عنوان: خودآرایی نانوذرات

نویسندگان : ۱- خدیجه حاجی بابایی ۲- محسن سروری

سیستم جامع آموزش فناوری نانو

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو در راستای تأمین نیازهای آموزشی دانش آموزان و دانشجویان مقاطع و رشته‌های مختلف و سایر علاقه مندان به علوم وفناوری نانو اقدام به تدوین سیستم جامع آموزش فناوری نانو نموده است. فایل حاضر، فایل ارائه مقاله ای است که در سایت آموزش فناوری نانو با جانمایی:

دوره؛نانوساختارها

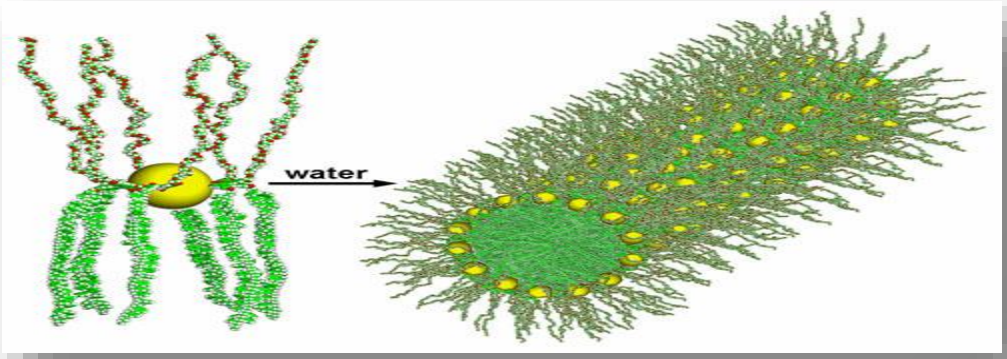
درس؛ ساختارهای خود آرا

جلسه؛ دوم

بارگذاری گردیده که به منظور کمک به یادگیری مطالب اصلی توسط کاربر و نیز روان شدن برگزاری کارگاه ها و سمینارهای آموزشی، طراحی شده که در اختیار علاقه مندان قرار گرفته است. استفاده از این فایل ها ضمن کمک به یادگیری بهتر مخاطبان، برگزاری سمینارها و کارگاه های تخصصی را برای نهادهای ترویجی آسانتر خواهد نمود.

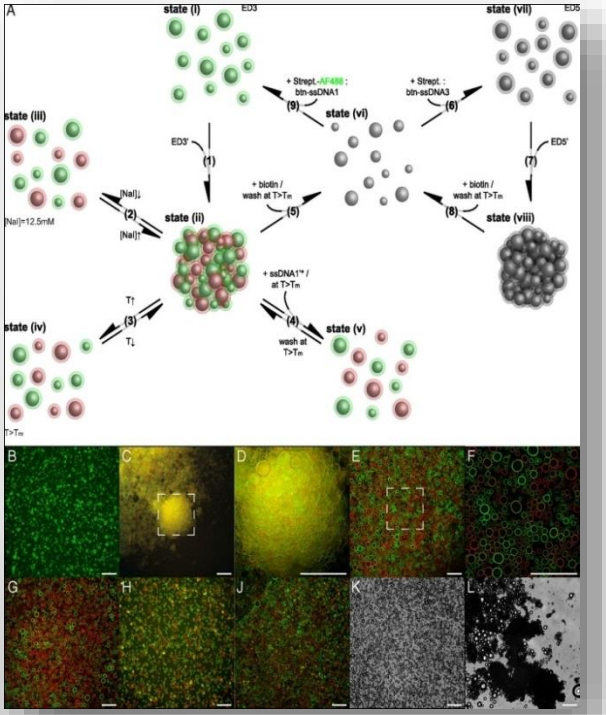
فرایند خودآرایی

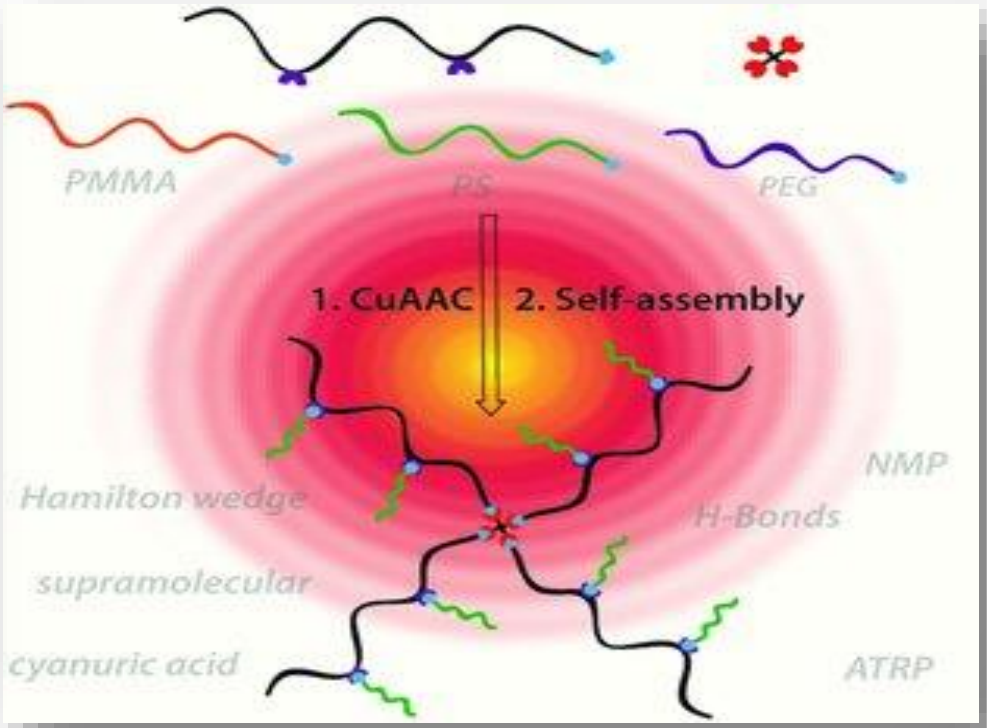
- خودآرایی (Self-assembly) یا خودمونتاژ (Self-montage) فرایندی است که در آن یک سیستم بی‌نظم از اجزای موجود از قبل به شکل یک ساختار با الگوی سازمان یافته تبدیل می‌شود.
- ساختار جدید نتیجه خاص تعاملات محلی در میان اجزای اولیه بدون هیچ نیروی خارجی است.
- هنگامی که اجزای تشکیل دهنده مولکولها باشند، این فرایند خودآرایی مولکولی (Molecular Self-assembly) نامیده می‌شود.



فرایند خودآرایی

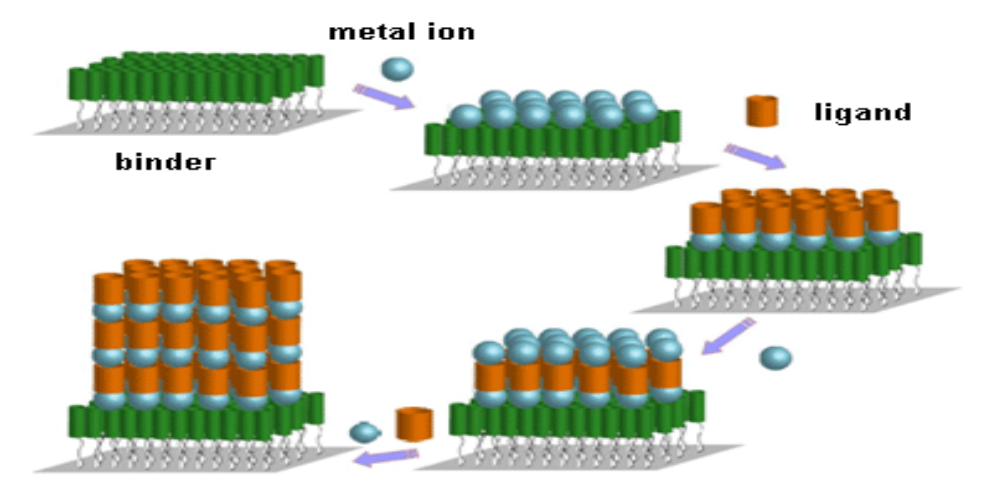
- خودآرایی در معنای معمول:
  - به سازمان‌یافتن خود به خودی و برگشت پذیر از واحدهای مولکولی است که توسط فعل و انفعالات غیرکوالانسی (Noncovalent) انجام می‌شود.





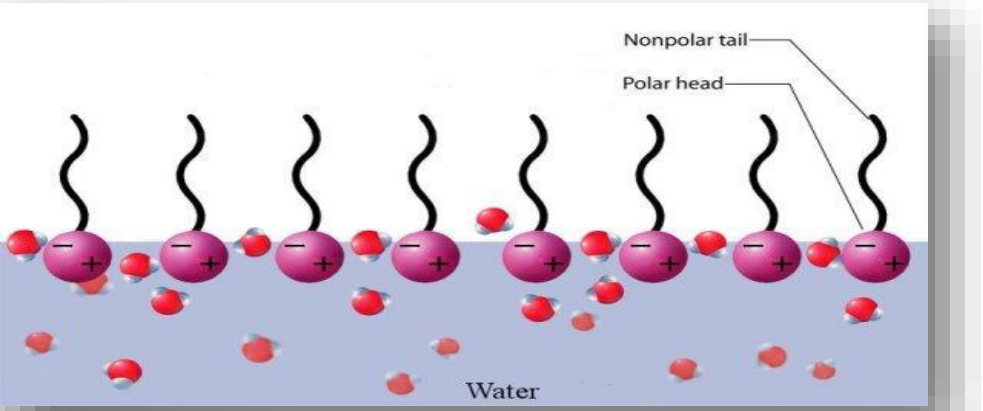
فرایند خودآرایی

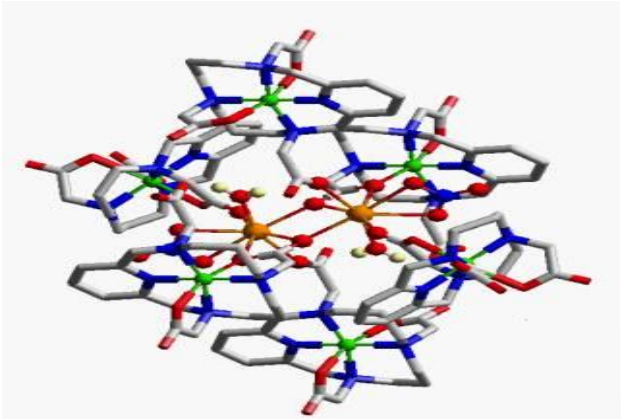
- خودآرایی در تعریف علمی‌تر عبارت است از:
  - روش ساخت پایین به بالا (Bottom Method up) که در آن اتم‌ها یا مولکول‌ها با ارتباطات فیزیکی یا شیمیایی، خود را به شکل یک نانو ساختار منظم درمی‌آورند.
  - ایجاد بلور نمک یا دانه‌های برف، با آن ساختارهای پیچیده، مثال خوبی برای خودآرایی است.



فرایند خودآرایی

- خودآرایی مولکولی مفهومی کلیدی در شیمی ابرمولکول (Supramolecular) است.
- خودآرایی مولکولی در چنین سیستمهایی از طریق فعل و انفعالات غیرکوالانسی استوار است.
- این فرایند باعث تشکیل مولکولهای بزرگتر مانند میسل، وزیکول، بلور مایع، تک لایه لانگمویر توسط مولکولهایی مثل سورفکتانت‌ها می‌شود.

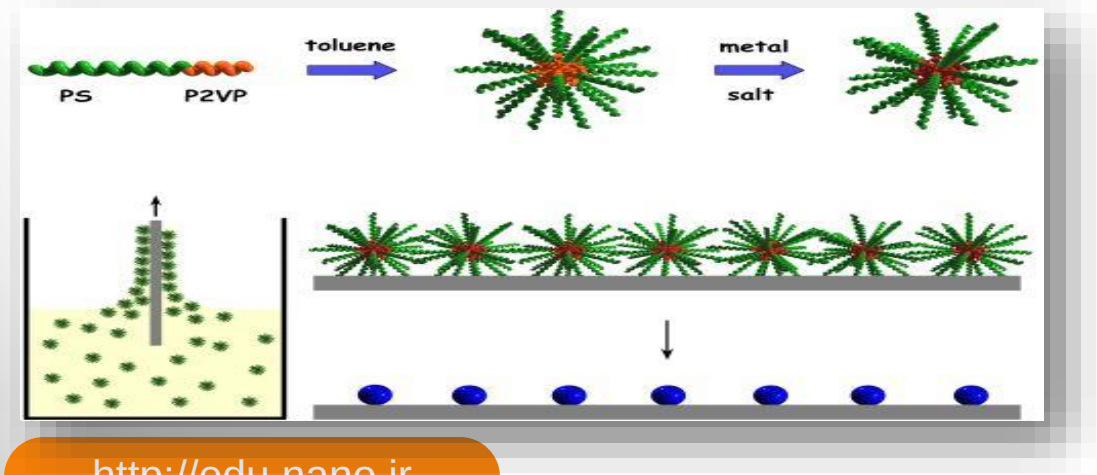




http://edu.nano.ir

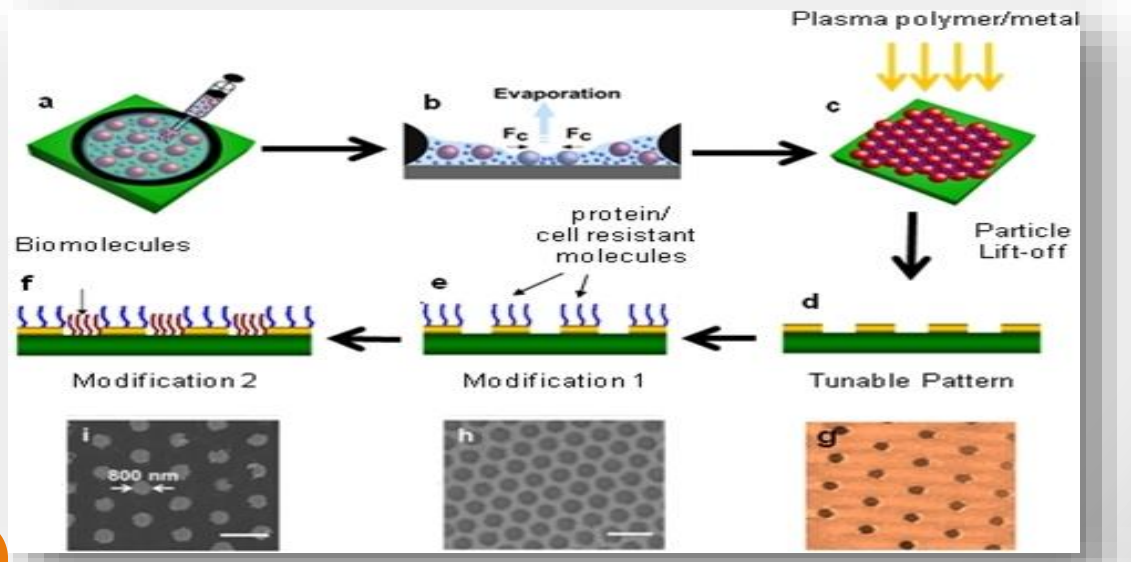
فرایند خودآرایی

- خودآرایی نانوساختارها از اجزای نانوذره‌ای با اندازه ۱nm-۱۰۰۰، به علت خواص منحصربه فرد نوری، الکترونیکی، مغناطیستی، کاتالیستی، مورد توجه قرار گرفته است.
- توانایی اتصال نانوذرات به سطوح، شرط لازم برای ساخت ظرفهای میکرو یا نانو ساختارهای مناسب جهت استفاده در زمینه نانوبیوتکنولوژیست.
- دو روش برای خودآرایی نانوساختارها وجود دارد:
  - خودآرایی فیزیکی
  - خودآرایی شیمیایی



فرایند خودآرایی

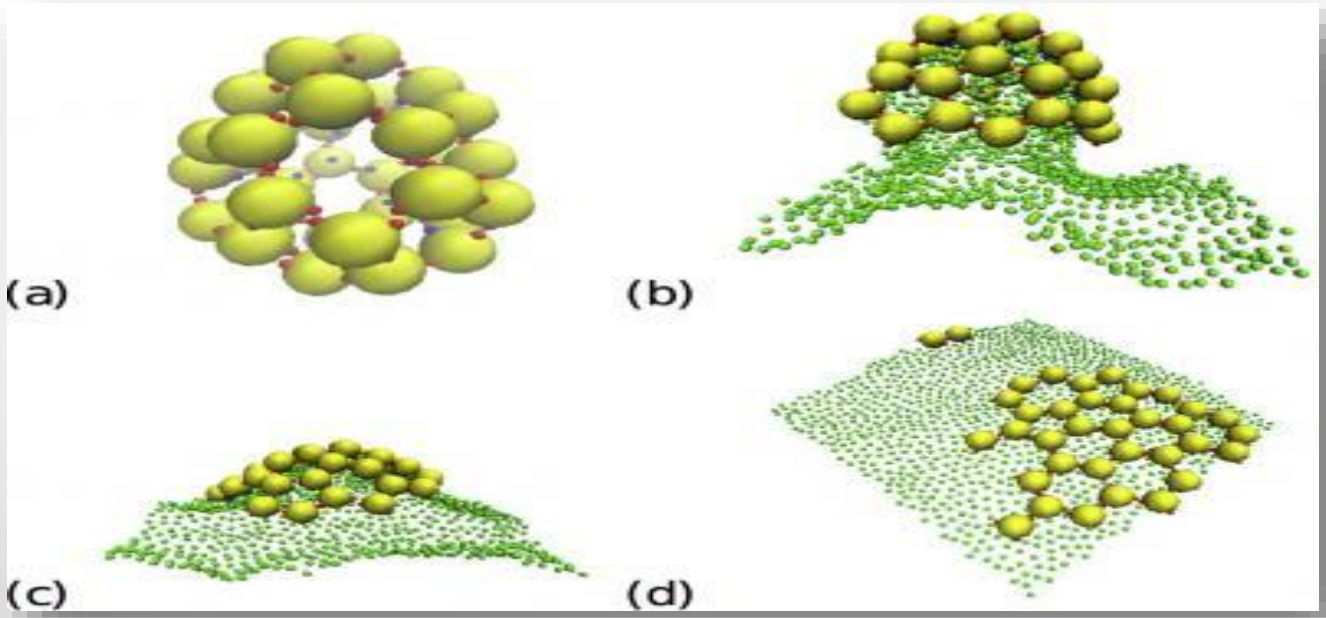
- خودآرایی شیمیایی
  - جفت شدن شیمیایی با عوامل سطحی موجود بر یک بسترعامل‌دار است.
  - کنترل موقعیت نانوذرات بر سطوح عامل‌دار...
    - طراحی نانوساختارهای کمپلکس شده بر سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکولهای الکترونیکی و زیست‌حسگر ممکن می‌سازد.



http://edu.nano.ir

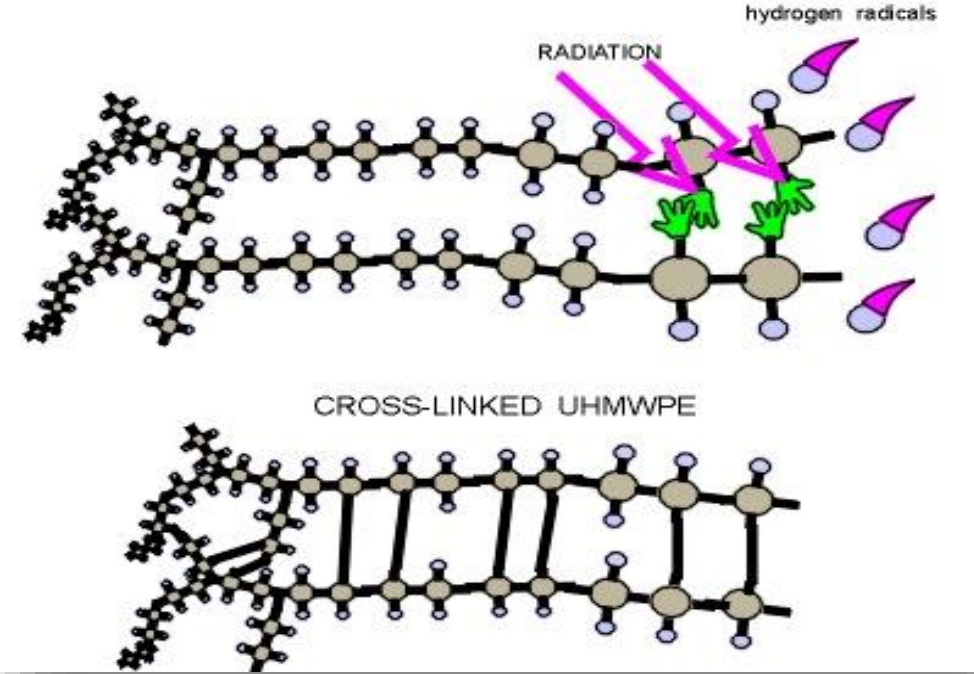
فرایند خودآرایی

- خودآرایی فیزیکی:
  - فرآیندی ساده از فرایند شیمیایی است و ساختارهایی غیرپیچیده ایجاد می‌کند.
  - خودآرایی فیزیکی نانوذرات فاقد ثبات بلند مدت (Long Term Stability) می‌باشد.



فرایند خودآرایی

- برهمکنشهای شیمیایی مختلف مانند موارد زیر برای خودآرایی نانوذرات بر سطح به کاربرده می‌شوند:
  - پیوند کوالانسی
  - نیروهای الکتروستاتیکی
  - برهمکنشهای میزبان میهمان

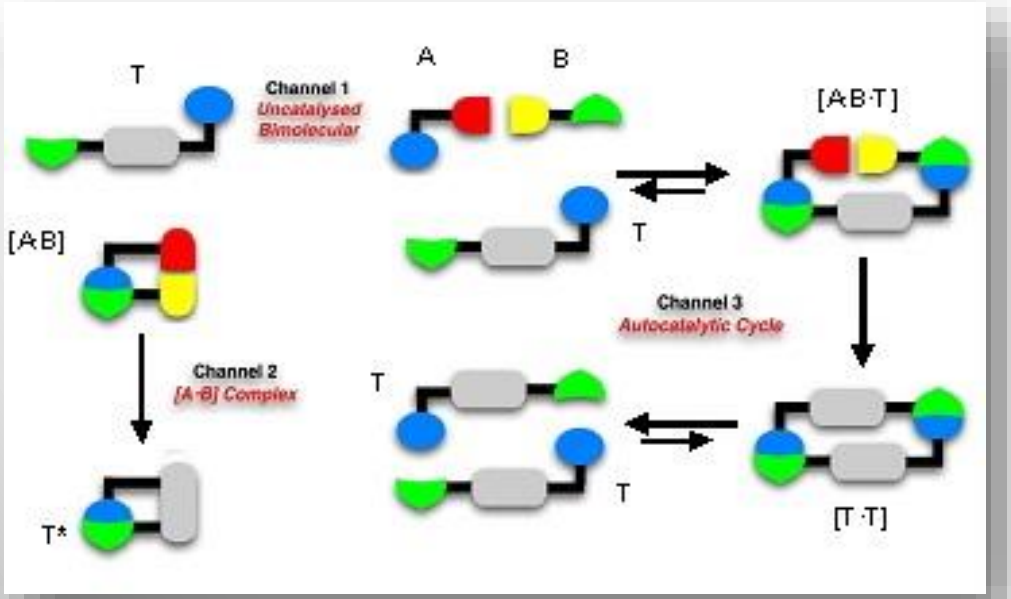


- ارتباط تقاطعی (Cross-linking) میان ذرات مجاور که بر اثر نیروهای شیمیایی ایجاد می‌گردد، خودآرایی نانوذرات را بیشتر پایدار می‌کند.

http://edu.nano.ir

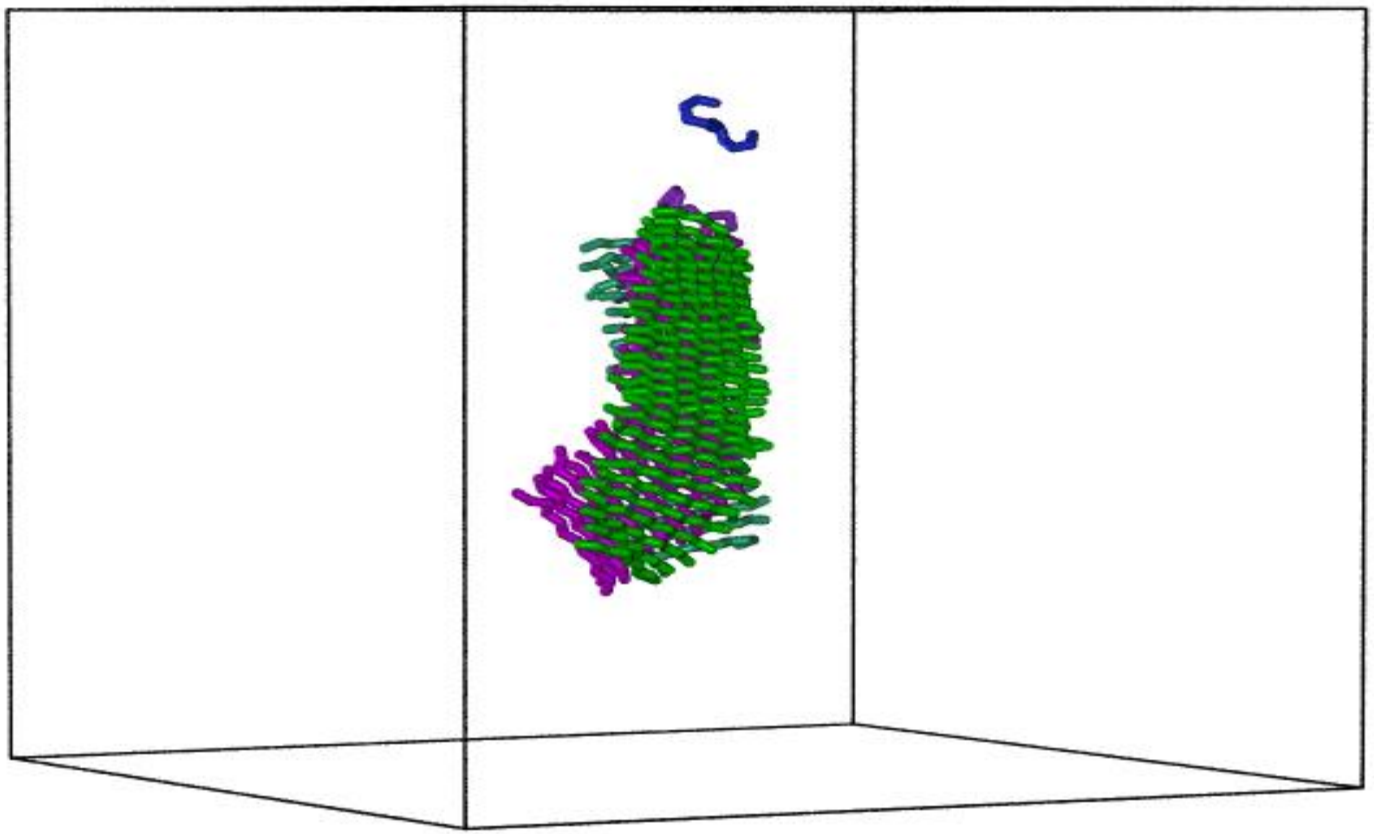
فرایند خودآرایی

- دو مسیر برای فرایند خودآرایی موجود است:
  - ساختن جداگانه ذرات و سپس گردآوری آنها
  - انجام سنتز و خودسامانی آنها در یک مرحله
- در هردو روش ترکیبات نانو توسط پیش ماده که در فاز مایع، جامد و یا گازی موجود است، ساخته می‌شوند.



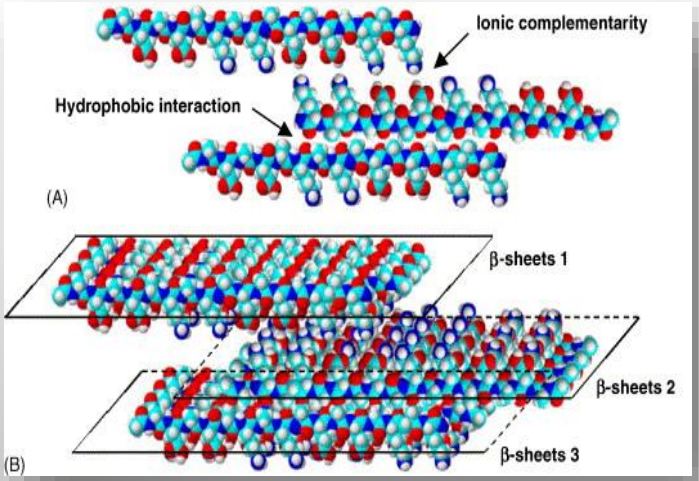
http://edu.nano.ir

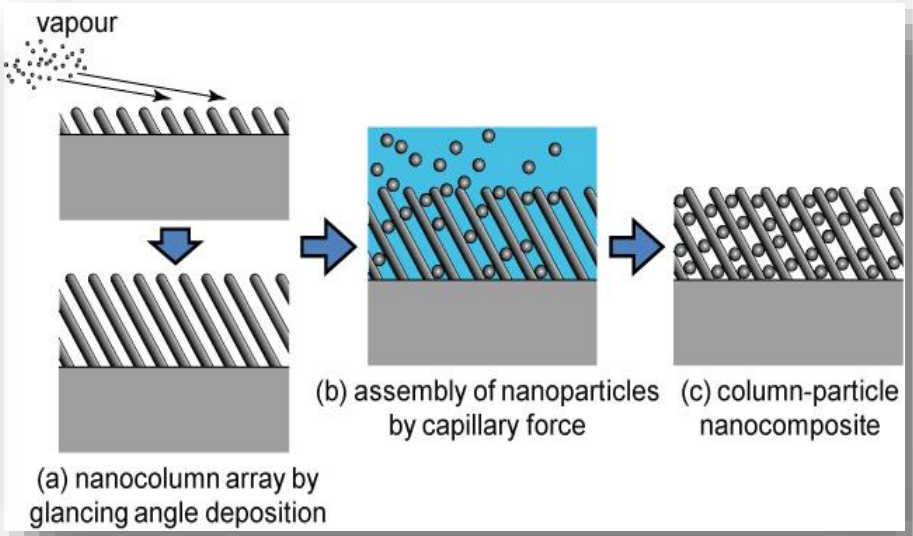
فرایند خودآرایی



اصول خودآرایی مولکولی

- موفقیت آمیزبودن خودآرایی در سیستم مولکولی به پنج مشخصه مربوط می‌شود:
- تعامل بین اجزا:
  - خودآرایی هنگامی رخ می‌دهد که مولکولها به تعادلی در بین نیروهای جاذبه و دافعه مولکولی می‌رسند.
  - این نیروها ضعیف و از نوع غیر کووالانسی (مانند نیروهای آبگریزی) هستند.

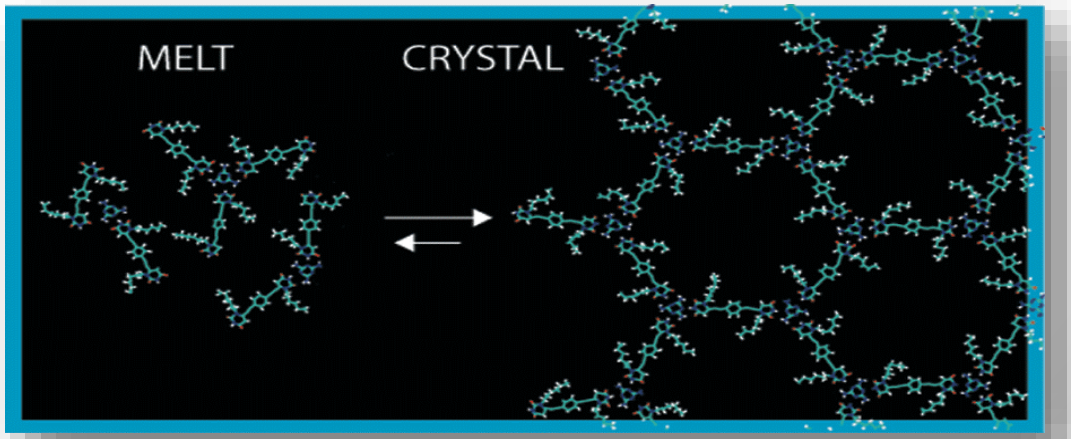




اصول خودآرایی مولکولی

- 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 یکسان و یا متفاوت‌اند.
- تعامل بین این مولکول‌ها منجر به تغییر از یک حالت با سازماندهی کمتر (مانند محلول) به یک حالت منظم‌تر (مانند بلور) می‌شود.



http://edu.nano.ir

اصول خودآرایی مولکولی

- بازگشت‌پذیری (یا انطباق پذیری):
  - در خودآرایی برای ایجاد ساختارهای منظم، می‌بایست تجمع مولکولی بازگشت پذیر باشد.
  - اجزا بتوانند جای خود را در ساختار ایجاد شده اولیه تغییر داده و تنظیم کنند.
  - توان مقاومتی پیوندهای بین اجزا باید در حدود نیروهایی باشد که می‌خواهد آنها را از هم جدا کند.
  - فرآیندی که در آن مولکولها به طور بازگشت‌ناپذیر به یکدیگر می‌چسبند به جای بلور خودآرا به ما شیشه می‌دهد.

http://edu.nano.ir

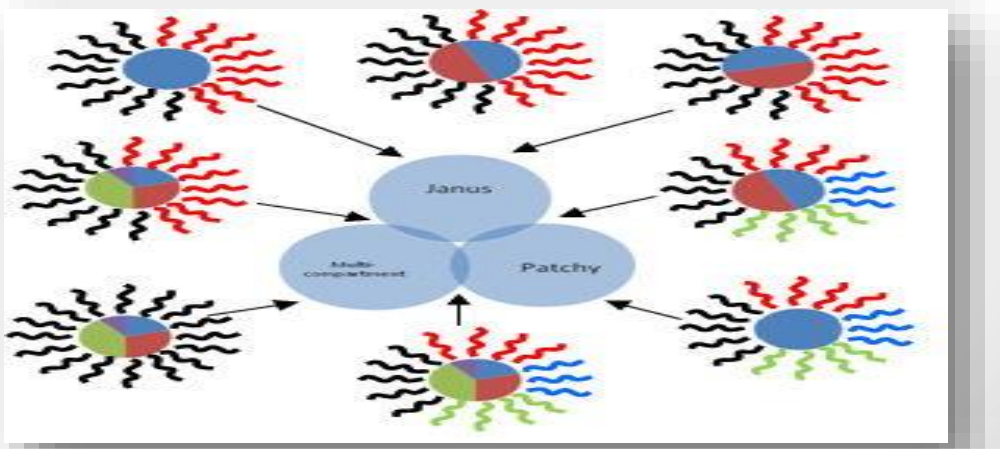
اصول خودآرایی مولکولی

- محیط:

- خودآرایی مولکولی معمولاً در یک محلول و یا رابطی که امکان حرکت را به اجزا می‌دهد، اتفاق می‌افتد.
- تعامل اجزا با محیط بر روی سرعت فرایند تأثیر زیادی دارد.

- جابجایی جرم:

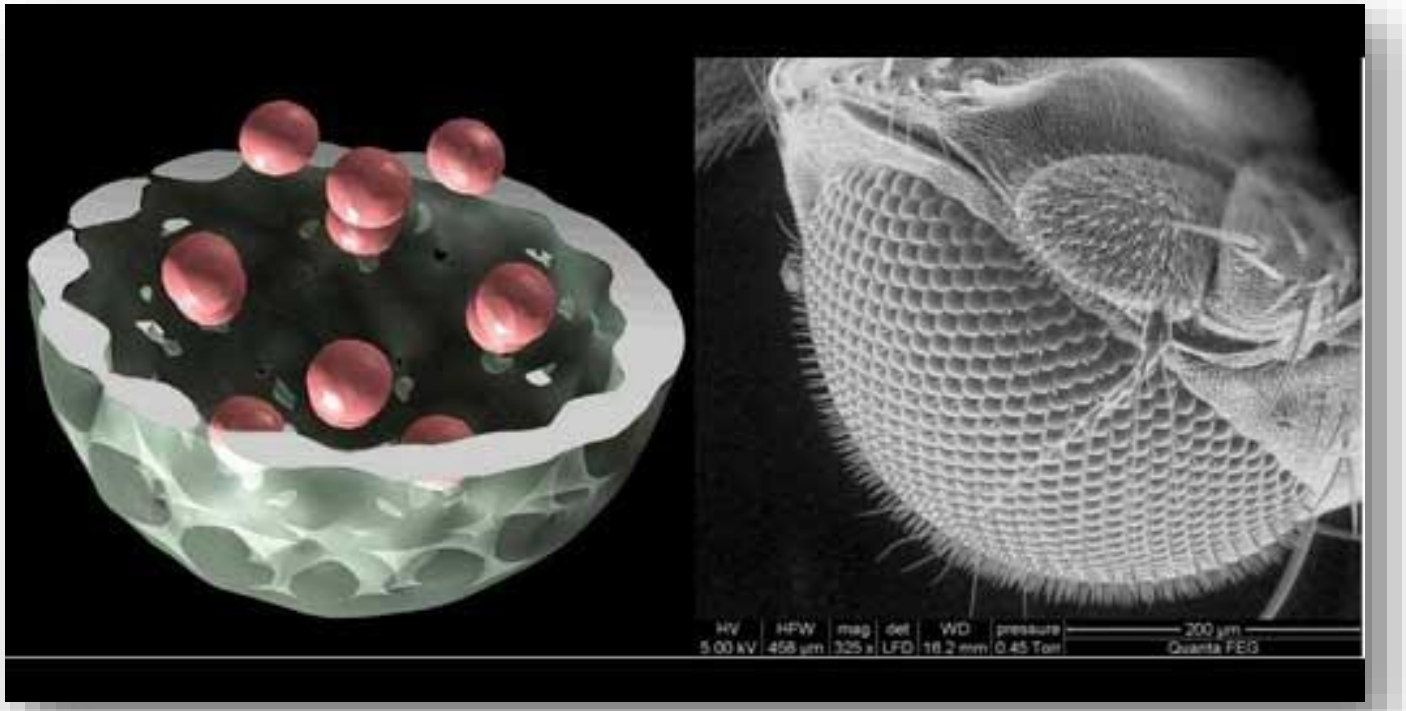
- برای اینکه خودآرایی رخ دهد، مولکول‌ها باید در حرکت باشند.



http://edu.nano.ir

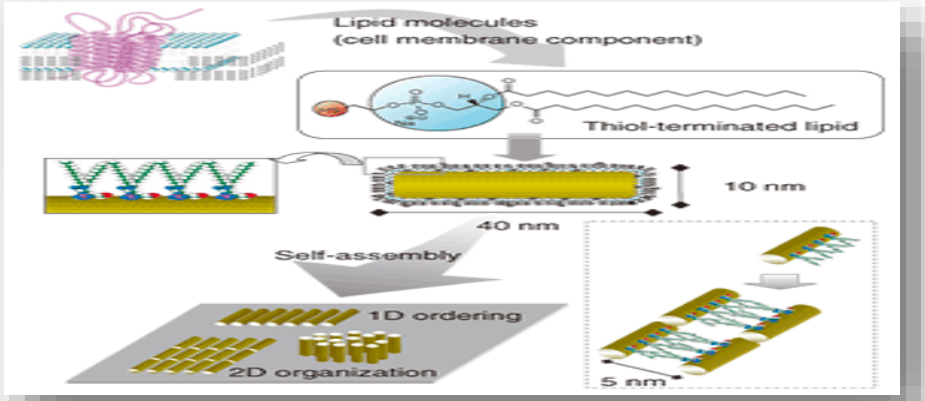
انواع برهم‌کنشها برای خودآرایی نانو ذرات

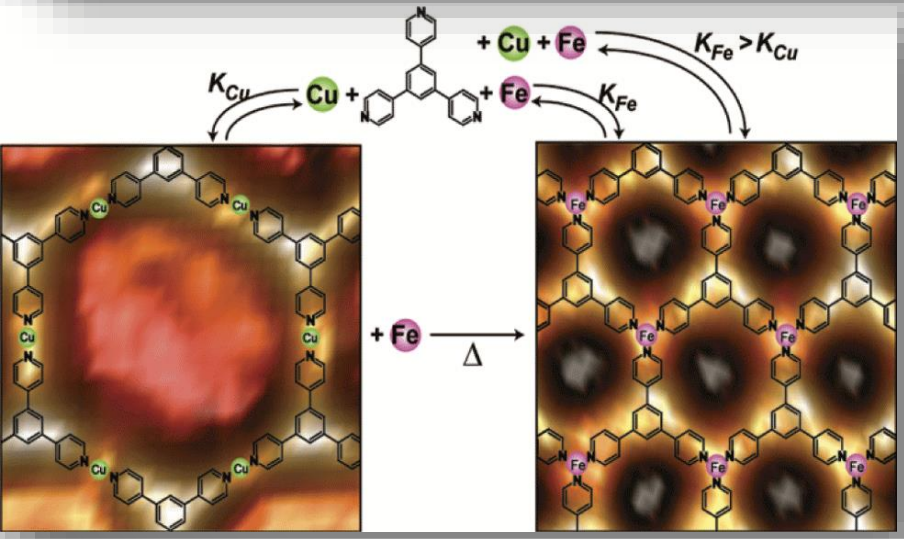
- برهم‌کنش‌هایی که منجر به خودآرایی نانوذرات می‌شوند در زیر آورده شده است:
  - پیوند کووالانسی
  - برهمکنشهای غیرکووالانسی

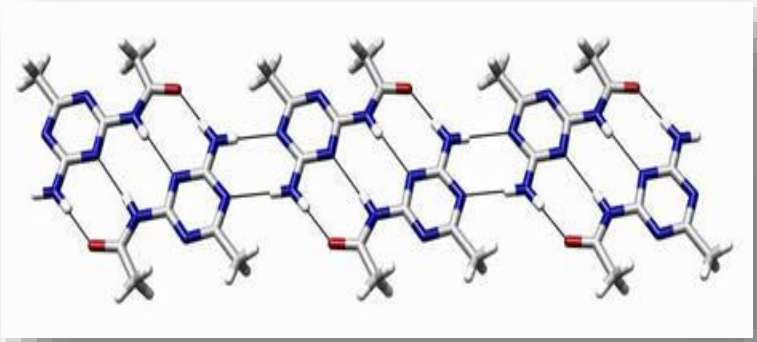


انواع برهم‌کنشها برای خودآرایی نانو ذرات

- برهم‌کنش غیرکووالانسی خود موارد زیر را در بر می‌گیرد:
  - برهمکنشهای الکتروستاتیک
  - لیگاند-فلز
  - پیوند هیدروژنی
  - برهمکنشهای میزبان-میهمان
  - برهمکنشهای زیست‌مولکولی

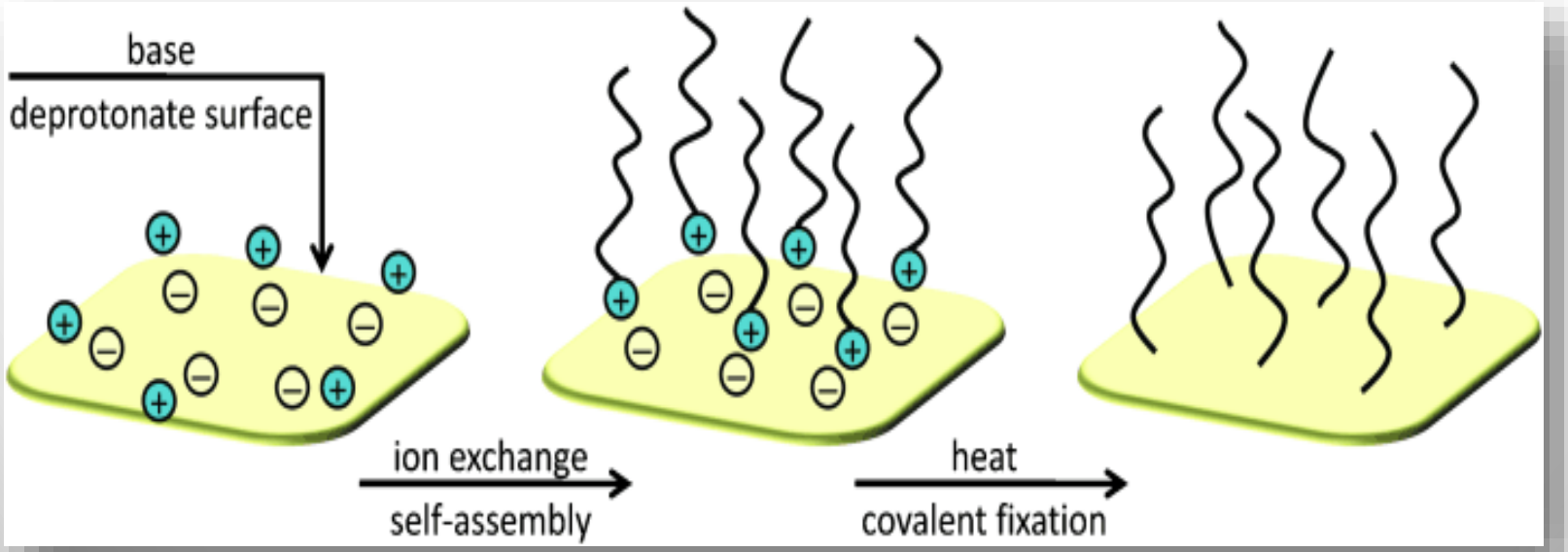






پیوند کووالانسی

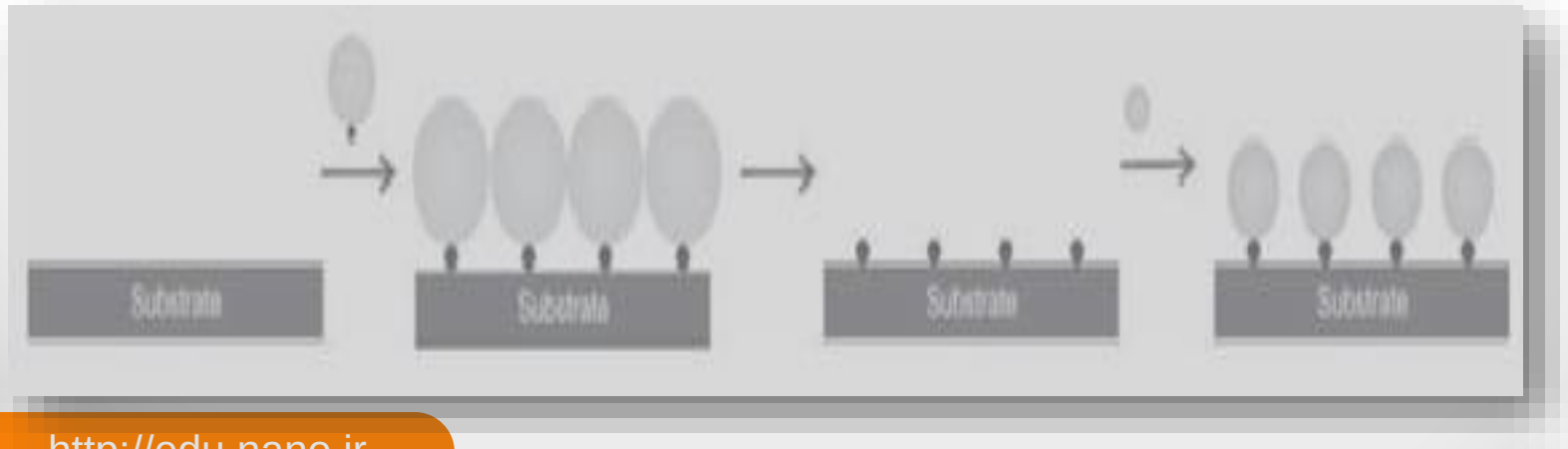
- در این مورد معمولاً یک تک‌لایه خودآرا (Self-assembled Monolayer-SAM) روی سطح بستر (Substrate) تشکیل می‌شود .
- این تک‌لایه خودآرا قابلیت تشکیل پیوند کوالانسی با نانوذرات عامل‌دار شده را دارد.



http://edu.nano.ir

پیوند کووالانسی

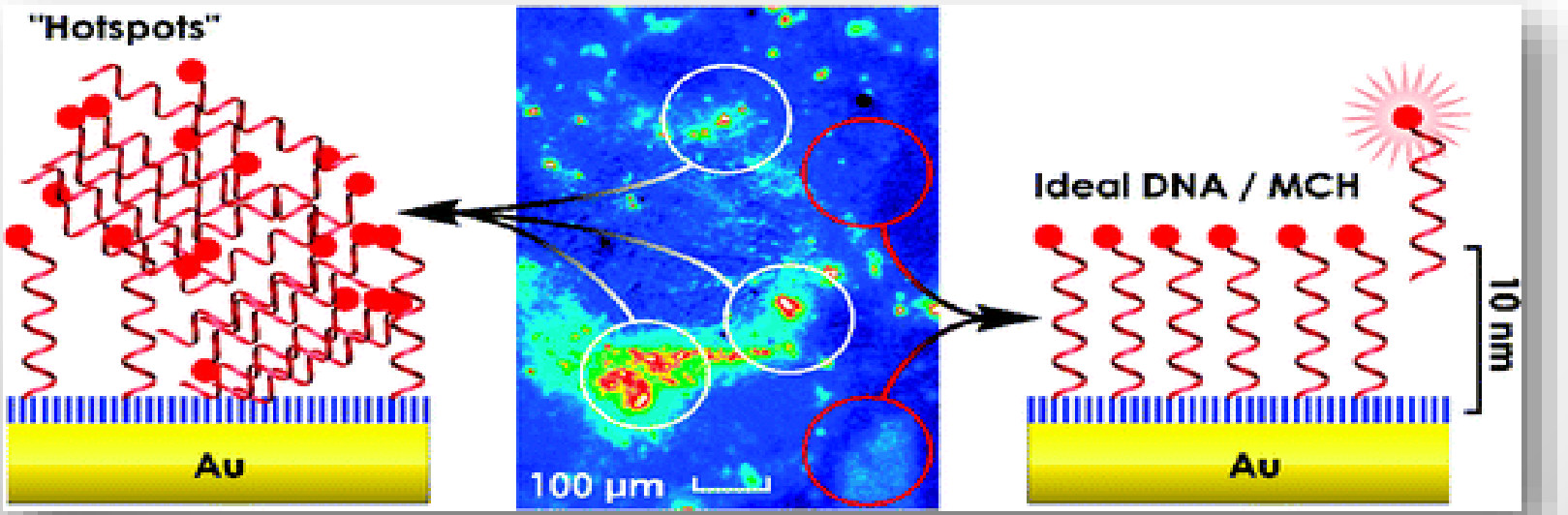
- سان و همکارانش پیوند کوالانسی از دی آزو-کربوکسیلات برای خود آرایی بین دی آزو رزین و نانو ذرات طلا توسعه دادند.
- خودآرایی لایه به لایه در ابتدا به وسیله رزین دی آزو و نانوذرات طلا انجام شد.
- تحت تابش نور UV، گروه دی آزونیوم به کاتیون فنیل تجزیه شد.
- در ادامه ازطریق واکنش با نوکلئوفیل گروه کربوکسیلات برروی نانوذرات طلا به طریق واکنش نوکلئوفیلی نوع اول متصل می‌شود.



http://edu.nano.ir

برهمکنشهای غیرکووالانسی

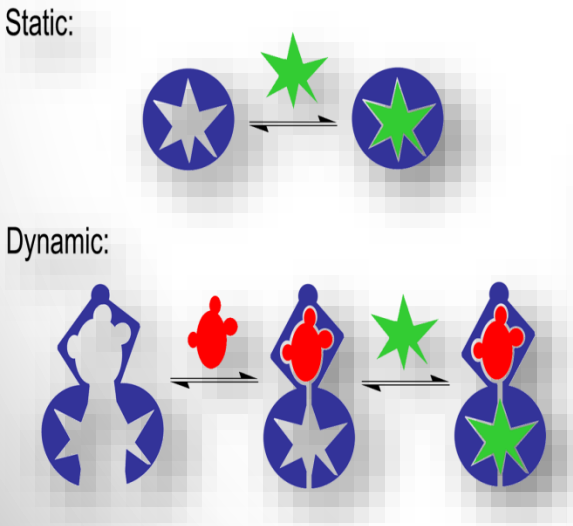
- علی رغم پایداری بالا، فیلمهای نانوذرات که از طریق پیوند کوالانسی تشکیل شده‌اند، دارای معایبی هستند.
- به دلیل سرعت و قدرت واکنش شیمیایی درگیر میان گروه‌های عاملی از نانوذرات و تک‌لایه خودآرا رویکرد کوالانسی، منجر به برگشت ناپذیر بودن اتصال نانوذرات قرار گرفته برروی سطح می‌شود.

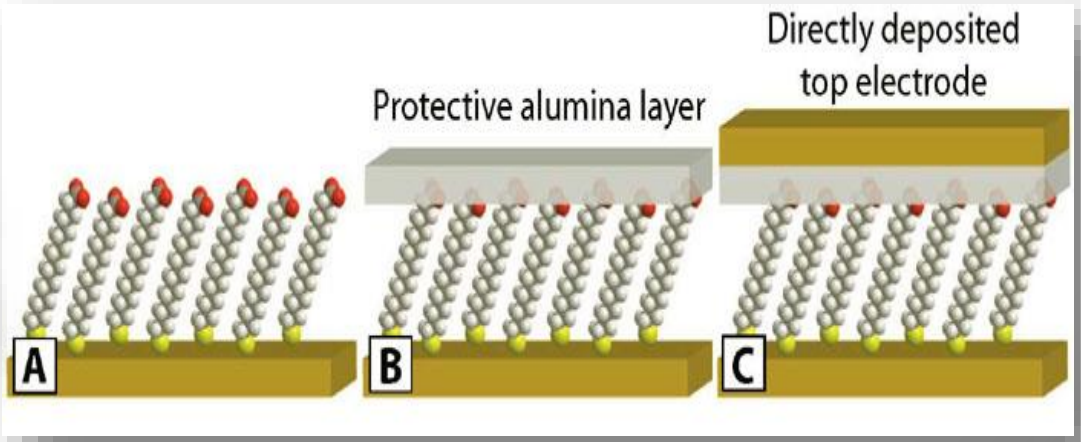


http://edu.nano.ir

برهمکنشهای غیر کووالانسی

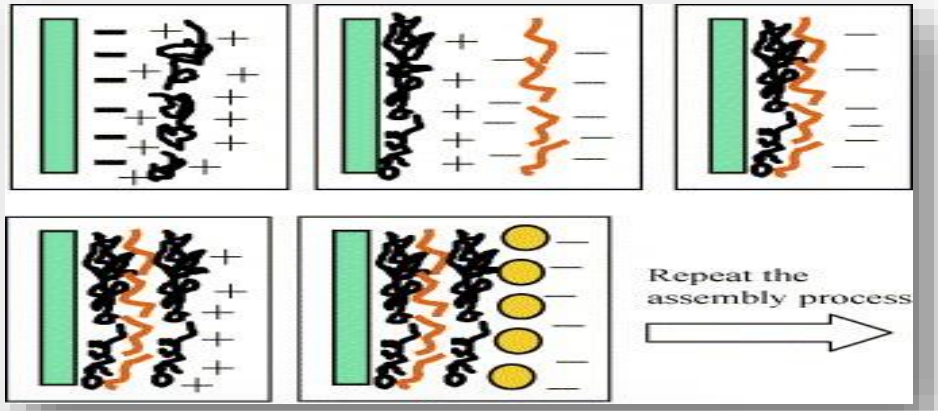
- مزیتهای استفاده از برهمکنشهای غیر کوالانسی بر پیوند کوالانسی:
  - سنتز پذیرنده‌های عامل‌دار نانوذرات
  - سنتز تک لایه خودآرا با قابلیت شناخت مولکولی (Molecular Recognition) در سطح
  - تشکیل و به دست آوردن توانایی برای تصحیح اشتباهات
    - این ویژگی به دلیل بازگشت‌پذیر بودن است.

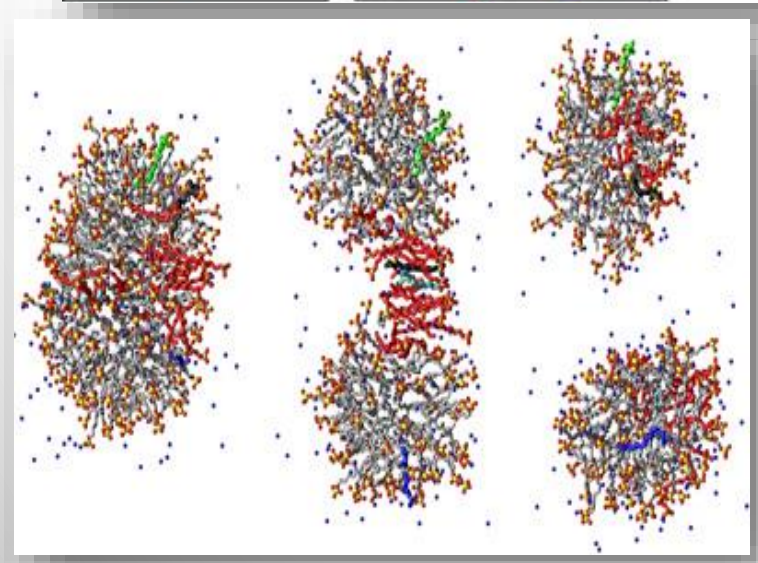


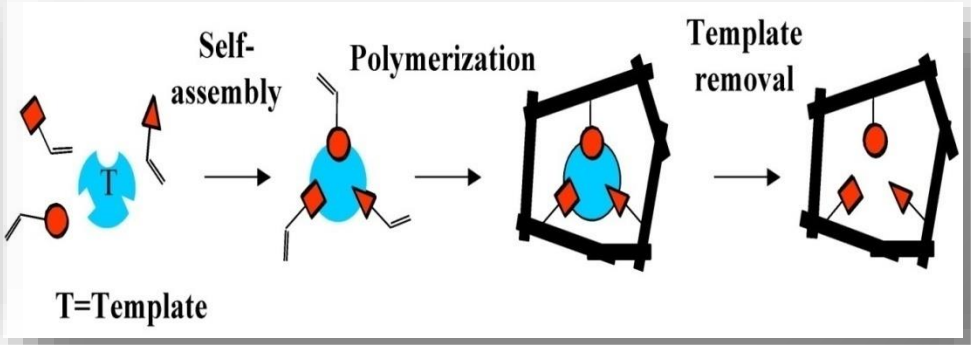


برهمکنشهای غیرکووالانسی

- برهم کنشهای غیرکوالانسی مورد استفاد برای خودآرایی سطوح:
  - برهمکنشهای الکتروستاتیک
  - لیگاند-فلز
  - پیوند هیدروژنی
  - برهمکنشهای میزبان-میهمان
  - برهمکنشهای زیست مولکولی



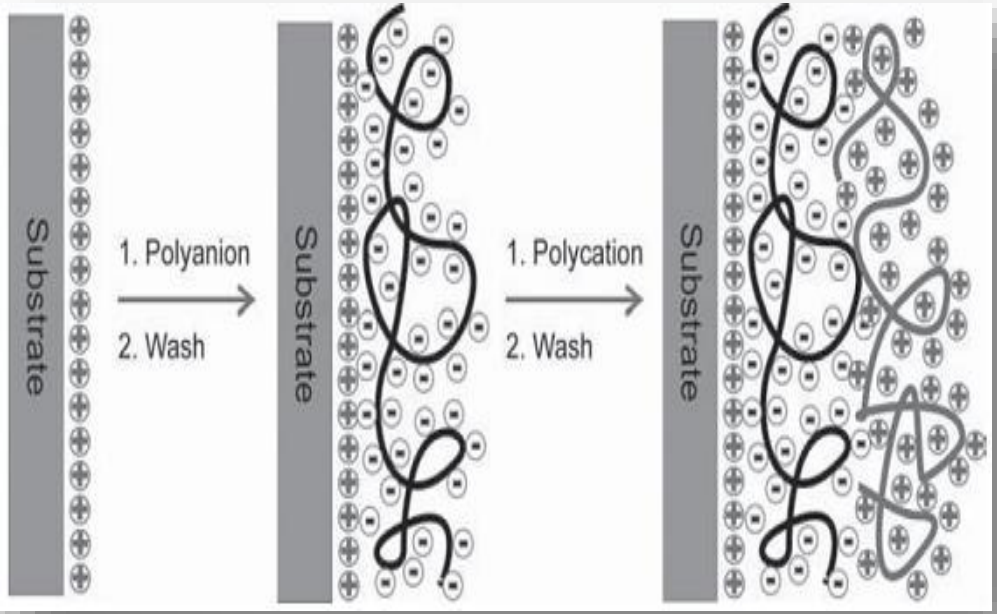


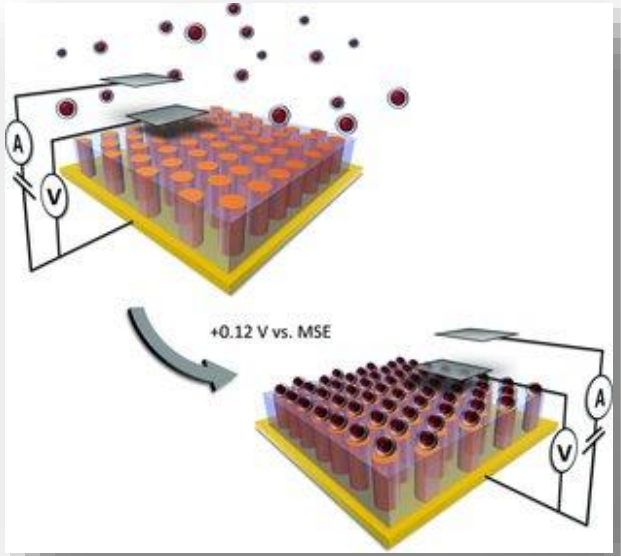


http://edu.nano.ir

برهمکنشهای الکتروستاتیک

- خودآرایی الکتروستاتیک..
  - 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 کاتیونها از محلولهای آبی بر بستر باردار است.

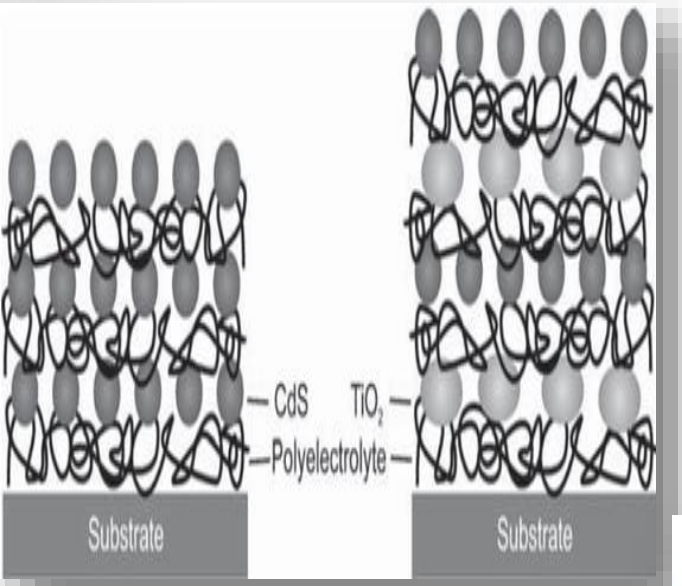




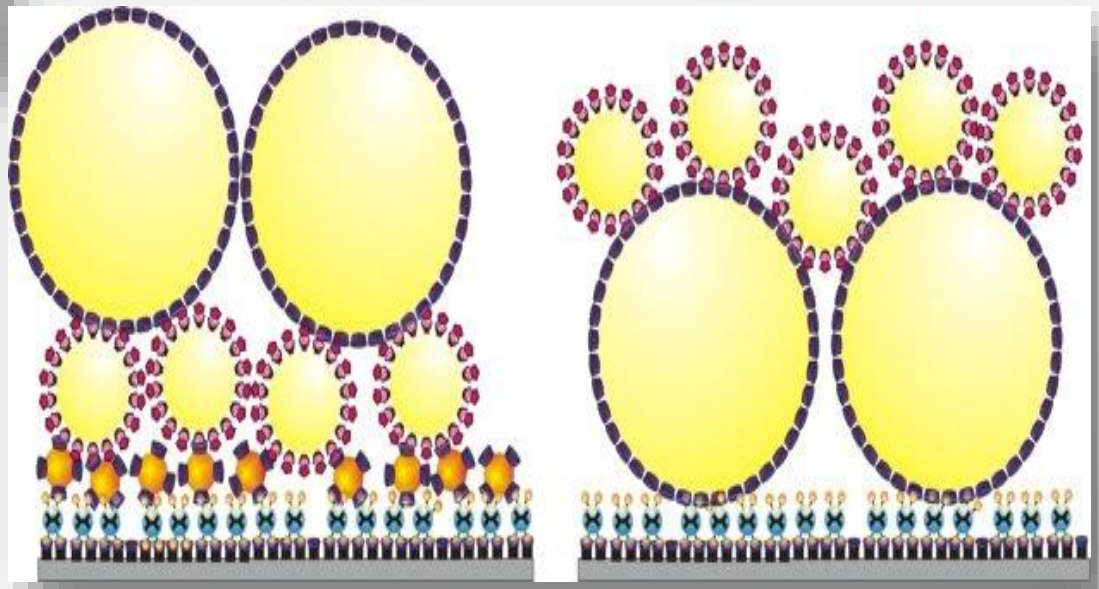
برهمکنشهای الکتروستاتیک

- علت استفاده گسترده از خودآرایی الکتروستاتیک برای قراردادن نانوذرات عامل‌دار شیمیایی (Functionalized Nanoparticles) بر سطح:
  - سادگی
  - خودآرایی لایه به لایه (Layer by Layer)
    - چند لایه متفاوت از نانوذرات (از جنس فلزات، نیمه هادی‌ها، مواد معدنی و نانوذرات پلیمری) می‌تواند تشکیل شود.
  - تشکیل فیلمهای چندلایه از طریق برهمکنش‌های الکتروستاتیک
  - ترکیبات با بار مخالف با استفاده از خاصیت پلی‌الکتریک به صورت لایه ساندویچی بین نانوذرات قرا می‌گیرند.

برهمکنشهای الکتروستاتیک



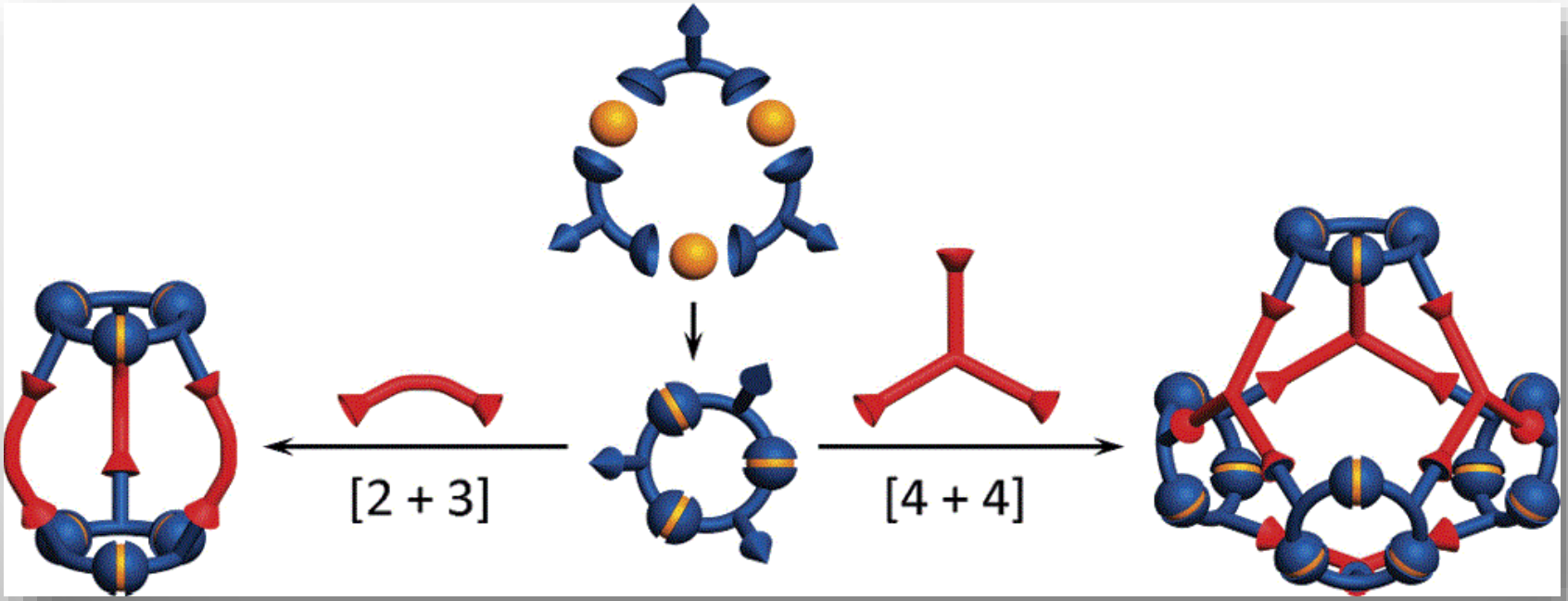
- ساختار ساندویچی بدست آمده بر اساس
  - ذرات سولفید کادمیم (CdS) با بار منفی
  - پلی الکترولیت (Polyelectrolyte) با بار مثبت
  - نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) با بار منفی



http://edu.nano.ir

برهمکنشهای لیگاند–فلز

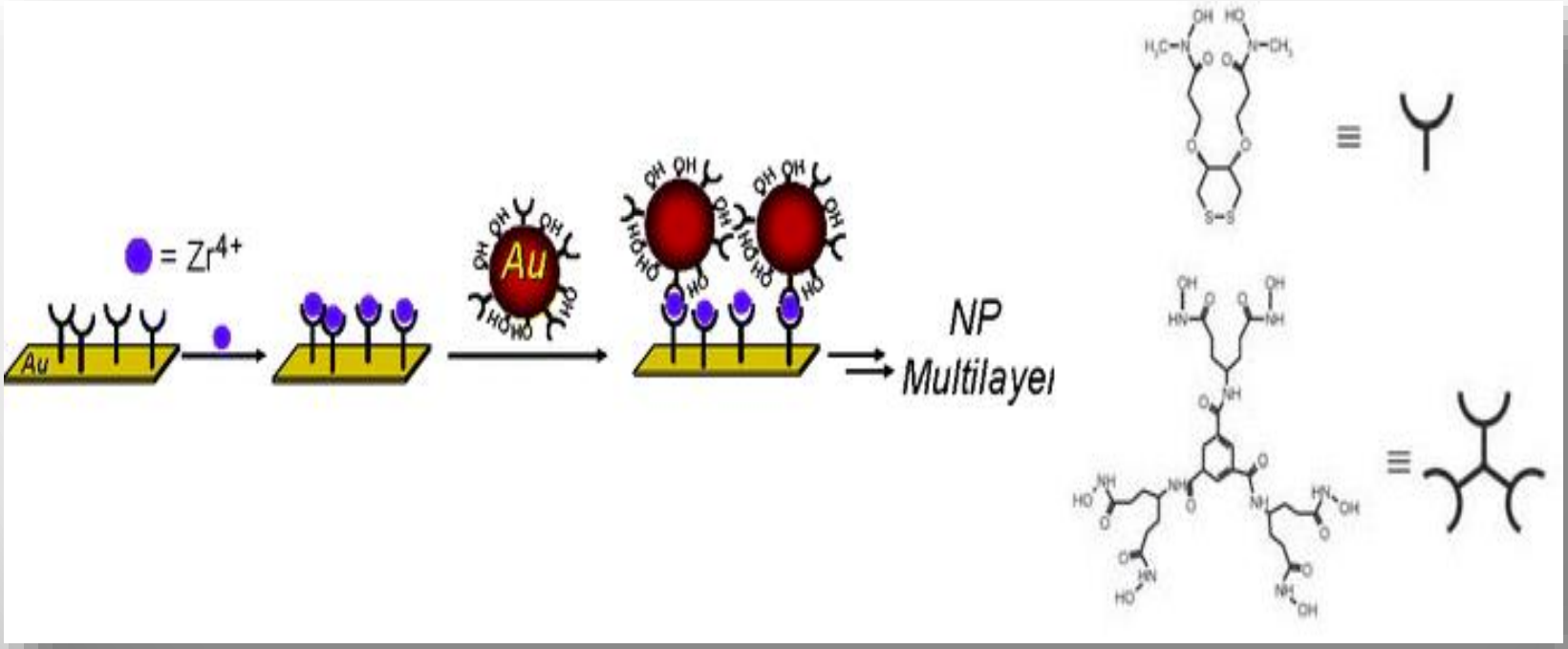
- شیمی کئوردیناسیون قادر به ترکیب لیگاند و فلز (و یا یونهای فلزی) جهت نیل به خودآرایی درون ساختار ابرمولکولها می‌باشد.
- برای مثال، خودآرایی طلا و نقره برروی سطح از طریق پیوند کئوردیناسیون قوی بین گروه عاملی نانوذرات و سطح فلزی بررسی شده است.



http://edu.nano.ir

برهمکنشهای لیگاند–فلز

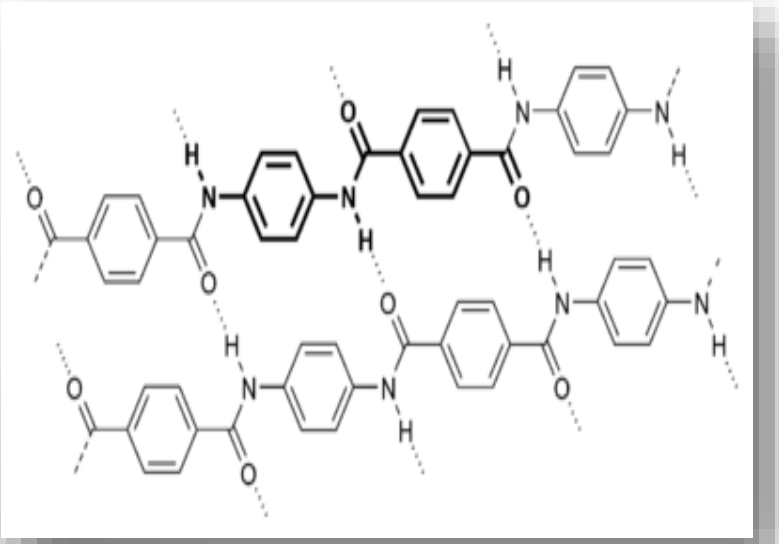
- در شکل نمونه‌ای از این حالت که منجر به قرار گرفتن تک لایه‌های یون زیرکونیوم (Zr) و نانوذرات طلا با استفاده از لیگاندهای کمپلکس کننده شده است، دیده می‌شود.

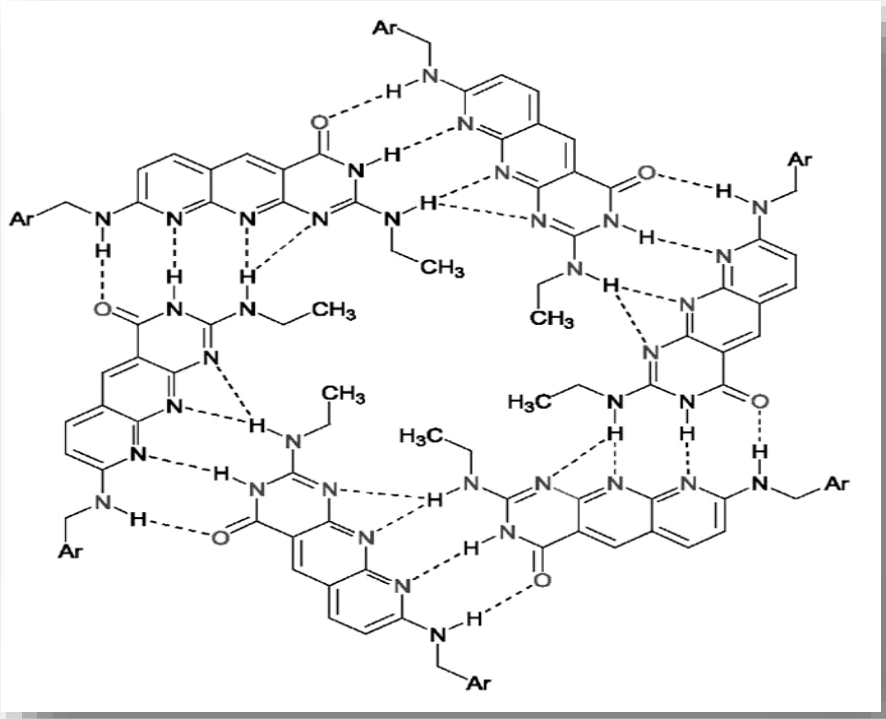


http://edu.nano.ir

پیوند هیدروژنی

- نمونه‌ای از سوار شدن مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی نشان داده شده است.
  - خط تیره: پیوندهای کوالانسی (درون مولکولی)
  - خط چین: پیوند هیدروژنی بین مونومرهای تشکیل دهنده مولکول

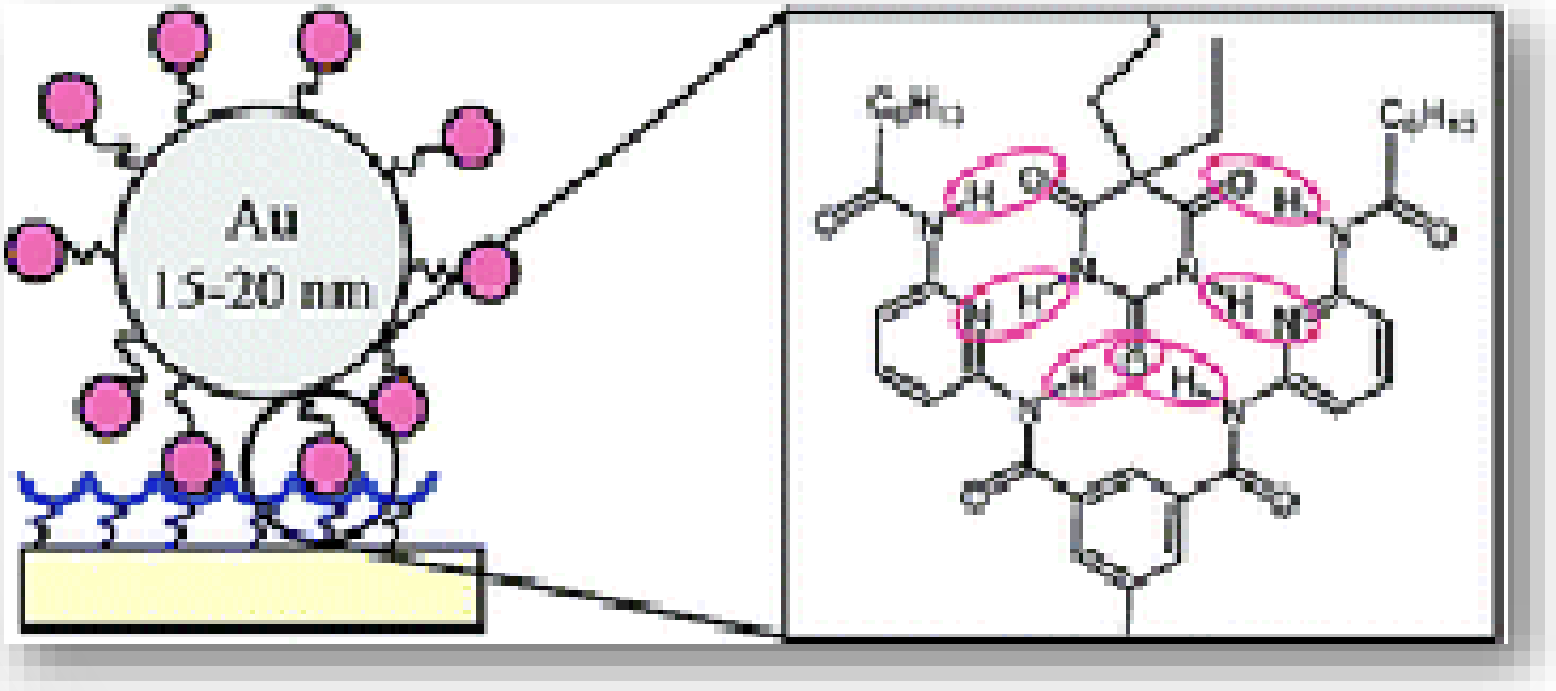




http://edu.nano.ir

پیوند هیدروژنی

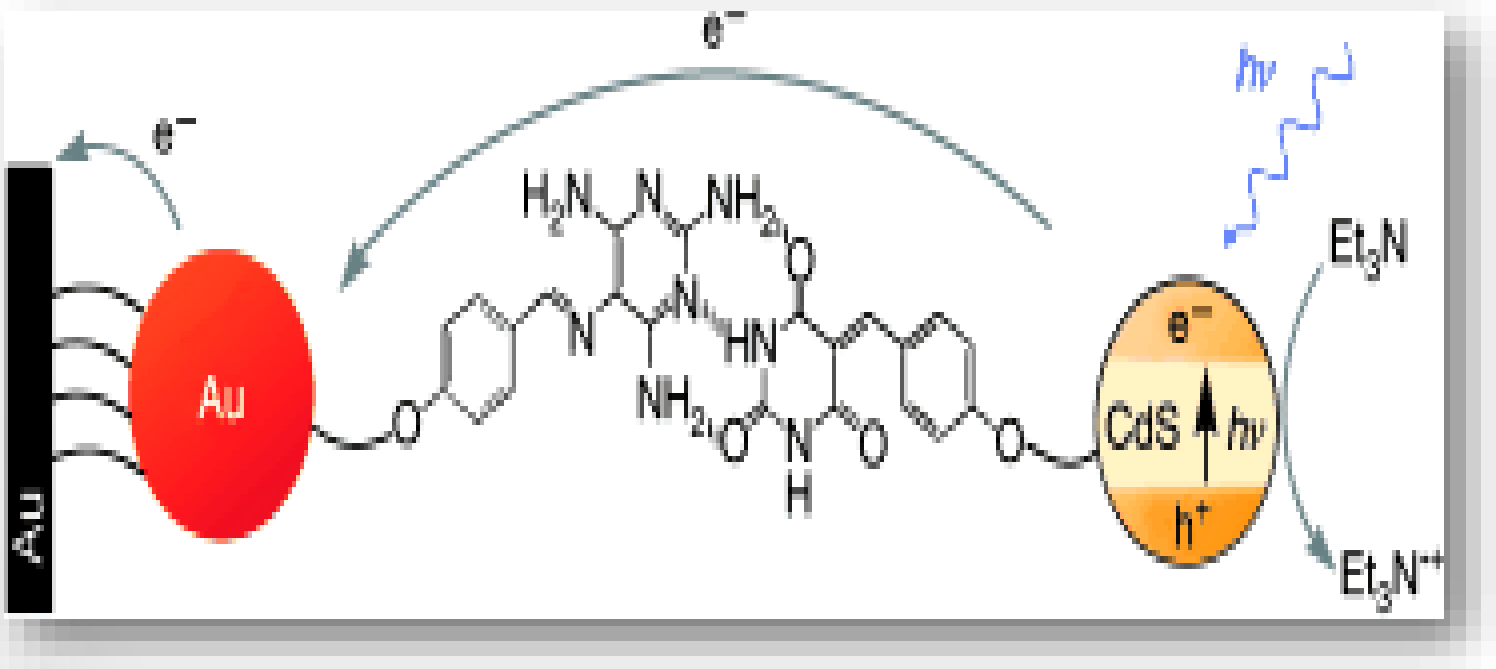
- پیوند هیدروژنی بین پذیرنده همیلتون و باربیتورات:
  - از طریق شش پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات بر سطح انجام می‌گیرد.



http://edu.nano.ir

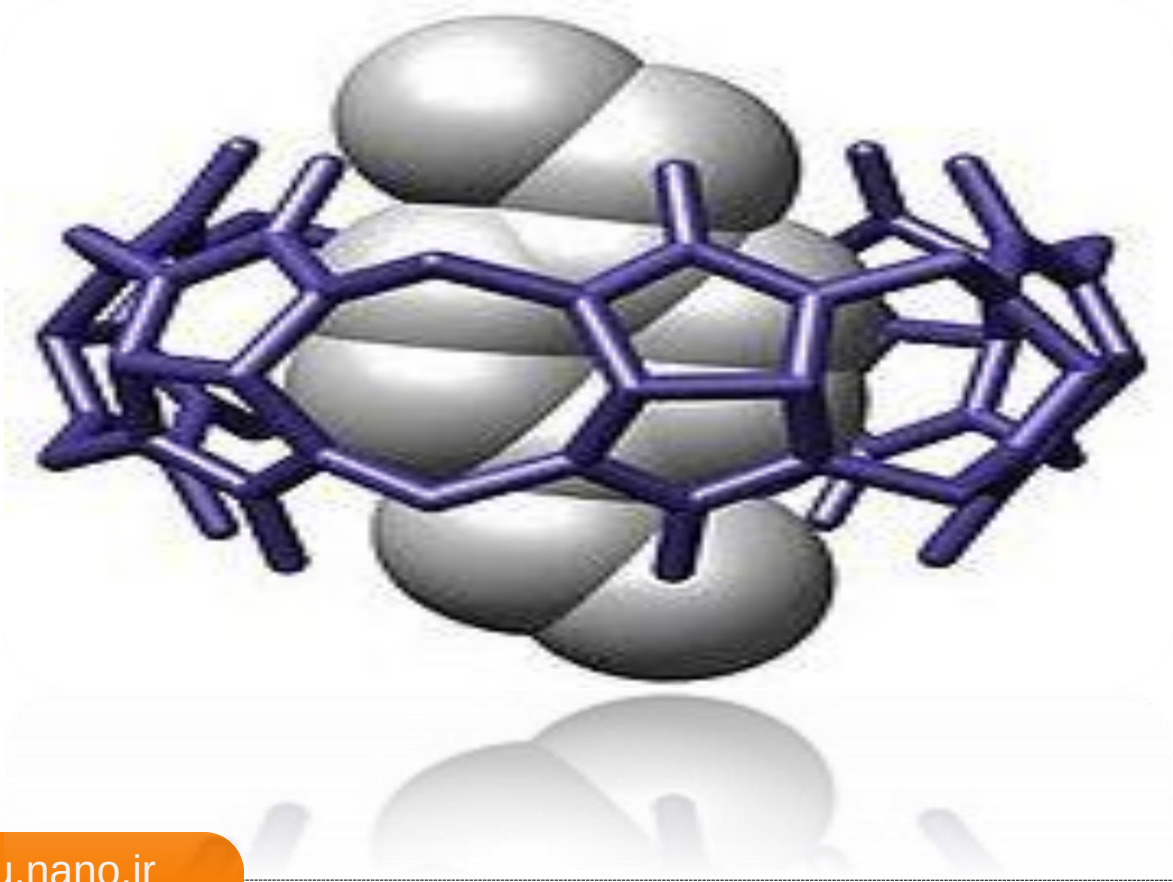
پیوند هیدروژنی

- پیوند هیدروژنی برای سوار کردن نانوذرات سولفید کادمیم بر سطح طلا:



برهمکنشهای میزبان–میهمان

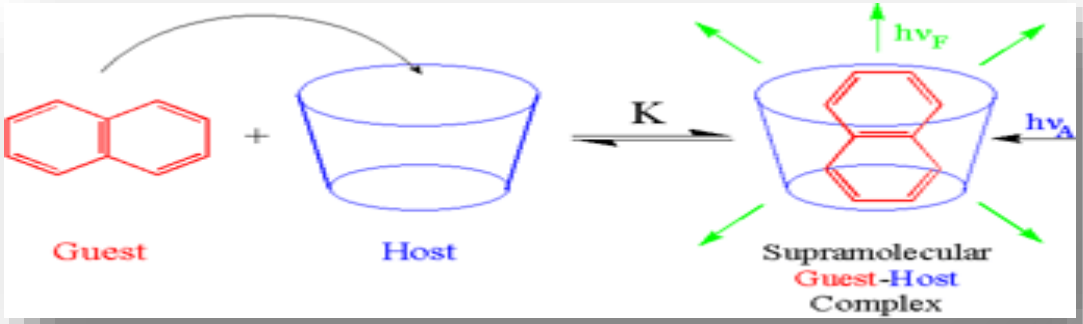
- در شیمی ابرمولکول، مولکولی به عنوان میزبان به مولکول دیگر به عنوان میهمان متصل شده و تشکیل کمپلکس میزبان-میهمان می‌دهد.



http://edu.nano.ir

برهمکنشهای میزبان–میهمان

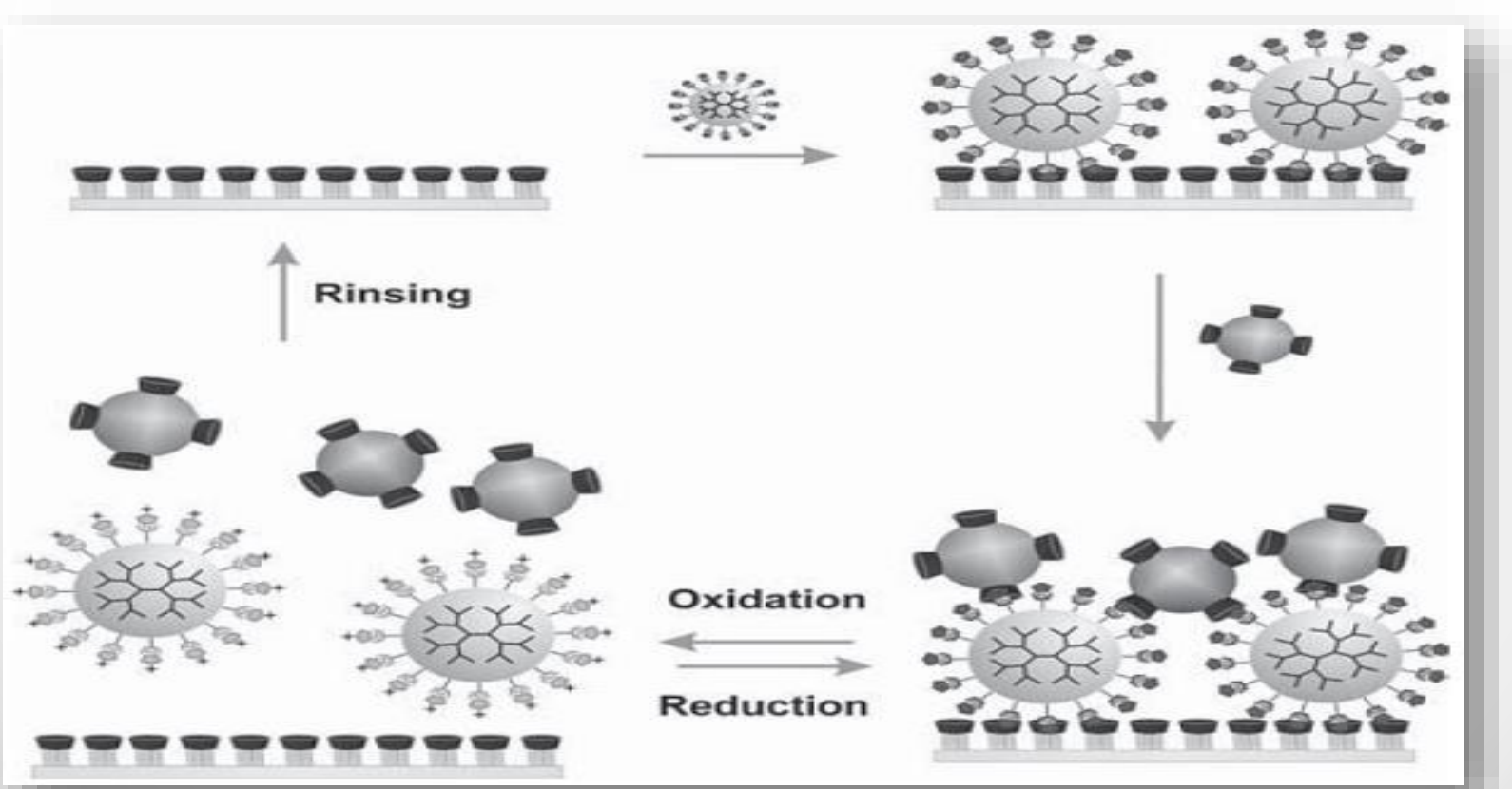
- میزبان:
  - معمولاً مولکولی بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتزی دارای حفره مرکزی با اندازه مشخص است.
  - می‌تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد.
  - مولکولی دارای ساختار ویژه است که از طریق برهمکنش ویژه مانند برهمکنش آب‌گریزی، نیروهای واندروالس و پیوند هیدروژنی با مولکول میهمان تشکیل کمپلکس میزبان میهمان دهد.



http://edu.nano.ir

برهمکنشهای میزبان–میهمان

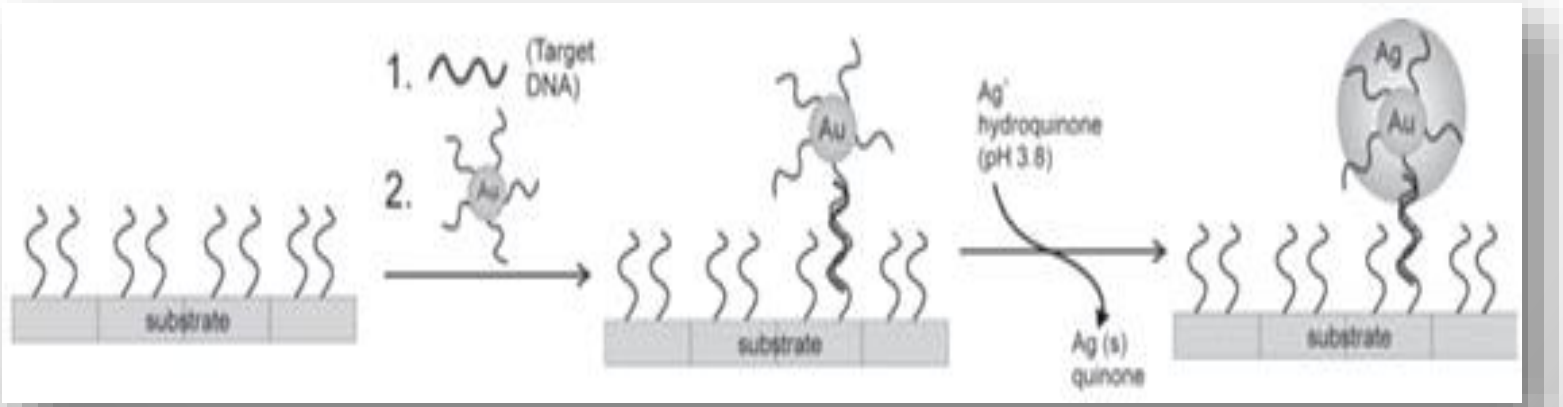
- سیکلودکسترینها (Cyclodextrin) مولکولهایی هستند که قادر به کمپلکس شدن با مولکولهای آلی مختلف در محیط آبی می‌باشند.



http://edu.nano.ir

برهمکنشهای زیست‌مولکولی

- تاتون و همکارانش از نانوذرات عامل‌دار شده با الیگونوکلئوتیدهای اصلاح شده تیول‌دار برای تشخیص توالی‌های مکمل استفاده کردند.
  - این روش در تشخیص عدم تطابق در یک توالی اولیگونوکلئوتید در مقایسه با روش‌های معمول، سه برابر حساس‌تر است.
  - تقویت سیگنال توسط کاهش یونهای نقره بر نانوذرات به شدت باعث افزایش حساسیت این سیستم شناساگر می‌شود.



http://edu.nano.ir

بحث و نتیجه گیری

- خودآرایی شیمیایی روندی جهت کنترل موقعیت قرارگیری نانوذرات عامل‌دار شده با گروه‌های سطحی بر بستری عامل‌دار است.
- کنترل سطوح عامل‌دار از نانوذرات، طراحی نانوساختارهای کمپلکس شده برروی سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکولهای الکترونیکی، بیوحسگر ممکن می‌سازد.
- برهمکنشهای شیمیایی (کئوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان-میهمان و برهمکنشهای بیو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات برسطح بحث شد.

http://edu.nano.ir

بحث و نتیجه گیری

- خودآرایی از لحاظ علمی جذاب و از دیدگاه فناوری مهم است. چون:
  - در زندگی ما مهم است. سلولها به طرز حیرت‌آوری از مواد پیچیده‌ای نظیر بافتهای چربی، پروتئینها، ساختارهای اسیدی و بسیاری موارد دیگر که توسط خودآرایی ساخته می‌شوند تشکیل یافته‌اند.
- خودآرایی روشی برای ساخت موادی با ساختارهای منظم نظیر کریستالهای مولکولی، کریستالهای مایع و نیمه کریستالها است و این ساختارهای منظم بسیار پر کاربردند.
- 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.

http://edu.nano.ir

بحث و نتیجه گیری

- 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.

http://edu.nano.ir

مشارکت در توسعه سیستم جامع آموزش فناوری نانو

سیستم جامع آموزش فناوری نانو با مشارکت دانشجویان و علاقه مندان در مقاطع دکتری وکارشناسی ارشد گرایش های مختلف فناوری نانو و سایر رشته های مرتبط با این فناوری نوین در حال توسعه است. لذا از تمامی اساتید، دانشجویان، متخصصین و علاقه مندان تقاضا می گردد نظرات، پیشنهادات و انتقادات خود را به منظور توسعه هر چه بهتر این سیستم با سایت آموزش فناوری نانو در میان بگذارند.

Edu@nano.ir

ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
کارگروه ترویج و فرهنگ سازی عمومی

پایان

Edu@nano.ir