

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



## مقدمه ای بر نانوفناوری

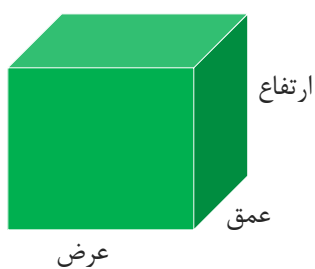
ارائه دهنده:

محمد جعفر مولایی، دکتری نانوفناوری (دانشگاه تهران)  
مدرس تراز الف ستاد نانوفناوری

[molaee@gmail.com](mailto:molaee@gmail.com)

### نانوساختارها

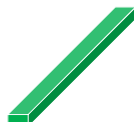
ابعاد بزرگ، جسم سه بعدی (3D)



نانوفیلم یا نانولایه (2D)



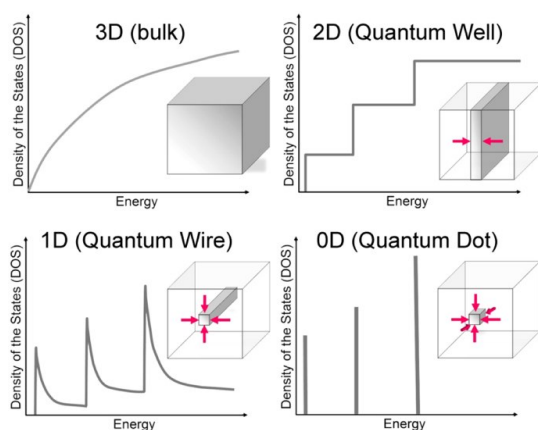
نانوسیم، نانومیله یا  
نانولوله (1D)



نانوذره، نانونقطه یا  
نقطه کوانتومی (0D)



## چگالی حالات Density of States



ن در نانوساختارهای 0D مثل نقاط کوانتومی، حامل ها در هر سه جهت محدود شده اند، در حالیکه که در نانومیله ها و لایه های نازک حامل ها می توانند به ترتیب در یک و دو جهت آزادانه حرکت کنند. در ساختارهای توده ای (بالک bulk) حامل ها در هر سه جهت حرکت آزادانه دارند.

ن برای مواد بالک چگالی حالت های (Density of States) با ریشه دوم انرژی رابطه دارد که این رابطه در ساختارهای دو و یک و صفر بعدی به صورت این شکل تغییر می یابد.

## روش های کلی ساخت نانوساختارها

بالا به پایین

Top down

لیتوگرافی یا چاپ  
ماشین کاری  
آسیاکردن

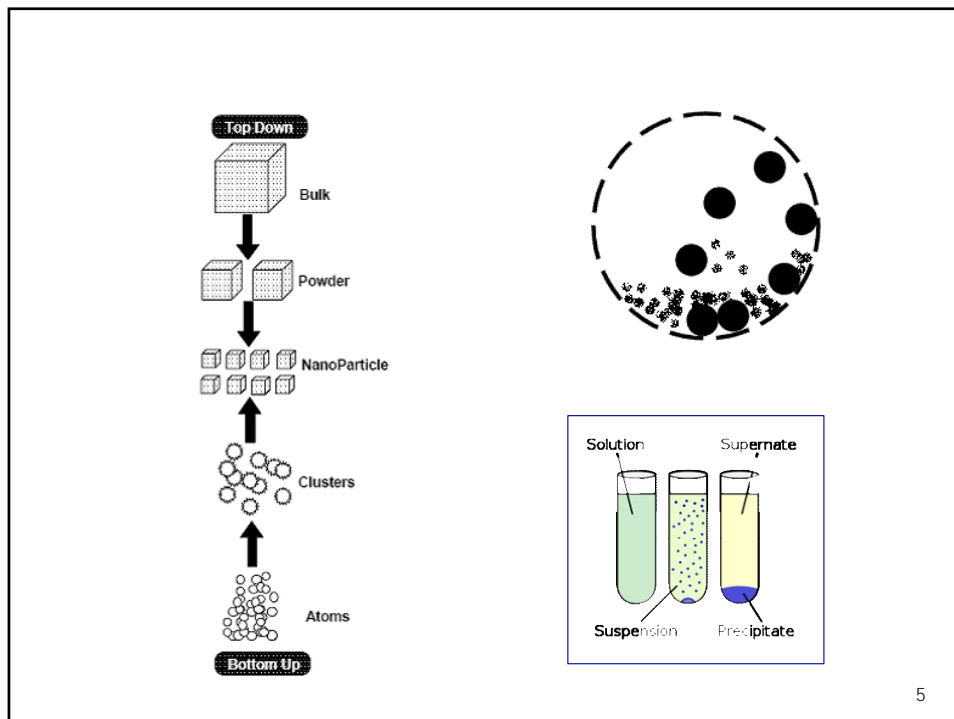


پایین به بالا

Bottom up

شیمیایی  
خودآرایی





5

## برخی از مواد نانوساختار

نانوذرات  
 نانوپوشش ها  
 نانوفیبرها (نانورشته ها)  
 نانولوله های کربنی  
 فولرین ها  
 گرافن  
 درختسان ها (دندریمرها)  
 مواد نانوحفره ای  
 مواد نانو کریستالی  
 و ....

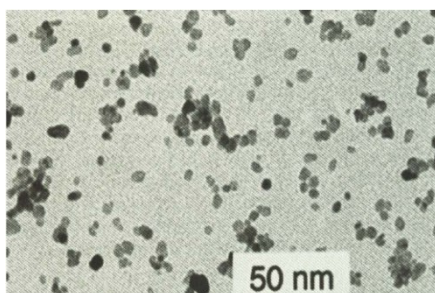
6



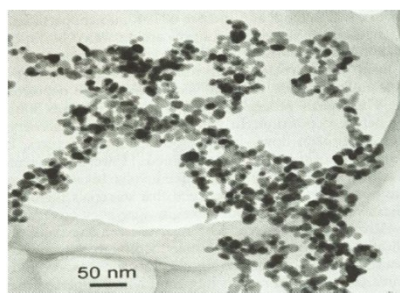
## مروری اجمالی بر برخی از مواد نانوساختار، خواص و کاربردهای آنها

### نانوذرات

ذرات فلزی، سرامیکی یا پلیمری که اندازه ای بین 2 تا 100 نانومتر دارند.



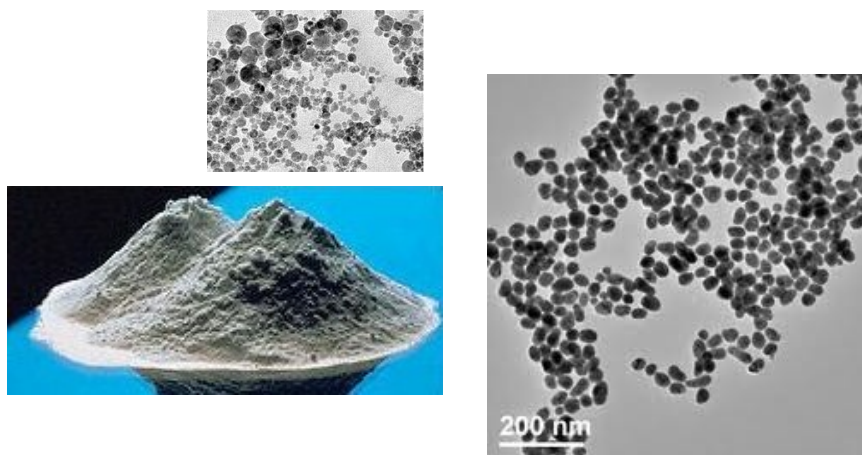
نانوذرات اکسید سرب



نانوذرات اکسید روی

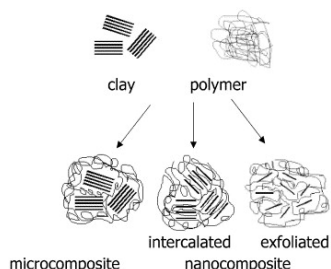
8

نانوذرات ممکن است خواص منحصر به فردی به دلیل اندازه کوچکشان نشان دهند که با خواص آن ماده در حالت توده ای (bulk) متفاوت باشد.

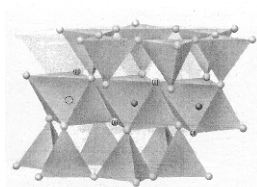


9

## نانوذرات سرامیکی



زنجیره های پلیمری وارد فاصله بین لایه های رس (clay) که ساختاری نانومتری دارد شده و کامپوزیت مستحکمی می سازد.



ساختار لایه ای نانورس، Montmorillonite

- برخی از خواص:
- نانورس ها برای ساخت نانوکامپوزیت های مستحکمتر
  - اکسید روی ZnO و اکسید تیتانیوم  $\text{TiO}_2$  به عنوان جاذب UV در مواد آرایشی
  - اکسید سریم  $\text{CeO}$  به عنوان افزودنی سوخت
  - اکسید تیتانیوم  $\text{TiO}_2$  جهت دستیابی به خواص فوتوکاتالیستی
  - اکسید آلومینیوم یا دیگر اکسیدهای سرامیکی به منظور ماده تقویت کننده کامپوزیت ها
  - خواص حرارتی برخی از نانوذرات سرامیکی (اکسید تیتانیوم، اکسید مس، اکسید سیلیس و ...) برای استفاده در خنک کننده ها (nanofluids)

10

S Duquesne et. al., Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 8, June 2003, Pages 1141-1148.

## نانوسیلیکا در بتن



11

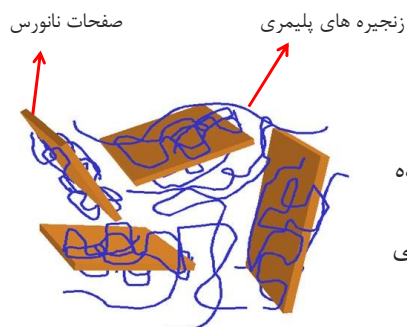
## نانوذرات فلزی

- نانوذرات پلاتین، نیکل، کبالت و ... به عنوان کاتالیست
- نانوذرات آهن و کبالت به عنوان مواد مغناطیسی
- نانوذرات نقره به عنوان ماده آنتی باکتریال

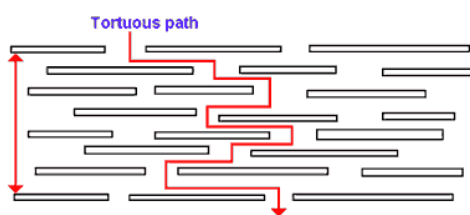


12

## مثالی از کاربرد نانوذرات



نانوذرات رس، nanoclay (مثلاً Montmorillonite)، که به پلیمرها افزوده شده و با طولانی کردن مسیر عبور گاز یا مسدود کردن راه آن، روند کلی خروج گاز یا هوا را کند می کند.



صفحات نانورس مسیر عبور گاز را طولانی تر می کنند و قابلیت نفوذ گاز را کاهش می دهند.

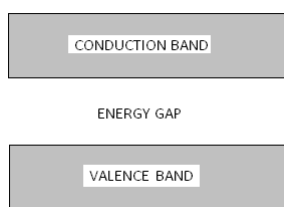
13

## نوارهای انرژی Energy Bands

آهنگامی که جامدی شکل می گیرد سطوح انرژی اتم ها پهن تر شده و نوار (باند) هایی از انرژی را تشکیل می دهند که یک منطقه ممنوعه (forbidden gap) بین آن ها قرار می گیرد.

الکترون های ظرفیت (والانس) که باعث اتصال کریستال ها به همدیگر می شوند "نوار ظرفیت" (valence band) را اشغال می کنند.

نوار هدایت (conduction band) در محدوده انرژی الکترونی است که الکترون، رها از پیوند به اتم خود در شبکه اتمی حرکت کند (الکترون غیر محلی شده delocalised electron).



14

## نوارهای انرژی Energy Bands

در یک ماده نارسانا:

باند والانس (نوار ظرفیت) پر از الکترون هایی است که قابلیت حرکت ندارند، چون در پیوندهای شیمیایی ثابت شده اند. هیچ الکترون آزادی برای برقراری جریان وجود نداشته و ماده عایق است.

باند هدایت (نوار ظرفیت) (از نظر انرژی)؛ بنابراین در دمای اتاق با انرژی حرارتی معمول برای یک الکترون قابل دسترسی نیست و این نوار خالی می ماند.

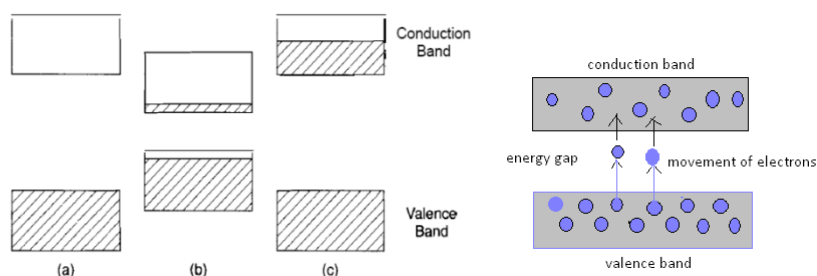
مقدار شکاف انرژی (energy gap)،  $E_g$ ، بسیار بیشتر از مقدار انرژی حرارتی،  $k_B T$  است ( $k_B$  ثابت بولتزمن است).

در یک ماده نیمه رسانا:

در یک نیمه هادی، شکاف بین نوار ظرفیت و هدایت خیلی کمتر است و بنابراین  $E_g$  به انرژی حرارتی  $k_B T$  نزدیک بوده و محتوای حرارتی ماده در دمای اتاق می تواند باعث تهییج حرارتی برخی الکترون ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت شده که این الکترون ها می توانند در هدایت شرکت کنند.

15

## نوارهای انرژی Energy Bands



نوارهای انرژی یک (a) ماده نارسانا، (b) یک نیمه رسانای ذاتی و (c) یک رسانا. منطقه هاشور زده شده حضور الکترون ها در نوارها را نشان می دهد.

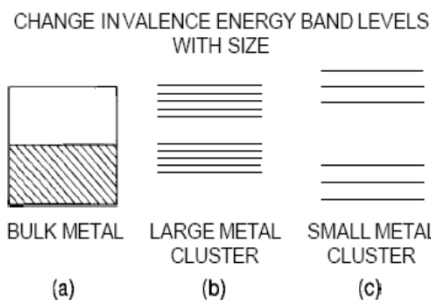
16

C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2003.

## ساختار الکترونی خوشه های کوچک Electronic structure of small clusters

هنگامی که اتم ها یک شبکه را تشکیل می دهند، سطوح انرژی جدا از هم یک اتم تبدیل به نوارهای انرژی می شوند. واژه چگالی حالات (density of states) اشاره به تعداد سطوح انرژی در یک محدوده انرژی مشخص می کند.

هنگامی که اندازه یک ذره فلزی که خواص توده ای (bulk) دارد کوچک شود تا حدی که تعداد اتم های آن به چند صد اتم برسد، چگالی حالات پیوسته در نوار با یک دسته سطوح انرژی جدا از هم جایگزین می شود که این سطوح ممکن است فاصله ای بیشتر از انرژی حرارتی  $k_B T$  داشته و یک شکاف بین سطوح باز شود.



این شکل چگونگی تغییر سطوح انرژی یک فلز با کاهش تعداد اتم در ماده را نشان می دهد: (a) نوار ظرفیت یک فلز توده ای؛ (b) خوشه فلزی بزرگ تشکیل شده از 100 اتم که باز شدن یک شکاف را نشان می دهد؛ (c) خوشه فلزی کوچک شامل 3 اتم.

17

C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2003

## نقاط کوانتومی Quantum Dots

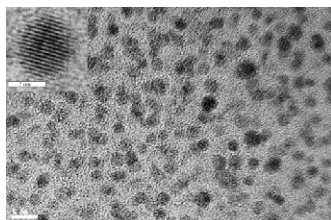
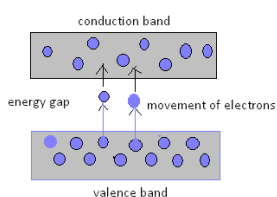
تعریف چند مفهوم

حفره: عدم حضور یک الکترون. رفتار یک حفره مانند یک ذره باردار مثبت است.

اکسایتون: حالت یک الکترون و حفره که به وسیله نیروهای الکترواستاتیک کلمبی جذب هم می شوند.

اکسایتون هنگامی شکل می گیرد که یک فوتون با یک نیمه رسانا جذب شود. این جذب باعث برانگیختگی (excitation) یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت شده و یک حفره در نوار ظرفیت به جای می گذارد.

یک نقطه کوانتومی ماده ای است (مثلا نیمه رسانا) که اکسایتون های آن در هر سه بعد فضایی محدود شده هستند. بنابراین چنین ماده ای خواص الکترونیکی مابین نیمه رساناهای توده ای (bulk) و مولکول های مجزا دارد. نقاط کوانتومی معمولا اندازه 2-10 nm دارند و حاوی 200-10000 اتم هستند. این مواد در اوایل دهه 80 میلادی در محلول های کلئیدی کشف شدند.



تصاویر TEM و HRTEM از نقاط الکترونی CdTe/Cds/ZnS (هسته) / پوسته/پوسته) تهیه شده در دمای 200 درجه سانتیگراد.

C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2003.  
Yan, Chuanmiao et. al., Nanoscale Research Letters Vol. 5 Issue 1 (2010).

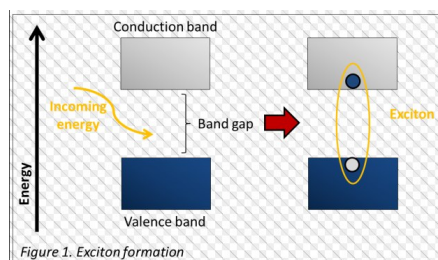
## فلورسانس در نقطه کوانتومی

ن در کریستالیت نیمه هادی که قطر آن کمتر از شعاع بوهر اکسایتون (exciton Bohr radius) است، اکسایتون ها فشرده شده و منجر به محدود شدن کوانتومی (quantum confinement) می شود.

ن در این حالت سطوح انرژی می توانند طبق مدل ذره در جعبه بیان شود که در آن انرژی حالات مختلف بستگی به اندازه جعبه دارد.

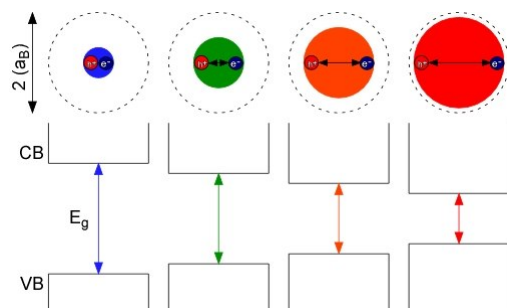
ن اگر اندازه نقطه کوانتومی به اندازه کافی کوچک باشد (به طور شاخص کمتر از 10 nm) خواص الکتریکی و نوری قابل تنظیم خواهند بود.

ن فلورسانس وقتی رخ می دهد که یک الکترون برانگیخته به حالت پایه برگشته و با حفره ترکیب می شود.



## نقاط کوانتومی

ن فلزات چون کاملاً هادی هستند شعاع بور اکسایتون موثر صفر دارند و بنابراین اثرات محدود شدن کوانتومی نشان نمی دهند. این اثر در نیمه رساناها مشاهده می شود.



ن در کوانتوم دات ها اکسایتون ها در هر سه جهت فضایی محدود شده اند. خواص الکترونیکی آن ها حد فاصل بین ماده بالک و مولکول های مجزا است.

## چگالی حالات (DOS) Density of states

در حالت جامد و فیزیک ماده چگال، چگالی حالات در یک سیستم تعداد حالات را در فواصل انرژی در هر سطح انرژی که برای اشغال شدن در دسترس است را نشان می دهد.

بر خلاف سیستم های ایزوله مثل اتم یا مولکول در فاز گازی، توزیع چگالی منقطع نبوده بلکه پیوسته است.

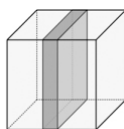
در مکانیک کوانتوم، موج ها یا ذرات موج مانند مود ها یا حالاتی با طول موج و جهت انتشار دیکته شده توسط سیستم را می توانند اشغال کنند.

در بعضی از سیستم ها فواصل بین اتمی و بار اتمی ماده الکترون ها با طول موج مشخص را اجازه وجود داشتن می دهد. در بعضی سیستم ها ساختار کریستالی اجازه نشر موج در یک جهت را می دهد.

مثلا DOS الکترون ها در نیمه هادی در باند هدایت تعداد محدودی از حالات را مجزا برای اشغال شدن می داند. با افزایش انرژی الکترون چگالی حالات افزایش و حالات بیشتری برای اشغال موجود می شود. چون امکان اشغال حالتی در باند ممنوع وجود ندارد پس الکترون ها باید به اندازه  $E_g$  انرژی از دست بدهند تا به یک حالت در دسترس دیگر منتقل شوند.

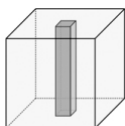
## چگالی حالات در ساختار 0 و 1 و 2 و 3 بعدی

با حرکت از بالک به Quantum Well (QW) (ساختار دو بعدی) یک جزء انرژی سینتیک از یک جهت فضایی از انرژی کلی حامل ها حذف می شود و با یک انرژی محدود کننده کوانتومی جایگزین می شود. این چگالی حالات پله دار باعث می شود حامل ها در طول موج های مشخص متمرکز شوند.

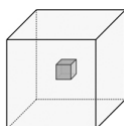


در واقع در یک ساختار دو بعدی حرکت حامل ها در جهت عمود به صفحه محدود شده است و حامل ها آزادانه در موازات صفحه حرکت می کنند.

در Quantum Wire این محدودیت حرکت حامل ها در دو بعد وجود دارد و فقط در امتداد سیم حامل های می توانند حرکت کنند.

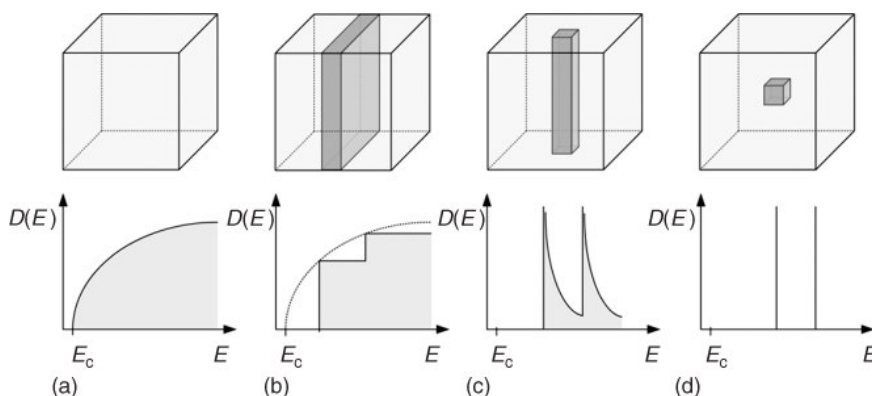


در Quantum Dot حرکت حامل ها در هر سه جهت محدود شده است و طیف انرژی الکترون در آن ها شبیه طیف اتم تک است.

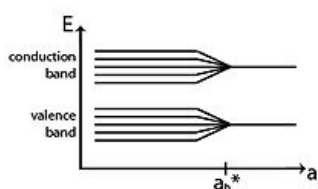




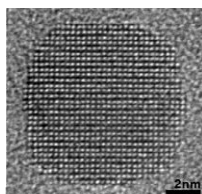
## چگالی حالات در ساختار 0 و 1 و 2 و 3 بعدی



## نقاط کوانتومی Quantum Dots



ایجاد شکاف در ترازهای انرژی نقاط کوانتومی کوچک به واسطه اثر محدود شدن کوانتومی. محور افقی شعاع، یا اندازه نقاط کوانتومی است و  $a_b^*$  شعاع بور اکسایتون (Exciton Bohr radius) است.



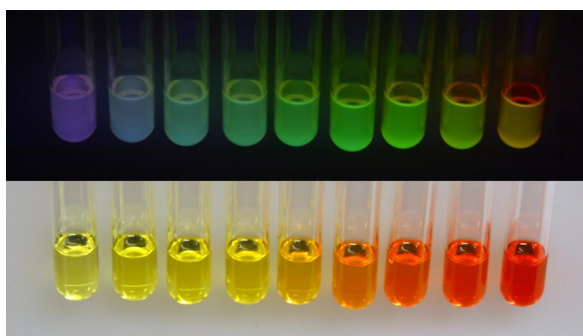
تصویر TEM از نانوکریستال های کلئیدی PdSe

فلورسانس نقاط کوانتومی در نتیجه برانگیختگی الکترون ظرفیت با میزان انرژی مشخص (یا طول موج مشخص) و نشتی با انرژی کمتری به صورت فوتون در اثر برگشت الکترون برانگیخته شده به حالت پایه و ترکیب با حفره (hole) است.

انرژی فوتون نشر شده با اندازه نقطه کوانتومی مشخص می شود که ناشی از اثرات محدود شدن کوانتومی (quantum confinement) است.

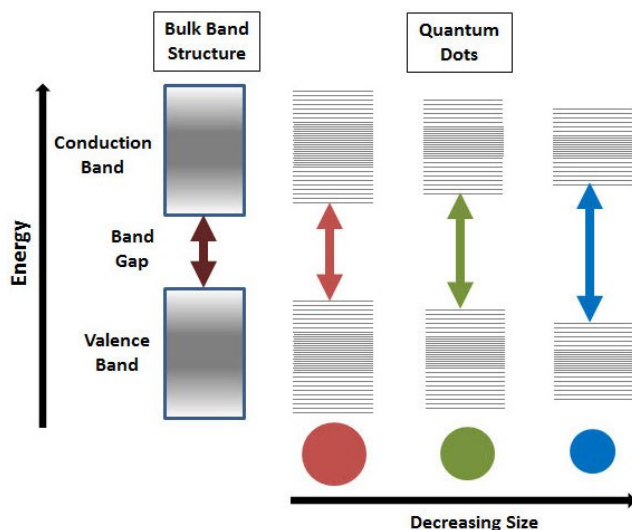
نور چه نقطه کوانتومی بزرگتر باشد طیف فلورسانس آن قرمز تر (کم انرژی تر) است. بالعکس، نقاط کوچکتر نور آبی تر (انرژی بالاتر) را نشر می دهند.

نورنگ بندی نقاط کوانتومی به سطوح انرژی آن بستگی دارد. در واقع انرژی باند ممنوعه (band gap energy) است که انرژی (و در نتیجه رنگ) نور فلورسانس را تعیین کرده و این به طور معکوس به اندازه نقطه کوانتومی وابسته است. نقاط کوانتومی بزرگتر سطوح انرژی بیشتری دارند که به هم نزدیکترند. این به نقطه کوانتومی اجازه می دهد که فوتون ها با انرژی کمتر را جذب کند، یعنی فوتون هایی که به نور قرمز در آخر طیف امواج مرئی نزدیکتر هستند.

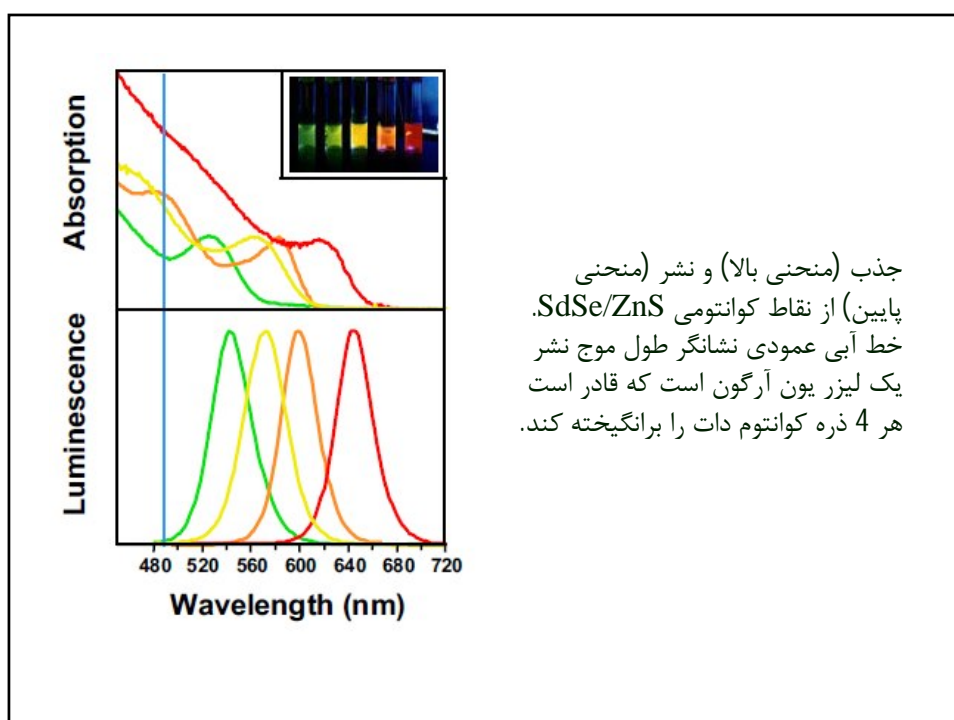
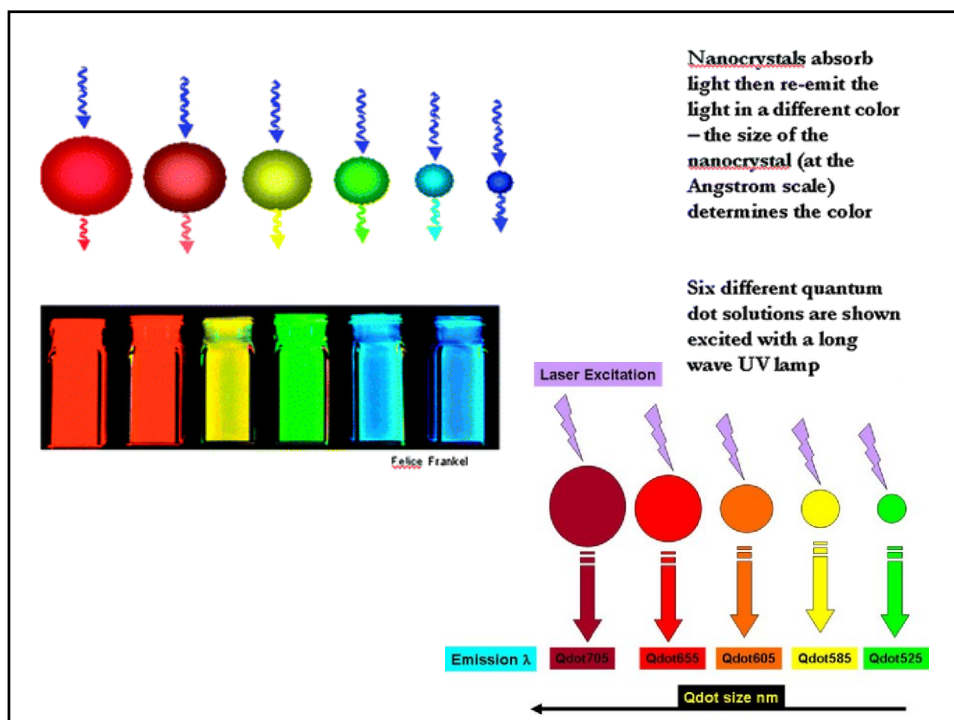


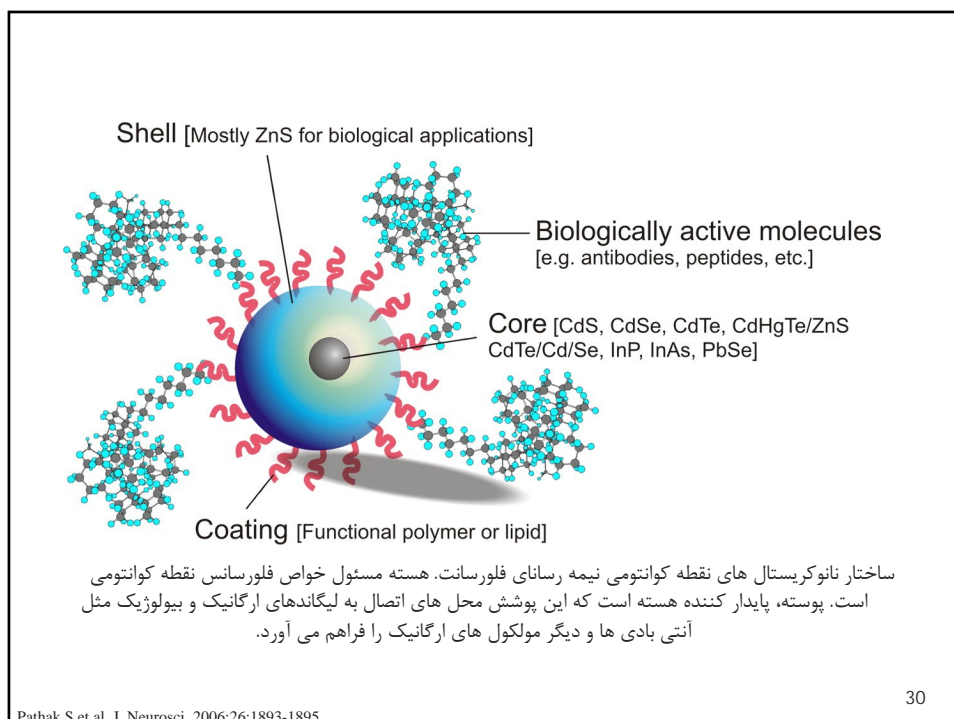
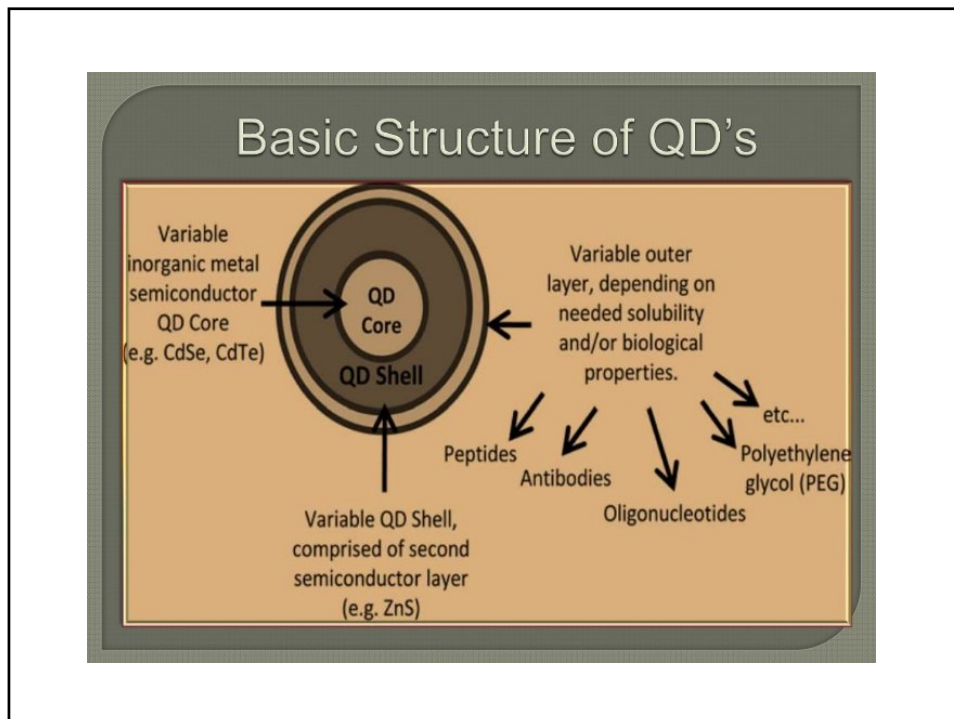
E.M. Boatman, G.C. Lisensky, and K.J. Nordell "A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals," *J. Chem. Ed.*, 82, 1697-1699, 2005

25

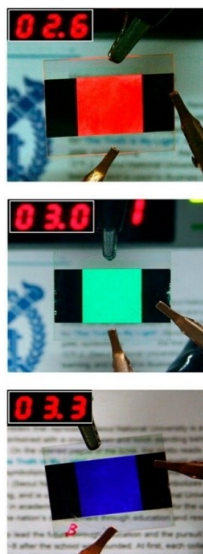


در صورتی که نقاط کوانتومی به عنوان رنگدانه فلورسانس استفاده شوند فرکانس نور منتشر شده با کاهش اندازه کوانتوم دات افزایش می یابد. بنابراین چنانچه اندازه کوانتوم دات ساخته شده کوچکتر باشد نور منتشر شده از قرمز به آبی shift می کند که به آن blue shift می گویند. حالت عکس آن وقتی است که اندازه کوانتوم دات بزرگتر باشد که نور منتشر شده به سمت قرمز جابجا شده و به آن red shift می گویند.





## کاربردهای نقاط کوانتومی



LED های قرمز و آبی و سبز با مصرف انرژی کمتر و درخشندگی بیشتر.

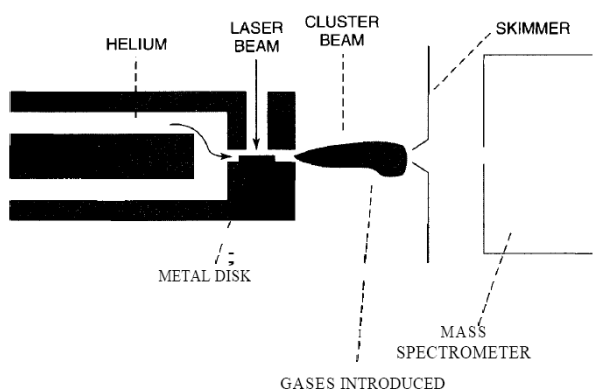
- تصویربرداری دارویی و تشخیص بیماری
- LED ها بر پایه نقاط کوانتومی (QLED یا QD LED)
- سلول های خورشیدی و فوتوولتائیک
- ترانزیستورهای تک اتمی Single-electron transistors
- حسگرهای کارآمدتر
- علامت گذاری برای متمایز شدن از گونه های تقلبی اجناس

بازار نقاط کوانتومی از 67 میلیون دلار در سال 2010 به 670 میلیون دلار در 2015 خواهد رسید.

Nano Lett., DOI: 10.1021/nl3003254

31

## نانوخوشه های فلزی، اعداد جادویی

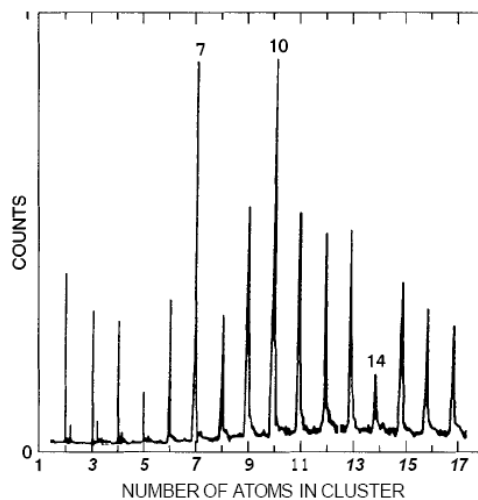


یک لیزر پر انرژی به یک میله فلزی برخورد کرده و باعث تبخیر اتم های فلز از سطح آن می شود. سپس اتم ها با فشار گاز هلیوم وارد محفظه خلاء شده و بعد از منبسط شدن و سرد شدن خوشه های اتمی از به هم چسبیدن اتم ها به وجود می آیند. این خوشه ها با نور UV یونیزه شده و سپس با یک دستگاه اسپکتروسکوپی جرمی نسبت جرم به بار آن ها اندازه گیری و شمارش می شود.

C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2003.

32

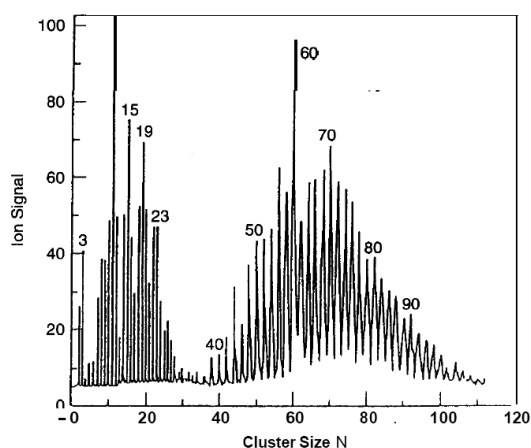
خوشه های اتمی 7 و 10 اتمی  
به تعداد بیشتری تشکیل شده  
و بنابراین پایدارترند.



طیف اسپکتروسکوپی جرمی از خوشه های فلزی سرب Pb.

33

## نانوساختارهای کربنی خوشه های کربنی



طیف اسپکتروسکوپی جرمی از کربن.

34

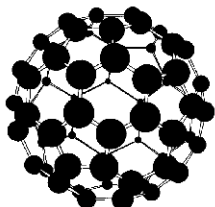
C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2003.

## باکی بال (فولرین) ها

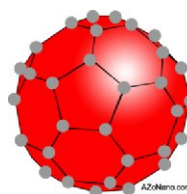
فولرین ها یا باکی بال ها گروهی از آلوتروپ های کربن هستند؛ مولکول هایی ساخته شده از اتم های کربن که حجم توپی شکل تو خالی را می سازند.

عمده فولرین ها (پایدارترین ها)  $C_{60}$  و  $C_{70}$  هستند. اما انواع دیگری مثل  $C_{76}$ ،  $C_{78}$ ،  $C_{84}$  و حتی فولرین هایی با تعداد بیشتر از اتم ها هستند.

$C_{60}$  شامل 12 پنج وجهی و 20 شش وجهی است که به صورت متقارن به هم متصل شده اند و این حجم را ساخته اند.



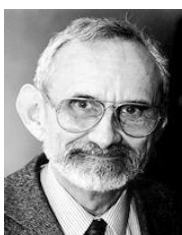
ساختار یک فولرین  $C_{60}$ .



35

## باکی بال (فولرین) ها

جایزه نوبل در شیمی توسط Richard، Robert F. Curl، Harold W. Kroto و E. Smalley برای کشف یک آلوتروپ جدید کربن که اتم ها در آن یک پوسته بسته را تشکیل می دهند (کسب جایزه نوبل شیمی در 1996).



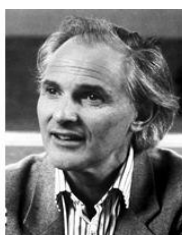
**Robert F. Curl Jr.**

1/3 of the prize

USA

Rice University  
Houston, TX, USA

b. 1933



**Sir Harold W. Kroto**

1/3 of the prize

United Kingdom

University of Sussex  
Brighton, United Kingdom

b. 1939



**Richard E. Smalley**

1/3 of the prize

USA

Rice University  
Houston, TX, USA

b. 1943  
d. 2005

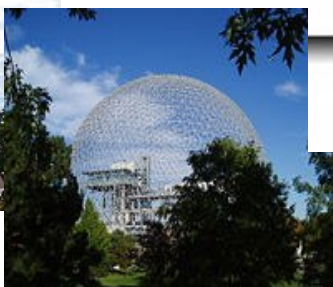
[www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)

36

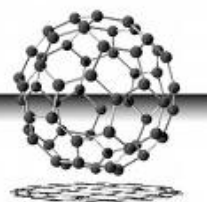
## فولرین (باکی بال)



SpaceShip earth Walt Disney World



Dome over biosphere in Montreal.



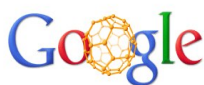
Structure of the  $C_{60}$  fullerene molecule.

نام فولرین از نام معمار معروف Buckminster Fuller که به طراحی و ساخت سازه های کروی و گنبدی شکل شهره بود، گرفته شده است. ساختار  $C_{60}$  نیز کروی و توپی شکل است.

37

Web Images Videos Maps News Shopping Gmail more ▼

molae@gmail.com | iGoogle | Settings ▼ | Sign out




Advanced Search  
Language Tools

Google Search I'm Feeling Lucky

Advertising Programs Business Solutions About Google Go to Google Nederland

© 2010 - Privacy

Google.com

38

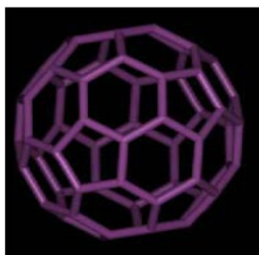


## برخی از خواص فولرین ها

$\text{C}_{60}$  بسیار پایدار است (پایدار تا دماها و فشارهای بالا)  
 $\text{C}_{60}$  سطح ساختار می تواند با گونه های دیگر واکنش دهد در حالیکه شکل کروی آن حفظ شود.  
 $\text{C}_{60}$  فضای داخل آن نسبت به ابعاد اتمی بزرگ است، به صورتی که می توان عناصر دیگر از جدول تناوبی را در آن جای داد.  
 $\text{C}_{60}$  فولرین ها توسط نیروهای ضعیف واندروالس به همدیگر می چسبند.  
 $\text{C}_{60}$  با وارد کردن عناصر دیگر به فولرین می توان از نظر الکتریکی آن را رسانا، نارسانا، نیمه رسانا و یا حتی ابررسانا کرد.

39

## برخی از کاربردهای فولرین ها



خواص الکترونیکی فولرین ها باعث شده است که این مواد آنتی اکسیدان ها قوی باشند که در لوازم آرایشی قابلیت کاربرد دارند.

$\text{C}_{60}$  ماده تقویت کننده پلیمرها  
 $\text{C}_{60}$  ذخیره سازی هیدروژن (هر اتم کربن در  $\text{C}_{60}$  می تواند یک اتم هیدروژن را بدون تغییر شکل کلی فولرین جذب کند که در سلول های سوختی ذخیره سازی ارزان هیدروژن یک مزیت است)

$\text{C}_{60}$  لوازم آرایشی

$\text{C}_{60}$  نانوماشین ها

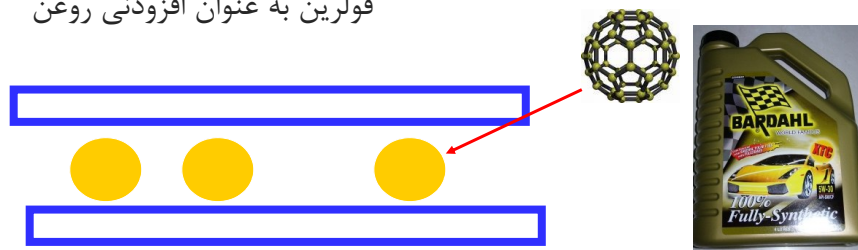
$\text{C}_{60}$  دارورسانی به سلول ها یا بافت مورد نظر

$\text{C}_{60}$  روانسازها و روغن ها

40

## مثالی از کاربردهای فولرین ها

فولرین به عنوان افزودنی روغن



فولرین های کروی می توانند به عنوان بلبرینگ های کوچک عمل کنند.

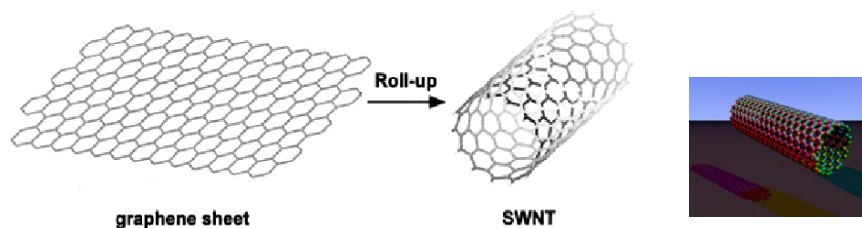
عملکرد مخلوط روغن خالص و فولرین، در مقایسه با روغن بهسازی شده توسط پودر گرافیت نشان داد که هر چند در ضریب اصطکاک تغییری ایجاد نمی شود، اما روغن حاوی فولرین منجر به کاهش نرخ سایش در سطوح مورد آزمایش می شود.



41

## نانولوله های کربنی (Carbon Nano Tube, CNT)

- دسته ای دیگر از آلوتروپ های کربن
- به شکل لوله های تو خالی و بلند (نسبت به قطر کم آن ها)
- هندسه شکل آن ها همانند پیچیده شدن یک صفحه گرافن حول یک محور و تشکیل یک لوله کربنی است.
- نانولوله های کربنی از واحدهای کربنی  $sp^2$  تشکیل شده اند.



- یک نانولوله کربنی تک دیواره (Single Walled Nano Tube, SWNT) می تواند قطر 2 نانومتر (یا بیشتر) و طول های مختلف، حتی تا چند میکرومتر داشته باشد (نانولوله در دو بعد نانومتری است).

42

npj nature publishing group

nature.com about npj news@nature.com naturejobs natureevents help site index

**nature** my account e-alerts subscribe register

SEARCH JOURNAL 90 advanced search

Journal Home  
Current Issue  
AOP  
Archive

**letters to nature**  
Nature 354, 56–58 (07 November 1991); doi:10.1038/354056a0

**THIS ARTICLE**  
Download PDF  
References  
Export citation  
Export references  
Send to a friend  
More articles like this  
Table of Contents  
< Previous | Next >

**Helical microtubules of graphitic carbon**  
SUMIO IJIMA  
NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories, 34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

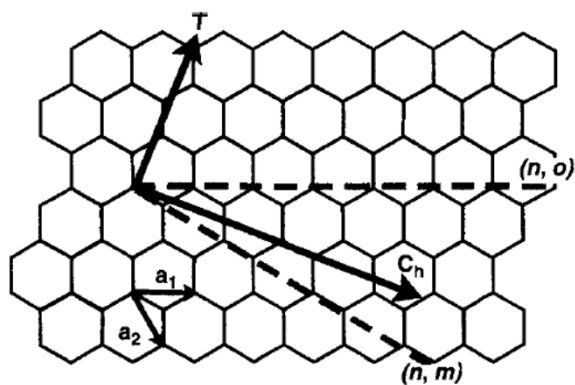
carbon structure consisting of needle-like tubes

THE synthesis of molecular carbon structures in the form of  $C_{60}$  and other fullerenes<sup>1</sup> has stimulated intense interest in the structures accessible to graphitic carbon sheets. Here I report the preparation of a new type of finite carbon structure consisting of needle-like tubes. Produced using an arc-discharge evaporation method similar to that used for fullerene synthesis, the needles grow at the negative end of the electrode used for the arc discharge. Electron microscopy reveals that each needle comprises coaxial tubes of graphitic sheets, ranging in number from 2 up to about 50. On each tube the carbon-atom hexagons are arranged in a helical fashion about the needle axis. The helical pitch varies from needle to needle and from tube to tube within a single needle. It appears that this helical structure may aid the growth process. The formation of these needles, ranging from a few to a few tens of nanometres in diameter, suggests that engineering of carbon structures should be possible on scales considerably greater than those relevant to the fullerenes.

اولین تولید ماکروسکوپی نانولوله های کربنی در سال 1991 توسط محققى در آزمایشگاه تحقیقاتی NEC صورت گرفت. طبق برخی دیگر از گزارش ها محققین NEC و IBM همزمان موفق به کشف این ساختار شدند.

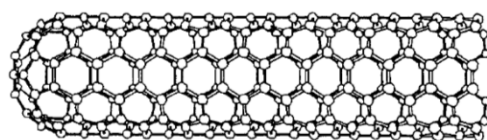
## گزارش های قدیمی تر از کشف نانولوله های کربنی

Journal of Physical Chemistry، اتحاد جماهیر شوروی، 1952 ñ  
hollow carbon fibers، 1976 ñ  
carbon fibers، Pennsylvania State University، 1979 ñ  
carbon multi-layer tubular، اتحاد جماهیر شوروی، 1981 ñ  
crystals  
cylindrical discrete carbon fibrils، U.S. Patent، 1987 ñ  
و  
nature، Iijima، 1991 ñ

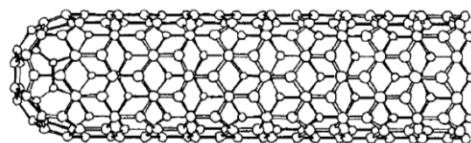


از نظر هندسی، با پیچیده شدن یک صفحه گرافن به حول محور فرضی  $T$  یک نانولوله به دست می آید.

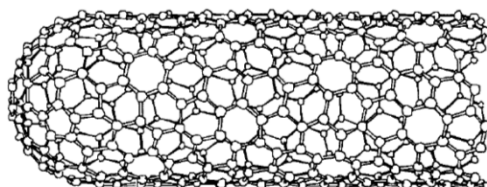
45



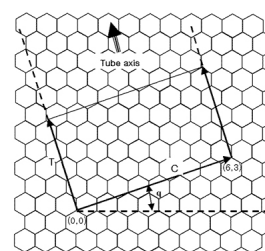
(a)



(b)

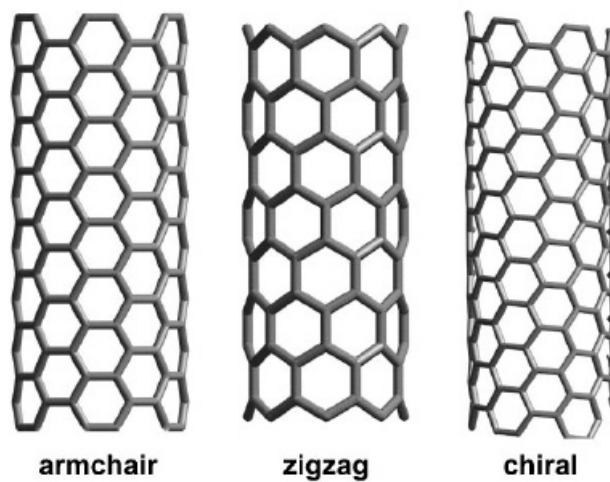


(c)

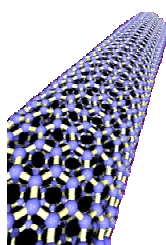
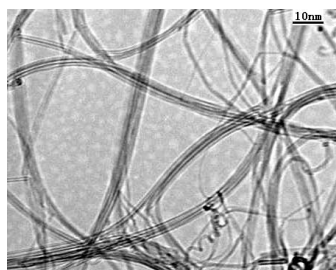


(a) دسته صندلی یا  
(b) armchair  
(c) zigzag  
chiral

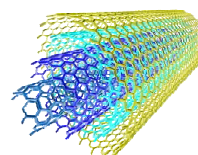
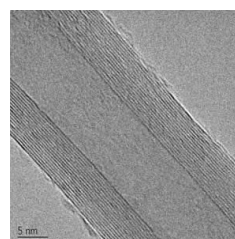
## کایرالیتی در نانولوله های کربنی



## انواع نانولوله های کربنی



شماتیک نانولوله کربنی تک دیواره  
Single Walled Nano Tube (SWNT)



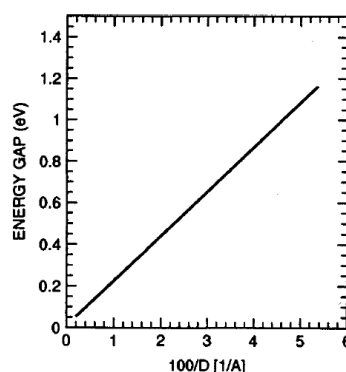
شماتیک نانولوله کربنی چند دیواره  
Multi-Walled Nano Tube (MWNT)

48

نانولوله های کربنی بر اساس قطر و کایرالیته (نحوه پیچیده شدن صفحه گرافنی) می توانند فلزی یا نیمه هادی باشند.

نسبت این نانوساختارها معمولاً منجر به مخلوطی از 2/3 نانولوله کربنی نیمه هادی و 1/3 نانولوله کربنی فلزی می شود.

با افزایش قطر نانولوله های کربنی، شکاف انرژی (bandgap) کاهش می یابد.



میزان شکاف انرژی یک نانولوله کربنی نیمه هادی کایرال بر حسب قطر آن.

C.P. Poole, F.J. Owens, Introduction to nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc, USA, 2003.

49

## خواص ارتعاشی

The atoms in a molecule or nanoparticle continually vibrate back and forth.

Each molecule has a specific set of vibrational motions, called **normal modes of vibration**, which are determined by the symmetry of the molecule.

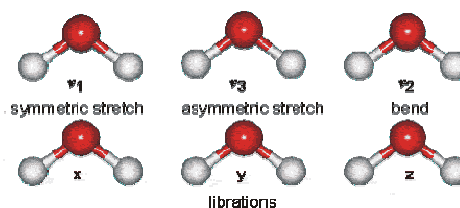
Example:

Carbon dioxide  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , is a bent molecule with three normal modes.

1. **bending of the molecule**

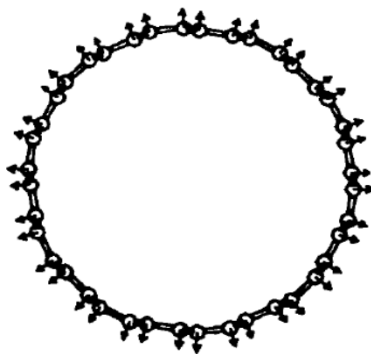
2. **symmetric stretch**

3. **asymmetric stretch**

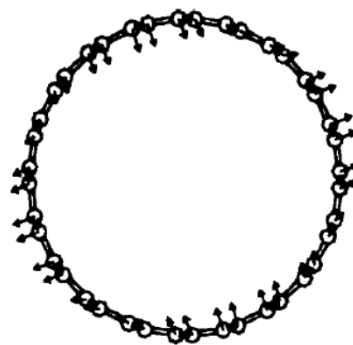


50

## Vibrational Properties



$A_{1g}$  mode: involves an "in and out" oscillation of the diameter of the tube.



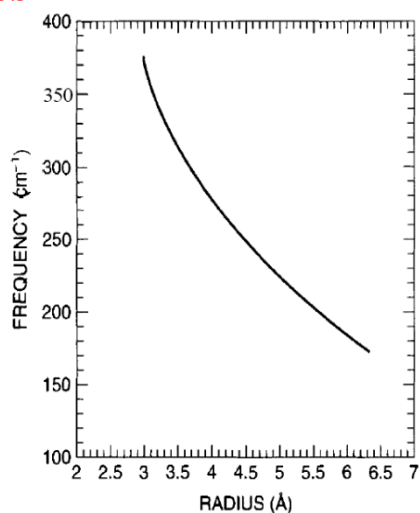
$E_{2g}$  mode: involves a squashing of the tube where it squeezes down in one direction and expands in the perpendicular direction essentially oscillating between a sphere and an ellipse.

51

## Vibrational Properties

ü The frequencies of these two modes depend on the radius of the tube.

ü The dependence of this frequency on the radius is now routinely used to measure the radius of nanotubes.



Plot of the frequency of the Raman  $A_{1g}$  vibrational normal mode versus the radius of the nanotube.

52

## برخی از خواص نانولوله های کربنی (CNT)

استحکام: نانولوله های کربنی از نظر استحکام کششی، مستحکمترین ماده روی زمین هستند.

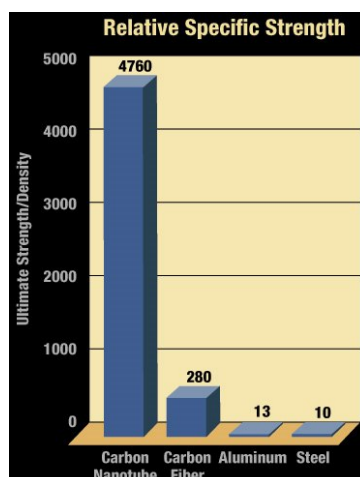
نانولوله های کربنی چند دیواره استحکام کششی 63 Gpa دارند.



توانایی تحمل وزنه 6300 kg با کابلی به سطح مقطع  $1 \text{ mm}^2$

53

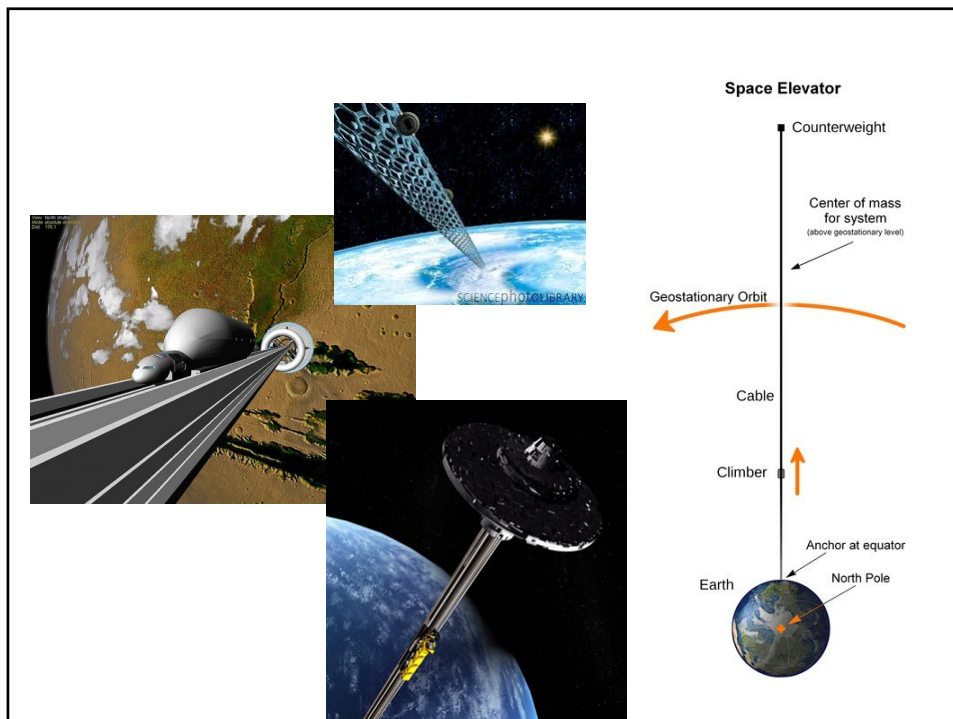
## برخی از خواص نانولوله های کربنی (CNT)



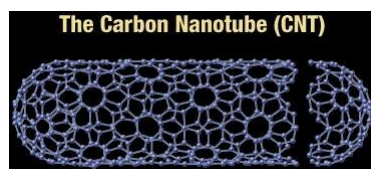
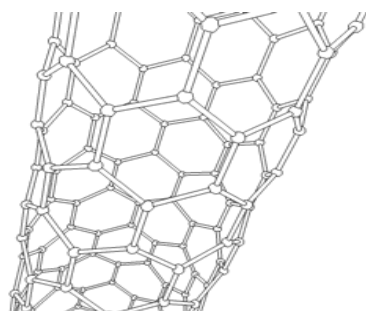
نسبت استحکام به چگالی، در مقایسه با دیگر مواد

54





## برخی از خواص نانولوله های کربنی (CNT)



۱ خواص کینتیکی: نانولوله های کربنی چند دیواره در نانوتکنولوژی مولکولی می توانند نقش یاتاقان را به عهده داشته باشند.

۲ خواص الکتریکی: نانولوله های کربنی بسته به قطر و نیز به زاویه ای که صفحه گرافنی نسبت به یک مختصات فرضی در روی صفحه دارد، می توانند رسانا و یا نیمه رسانا باشند.

۳ نانولوله های کربنی رسانا می توانند دانسیته جریان الکتریکی 1000 برابر این مقدار برای رساناترین فلزات مورد استفاده، یعنی نقره و مس داشته باشند.

## برخی از خواص نانولوله های کربنی (CNT)

### خواص حرارتی

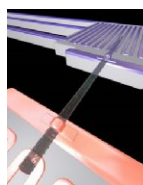
نانولوله های کربنی می توانند جریان یک میلیارد آمپر بر سانتیمتر مربع را تحمل کنند، در حالیکه مس در یک میلیون آمپر بر سانتیمتر مربع گرم و ذوب می شود.

علت تحمل حرارتی بالای این ساختارها، عیوب کم در آن هاست. عیوب باعث پخش کردن الکترون ها و افزایش مقاومت می شوند.

دمای پایداری برای نانولوله کربنی 2800 درجه سانتیگراد در خلاء و 750 درجه سانتیگراد در هوا است.

57

## مثال هایی از کاربرد نانولوله های کربنی



USPTO PATENT FULL-TEXT AND IMAGE DATABASE  
Home Quick Advanced Pat Num Help  
View Cart  
Data current through November 13, 2012.

بیش از 7000 اختراع ثبت شده  
در سایت uspto.gov



چوب بیسبال تولید شده با تقویت کننده  
نانولوله کربنی

حافظه های الکترونیکی

ترانزیستورها

تفنگ های الکترونی و بازوهای میکروسکوپ های

نیروی اتمی

کامپوزیت ها

سنسورها

دارورسانی

ذخیره هیدروژن

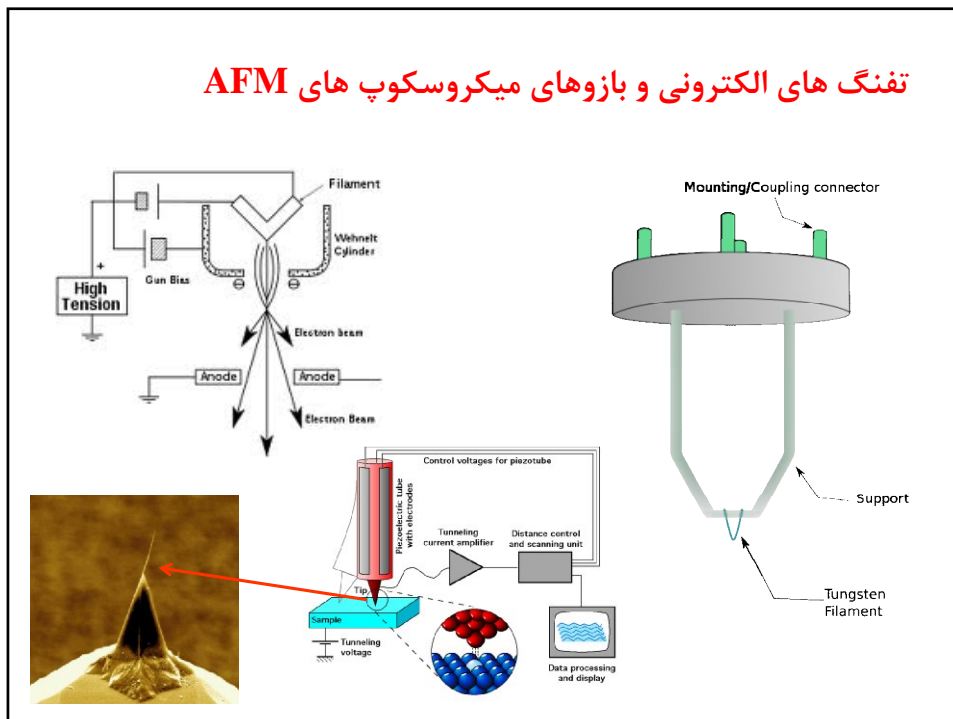
پایه کاتالیست

جاذب

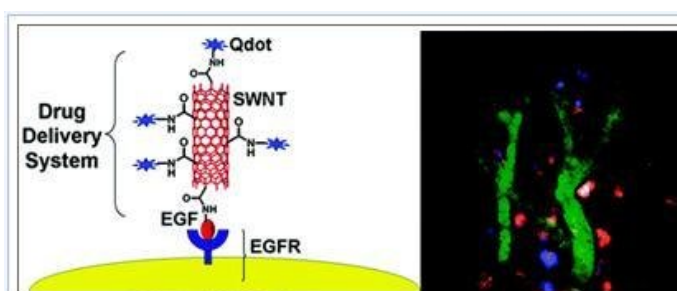
و ....

58

## تفنگ های الکترونی و بازوهای میکروسکوپ های AFM



## سیستم های دارورسانی هدفمند



Bhirde A, Patel V, Gavard J, Zhang G, Sousa AA, Masedunskas A, Leapman RD, Weigert R, Gutkind JS, Rustling JF: Targeting killing of cancer cells *in vivo* and *in vitro* with EGF-directed carbon nanotube-based drug delivery. *ACS Nano* 3, 307-316 (2009).

60

## ذخیره هیدورژن



Compressed gas  
+  
Adsorbed gas  
=  
Total stored  $H_2$



Porous Solid





مدلسازی ذخیره هیدروژن در نانولوله های کربنی در دمای اتاق  
(K.Johnson et al)



61

## کاربردهای کامپوزیتی نانولوله های کربنی








**EASTON**  
Bicycle Products Group



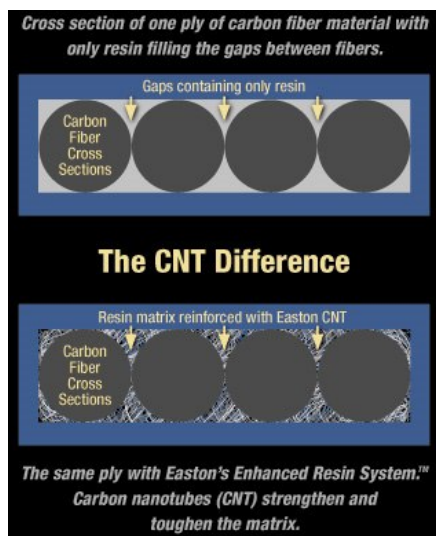
**CNT**  
COMPOSITE

62

## مثالی از کاربردهای نانولوله کربنی

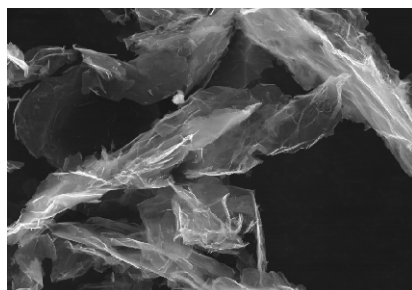
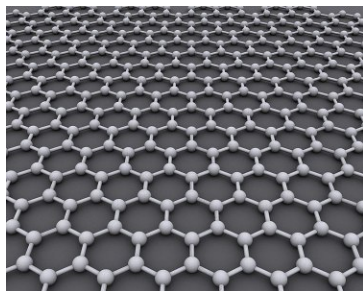
ü The resin that seeps into the gaps between the individual strands of a sheet of carbon fiber becomes the weakest part of the material.

ü By impregnating the resin with evenly distributed nanotubes the weakness ameliorates.



63

## گرافن Graphene



تصویر میکروسکوپ الکترونی از ورقه های گرافن.

ü گرافن ورقه ای دو بعدی (2D) از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) می باشد که اتم ها با هیبرید  $sp^2$  به هم متصل شده اند.

ü در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه های عاملی و همچنین اتم های هیدروژن است.

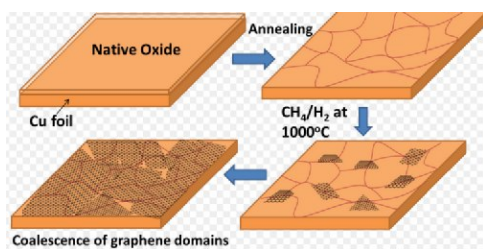
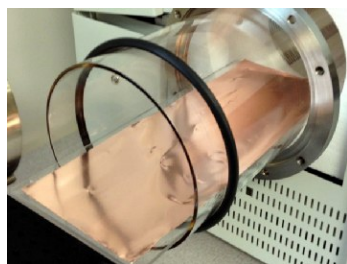
ü پیوند بین اتم های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است. بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد.

ü گرافیت از روی هم قرار گرفتن لایه های گرافن و تشکیل یک ساختار منظم تشکیل می شود.

ü آنچه لایه های گرافن را روی یکدیگر نگه می دارد، پیوندهای واندروالس بین آنهاست. این پیوند بسیار ضعیف است. بنابراین لایه های گرافن به راحتی می توانند روی هم بلغزند.

<http://cheaptubes.com/graphene-nanoplatelets.htm>

## روش های ساخت گرافن



رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) برای تولید گرافن.

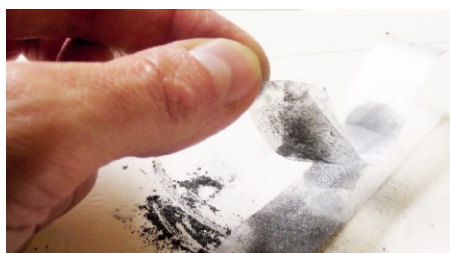
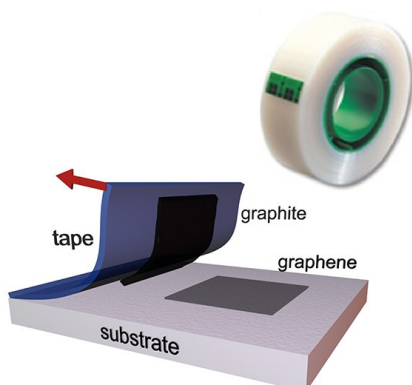
- از پایین به بالا
  - رسوب دهی بخار شیمیایی (CVD) و رشد همبافته (Epitaxial growth)
  - رسوب دهی بخار شیمیایی با پلاسمای غنی شده
  - گرمایی
    - در حضور بستر فلزی (مانند روتنیوم، نیکل و مس)
    - در عدم حضور بستر
    - رشد همبافته بر روی بستر عایق SiC
    - گرماکافت

## تک لایه گرافن روی بستر مسی تولید شده به روش CVD



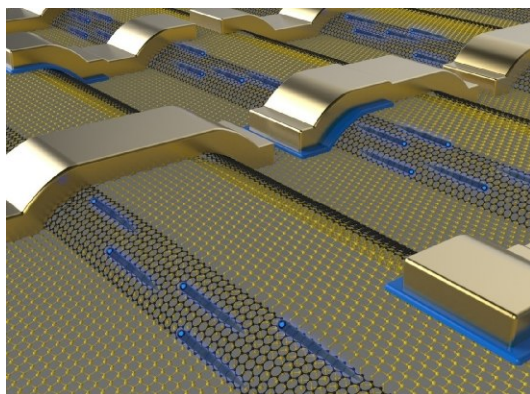


## روش های ساخت گرافن



- از بالا به پایین
- لایه برداری مکانیکی
  - چسب نواری (Scotch® tape technique)
  - سوزن میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM Tip)
- سنتز شیمیایی
  - با امواج فرا صوتی
  - کاهش
  - روش الکتروشیمیایی
- باز کردن نانولوله های کربنی
- تبدیل نانوالماس
- تبخیر قوس الکتریکی گرافیت در حضور مخلوط  $H_2/He$

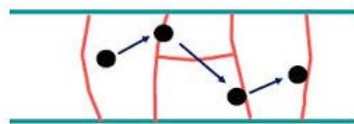
## خصوصیات گرافن



Conceptual drawing of an electronic circuit composed of interconnected graphene nanoribbons (black atoms) that are epitaxially grown on steps etched in silicon carbide (yellow atoms). Electrons (blue) travel ballistically along the ribbon and then from one ribbon to the next via the metal contacts. Electron flow is modulated by electrostatic gates. (Courtesy of Georgia Tech/John Hankinson) ([hi-res image](#))

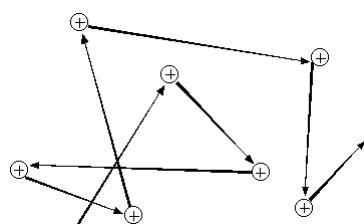
- چگالی بالای جریان
- حمل و نقل بالستیک
- بی اثر بودن شیمیایی
- هدایت حرارتی بالا
- عبور نوری
- آبریزی فوق العاده

## هدایت بالستیک



شمانیک پخش الکترون ها در مرز دانه ها.

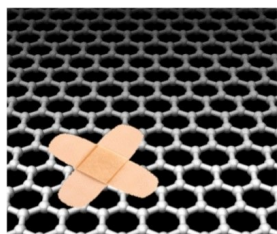
$\bar{u}$  هدایت بالستیک نوعی انتقال الکترون ها در یک محیط است که مقاومت الکتریکی قابل صرفنظری به واسطه پخش، در آن محیط وجود دارد.



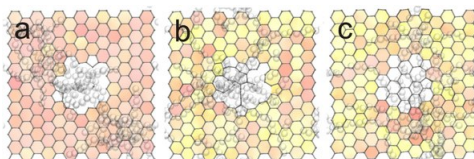
مسیر حرکت الکترون در یک جامد، دایره ها اتفاقات پخش scattering events را نشان می دهند.

$\bar{u}$  در حالت عادی الکترون ها در محیطی که حرکت می کنند به واسطه ناخالصی ها، عیوب، اتم و مولکول های محیط که حول موقعیت تعادلی خود نوسان می کنند (در جامدها) یا به طور کلی با هر اتم یا مولکولی که در گاز یا مایع آزادانه حرکت می کند دچار پخش شده و در نتیجه مقاومت بالا می رود.

## خصوصیات گرافن



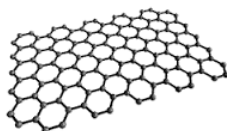
$\bar{u}$  گرافن می تواند سوراخ های موجود در ورقه را خودترمیمی کند، در صورتیکه که در معرض مولکول های حاوی کربن (مثل هیدروکربن ها) یا با اتم های کربن خالص بمباران شود.



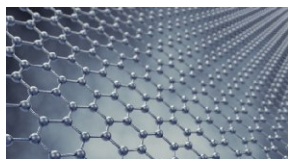
شبیه سازی دینامیک مولکولی از ترمیم حفره در گرافن در دمای 1800 k.

$\bar{u}$  هر اتم در ورقه گرافن برای واکنش شیمیایی از دو سمت (به واسطه 2D بودن ساختار) در دسترس است و بنابراین فعالیت شیمیایی بالایی دارد.

$\bar{u}$  دمای واکنشی ورقه گرافن با اکسیژن کمتر از 260 درجه سانتیگراد است. گرافن در دماهای حدود 350 درجه سانتیگراد شروع به سوختن می کند.







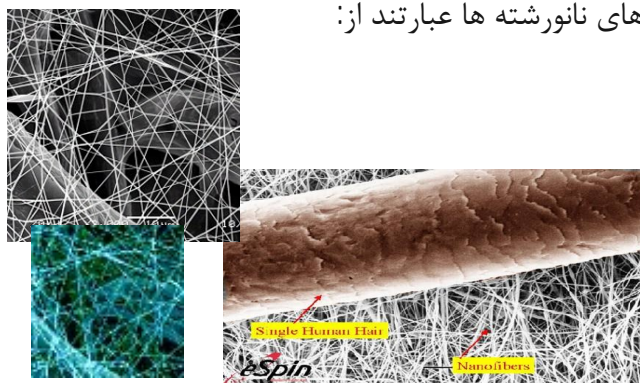
## خصوصیات گرافن

- گرافن یک نیمه هادی با باند ممنوعه صفر است و باند هدایت و ظرفیت با هم تلاقی دارند.
- هدایت الکتریکی گرافن در دمای اتاق بالاست. پخش به وسیله فونون های اکوستیک در دمای اتاق، در مقایسه با دماهای کمتر از 100 k، هدایت الکتریکی گرافن را محدود اما همچنان 10 برابر هدایت مس است.
- گرافن هدایت حرارتی بالایی دارد (بالاتر از دیگر آلوتروپ های کربن مثل گرافیت، الماس و نانولوله کربنی).
- هدایت گرمایی بالستیک گرافن ایزوتروپیک است، یعنی در همه جهات یکسان است.
- هدایت گرمایی گرافن ناشی از اشاعه موج الاستیک در شبکه گرافن که فونون نامیده می شود است.

## نانو الیاف (نانوفیبرها)

• نانورشته، رشته ای است که قطر آن کمتر از 100 nm باشد.

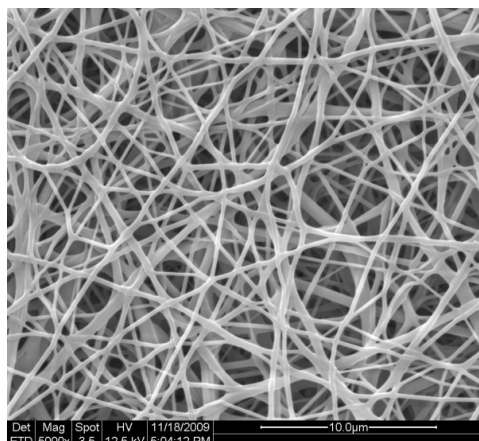
• برخی از کاربردهای نانورشته ها عبارتند از:



- کامپوزیت ها
- فیلتراسیون
- عایق ها

72

## روش های تولید نانوالیاف



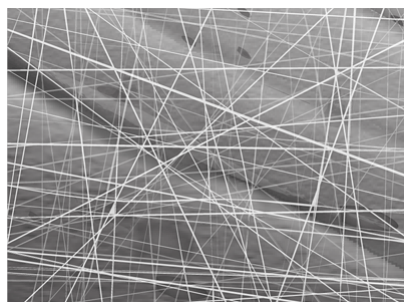
ن کشش

ن تولید از قالب

ن خودآرایی

ن الکتروریسی

## روش کشش در تولید نانوالیاف



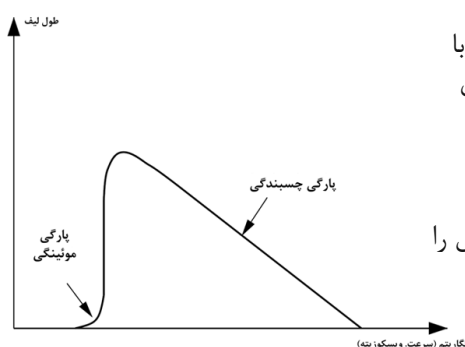
ن این روش قادر است الیافی با طول زیاد و قطر چند نانومتری تولید کند.

ن هر نانولیف از یک میکروپیپت در حین تبخیر حلال و در لحظه شروع انجماد کشیده می شود.

ن 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.

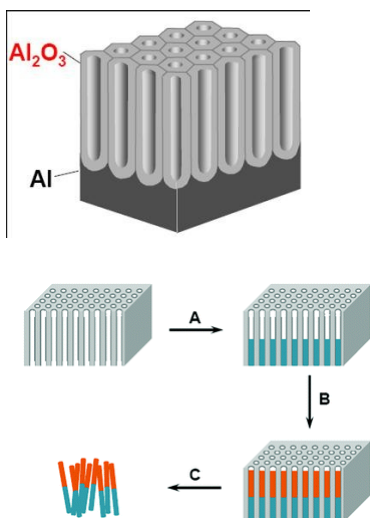
۱۱ برای رسیدن به الیاف با قطر کمتر از 100 نانومتر نیاز به استفاده از مولکول های کوتاه به جای زنجیره های بلند پلیمری است.

۱۲ 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 می دهد (قله شکل).



۱۳ روش کشش نیازمند موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته برای تحمل تغییر شکل بالا است درحالیکه چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند.

## روش تولید از قالب در تولید نانوالیاف



۱۴ در این روش اکستروژن محلول ماده اولیه در محلول در حال انجماد، تحت فشار موجب تولید نانوالیاف می شود.

۱۵ قالب: مواد متخلخل مانند اکسید فلزات آندایز شده هستند که حفرات موازی دارند.

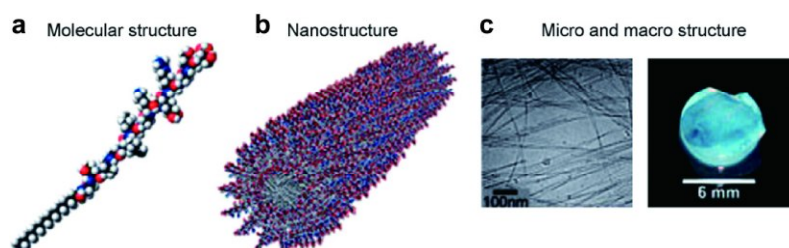
۱۶ تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی ها و کربن

۱۷ با استفاده از این روش نمی توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد.

## خودآرایی

۱ ساخت الیاف نانومقیاس با استفاده از مولکول های کوچک تر به عنوان واحدهای سازنده

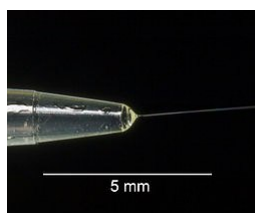
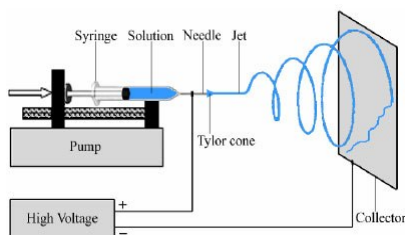
۲ یک مولکول کوچک به طور هم مرکز قرار می گیرد و با مولکول های دیگر به طور هم مرکز پیوند برقرار می کند (نیروهای بین مولکولی).



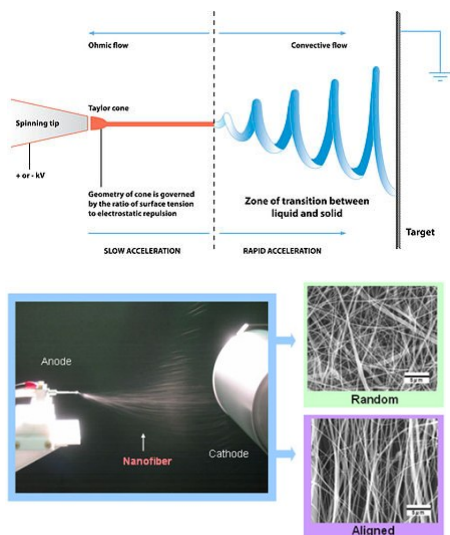
## الکتروریسی برای تولید نانوالیاف

۱ نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می شود، تشکیل می شوند.

۲ 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.



## الکتروریسی برای تولید نانوالیاف



ناپایداری در این جت موجب حرکت های ضربه ای شدید می شود که به تبع آن جت طولی 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.

## نانوفیبرها در فیلتراسیون



نانوفیلتر ساخته شده از نانورشته های آلومینا فیلتری مناسب برای:

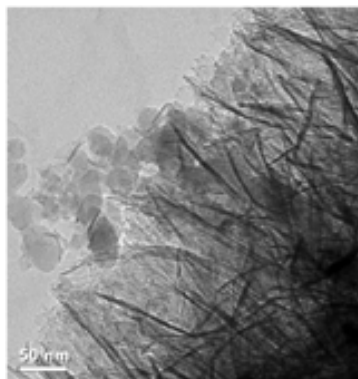
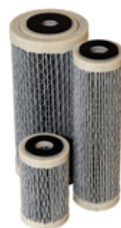
- مخلوط های مایع که فیلتر کردن آن ها به دلیل وجود ذرات ریز، دشوار است
- فیلتراسیون آزمایشگاهی
- فیلتراسیون DNA

در فیلتر کردن آب با یک لایه نانوفیلتر آلومینا 98% از ذرات بزرگتر از 25 nm را می توان جدا کرد. با دولایه از این نوع فیلتر 99.98% و با سه لایه نانوفیلتر 99.9999% از ذرات مذکور از آب قابل حذف است.

80

[www.argonide.com](http://www.argonide.com)

## نانورشته ها



نانو استریلیزه کردن  
آب



فیلتر NanoCeram تهیه شده از نانورشته های آلومینا (اکسید آلومینیوم) که به دام انداختن ذرات نانومتری سیلیس را که اندازه ای برابر اندازه ویروس ها دارند را نشان می دهد.

[www.argonide.com](http://www.argonide.com)

<http://www.nasa.gov/offices/ipp/centers/jsc/spinoff/Nanofiber.html>

81

## کاربردهای پزشکی نانورشته ها



ن تحویل دارو و ژن (الیاف کربنی تو خالی که قطر کمتر از رگ های خونی دارند، برای حمل دارو درون رگ بسیار مناسب هستند)

ن رگ های خونی مصنوعی

ن اندام های مصنوعی و ماسک های صورت

ن 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.

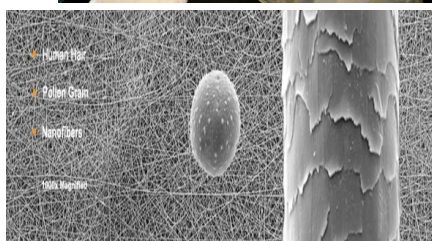


## کاربردهای پزشکی نانورشته ها

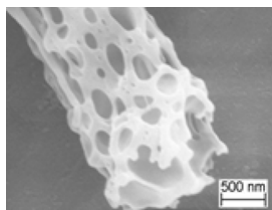
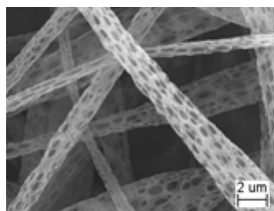


۱ نانوالیاف مذکور همچنین نرخ عفونت را به حداقل رسانده و به طور کامل جذب بدن می شود.

۲ بدلیل اندازه بزرگ گلبول های قرمز خون (حدود 7 میکرومتر) نسبت به حفره های ماتریس نانو الیاف، این گلبول ها نمی توانند از حفره های ماتریس نانو الیاف عبور کنند، به همین دلیل برای ساخت رگ گزینه مناسبی خواهند بود.

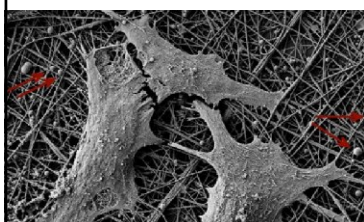


## کاربرد نانوالیاف در مهندسی بافت



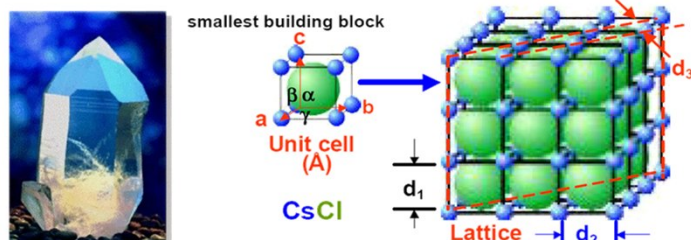
۱ نانوالیاف می توانند به عنوان داربست برای سلول ها عمل کنند تا آنها به بافت مورد نظر متصل شوند و در آن آرایش یابند.

۲ نانوالیاف به عنوان زخم بند: تهیه بانداژ از نانوالیاف؛ به دلیل قطر کم حفرات به باکتری و عوامل میکروبی بیرونی اجازه ورود به منطقه زخم را نمی دهند، اما اکسیژن قابلیت نفوذ خواهد داشت (تنفس پوستی).



۳ می توان 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.

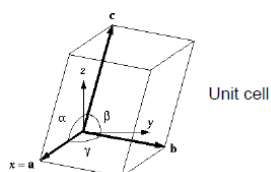
## مقدمه ای بر کریستال (بلور) ها



کریستال (بلور) شامل قرارگیری پریودیک منظم سلول های واحد در یک شبکه است.

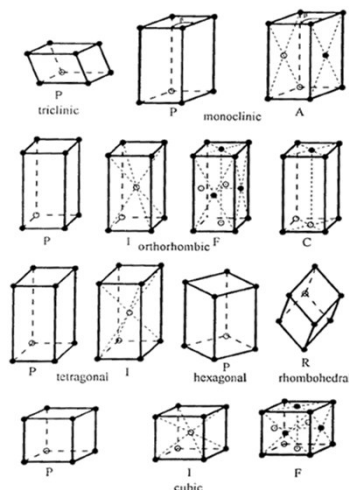
کریستال ها از صفحات اتمی که در فاصله  $d$  از همدیگر قرار دارند تشکیل شده است. در واقع می توان یک کریستال ثابت را به صورت صفحات اتمی مختلف دید که فاصله  $d$  در هر کدام از این صفحات متفاوت است.

85



Crystal class	Axis system
Cubic	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Rhombohedral	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
Triclinic	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

سیستم های کریستالی.



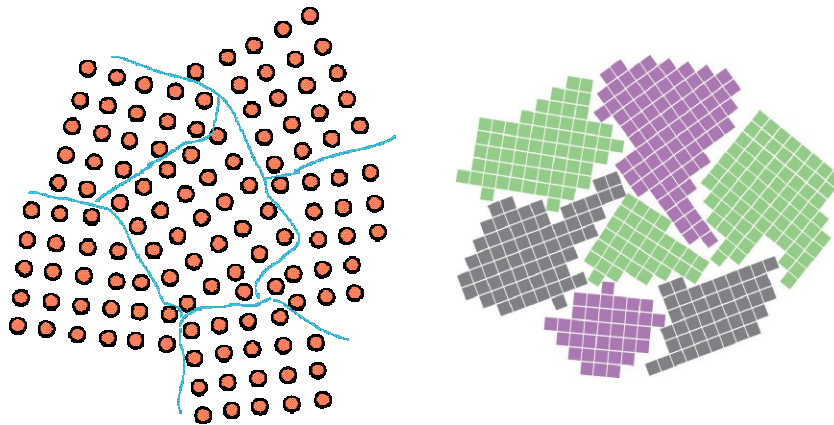
شبکه های کریستالی براوه (Bravais Lattice).

با در نظر گرفتن هفت تقارن پایه برای شبکه و انواع سلول واحد، می توان 14 شبکه مختلف با تقارن های مختلف یافت که تنها راه پرکردن فضا به صورت پریودیک بر اساس سیستم های کریستالی هستند (شبکه های کریستالی براوه).

86

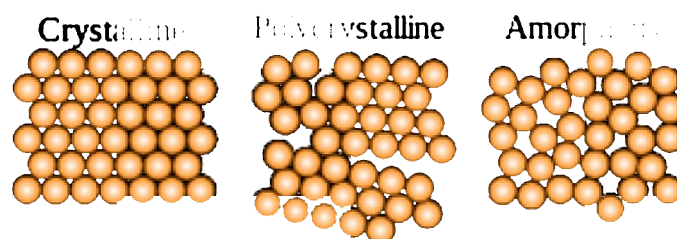


## مواد پلی کریستال (چند بلوری)



87

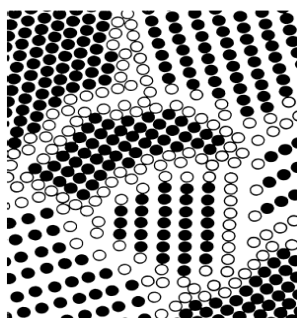
## مواد بلوری، چند بلوری و بی شکل



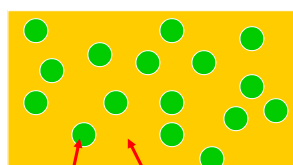
88

## مواد نانوکریستالی (نانوبلوری)

موادی که شامل مناطق کریستالی هستند که اندازه این مناطق (کریستالیت ها) کمتر از 100 nm است.

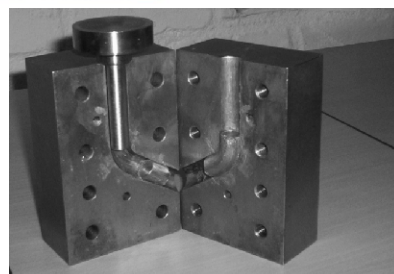
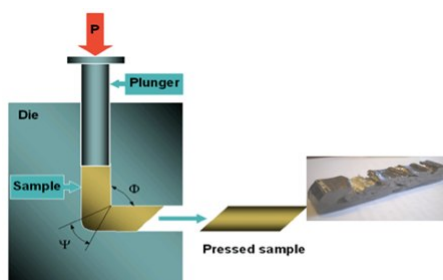


تصویر شماتیک از آرایش اتم ها در یک فلز نانوکریستالی با دانه های هم محور.



زمینه (آمورف)  
نانوکریستال

89



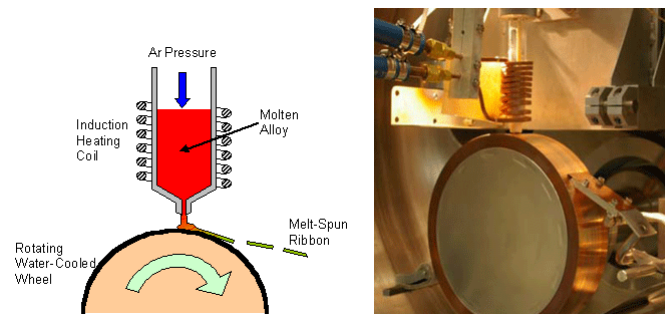
Equal-Channel Angular Pressing (ECAP)

پرس زاویه ای با مقاطع یکسان

90

## تولید فلز آمورف و تبدیل آن به فلز نانوکریستالی

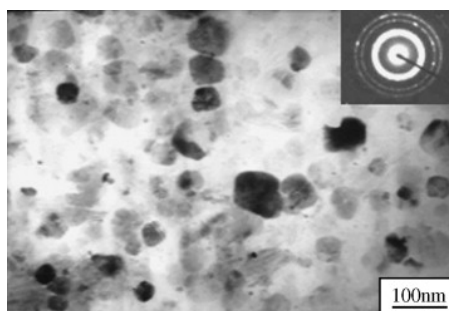
1. آمورف کردن
2. عملیات حرارتی



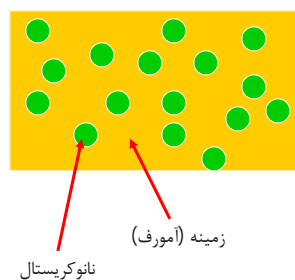
Melt spinning

ریسندگی مذاب (تولید رشته های نازک فلزی به صورت آمورف)

91



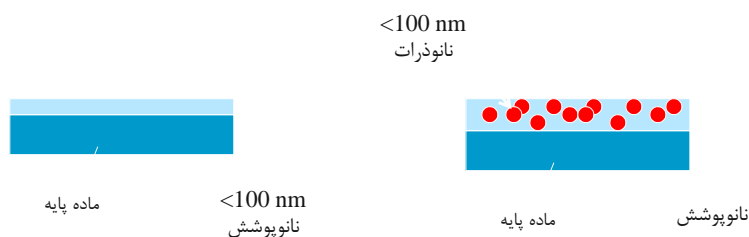
تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از  
آلیاژ  $Mg_{65}Cu_{25}Nd_{10}$  تولید شده به روش ریسندگی  
مذاب بعد از عملیات حرارتی در  $335^{\circ}C$ .



92

## نانوپوشش ها

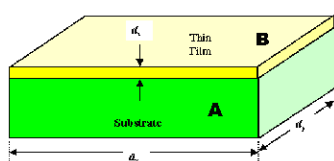
**ن** نانوپوشش: پوششی که ضخامت آن کمتر از 100 nm بوده، یا نانوساختار (شامل نانوذرات یا نانوکریستال ها یا نانورابط ها و ...) باشد.



93

## لایه های نازک

**ن** لایه ها و پوشش ها به طور کلی:



1. لایه های بسیار نازک با ضخامت کمتر از 50 انگستروم
2. لایه های نازک با ضخامت بین 50 تا 5000 انگستروم
3. لایه های ضخیم با ضخامت بیش از 5000 انگستروم

طبق تعریف بالا، لایه های نازک لایه هایی هستند که ضخامت آنها بین 50 تا 5000 انگستروم می باشد.

**ن** لایه های نازک را می توان در دسته پوشش های نانو ساختار دسته بندی کرد.

## برخی از کاربردهای نانوپوشش ها

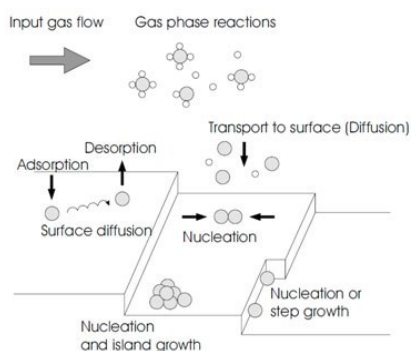


### نمونه‌هایی از کاربردهای نانوپوشش ها

- پوشش های ابر آب گریز
- پوشش های مقاوم به خراش (با وارد کردن ذرات سرامیکی سخت در پوشش)
- پوشش های ضد میکروب (شامل نانوذرات نقره)
- پوشش های جاذب اشعه UV ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ )
- پوشش های خود تمیز شونده
- پوشش های دارای خاصیت فوتوکاتالیستی
- پوشش های مقاوم به خوردگی
- پوشش های عایق یا هادی یا نیمه رسانا
- پوشش های نانوساختار در سلول های خورشیدی
- پوشش های فوق سخت
- و ....

95

## رشد لایه های نازک



ن 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.

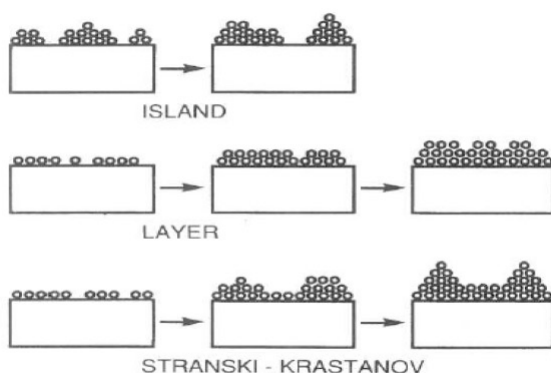
ن طی فرایند رشد، برای بدست آمدن لایه ای با سطح صاف، به موبیلیته سطحی کافی جزء نفوذ کننده و دمای بالا نیاز می باشد.

ن برای تشکیل لایه، ماده اولیه سه مرحله اساسی را طی می کند. 1- ماده اولیه به ذره های اتمی، ملکولی یا یونی تبدیل می شود. 2- فاصله بین منبع تا زیرلایه را طی می کند. 3- چگالش ذرات بر روی زیرلایه و تشکیل یک لایه

## مکانیزم های رشد لایه نازک

ۛ بطور عمده سه نوع رشد لایه نازک مشاهده گردیده است:

1. رشد لایه به لایه
2. رشد جزیره ای
3. رشد لایه ای-جزیره ای

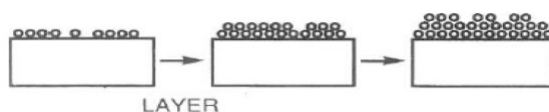


## رشد لایه ای

ۛ 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 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 و ندرمرو نیز معروف است.



## رشد جزیره ای

**۱** 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.

**۲** نام دیگر این نوع رشد، رشد ولمر-وبر می باشد.

**۳** پیوند اتم ها به یکدیگر در حالت رشد جزیره ای قوی تر از پیوند آنها به زیرلایه است.

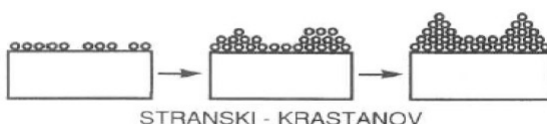


## جزیره ای-لایه ای

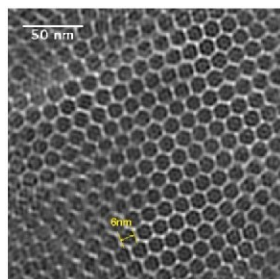
**۱** رشد جزیره ای-لایه ای، که حالتی بین رشد لایه به لایه و رشد جزیره ای می باشد، یک یا چند تک لایه تشکیل می شود و سپس جزایر تکمیل می گردد.

**۲** نام دیگر فرایند رشد، استرانسکی-کرستانوف می باشد.

**۳** در این حالت از رشد، بین لایه ی پوشش داده شده و زیرلایه ممکن است یک شبکه نامطابق ایجاد شود.

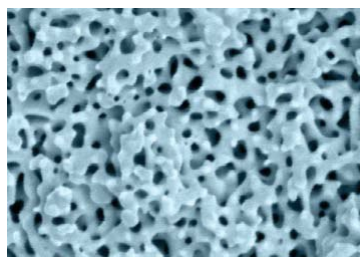


## مواد نانوحفره ای



اکسید تیتانیم نانوحفره ای تولید شده به روش خودآرایی.

مواد نانوحفره ای موادی هستند که دارای حفرات ریز با اندازه 1-100 nm می باشند. نسبت حجم حفرات به حجم کل ماده حداقل 0/4 است.

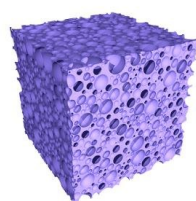


تصویر میکروسکوپ الکترونی از طلای نانوحفره ای.

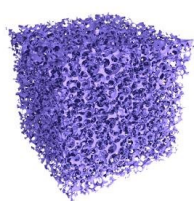
[https://www.pls.llnl.gov/?url=science\\_and\\_technology-materials-metal\\_foam](https://www.pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-materials-metal_foam)

101

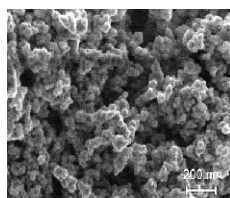
## برخی از خواص و کاربردهای مواد نانوحفره ای



حفره بسته



حفره باز



پلاتین نانوحفره ای.

سطح ویژه بالا که معمولاً در محدوده  $100-1000 \text{ m}^2/\text{g}$  است.

قابلیت نفوذ نسبت به سیالات

خاصیت انتخاب نفوذ کننده بر

اساس شکل حفره

ذخیره هیدروژن (پیل های سوختی)

خواص حسگری خوب

فیلتراسیون با کارایی بالا

عایق های حرارتی

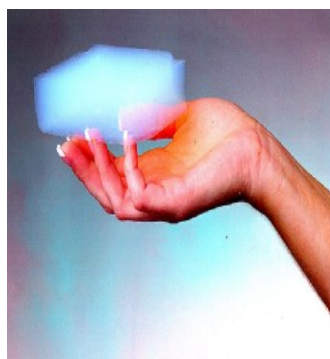
<http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisation/dep-32/research-topics/nanoporous-low-k-dielectrics>

102



مواد نانوحفره ای

## آئروژل ها Aerogels



• آئروژل ها مواد جامد با چگالی بسیار کم هستند که از ژلی که بخش مایع آن با گاز جایگزین شده است به دست می آیند.

• در اثر خروج آب از ژل و جایگزینی آن با گاز، جامدی با چگالی کم به دست می آید که مهمترین خاصیت آن عایق بودن حرارتی است.

• در حالیکه چگالی آئروژل ها 4 برابر چگالی هواست، 40 بار از بهترین فیبرهای شیشه ای عایق تر هستند.

103

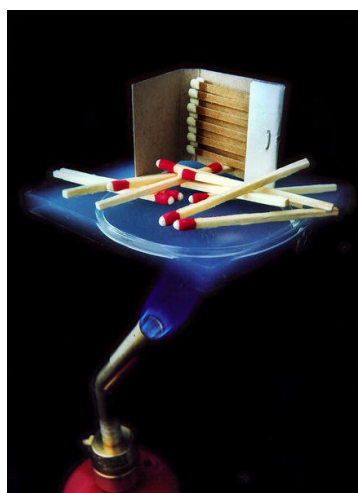
## آئروژل ها Aerogels

• آئروژل هایی که از سیلیس ساخته شده اند 1000 برابر از شیشه سبک تر هستند.

• کاربرد این مواد در عایق های صدا و حرارت و الکتریسته است.



یک آجر 2.5 کیلوگرمی که روی یک تکه آئروژل به وزن 2 گرم قرار گرفته است.



خاصیت عایق حرارتی بودن آئروژل ها.

104

مواد نانوحفره ای

## زئولیت ها Zeolites

زئولیت ها مواد نانوحفره ای هستند که در آن ها حفره ها چیدمان منظمی در فضا دارند (مثل ماده معدنی faujasite,  $(\text{Na}_2, \text{Ca})(\text{Al}_2\text{Si}_4)\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )



اندازه حفره ای در حدی است که می توانند خوشه های اتمی کوچک را در خود جای دهند.

خوشه های اتمی در حفره ای به وسیله نیروی واندروالس بین خوشه و زئولیت تثبیت می شوند.

به طور معمول زئولیت ها شامل سیلیس، آلومینیوم و اکسیژن در ساختار اصلی خود می باشند.



105

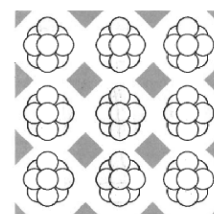
مصرف بازار جهانی این مواد چندین میلیون تن در سال است.

ساختار باز زئولیت ها می تواند کاتیون هایی همچون  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$ ،  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  و دیگر کاتیون ها را در خود جای دهد.

مهمترین کاربردها:

- تبادل یونی (تصفیه و نرم سازی آب)
- جداسازی و حذف انتخابی در فاز گاز یا مایع

این مواد می توانند به عنوان غربال های مولکولی (*molecular sieves*) نیز عمل کنند.



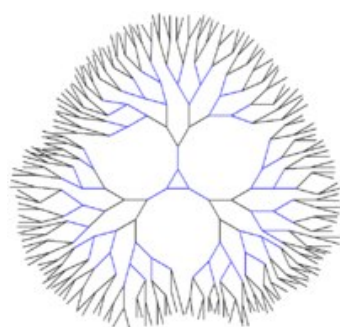
شماتیک قرار گیری خوشه های اتمی در زئولیت.



عملکرد غربال مولکولی.

106

## درختسان (دندریمر) ها

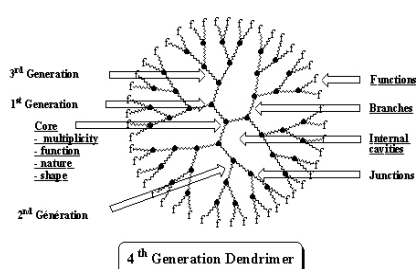


دندریمرها مولکول های بزرگ با شکل تقریباً کروی هستند که ساختاری شبیه شاخه های درخت دارند که در آن هر شاخه به شاخه های دیگر منشعب می شود.

این ساختارها معمولاً نسبت به هسته مرکزی حالتی متقارن دارند و در اصل سه بعدی هستند.

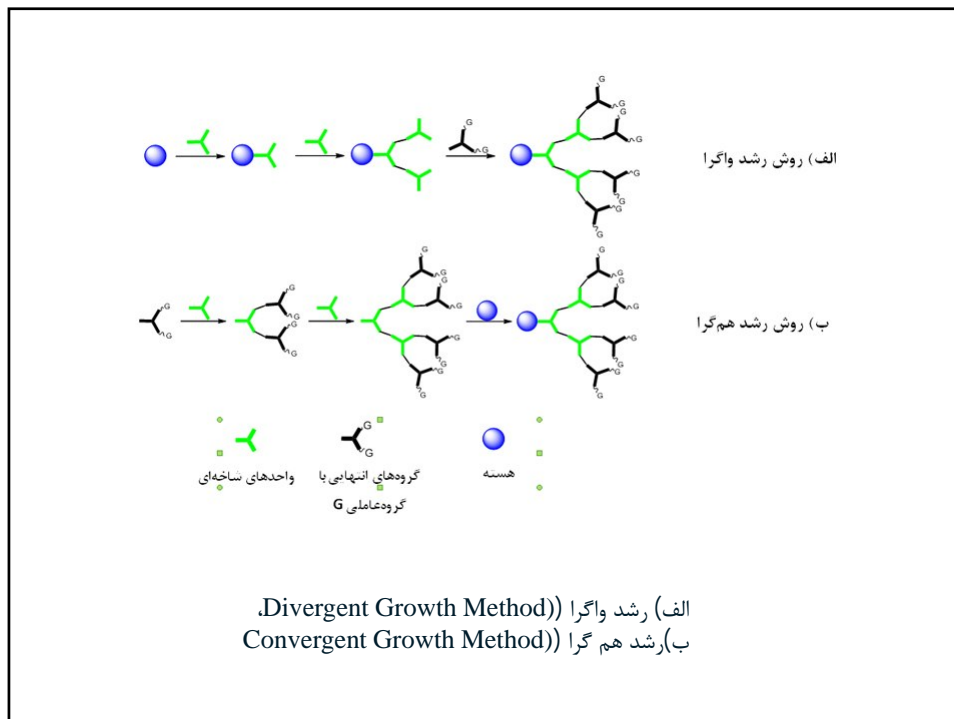
دندریمرها بر اساس اینکه چند نسلی هستند (generation) تقسیم بندی می شوند. نسل اشاره به این دارد که منشعب شدن های مکرر چند بار تکرار می شود که این مسئله در هنگام سنتز این مولکول ها کنترل می شود.

## درختسان (دندریمر) ها



یک دندریمر شامل سه بخش هسته، لایه داخلی و پوسته خارجی است.

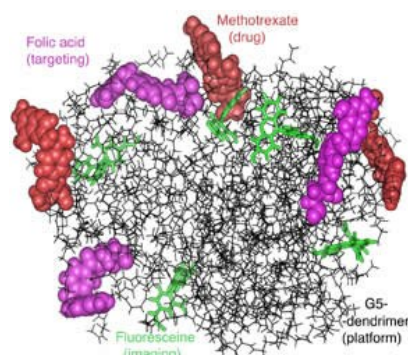
یک دندریمر می تواند به نحوی طراحی شود که در هر یک از بخش های خود کارایی خاصی را داشته باشد تا خواصی همانند انحلال پذیری، پایداری حرارتی و الحاق گونه های دیگر بر روی آن را امکان پذیر سازد.



## برخی از کاربردهای درختسان ها

ü یک مولکول درختسان (دندریمر) صدها سایت برای قرار گرفتن گونه ها یا مولکول های دیگر بر روی خود دارد.

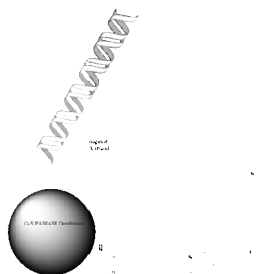
### دارو رسانی



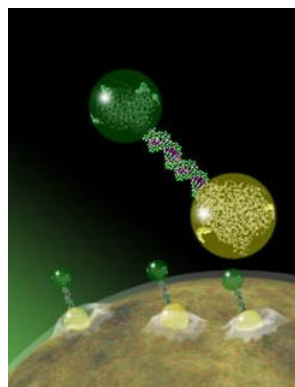
خواص فیزیکی درختسان ها از جمله قابلیت انحلال در آب (بسته به ماده ای که درختسان از آن ساخته شده است)، قابلیت جای دهی مولکول های دیگر درون خود و تعداد زیاد گروه های عاملی محیطی در اطراف خود این ماکرومولکول ها را به گزینه مناسبی برای کاربردهای دارورسانی تبدیل می کند.

## برخی از کاربردهای درختسان ها

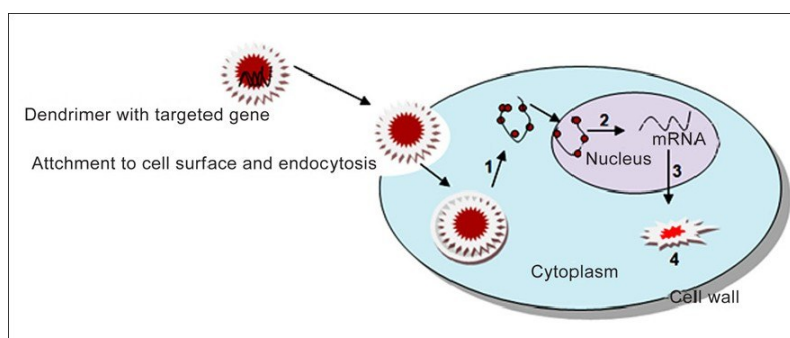
§ سوار شدن DNA بر روی آن و رساندن آن به سلول مورد نظر



تصویر شماتیک از یک دندریمر G-5 PAMAM که به یک مولکول و یک رشته DNA متصل شده است.



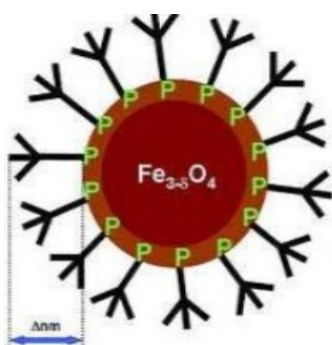
## نقش درخت سان در انتقال ژن یا ژن درمانی ( Gene therapy)



ü حفاظت، انتقال و وارد نمودن ژن مورد نظر به داخل سلول جهت ژن درمانی از مشکلات پیش روی دسترسی به داخل سلول می باشد.

ü 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.

## نقش درخت سان ها در تصویر برداری مغناطیسی (MRI)

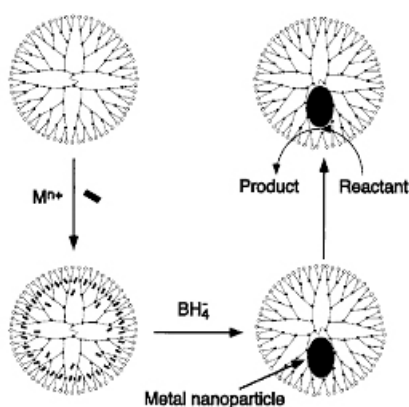


تصویر برداری مغناطیسی بر اساس نقشه برداری مغناطیسی از چگالی پروتون ها در یک بافت بر اساس رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) انجام می شود.

شفافیت تصویر با استفاده از کمپلکس های یونی فلز مانند: گادولیم، منگنز،  $Mn$  و اکسیدهای مغناطیسی (مانند  $Fe_3O_4$  که به بافت تزریق شده و یا دریافت وجود دارند، بهبود پیدا می کند.

درخت سان ها با توجه به ویژگی ساختاری و داشتن نانوکپسول ها، 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.

## فعالیت کاتالیستی



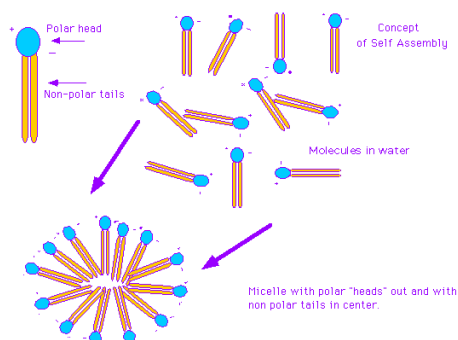
درختسان ها به عنوان میزبان جهت قرار گرفتن یون های فلزی و یا سنتز نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیست در خور توجه می باشد (کاتالیست هایی مثل  $Ru$ ,  $Cu$ ,  $Pd$ ,  $Au$ ).

کاتالیست ها 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 جهت انجام واکنش اشاره نمود.

## خودآرایی Self assembly

خودآرایی فرآیندی است که در آن یک سیستم نامنظم از اجزاء اولیه موجود، یک ساختار یا طرح منظم در نتیجه برهم کنش های محلی با دیگر اجزاء، بدون جهت دهی خارجی، به وجود می آورد. چنانچه اجزاء تشکیل دهنده مولکول ها باشند این فرآیند را خودآرایی مولکولی، molecular self assembly، می نامند.

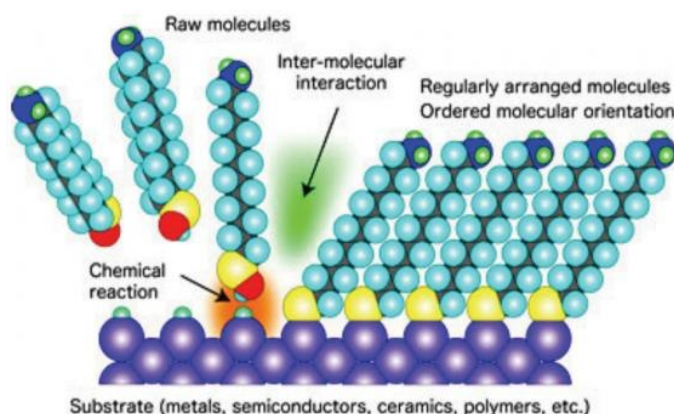


در اثر خود آرایی انرژی سیستم کاهش می یابد.

مولکول هایی که دارای یک سر دوقطبی (polar) و یک دم غیر قطبی (non-polar) هستند در اثر قرار گرفتن در محیط مایع با شرایط مناسب به نحوی به همدیگر نزدیک می شوند که سرهای قطبی در کنار هم قرار گیرند و دم های غیر قطبی در کنار هم.

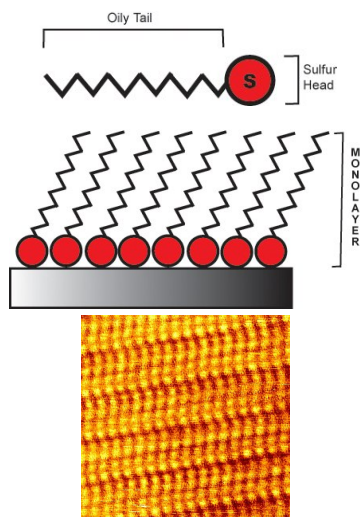
115

## خودآرایی Self assembly



116

## خودآرایی Self assembly تک لایه های خودآرا شده Self-Assembled Monolayers (SAMs)



معروفترین تک لایه ها از آلکان تیول ها ساخته می شوند که مولکول هایی هستند که یک زنجیره روغن دوست و یک اتم سولفور در یک سر دیگر خود دارند.

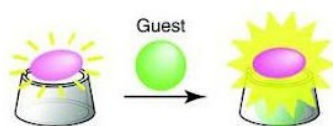
سولفور تمایل دارد که با طلا و نقره پیوند تشکیل دهد. بنابراین وقتی آلکان تیول در تماس با سطح طلا قرار می گیرد مولکول ها خودآرایی کرده و به صورت تک لایه در می آیند.

تصویر از بالای یک تک لایه؛ تصویر میکروسکوپ روبشی تونلی STM، نقاط روشن اتم ها در ته زنجیره های روغن دوست هستند.

117

Whitesides, George, et al., "Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures", *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1823-1848.

## شیمی ابر مولکولی Supramolecular Chemistry



اساس شیمی ابرمولکولی با برهمکنش های غیرکوالانسی (Noncovalent Bonding) بین مولکول ها است.

مثالی از کاربرد: 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.



## شیمی ابر مولکولی Supramolecular Chemistry

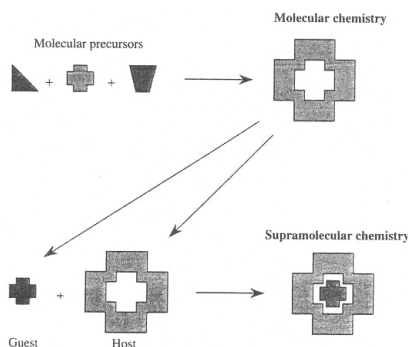
اساس شیمی ابرمولکولی با برهمکنش های غیر کووالانسی (Noncovalent Bonding) بین مولکول ها است.

از جمله برهمکنش های غیر کووالانسی:

- برهمکنش یون-یون: برهمکنش دو گونه یونی (کاتیونی و آنیونی)
- برهمکنش یون-دوقطبی Ion-Dipole: برهمکنش یک یون مثل  $\text{Na}^+$  با یک مولکول قطبی مانند آب
- برهمکنش دوقطبی-دوقطبی
- پیوند هیدروژنی: هیدروژن متصل شده به یک اتم الکترون گاتیو مانند N یا O
- برهمکنش  $\pi$ - $\pi$ : نوعی برهم کنش ضعیف بین حلقه های آروماتیک
- برهمکنش  $\pi$ -کاتیون: کاتیون های فلزات واسطه مانند  $\text{Fe}^{+2}$  و  $\text{Pt}^{+2}$  کمپلکس با هیدروکربن های آروماتیک و اولفین ها (Olefin) تشکیل می دهند.
- نیروهای واندروالس: ناشی از قطبش پذیری ابرالکترونی یک مولکول توسط هسته مولکول همسایه
- برهمکنش آبگریز: غیر امتزاج بودن روغن در آب

## شیمی میزبان - میهمان (Host-Guest)

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.

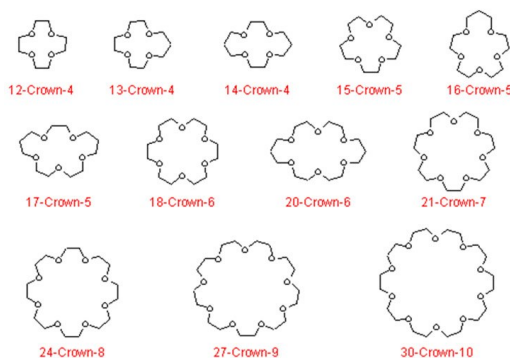


میزبان معمولاً یک مولکول بزرگ مانند آنزیم یا یک ترکیب حلقوی سنتز شده دارای حفره مرکزی با اندازه های مشخص (مثل قفل) می باشد.

میزبان می تواند یک کاتیون تک اتمی، آنیون یا مولکول خنثی باشد (مثل کلید).

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.

## اترهای تاجی

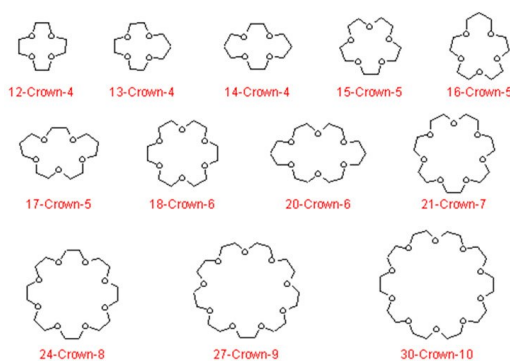


اترهای تاجی: عدد اول معرف تعداد اعضای حلقه و عدد دوم بیانگر تعداد اکسیژن می باشد.

**۱۸** اترهای تاجی: لیگاند  
حلقوی به عنوان میزبانی  
با توانایی اتصال کاتیون  
ها و مولکول های خنثی

**۱۸** دارای آرایش حلقوی از  
اتم های اکسیژن می  
باشند که توسط اتصالات  
آلی به یکدیگر متصل  
شده اند.

## اترهای تاجی



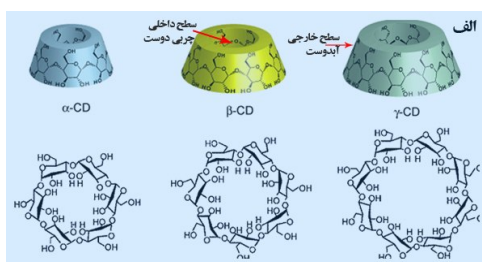
اترهای تاجی: عدد اول معرف تعداد اعضای حلقه و عدد دوم بیانگر تعداد اکسیژن می باشد.

**۱۸** مثال: 18-Crown-6 حفره ای در  
مقیاس یون پتاسیم دارد و از این رو  
در میان مخلوطی از کاتیون ها، با  
این یون پیوند قوی تری ایجاد می  
کند که به گرینش پذیری  
(Selectivity) معروف است.

**۱۸** اترهای تاجی کوچکتر به یون های  
فلزی کوچکتر و اترهای تاجی  
بزرگتر به یون های بزرگتر متمایلند.

**۱۸** اترهای تاجی سطح بیرونی آب گریز  
و سطح درونی آب دوست (وجود  
زوج یون های اکسیژن) دارند.

## سیکلودکستترین به عنوان میزبان (Cyclodextrins)

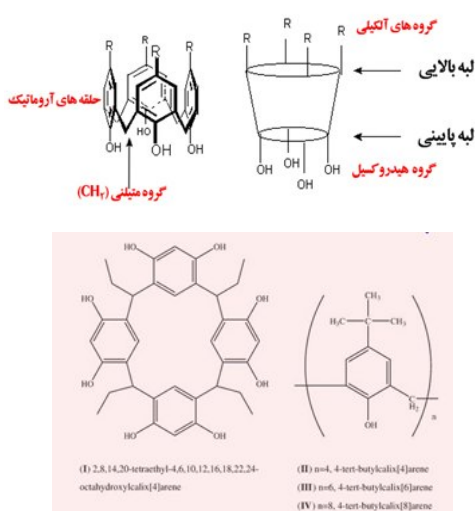


از نظر ظاهر می‌توان آن را مانند سطل کوچکی که ته آن به طرف بیرون برآمده است در نظر گرفت.

همانند اتر تاجی می‌تواند به عنوان میزبان مولکول‌ها عمل کند.

سطح بیرونی سیکلودکستترین‌ها با جهت‌گیری و آرایش گروه‌های هیدروکسیل (OH) قطبی و آبدوست و سطح درونی نسبتاً غیرقطبی و چربی دوست

## کالکسی‌آرن‌ها (Calixarene)

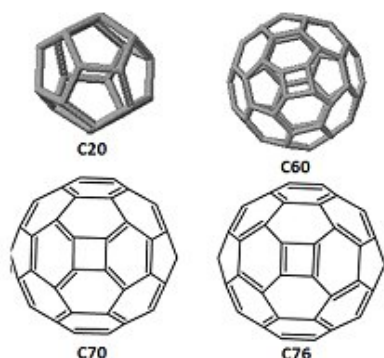


ترکیبات حلقوی متشکل از گروه‌های فنلی (فنل یک حلقه بنزنی با استخلاف OH است) که توسط گروه‌های متیلنی (-CH<sub>2</sub>-) پل ساز به یکدیگر متصل گردیده‌اند و ساختار سه بعدی مانند سبد، فنجان و یا سطل از خود نشان می‌دهند.

میزبان مناسب برای یون‌های فلزی، آنزیم‌ها، ترکیبات غیرقطبی و...

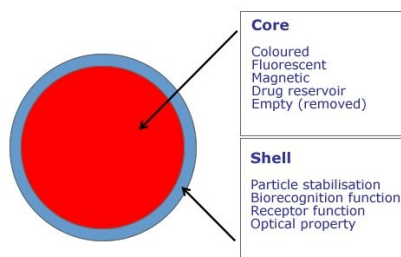
کاربرد: استفاده به عنوان حسگر شیمیایی (مانند اندازه‌گیری مقدار سدیم موجود در خون)، کمپلکس با کاتیون‌های کادمیوم، سرب، لانتانیدها و اکتینیدها، کمپلکس ابر مولکول‌ها یا جهت انتقال گونه‌های واکنش دهنده غیرقطبی به داخل فاز آبی به عنوان یک معرف مناسب

## دیگر میهمان های مولکولی



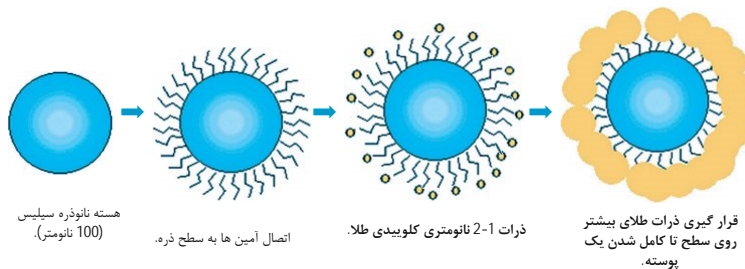
ü فولرن به عنوان میهمان  
 ü کاتیون به عنوان گونه  
 میهمان: اثرهای تاجی میزبان  
 مورد استفاده شده برای  
 کاتیون ها  
 ü آنیون ها به عنوان میهمان

## نانوذرات هسته - پوسته Core-Shell Nanoparticles



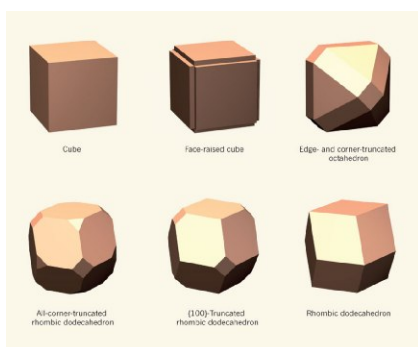
ü نانوذراتی که شامل یک هسته مرکزی  
 و یک پوسته به دور آن هستند که  
 ترکیب شیمیایی و یا ساختار هسته و  
 پوسته می توانند متفاوت بوده؛ به  
 نحوی که هر کدام عملکرد خاصی  
 داشته باشند.

ü تولید هسته/پوسته سیلیس/طلا



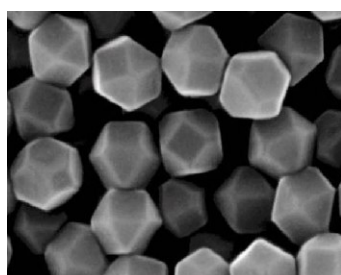
126

## نانوساختارهای فلزی



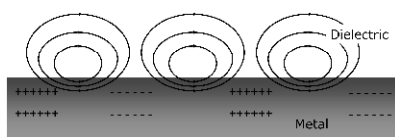
ن نانوبلورهای با ابعاد 1 تا 100 نانومتر به عنوان نانوبلورها معرفی می‌شوند.

ن از جمله کاربردهای نانوبلورها: فوتونیک، تصویرگری، حسگرها، علوم پزشکی



ن مثال: نانوبلورهای Au یا Ag بیشترین قابلیت را در پدیده تشدید پلاسمون سطحی موضعی دارند، می‌توانند برای تولید امواج الکترونیکی سطحی موسوم به "پلاسمون سطحی" به کار گرفته شوند (نانوآنتن).

## پلاسمون سطحی



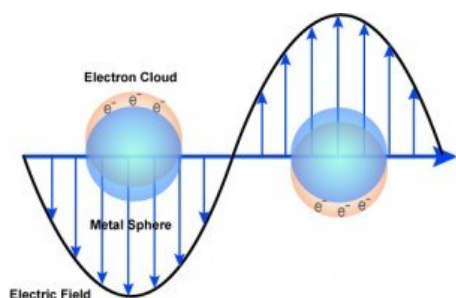
میدان های پلاسمون سطحی نوسانات چگالی الکترون در فصل مشترک فلز/خلأ

ن پلاسمون های سطحی نوسان کوهرنت الکترون های آزاد است که در فصل مشترک بین فلزادی الکترونیک (یا فلز/خلأ) وجود دارند.

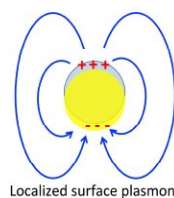
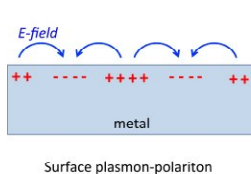
ن پلاریتون پلاسمون سطحی موج های سطحی الکترومغناطیسی هستند که در فصل مشترک دو ماده با تابع دی الکترونیک با علائم مخالف (مثل فلزادی الکترونیک) محدود شده اند.

ن آن ها در اثر برهم کنش در حالت تشدید بین یک موج الکترومغناطیس برخوردی و نوسان چگالی الکترونی سطحی تجمعی الکترون های آزاد ماده رسانا رخ می دهند.

## پلاسمون سطحی



شماتیک تشدید پلاسمونیک که در آن الکترون  
های هدایت آزاد در نانو ذره فلزی به دلیل  
کوپلینگ قوی با نور برخوردی نوسان می کنند.



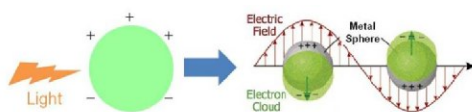
حرکت بار در یک پلاسمون سطحی همیشه میدان  
های الکترومغناطیسی در بیرون (و همچنین  
داخل) فلز به وجود می آورد.

به برانگیختگی کلی، که شامل هم حرکت بار و هم  
میدان الکترومغناطیسی همراه آن است پلاریتون  
پلاسمون سطحی (surface plasmon  
polariton) در یک سطح صفحه ای با پلاسمون  
سطحی موضعی (localized surface  
plasmon) برای سطح بسته یا نانوذرات گفته  
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 شود. LSPR، میدان های الکتریکی  
موضعی قوی در گستره نانومتر به وجود می آورد.

## نانوذرات پلاسمونیک

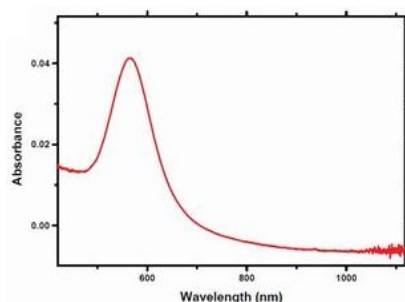
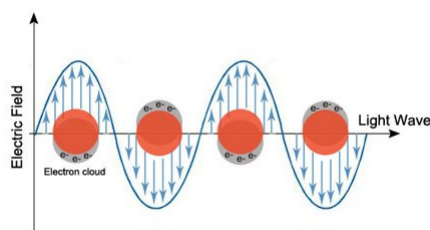
نانوذرات پلاسمونیک (Plasmonic  
nanoparticles) نانوذرات فلزی (شامل طلا،  
نقره و پلاتین) هستند که در جذب و پخش نور  
بسیار کارآمدند.



مولفه میدان الکتریکی از نور برخوردی با چگالی  
الکترون نانو ذره فلزی برهم کنش کرده و باعث  
نوسان چگالی الکترون ها با همان فرکانس نور  
برخوردی می شود (تشدید).

حالت تشدید وقتی اتفاق می افتد که فرکانس  
فوتون برخوردی با فرکانس طبیعی الکترون های  
سطحی که در مقابله با نیروی بازگرداننده هسته  
مثبت نوسان می کنند برابر باشد.

## پلاسمون سطحی محلی شده Localized Surface Plasmon



پلاسمون سطحی محلی شده (LSP) در نتیجه محدود شدن پلاسمون سطحی در نانوذره ای با اندازه ای معادل یا کوچکتر از طول موج نوری است که پلاسمون را تهییج می کند. LPS دو اثر مهم دارد:

1- میدان های الکتریکی در نزدیکی سطح ذره افزایش زیادی می یابند. این افزایش با فاصله از سطح به سرعت افت می کند.

2- خاموشی نوری ذره یک حداکثر در فرکانس تشدید پلاسمون دارد. برای نانوذرات فلزات نجیب، این مسئله در طول موج های مرئی رخ می دهد.

## نانوذرات پلاسمونیک

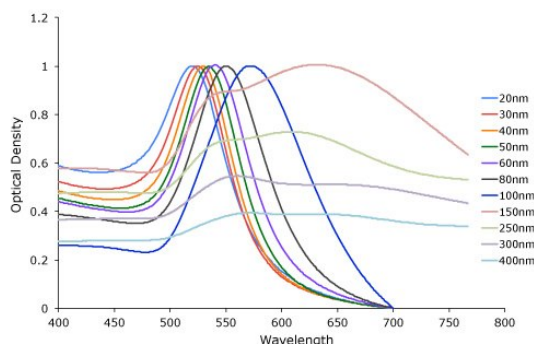


با تغییر اندازه، شکل و پوشش آن ها، خواص نوری نانوذرات می توانند از ماوراء بنفش به مرئی و به مادون قرمز نزدیک تغییر کند. با جابجایی جذب و پخش، رنگ نانوذرات و نانوپوشش ها می تواند تغییر کند.

مثال: محلول نانوذرات کرومی طلا به دلیل پخش و جذب قوی در محدوده سبز طیف، قرمز یا قوتی است.

مثال: محلول نانوذرات نقره به دلیل تشدید پلاسمون در محدوده آبی طیف، زرد رنگ است (نور قرمز و سبز تاثیر نمی پذیرد).

## اثر اندازه ذره بر پلاسمون سطحی محلی شده



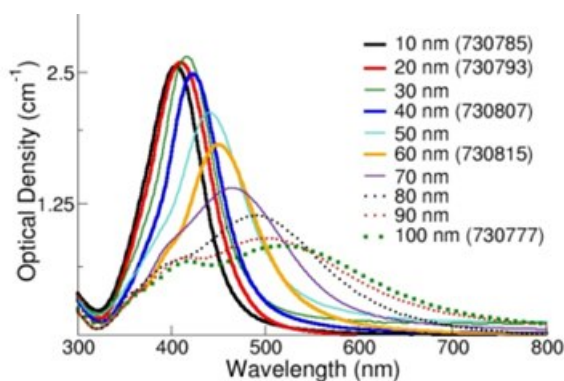
وابستگی به اندازه ذرات تشدید پلاسمون سطحی برای ذرات نانومتری  
طلا؛ جابجایی قرمز red shift حداکثر جذب با افزایش اندازه نانوذرات.

• برای نانوذرات کروی،  
طول موج تشدید به  
شعاع ذره، ترکیب  
ماده و ضریب شکست  
محیط بستگی دارد.

• افزایش شعاع کره یا  
ضریب شکست محیط  
باعث ردشیفت  
(افزایش طول موج)  
در تشدید پلاسمون  
می شود.

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

## اثر اندازه ذرات بر تشدید پلاسمونیک



• در شکل مشاهده می شود که با  
افزایش قطر ذره پیک تشدید  
پلاسمون به طول موج های بزرگتر  
شیفت می کند و عریض تر می شود.  
در اندازه های بالاتر از 80 nm یک  
پیک ثانویه در طول موج های کمتر  
دیده می شود. این به دلیل تشدید  
چهارقطبی (quadrupole resonance)  
است که طرح نوسان  
الکترونی متفاوتی نسبت به تشدید دو  
قطبی اولیه دارد.

• طول موج پیک، عرض پیک و اثر  
تشدید ثانویه یک طیف منحصر به  
فرد (اثر انگشت) برای نانوذره  
پلاسمونیک با اندازه و شکل مشخص  
ارائه می دهد.

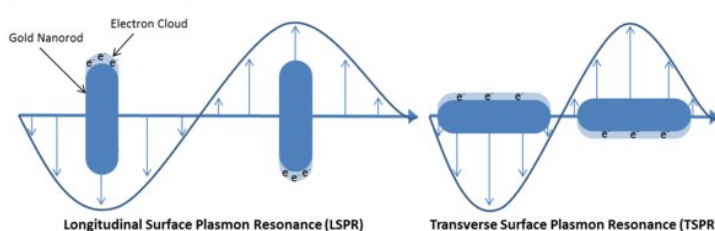
<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>



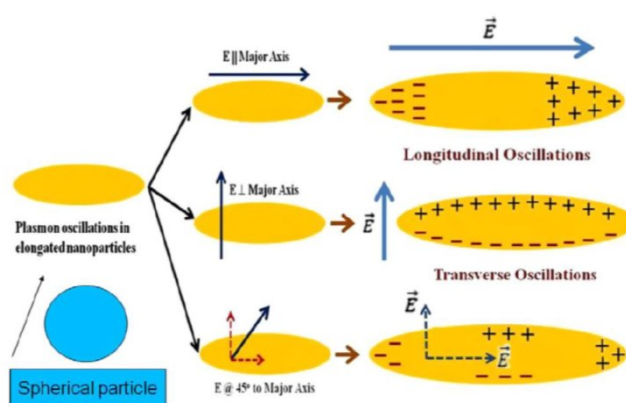
## اثر شکل ذرات بر تشدید پلاسمون

تأ قابلیت پلاریزه شدن و بنابراین طول موج تشدید پلاسمون به شدت به اندازه و شکل ذره وابسته است. هنگامی که تقارن از بین می رود، یک ذره مودهای اضافه تشدید پلاسمون به دست می آورد.

تأ نانومیله های طلا دو طول موج SPR دارند: عرضی و طولی.

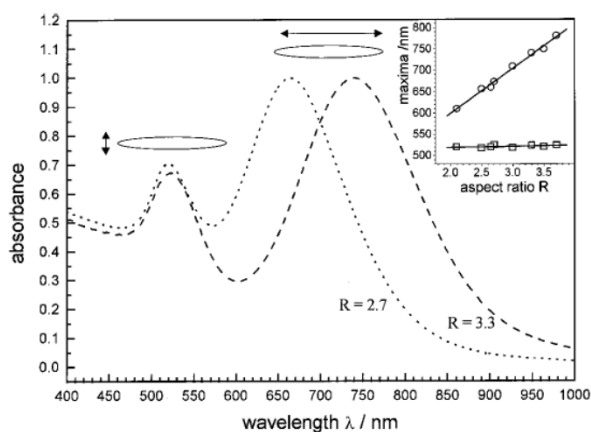


## مقایسه پلاریزه شدن ذرات کروی و غیر کروی



تأ ذرات کروی فقط یک محور نوسان دارند که موازی بردار میدان است. اما ذرات طولی، 2 محور نوسان دارند که یکی در راستای قطر نانوذره است که به آن نوسان transverse oscillation و دیگری که در راستای طول نانوذره است که به آن نوسان طولی می گویند. این شکل نشان می دهد که چرا در گراف های جذب UV-Vis 2 پیک برای نانوذرات طولی مشاهده می شود.

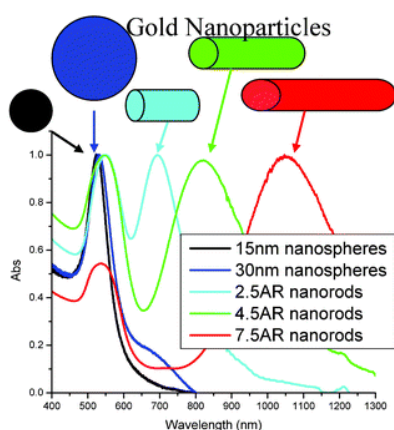
## اثر شکل ذرات بر تشدید پلاسمون



وابستگی جذب پلاسمون نانوراد های طلا به اندازه.

STEPHAN LINK et. al., Int. Review in Physical Chemistry, 2000, Vol. 19, No. 3, 409-453.

## اثر شکل ذرات بر تشدید پلاسمون

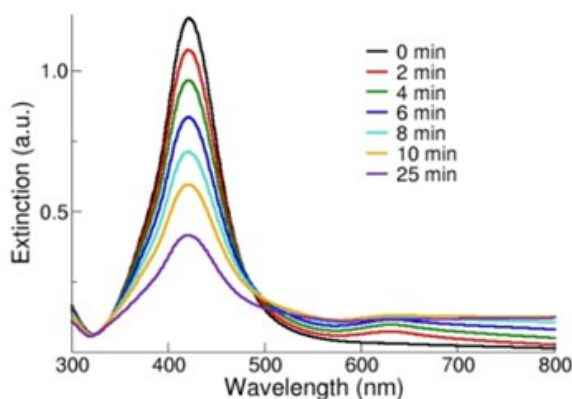


یک میله در جهت طولی راحت تر پلاریزه می شود. این بدان معنی است که SPR برای آن در انرژی های کمتر یا طول موج های بالاتر رخ می دهد.

با قطر ثابت، با افزایش نسبت ابعاد (aspect ratio) یک نانومیله هم تشدید پلاسمون طولی و هم عرضی تاثیر می پذیرند؛ اما محور طولی قابلیت پلاریزه شدن بالاتری دارد و بنابراین به تغییرات نسبت ابعاد حساس تر است.

در مورد نانومیله های طلا، طول موج LSPR بین 500 nm تا بالاتر از 2000 nm با تغییر نسبت ابعاد می تواند تغییر کند.

## اثر تجمع ذرات بر تشدید پلاسمون



وقتی نانوذرات نقره تجمع یافته و آگلومره می شوند نانوذرات فلزی از نظر الکترونیکی کوپل شده و تشدید پلاسمونیک شیفت قرمز به طول موج ها بالاتر می یابد و این تجمع به صورت افزایش شدت در منطقه قرمز/مادون قرمز طیف می شود.

پاسخ نوری محلول نانوذرات نقره که با افزودن سیلان ناپایدار شده است بر حسب گذشت زمان.

<http://www.sigmaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>

## کاربرد نانوذرات و نانوسیم های نقره

**کاربردهای تشخیصی:** نانوذرات نقره در بیوسنسورها کاربرد دارد که می توانند به صورت تگ های بیولوژیک برای تشخیص کمی به کار روند.

**کاربردهای آنتی باکتریال**

**کاربردهای رسانایی:** نانوذرات نقره می توانند در جوهرهای رسانا استفاده شده و یا در کامپوزیت ها وارد شوند و باعث ارتقاء خواص حرارتی و رسانایی الکتریکی شوند.

**کاربردهای رسانایی:** نانوسیم های نقره می توانند برای تهیه پوشش های رسانا برای هادی های شفاف و الکترونیک انعطاف پذیر به کار روند.

**آنتن های پلاسمونیک:** نانوذرات فلزی متصل به نانوسیم های نقره به عنوان آنتن عمل کرده و با ارتقاء فعالیت پلاسمونیک برای کاربردهای حسگری و تصویربرداری کاربرد دارند.

**حسگر مولکولی:** تک لایه نانوسیم های نقره برای ساخت آرایه هایی برای تشخیص مولکولی، در کنار طیف سنجی رامان و با افزایش دقت و حد تشخیص در طیف سنجی رامان، مورد استفاده قرار گرفته اند.

در اثر تشدید پلاسمون سطحی موضعی، میدان الکترومغناطیس در فضایی بسیار کوچک در حدود 100 نانومتر مکعب متمرکز می شود و باعث افزایش پراکندگی رامان ( Raman Scattering از سطح می باشد. تمرکز پدیده رامان در سطح این نانوبلورهای فلزی ( Au,Ag یک تکنیک برای افزایش پراکندگی رامان می باشد Surface Enhanced raman Scattering- SERS). )

**نانوکامپوزیت ها:** ساخت نانوکامپوزیت هایی با ثابت دی الکتریک بالا

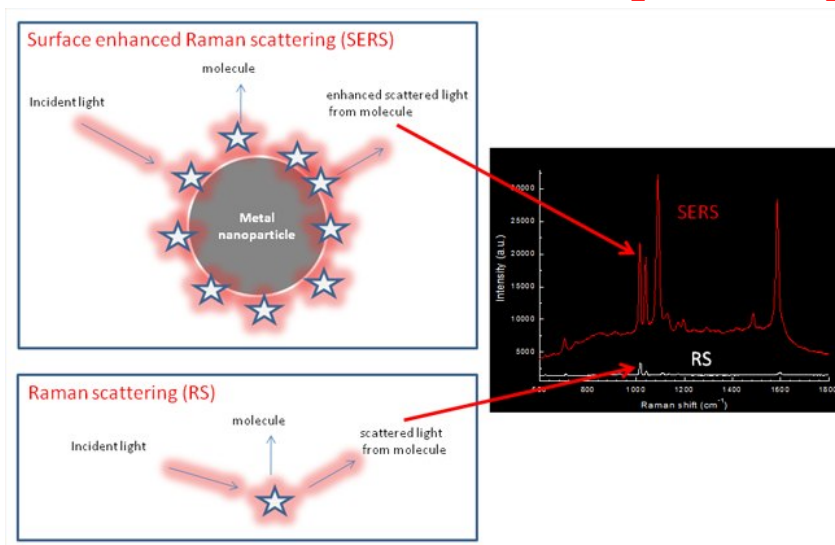
## طیف سنجی رامان ارتقاء یافته در سطح - Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

این تکنیک حساس به سطح است که در آن پخش رامان به وسیله مولکول های جذب شده روی سطح فلزات یا به وسیله نانوساختارهای پلاسمونیک افزایش می یابد.

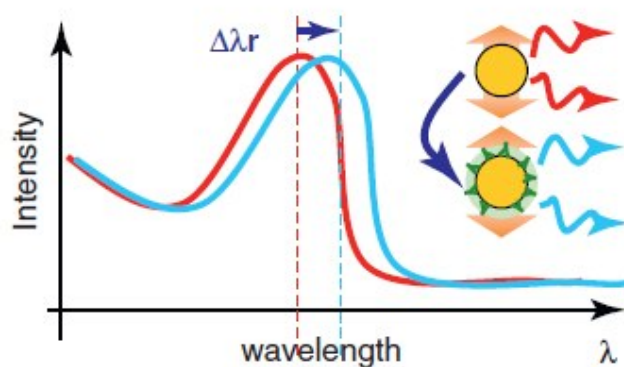
این افزایش می تواند از مرتبه  $10^{10}$  تا  $10^{11}$  باشد که به معنی آن است که این تکنیک ممکن است تک مولکول ها را شناسایی کند.

گزینه فلز سطحی به وسیله فرکانس تشدید پلاسمون مشخص می شود. تشعشعات مرئی یا مادون قرمز نزدیک برای برانگیخته کردن مدهای رامان به کار می روند. نقره و طلا فلزات نمونه ای برای آزمایشات SERS هستند، چون فرکانس تشدید پلاسمون آن ها در این محدوده طول موج قرار می گیرد و بنابراین حداکثر افزایش را برای نور مرئی و مادون قرمز نزدیک فراهم می کنند.

## طیف سنجی رامان ارتقاء یافته در سطح - Surface-Enhanced Raman Spectroscopy



## استفاده از نانوذرات پلاسمونیک در بایوسنسورها



Resonance shift of the plasmonic nanoparticle upon molecular binding. The high refractive index of the adsorbed molecules compared to water causes a redshift of the resonance.

## سیستم های الکتریکی-مکانیکی میکرومتری یا نانومتری Electro Mechanical Systems (MEMS) Micro Nano Electro Mechanical Systems (NEMS)

۱ فناوری دستگاه های کوچک که در آن از قطعات و ساختارهای میکرومتری یا نانومتری برای رسیدن به عملکرد خاصی استفاده شده است.

۲ این دستگاه ها معمولا دارای یک میکرو پردازشگر مرکزی هستند که فعالیت های بخش های دیگر که با محیط خارج تعامل دارند، از جمله سنسورها را کنترل می کنند.

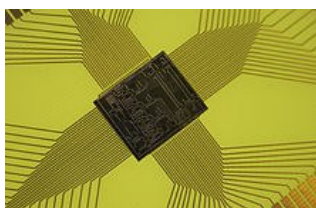
۳ قوانین فیزیک کلاسیک ممکن است در این محدوده کارایی نداشته باشند.

## MEMS

بازار 72 میلیارد دلاری در 2011

مثال های از MEMS

- پرنترهای inkjet (استفاده از ماده پیزوالکتریک)
- شتاب سنج ها در خودرو (برای عملکرد کیسه هوا)، کنسول های بازی های کامپیوتری، گوشی های تلفن همراه، دوربین ها، لپ تاپ و ....
- ژيروسکوپ ها
- حسگرهای فشار سیلیکونی (فشار تایر خودرو، فشار خون و ...)
- MEMS های بیولوژیک (Lab-on-a-chip)
- پمپ های میکرومتری سیالات
- (برای خنک کردن در مقیاس میکرومتری)



تراشه MEMS یا Lab on a chip

145

## NEMS

نوک های بسیار تیز برای AFM (نانولوله کربنی)

حافظه های بر پایه NEMS

حسگرهای NEMS

ترانزیستور با استفاده از نانولوله کربنی

نانوالکتروموتورها بر اساس سویچ شدن با نانولوله کربنی

حسگرهای PH

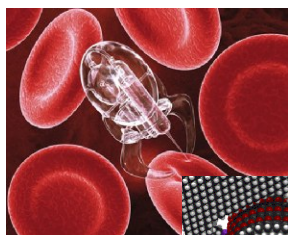
غلظت سنج ها

پمپ های نانوسیالاتی برای تراشه های بر پایه بایو biochips

و .....

146

## ماشین های مولکولی Molecular machine

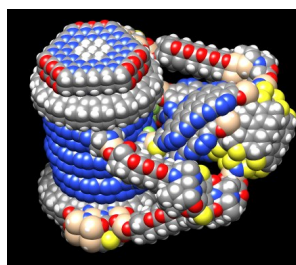
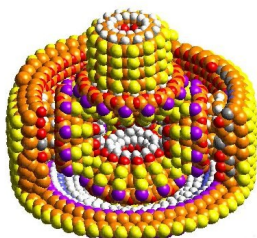
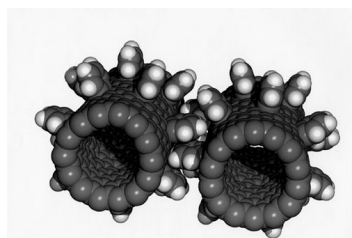
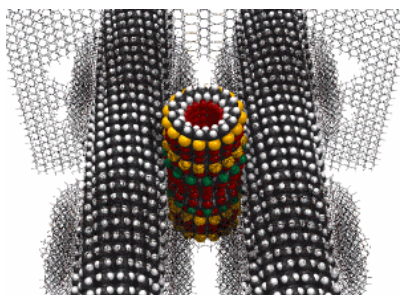


ماشین های مولکولی یا نانوماشین ها  
قطعات محدود مولکولی هستند که در  
مجموع حرکتی مکانیکی را در پاسخ به یک  
 محرک (ورودی) انجام می دهند.

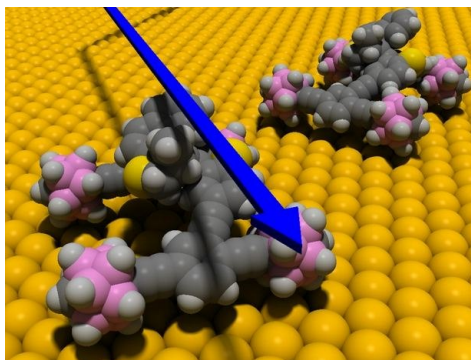
هدف نهایی در تکنولوژی نانوماشین ها،  
دستکاری در سطح اتم به اتم است.

قابلیت دستکاری اتم به اتم به معنی  
ساخت قطعات و وسایل و محصولات با کنار  
هم قرار دادن اتم هاست.

147



## مثالی از ماشین های مولکولی



نانو خودرو طراحی شده توسط محققان شیمی دانشگاه Rice، نانو خودرو از اتم های کربن و بور ساخته شده است و قابلیت حرکت در مقیاس نانومتری را دارد. چرخ ها از فولرین، بور و هیدروژن ساخته شده است و به خودرو قابلیت حرکت رد روی بستر از طلا را می دهد. خودرو از 169 اتم تشکیل شده است و با محرک نوری حرکت می کند. این خودرو مدلی از خودروهایی است که در آینده قابلیت تحویل محموله های نانومتری را برای ساخت در مقیاس نانومتری فراهم می سازد

<http://nano.gov/timeline>

149

## ایمنی در نانو را جدی بگیرید.

ن در ماه مارس 2006، 6 فرد در اثر مصرف مایع شستشو (حمام) نانو ساختار به اسم "Nano Magic" به دلیل مواجه شدن با مشکلات تنفسی جدی به بیمارستان مراجعه کردند.

ن این محصول در عرض 3 روز از بازار جمع آوری شد.



150



## معرفی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو Nano.ir



سایت ستاد ویژه توسعه فناوری نانو Nano.ir: ستاد ویژه توسعه فناوری نانو در پاییز 1382، پیرو دستور رئیس جمهور وقت در مورد توجه جدی به فناوری نانو و برنامه ریزی برای توسعه آن تشکیل شد. وظیفه اصلی این ستاد، تعیین مسیر حرکت و اولویت های ملی کشور، رفع موانع در زمان اجرا و خدمت رسانی به بخش های اجرایی (خصوصی و دولتی) برای توسعه فناوری نانو می باشد. ستاد ویژه توسعه فناوری نانو می کوشد تا از طریق چشم انداز سازی، ارائه تسهیلات، ایجاد بازار و رفع مشکلات، زمینه فعالیت بخش خصوصی و تولید ثروت در جامعه را فراهم آورد.

151

## معرفی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو Nano.ir

### ن وظایف ستاد

- تصویب اهداف، راهبردها و سیاست های کلان و برنامه های ملی توسعه فناوری نانو در کشور
- تقسیم وظایف کلی دستگاه ها و تعیین مأموریت های بخشی و هماهنگی آنها در قالب برنامه بلندمدت ملی
- نظارت عالی بر تحقق اهداف و برنامه ها

### ن کارگروه های ستاد:

1. کارگروه توسعه منابع انسانی
2. کارگروه زیرساخت های توسعه فناوری
3. کارگروه ترویج و تقویت بستر فکری-فرهنگی
4. کارگروه توسعه فناوری و تولید

152

## معرفی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو Nano.ir

بنابانک های اطلاعاتی سایت ستاد نانو:

مقالات، پایان نامه ها، افراد فعال، مراکز فعال، کتاب های نانو در ایران و جهان، سایت های مهم اینترنتی نانو در ایران و جهان، تجهیزات و آزمایشگاه های فعال در کشور در زمینه فناوری نانو و واژه نامه فناوری نانو



بنشبکه آزمایشگاهی ستاد

<http://irannano.org/nanolab/>

بنمالکیت فکری

<http://www.nano.ir/IP/>

153

## معرفی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو Nano.ir

### بنوظایف ستاد

- تصویب اهداف، راهبردها و سیاستهای کلان و برنامه های ملی توسعه فناوری نانو در کشور
- تقسیم وظایف کلی دستگاه ها و تعیین مأموریت های بخشی و هماهنگی آنها در قالب برنامه بلندمدت ملی
- نظارت عالی بر تحقق اهداف و برنامه ها

### بنکارگروه های ستاد:

1. کارگروه توسعه منابع انسانی
2. کارگروه زیرساخت های توسعه فناوری
3. کارگروه ترویج و تقویت بستر فکری-فرهنگی
4. کارگروه توسعه فناوری و تولید

154

با تشکر از توجه شما

محمد جعفر مولایی  
پژوهشگاه مواد و انرژی  
[molaee@gmail.com](mailto:molaee@gmail.com)

## مراجع دیگر

- Ü <http://www.edu.nano.ir>
- Ü <http://www.sciencelearn.org.nz>
- Ü <http://www.acceleratingfuture.com>
- Ü <http://www.imm.org>
- Ü <http://www.wired.com>
- Ü <http://www.redorbit.com>
- Ü <http://www.aapsj.org/view.asp?art=aapsj0902019>
- Ü <http://staff.jccc.net/>
- Ü <http://www.nimet.ufl.edu/medical.html>
- Ü <http://education.mrsec.wisc.edu>
- Ü <http://www.oceannanotech.com>
- Ü J.A. Snyder, T.D. Krauss: Coming attraction for semiconductor quantum dots. *Materials Today*, **14**(9), 382-387, 2011.
- Ü Y. Medina-Gonzalez, W.Z. Xu, B. Chen, N. Farhanghi, P.A. Charpentier: CdS and CdTeS quantum dot decorated TiO<sub>2</sub> nanowires. Synthesis and photoefficiency. *Nanotechnology*, **22**, 065603, 2011.
- Ü Semiconductor Nanoclusters – Physical, Chemical, and Catalytic Aspects; Kamat, P. V.; Meisel, D., Eds.; Studies in Surface Science and Catalysis; Elsevier: Amsterdam, 2006, 103.