبیل مقالات نمی توان به آن دست یافت. دلیل دیگری که برای ضرورت تحلیل پتنت مطرح می شود وضعیت فناوری در کشورهای در حال توسعه می باشد. تحولات و موج فناوری، کشورهای در حال توسعه را با چالش جدیدی روبرو ساخته است. در این عصر برخورداری از منابع عظیم طبیعی دیگر مزیت چشم گیری به شمار نمی آید. حضور قدرتمند در بازارهای جهانی تنها از طریق نوآوری و پیشرفت های سریع تکنولوژی فراهم می شود.

عدم هماهنگی با این تحولات موجب می شود که محصولات کشورهای در حال توسعه به دلیل بهره گیری از تکنولوژی های قدیمی، نتوانند نه تنها در بازارهای داخلی بلکه در بازارهای خارجی هم به طور چشمگیر ظاهر شوند. پیچیدگی های فراوان در عرصه فناوری، نیاز به روشی قدرتمند برای استخراج فناوری های مورد نیاز را ضروری می سازد. یکی از بهترین این روش ها که دانش و اطلاعات خاصی را طلب می کند تحلیل اطلاعات پتنت است.

تحلیل پتنت برای شرکت ها و سازمان ها، اطلاعات ارزشمندی را ارائه می دهد. به طور کلی اهداف تحلیل پتنت به شرح ذیل است: کاهش هزینه های پژوهشی، انجام پژوهش در سطوح دانش بالاتر، استفاده از راه حل های جدید (شکل گیری ایده های نو)، توجه به جنبه های محافظت از اختراع، آگاهی از روندهای فنی و تجاری فناوری در دیگر کشورها و تعیین زمینه های مطمئن برای سرمایه گذاری، شناسایی اختراعات آزمایش شده به عنوان رویدادهای جدید.

۱-۳- سطوح تحلیل پتنت

تحلیل پتنت دارای سطوح مختلفی از جمله راهبردی

http://edu.nano.ir

(تحلیل کلان)، رقابتی (تحلیل میانی)، فنی (تحلیل خرد) و حقوقی (تحلیل همه جانبه) است که هرکدام دارای کارکردهای مختص به خود است .

تحلیل پتنت های مربوط به فناوری خاص به منظور دستیابی به اطلاعات استراتژیک، رقابتی و فنی برای تنظیم برنامه بلند مدت طرح ها و پیش بینی نحوه استفاده از آن در توسعه فناوری و همچنین تهیه یک منبع اطلاعاتی مناسب به منظور دسترسی آسان متخصصان در حوزه فناوری بسیار حائز اهمیت است. با توجه به مواردی که در ادامه ذکر می شود، تحلیل اطلاعات پتنت توسط موسسات تحقیقاتی کشورهای در حال توسعه از اهمیت فراوانی برخوردار است .

سطح راهبردی: با اجرای تحلیل پتنت در سطح راهبردی، می توان به روند تحولات فناوری های مهم در صنایع مختلف و همچنین نقطه تاکید تحقیقات شرکتهای معتبر دارنده فناوری در یک حوزه خاص پی برد. با توجه به اطلاعات بدست آمده، می توان به عمق فعالیت‌های تحقیقاتی و جهت گیری آینده شرکت های معتبر جهانی دست یافت. اطلاعات بدست آمده در این سطح بسیار دقیق تر از اطلاعات منعکس شده توسط خود شرکت در قالب پوستر و بروشور است، لذا با استفاده از اطلاعات مستخرج از این سطح، انتخاب شرکای استراتژیک با اطمینان و شناخت بیشتر انجام می گیرد.

سطح رقابتی: تحلیل اطلاعات پتنت در سطح رقابتی امکان شناسایی رقبای اصلی و کنترل فعالیت آنها را فراهم می آورد. در این صورت با ارزیابی روند حرکت رقبا، شکاف های موجود در عرصه فناوری خاص شناسایی می-شود. با دسترسی به اطلاعات پتنت می توان مخترعان برتر و فعال در حوزه این فناوری را شناسایی نموده و در صورت نیاز از آنها برای همکاری و بخدمت گرفتن دعوت نمود. همچنین با شناسایی ابداعات به ثبت رسیده، امکان دوباره کاری و پرداخت غرامت به شرکت های فعال در عرصه بین المللی از بین می رود.

سطح فنی: از سوی دیگر استفاده از تجزیه و تحلیل اطلاعات در سطح فنی و تجاری قبل از مذاکره برای انتقال

شکل ۳- گام های عملیاتی برای تحلیل پتنت

تکنولوژی، می تواند توان چانه زنی خریداران را به نحو چشم گیری افزایش دهد. از آنجایی که هر پتنت حاوی تشریح کامل و کاربردی اختراع مورد نظر است، این نوع تحلیل دستاوردهای مهم و ارزشمند دیگری از جمله یادگیری تکنولوژی پتنت ها را دارد. با الهام از آخرین دستاوردهای تکنولوژیکی مستخرج از پتنت ها، می توان به ایده ای نو در حوزه مورد نظر و کاربردی جدید از فناوری در صنایع دیگر دست یافت.

۲- گام های اجرایی برای انجام تحلیل پتنت

پتنت‌ها به عنوان منابع کلیدی اطلاعات در مورد آخرین دستاوردهای فناوری، در مراحل اولیه تحقیقات برای توسعه محصولات جدید، می‌تواند الهام بخش و منبع ایده برای نوآوری های بعدی باشند. گاهی محققان با استفاده از این اطلاعات می‌توانند به کاربرد جدیدی از تکنولوژی‌ها در صنایع دیگر دست یابند.

استفاده از دیدگاه های حاصل از نتایج تحلیل پتنت های مرتبط با زمینه تحقیقاتی مورد نظر، مشخص‌کننده خط مشی کلی کار است. از سوی دیگر تقاضای بازار پر کشش فناوری که قابلیت سرمایه‌گذاری بیشتری را داراست، تعیین

گردیده و بر این اساس برنامه‌های تحقیق و توسعه آن نیز تدوین می گردد. برای اجرای تحلیل پتنت، گام های موثر ذیل انجام خواهد شد.

گام اول، انتخاب بانک اطلاعاتی جامع و تخصصی

اطلاعات اختراعات ثبت شده، به عنوان اصلی ترین مرجع تحلیل پتنت خواهد بود. لذا دسترسی به پایگاه اطلاعاتی ثبت اختراعات جامع، لازم و ضروری است. برای دسترسی عموم به این اطلاعات، ادارات ثبت اختراع کشورهای مختلف، اطلاعات اختراعات ثبت شده را در سایت های مشخصی قرار داده اند. با توجه به آنکه تحلیل پتنت بصورت جهانی انجام می پذیرد، دسترسی به پایگاه های اطلاعاتی که حاوی اطلاعات اختراعات ثبت شده مربوط به اکثر کشورها باشد، ضروری می نماید .

گاهی تصور می شود با استفاده از بانک های اطلاعاتی فعلی که به رایگان در اختیار عموم قرار می گیرد، این امر تحقق می یابد. در پاسخ باید توجه داشت که اطلاعات موجود در این پایگاه ها جامع و تخصصی نبوده و با استفاده از آنها نمی توان به نتایج مطلوبی دست یافت .در این راستا استفاده از بانک های اطلاعاتی تخصصی به عنوان یکی از کاملترین منابع اینترنتی ضروری است. از جمله مزایای عمده این پایگاه ها می توان به وارد زیر اشاره کرد.

این پایگاه ها در بازه های زمانی کوتاه به روزرسانی می شود. این امر موجب دستیابی به جدیدترین فعالیت های صورت گرفته در حوزه مورد نظر می گردد.

مشکل غالب در اکثر بانک های اطلاعاتی رایگان، عدم دسترسی به متن کامل پتنت است. در صورتی که در این پایگاه ها متن کامل PDF پتنت مورد نظر قابل دسترسی است.

این نوع پایگاه ها دارای سرویس های خدماتی مختلفی هستند که امکان جستجو با چندین کلید واژه را برای کاربر فراهم می آورد. بعلاوه قابلیت جستجو در بانک های اطلاعاتی کشورهای مختلف نظیر آمریکا، آلمان، فرانسه و ژاپن نیز وجود دارد.

بسیاری از مخترعین به دلایل امنیتی پتنت خود، از ذکر کلید

شکل ٤– پایگاه اطلاعاتیQpat ، انتخابی مناسب برای تحلیل پتنت

جدول ۱- برخی از خروجی های تحلیل پتنت

ردیف	خروجی تحلیل	اطلاعات قابل ارائه
۱	وضعیت کلی اختراعات ثبت‌شده در سراسر دنیا در حوزه فناوری X	نمودار آماری تعداد کل اختراعات ثبت شده در کلیه ادارات ثبت اختراعات معتبر بر حسب سال ثبت شده در حوزه فناوری X
۲	شناسایی کشورهای پیشرو در فناوری X	نمودار آماری از رتبه‌بندی کشورهای متقاضی ثبت اختراع در دنیا در حوزه فناوریX
۳	شناسایی سازمان‌های متخصص در زمینه فناوری X	معرفی و رتبه‌بندی سازمان‌های (اعم از شرکت‌ها، دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی) پیشرو در حوزه فناوری X در سطح دنیا
۴	شناسایی کشورهای دارای بازار پرکشش برای سرمایه گذاری در فناوری X	نمودار آماری از اختراعات ثبت شده به تفکیک ادارات ثبت اختراعات کشورها
۵	شناسایی مخترعان و دانشمندان برتر در سطح دنیا در فناوری X	معرفی مخترعان برتر در سطح جهان از نظر تعداد ثبت اختراعات در حوزه فناوری X در کشورهای مختلف
۶	شناسایی بازارهای محافظت شده بوسیله رقبا در حوزه فناوری X	بررسی محل‌های ثبت شده در اختراعات مورد نظر (بررسی میزان گستره چتر حقوقی اختراع در دنیا)
۷	ترسیم چرخه عمر فناوری X	نمودار بر اساس محور تعداد اختراعات ثبت شده در فناوری X بر حسب سال ثبت شده
۸	مشخص نمودن سال ورود هریک از بازیگران به عرصه رقابت در فناوریX	شناسایی پیشتازان و پیشکسوتان فناوری X در دنیا
۹	شناسایی و رصد اختراعات قدرتمند در حوزه فناوری X	رتبه‌بندی اختراعات در حوزه فناوری X با بیشترین ارجاعات در اختراعات جدید
۱۰	بررسی شتاب ثبت اختراعات در کشورهای با بازارهای پرکشش در فناوری X	ارایه ماتریس سه بعدی بر اساس تعداد اختراعات ثبت شده در فناوری X- کشور محل ثبت- سال ثبت شده
۱۱	بررسی شتاب ثبت اختراعات در کشورهای صاحب فناوری در حوزه فناوری X	ارایه ماتریس سه بعدی بررسی وضعیت تعداد اختراعات ثبت شده در فناوری X- صاحبان فناوری – سال ثبت شده
۱۲	مشخص نمودن علاقه و پیشنه فناوری در صاحبان فناوری	ارایه ماتریس سه‌بعدی طبقه بین‌المللی اختراع- تعداد اختراعات ثبت شده در فناوری X – صاحب فناوری
۱۳	شناسایی زمینه‌ها و حوزه‌های فناوری دارای بازار پرکشش در آینده (زمینه‌های فنی اختراعات ثبت شده در دنیا و اداره ثبت اختراعات امریکا در حوزه فناوری X)	معرفی مناسب‌ترین طبقه اختراعات در حوزه فناوری X براساس کدهای بین‌المللی طبقه بندی سازمان WIPO
۱۴		معرفی مناسب‌ترین زیر طبقه اختراعات در حوزه فناوری X براساس کدهای بین‌المللی طبقه بندی سازمان WIPO
۱۵		معرفی مناسب‌ترین طبقه اختراعات در حوزه فناوری X براساس کدهای بین‌المللی اداره ثبت اختراعات امریکا
۱۶	تعیین زمینه‌های فنی دارای پتانسیل بازار در حوزه فناوری X	مقایسه وضعیت روند ثبت اختراع در هریک از حوزه‌های مختلف فناوری X از جمله روش A، B و C.
۱۷	شناسایی بازیگران جدید در حوزه فناوری X	بررسی تعداد متقاضیان ثبت اختراع در ادارات مختلف دنیا در حوزه فناوری X
۱۸	یافتن کانال‌های ارتباطی با شرکت‌های برتر در حوزه فناوری X	شماره تماس، نشانی سایت و پست الکترونیکی شرکت، جهت مذاکره و همکاری مشترک آتی بین‌المللی
۱۹	شناسایی فناوریهای جدید جایگزین برای فناوری X	بررسی نوآوری‌های جدید بر اساس اختراعات منتشر شده و یا ثبت شده در سال ۲۰۱۰
۲۰	ترجمه، بررسی و تحلیل دامنه اداعای اختراعات ثبت شده	کمک به مخترعان خلاق جهت ثبت اختراعات جدید برای استفاده از ظرفیت‌های خالی موجود در دامنه‌های اختراعات ثبت شده، شناسایی دامنه اختراعات ثبت شده برای پرهیز از تجاوز به دامنه اختراعات دیگران، اطلاع از گستره دامنه اختراعات ثبت شده در حوزه فناوری X.

http://edu.nano.ir

واژه های اصلی در عنوان و یا چکیده پتنت امتناع میکنند. در صورت استفاده از سرویس های رایگان، امکان دسترسی به این پتنت ها وجود ندارد، حال آنکه در پایگاه های تخصصی نتایج بر اساس موضوع دسته بندی شده و به راحتی می توان به این اطلاعات دست یافت.

در این پایگاه ها اطلاعات کامل مربوط به مراجعات به پتنت در اختیار کاربر قرار دارد. از سوی دیگر با استفاده از یک کلید واژه مشترک امکان جستجوی خانواده پتنت وجود دارد.

بر خلاف پایگاه های رایگان، اطلاعات مربوط به پتنت ها از اولین سال های ثبت تا به امروز در دسترس است .

بطور مثال بانک اطلاعات ثبت اختراعات Qpat که متعلق به شرکت فرانسوی Questel است، انتخاب بسیار مناسبی می باشد. در پایگاه اطلاعاتی Qpat بیش از ۷۰ میلیون پتنت و متعلق به بیش از ۹۵ کشور در کلیه حوزه های فناوری و بصورت بروز شده وجود دارد، که بیانگر گستردگی آن است .

گام دوم، آشنایی دقیق از موضوع و انتخاب کلید واژه مناسب

یکی از مهمترین مراحل تحلیل پتنت، انتخاب کلید واژه مناسب در حوزه مورد بررسی است. انتخاب کلید واژه از حساسیت بیشتری برخوردار است. باید تلاش شود تا بهترین کلید واژه ها انتخاب تا علاوه بر دستیابی به همه نتایج، دامنه نتایج نیز به خطا نرود.

گام سوم، طراحی خروجی های مورد انتظار و انتخاب سطح تحلیل پتنت

بر اساس نیازمندی ها و خروجی مورد انتظار می توان به تحلیل های قابل ارایه دست یافت. در جدول ۱ برخی از تحلیل های قابل ارایه آورده شده است .

بحث و نتیجه گیری

تحلیل پتنت یا تحلیل اطلاعات ثبت اختراع با استفاده از بانکهای اطلاعاتی مستندات ثبت اختراع میسر می‌شود. اطلاعات ثبت اختراع در مقایسه با سایر منابع اطلاعاتی دارای ویژگی‌های متمایزکننده‌ای از قبیل: داشتن کاربرد صنعتی، به روز بودن منبع، امکان آشکارسازی توانایی‌های عملی اختراع، قابل اجرا بودن، ارایه شرح دقیق و اطلاعات متمرکز، ساختار واحد، دسترسی آسان، طبقه بندی استاندارد بین المللی، امکان انجام جستجو، مرجع بودن، گستردگی در حوزه های مختلف فناوری هستند. بطور کلی اهداف تحلیل پتنت شامل: کاهش هزینه های پژوهشی، انجام پژوهش در سطوح دانش بالاتر، استفاده از راه حل های جدید(شکل گیری ایده های نو)، توجه به جنبه های محافظت از اختراع، آگاهی از روندهای فنی و تجاری فناوری در دیگر کشورها و تعیین زمینه های مطمئن برای سرمایه گذاری، شناسایی اختراعات آزمایش شده به عنوان رویدادهای جدید می‌باشد. تحلیل پتنت دارای سطوح مختلفی از جمله راهبردی، رقابتی، فنی و حقوقی است که هرکدام دارای کارکردهای مختص به خود است. تحلیل پتنت در برگیرنده سه گام اجرایی انتخاب بانک اطلاعاتی جامع و تخصصی، آشنایی دقیق از موضوع و انتخاب کلید واژه مناسب و طراحی خروجیهای مورد انتظار و انتخاب سطح تحلیل پتنت می‌باشد.

فهرست

منابع

۱– موسسه داراییهای فکری و فناوری مدرس، کتابچه آموزشی ترویجی آشنایی با حقوق مالکیت فکری و ثبت اختراع، مهر ۱۳۹۱.