

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



خودآرایی تک لایه های مولکولی

- خدیجه حاجی بابایی نجف آبادی - دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه اصفهان دانشکده علوم گروه شیمی
- محسن سروری - دانشجوی دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه شیراز دانشکده علوم پایه گروه شیمی

خودآرایی تک لایه های مولکولی

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 (RSiOH) بر روی 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 در پی 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.

مقدمه

خودآرایی (Self-assembly) فرایندی خودبخودی است (Spontaneous) که در آن گونه ها بر روی یکدیگر جمع شده و سیستم های منظمی ایجاد می کند. 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 کووالانسی برهمدیگر سوار می شوند. این فرایند اکثراً برگشت پذیر است که این برگشت پذیر بودن به شرایط اعمالی مانند pH، 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 (کتوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان-میهمان و برهمکنش های بیو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات بر روی 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 (Self-assembly) یا خودمونتاز (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 (Molecular Self-assembly) نامیده می شود. خودآرایی را در معنای معمول می توان به عنوان سازمان یافتن خود به خودی و برگشت پذیر از واحدهای مولکولی دانست که توسط فعل و انفعالات غیرکوالانسی (Noncovalent) انجام می‌شود. تعریف علمی تر 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 نانو ساختار منظم درمی‌آورند. ایجاد بلور نمک یا دانه‌های 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 $\pi-\pi$ ، الکتروستاتیک، برهمکنش های مغناطیسی) 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.

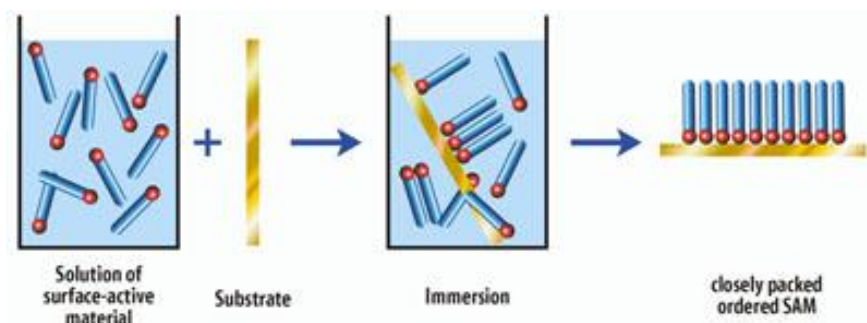
خودآرایی نانو ساختارها از اجزای نانوذره‌ای با اندازه ۱-۱۰۰۰ نانومتر، به خاطر خواص منحصر به فرد نوری، الکترونیکی، مغناطیستی، کاتالیستی و دیگر خواص فیزیکی مورد توجه قرار گرفته اند. توانایی اتصال نانوذرات به سطوح شرط لازم برای ساخت ظرف های میکرو یا نانو ساختارهای مناسب جهت استفاده در زمینه

نانوبیوتکنولوژیست. به طور کلی دو روش برای خودآرایی مواد نانوساختار وجود دارد: خودآرایی فیزیکی، خودآرایی 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 می رود. کنترل موقعیت نانوذرات بر سطوح عامل دار، طراحی نانوساختارهای کمپلکس شده بر سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکول های الکترونیکی و زیست حسگر ممکن می سازد. خودآرایی فیزیکی در کل فرآیندی ساده تر است و ساختارهایی غیرپیچیده ایجاد می کند. علاوه براین، خودآرایی فیزیکی نانوذرات فاقد ثبات بلند مدت (Long Term Stability) می باشد. برهمکنش های شیمیایی مختلف مانند پیوند کوالانسی، نیروهای الکتروستاتیکی و برهمکنش های میزبان میهمان برای خودآرایی نانوذرات بر روی سطح به کار برده می شود. ارتباط تقاطعی (Cross-linking) میان ذرات مجاور که بر اثر نیروهای شیمیایی ایجاد می گردد، خودآرایی نانوذرات را بیشتر پایدار می کند. در این مقاله خودآرایی مستقیم از نانوذرات بر روی سطح بر اثر برهمکنش های شیمیایی توضیح داده شده است. دو مسیر برای فرایین 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.

خودآرایی همزمان یک لایه آلی تک مولکولی بر روی 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 می شوند 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 این فرآیند به صورت کامل در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- فرآیند خودآرایی مولکولی بر سطح بستر

تک لایه های آلی اجتماعی از مولکول های آلی هستند که از جذب مولکول ها از فاز محلول یا گازی بر روی 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.

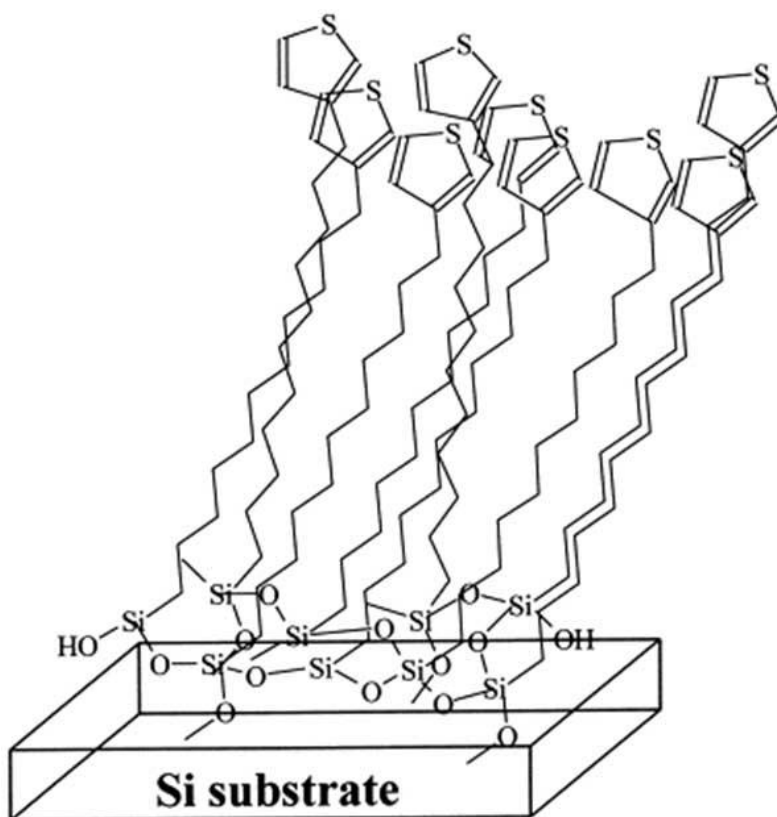
انواع تک لایه های خودآرا

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

تک لایه های سیلکون های آلی (Organosilicons)

تشکیل تک لایه های خودسامان آلکیل سیلان ها، آلکیل آلوکوسی 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. شکل ۲ بیانگر این ساختار است.



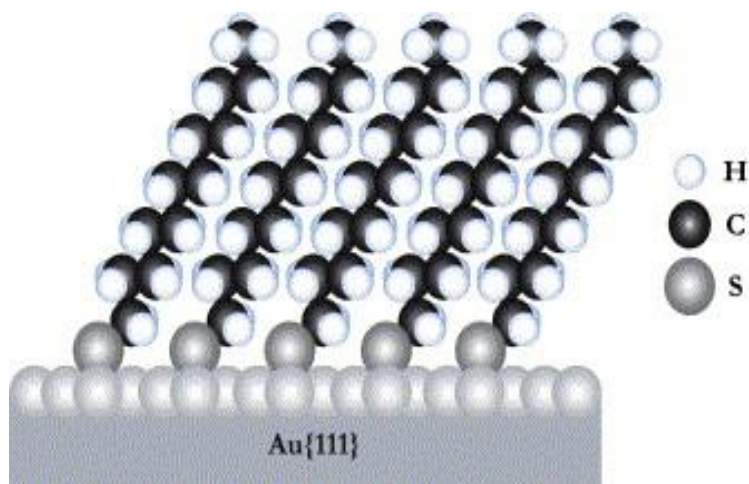
شکل ۲- خودآرایی ترکیبات سیلیکون آلی بر بستر Si

تک لایه های خودآرا از ترکیبات سولفورآلی (Organosulfur) بر روی 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 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 و فیلم های تک مولکولی بسیار پایدار و قابل تکرار بوجود آورند. این توانایی برای نخستین بار در سال ۱۹۸۳ توسط Allara و NUZZO کشف شد 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 گروه های عاملی انتهایی در تک لایه ها را فراهم می سازد .

آلکان تیول ها

تا قبل از توسعه تک لایه های خودآرای تیول، جذب تیول ها به جذب تیوفنول ها و مشتقات -2،5 هیدروکسی آن ها روی پلاتین محدود می شد. 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



شکل ۳- خودآرایی آلکان تیول ها بر سطح

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 اولاً مولکول هایی با آنیزوتروپی بالا هستند ثانیاً به دلیل برهم کنش های جانبی قویتر نسبت به آلکان تیول ها دارای ساختارهای فشرده روی سطح می باشند. نهایتاً به دلیل مستقر نبودن الکترون به دلیل گردش الکترون در حلقه، دارای هدایت الکتریکی بالایی نیز می باشند.

مولکول های سولفید(-S2)

تاکنون ترکیبات عامل دار بیشماری که از طریق سولفید به یکدیگر اتصال یافته اند برای تشکیل تک لایه ی خودآرا بر روی سطح الکترودهای فلزی سنتز شده اند و خواص الکتروشیمیایی و کاربردهایشان مورد مطالعه قرار گرفته است.

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 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. 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.

روش های غیر الکتروشیمیایی

از جمله این روش ها می توان به روش های بیضی سنجی (Elipsometry) ، تشدید پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance- SPR) و 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 X و نیز طیف نگاری جرمی یون ثانویه به دفعات مورد استفاده قرار گرفته است و اطلاعات با ارزشی راجع SAMS ارائه داده اند.

اطلاعات مفیدی راجع به سلول واحد در تک لایه های شبه بلور از داده های X-ray ، نوترون، هلیوم و یا پراش الکترون ها با انرژی پایین بدست می آید. در آزمایش پراش با اشعه X پرتو 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.

روش های الکتروشیمیایی

اندازه گیری های الکتروشیمیایی برروی سطح طلای پوشیده شده به عنوان الکتروود، می توانند اطلاعات بسیار با ارزشی راجع به نظم تک لایه فراهم آوردند. معمولاً از دو روش برای بررسی تک لایه های تشکیل شده برروی الکتروود استفاده می شود :

۱. اندازه گیری ظرفیت خازنی (Capacitance) که شدیداً به فاصله بین الکتروولیت و سطح فلز یعنی ضخامت تک لایه بستگی دارد و معمولاً به وسیله اسپکتروسکوپی مقاومت ظاهری (Impedance Spectroscopy-EIS) و یا ولتامتری چرخه ای (Cyclic Voltammetry- CV) انجام می گیرد.

۲. انتقال ناهمگن الکترونی (Heterogeneous Charge Transfer) الکتروود در تماس با محلول با

روش ولتامتری چرخه ای (CV)

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.

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.

روش تثبیت

تک لایه های خودآرا در اغلب اوقات با غوطه وری ساده الکتروود در محلول تیول برای مدت مشخص تشکیل می شود. جذب تک لایه خودآرا روی سطح الکتروود 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 .

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.

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 الکتروود، 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 .

اصول خودآرایی مولکولی

موفقیت آمیز بودن خودآرایی در یک سیستم مولکولی به پنج مشخصه مربوط می شود:

اجزای سیستم: یک سیستم خودآرا از گروه های مولکولی و یا بخشهایی از درشت-مولکولها (Macromolecules) تشکیل شده است که با یکدیگر در تعاملند. این مولکولها می توانند 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.

تعامل بین اجزا: خودآرایی هنگامی رخ می‌دهد 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.

بازگشت‌پذیری (یا انطباق‌پذیری): 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.

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.

جابجایی جرم: برای اینکه خودآرایی رخ دهد مولکولها باید در حرکت باشند.

انواع برهم‌کنش‌ها برای خودآرایی نانو ذرات

برهم‌کنش‌هایی که منجر به خودآرایی نانوذرات می‌شوند در زیر آورده شده است:

پیوند کووالانسی

برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی: این برهم‌کنش‌ها خود موارد زیر را در بر می‌گیرد

• برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک

• لیگاند-فلز

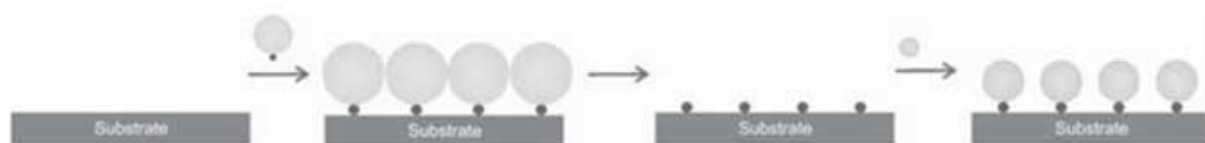
• پیوند هیدروژنی

• برهمکنش های میزبان-میهمان

• برهم کنش های زیست مولکولی

پیوند کووالانسی

در این مورد معمولاً یک تک لایه خودآرا (Self-assembled Monolayer-SAM) روی سطح بستر (Substrate) تشکیل شده که قابلیت تشکیل پیوند کووالانسی با نانوذرات عامل دار شده را دارد. سان و همکارانش پیوند کووالانسی از دی آزو-کربوکسیلات برای خود آرایشی بین دی آزو رزین و نانو ذرات طلا توسعه دادند. خودآرایشی لایه به لایه در ابتدا به وسیله رزین دی آزو و نانوذرات طلا انجام شد. تحت تابش نور UV، گروه دی آزونیم به کاتیون فنیل تجزیه شد و در ادامه از طریق واکنش با نوکلئوفیل گروه کربوکسیلات بر روی نانوذرات طلا به طریق واکنش نوکلئوفیلی نوع اول متصل می شود (شکل ۱).



شکل ۴- تهیه سطح با فضای عامل دار واحد و اتصال دوباره به گروه های عاملی به طریق برهمکنش های ویژه

پراچیو و همکارانش نانوذرات طلا بر روی سطح به طریق واحد متیل دی متوکسی سیلان به وسیله واکنش با گروه های سطحی Si-OH خودآرایشی 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 سائز نانوذرات سازماندهی می^۶ شوند .

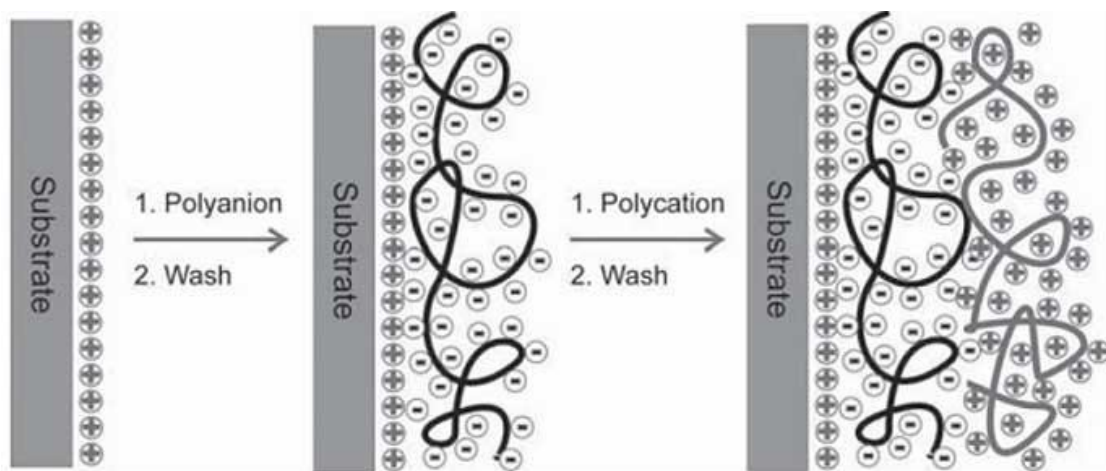
برهمکنش های غیرکوالانسی

علی رغم پایداری بالا، فیلم های نانوذرات که از طریق پیوند کوالانسی تشکیل شده اند، دارای معایبی هستند. به دلیل سرعت و قدرت واکنش شیمیایی درگیر میان گروه های عاملی از نانوذرات و تک لایه خودآرا رویکرد کوالانسی می تواند منجر به برگشت ناپذیر بودن اتصال نانوذرات قرار گرفته بر روی 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 بازگشت پذیر 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.

برهمکنش های الکتروستاتیک

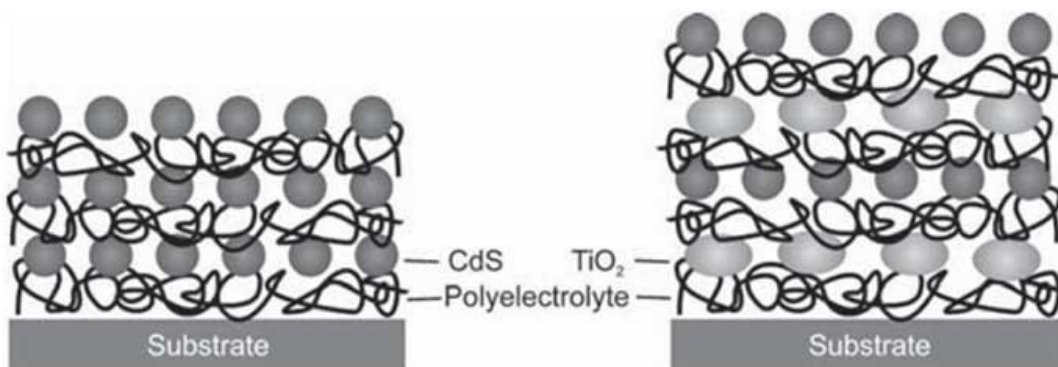
خودآرایی الکتروستاتیک، شامل جذب بین دو گونه با بار مخالف است (پلیمرها، نانوذرات و بستر). این روش برای خودآرایی دو و سه بعدی ساختار پیشنهاد شده است. این تکنیک پایه و اساس برای جذب پلی آنیون و پلی کاتیون ها از محلول های آبی بر روی بستر باردار می باشد (شکل ۵).



شکل ۵- خودآرایی لایه به لایه از فیلم پلی الکترولیت بار مخالف به طریق برهم کنش های الکتروستاتیک

با توجه به سادگی، خودآرایی لایه به لایه (Layer by Layer) و تشکیل فیلم های چند-لایه از طریق برهم کنش های الکتروستاتیک، این نوع خودآرایی به طور گسترده ای برای قراردادن نانوذرات 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^۶ها، 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 آرای 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. (شکل

۶)

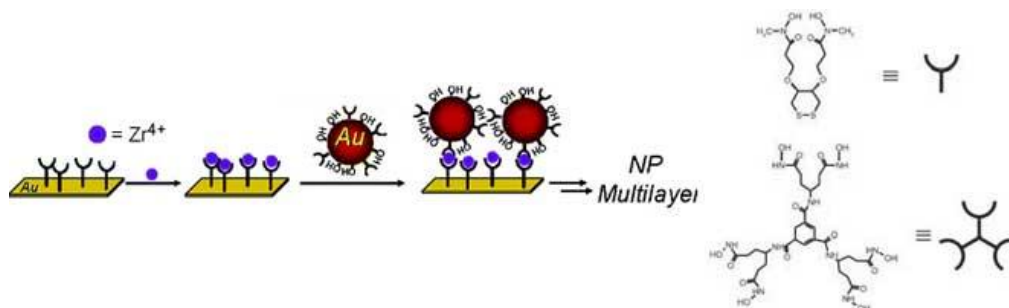


شکل ۶ خودآرایی لایه لایه بار منفی سولفید کادمیم و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و بار مثبت پلی الکترولیت برای تشکیل فیلم کامپوزیتی-نانوذرات

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 مولکول ها مراجعه فرمایید). برای مثال، خودآرایی طلا و نقره بر روی سطح از طریق پیوند کئوردیناسیون قوی بین گروه عاملی نانوذرات و سطح فلزی بررسی شده است .

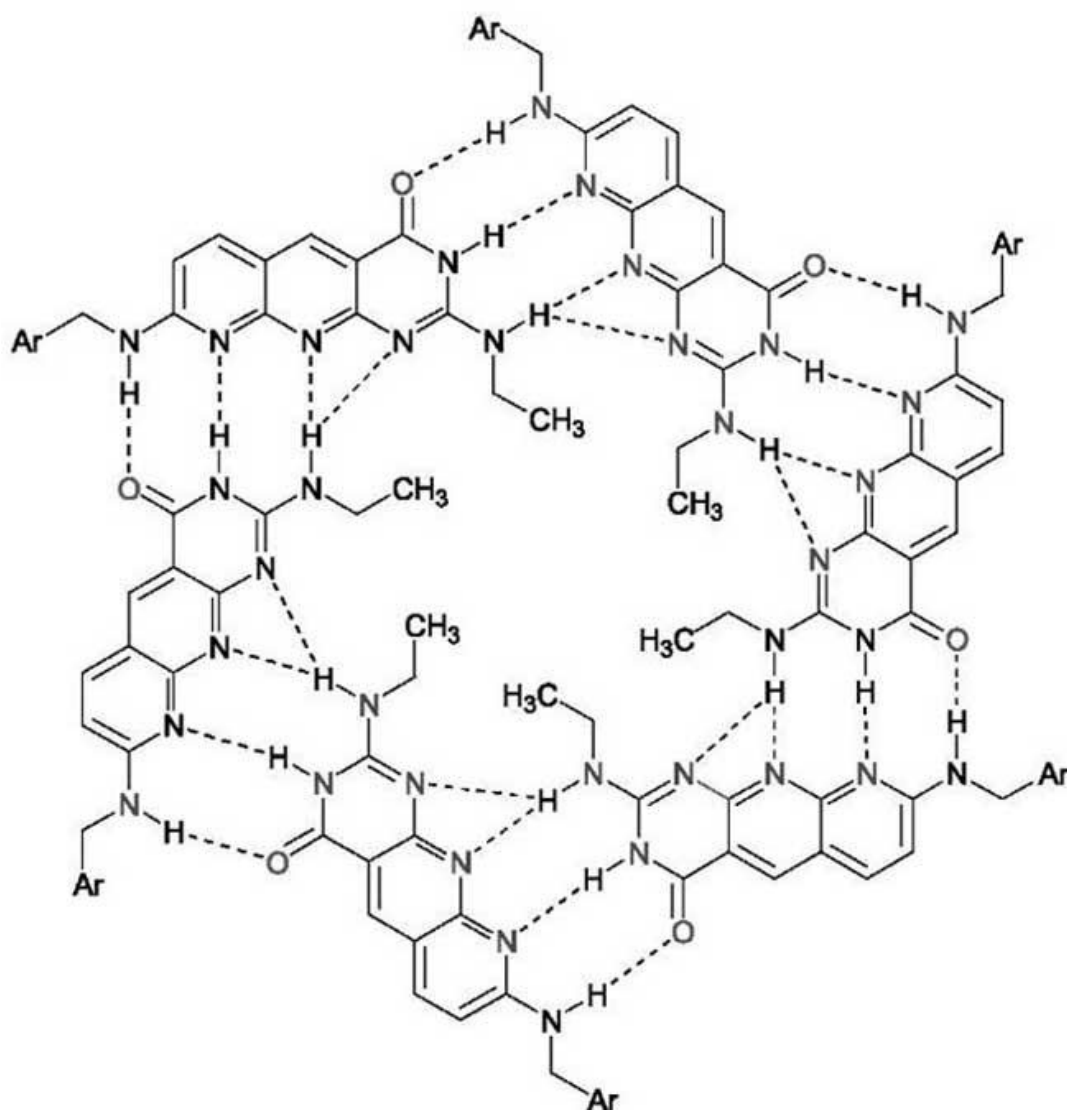
شکل ۷ بیانگر یک نمونه از این خودآرایی هاست که منجر به قرار گرفتن تک لایه های یون زیرکونیوم (Zr^{4+}) و نانوذرات طلا با استفاده از لیگاندهای کمپلکس کننده شده است.



شکل ۷- خودآرایی لایه به لایه از نانوذرات طلای عامل دار شده با بیس هیدروکسامات و یون زیرکونیوم از طریق پیوند یونی

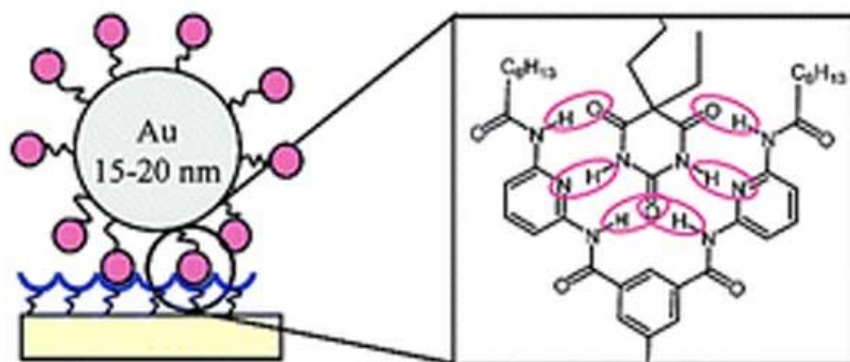
پیوند هیدروژنی

در شکل ۸ 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 خودآراست.



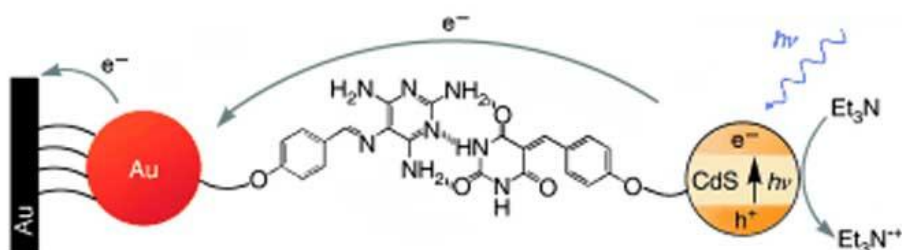
شکل ۸- نمونه از خود سوار شدن مولکولی از طریق پیوند هیدروژنی

استفاده از پیوند هیدروژنی بین پذیرنده همیلتون و باربیتورات از طریق شش پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات بر روی سطح شرح داده شده است. شکل ۹ خودآرایی نانوذرات متصل شده به باربیتورات از طریق پیوند هیدروژنی بر روی سطح عامل دار شده با همیلتون را نشان می دهد.



شکل ۹ استفاده از پیوند هیدروژنی برای خودآرایی نانوذرات طلا بر روی سطح

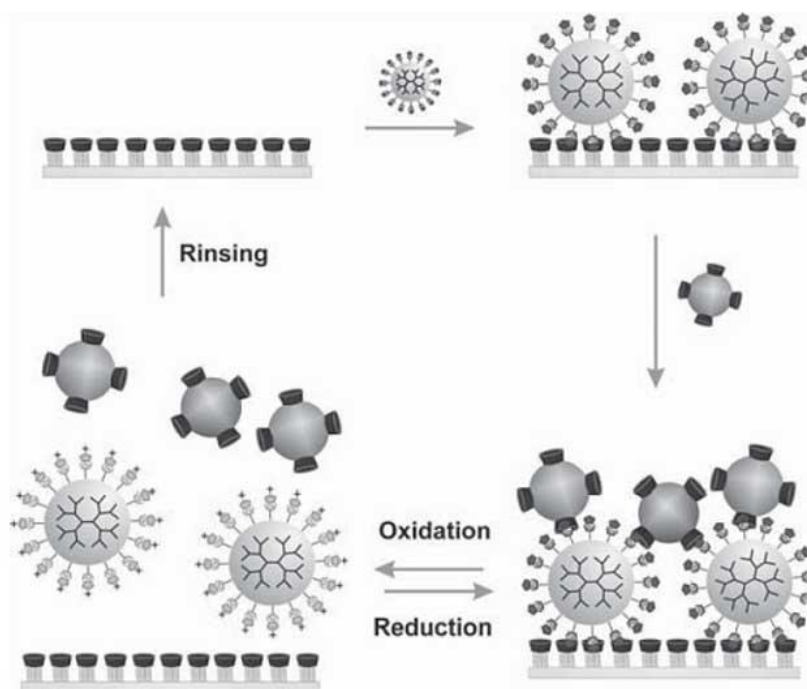
در شکل ۱۰ استفاده از پیوند هیدروژنی برای سوار کردن نانوذرات سولفید کادمیم بر روی سطح طلا نشان داده شده است.



شکل ۱۰ خودآرایی نانوذرات سولفید کادمیم بر روی سطح طلا

برهمکنش های میزبان-میهمان

در شیمی ابرمولکول، معمولاً 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، می توان میزبان را یک مولکول دارای ساختار ویژه در نظر گرفت که از طریق برهمکنش ویژه مانند برهمکنش آب گریزی، نیروهای وان-دروالس و پیوند هیدروژنی با مولکول میهمان تشکیل کمپلکس میزبان میهمان دهد. سیکلودکسترین ها (Cyclodextrin) مولکول هایی هستند که قادر به کمپلکس شدن با مولکول های آلی مختلف در محیط آبی می باشند. (شکل ۱۰).



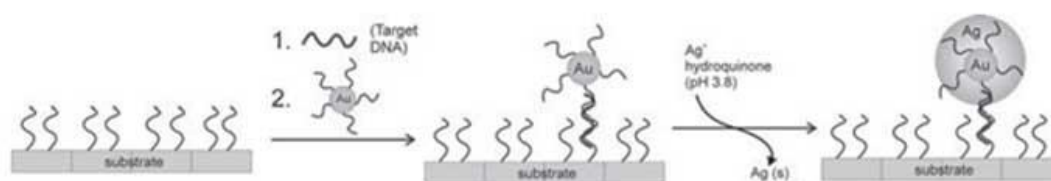
شکل ۱۱ استفاده از برهمکنش های میزبان میهمان برای خودآرایی نانوذرات

در شکل ۱۲ سیکلودکستین با نماد استوانه‌های کوچک طوسی رنگ مشخص شده است. در صورت رفع دافعه الکترواستاتیک بین گروه‌های عاملی موجود بر نانوذره و سیکلودکستین (در اینجا با فرآیند احیا)، سیکلودکستین به راحتی گروه عاملی آلی را در بر می‌گیرد و همین باعث اتصال نانوذره به سطح می‌شود.

برهمکنش‌های زیست‌مولکولی

در سال‌های اخیر تعداد زیادی تحقیقات وجود دارد که عامل دار شدن زیست‌مولکولی نانوذرات را برای تشکیل نانوساختارهای هیبریدی شرح می‌دهد. در حالی که تلاش‌های زیادی برای سیستم‌های محلول صورت گرفته است تعدادی محدودی مثال که از پیوند ویژه از زیست‌مولکولها مانند پروتئین‌ها، پپتیدها و DNA به نانوذرات خودآرایی شده بر روی سطح وجود دارد.

تاتون و همکارانش از نانوذرات عامل دار شده با الیگونوکلیوتیدهای اصلاح شده تیول دار برای تشخیص توالی‌های مکمل بر روی یک بستر شفاف استفاده کردند (شکل ۹). این روش در تشخیص عدم تطابق در یک توالی اولیگونوکلیوتید در مقایسه با روش‌های معمول، سه بار حساس‌تر می‌باشد. علاوه بر این، تقویت سیگنال توسط کاهش یونهای نقره بر نانوذرات به شدت باعث افزایش حساسیت این سیستم شناساگر می‌شود.



شکل ۱۲ خودآرایی الیگونوکلیوتیدهای-عامل دار شده با نانوذرات طلا از طریق هیبرید شدن با DNA و افزایش سیگنال توسط

کاهش یون‌های نقره بر روی نانوذرات برای شناسایی آرایش DNA

نتیجه گیری:

خودآرایی شیمیایی روندی جهت کنترل موقعیت قرارگیری نانوذرات عامل دار شده با گروه‌های های سطحی بر روی یک بستر عامل دار می باشد. کنترل سطوح عامل دار از نانوذرات، طراحی نانوساختارهای کمپلکس شده بر روی سطح را برای کاربردهای خاص مانند مولکول های الکترونیکی، بیوحسگر ممکن می سازد.

در این مقاله برهمکنش های شیمیایی (کتوردیناسیون، پیوند هیدروژنی، برهمکنش میزبان- میهمان و برهمکنش های بيو مولکولی) استفاده شده برای خودآرایی مستقیم نانوذرات بر روی 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.

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 سازه‌های بزرگتر دارند و امکان استفاده از آن در مواد دیگر و همچنین کاربرد آن در مبحث مواد چگال نیز وجود دارد.

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، نانو تکنولوژی و ساخت بسیار پر کاربرد و مهم است.