

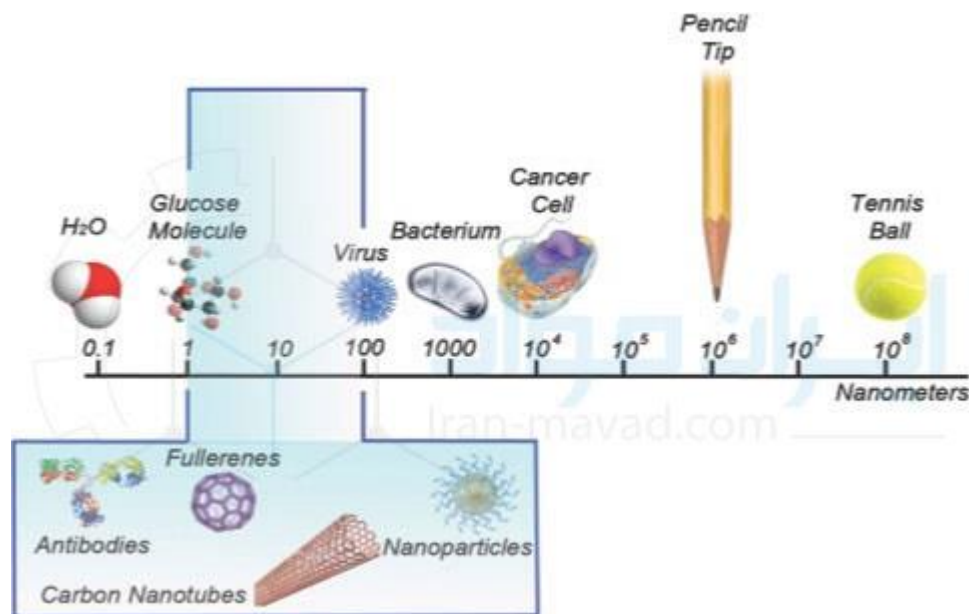


جزوه نانوشیمی

بخش اول: نانومواد و بررسی خواص آنها

مدرس: دکتر فائزه ثمری

نانومواد



هنگامی که در سال ۱۹۵۹، ریچارد فاینمن، متخصص کوانتوم نظری و دارنده جایزه نوبل، در سخنرانی معروف خود با عنوان “فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد” به بررسی بعد رشد نیافته‌ای از علم مواد پرداخت، ایده فناوری نانو مطرح شد. وی این نظریه را ارائه داد که در آینده ای نزدیک می توانیم مولکول ها و اتم ها را به صورت مستقیم دستکاری کنیم. واژه فناوری نانو برای اولین بار توسط نوریو تاینگوچی استاد دانشگاه علوم توکیو در سال ۱۹۷۴ بر زبان ها جاری شد. نام نانو از واژه یونانی به معنی کوتوله گرفته شده است.

یک نانومتر، چیزی در حدود ۱ بر ۸۰۰۰۰ قطر تار موی یک انسان است. البته همان طور که انتظار می رود، اندازه نانو در برابر مقیاس اندازه‌های اتمی بسیار بزرگ است. یک اتم اندازه ای در حدود یک دهم یک نانومتر دارد و هسته آن نیز در حدود یک صدهزارم نانومتر است. منظور از مقیاس نانو ابعادی نیز اندازه هایی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است.

نانوفناوری علم، مهندسی و فناوری پردازش در مقیاس نانومتر و تولید اجزای مختلف توسط کنترل اندازه و شکل است. نانوفناوری یکی از سریع‌ترین فناوری های علمی پیشرفته امروز است. نانوفناوری، توانمندی تولید و ساخت مواد، ابزار و سیستم های جدید با در دست گرفتن کنترل در مقیاس نانومتری یا همان سطوح اتمی و مولکولی، و استفاده از خواصی است که در این سطوح ظاهر می شوند. یک نانومتر برابر با یک میلیاردم متر (۱۰^{-۹} متر) می باشد. در نانومواد تنها کوچک بودن اندازه مورد نظر نیست، بلکه زمانی که اندازه مواد در مقیاس نانو قرار می گیرد، اتم ها و مولکول ها رفتارهای متفاوتی از آن چه در طبیعت می بینیم، نشان می دهند و همین رفتارهای متفاوت باعث می شود تا خواص منحصر به فردی در مواد تولید شده مشاهده شود و برخی خصوصیات ذاتی آن ها از جمله رنگ، استحکام، مقاومت در برابر خوردگی و غیره تغییر یابد. پس در واقع، خواص مواد در اندازه نانو با خواص آن ها در اندازه بزرگ تر متفاوت است.

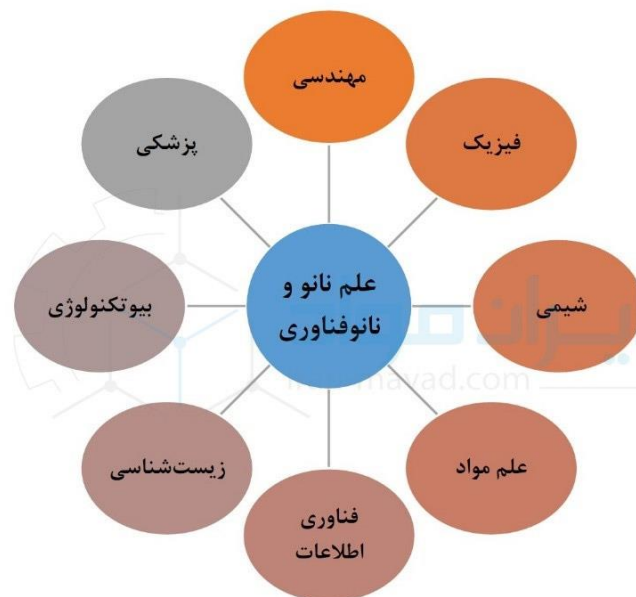
در سال های اخیر نانوفناوری یکی از زمینه های مهیج و پیشرو در فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست شناسی بوده است. توجه گسترده موجود به رشته نانوفناوری از نظر تاریخ به سال های ۱۹۹۶ تا ۱۹۹۸ بر می گردد که در آن زمان همایشی زیر نظر مرکز جهانی ارزیابی فناوری، با مطالعه از تحقیق و توسعه در زمینه نانوفناوری در سطح جهان با هدف ارزیابی اثرات آن بر اختراعات فنی برگزار گردید. بررسی های مرکز جهانی ارزیابی فناوری به این نتیجه رسید که این فناوری از توانایی بالقوه عظیم در سهمیه بودن در

پیشرفت‌های مهم در گستره وسیع و متنوعی از زمینه‌های فناوری، از تولید مواد سبک با استحکام بیشتر گرفته تا کاهش زمان رهایش داروهای نانوساختاری در سیستم گردش خون بدن، افزایش ذخیره نوارهای مغناطیسی و فراهم ساختن کلیدهای با سرعت بالا برای رایانه‌ها برخوردار است.

فناوری نانو به سه سطح قابل تقسیم است: مواد، ابزارها و سیستم‌ها. موادی که در سطح نانو در این فناوری به کار می‌رود، را نانومواد می‌گویند. ماده‌ی نانوساختار، به هر ماده‌ای که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد اطلاق می‌شود. این تعریف به وضوح انواع بسیار زیادی از ساختارها، اعم از ساخته دست بشر یا طبیعت را شامل می‌شود. همه مواد از جمله فلزات، نیمه‌هادی‌ها، شیشه‌ها، سرامیک‌ها و پلیمرها در ابعاد نانو می‌توانند وجود داشته باشند. همچنین محدوده فناوری نانو می‌تواند به صورت ذرات بی‌شکل (آمورف)، کریستالی، آلی، غیرآلی و یا به صورت منفرد، مجتمع، پودر، کلوئیدی، سوسپانسیونی یا امولسیونی باشد.

نانومواد به علت کارایی بالایی که در حوزه‌های وسیعی از زمینه‌های مختلف دانش مانند الکترونیک، کاتالیست، سرامیک، ذخیره داده‌های مغناطیسی، پزشکی و ... از خود نشان داده‌اند، در سال‌های اخیر گسترش قابل توجهی یافته‌اند. نانوفناوری کمک کرده است تا برای تحقق نیازهای فناورانه در زمینه‌های یاد شده، اندازه مواد در ابعاد طول، عرض و یا ارتفاع تا مقیاس نانومتری کاهش یافته و خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها بهبود قابل توجهی پیدا کند. به عنوان مثال، استحکام مکانیکی و مقاومت الکتریکی و حرارتی نانو مواد افزایش قابل توجهی یابد.

زمینه تحقیقاتی نانوفناوری یک زمینه بین رشته‌ای بوده و انواع گسترده‌ای از موضوعات، از شیمی کاتالیز نانوذرات گرفته تا فیزیک لیزر نقطه کوانتومی را در برمی‌گیرد. انگیزه مهمی که موجب پیشرفت این چنین سریع **نانوفناوری** گردید ابداع دستگاه‌هایی نظیر میکروسکوپ تونل زنی روبشی بوده است که تجسم فکری سطوح مواد در مقیاس نانومتر را امکان پذیر می‌سازد.



۱- چرا خواص مواد در ابعاد نانو تغییر می‌کند؟

بنا به تعریف عمومی، نانوذرات به ذراتی اطلاق می‌شود که از لحاظ اندازه بین یک نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر باشند. وقتی ابعاد یک ماده توده یا حجیم شروع به کوچک شدن می‌کند در ابتدا تغییر خاصی در خواص آن به چشم نمی‌خورد. اگر این روند همچنان ادامه یابد و مدام ابعاد کوچک و کوچک‌تر شود در مقیاس میکرومتر تغییرات نسبی در برخی خواص ماده مشاهده می‌شود که باز در صورت کوچک‌تر کردن ابعاد و رسیدن به مقیاس نانو این تغییرات بسیار شگفت‌انگیز شده و ویژگی‌های به‌دست آمده بسیار منحصر به فرد هستند. به‌طور کلی از دلایل مهم در تغییر خواص از مقیاس حجیم (Bulk) به مقیاس نانو می‌تواند به دو مورد مهم اشاره کرد:

۱- اثرات سطحی: افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه افزایش تعداد اتم‌های سطح به اتم‌های حجم ماده با کوچک‌تر شدن اندازه ذره و رسیدن به ابعاد زیر صد نانومتر. افزایش نسبت اتم‌های سطحی در ماده باعث می‌شود تا ویژگی‌های اتم‌های سطحی بر روی ویژگی‌های کل ماده تاثیر گذارد. از جمله این تاثیرها می‌توان به واکنش‌پذیری بسیار بالا اشاره نمود.

۲- اثرات کوانتومی: تبدیل نوارهای انرژی به ترازهای انرژی و تغییر اندازه گاف انرژی.

۱-۱- مقدمه

تا به حال مفهوم خاصیت ماده را شنیده اید؟ مشاهدات نشان می‌دهد که مواد در مقیاس نانو خواص جدید و ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند. خواص شیمیایی و فیزیکی مواد همچون خواص نوری، الکتریکی، حرارتی، مغناطیسی، واکنش‌پذیری و مکانیکی با ورود به ابعاد نانو دچار تحول چشم‌گیری می‌شود. اما دلیل این تغییرات گسترده خواص در نانومواد چیست؟ چرا بدون تغییر در جنس ماده و فقط با رسیدن ابعاد آن به مقیاس نانو، خواص مواد دستخوش تغییرات فراوان می‌شود؟ دو دلیل اصلی برای این تغییر خواص می‌تواند وجود داشته باشد. یکی از آنها اثرات سطحی است و دیگری ورود به محدوده فیزیک کوانتوم. در ادامه هر کدام از این دلایل توضیح داده می‌شود.

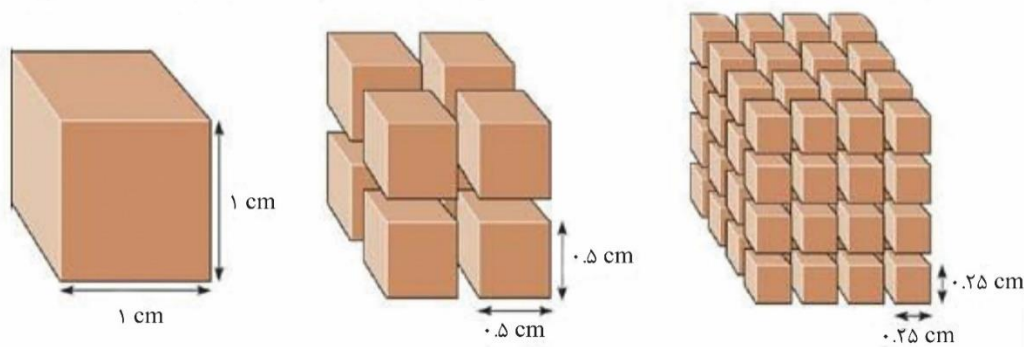
۱-۲- اثرات سطحی

یک مثال بسیار ساده از اثر سطح، مقایسه بین حل شدن شکر و قند در چای است. همان‌طور که می‌دانید، شکر نسبت به قند بسیار سریع‌تر در چای حل می‌شود. دلیل آن ریزتر بودن شکر و در نتیجه بیشتر بودن سطح شکر نسبت به قند (در صورتی که مقدار هر دو یکسان باشد) است. شکر چون سطحش بیشتر است، با چای در تماس بیشتری است و سریع‌تر در آن حل می‌شود (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱- شکر نسبت به قند سطح بیشتری دارد و سریع تر حل می شود.

نانومواد به علت اندازه بسیار کوچکشان، دارای نسبت سطح به حجم بسیار بالایی هستند. برای فهم بهتر این موضوع می توانید یک مکعب با ضلع یک سانتی متر را فرض کنید. فرض کنید می خواهید این مکعب را آنقدر ریز کنید تا هر ضلع آن برابر با یک نانومتر شود. برای این کار مطابق شکل ۱-۲ در هر مرحله آن را از دو مقطع برش می دهید و به هشت مکعب کوچکتر تقسیم می کنید.

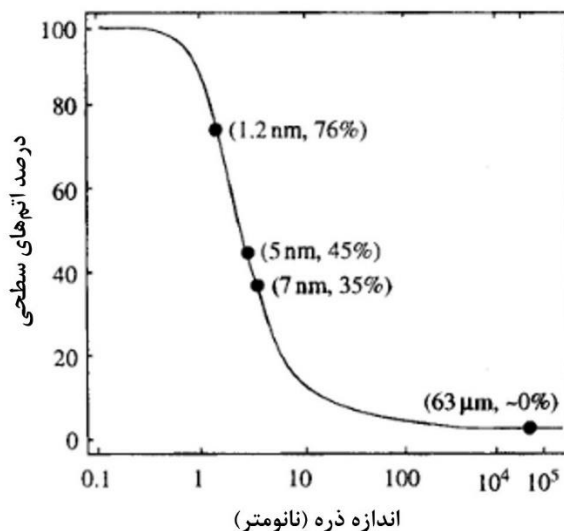


شکل ۱-۲- در هر مرحله برش دهی هشت مکعب کوچکتر ایجاد می شود.

حال چند مورد را باید بررسی و محاسبه نمود. مورد اول اینکه چند مرحله برش دهی نیاز است تا این مکعب با ضلع یک سانتی متر به مکعب هایی با ضلع یک نانومتر تبدیل شود؟ مورد دوم اینکه چند مرتبه باید برش دهی را تکرار کرد تا به این هدف برسیم؟ و مورد آخر هم اینکه مجموع سطح در هر مرحله چقدر است؟ آیا می توانید این محاسبات را انجام دهید؟ در ابتدا این مکعب با ضلع یک سانتی متر تنها مساحت شش ده هزارم متر مربع (معادل ۶ سانتی متر مربع) را دارا بوده است. برای درک بهتر، با این مقدار صرفاً بخش کوچکی از یک کاشی که در کف اتاق تان قرار دارد را می توان پوشاند. ولی پس از ۲۳ مرحله تقسیم آن به مکعب های کوچکتر، حدود ده به توان بیست مکعب کوچکتر بدست می آید که ضلع هر کدام از آنها تنها حدود ۲/۱ نانومتر است و نکته شگفت انگیز این است که با این تعداد مکعب بسیار کوچک حالا می توان سطحی به اندازه ۵۰۳۳ متر مربع را پوشاند! این مقدار تنها مقداری از مساحت یک زمین فوتبال کمتر است! یعنی صرفاً اگر یک مکعب با ضلع یک سانتی متر را آنقدر کوچک کنیم تا به تعداد زیادی مکعب بسیار کوچک با ضلع یک نانومتر تبدیل شود، می توانیم تقریباً یک زمین فوتبال را پوشش دهیم! این در صورتی است که در ابتدا صرفاً با

آن می‌شد بخش کوچکی از یک کاشی را پوشاند! این مثال به خوبی نشان می‌دهد که رسیدن ذرات به ابعاد نانو تا چه میزان شگفت‌انگیزی نسبت سطح به حجم را افزایش می‌دهد.

افزایش نسبت سطح به حجم با کوچکتر کردن مکعب از سانتی‌متر به میکرومتر نیز اتفاق می‌افتد ولی اثر آن قابل توجه نیست و این اثر چشم‌گیر با رسیدن ابعاد به زیر ۱۰۰ نانومتر اتفاق افتاده و هرچه این ریزتر شدن بیشتر شده، این اثر چشم‌گیرتر می‌شود. برای مثال می‌توانید ببینید که کوچکتر کردن ذره از مکعبی به ضلع ۸/۴ نانومتر به ۲/۱ نانومتر باعث افزایش سطح از ۱۲۵۸ متر مربع به ۵۰۳۳ مترمربع شده است. در شکل ۱-۳ تاثیر اندازه ذره بر نسبت سطح به حجم را مشاهده می‌کنید.



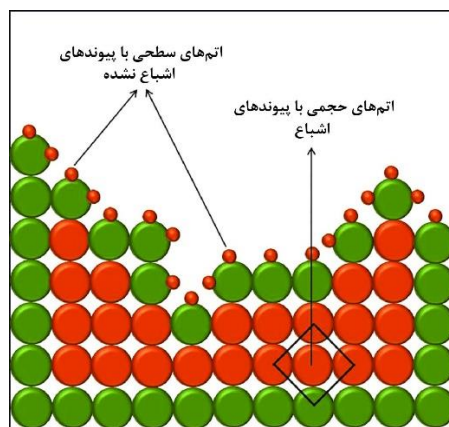
شکل ۱-۳- تاثیر کاهش اندازه ذره بر نسبت اتم‌های سطحی (نسبت سطح به حجم)

همان‌طور که در شکل ۱-۳ مشاهده می‌کنید، با کوچکتر کردن اندازه ذره از ابعاد بزرگ در حد یک متر تا ابعاد میکرومتری، تغییر قابل توجهی در درصد اتم‌های سطحی مشاهده نمی‌شود. برای مثال برای یک ذره ۶۳ میکرومتری، نسبت اتم‌های سطحی به قدری کم است که آن را صفر در نظر می‌گیرند. این به این معنی است که تقریباً تمام اتم‌های تشکیل‌دهنده این ذره میکرومتری درون حجم هستند و نسبت اتم‌های سطحی آن به اتم‌های درون حجم آن به قدری کم است که می‌توان از آنها چشم‌پوشی کرد.

اما با کوچکتر شدن ذره و رسیدن ابعاد آن به زیر صد نانومتر، افزایش درصد اتم‌های سطحی قابل توجه می‌شود و هرچه اندازه کمتر می‌شود، شیب افزایش نسبت اتم‌های سطحی نیز بیشتر می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌کنید، در یک نانوذره با قطر ۷ نانومتر، تقریباً ۳۵ درصد اتم‌های تشکیل‌دهنده آن بر روی سطح قرار دارند. در نتیجه دیگر در این ابعاد اثر اتم‌های سطحی قابل چشم‌پوشی نیست. در یک نانوذره با قطر ۲/۱ نانومتر، تقریباً ۷۶ درصد اتم‌ها در سطح قرار دارند! یعنی در این ابعاد بسیار کوچک، تعداد اتم‌هایی که در سطح قرار دارند بیشتر از اتم‌هایی است که درون حجم ذره هستند!

همان‌طور که مشاهده می‌کنید در دو ناحیه نمودار تقریباً مسطح است. یکی در اندازه‌های بزرگتر از صد نانومتر که دلیل آن ذکر شد. دیگری نیز در اندازه‌های کمتر از یک نانومتر که دلیل آن نیز این است که در این اندازه‌ها دیگر تقریباً تمام اتم‌ها در سطح هستند و نسبت سطح به حجم ثابت و تقریباً برابر با صد درصد در نظر گرفته می‌شود.

تا اینجا فهمیدیم که با رسیدن ابعاد ذرات به زیر صد نانومتر، نسبت سطح به حجم آنها به صورت چشم‌گیر افزایش می‌یابد و سهم اتم‌هایی که بر روی سطح هستند چشم‌گیر می‌شود. در نتیجه اتم‌های سطحی دیگر می‌توانند بر روی خواص شیمیایی و فیزیکی ماده تاثیر بگذارند. حال سوال بعدی اینجاست که اتم‌های سطحی چه تفاوتی با اتم‌های درون حجم می‌کنند؟ برای پرسش به این پاسخ به شکل ۴-۱ توجه کنید.



شکل ۴-۱- مقایسه بین اتم‌های سطحی و اتم‌های حجمی

در شکل ۴-۱ می‌توانید اتم‌های حجمی (اتم‌هایی که در سطح ذره نیستند) و اتم‌های سطحی را مشاهده کنید. همان‌طور که می‌بینید اتم‌های حجمی تمام پیوندهای ممکن (در این مثال برابر با چهار تا است) را برقرار کرده‌اند و اشباع هستند. اما اتم‌های سطحی تعدادی پیوند شکسته شده یا ناقص دارند که با دایره‌های قرمز رنگ کوچک نمایش داده شده است. در نتیجه، تفاوت بین اتم‌های سطحی و حجمی دارا بودن پیوندهای ناقص و یا اصطلاحاً عدم اشباع شدن اتم‌های سطحی می‌باشد. این اتم‌ها به دلیل داشتن پیوندهای شکسته شده، نسبت به اتم‌های حجمی واکنش‌پذیرتر و ناپایدارترند و تمایل به اشباع شدن دارند. به همین دلیل است که وقتی نسبت اتم‌های سطحی در یک ذره زیاد می‌شود، آن ذره بسیار واکنش‌پذیرتر شده و بسیاری از خواص شیمیایی و فیزیکی نانومواد در اثر افزایش نسبت سطح به حجم تغییر می‌کند.

همان‌طور که گفته شد، افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه‌ی ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. افزایش سطح، واکنش‌پذیری نانو مواد را به شدت افزایش می‌دهد زیرا تعداد مولکولها یا اتم‌های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم‌ها یا مولکولهای موجود در توده‌ی نمونه بسیار زیاد است، به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره (agglomeration) یا کلوخه‌ای شدن دارند. به عنوان مثال در مورد نانو ذرات فلزی، به محض قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانومواد، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر، یک پایدارکننده را بایستی به آنها اضافه کرد که آنها را قادر می‌سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند.

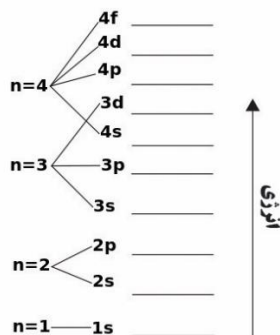
البته این خاصیت مزایایی هم در بر دارد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می‌باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از این مواد، پیوندهای شیمیایی مستحکم‌تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام آن به شدت

افزایش می‌یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تأثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تأثیر گذار است.

۱-۳- ورود به دنیای فیزیک کوانتوم

دلیل دوم از خواص ویژه بعضی از نانومواد، ورود به دنیای فیزیک کوانتوم و گسسته‌شدن ترازهای انرژی است. قبل از هرچیزی باید اعلام نمود که این پدیده برای تمام نانومواد صادق نیست و صرفاً برای نانومواد کوانتومی این اتفاق می‌افتد. نانومواد کوانتومی، نانومواد هستند که یک، دو یا سه بعد آنها کمتر از ابعاد بحرانی لازم برای دنیای فیزیک کوانتوم است. ابعاد بحرانی برای رساناها حدود ۱۰ نانومتر و برای رساناها حدود ۱-۳ نانومتر است. این بدان معنی است که نانو ساختارهای کوانتومی اگر نیمه‌رسانا باشند حداقل یکی از ابعاد آنها حدوداً کمتر از ۱۰ نانومتر است و اگر رسانا باشند حداقل یکی از ابعاد آنها کمتر از ۱-۳ نانومتر است. البته اگر بخواهیم دقیق‌تر بگوییم، باید بگوییم که ابعاد بحرانی برای نیمه‌هادی‌ها برابر با شعاع بور اکسایتون الکترون حفره (که حدوداً ۱۰ نانومتر می‌شود) و در رساناها برابر با طول موج الکترون فرمی (که حدوداً ۱-۳ نانومتر می‌شود) است. منظور از شعاع بور اکسایتون الکترون حفره، فاصله متوسط بین الکترون‌ها و حفرات در یک نیمه‌هادی و منظور از طول موج الکترون فرمی، طول موج پرنرژی‌ترین الکترون یک رسانا است.

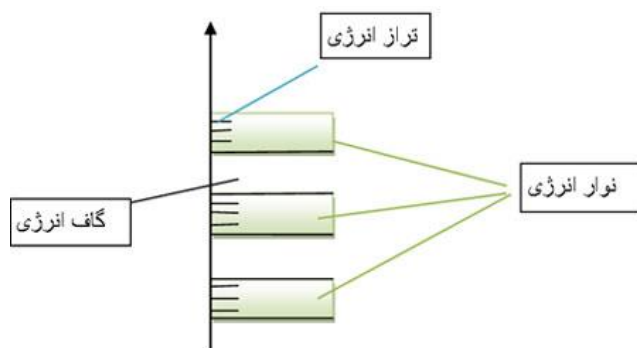
در شکل ۱-۵ ترازهای انرژی یک تک اتم نمایش داده شده است. این ترازها در واقع نمایانگر اوربیتال‌های الکترونی هستند که در بررسی ساختار انرژی اتم‌ها از آنها استفاده می‌شود. با توجه به عدد اتمی عناصر مختلف (مشخص‌شدن تعداد الکترون‌های آنها) می‌توان ترازهای انرژی آنها را مشخص کرد.



شکل ۱-۵- ترازهای انرژی یک تک اتم مرتب شده بر حسب انرژی

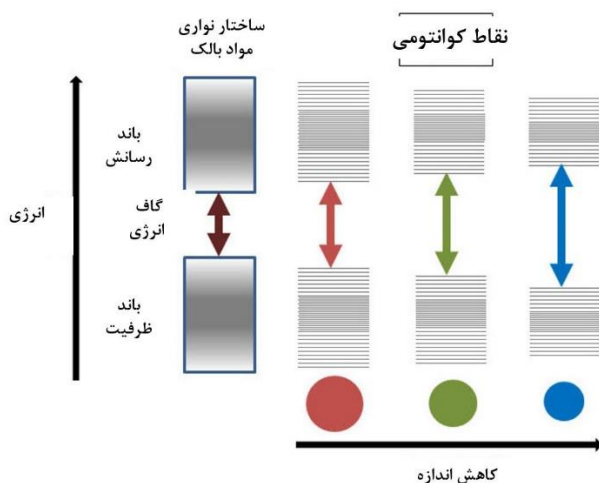
در موادی که در اطراف ما وجود دارند، ما با تک اتم‌ها سروکار نداریم بلکه آنها متشکل از تعداد بسیار زیادی اتم هستند. در نتیجه قرارگیری اتم‌های بسیار زیاد در کنار یکدیگر در یک ماده، برهمکنشی بین ترازهای انرژی آن اتم‌ها به وجود می‌آید و در اثر قرارگیری ترازهای انرژی اتم‌ها در کنار یکدیگر، نوارهای انرژی ایجاد می‌شود که در شکل ۱-۶ به صورت شماتیک نشان داده شده است.

در نتیجه نوارهای انرژی به خاطر وجود تعداد بسیار زیاد اتم در یک ماده حجیم به وجود آمده‌اند، چراکه هر اتم که به ماده اضافه می‌شود، ترازهای انرژی‌اش نیز به آن ماده اضافه می‌شود و با ترازهای انرژی سایر اتم‌ها برهمکنش کرده و نوار انرژی را تشکیل می‌دهد.



شکل ۱-۶- قرار گرفتن ترازهای انرژی اتم‌ها در کنار یکدیگر و ایجاد نوار انرژی

همان‌طور که مشاهده کردید، اتم‌ها دارای تراز انرژی هستند و مواد حجیم نیز دارای نوار انرژی هستند. اما نانومواد کوانتومی ابعاد کوچکی دارند و در نتیجه از تعداد اتم‌های بسیار کمتری تشکیل شده‌اند. در نتیجه وجود تعداد اتم‌های کمتر در نانومواد کوانتومی، ترازهای انرژی کمتری با یکدیگر برهمکنش می‌کنند. به همین علت ساختار انرژی نانومواد کوانتومی بینابین ساختار تک اتم‌ها و مواد حجیم قرار می‌گیرد. یعنی نه صرفاً دارای ترازهای انرژی هستند و نه دارای نوار انرژی. در نانومواد کوانتومی به علت وجود تعداد اتم‌های کم، گسسته شدن نوارهای انرژی رخ می‌دهد. این مورد در شکل ۱-۷ نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱-۷ می‌بینید، در نانومواد کوانتومی (در اینجا نقاط کوانتومی) برخلاف مواد حجیم دیگر نوار انرژی وجود ندارد بلکه تعدادی تراز انرژی نزدیک به هم مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۷- تبدیل نوارهای انرژی به تراز انرژی با کوچکتر شدن اندازه نانوذره نیمه رسانا (نقاط کوانتومی) و تاثیر آن بر خواص نوری

گسسته شدن ترازهای انرژی باعث رخ دادن خواص ویژه‌ای در نانومواد کوانتومی می‌شود. برای مثال می‌توان به خواص نوری ویژه نقاط کوانتومی یا رسانایی الکتریکی نانوسیم‌های کوانتومی اشاره نمود. برای مثال در شکل ۱-۷ مشاهده می‌کنید که کاهش اندازه

نقاط کوانتومی باعث تغییر رنگ تابشی آنها از قرمز به رنگ آبی شده است. این تغییر به خاطر کم شدن تعداد اتم‌ها از نقطه کوانتومی در نتیجه کوچکتر شدن آن و حذف ترازهای انرژی اتم‌های جدا شده رخ می‌دهد. در اثر کم شدن ترازهای انرژی گاف انرژی نقطه کوانتومی بیشتر شده است و رنگ تابشی آن پرانرژی‌تر (یعنی از قرمز به سمت آبی) تغییر کرده است.

علاوه بر این، کوچکتر بودن ابعاد نانوذرات از طول موج بحرانی نور، آنها را نامرئی و شفاف می‌نماید. این خاصیت باعث شده است تا نانو مواد برای مصارفی چون بسته‌بندی، مواد آرایشی و روکش‌ها مناسب باشند.

۱-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

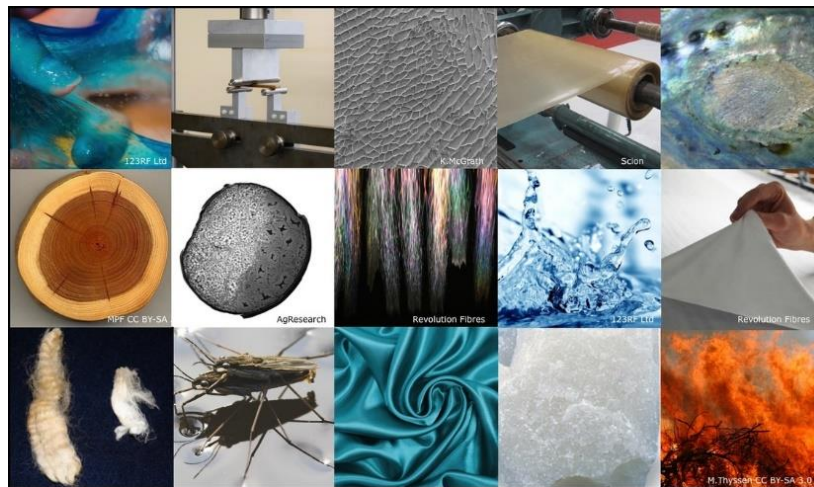
نانومواد دارای ویژگی‌های جدید و ویژه در خواص شیمیایی و فیزیکی همچون واکنش‌پذیری، خواص الکتریکی، حرارتی، مکانیکی و نوری هستند. دلیل این امر اثرات سطحی و ورود به دنیای فیزیک کوانتوم است. منظور از اثرات سطحی، افزایش نسبت سطح به حجم در ابعاد زیر صد نانومتر است. منظور از ورود به دنیای فیزیک کوانتوم، گسسته شدن نوارهای انرژی و تبدیل به ترازهای انرژی است. این مورد برای تمام نانومواد صادق نیست و صرفاً برای نانومواد کوانتومی اتفاق می‌افتد. دلیل خواص ویژه نوری نقاط کوانتومی و همین‌طور رسانایی الکتریکی نانوسیم‌های کوانتومی، ورود به دنیای فیزیک کوانتوم است.

۲- مفهوم خاصیت ماده و عوامل موثر در تغییر مواد



۲-۱- مقدمه

از مواد رایجی که روزانه با آنها سروکار داریم می‌توان آب، اجسام فلزی، پلاستیکی و چوبی را نام برد که ویژگی‌های متفاوتی نسبت به یکدیگر دارند. مواد مختلف اعم از مواد فلزی، سرامیکی، پلیمری و کامپوزیتی با توجه به خواصشان در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. شاید تا به حال از خود پرسیده باشید که "چه عواملی باعث تفاوت مواد می‌شوند به گونه‌ای که هر یک برای کاربردهایی خاص مناسب هستند؟" در نگاه اول به نظر می‌رسد تفاوت مواد به این دلیل باشد که هر یک حاوی عناصر و ترکیب شیمیایی مختلف هستند. اما خواهید دید که موادی با عناصر و ترکیبات تشکیل‌دهنده یکسان، می‌توانند متفاوت از یکدیگر و دارای خواص مختلفی باشند، مانند الماس و گرافیت و حتی بر عکس، موادی با عناصر و ترکیبات متفاوت دارای ویژگی‌های مشابه باشند. پس چه عواملی تعیین‌کننده خواص ماده است؟ مفهوم خاصیت ماده چیست؟



شکل ۱-۱- مواد مختلفی که روزانه با آنها سروکار داریم.

۲-۲- ماده و خاصیت ماده چیست؟

به زبان ساده می‌توان گفت هر چیزی که جرم دارد و حجمی از فضا را اشغال می‌کند، ماده است. به اطراف خود نگاه کنید و به این فکر نمایید که هریک از اجسام اطرافتان از چه ماده‌ای ساخته شده است. در واقع مواد هستند که اشیای موجود در پیرامون ما را تشکیل می‌دهند. هر یک از این مواد دارای ویژگی‌ها و خواصی هستند که آنها را برای کاربردهای خاص مناسب کرده است. دانشمندان و مهندسان نیز همواره خواص مواد مختلف را مورد آزمایش و اندازه‌گیری قرار داده تا با یکدیگر مقایسه کنند و ماده‌ی مناسب با خواص لازم برای کاربرد مورد نظر خود را بیابند.

خواص ماده، ویژگی‌هایی است که می‌توانیم آنها را حس (دیدن، شنیدن، بویایی و لمس کردن)، اندازه‌گیری یا آزمایش کنیم. مواردی همچون جرم، چگالی، رسانایی، انعطاف‌پذیری، سختی، نرمی، رنگ و گرمای اشتعال از خاصیت‌های ماده هستند. دسته‌بندی‌های گوناگونی برای خواص مواد وجود دارد اما به‌طور کلی می‌توان آنها را به دو دسته‌ی خواص فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی کرد. عواملی نظیر جنس ماده، ساختار اتمی ماده و در نهایت اندازه ماده تاثیر بسزایی بر روی خواص ماده دارند. در ادامه هر یک از این خواص به‌طور مختصر معرفی شده‌اند.

۲-۲-۱- خاصیت فیزیکی

ویژگی‌هایی از ماده که قابل اندازه‌گیری و مشاهده هستند بدون اینکه ترکیب اصلی ماده تغییر کند، به عنوان خواص فیزیکی مواد محسوب می‌شوند. ویژگی‌هایی همچون جرم، حجم، چگالی، نقطه جوش و رسانایی از جمله خواص فیزیکی مواد هستند. قابل ذکر است که ویژگی‌های مکانیکی ماده، خود نوعی خاصیت فیزیکی محسوب می‌شوند که رفتار مواد را در اثر اعمال نیرو نشان می‌دهند. این خواص در بخش‌های مربوطه به تفصیل بیان شده‌اند.

۲-۲-۲- خاصیت شیمیایی

خواص شیمیایی در طول یا پس از انجام واکنش شیمیایی قابل مشاهده هستند. ویژگی‌هایی همچون واکنش‌پذیری، انرژی سطحی، مقاومت به خوردگی، سمیت و اشتعال‌پذیری از خواص شیمیایی ماده به شمار می‌روند.

۲-۳- عوامل تعیین‌کننده خاصیت ماده

برخلاف صورتان، خاصیت ماده تنها به عناصر و ترکیب شیمیایی سازنده‌ی آن بستگی ندارد. یعنی تنها با مشخص شدن عناصر و ترکیب شیمیایی تشکیل‌دهنده، تمام اسرار مربوط به خواص ماده مشخص نمی‌شود. برای مثال دو ماده‌ی گرافیت و الماس، هر دو از عنصر کربن هستند و توسط پیوندهای کوالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند. پس چه چیزی باعث تفاوت خاصیت این دو ماده شده است؟ به طوری که الماس به عنوان سخت‌ترین ماده‌ی طبیعی شناخته شده است؛ و گرافیت به علت نرمی بسیار به عنوان روان‌کننده

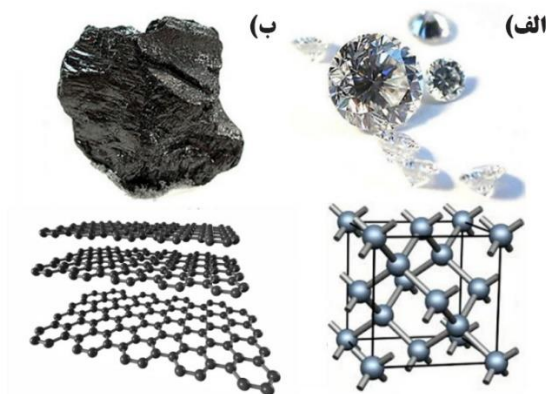
کاربرد دارد. به طور کلی می‌توان گفت که عوامل مؤثر بر خاصیت مواد عبارتند از نوع عناصر تشکیل‌دهنده و پیوند بین اتم‌ها، ساختار و ریزساختار مواد. در ادامه هر یک به طور مختصر معرفی خواهند شد.

۲-۳-۱- عناصر تشکیل‌دهنده و پیوند بین اتم‌ها

چرا نمک فلزات در حالت جامد رسانایی الکتریکی ندارند، اما خود فلزات در حالت جامد دارای رسانایی الکتریکی هستند؟ در نمک بین اتم‌های فلزی و اتم‌های عنصر نافلز، پیوند یونی وجود دارد. بنابراین الکترون‌ها که می‌توانند علت اصلی رسانایی الکتریکی باشند، در پیوند یونی به کار گرفته شده و نمی‌توانند آزادانه حرکت کنند، در نتیجه نمک جامد رسانایی الکتریکی ندارد. اما در مواد فلزی، اتم‌ها به علت وجود پیوند فلزی، درون دریایی از الکترون‌ها شناورند؛ به همین علت فلزات رسانای الکتریسیته هستند. پس نوع پیوند بین اتم‌ها و عناصر موجود در ماده، یک عامل تعیین‌کننده‌ی خاصیت آن محسوب می‌شود. اما تنها دانستن این مورد کافی نیست.

۲-۳-۲- ساختار مواد

شاید مثال الماس و گرافیت، ذهن شما را مشغول کرده باشد که چه چیزی موجب تفاوت خواصشان شده است. این دو که هم از عنصر یکسان تشکیل شده‌اند، هم اتم‌هایشان توسط پیوند شیمیایی یکسان (کوالانسی) به یکدیگر متصل شده‌اند. تفاوت در چیست؟ در الماس اتم‌های کربن از هر چهار جهت با سایر اتم‌های کربن پیوند کوالانسی دارند و شبکه‌ای سه بعدی مستحکمی را تشکیل داده‌اند (شکل ۲-۲-الف). در گرافیت اتم‌های کربن از سه جهت (در یک صفحه) به یکدیگر متصل شده‌اند، به گونه‌ای که هر صفحه حاوی شش ضلعی‌های به هم پیوسته است (شکل ۲-۲-ب). در نهایت با روی هم قرار گرفتن این صفحات، گرافیت شکل می‌گیرد. قابل ذکر است که بین این صفحات پیوند کوالانسی وجود ندارد و نیروی جاذبه‌ی بسیار ضعیف‌تری، آنها را کنار یکدیگر قرار داده است. بنابراین، گرافیت به اندازه‌ی الماس استحکام ندارد، به گونه‌ای که صفحات آن در یک جهت می‌توانند با اعمال مقدار اندکی نیروی یکدیگر بلغزند.



شکل ۲-۲- الف) ساختار الماس و ب) ساختار گرافیت.

با توضیحاتی که در رابطه با تفاوت ساختار گرافیت و الماس ارائه شد مشخص می‌گردد که دلیل نرمی گرافیت و سختی الماس در چیست. همانطور که دیدید ساختار مواد به همراه مشخص کردن نوع، تعداد و چگونگی پیوندهای تشکیل‌دهنده، تأثیر به‌سزایی در خواص مواد دارد. بنابراین از طریق مطالعه در ساختار مواد، بسیاری از رفتارها و خواص آنها را می‌توان پیش‌بینی کرد. هم‌چنین برای دستیابی به برخی از خواص می‌توان ساختار متناسب با آنها را طراحی نمود.

۲-۳-۳- ریزساختار مواد

در بسیاری از موارد، تنها دانستن ساختار ماده برای پیش‌بینی خواص آن کافی نیست. برای مثال با آگاهی از اینکه گرافیت در یک جهت دارای پیوندهای کوالانسی است و در جهت عمود به صفحات، پیوند کوالانسی ندارد، این تصور به ذهن می‌رسد که گرافیت در یک جهت سختی داشته باشد و در جهت دیگر به راحتی روی کاغذ کشیده شود. اما همواره مشاهده کرده‌اید که با گرفتن مداد در جهت‌های مختلف، باز هم گرافیت به راحتی به کاغذ منتقل می‌شود. علت چیست؟

در واقع اگر نگاه میکروسکوپی به مغز مداد داشته باشیم خواهیم دید که توده‌ی گرافیت، یکپارچه و منظم نیست؛ بلکه متشکل از دانه‌های گرافیت مستقل از هم است که هر یک جهت‌گیری متفاوتی نسبت به دیگری دارد. به عبارت دیگر در هر دانه گرافیت لایه‌های متشکل از اتم‌های کربن به صورت کاملاً منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. با این وجود، این لایه‌های منظم در دو دانه مجاور به یکدیگر دارای یک زاویه نسبت به یکدیگر می‌باشند. در مرز دو دانه ناحیه‌ای به نام مرزدانه یافت می‌شود که برخلاف دانه‌ها دارای نظم اتمی نیست. بنابراین همیشه بخش‌هایی وجود دارند که دارای زاویه و جهت مناسب برای حرکت و کنده شدن صفحات گرافیت هستند، که ما بدون نگرانی از جهت و زاویه‌ی قرار گرفتن مداد می‌توانیم به راحتی بنویسیم یا طراحی کنیم. پس در تعیین خواص مواد باید علاوه بر موارد گفته شده، به ریزساختار مواد نیز توجه داشته باشیم.

۲-۴- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این بخش مفهوم ماده، خاصیت ماده و انواع آن گفته شد. به‌طور کلی ماده دارای خواص فیزیکی و خواص شیمیایی است. عوامل تعیین‌کننده خاصیت ماده نیز به‌طور مختصر معرفی شدند. این عوامل عبارت بودند از عناصر و پیوندهای شیمیایی موجود در ماده، ساختار مواد و ریزساختار مواد. به‌طور ساده می‌توانیم خواص توده‌ای مواد را مشابه با خصوصیات یک شهر بدانیم. اگر عناصر تشکیل‌دهنده مواد به صورت مصالح به کار گرفته شده در ساختمان‌های شهر، ساختار مواد (که چگونگی قرار گرفتن عناصر در کنار یکدیگر و اتصالات میان آنها را مشخص می‌کند) به صورت ساختمان‌های شهر و ریزساختار مواد (که چگونگی کنار هم قرار گرفتن ساختار میکروسکوپی را معین می‌کند) به صورت الگوهای شهرسازی در نظر گرفته شوند. با این تشبیه خصوصیات یک شهر نه تنها به مصالح (ترکیب شیمیایی به کار رفته در آن) بلکه به معماری ساختمان‌ها (ساختار) و مدل شهرسازی (ریزساختار) نیز وابسته خواهد بود.

۳- خواص نوری نانومواد

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که اندازه ذره بر روی خواص مختلف ماده از قبیل خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی، مغناطیسی و ... مانند انرژی پیوند بین اتم‌ها، واکنش‌پذیری شیمیایی، انحلال‌پذیری، نقطه ذوب، استحکام ماده، مغناطش اشباع، میزان وادارندگی و بعضی کمیت‌های دیگر اثرگذار می‌باشند که این تغییرات عمدتاً به افزایش مساحت سطح و نیز ملاحظات کوانتومی در انتقال از دنیای حجیم و پیوسته به دنیای نانو مرتبط می‌شود و همین تغییرات به دلیل کاربردهای فراوان‌شان در صنعت و پزشکی و ... توجهات ویژه‌ای را در پژوهش‌ها به خود اختصاص داده است.

رفتار نانوذرات در مواجهه با امواج نور با مواد توده‌ای متفاوت است و این ویژگی یکی از تفاوت خواص بین مواد توده‌ای و نانوذرات است. در نانوذرات با تغییر در اندازه آن‌ها، فاصله بین ترازهای انرژی تغییر کرده و بنابراین میزان جذب نور در آن‌ها تغییر می‌کند. در نتیجه نانوذرات از یک جنس مشخص با تغییر در اندازه، می‌توانند به رنگ‌های متفاوتی مشاهده شوند. در این بخش، به مطالعه مباحثی همچون برهمکنش نور با ماده و خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی خواهیم پرداخت.

۳-۱- مقدمه

برخی از نانومواد خواص نوری متفاوتی را مانند رنگ یا شفافیت در مقیاسه با مواد توده‌ای نمایش می‌دهند. از دیدگاه کاربردهای صنعتی، خواص نوری نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها بسیار مورد توجه هستند. برای درک بهتر خواص نوری نانومواد ابتدا در این بخش چند اصل مهم مربوط به نور را با هم مرور کرده و سپس خواص نوری مواد نانومقیاس را بررسی می‌کنیم.

۳-۲- برهمکنش نور با ماده

رنگ ماده به علت برهمکنش بین نور و شیء است. دیده شدن اشیای درون اتاق هنگامیکه چراغ روشن می‌شود، به سبب انتشار نور در اتاق و بازگشت نور از سطح اشیاء و رسیدن آن به چشم است. در واقع نور با طول موج معین از محیط اطراف جسم به آن برخورد می‌کند، سپس بخشی از این نور با طول موج مشخص در محدوده نور مرئی به چشم منعکس می‌شود. این فرآیند، جسم را به رنگ خاصی نمایش می‌دهد. برای مثال برگ‌ها که به دلیل کلروفیل (نوعی رنگدانه) به رنگ سبز نمایش داده می‌شوند، طیف‌هایی با رنگ قرمز و آبی را جذب کرده و رنگ سبز را منعکس می‌کنند. به‌طور کلی، نور برخوردکننده به ماده می‌تواند عبور کند (T) جذب شود (A) و یا منعکس گردد (R) و همواره داریم:

$$T+R+A=100$$

که در رابطه بالا T میزان عبور، R میزان انعکاس و A میزان جذب هستند که همگی بر حسب درصد بیان می‌شوند.

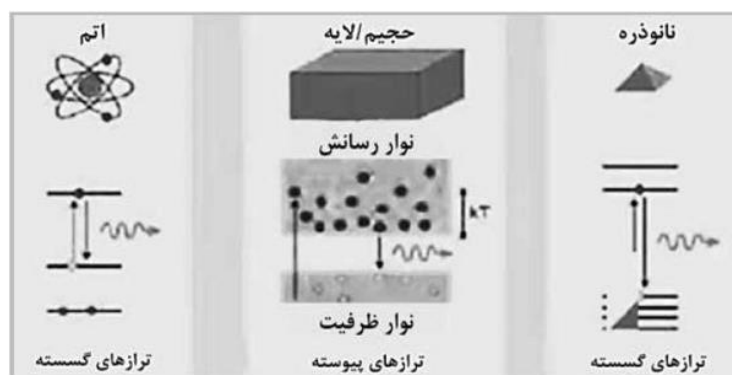
بازتاب (R) زمانی اتفاق می‌افتد که نور به سطح صافی برخورد کرده و امواج برخوردکننده بدون انحراف و مستقیماً به محیط اولیه برگردد. امواج منعکس شده یا امواج برخوردکننده ساختار هندسی یکسانی دارند. سطح‌های صیقلی نظیر ورقه‌های تمیز نیکلی یا

نقره‌اندود، یا شیشه‌هایی که یکطرف آن‌ها جیوه اندود شده است، نظیر آینه‌ها، پدیده بازتاب را به خوبی نشان می‌دهد. جذب (A) فرآیندی است که با انتقال انرژی همراه است. سطوح انرژی مواد که از تجمع ترازهای انرژی اتمی به وجود آمده است، امواج نوری معینی را جذب می‌کنند. این فرآیند، یک پدیده مولکولی است که به ماهیت شیمیایی و ساختار مواد (نه به اندازه مولکولی یا خوشه‌ها) وابسته است و با انتقال، ارتعاش و چرخش الکترون‌ها همراه است. مواد فلئوئورسانس دار نمونه‌ای از مواد هستند که امواج با طول موج مشخصی را جذب می‌کنند. در واقع فلئوئورسانس از جمله خواص فیزیکی برخی مواد شیمیایی (مانند روی سولفید) است که نور با طول موج معینی را جذب می‌کنند و به جای آن نور با طول موج بلندتری را منتشر می‌سازند. عبور (T) به قابلیت نور برای عبور از یک ماده گفته می‌شود. این پدیده مکمل جذب است. انتقال نور بعد از بازتاب، تفرق و جذب اتفاق می‌افتد. مواد بسته به جنس و ساختارشان امواج مختلفی را از خود عبور داده و هم‌چنین برخی از آن‌ها را جذب می‌کنند.

تفرق (S) زمانی رخ می‌دهد که پرتو به ساختاری در مقیاس طول موج خود برخورد کند. بنابراین، این پدیده فرآیندی فیزیکی است که به اندازه خوشه، ضریب شکست خوشه و ضریب شکست محیط سوسپانسیون بستگی دارد. همان‌طور که گفتیم، این فرآیند برهمکنش فیزیکی است (یعنی هیچ انتقال انرژی برخلاف جذب در حین تفرق اتفاق نمی‌افتد) و انرژی مجدداً در مسیرهای معینی جهت‌گیری می‌کند. طول موج نور ورودی و نور خروجی یکسان است. نور پس از برخورد به خوشه‌ها در محیط کلونیدی تغییر مسیر می‌دهد، پس از تغییر مسیر اولیه به خوشه‌های دیگری برخورد کرده و مجدداً تغییر مسیر می‌دهد. این پدیده تفرق چندگانه نامیده می‌شود. این پرتو می‌تواند در مسیری که آمده، برگردانده شود (تفرق برگشتی) یا در مسیری که از ابتدا در حال حرکت بود به سمت جلو رانده شود (تفرق جلو). بیشینه تفرق در طول موج‌های دو برابر اندازه خوشه اتفاق می‌افتد. بنابراین، اگر خوشه‌ای حدوداً ۲۰۰ نانومتر باشد، بیشینه تفرق در ۴۰۰ نانومتر (در محدوده طول موج مرئی) مشاهده می‌شود. تفرق به بخش‌های بازتاب (تفرق برگشتی) و عبور (تفرق جلو) در معادله تقسیم می‌شود. نوری که جذب شده است نمی‌تواند متفرق شود.

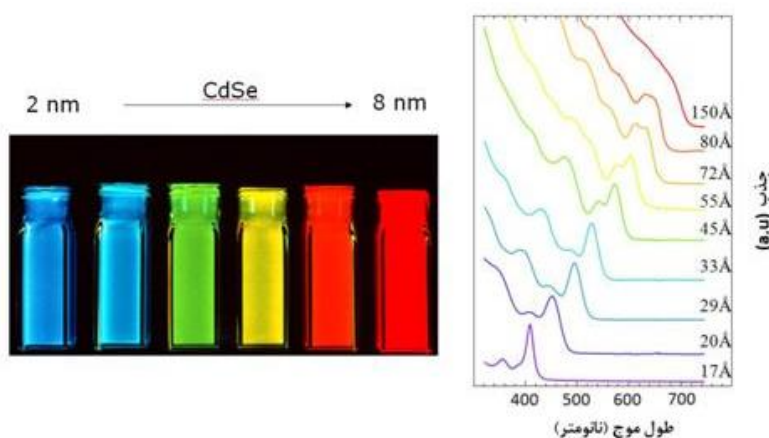
۳-۳- خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی

همان‌طور که می‌دانید با کوچکتر شدن اندازه ذرات تا ابعاد نانو ترازهای انرژی آنها از حالت پیوسته به گسسته تغییر می‌کند. در صورتی که انرژی فوتون نور (امواج الکترومغناطیس) فرودی برابر با فاصله با ترازهای انرژی اتم باشد، الکترون‌های موجود در ترازهای انرژی اتم، انرژی نور را جذب و به ترازهای انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. در سمت چپ شکل ۳-۱ برانگیختگی الکترون‌ها در اتم نشان داده شده است.



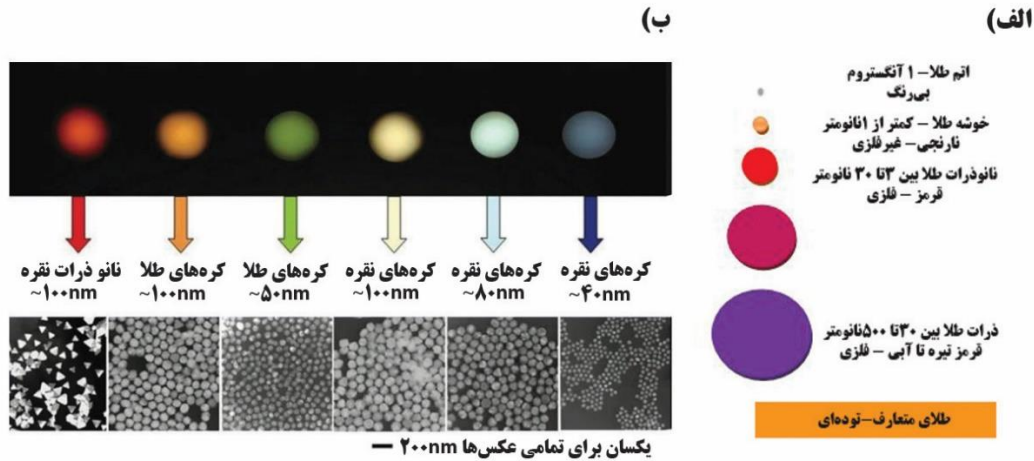
شکل ۳-۱- برانگیختگی الکترون‌ها به ترتیب از چپ در اتم‌ها، در مواد معمولی و در نانوذرات

همان‌طور که در قسمت وسط شکل ۳-۱ هم مشخص است، جذب نور در مواد معمولی که نوار انرژی پیوسته دارند هم اتفاق می‌افتد و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند (البته در اینجا انرژی گرمایی هم می‌تواند باعث برانگیختگی الکترون‌ها به نوار رسانش شود). در قسمت راست شکل ۱ نیز سازوکار جذب نور توسط نانوذرات نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱-۳ نیز مشخص است، نانوذرات هم مانند اتم‌ها دارای ترازهای انرژی گسسته هستند. از این رو به نانوذرات اتم‌های مصنوعی هم گفته می‌شود. هم‌چنین به نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر و خصوصاً نانوذرات نیمه‌رسانا، نقطه کوانتومی گفته می‌شود، با تغییر اندازه‌ی نانوذرات نیمه‌رسانا، فاصله ترازهای انرژی در آن‌ها تغییر می‌کند. هرچه اندازه نانوذرات کوچکتر شود، فاصله بین ترازهای انرژی و باندگپ بیشتر می‌شود و هرچه اندازه نانوذرات بزرگتر باشد، فاصله بین ترازهای انرژی کمتر می‌شود. این نکته باعث می‌شود که بتوان با تغییر اندازه نانوذرات، فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها را طوری تنظیم کرد که امواج خاصی را جذب کنند. به عنوان مثال می‌توان ابعاد نانوذرات از جنس مشخص را طوری تنظیم کرد که امواج فرسرخ، فرابنفش، رادیویی و غیره را جذب کنند. از این خاصیت در صنایع نظامی و الکترونیک استفاده‌های زیادی می‌شود. رنگ‌های مختلف نانوذرات CdSe در ابعاد مختلف (در شکل ۳-۲)، نشان از تفاوت در فاصله بین ترازهای انرژی آن‌ها دارد.



شکل ۳-۲- رنگ و نمودار جذب نانوذرات CdSe در ابعاد مختلف

حتما بارها خرده‌های یک شیشه شکسته شده را دیده‌اید. ذرات حاصل از شکست یک شیشه هرچقدر هم که کوچک باشند، باز به بی‌رنگی و شفافیت شیشه اولیه هستند. اما این قاعده در مقیاس نانو صادق نیست. یعنی موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آن‌ها، با رنگ ذرات بزرگترشان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده‌ترین نمونه‌های این مواد هستند. شکل (۳-۳-الف) نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آن‌ها نشان می‌دهد. این پدیده در دنیای ماکرومقیاس یک اتفاق غیرمعمول است اما از آن غیرعادی‌تر این است که نانوذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می‌دهند. شکل (۳-۳-ب) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل‌های هندسی مختلف نشان می‌دهد. علت تغییر رنگ در نانوذرات فلزی پدیده‌ای موسوم به رزونانس پلاسمون سطحی موضعی (LSPR) است که در بخش بعدی در مورد آن صحبت خواهیم کرد.



شکل ۳-۳- الف) رنگ نانوذرات طلا در اندازه‌های مختلف، ب) رنگ نانوذرات طلا و نقره در شکل و اندازه‌های مختلف

یکی از ویژگی‌های پرکاربرد برخی از نانومواد شفافیت آن‌ها است. تفرق نور مرئی دلیل ظاهر شدن رنگ سفید در کرم‌های ضدآفتاب است. این کرم‌های ضدآفتاب حاوی خوشه‌های روی اکسید و تیتانیوم‌دی‌اکسید با اندازه حدوداً ۲۰۰ نانومتر است. نور مرئی با این خوشه‌ها برهمکنش داده و همه امواجش متفرق می‌شوند. ترکیب طیف مرئی، سفید است بنابراین ضدآفتاب سفید به نظر می‌رسد. اگر ابعاد خوشه کاهش یابد برای مثال از ۲۰۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر تغییر کند، بیشینه تفرق در طول موج ۲۰۰ نانومتر اتفاق می‌افتد و منحنی به امواج کوتاه‌تر که در محدوده نور مرئی نیستند، انتقال می‌یابد. این امر باعث می‌شود که این ماده با اندازه کوچکتر (۱۰۰ نانومتر) سفید نباشند بلکه شفاف به نظر برسند (شکل ۳-۴ را ببینید).



شکل ۳-۴- تغییر رنگ ذرات تیتانیوم‌اکسید بر حسب اندازه

۳-۴- رنگ در کلوئیدهای فلزی (پلاسمون سطحی)

به‌طور کلی، یکی از خواص متمایزکننده نانوذرات فلزی در مقایسه با مواد در مقیاس بزرگ، خواص نوری‌شان است. این امر به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی موضعی است. به عبارت ساده‌تر، زمانی که نور به سطوح فلزی (با هر اندازه‌ای) برخورد می‌کند، برخی از امواج نوری در طول سطوح فلزی با ایجاد پلاسمون سطحی (در واقع این امواج بخشی از انرژی خود را به الکترون‌های سطحی داده

و منجر به ارتعاش آن‌ها می‌شوند) پراکنده می‌شوند. زمانی که پلاسمون در فلزات توده‌ای تولید می‌شود، الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در مواد بدون ثبت هیچ اثری جابه‌جا گردند. در نانوذرات، پلاسمون سطحی در فضای محدودی قرار می‌گیرد، به گونه‌ای که الکترون‌ها در این فضای کوچک و در مسیر یکسان به سمت عقب و جلو نوسان می‌کنند. این اثر رزونانس پلاسمون سطحی موضعی نامیده می‌شود (LSPR). زمانی که فرکانس این نوسانات با فرکانس نور به وجود آورنده پلاسمون یکسان باشد، گفته می‌شود که پلاسمون در رزونانس با نور برخوردی است. در واقع، پلاسمون سطحی به نوسانات منسجم الکترونیهای لایه رسانا در سطوح فلزات گفته می‌شود که با استفاده از تابش الکترومغناطیس در سطح میان فلز و دی‌الکتریک به وجود می‌آید. از آنجایی که پلاسمون‌های سطحی به تغییرات ضریب شکست سطح فلز حساس هستند، از این پدیده می‌توان به عنوان ابزاری برای حسگر نوری استفاده کرد. پدیده SPR به واسطه تعامل تابش الکترومغناطیس و دریای الکترونی در داخل یک فلز به وجود می‌آید (فرایندی که در آن، امواج الکترومغناطیسی، تحت شرایط خاص، اثرات رزونانس در دریای الکترونی به وجود می‌آورد).

تغییرات در شرایط فیزیکی سطح، تاثیر قابل توجهی بر این رزونانس دارد و آشکارسازی این تغییرات، اساس کار سنسورهای SPR است. انرژی LSPR به عملکرد دی‌الکتریک ماده و محیط اطراف، شکل و اندازه نانوذرات حساس است. یعنی اگر لیگاندی مانند پروتئین به سطح نانوذرات فلزی متصل شود، انرژی LSPR آن تغییر می‌کند. به‌طور مشابه، اثرات LSPR به سایر تغییرات نیز مانند فاصله بین نانوذرات که می‌تواند با حضور سورفکتانت‌ها یا یون‌ها تغییر کنند، حساس است. یکی از عواقب اثر LSPR در نانوذرات فلزی، قابلیت جذب فوق‌العاده امواج مرئی به دلیل نوسانات منسجم پلاسمون‌ها است. نتایج نشان می‌دهد که کلوئیدهای نانوذرات فلزی مانند نقره یا طلا می‌توانند رنگ‌هایی مانند قرمز، بنفش یا نارنجی را نمایش دهند که در ابعاد معمولی دیده نمی‌شود. این تغییر رنگ به شکل، اندازه و محیط اطراف نانوذرات نقره بستگی دارد.

۳-۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

رنگ یک ماده در نتیجه برهمکنش نور با ماده می‌باشد. با وجود این که رنگ ویژگی ذاتی یک ماده است اما در مقیاس نانومتری رنگ نانوذرات به شکل و اندازه نانوذرات بستگی دارد. در نانوذرات فلزی با کاهش اندازه ذره دامنه ارتعاشات الکترون‌های موجود در سطح نانوذره تغییر کرده و در نتیجه رنگ نانوذره تغییر می‌کند. هم‌چنین، در سایر نانوذرات با تغییر اندازه ذره فاصله بین ترازهای انرژی در نانوذره تغییر کرده که به تبع آن میزان جذب نور به وسیله نانوذره تغییر کرده و رنگ آن تغییر می‌کند.

۴- خواص حرارتی نانومواد

نتایج تحقیقات پژوهشگران نشان می‌دهد که با تبدیل ماده بالک به نانو، خواص فیزیکی نانومواد دستخوش تغییرات فراوانی می‌شود. یکی از خواص فیزیکی مهم مواد، خواص حرارتی است. در مطالعه خواص حرارتی به بررسی مواردی همچون رسانایی حرارتی، ضریب انبساط حرارتی، گرمای ویژه ماده، نقطه ذوب (در فصل بعد بررسی خواهد شد) و مواردی از این دست پرداخته می‌شود. مشاهده شده است که با تبدیل حالت بالک به نانو در بعضی از مواد، خواص حرارتی آنها تغییر قابل توجهی می‌کند. دلایل این امر می‌تواند مواردی همچون افزایش سهم اتم‌های سطحی، کاهش ثابت شبکه، افزایش نقوص و جاهای خالی، افزایش ارتعاشات و ناپایداری حرارتی باشند. در این فصل به بررسی مفاهیم هرکدام از این خواص حرارتی پرداخته شده و تغییرات این خواص با تبدیل مواد از حالت بالک به نانو بیان شده است.

۴-۱- مقدمه

یکی از خواص فیزیکی مهم در مواد که مورد بررسی قرار می‌گیرد خواص حرارتی آنهاست. در مطالعه خواص حرارتی به بررسی مواردی همچون رسانایی حرارتی، ضریب انبساط حرارتی، گرمای ویژه ماده، نقطه ذوب و مواردی از این دست می‌پردازند. همانند بسیاری از ویژگی‌های دیگر، نانومواد خواص ویژه حرارتی از خود نشان می‌دهند که عوامل مختلفی در آن دخیل هستند.

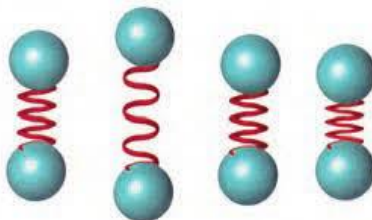
۴-۲- علت اختلاف خواص حرارتی در مواد مختلف

همان‌طور که می‌دانید خواص حرارتی فلزات، پلیمرها، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها تفاوت‌های فراوانی با یکدیگر دارند. اما علت این اختلاف‌ها را در چه عواملی باید جستجو نمود؟ عوامل بسیار زیادی روی خواص حرارتی مواد تاثیر دارند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به ساختار اتمی، ساختار الکترونی و پیوندهای شیمیایی اشاره کرد. علت اصلی تفاوت در خواص حرارتی مواد مختلف، تفاوت در این موارد است. با ورود هر یک از این دسته مواد به دنیای نانو خواص حرارتی آنها دستخوش تغییرات فراوانی می‌شود. قابل ذکر است که بررسی این تغییرات به دلیل فراوانی عوامل تاثیرگذار و پیچیدگی آنها، کار دشواری است. از جمله مواردی که در نانومواد نسبت به مواد بالک تغییر قابل توجهی می‌یابند و روی خواص حرارتی تاثیر فراوان دارند، می‌توان به نقش عیوب و جاهای خالی اشاره نمود که به خوبی بررسی نشده‌اند. در ادامه هر کدام از خواص حرارتی به صورت جزئی‌تر بررسی می‌شود.

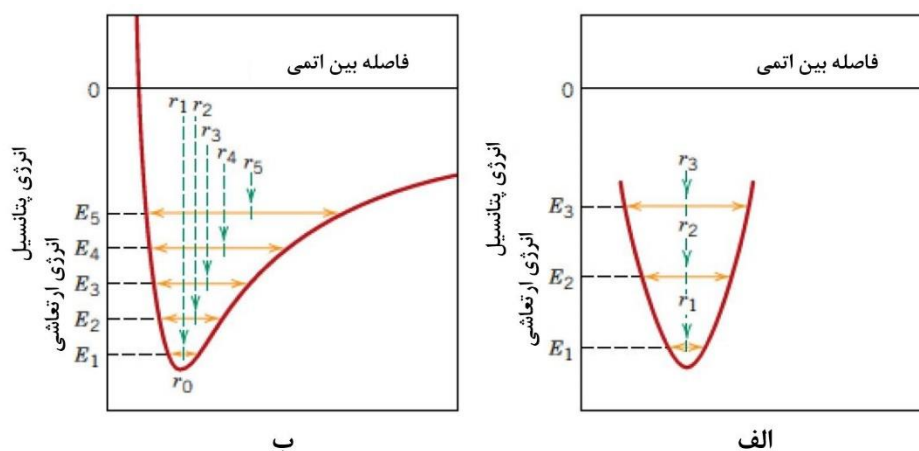
۴-۳- انبساط حرارتی در نانومواد

مواد بالک یا حجیم در حالت کلی در اثر اعمال حرارت به دو دلیل دچار انبساط می‌شوند: ارتعاش حرارتی و افزایش غلظت تخلخل‌ها.

اتم‌ها در کنار هم همواره در حال ارتعاش هستند، میزان این ارتعاش به ساختار و انرژی آنها وابسته است، در اثر ارتعاش اتم‌ها، در لحظاتی پیوندها جمع‌تر می‌شود و اتم‌ها به هم نزدیکتر می‌شوند و در لحظات دیگری نیز اتم‌ها از هم دورتر می‌شوند. برای درک این مورد می‌توانید فرض کنید که بین دو اتم یک فنر قرار دارد و اتم‌ها مداوم در حال باز و بسته شدن هستند (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱- نمایش تغییر فواصل بین اتمی با فرض کردن وجود فنر بین دو اتم (جمع شدن و باز شدن مکرر فنر)



شکل ۴-۲- نمودار انرژی پتانسیل (محور عمودی) بر حسب فاصله بین اتمی (محور افقی) در انرژی‌های ارتعاشی مختلف ماده (در اثر افزایش دما). الف) برای ماده‌ای با چاه پتانسیل متقارن و ب) برای ماده‌ای با چاه پتانسیل نامتقارن

در اثر افزایش دما، انرژی ارتعاشی اتم‌ها بیشتر می‌شود و این ارتعاش با قدرت بیشتری انجام می‌شود. در شکل ۴-۲ تغییرات فاصله بین اتمی در اثر افزایش انرژی ارتعاشی نمایش داده شده است. مطابق شکل ۴-۱ مشاهده می‌کنید که با افزایش انرژی ارتعاشی هم جمع شدن اتم‌ها بیشتر می‌شود و هم باز شدن آنها. اما همه مواد در این مورد واکنش یکسانی ندارند.

در شکل ۴-۲ الف دسته‌ای از مواد نمایش داده شده‌اند که اصطلاحاً گفته می‌شود چاه پتانسیل متقارنی دارند. در این دسته از مواد، میزان فشرده و باز شدن اتم‌ها در اثر افزایش انرژی ارتعاشی (در اثر افزایش دما) به یک میزان است. در نتیجه، فاصله تعادلی بین اتمی تغییری نمی‌کند و افزایش دما منجر به تغییر فاصله بین اتمی نمی‌شود. در این دسته از مواد انبساط حرارتی دیده نمی‌شود. مواد نادری هستند که این ویژگی را داشته باشند و اکثر مواد دارای چاه پتانسیل نامتقارن هستند. یکی از کاربردهای این دسته از مواد، استفاده از آنها در تلسکوپ‌های فضایی است.

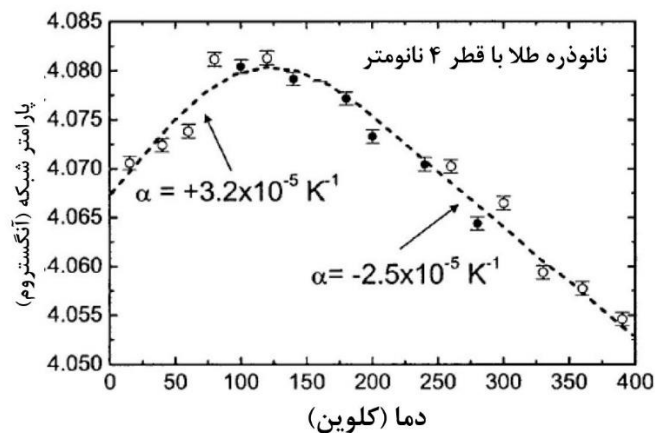
در شکل ۴-۲-ب چاه پتانسیل نامتقارن نمایش داده شده است. اکثر مواد این رفتار را از خود نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این مواد در اثر افزایش انرژی ارتعاشی، میزان افزایش فاصله بین اتمی در اثر باز شدن پیوندها بیشتر از کاهش فاصله بین اتمی در اثر جمع شدن پیوندهاست. در نتیجه، به صورت متوسط دیده می‌شود که افزایش دما باعث افزایش فاصله متوسط بین اتمی می‌شود. این افزایش فاصله بین اتمی در اثر افزایش دما نیز به معنای انبساط حرارتی است.

انبساط حرارتی طولی مطابق رابطه ۱ بدست می‌آید:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T \quad \text{رابطه ۱}$$

در رابطه ۱، L_0 طول اولیه، α ضریب انبساط طولی، ΔL تغییرات طولی و ΔT تغییرات دما است. هم‌چنین β نیز ضریب انبساط حجمی است و مقدار آن تقریباً سه برابر ضریب انبساط طولی می‌باشد.

اما در نانومواد ضریب انبساط حرارتی تفاوت‌هایی را نسبت به حالت بالک از خود نشان می‌دهد. این مورد می‌تواند به دلایل مختلفی از جمله تغییرات ارتعاشات حرارتی در حالت نانو، کاهش ثابت شبکه در نانومواد، افزایش نقص‌ها و جاهای خالی در نانومواد و افزایش نسبت درصد اتم‌های سطحی باشد. برای مثال در شکل ۴-۳ تغییرات پارامتر شبکه و همین‌طور ضریب انبساط حرارتی با تغییر دما نمایش داده شده است.



شکل ۴-۳- تغییرات پارامتر شبکه و ضریب انبساط حرارتی با تغییرات دما در نانوذره طلا

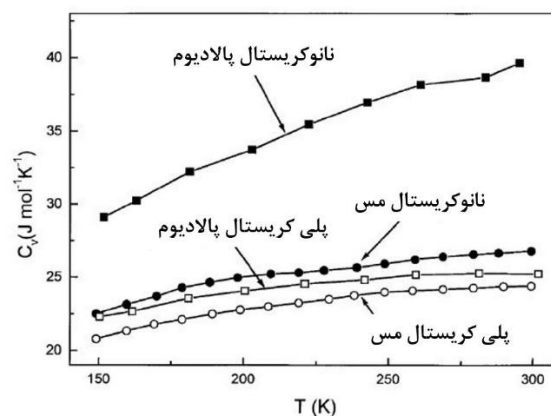
همان‌طور که در شکل ۴-۳ نمایش داده شده است، در دماهای بسیار کم (حدود کمتر از ۱۲۵ درجه کلوین) رفتار نانوذره تقریباً مشابه بالک است و ضریب انبساط حرارتی مثبت است. اما در دماهای بالاتر از آن ضریب انبساط حرارتی منفی است. علت فیزیکی دقیق این امر به صورت قطعی مشخص نیست و برخی بر این باور هستند که این امر به دلیل تاثیر پتانسیل الکترون‌های لایه والانس روی تغییرات ثابت شبکه است.

کاهش ضریب انبساط حرارتی در نانومواد در مواردی باعث بهبود عملکرد ماده می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان به کاربرد مواد سرامیکی نانو ساختار به عنوان یک سپر حرارتی اشاره نمود که ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به ماده بالک خود دارد. هم‌چنین،

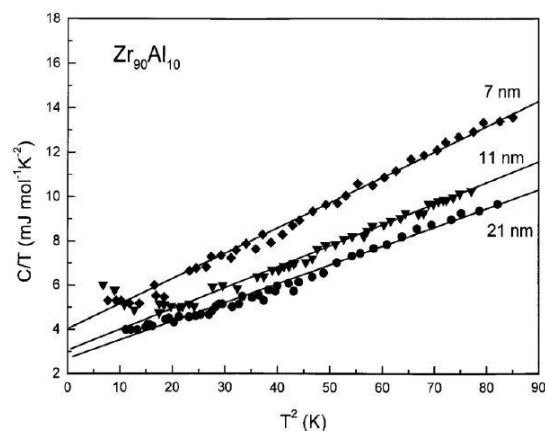
قابل ذکر است که در این مورد نتایج مختلفی در پژوهش‌های گوناگون بیان شده است که بعضاً با یکدیگر متناقض هستند. دلیل این امر پیچیدگی و گستردگی عوامل دخیل در خواص حرارتی مواد است.

۴-۴- ظرفیت حرارتی نانومواد

ظرفیت حرارتی یا گنجایش حرارتی با نماد (C) یک جسم عبارت است از مقدار انرژی گرمایی لازم برای افزایش دمای آن جسم به اندازه یک درجه سانتی‌گراد. ظرفیت حرارتی ویژه نیز به ظرفیت حرارتی به واحد جرم (که معمولاً یک گرم در نظر گرفته می‌شود) است. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت با C_V و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت با C_P نمایش داده می‌شود. در شکل ۴-۴ و ۴-۵ و جدول ۴-۱ تاثیر تبدیل ماده بالک به نانو بر روی ظرفیت گرمایی نمایش داده شده است.



شکل ۴-۴- تاثیر دما بر روی ظرفیت حرارتی در نانوکریستال‌ها و پلی‌کریستال‌ها (بالک) در پالادیوم و مس



شکل ۴-۵- تاثیر دما بر روی ظرفیت حرارتی در نانوذرات سرامیکی با اندازه‌های مختلف

جدول ۴-۱ تاثیر تبدیل بالک به نانو بر روی ظرفیت حرارتی مواد مختلف

ماده	C_p (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)		درصد افزایش ظرفیت حرارتی	اندازه نانو کریستالیت (نانومتر)
	پلی کریستال	نانو کریستال		
Pd	۲۵	۳۷	۴۸	۶
Cu	۲۴	۲۶	۸/۳	۸
Ru	۲۳	۲۸	۲۲	۱۵
Ni ₈₀ P ₂₀	۲۳/۲	۲۳/۴	۰/۹	۶
Se	۲۴/۱	۲۴/۵	۱/۷	۱۰
Diamond	۷/۱	۸/۲	۱۵	۲۰

مطابق شکل ۴-۴ و جدول ۴-۱ مشاهده می‌شود که ظرفیت حرارتی در نانومواد نسبت به حالت بالک آنها بیشتر است. همچنین، مشاهده می‌شود که افزایش ظرفیت حرارتی در اثر تبدیل بالک به نانو، برای مواد مختلف متفاوت است و در بعضی مواد قابل توجه و برای برخی مواد دیگر ناچیز است.

مطابق شکل ۴-۵ نیز مشاهده می‌شود که برای $Zr_{90}Al_{10}$ هرچه اندازه نانوذره کوچکتر باشد ظرفیت حرارتی آن بیشتر می‌شود. همچنین افزایش ظرفیت حرارتی در اثر افزایش دما در این ماده در نانوذراتی با اندازه کوچکتر چشم‌گیرتر است. قابل ذکر است که باتوجه به عوامل دخیل فراوان و پیچیده، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، دلیل واضح و مشخصی برای این تغییرات بیان نشده است.

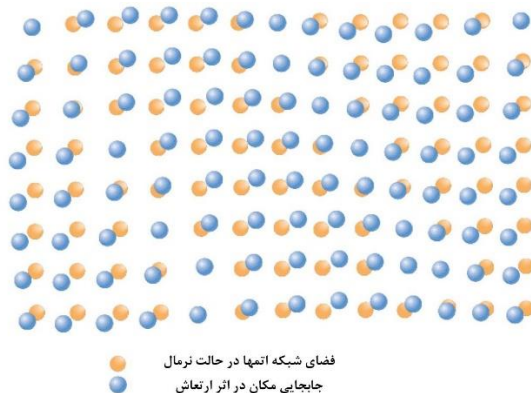
۴-۵- رسانایی حرارتی

رسانایی حرارتی یکی دیگر از ویژگی‌های فیزیکی با اهمیت است. ناقل‌های حرارتی وظیفه انتقال حرارت در مواد مختلف را بر عهده دارند. ناقل‌های حرارتی باتوجه به نوع ماده می‌توانند یکی یا چندتا از موارد زیر باشند:

- الکترون‌ها: ناقل اصلی حرارت در فلزات و هادی‌های الکترونی، الکترون‌ها می‌باشند.
- فونون‌ها: ناقل اصلی حرارت در سرامیک‌ها و پلیمرها می‌باشند. قابل ذکر است که منظور از فونون نوسانات الاستیکی شبکه اتمی می‌باشد. این مورد در شکل ۴-۶ نمایش داده شده است.
- فوتون‌ها: هم در فلزات و هم در سرامیک‌ها در دماهای بالا ناقل حرارت می‌باشند. این نوع انتقال حرارت به وسیله تشعشع از ماده‌ای که در اثر حرارت سرخ شده است اتفاق می‌افتد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با توجه به جنس ماده ناقل‌های حرارت اصلی می‌تواند متفاوت باشد. برای مثال در فلزات، هم الکترون‌ها و هم فونون‌ها ناقل حرارت هستند ولی سهم الکترون‌ها بسیار چشم‌گیرتر می‌باشد.

عوامل مختلفی بر روی رسانایی حرارتی نقش دارند که از جمله مهم‌ترین آنها می‌توان به ظرفیت حرارتی ماده، نوع ناقل حرارتی، سرعت ناقل حرارتی و طول پویس آزاد میانگین ناقل‌های حرارتی اشاره کرد.



شکل ۴-۶- شماتیک انتقال نوسانات اتمی در ماده در اثر ارتعاش اتمی ناشی از اعمال حرارت

در بعضی از نانومواد خاص شاهد رسانایی حرارتی بسیار بالایی هستیم. از جمله این نانومواد می‌توان به گرافن اشاره نمود. اصطلاحاً برای گرافن گفته می‌شود که در آن انتقال بالستیک ناقل‌های حرارتی رخ می‌دهد. منظور از انتقال بالستیک ناقل‌های حرارتی این است که ناقل‌های حرارتی بدون مانعی می‌توانند در طول گرافن حرکت کنند و طول پویش آزاد میانگین این ناقل‌های حرارتی بزرگتر یا مساوی اندازه صفحه گرافن است. منظور از طول پویش آزاد میانگین، میانگین فاصله‌هایی است که ناقل حرارتی بین دو مانع در گرافن طی نموده‌اند بدون اینکه به مانعی برخورد کنند.

قابل ذکر است که به صورت کلی در تمام نانومواد شاهد افزایش رسانایی حرارتی نسبت به حالت بالک نیستیم و نمی‌توان یک نتیجه کلی از این جهت گرفت؛ ولی در موارد متعددی افزایش رسانایی حرارتی در اثر تبدیل ماده بالک به نانو گزارش شده است.

۴-۵-۱- نانوسیالات

با استفاده از نانوذرات در سیالات متداول منتقل‌کننده گرما، می‌توان نانوسیالاتی با هدایت حرارتی بیشتر ساخت. همچنین، علاوه بر رسانایی حرارتی بالاتر، مزایای دیگری همچون پایداری بیشتر و عدم ته‌نشینی، کاهش خوردگی و مشکل افت فشار نیز بهبود می‌یابد. در نتیجه، یکی از نتایج رسانایی حرارتی بالاتر بعضی از نانومواد نسبت به حالت بالک خودشان، ساخت نانوسیالات با ویژگی‌های بهبود یافته نسبت به سیالات مرسوم است. افزایش انتقال حرارت در نانوسیالات در اثر چسبیدن نانوذرات به یکدیگر و ایجاد مسیرهایی جهت انتقال حرارت صورت می‌گیرد، چراکه نانومواد مورد استفاده رسانایی حرارتی بالاتری را نسبت به سیال مورد استفاده دارند. البته در این حالت صرفاً باید یک مسیر رسانا در سیال ایجاد شود و چسبیدن نانوذرات به یکدیگر باعث کلوخه‌ای شدن آنها نشود. همچنین علاوه بر مورد قبل، در اثر حرکت براونی نانوذرات داخل سیال و افزایش اختلاط، انتقال حرارت بهبود می‌یابد.

کاربرد نانوسیالات صرفاً در انتقال حرارت نیست و در موارد مهم دیگری همچون پزشکی نیز کاربرد دارند ولی عمده توجه به آنها در جهت ساخت نانوسیالاتی با انتقال حرارتی بالا است. قابل ذکر است که همان‌طور که گفته شد، استفاده از نانومواد در این سیالات صرفاً به دلیل بهبود رسانایی حرارتی نیست و مزایای مذکور دیگر (به خصوص پایداری بالاتر) نیز اهمیت فراوانی دارند.

۴-۶- ناپایداری حرارتی

مواد با قرارگیری در یک محیط، در اثر گرمای آن محیط می‌توانند انرژی دریافت کنند. مقدار این انرژی برابر با $k_B T$ است که در آن پارامتر اول ثابت بولتزمن با مقدار $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ است و پارامتر دوم نیز دما (به کلوین) است. اگر دما خیلی بالا نباشد، این میزان انرژی که در اثر دمای محیط به اجسام بالک منتقل می‌شوند ناچیز است. اما برای نانومواد به دلیل حجم بسیار کوچک آنها این انرژی قابل توجه می‌شود. برای مثال، اگر این انرژی را به انرژی پتانسیل ناشی از افزایش ارتفاع نانوذره تبدیل کنیم، نانوذره می‌تواند تا اندازه‌هایی در اندازه متر بالا رود. به دلیل قابل توجه بودن انرژی حرارتی محیط برای نانوذرات، همواره یک ناپایداری حرارتی در آنها وجود دارد و باعث می‌شود که نانوذرات همواره در حال حرکت باشند و یکجا ساکن نباشند.

۴-۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

بررسی تغییرات خواص حرارتی در اثر تبدیل ماده بالک به نانو امر دشواری است. دلیل آن وجود متغیرهای فراوان و پیچیده است. از جمله موارد مهمی که باعث تغییرات خواص حرارتی در حالت نانو می‌شود می‌توان به افزایش قابل توجه سهم اتم‌های سطحی، کاهش ثابت شبکه، وجود نقص‌ها و جاهای خالی بیشتر و افزایش ارتعاشات و ناپایداری حرارتی اشاره نمود.

به منظور بررسی خواص حرارتی مواردی همچون ضریب انبساط حرارتی، ظرفیت گرمایی، ناقل‌های حرارت، رسانایی حرارتی، نقطه ذوب و ناپایداری حرارتی باید بررسی شود. در این بررسی‌ها ابتدا باید مفاهیم بنیادی آنها در حالت بالک بررسی شود و سپس تغییرات این مفاهیم با تبدیل ماده بالک به نانو مورد بررسی قرار گیرد.

۵- تاثیر اندازه و شکل ذرات در دمای نقطه ذوب مواد در مقیاس نانو

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که اندازه ذره بر روی خواص مختلف نانوماده اثرگذار می‌باشند که این تغییرات عمدتاً به افزایش مساحت سطح و نیز ملاحظات کوانتومی در انتقال از دنیای حجیم و پیوسته به دنیای نانو مرتبط می‌شود. یکی از پارامترهای جالب توجه در این زمینه دمای نقطه ذوب نانو ذرات است. در مواد بالک نقطه ذوب دمایی است که در حین گرمایش ماده، چیدمان ساختاری در ماده به هم می‌ریزد و نظم بلندبرد به نظم کوتاه‌برد تبدیل می‌شود و ماده جامد تبدیل به مذاب/مایع می‌شود. هم‌چنین باید دقت نمود که ذوب از سطح ماده شروع می‌شود و به تدریج به داخل ذره سرایت می‌کند. در نانومواد به علت بالا بودن نسبت سطح به حجم، درصد زیادی از اتم‌ها در سطح قرار دارند. هم‌چنین این اتم‌های سطحی دارای سطح انرژی بالاتری هستند؛ بنابراین آزادی ارتعاش بالاتری نسبت به اتم‌های داخل حجم دارند و دامنه نوسان آنها بیشتر از اتم‌های حجم است. این عامل باعث می‌شود که نانومواد با دریافت مقدار انرژی حرارتی کمتری بتوانند دامنه نوسان خود را به قدر کافی افزایش دهند و ذوب/مایع شوند. در نتیجه این امر مشاهده شده است که نقطه ذوب در نانومواد نسبت به ماده بالک کاهش پیدا می‌کند و این کاهش حجم در اندازه‌های بسیار ریز (حدود زیر ۱۰ نانومتر) چشم‌گیر است؛ دلیل این امر افزایش قابل توجه نسبت سطح به حجم در این ابعاد است.

۵-۱- مقدمه

مواد در گذار از مقیاس بالک (توده یا حجیم) به مقیاس نانو در خواص مختلف خود از قبیل خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی، مغناطیسی و ... دستخوش تغییراتی می‌شوند. یکی از پارامترهایی که در حوزه خواص حرارتی جالب توجه بوده و در اثر کوچک شدن ابعاد در مقیاس نانو دچار تغییر می‌شوند نقطه ذوب ماده می‌باشد.

از آنجا که در بحث مورد نظر در ارتباط با تغییرات در دمای نقطه ذوب اثرات سطحی نقش بسیار مهمی را دارا می‌باشد، برای بررسی کمی این اثر، مثال میزان افزایش سطح به حجم یک ذره مکعبی 8 cm^3 ای در تبدیل به تعدادی نانو ذره مکعبی به ضلع 10 nm را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

$$V = 8(\text{cm})^3 \rightarrow a = 2\text{cm}$$

$$V = \sum V' \rightarrow 8 \times 10^{21} \text{ nm}^3 = N \times 10^3 \text{ nm}^3 \rightarrow N = 8 \times 10^{18}$$

یعنی تعداد ذرات مکعبی ساخته شده 8×10^{18} تا می‌باشد.

$$\text{سطح جانبی مکعب اولیه} = S = 6 \times (2 \times 10^7)^2 = 24 \times 10^{14} \text{ nm}^2$$

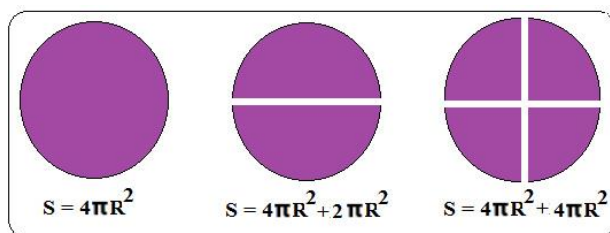
و مجموع سطوح جانبی مکعب‌های ثانویه برابر است با:

$$\sum S' = 8 \times 10^{18} \times [6(10 \times 10)] \text{ nm}^2 = 48 \times 10^{20} \text{ nm}^2$$

$$\frac{\sum S'}{\sum V'} = \frac{S'}{S} = \frac{48 \times 10^{20}}{24 \times 10^{14}} = 2 \times 10^6$$

بنابراین با تبدیل صورت گرفته، نتیجه دو میلیون برابر می‌شود.

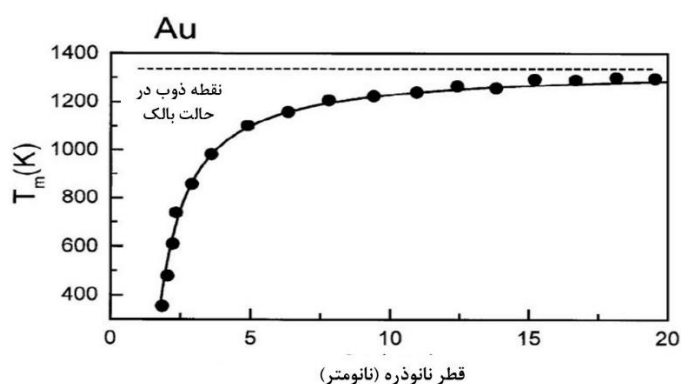
همچنین میزان افزایش نسبت سطح به حجم بر اثر تقسیم یک ذره به صورت نمادین نیز در شکل ۵-۱ نشان داده شده است.



شکل ۵-۱- تصویری نمادین از افزایش نسبت سطح به حجم در تقسیم یک ذره.

۵-۲- نقطه ذوب

همان‌طور که در مقدمه بحث اشاره شد هر چه اندازه نانوذرات کاهش یابد نسبت سطح موثر به حجم ذرات افزایش می‌یابد. در دنیای ماکرومقیاس، مواد با توجه به خواص شان دسته‌بندی شده و سپس متناسب با این خواص برای استفاده‌های مختلف انتخاب می‌شوند. به عنوان مثال، طلا در مقیاس حجیم واکنش‌پذیری پایینی داشته و اکسید نمی‌شود، مس برای انتقال برق مناسب بوده و یا شیشه شفاف است و نور را از خود عبور می‌دهد. اما در مقیاس نانو دیگر نمی‌توان بدون در نظر گرفتن اندازه ذرات یک ماده آن‌ها را از روی خواص شان شناسایی کرد. به عنوان مثال، اگر شمش‌های بزرگ طلا را به قسمت‌های چند میلی‌متری تقسیم کنیم نقطه ذوب‌شان تغییر نمی‌کند و همچنان به رنگ زرد دیده می‌شود. اما نقطه ذوب ذرات ۵۰ نانومتری طلا با نقطه ذوب ذرات ۱۰ نانومتری طلا متفاوت بوده و نیز دارای رنگ‌های متفاوت می‌باشند. در نتیجه در مورد وابسته بودن خواص ماده به اندازه ذرات آن می‌توان به طلا اشاره کرد که طلا در مقیاس حجیم دارای نقطه ذوب بالا و واکنش‌پذیری پایین بوده اما نانو ذرات طلا دارای نقطه ذوب پایین و واکنش‌پذیری بالا می‌باشند. شکل ۵-۲ روند کاهش نقطه ذوب ذرات طلا را برحسب کاهش اندازه ذرات ماده نشان می‌دهد.



شکل ۵-۲- وابستگی دمای نقطه ذوب طلا به اندازه ذره.

مشاهده می‌شود که نرخ کاهش نقطه ذوب در اندازه ذرات خیلی کوچک بسیار شدید است. برای این که بتوانیم در مورد نقطه ذوب یک جسم جامد صحبت کنیم، بهتر است تعریف یکسان و مرجعی برای نقطه ذوب ساده داشته باشیم. بدین منظور شرط یا معیار ذوب شدن ماده را تعریف می‌کنیم.

معیار لیندمان: بر اساس معیاری که لیندمان در سال ۱۹۱۰ ارائه داد، هنگامی که میانگین دامنه نوسان‌های اتمی ماده به ضریب مشخصی از مقدار ثابت شبکه برسد، این ارتعاشات دیگر نمی‌توانند بدون آسیب‌رساندن و تخریب شبکه افزایش یابند. بنابراین، با افزایش میانگین دامنه ارتعاشات به مقادیر بیشتر، ماده از حالت بلوری خارج شده و ذوب می‌شود. بنابراین به لحاظ مفهومی کاهش در دمای نقطه ذوب ناشی از افزایش تعداد اتم‌های سطحی است که با سه دیدگاه زیر قابل توجیه است:

۱- اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های مشابه در حجم ماده پیوندهای کمتری تشکیل می‌دهند زیرا اتم‌های درون حجم نسبت به اتم‌های سطحی تعداد بیشتری اتم در همسایگی با خود دارند، در نتیجه برای اتم‌های سطحی غلبه بر این پیوندها و گسستن آن‌ها به انرژی کمتری نیاز دارد و این خود باعث تسهیل در فرآیند ذوب می‌شود.

۲- تمام اتم‌های موجود در ماده در هر دمایی مقدار مشخصی از انرژی کل را به دلیل نوسان‌های موجود به خود اختصاص می‌دهند. میزان دامنه این نوسان در تمام اتم‌های ماده یکسان نیست، بلکه اتم‌های سطحی به دلیل آزادی فضایی بیشتری که در اختیار دارند دامنه نوسان بیشتری دارند، بنابراین، با کوچک‌شدن ابعاد ماده تا حدی که نسبت تعداد اتم‌های سطحی به تعداد اتم‌های حجم به مقدار چشمگیری برسد، میانگین دامنه نوسان‌های اتمی افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد یافت و شرط معیار لیندمان زودتر و یعنی در دمای پایین‌تر برآورده خواهد شد.

۳- از نگاهی دیگر، می‌توان گفت که با آمدن از حجم به طرف سطح، معمولاً فاصله شبکه‌ای کمتر شده و این نیز دلیلی بر تامین شدن معیار لیندمان در دماهای پایین‌تر است.

از مزایای فنی نهفته در دمای ذوب پایین ذرات کوچک می‌توان به دو مورد زیر اشاره کرد:

- قابلیت روان شدن و تبدیل به حالت فیلم در دماهای نسبتاً پایین
- امکان لحیم کاری در دماهای نسبتاً پایین با استفاده از نانو ذرات

۵-۳- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری:

به طور کلی می‌توان گفت با کوچک‌تر شدن ابعاد ماده و رسیدن به محدوده نانو، تغییراتی در خواص وابسته به جسم از جمله در دمای نقطه ذوب ایجاد می‌شود. کاهش نقطه ذوب بر اثر کاهش اندازه نانوذره اتفاق افتاده که همین تغییر در نقطه ذوب منشا بسیاری از کاربردها در زمینه‌های مختلف می‌باشد. در عمل دسترسی به نانوذرات با اندازه‌ها و شکل‌های متفاوت توسط مهندسی سنتز آن‌ها با روش‌ها، پیش‌ماده‌های مختلف و شرایط مختلف سنتز (از لحاظ دما و زمان واکنش و ...) صورت می‌پذیرد.

۶- خواص مکانیکی نانومواد

تنش و کرنش مفاهیم اولیه در بررسی خواص مکانیکی مواد هستند. نیروی وارد بر سطح مقطع ماده تنش نامیده می‌شود و تغییرات طول یک ماده نسبت به طول اولیه ماده کرنش نامیده می‌شود. برای بیشتر مواد در تنش‌های پایین یک رابطه خطی بین تنش و کرنش وجود دارد که به قانون هوک مشهور است. در این ناحیه تغییرات تنش نسبت به کرنش خطی بوده و در اصطلاح نمونه در ناحیه الاستیک قرار دارد. با افزایش نیرو در یک نیروی مشخص تغییرات تنش به کرنش از حالت خطی خارج شده و نمونه وارد ناحیه پلاستیک می‌شود. در ناحیه پلاستیک تغییر شکل ایجاد شده در نمونه دائمی و غیرقابل برگشت است. تنشی که در آن نمونه از ناحیه الاستیک وارد ناحیه پلاستیک می‌شود با نام تنش تسلیم شناخته می‌شود. در مواد نانوساختار که اندازه دانه‌های آن‌ها در ابعاد نانومتری قرار دارد، مقادیر تنش تسلیم و استحکام افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد.

۶-۱- مقدمه

تولید فلزات و آلیاژهایی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر باعث دستیابی به موادی با استحکام بسیار بالا شده است. در واقع کوچک کردن دانه‌ها در مواد، ابزار قدرتمندی است تا ساختارهایی با خواص مکانیکی عالی تولید گردد. برای درک بهتر خواص مکانیکی نانومواد ابتدا لازم است با برخی مفاهیم و تعریف‌های اولیه رفتار مکانیکی مواد همچون تنش، کرنش و تعاریف نشان دهنده خواص مکانیکی مواد همچون استحکام آشنا شوید. لذا ابتدا در این بخش با مفاهیم اولیه و مورد نیاز برای مطالعه خواص مکانیکی نانومواد آشنا شده و سپس در بخش آینده خواص مکانیکی مواد نانوساختار را بررسی می‌کنیم.

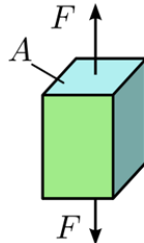
۶-۲- تنش

نیروی وارد بر واحد سطح "تنش" نامیده می‌شود. به بیان دیگر، تنش عبارت است از نسبت برآیند نیروهای وارد بر سطحی از یک جسم به مساحت آن سطح. فرمول تنش برای یک سطح (رابطه ۱) به صورت زیر است:

$$\sigma = P / A$$

رابطه ۱

که در رابطه فوق σ (زیگما): تنش، P نیروی وارد شونده بر سطح و A مساحت مقطع تحت تنش است (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱- تنش حاصل از اعمال نیرو بر سطح

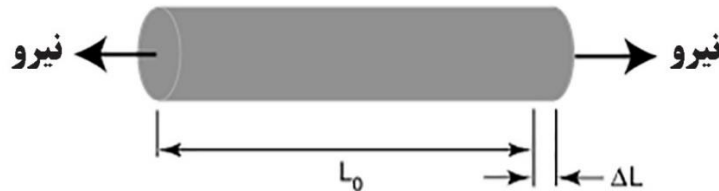
هر چه سطح اعمال نیرو در یک جسم بیشتر باشد، تنش کمتری به آن وارد می‌شود، چرا که نیروی اعمال شده در این سطح بزرگ توزیع می‌شود. تنش را عموماً با یکی از واحدهای N/cm^2 ، N/mm^2 یا kg/cm^2 نشان می‌دهند.

۳-۶- کرنش

هنگامی که یک جسم تحت تنش قرار می‌گیرد، تغییر شکلی در راستای نیروی وارد شده در آن به وجود می‌آید. نسبت تغییر شکل جسم نسبت به طول اولیه جسم را کرنش می‌گویند. به بیان دیگر، کرنش عبارت است از نسبت تغییر طول ناشی از تنش به طول اولیه پیش از اعمال تنش. معادله کرنش (رابطه ۲) به صورت زیر است:

$$\epsilon = \Delta L / L \quad \Delta l = L' - L \quad \text{رابطه ۳}$$

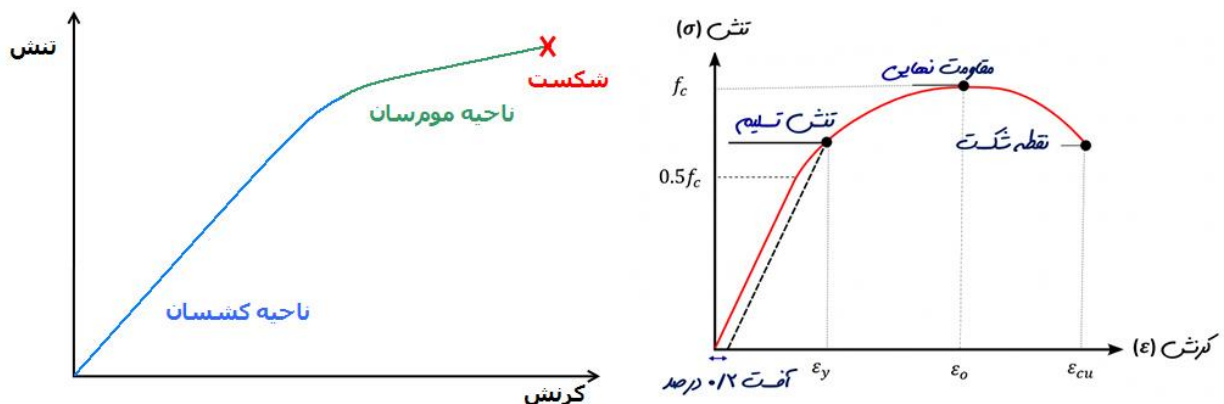
در رابطه فوق ϵ : کرنش، L طول اولیه جسم، L' طول جسم پس از اعمال تنش و Δl تغییر طول ناشی از تنش در جسم است (شکل ۲-۶) در واقع، کرنش درصد تغییر طول ماده به ازای تنش وارد شده است و ارتباطی مستقیم با طول نهایی جسم ندارد. کرنش، عکس‌العمل مواد به تنش اعمال شده است. هر چه این کرنش کوچکتر باشد، آن ماده سختی بیشتری دارد و انعطاف‌پذیری کمتری از خود نشان می‌دهد. از آنجا که کرنش حاصل تقسیم دو عدد با واحد طول بر یکدیگر است، در عمل، کرنش بدون واحد محسوب می‌شود.



شکل ۲-۶- کرنش جسم حاصل از تنش اعمال شده

۴-۶- قانون هوک

مقادیر تنش و کرنش وارد شده بر یک جسم همیشه رابطه‌ای مستقیم با یکدیگر دارند، یعنی به ازای افزایش تنش میزان کرنش نیز افزایش می‌یابد. تنش و کرنش برای هر نوع از مصالح، نموداری دوبعدی به وجود می‌آورند که به آن، « نمودار تنش کرنش » می‌گویند و تغییرات کرنش به ازای تغییرات تنش روی آن نمایش داده می‌شود (شکل ۳-۶). در نمودار تنش-کرنش، همیشه تنش بر محور عمودی و کرنش روی محور افقی نمایش داده می‌شود. این نمودار ممکن است نموداری خطی، نموداری منحنی، یا ترکیبی از خط و منحنی باشد که به نوع جسم بستگی دارد.



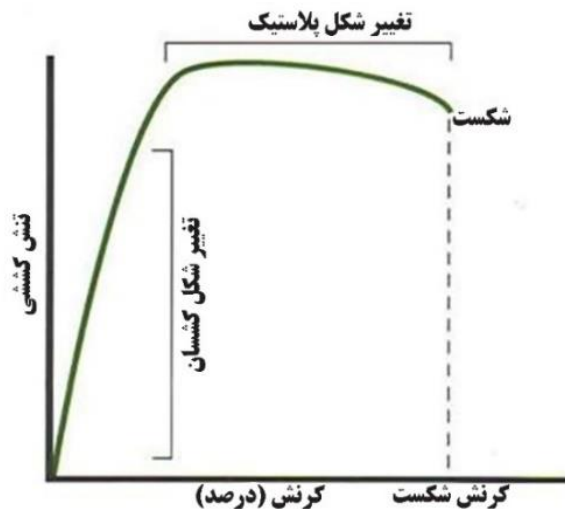
شکل ۶-۳- نمودار تنش-کرنش مواد. رابطه مستقیم تنش و کرنش در ناحیه خطی نشان داده شده است.

در نمودار تنش-کرنش، غالباً بخش اول منحنی ترسیم شده، نموداری خطی است. یعنی در این بخش نوع تغییرات کرنش به ازای تغییر تنش به صورت خطی عمل می‌کند. تغییر شکل در این ناحیه به صورت ارتجاعی (یا الاستیک یا کشسان) و برگشت پذیر است. این بدان معنا است که اگر نیرو به مقدار محدود به یک جامد وارد شود، آن جامد بعد از بار برداری، ابعاد اولیه خود را باز می‌یابد. حد نیرویی که در بیش از آن ماده رفتار کشسان ندارد، حد کشسان نامیده می‌شود. ضریب زاویه این ناحیه خطی برابر تانژانت زاویه ایجاد شده "مدول یانگ" یا "ضریب ارتجاعی یا الاستیک" نمودار تنش-کرنش بین نمودار خطی و محور افقی است. واحد پارامتر E یا ضریب ارتجاعی با واحد تنش، یعنی N/cm^2 ، یا kg/cm^2 یکی است.

اگر با استفاده از ضریب ارتجاعی، معادله ناحیه خطی نمودار تنش-کرنش نوشته شود، ملاحظه می‌شود که ضریب ارتجاعی با تنش رابطه مستقیم و با کرنش رابطه معکوس دارد. نسبت تنش به کرنش برابر با ضریب ارتجاعی است که به آن «قانون هوک» می‌گویند و به صورت زیر (رابطه ۳) نمایش داده می‌شود:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad \text{رابطه ۳}$$

مقدار تغییر شکل ارتجاعی فلزات بسیار کم است و برای اندازه‌گیری آن باید از دستگاه‌های بسیار دقیقی استفاده کرد. در صورتی که نیروی وارد به جسم از حد کشسان تجاوز کند تغییر شکل به وجود آمده در جسم، بر اثر بار برداری از بین نمی‌رود. ایجاد تغییر شکل دائم در یک ماده را تغییر شکل پلاستیک یا مومسان می‌گویند. برای بدست آوردن خواص مکانیکی مواد آنها را تحت نیروهای کششی یا فشاری قرار می‌دهند و نمودار تنش-کرنش آن را بدست می‌آورند. در شکل ۶-۴ نمودار مرسوم تنش-کرنش بدست آمده از آزمون کشش تا شکست جسم نشان داده است.



شکل ۶-۴- نمودار تنش-گرنش بدست آمده از آزمون کشش یک نمونه

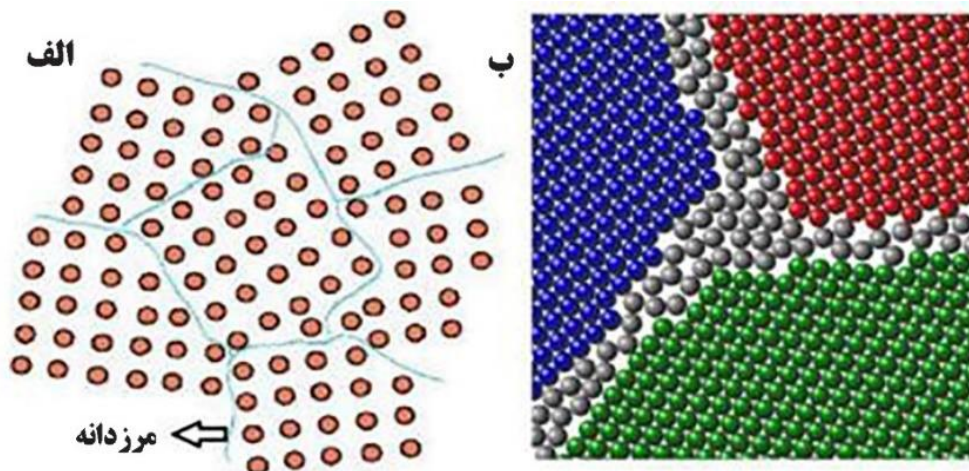
خواص مکانیکی مهمی که جهت مطالعه خواص نانوساختارها باید با آنها آشنا شوید به صورت زیر هستند:

۱. حد تناسب: نقطه‌ای است که در آن منحنی تنش-گرنش از حالت خطی خارج می‌شود. این مقدار بسیار نزدیک به حد کشسان یا تنش تسلیم است ولی چون بدست آوردن حد کشسان بسیار دشوار است، عموماً حد تناسب را محاسبه می‌کنند.
۲. مدول یانگ یا کشسانی: نسبت تنش به گرنش یک ماده را با ضریب مدول یانگ مشخص می‌کنند.
۳. استحکام تسلیم: تنش است که مقدار تغییر شکل دائم در آن بسیار کم و برابر با کرنشی به مقدار 0.002 است.
۴. استحکام کششی: بیان گردید که اگر تنش بیشتر از حد کشسان شود، تغییر شکل مومسان پدید می‌آید. با ازدیاد تغییر شکل مومسان، استحکام جسم (عموماً فلزات) افزایش می‌یابد، به حدی که نیروی لازم برای ادامه تغییر شکل مرتباً زیاد می‌شود. در یک لحظه میزان بار به میزان حداکثر می‌رسد. حداکثر باری که هر فلز می‌تواند در برابر آن پایداری کند، تقسیم بر سطح مقطع اولیه جسم، استحکام کششی نام دارد.
۵. تنش شکست: در فلزات شکل‌پذیر اگر مقدار بار از نیروی حداکثر تجاوز کند، قطر نمونه به سرعت کم می‌شود و در نتیجه نیروی وارد شده برای ادامه تغییر شکل به سرعت افت می‌کند و این به شکست نمونه منجر می‌شود.
۶. درصد ازدیاد طول و کاهش سطح مقطع نهایی: اشاره به این نکته ضروری است که استحکام کششی و استحکام تسلیم، معرف استحکام ماده و درصد ازدیاد طول و کاهش سطح مقطع معرف شکل‌پذیری مواد هستند.

۶-۵- مواد توده‌ای نانوساختار و خواص مکانیکی آنها

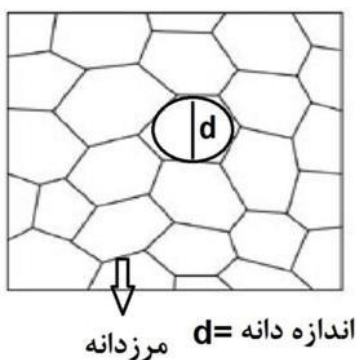
در شکل ۶-۵-الف ریزساختار ماده‌ای (برای سادگی دوبعدی در نظر گرفته شده است) را متشکل از ۶ دانه مشاهده می‌کنید، که هر کدام از دانه‌ها نظم مخصوص به خود را دارد. جهت‌گیری و نظم اتم‌ها با عبور از یک دانه به دانه دیگر ناگهان تغییر می‌کند. در میان نواحی جداکننده دانه‌ها (محل تلاقی دانه‌ها) نیز تعداد بسیار کمی اتم وجود دارد که نظم مشخصی نداشته و متعلق به هیچ‌کدام از

دانه‌های همسایه نیستند (شکل ۶-۵-ب) به این ناحیه آشفته در شبکه بلوری و با عرض تنها چند قطر اتمی، مرزدانه می‌گویند. مرزدانه‌ها که جزء نقصهای بلوری تلقی می‌شوند، به طور قابل توجهی ویژگی‌های مکانیکی مواد بلوری و به خصوص مواد نانوبلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهند.



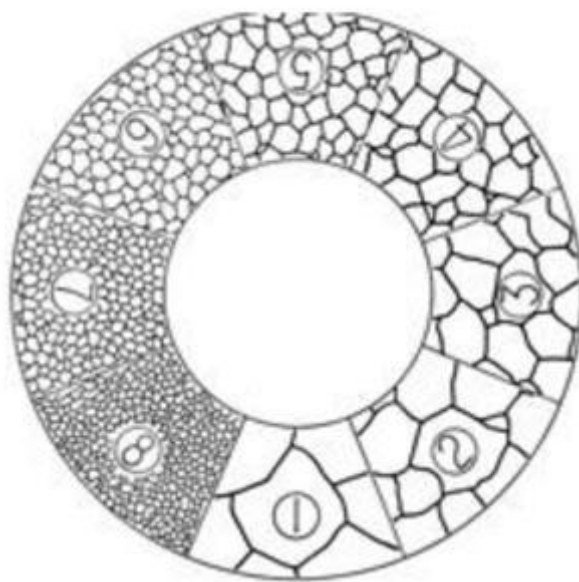
شکل ۶-۵-الف) مرزدانه‌ها به عنوان نواحی نامنظم جدا کننده دانه‌ها در یک ماده چند دانه‌ای نشان داده شده است. ب) چینش نامنظم و بدون نظم

اتم‌های ناحیه مرزدانه در میان سه دانه نشان داده شده است. اما به چه موادی مواد نانوبلوری یا نانوکریستال می‌گوییم؟ ماده‌ای توده‌ای و چندبلوری (ماده‌ای که تک بلوری یا تک دانه‌ای نیست) را همانند شکل ۶-۶ در نظر بگیرید. هر کدام از چندوجهی‌ها در حقیقت نمایانگر یک دانه هستند (اتم‌های داخل دانه‌ها نشان داده نشده‌اند) و خطوطی که در شکل مشاهده می‌کنید همان مرزدانه‌ها می‌باشند. اگر هر کدام از دانه‌ها (یا بلورک‌ها) را به صورت تقریبی دایره‌ای شکل در نظر بگیریم، آنگاه می‌توانیم اندازه حدودی هر دانه را به صورت قطر آن دایره در نظر بگیریم. هر کدام از دانه‌ها اندازه‌ی متفاوتی دارد. با این حال می‌توانیم میانگین اندازه آن‌ها را بدست آورده و به عنوان اندازه دانه ماده در نظر بگیریم.



شکل ۶-۶- تصویر یک ماده چندبلوری. تمامی خطوط داخل مربع نشان دهنده مرزدانه‌ها است. هم‌چنین اندازه تقریبی یک دانه که برابر قطر دایره فرضی در داخل دانه است، نشان داده شده است.

فرض کنید از طریق روش‌های فیزیکی، ماده فوق را تحت نیروهایی قرار دهیم که منجر به خرد شدن دانه‌ها و تبدیل هر کدام از آنها به چند دانه گردد. در این حالت تعداد دانه‌ها نسبت به حالت اول بیشتر می‌شود. هم‌چنین اندازه میانگین دانه‌ها نیز کاهش می‌یابد. اگر این فرآیند را آنقدر ادامه دهیم (همانند شکل ۶-۷، به عنوان مثال ۸ مرتبه) تا تعداد دانه‌ها بسیار زیاد و میانگین اندازه دانه‌ها به ابعاد نانومتری برسد، ماده حاصله را یک ماده نانوبلوری یا نانوکریستال می‌نامیم. به این مواد هم‌چنین مواد توده‌ای نانوساختار (مواد بالک نانوساختار) و یا نانومواد سه بعدی نیز می‌گویند.



شکل ۶-۷- هشت مرحله خرد کردن دانه‌ها بر اثر وارد کردن نیروهای مکانیکی بر جسم. تعداد دانه‌ها و اندازه آنها با پیشرفت فرآیند به ترتیب افزایش و کاهش یافته است.

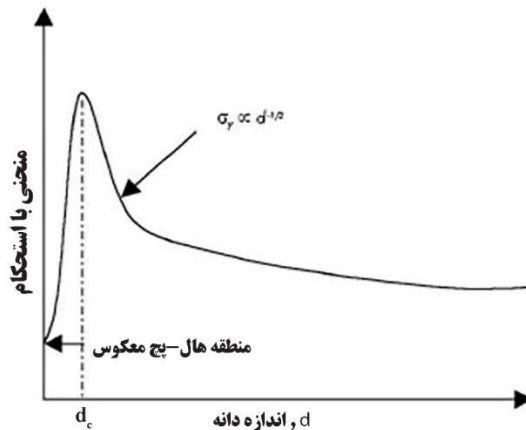
یکبار دیگر شکل ۶-۷ را مشاهده کنید. با کوچک شدن دانه‌ها، میزان مرزدانه‌ها (طول کلی آنها) چه تغییری کرده است؟ همان گونه که مطمئناً به درستی بیان کرده‌اید، میزان مرزدانه‌ها به طرز محسوسی افزایش یافته است. همان‌طور که بیان شد، مرزدانه‌ها به طور قابل توجهی ویژگی‌های مکانیکی مواد نانوبلوری را تحت تاثیر قرار می‌دهند. این ویژگی‌ها از مواد با دانه‌های معمولی و با ترکیب شیمیایی یکسان، متفاوت هستند. اگرچه تمامی شکل‌های نشان داده شده به منظور سادگی در درک آنها به صورت دوبعدی هستند ولی در اجسام حقیقی و سه‌بعدی نیز تغییر میزان مرزدانه‌ها با کاهش اندازه دانه به همین منوال است. اثر مرزدانه‌ها در مواد نانوبلوری بیشتر خودنمایی می‌کند، زیرا درصد بالایی از اتم‌ها در مواد نانوکریستالی در مرزدانه‌ها قرار گرفته‌اند. عموماً مواد نانوبلوری دارای سختی قابل توجه، استحکام بالا و مقاومت بالا در برابر سایش هستند که این ویژگی‌ها برای کاربردهای گوناگون، مفید است. جدای از خواص مکانیکی، افزایش مرزدانه‌ها در مواد نانوبلوری منجر به تغییر برخی دیگر از خواص نانومواد همچون خواص مغناطیسی و مقاومت در برابر خوردگی نیز می‌گردد. در بسیاری از موارد، سختی بسیار بالا، استحکام بالا و ویژگی مقاومت به سایش مواد نانوبلوری به مرزدانه‌ها وابسته است. به صورت مختصر اثر مرزدانه‌ها را اینگونه می‌توان بیان کرد که مرزدانه‌ها سدهای محکمی در برابر لغزش و حرکت برخی از نقص‌های بلوری (ناجایی‌ها) بوده که تغییر شکل و شکست مواد عموماً ناشی از حرکت آنها است.

رابطه کلی بین تنش تسلیم (که معیاری برای سنجش استحکام مواد است) و اندازه دانه توسط دانشمندانی به نام هالوپچ توسعه یافت که به رابطه هال-پچ مشهور است:

$$\sigma_0 = \sigma_i + KD^{(-1/2)} \quad \text{رابطه ۴}$$

در این رابطه σ_0 تنش تسلیم و σ_i تنش اصطکاکی است که معرف مقاومت کلی شبکه بلوری در برابر حرکت نقص‌های بلوری و مسئول تغییر شکل مواد، K ثابت بوده و D نشان‌دهنده اندازه دانه است. این رابطه به روشنی نشان می‌دهد که با کاهش اندازه دانه، استحکام و تنش تسلیم مواد افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، محققان استحکام تسلیم پالادیوم را در اندازه‌های ۵۰ میکرومتر و ۱۴ نانومتر مقایسه کرده‌اند. استحکام تسلیم نانوبلور ۱۴ نانومتری ۲۵۹ گیگاپاسکال بوده که بسیار بیشتر از استحکام تسلیم ۵۲ مگاپاسکالی پالادیوم با اندازه دانه ۵۰ میکرومتر بوده است. البته ذکر این نکته حائز اهمیت است که عموماً با افزایش استحکام مواد، قابلیت شکل‌پذیری و نرمی مواد کاهش می‌یابد.

به جای تنش تسلیم می‌توان سختی (مقاومت در برابر یک فرو رونده یا خراشنده) و مقاومت به سایش مواد را نیز در نظر گرفت. بنابراین همانند استحکام، سختی و مقاومت به سایش مواد نیز با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. البته افزایش استحکام با کاهش اندازه دانه تا یک اندازه بحرانی (تقریباً در حدود ۱۰ نانومتر) ادامه پیدا می‌کند و پس از آن با کاهش اندازه دانه، استحکام یا سختی ماده کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر تغییر شیوه‌ها یا مکانیزم‌های تغییر شکل مواد است. در شکل ۶-۸ نمودار تغییرات استحکام و یا سختی مواد با تغییر اندازه دانه نشان داده شده است.



شکل ۶-۸- نمودار تغییرات استحکام و یا سختی مواد با تغییر اندازه دانه. به صورت کلی با کاهش اندازه دانه و بر اساس رابطه هال-پچ، استحکام و سختی مواد با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. ولی هنگامی که اندازه دانه از حدی بحرانی (d_c) کمتر گردید، استحکام و یا سختی به صورت ناگهانی کاهش می‌یابد. به این ناحیه منطقه هال-پچ معکوس نیز می‌گویند.

در بررسی خواص مکانیکی مواد نانو ساختار مشکلات زیادی از جمله عدم امکان تهیه نمونه مطلوب وجود تخلخل و میکرو ترک، تنش‌های داخلی شدید، وجود ناخالصی‌ها و گازهای حبس شده و نیز عدم امکان ارزیابی برخی کمیت‌ها، نظیر اندازه‌گیری کرنش به دلیل کوچک بودن نمونه‌ها وجود دارد. وجود چنین مشکلاتی باعث شده تا داده‌های آزمایشگاهی مربوط به خواص مکانیکی برای این گروه از مواد محدود باشد.

۶-۶- نانوساختارهای با خواص مکانیکی فوق‌العاده ذاتی

برخی از نانوساختارها خواص مکانیکی ذاتی فوق‌العاده‌ای به دلیل نوع ویژگی ساختارشان دارند. بهترین مثال در این خصوص، نانولوله‌های کربنی است. این ساختار که از لوله شدن تک لایه‌های گرافیتی (گرافن) ایجاد شده است، خواص منحصر به فردی از جمله استحکام بالا و انعطاف‌پذیری مناسب دارد (عموماً با افزایش استحکام‌پذیری یک ماده، انعطاف‌پذیری آن کاهش می‌یابد). استحکام نانولوله‌ها می‌تواند تا ۱۰۰ برابر بیشتر از فولاد باشد. نکته جالب توجه آن است که این ساختار می‌تواند تا ۶ برابر سبکتر از فولاد باشد. موادی که خواص مکانیکی مناسبی ندارند (همچون اکثر پلیمرها) را می‌توان از طریق کامپوزیت‌سازی با نانوساختارها تقویت کرد. این نانوساختارها می‌توانند انواع نانوذرات همچون نانولوله‌های کربنی باشند. پر کردن پلیمرها با نانوذرات، نانومیلها یا نانولوله‌ها باعث بهبود چشم‌گیر خواص مکانیکی آنها می‌شود. نانومواد خواص مکانیکی جالب توجه دیگری نیز دارند. از جمله آنها می‌توان به رفتار ابرپلاستیسیته ویژه نانومواد اشاره کرد. هم‌چنین، این مواد دارای خواص خزش و خستگی (انواع دیگری از خواص مکانیکی مواد) متفاوتی از مواد درشت معمول هستند.

۶-۷- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

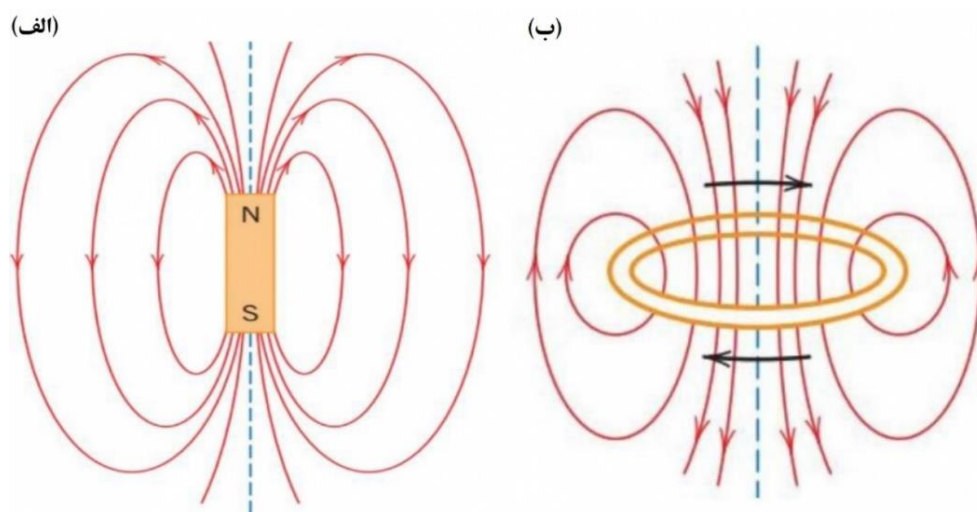
با کاهش اندازه دانه در نانوساختارها، تعداد دانه‌ها و مساحت مرزدانه‌ها افزایش می‌یابد. یکی از عوامل اصلی در تغییر شکل مواد حرکت نابجایی‌ها می‌باشد. از آنجایی که مرزدانه‌ها همانند سد محکمی در برابر حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند بنابراین می‌توانند سبب افزایش استحکام ماده شوند. در نانوساختارها مساحت بالای مرزدانه سبب بهبود خواص مکانیکی ماده می‌شود.

۷- خواص مغناطیسی مواد

یکی از خواص فیزیکی جالب و پیچیده در مواد خواص مغناطیسی آنهاست. این خاصیت در اثر اسپین الکترون‌ها به دور خود و به دور هسته به وجود می‌آید. مواد باتوجه به ویژگی‌های مغناطیسی‌شان به دسته‌های مختلفی همچون فرومغناطیس، پارامغناطیس، دیامغناطیس، فری‌مغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس تقسیم می‌شوند که هر یک کاربردهای مخصوص به خود را دارد. با توجه به حوزه‌های مغناطیسی موجود در مواد مغناطیسی و تغییرات آنها با میدان مغناطیسی خارجی می‌توان چرخه یا منحنی پسماند را باتوجه به مغناطش مواد در اثر میدان مغناطیسی رسم نمود و از آن اطلاعات ارزشمندی را بدست آورد.

۷-۱- مقدمه

عامل ایجاد میدان مغناطیسی، حرکت شتاب‌دار ذرات باردار است. این حرکت شتاب‌دار، دلیل اصلی ایجاد میدان مغناطیسی در یک سیم‌پیچ حامل جریان است. شکل ۷-۱ شمایی از تشابه میدان مغناطیسی ایجاد شده در آهن‌ربا با سیم‌پیچ حامل جریان را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۱- شمایی از تشابه میدان مغناطیسی ایجاد شده در آهن‌ربا با (الف) آهن‌ربا با (ب) سیم‌پیچ حامل جریان

مواد مغناطیسی، موادی هستند که به اعمال میدان خارجی پاسخ نشان داده و به سمت منشأ آن جذب یا از آن دفع می‌شوند. مواد مغناطیسی برپایه فلزاتی مانند آهن، کبالت و نیکل یا اکسیدهای فلزات بوده و به‌طور گسترده در راستای پیشرفت فناوری‌های نوین به کار گرفته شده‌اند. کاربرد این مواد مغناطیسی را در بسیاری از ادوات الکترونیکی و قطعات صنعتی مانند موتورها، ژنراتورها، حسگرها، نوار ویدئوها و هارد دیسک‌ها می‌توان مشاهده کرد. با توجه به خواص منحصره‌فرد نانوذررات مانند رسانایی، استحکام

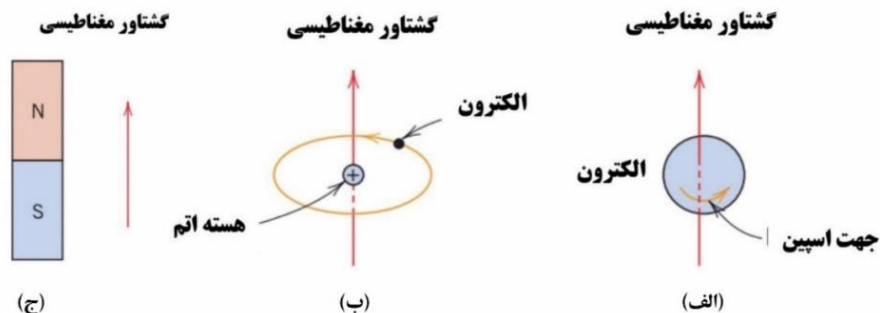
مکانیکی و غیره بدیهی است که توجه فزاینده‌ای به کوچک‌سازی ابعاد مواد مغناطیسی معطوف شود. در واقع، مواد مغناطیسی در ابعاد بسیار کوچک (نانوذرات مغناطیسی) از خواص متفاوتی نسبت به بالک ماده برخوردارند.

با رسیدن ابعاد مواد به مقیاس نانو تغییرات گسترده‌ای در خواص فیزیکی و شیمیایی مواد مشاهده می‌شود. از جمله تغییرات خواص فیزیکی در نانومواد می‌توان به تغییر خواص نوری، مغناطیسی، مکانیکی و الکتریکی اشاره کرد. با کوچکتر کردن اندازه مواد و ورود آنها به ابعاد نانو بسیاری از مواد که مغناطیسی نیستند از خود خاصیت مغناطیسی نشان می‌دهند چراکه در این حالت به علت افزایش نسبت اتم‌های سطحی پیوندهای شکسته شده افزایش می‌یابد و امکان وجود الکترون‌هایی که اسپین آنها جفت نشده است در ماده افزایش پیدا می‌کند. اثر اصلی ورود به دنیای نانو در مواد، امکان تک‌حوزه‌ای شدن و سپس ابرپارامغناطیس شدن مواد هست که ابعاد موردنظر برای رخ دادن هر کدام از این پدیده‌ها به جنس و شکل ماده مغناطیسی بستگی دارد. این نانومواد ابرپارامغناطیس خواص ویژه‌ای دارند که از آنها گزینه مطلوبی را برای بسیاری از کاربردها می‌سازد.

معمولاً زمانی که ابعاد نانوذرات مغناطیسی از یک حد معینی (Domain Limit) کوچک‌تر باشد (حدود ۲۰ نانومتر برای اکسید آهن)، تغییر فاحشی در خواص مغناطیسی آنها مشاهده خواهد شد. نانوذرات مغناطیسی که در حالت عادی به صورت فرومغناطیس (Ferromagnetic) و فری‌مغناطیس (Ferrimagnetic) هستند، در دمایی کمتر از یک دمای مشخص، خواص مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. دمایی که در آن مغناطیس دائمی به مغناطیس القایی و بالعکس تبدیل می‌شود، دمای کوری نامیده می‌شود. بنابراین، تلاش‌ها معطوف به تولید نانوذرات مغناطیسی پایدار در شرایط مختلف و دارای خواص فیزیکی و ساختار متفاوت نسبت به بالک ماده شده است.

۷-۲- منشاء خاصیت مغناطیسی در مواد

منشأ خواص مغناطیسی ایجاد شده در مواد، حرکت ذرات باردار است. میدان مغناطیسی یک تابع برداری است. مطابق مدل اتمی بور، اتم‌های یک ماده از هسته و الکترون تشکیل شده است، به طوری که الکترون‌ها در مدارهای مشخص به دور هسته می‌چرخند. هر الکترون در حال حرکت، دارای دو نوع حرکت است که عبارتند از: (۱) حرکت به دور هسته که باعث ایجاد دوقطبی مغناطیسی مداری (گشتاور مغناطیسی مداری) می‌شود، (۲) حرکت وضعی به دور خود که به آن، گشتاور مغناطیسی اسپینی هم اطلاق می‌شود. حرکت اسپینی، یک پدیده کوانتوم مکانیکی است. خواص مغناطیسی مواد، از هر دو نوع حرکت اسپینی و مداری الکترون‌های سازنده اتم‌ها سرچشمه می‌گیرد. البته، تأثیر حرکت اسپینی روی ایجاد خواص مغناطیسی بسیار بیشتر از حرکت مداری است. بنابراین، می‌توان هر الکترون را به صورت یک آهن‌ربای میله‌ای با دو قطب S و N در نظر گرفت. در جامدات امکان چرخش الکترون‌ها در برخی مسیرها وجود ندارد که در این حالت گفته می‌شود که گشتاورهای اوربیتالی کونچ شده‌اند. در این شرایط، گشتاورهای اوربیتالی از صحنه خارج شده و گشتاور اسپینی تعیین‌کننده خواص مغناطیسی خواهد بود. شکل ۷-۲ شمایی از حرکت‌های مداری، اسپینی و گشتاور مغناطیسی یک آهن‌ربا را نشان می‌دهد.

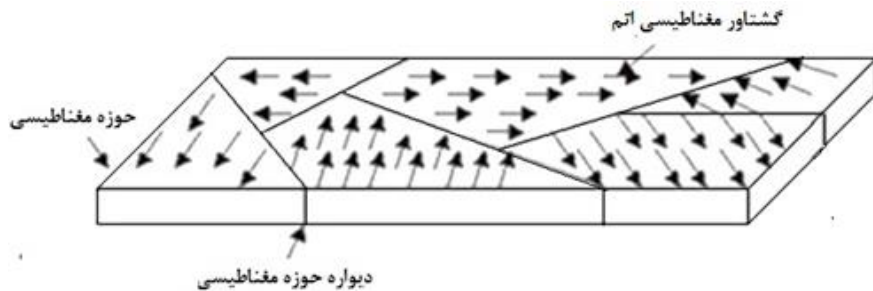


شکل ۷-۲- شمایی از تشابه گشتاور مغناطیسی یک آهن‌ربا با گشتاور مغناطیسی ناشی از حرکت اسپینی و مداري: (الف) نحوه حرکت اسپینی و گشتاور مغناطیسی ناشی از آن، (ب) حرکت مداري و گشتاور مغناطیسی ناشی از آن و (ج) گشتاور مغناطیسی یک آهن‌ربا.

مطابق شکل ۷-۲، گشتاور مغناطیسی دارای دو منشأ اصلی است: (الف) حرکت اوربیتالی الکترون حول هسته و (ب) چرخش الکترون به دور محور خود (حرکت اسپینی) (که سهم دومی بیشتر است). بنابراین، هر الکترون در یک اتم با داشتن گشتاورهای اوربیتالی و اسپینی، می‌تواند در حضور میدان مغناطیسی خارجی پاسخ متفاوتی از خود نشان دهد. در واقع اسپین‌های جفت نشده الکترون‌هاست که باعث پدید آمدن خاصیت مغناطیسی در ماده می‌شود (در اثر ایجاد ممان مغناطیسی). اما بروز یا عدم بروز خاصیت مغناطیسی طبق جفت‌شدگی اسپین‌ها را صرفاً بر اساس یک تک اتم نمی‌توان مشخص نمود. در رابطه با خاصیت مغناطیسی همچون خاصیت الکتریکی، نحوه برهمکنش اتم‌ها یا مولکول‌ها در کنار هم است که خاصیت مغناطیسی آن را مشخص می‌کند. یعنی باید بررسی کرد که در اثر کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها یا مولکول‌ها در ماده، جفت‌شدگی اسپین الکترون‌ها اتفاق می‌افتد یا خیر. در یک دمای بحرانی معین، برهم‌کنش بین گشتاور مغناطیسی اتم‌های مشابه از یک ماده سبب به‌وجود آمدن خاصیت مغناطیسی می‌شود. می‌توان رفتار بالک ماده را بر اساس این برهم‌کنش‌ها و تأثیری که بر رفتار آن‌ها تحت اعمال میدان مغناطیسی در دماهای مختلف می‌گذارد، طبقه‌بندی کرد. بالک مواد مغناطیسی از نواحی مشخصی به نام حوزه‌های مغناطیسی (Magnetic Domains) تشکیل شده است (شکل ۷-۳). در داخل هر یک از این نواحی، گشتاورهای مغناطیسی هم‌جهت بوده و یک گشتاور مغناطیسی خالص در آن جهت ایجاد می‌کنند.

در عناصری همچون آهن، نیکل و کبالت و همین‌طور در ترکیباتی همچون مگنتیت (Fe_3O_4)، مگهمیت (Fe_2O_3) دقت شود که تمام فازهای کریستالی Fe_2O_3 از خود خاصیت مغناطیسی نشان نمی‌دهند (و MFe_2O_4 که در آن M می‌تواند کاتیون فلزات دو ظرفیتی همچون منیزیم، کبالت، نیکل یا روی باشد).

برای بررسی این امر باید به بررسی ماده طبق پر بودن اوربیتال‌های آن پرداخت. در صورتیکه اوربیتال‌ها پر باشند خاصیت مغناطیسی مشاهده نمی‌شود. در صورتیکه اوربیتال‌ها نیمه‌پر باشند ولی در آن ترکیب اتم‌ها یا مولکول‌ها با یکدیگر پیوند کووالانسی داده باشند نیز مجدداً خاصیت مغناطیسی مشاهده نمی‌شود چراکه الکترون‌ها با اسپین مختلف با یکدیگر برهم‌کنش می‌کنند و اسپین‌ها با یکدیگر جفت می‌شوند. در نتیجه باید بررسی نمود که در اثر قرار گرفتن اتم‌ها یا مولکول‌ها در کنار یکدیگر آیا جفت‌شدگی اسپین‌ها اتفاق می‌افتد یا خیر. در صورتیکه جفت‌شدگی اسپین‌ها اتفاق نیفتد ممان مغناطیسی ایجاد می‌شود و با هم‌افزایی آنها حوزه مغناطیسی شکل می‌گیرد.



شکل ۷-۳- شمایی از حوزه‌های مغناطیسی موجود در بالک مواد مغناطیسی.

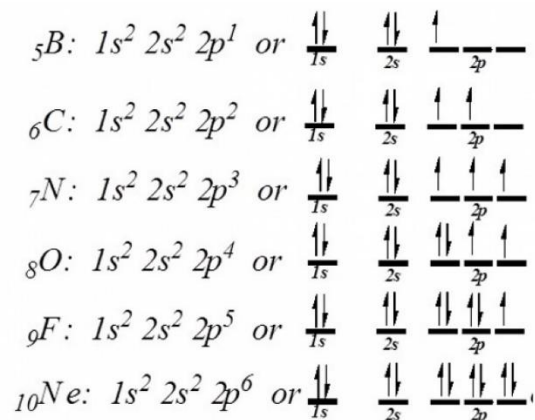
با کاهش ابعاد ماده بالک تا مقیاس نانومتری، حالتی ایجاد می‌شود که گویی تنها یک حوزه مغناطیسی وجود دارد. این امر سبب ایجاد تفاوت خواص مغناطیسی نانوذرات نسبت به ماده بالک می‌شود. در نتیجه، رفتار نانوذرات مغناطیسی به دلیل ابعاد کوچک آن‌ها، اغلب دارای رفتار متفاوتی در مقایسه با ترکیبات مغناطیسی بوده و در زمره ترکیبات آبرپارامغناطیس قرار می‌گیرند که در ادامه به آن پرداخته می‌شود (شکل ۴-۷). گشتاور مغناطیسی هر کدام از نانوذرات مغناطیسی تنها در اثر تغییر دما قادر به چرخش تصادفی (اشاره به جهت‌گیری نانوذرات مغناطیسی) خواهد بود. به همین دلیل، در غیاب میدان الکترومغناطیسی و در یک دمای مناسب، گشتاور مغناطیسی خالص نانوذرات مغناطیسی برابر صفر خواهد بود.



شکل ۴-۷- شمایی از یک ذره آبرپارامغناطیس.

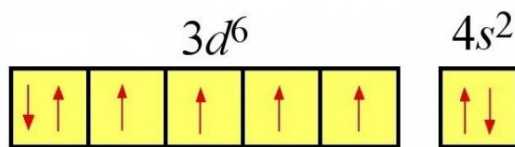
۷-۲-۱- منبع میکروسکوپی خواص مغناطیسی

نحوه پُرشدن اوربیتال‌ها در هر اتم یا یون به این صورت است که ابتدا الکترون‌ها نیمی از اوربیتال را با یک جهت اسپینی خاص پر می‌کنند (نیمی از اوربیتال با الکترون‌هایی با اسپین موازی پر می‌شود). سپس، در هر اوربیتال نیمه‌پر، یک الکترون با اسپین مخالف در کنار الکترون‌های موجود قرار گرفته و اوربیتال پر می‌شود. شکل ۷-۵ نحوه پر شدن اوربیتال p در تعدادی از عناصر جدول تناوبی را نشان می‌دهد.



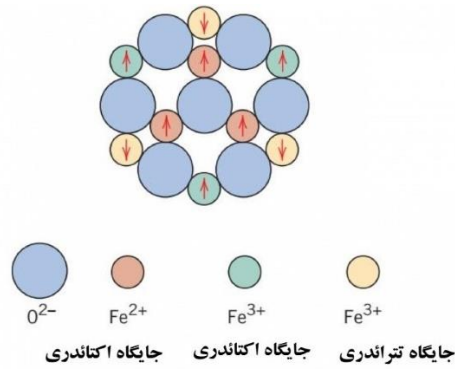
شکل ۷-۵- نحوه پر شدن اوربیتال در صورتی که هر اسپین به عنوان یک آهن ربا میله‌ای در نظر گرفته شود، دو جهت اسپینی مختلف، متناظر با دو آهن ربا با جهات مختلف خواهند بود که اثر مغناطیسی یک‌دیگر را خنثی می‌کنند.

بنابراین، اوربیتال‌های پر شده خاصیت مغناطیسی ندارند. در نتیجه، اوربیتال‌های نیمه‌پر، اساس خواص مغناطیسی مواد هستند. البته، تمامی عناصری که دارای اوربیتال‌های نیمه‌پر هستند، خواص مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. دلیل این موضوع، تشکیل پیوندهای کووالانسی است. پیوندهای کووالانسی از اشتراک اوربیتال‌های نیمه‌پر با دو جهت اسپینی مختلف تشکیل می‌شود؛ بنابراین، هنگامی که این عناصر با اتم دیگری از نوع خود، پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، به دلیل آن که دارای اوربیتال نیمه‌پر نیستند، نمی‌توان آن‌ها را به عنوان مواد مغناطیسی در نظر گرفت. از طرفی، در فلزاتی با اوربیتال‌های نیمه‌پر d مانند آهن، کبالت، نیکل و غیره، خاصیت مغناطیسی وجود دارد. به این دسته از جامدات فلزی، مواد فرومغناطیس گفته می‌شود. شکل ۷-۶ شمایی از اوربیتال‌های نیمه‌پر که عامل ایجاد خاصیت مغناطیسی در عنصر آهن هستند را نشان می‌دهد. اوربیتال p در تعدادی از عناصر جدول تناوبی، تعداد الکترون‌ها به ترتیب از بالا به پایین افزایش می‌یابد.



شکل ۷-۶- شمایی از اوربیتال‌های نیمه‌پر که عامل ایجاد خاصیت مغناطیسی در عنصر آهن هستند

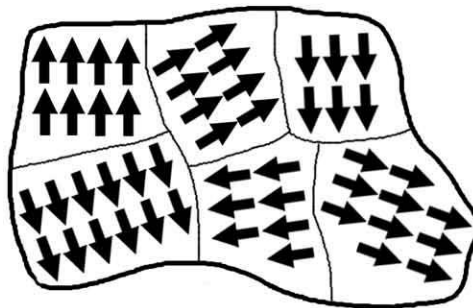
یکی دیگر از دسته‌های مشهور مواد مغناطیسی، اکسیدهایمانند مگنتیت (Fe_3O_4) هستند. این دسته از مواد مغناطیسی، از چندین یون تشکیل می‌شوند که جهت گشتاور مغناطیسی این یون‌ها در جهات مختلف، متفاوت است. با این وجود، به دلیل غلبه گشتاور مغناطیسی در یک جهت خاص، این مواد دارای خاصیت مغناطیسی هستند. شکل ۷-۷ شمایی از گشتاور مغناطیسی در یون‌های سازنده مگنتیت را نشان می‌دهد.



شکل ۷-۷- شمایی از گشتاور مغناطیسی در یون‌های سازنده مگنتیت، برآیند گشتاور مغناطیسی یون‌ها صفر نیست.

۷-۳- حوزه مغناطیسی

پس از کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها، هر ناحیه‌ای که در آن اسپین اتم‌ها با یکدیگر یکسان باشد یک حوزه (یا سامان Domain) نامیده می‌شود. ایجاد حوزه در یک ماده بالک نشان‌دهنده تمایل ذاتی آن ماده برای کاهش انرژی است. یعنی ماده بالک تمایل دارد برای کاهش انرژی‌اش، اولاً تعدادی از اتم‌های کنار هم اسپین‌های یکسان بگیرند و یا حوزه مغناطیسی تشکیل بدهند و دوماً تمایل دارد تا در ماده تعدادی حوزه غیر هم‌جهت شکل بگیرد. این اتفاق در شکل ۷-۸ نمایش داده شده است.

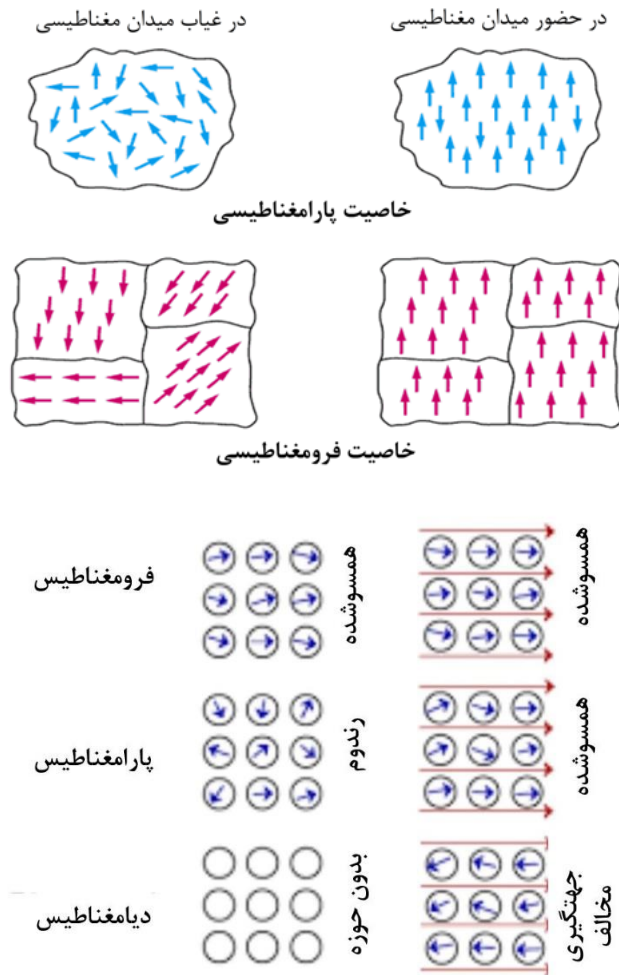


شکل ۷-۸- طرحی از ایجاد حوزه مغناطیسی در یک ماده بالک

با توجه به وجود یا عدم وجود حوزه‌های مغناطیسی در مواد و نحوه برهمکنش حوزه‌ها با میدان مغناطیسی، مواد مغناطیسی به دسته‌های مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند. از جمله این دسته‌ها می‌توان به مواد فرومغناطیس، پارامغناطیس، دیامغناطیس، فری‌مغناطیس و آنتی‌فرومغناطیس اشاره کرد که در بخش بعد توضیح داده می‌شود.

۴-۷- دسته‌بندی مواد مغناطیسی

رفتار مغناطیسی ترکیبات مختلف بر اساس پاسخ آن‌ها به اعمال میدان مغناطیسی خارجی، دسته‌بندی می‌شود. می‌توان رفتار مغناطیسی مواد را به پنج دسته اصلی تقسیم‌بندی کرد: دیامغناطیس (Diamagnetism)، پارامغناطیس (Paramagnetism)، فرومغناطیس (Ferromagnetism)، آنتی‌فرومغناطیس (Anti-Ferromagnetism) و فری‌مغناطیس (Ferrimagnetic). در این بین سه دسته فرومغناطیس، پارامغناطیس و دیامغناطیس مهم‌تر بوده و در شکل ۷-۹ نمایش داده شده است.



شکل ۷-۹- مشاهده مواد فرو، پارا و دیامغناطیس در حضور و عدم حضور میدان مغناطیسی

مواد فرومغناطیس دارای الکترون‌های جفت‌نشده هستند و گشتاورهای مغناطیسی اتمی این مواد در حضور میدان مغناطیسی خارجی در یک جهت آرایش می‌یابند. مواد فرومغناطیس به صورت خودبه‌خودی دارای حوزه‌های مغناطیسی هستند و همواره گشتاور مغناطیسی دائمی دارند. علاوه بر این، ساختار بلوری این ترکیبات شرایط برهم‌کنش مستقیم و جفت‌شدن گشتاورها را فراهم می‌آورد (مانند آهن، نیکل و کبالت). با اعمال میدان مغناطیسی به این مواد، حوزه‌های مغناطیسی در جهت میدان مغناطیسی یکسو می‌شوند و در صورت حذف میدان مغناطیسی نیز همچنان یکسو باقی می‌مانند. بنابراین، هنگامی که میدان خارجی حذف شود، خاصیت

مغناطیسی این مواد کماکان حفظ می‌شود. به این دسته از مواد که با برداشته شدن میدان خارجی، خاصیت مغناطیسی خود را حفظ می‌کنند، آهنربای سخت (Hard Magnets) نیز گفته می‌شود. این مواد با اعمال یک میدان مغناطیسی کوچک، به شدت مغناطش پیدا کرده و با حذف میدان مغناطیسی، خاصیت مغناطیسی خود را به طور کامل از دست نمی‌دهند. در مواد فرومغناطیس، بردارهای گشتاورهای مغناطیسی مجاور از نظر اندازه برابر هستند و تمایل به همسوس شدن دارند. این خاصیت در تعدادی از فلزات انتقالی، سرامیک‌ها و معدودی از پلیمرها دیده می‌شود (مثل آهن، نیکل، کبالت و مگنتیت).

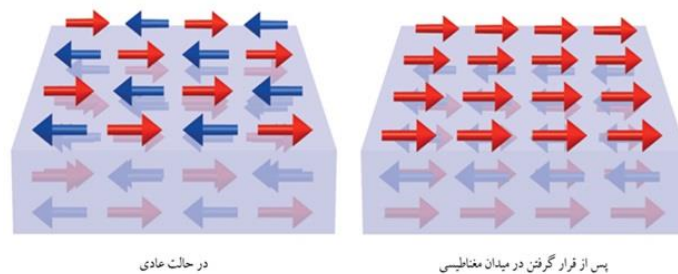
دیامغناطیس‌ها دارای ساختار الکترونی کامل هستند و تمام اوربیتال‌های آنها پر است و بنابراین دارای حوزه مغناطیسی نیستند. عدم وجود الکترون‌های جفت‌نشده در موادی مانند مس، نقره، طلا، کربن، آب، پلاستیک و بسیاری از مواد دیگر، به معنای نبود خاصیت مغناطیسی در آنهاست. این ترکیبات در حضور میدان مغناطیسی خارجی، دافعه بسیار ضعیفی از خود نشان می‌دهند (با اعمال میدان مغناطیسی در آنها به صورت جزئی حوزه‌های مغناطیسی‌ای در خلاف جهت میدان مغناطیسی ایجاد می‌شود) که ناشی از هم‌ترازی مجدد اوربیتال الکترونی آنها در حضور میدان است. مواد دیامغناطیس در مقایسه با مواد پارامغناطیس و فرومغناطیس، دافعه ضعیفی نسبت به میدان اعمالی نشان می‌دهند. در این مواد، در حالت عادی اتم‌ها دارای گشتاور مغناطیسی نیستند و هنگامی که در میدان مغناطیسی قرار می‌گیرند، به طور ضعیفی گشتاور مغناطیسی در اتم‌ها شکل می‌گیرد و هم‌تراز می‌شوند. با برداشته شدن میدان مغناطیسی، همین گشتاور مغناطیسی ضعیف نیز از بین می‌رود و ماده به حالت اولیه بازمی‌گردد و مجدداً حوزه‌های مغناطیسی از بین می‌روند. با توجه به خاصیت مشاهده شده از این مواد می‌توان در حفاظ‌های مغناطیسی مثل کنترل‌کننده‌های موشک استفاده نمود تا میدان مغناطیسی برخوردی به خود را تضعیف کنند. این خاصیت در بخش کمی از پلیمرها، گروه خاصی از سرامیک‌ها و بخشی از فلزات انتقالی دیده می‌شود (مثل مس، طلا، سیلیسیوم، نقره، روی و آلومینا).

بر اساس نظریات علمی، الکترون‌های یک اتم در فضاها مشخصی قرار می‌گیرند که به آنها اوربیتال گفته می‌شود. در هر اوربیتال تنها دو الکترون با اسپین‌های (جهت چرخش الکترون به دور خودش) مخالف قرار می‌گیرد. هرگاه یک ترکیب دیامغناطیس تحت میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد، در الکترون‌های جفت‌شده در اوربیتال‌های آن تغییری به وجود می‌آید که طی آن از سرعت چرخش یکی از الکترون‌ها به دور خودش کاسته شده و به سرعت چرخش الکترون دیگر افزوده می‌شود، به طوری که یک گشتاور دوقطبی مغناطیسی (یا به اختصار گشتاور مغناطیسی) نسبتاً ضعیف در خلاف جهت میدان خارجی پدیدار می‌شود. خاصیت مغناطیسی این مواد پس از برداشتن میدان اعمالی خارجی نیز از بین خواهد رفت. نفوذپذیری مغناطیسی مواد دیامغناطیس کمتر از خلأ است. تمامی موادی که جزء یکی دیگر از انواع مواد مغناطیسی محسوب نمی‌شوند، دیامغناطیس هستند. مواد آبرسانا میدان مغناطیسی را به درون خود راه نمی‌دهند و دیامغناطیس قوی هستند.

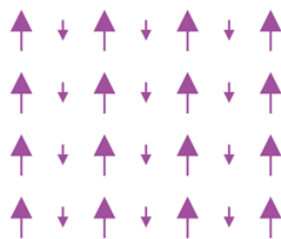
ترکیبات پارامغناطیس (مانند منیزیم، لیتیم و تانالیوم) دارای یک الکترون جفت‌نشده هستند و در اثر اعمال میدان مغناطیسی خارجی، الکترون‌های جفت‌نشده خود را با میدان همسو کرده و موجب تقویت میدان می‌شوند (در مواد پارامغناطیس ساختار الکترونی ناقص مشاهده می‌شود و تمام اوربیتال‌های آن ماده پر نیست و بنابراین حوزه‌های مغناطیسی در آنها مشاهده می‌شود). در این ترکیبات، توزیع جهت گشتاورها به صورت تصادفی بوده و یکدیگر را خنثی می‌کنند و در نتیجه، مغناطیس خالص برابر صفر است. با قرارگرفتن این مواد در یک میدان مغناطیسی، تعدادی از گشتاورها در جهت میدان اعمال شده می‌چرخند و خاصیت مغناطیسی ضعیفی در آنها ایجاد می‌شود. در واقع، با اعمال میدان مغناطیسی به این مواد نیز یکسوسدگی حوزه‌های مغناطیسی در جهت میدان اعمالی اتفاق می‌افتد ولی با برداشته شدن میدان مغناطیسی، جهت حوزه‌های مغناطیسی تصادفی می‌شود و خاصیت

مغناطیسی قابل توجهی در عدم حضور میدان مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند. این خاصیت در بخشی از پلیمرها، سرامیک‌ها و بخشی از فلزات انتقالی دیده می‌شود (مثل آلومینیوم، کروم، مولیبدن، تیتانیوم و زیرکونیم).

لازم به ذکر است که چون همه مواد، حتی مواد پارامغناطیس، دارای الکترون‌های جفت‌شده نیز هستند، لذا خاصیت دیامغناطیسی یک پدیده عمومی است و در مواد پارامغناطیس نیز وجود دارد. اما از آنجایی که شدت خاصیت مغناطیسی از شدت خاصیت دیامغناطیسی بسیار بیشتر است، خاصیت پارامغناطیسی همواره بر خاصیت دیامغناطیسی غلبه می‌کند. به بیان دیگر، مقدار واقعی خاصیت پارامغناطیسی بیشتر از آن است که به صورت تجربی به دست می‌آید؛ زیرا مقداری از آن صرف جبران خاصیت دیامغناطیسی می‌شود. از این رو، معمولاً باید میزان خاصیت پارامغناطیسی را تصحیح کرد (مقدار جبران‌شده آن را محاسبه کرده و بر مقدار تجربی آن افزود).



جهت‌گیری گشتاور اتم-ها در مواد آنتی‌فرومغناطیس.



جهت‌گیری گشتاور اتم-ها در مواد فری‌مغناطیس.



شکل ۷-۱۰- مشاهده حوزه‌ها در مواد فرومغناطیس، آنتی‌فرومغناطیس و فری مغناطیس

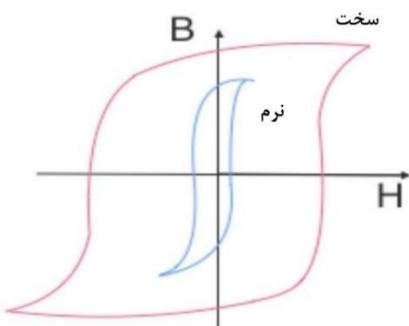
ترکیباتی که گشتاورهای مغناطیسی اتم‌های آن‌ها هم‌اندازه بوده و در جهت‌های مخالف به صورت مساوی توزیع شده باشد (حوزه‌های مغناطیسی خلاف جهت هم و هم‌اندازه هم)، آنتی‌فرومغناطیس نامیده می‌شوند. در این ترکیبات، گشتاور مغناطیسی کل برابر صفر است. با قرار گرفتن این مواد در میدان مغناطیسی، گشتاورهای هم‌جهت با میدان تقویت شده و ماده خاصیت مغناطیسی ضعیفی از

خود نشان می‌دهد. این مواد معمولاً به صورت ترکیبی از دو اتم مختلف هستند که در موقعیت‌های اتمی متفاوتی از شبکه بلوری قرار گرفته و دارای گشتاور مغناطیسی هم‌اندازه و غیرهم‌جهت هستند. در نتیجه، گشتاور مغناطیسی خالص آن‌ها برابر صفر است. ترکیبات CuCl_2 ، MnO ، CoO ، NiO جزو مواد آنتی‌فررومغناطیس به شمار می‌آیند.

ترکیبات فری مغناطیس، بردارهای گشتاور مغناطیسی مجاور در خلاف جهت یکدیگر آرایش یافته و دارای اندازه نابرابری هستند. این خصوصیت در مواد آنتی‌فررومغناطیس نیز مشاهده می‌شود، با این تفاوت که برخلاف مواد آنتی‌فررومغناطیس، ساختار مواد فری مغناطیس از دو یا چند نوع اتم یا یون تشکیل شده و گشتاورهای مغناطیسی، ناهم‌سو اما نابرابری دارند. بیشتر مواد فری مغناطیس از نظر الکتریکی عایق بوده و مقاومت الکتریکی بالایی دارند. گروهی از آهنرباهای دائم که به نام فریت شناخته می‌شوند، از این دسته هستند.

همانطور که در شکل ۷-۱۰ مشاهده می‌شود در مواد فررومغناطیس حوزه‌های مغناطیسی خلاف جهت هم و هم‌اندازه هم وجود دارد و در مواد فری مغناطیس حوزه‌های مغناطیسی غیرهم‌اندازه ولی در خلاف جهت هم وجود دارد. در مواد فررومغناطیس منبع ایجاد ممان‌های مغناطیسی از یک عنصر است ولی در مواد آنتی‌فررومغناطیس و فری مغناطیس عمدتاً منبع خاصیت مغناطیسی از دو نوع عنصر است. به همین دلیل است که آنتی‌فررومغناطیس‌ها و فری مغناطیس‌ها عمدتاً سرامیکی هستند (از چندین عنصر تشکیل شده‌اند).

همچنین، فررومغناطیس‌ها (و فری مغناطیس‌ها نیز) خود به دو دسته سخت و نرم تقسیم می‌شوند. فررومغناطیس‌های نرم به سادگی مغناطیسی می‌شوند، یعنی با میدان مغناطیسی نسبتاً کمی حوزه‌های مغناطیسی‌اش یکسو می‌شوند. ولی به همان سادگی نیز خاصیت مغناطیسی‌اش را از دست می‌دهد. این مواد در کاربردهایی همچون سنسورهای مغناطیسی بیشتر استفاده می‌شود که برای تکرارپذیری در عملکرد آنها نیاز است تا خاصیت مغناطیسی خود را از دست داده و دوباره با کنترل سیستم بدست بیاورند. اما فررومغناطیس‌های سخت، با میدان مغناطیسی بالاتری مغناطیسی می‌شوند (حوزه‌های هم‌سو می‌شود) و با حذف میدان مغناطیسی نیز همچنان مغناطیسی باقی می‌ماند و برای از بین بردن خاصیت مغناطیسی آن باید برای مثال میدان مغناطیسی در خلاف جهت اولیه به آن اعمال کرد که در بخش‌های بعدی درباره این مواد مفصل‌تر صحبت خواهد شد. حلقه پسماند مغناطیسی آنها در شکل ۷-۱۱ نمایش داده شده است. برای فهم بهتر حلقه پسماند در بخش بعدی توضیحاتی آورده شده است.



شکل ۷-۱۱ حلقه پسماند یک فررو مغناطیس نرم (آبی) و یک فررو مغناطیس سخت (صورتی)

جدول ۷-۱- انواع مختلف رفتار مغناطیسی به همراه مشخصات طرح اسپین مربوط به آن‌ها

نوع	جهت گیری اسپین	طرح ساده اسپین مربوطه	مثال
فرومغناطیس	تمامی اسپین‌ها به صورت موازی آرایش یافته‌اند.		Fe, Co, Ni, Gd, Dy, Sm ₃ O ₅ , Sm ₂ Co ₁₇ , Nd ₂ Fe ₁₄ B
فرومغناطیس	اکثر اسپین‌ها موازی یکدیگر و تعدادی از آن‌ها به صورت ناموازی آرایش یافته‌اند.		Fe ₃ O ₄ , Gd ₃ O ₅
آنتی فرومغناطیس	اسپین‌ها دارای توزیع تناوبی موازی-پادموازی هستند.		Cr, FeMn, NiO
پارامغناطیس	اسپین‌ها تمایل دارند تحت میدان مغناطیسی خارجی در راستای میدان و هم جهت با آن آرایش یابند.	$H = 0$ $H \rightarrow$	O ₂ , Na, Al, Ca, U
دیامغناطیس	اسپین‌ها تمایل دارند تنها تحت میدان مغناطیسی خارجی در راستای میدان و غیرهم جهت با آن آرایش یابند.	$H = 0$ $H \rightarrow$	N ₂ , Cu, Ag, Au, H ₂ O ابررساناها و ترکیبات آلی

۷-۵- حلقه پسماند

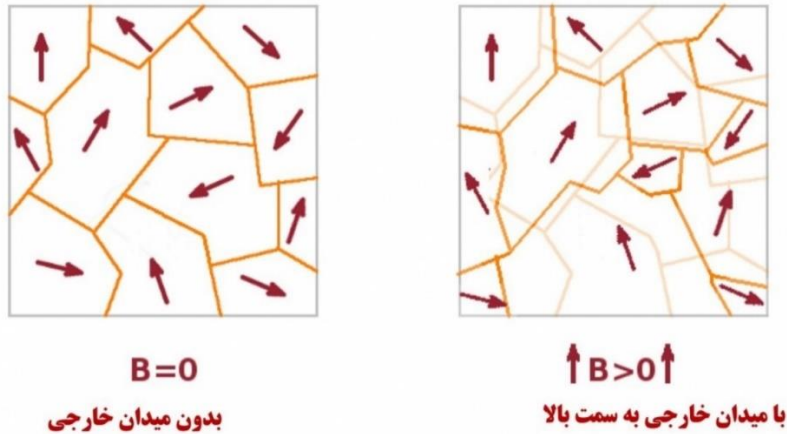
عامل ایجاد میدان مغناطیسی در هر حوزه، مغناطش اتم‌ها است. مغناطش (magnetization) به مقدار گشتاورهای مغناطیسی موجود در حجم ماده که هم‌راستا شده‌اند، گفته می‌شود. اگر همه گشتاورهای ماده با میدان خارجی هم‌راستا شوند، مغناطش به حد اشباع (M_s) می‌رسد. جهت میدان مغناطیسی درون هر حوزه، ثابت و مشخص است، اما جهات میدان‌های مغناطیسی در حوزه‌های متفاوت، مختلف بوده و این میدان‌ها به گونه‌ای جهت گیری می‌کنند تا جمع برداری مغناطش ناشی از آن‌ها صفر شود. در این شرایط، ماده خاصیت مغناطیسی نشان نمی‌دهد.

دلیل ایجاد مواد زیادی با خاصیت مغناطیسی (یعنی دارای مغناطش)، اعمال میدان مغناطیسی خارجی است. با اعمال میدان خارجی، حوزه‌های هم‌راستا با هم، یا هم‌راستا با میدان اعمالی در ازای کاهش حوزه‌های غیرهم‌راستا با میدان مغناطیسی، رشد کرده و باعث ایجاد خاصیت مغناطیسی در ماده می‌شوند. دو مکانیزم اصلی در هم‌راستایی گشتاورها با اعمال میدان خارجی وجود دارد که عبارتند از:

(۱) چرخش گشتاورها: همواره یک سد انرژی در برابر حرکت گشتاورها در حوزه‌ها وجود دارد که با رفع آن، گشتاورها به‌طور ناگهانی تغییر جهت داده و هم‌راستای میدان اعمالی می‌شوند.

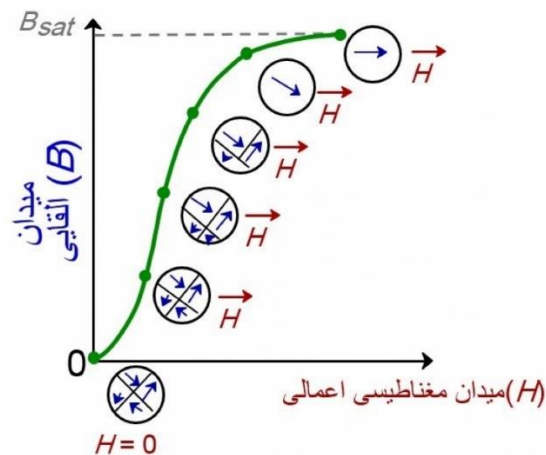
(۲) حرکت دیواره‌ها: دیواره‌ها حرکت کرده و باعث رشد حوزه‌هایی می‌شوند که در آن‌ها جهت گشتاورها نزدیک به جهت میدان خارجی است. حوزه‌هایی که تفاوت جهت آن‌ها با میدان زیاد است، رفته‌رفته کوچک‌تر می‌شوند.

شکل ۷-۱۲ شمایی از تفاوت حوزه‌های تحت میدان مغناطیسی و بدون میدان مغناطیسی خارجی را نشان می‌دهد.



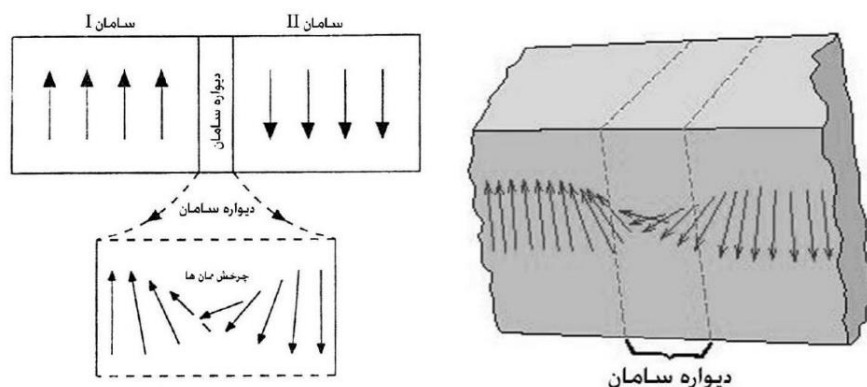
شکل ۷-۱۲- شمایی از تفاوت حوزه‌های تحت میدان مغناطیسی و بدون میدان مغناطیسی خارجی: طبق تصاویر، حوزه‌های هم‌راستا با جهت میدان اعمالی، در ازای کوچک‌تر شدن حوزه‌های غیرهم‌راستا با میدان، رشد می‌کنند.

حلقه پسماند یا منحنی هیستریزیس، یک منحنی برای نشان دادن نحوه مغناطیسی شدن ماده برحسب میدان مغناطیسی اعمالی است. امکان استخراج پارامترهای مختلف مغناطیسی از این منحنی وجود دارد. رفتار مغناطیسی مواد مختلف در حلقه پسماند آنها قابل مشاهده است. در این نمودارها، محور افقی میدان مغناطیسی خارجی است که اعمال می‌شود تا ماده موردنظر مغناطیسی شود و با H نمایش داده می‌شود. محور عمودی نیز مغناطش (M) یا چگالی شار مغناطیسی (B) است که در اثر میدان مغناطیسی خارجی در ماده القا شده است و به صورت ساده آن را می‌توان میزان مغناطیسی بودن ماده فرض کرد. با در نظر گرفتن یک ماده مغناطیسی که در ابتدا هیچ‌گونه مغناطشی ندارد، می‌توان مشاهده کرد که با اعمال میدان مغناطیسی (H)، ابتدا حوزه‌های هم‌راستا با میدان خارجی، در ازای کاهش حجم حوزه‌های ناهمسوتر رشد می‌کنند تا یک ماده تک حوزه (Single domain) حاصل شود. در ادامه، تنها حوزه موجود در ماده تک حوزه به‌طور کامل می‌چرخد تا در جهت میدان مغناطیسی قرار بگیرد. در این حالت، بیشینه مقدار مغناطیس در ماده مغناطیسی ایجاد می‌شود که به آن، مغناطش اشباع (B_s) گفته می‌شود.



شکل ۷-۱۳- تغییر مغناطش و اندازه حوزه‌ها با اعمال میدان مغناطیسی خارجی

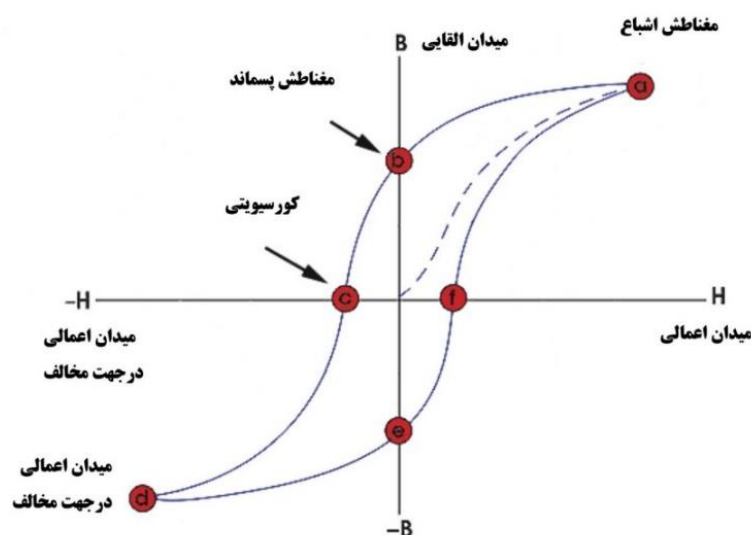
مطابق شکل ۷-۱۳ دیده می‌شود که با اعمال میدان مغناطیسی خارجی به ماده و افزایش تدریجی آن، حوزه‌های مغناطیسی کوچکتر به مرور کوچکتر و در نهایت حذف شده و حوزه مغناطیسی بزرگتر باقی می‌ماند. این فرآیند در واقع به معنای تغییر اسپین الکترون‌ها در حوزه‌های کوچکتر و چرخش دیواره حوزه برای هم اسپین شدن الکترون‌های حوزه‌ها با یکدیگر است. چرخش دیواره حوزه‌ها (سامان‌ها) برای هم‌جهت شدن حوزه‌ها در شکل ۷-۱۴ نمایش داده شده است.



شکل ۷-۱۴- چرخش ممان مغناطیسی در دیواره سامان‌ها (حوزه) و هم‌جهت شدن دو سامان مجاور به این طریق

به مرور که ممان‌های مغناطیسی می‌چرخند دیواره حوزه نیز حرکت می‌کند و حوزه کوچکتر، کوچک و کوچکتر می‌شود و در نهایت حذف می‌شود. با حذف حوزه‌های کوچکتر و یکسوسدگی ممان‌های مغناطیسی در ماده، در نهایت میدان مغناطیسی بیشتری نیاز است تا ممان‌ها کاملاً در جهت میدان مغناطیسی خارجی قرار گیرند.

در شکل ۷-۱۴ عملاً تغییر حوزه‌های مغناطیسی (در اثر چرخش دیواره حوزه‌ها) و در اثر آن مغناطش در ماده با اعمال میدان مغناطیسی نمایش داده شد. اما در خواص مغناطیسی، در یک چرخه کامل خواص ماده را نشان می‌دهد و برای این امر باید میدان مغناطیسی خارجی را در جهت عکس نیز به همان مقدار اعمال نمود تا یک چرخه کامل از ماده بررسی شود. این امر در شکل ۷-۱۵ که نمایانگر یک چرخه پسماند است نشان داده شده است.

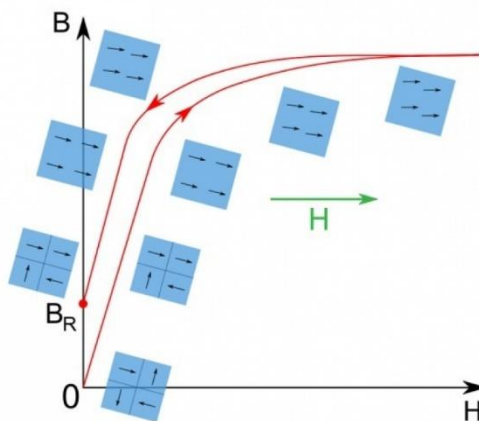
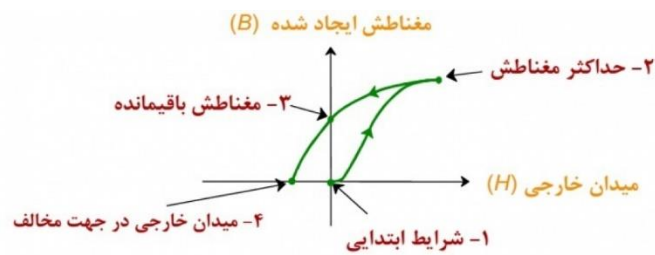


شکل ۷-۱۵- حلقه پسماند یک ماده فرومغناطیس

حال با قطع میدان مغناطیسی خارجی از نقطه a به نقطه b حرکت می‌کنیم. مشاهده می‌شود که در این حالت حتی با نبود میدان مغناطیسی خارجی همچنان مغناطشی در ماده وجود دارد. با کاهش میدان مغناطیسی، پس از رسیدن مقدار مغناطیس ماده به مقدار مغناطش اشباع، مقدار مغناطیس به حالت اولیه بازنگشته و مسیر برگشت هم مشابه مسیر ابتدایی (مسیر رفت) نخواهد بود. در این شرایط، حتی با صفر شدن میدان مغناطیسی اعمالی، مقداری مغناطش درون ماده باقی خواهد ماند که به آن مغناطش پسماند (B_R) گفته می‌شود. مغناطش پسماند توجیه‌کننده دلیل دارا بودن مغناطش در برخی مواد، با حذف میدان مغناطیسی خارجی است. شکل ۷-۱۶ شمایی از باقی ماندن بخشی از حوزه‌های هم‌راستا با میدان مغناطیسی اعمالی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که برای صفر کردن مغناطش در ماده یا عملاً همان تصادفی کردن حوزه‌های مغناطیسی در ماده، نیاز به اعمال میدان مغناطیسی در خلاف جهت اولیه است. با اعمال این میدان مغناطیسی به نقطه c که نقطه وادارندگی یا کورسیویتی مغناطیسی نام دارد می‌رسیم. در صورتی که جهت میدان خارجی اعمالی برعکس شود، مغناطش پسماند کاهش می‌یابد و با افزایش میدان خارجی، مغناطش داخلی پسماند به صفر می‌رسد. به میدان خارجی اعمالی که توانایی صفر کردن مقدار مغناطش موجود در ماده را داشته باشد، کوئرسیویتی (coercivity) اطلاق می‌شود. پس از صفر شدن مغناطش داخلی، با ادامه اعمال میدان، مغناطش معکوس در ماده ایجاد شده که در نهایت منجر به وقوع مغناطش اشباع معکوس می‌شود. مقدار این مغناطش اشباع معکوس دقیقاً برابر با مغناطش اشباع مستقیم بوده و تنها تفاوت بین آن‌ها، جهات مختلف آن‌ها است. شکل ۷-۱۵ منحنی هیستریزس و پارامترهای مهم آن را نشان می‌دهد. طبق این شکل، تغییر جهت میدان (برگشت به جهت اولیه)، باعث تشکیل حلقه هیستریزس آبی‌رنگ می‌شود. منحنی خط چین نشان داده شده در شکل ۷-۱۵، فقط در اولین مرحله اعمال میدان مغناطیسی ایجاد شده و مسیر طی شده در مراحل بعد، یک حلقه هیستریزس پیوسته را تشکیل می‌دهد.

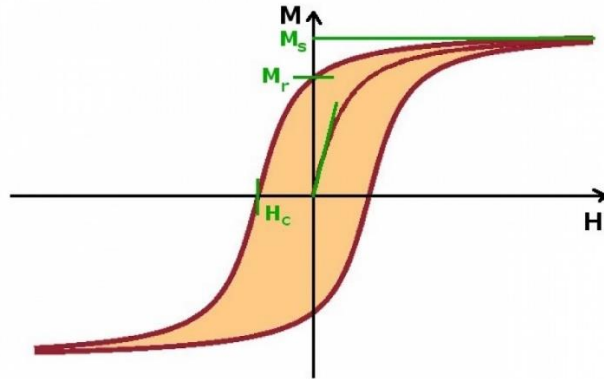
قابل ذکر است که علاوه بر اعمال میدان مغناطیسی برای صفر کردن مغناطش ماده می‌توان از اعمال دماهای بالا نیز استفاده نمود. با افزایش میدان مغناطیسی که عکس جهت اولیه است به نقطه d می‌رسیم. در واقع در این حالت حوزه‌ها همسو شده‌اند ولی جهت

همسوسدگی آنها در جهت عکس حالت اولیه است. در این حالت نیز اگر میدان قطع شود همچنان مغناطش پسماندی در ماده وجود دارد (نقطه e).



شکل ۷-۱۶- شمایی از باقی ماندن بخشی از حوزه‌های هم‌راستا با میدان مغناطیسی اعمالی، پس از حذف میدان. باقی ماندن این حوزه‌ها باعث ایجاد مغناطش پسماند در ماده می‌شود

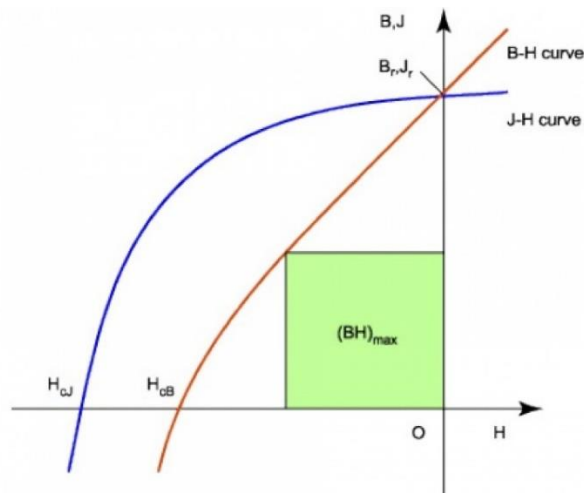
در مبحث مغناطیس، علائم و مفاهیم مختلفی وجود دارد که در برخی موارد، زیاد شدن این علائم باعث سردرگمی و اشتباه در تحلیل درست خواص مغناطیسی می‌شود. میدان مغناطیسی اعمالی با H نشان داده می‌شود و واحد آن، آمپر بر ثانیه است. نکته قابل توجه این که واحد میدان مغناطیسی از جنس مغناطیس (یعنی مشابه مغناطیس) نیست. در محور عمودی از B یا M استفاده می‌شود. این علائم با یکدیگر تفاوت‌هایی دارند، به طوری که واحد M مشابه با H بوده، در حالی که واحد B مشابه مغناطیس است. حلقه (Loop) هیستریزس نشان‌دهنده مشخصات ماده بوده و از این منحنی‌های هیستریزس برای مطالعه رفتار مغناطیسی مواد استفاده می‌شود. پارامترهای مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کئورسیویتی به ترتیب با M_s ، M_r و H_c نشان داده می‌شوند. شکل ۷-۱۷ پارامترهای مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کئورسیویتی را روی منحنی هیستریزس نشان می‌دهد. هم‌چنین، شیب ابتدای منحنی مغناطش که در شکل ۷-۱۷ با رنگ سبز نشان داده شده است، معرف پارامتری به نام نفوذپذیری (permeability) است.



شکل ۷-۱۷- نمایش پارامترهای مهم در منحنی‌های هیستریزیس: مغناطش اشباع، مغناطش پسماند و کنورسیویتی. امکان توجه بسیاری از خواص مواد مغناطیسی با این پارامترها وجود دارد.

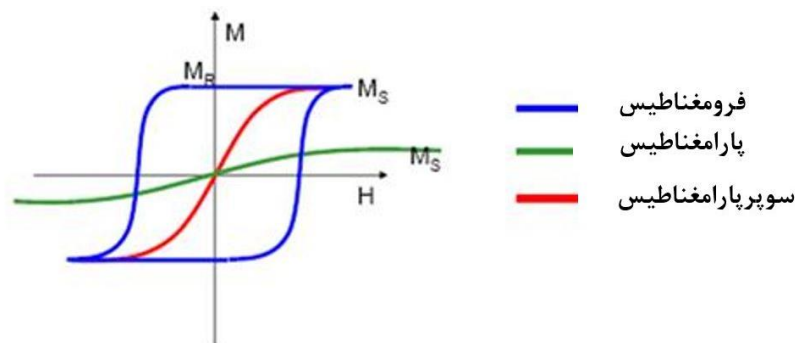
تغییرات دما باعث ایجاد تغییراتی در حلقه پسماند می‌شود، به طوری که با افزایش دما سطح محصور در این حلقه کاهش یافته و با کاهش دما مساحت آن افزایش می‌یابد.

میزان قدرت یک مغناطیس دائمی، به اندازه حلقه پسماند آن بستگی دارد. دو مشخصه مهم در تعیین کاربرد مواد مغناطیسی عبارتند از: کنورسیویتی و بزرگی انرژی (قدرت مگنت) که با $(BH)_{max}$ نشان داده می‌شود. قدرت مگنت متناظر است با مساحت بزرگترین مستطیل تشکیل شده بین محورهای B و H که در داخل ربع دوم منحنی پسماند قرار می‌گیرد. هرچه مساحت این ناحیه بزرگ‌تر باشد، ماده از لحاظ مشخصه‌های مغناطیسی سخت‌تر خواهد بود (مغناطیس سخت). شکل ۷-۱۸ نشان‌دهنده نحوه محاسبه مساحت مستطیل تشکیل شده بین محورهای B و H است که در داخل ربع دوم منحنی پسماند قرار می‌گیرد.



شکل ۷-۱۸- نحوه محاسبه مساحت مستطیل تشکیل شده بین محورهای B و H که در داخل ربع دوم منحنی پسماند قرار می‌گیرد.

چرخه گفته شده حلقه پسماند ماده است که باتوجه به آن می‌توان نوع ماده مغناطیسی و رفتار آن را مشخص و بررسی نمود. در شکل ۷-۱۹ چرخه پسماند مواد مغناطیسی مختلف نمایش داده شده است.



شکل ۷-۱۹- چرخه (یا منحنی) پسماند فرومغناطیس، پارامغناطیس و سوپرپارامغناطیس

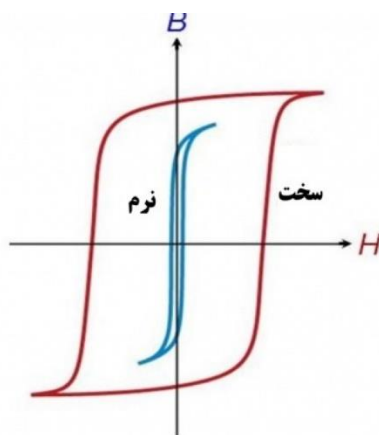
مطابق شکل ۷-۱۹ دیده می‌شود که مواد پارامغناطیس همان‌طور که توضیح داده شد برخلاف مواد فرومغناطیس حتی در میدان مغناطیسی خارجی قوی دارای مغناطش پایینی هستند و همین‌طور مغناطش پسماند آنها صفر است. اما دسته‌ای از مواد به نام سوپرپارامغناطیس‌ها وجود دارند که درحالی‌که مغناطش پسماند آنها مشابه پارامغناطیس‌ها صفر است ولی در صورت اعمال میدان مغناطیسی خارجی مغناطش بالایی در حد فرومغناطیس‌ها دارند. این دسته از مواد خواص بسیار جالبی دارند چراکه هم می‌توانند خاصیت مغناطیسی قوی از خود نشان دهند و هم به سادگی خاصیت مغناطیسی خود را در دمای محیط از دست دهند و مغناطش پسماندی نداشته باشند.

۷-۶- مواد نرم و سخت مغناطیس

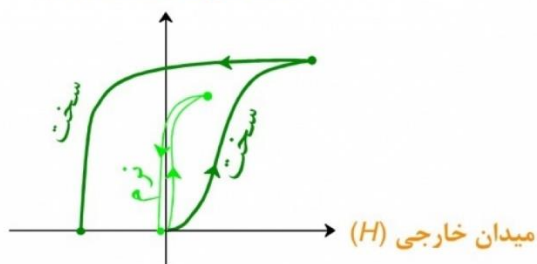
همان‌گونه که در بخش‌های قبلی اشاره شد، مواد فرومغناطیس و فری مغناطیس به دو دسته مواد سخت و نرم تقسیم می‌شوند. مواد سخت مغناطیس، به موادی گفته می‌شود که به سختی مغناطیسی می‌شوند، یعنی برای ایجاد مغناطش در آنها نیاز به اعمال میدان مغناطیسی قوی است. این مواد، همان‌گونه که به سختی مغناطیسی می‌شوند، خاصیت مغناطیسی خود را هم به سختی از دست می‌دهند. هم‌چنین، برای تغییر جهت میدان مغناطش در مواد سخت، نیاز به اعمال میدان مغناطیسی بسیار قوی وجود دارد. از این مواد به‌طور گسترده‌ای برای کاربردهایی استفاده می‌شود که نیاز به یک مغناطیسی دائمی وجود دارد. به‌عنوان مثال، مواد مغناطیسی سخت برای ساخت آهن‌رباهای دائمی مورد استفاده قرار می‌گیرند که کاربرد عمده آنها در ساخت بلندگوها، موتورهای الکتریکی، حسگرها و غیره است. پارامتر کئورسیویتی (میدان پسماند زدا) در مواد مغناطیسی سخت، بیشترین مقدار را دارد. به‌طور کلی، هرچه مقدار این پارامتر بیشتر باشد، ماده مغناطیس سخت‌تر خواهد بود. در مواد مغناطیس سخت، حلقه هیستریزس پهن‌تر بوده و پارامترهای M_R و H_c در آنها زیاد است. برای دستیابی به ماده سخت مغناطیس، باید کئورسیویتی افزایش یابد. برای افزایش کئورسیویتی، باید مکانیزم چرخش غالب شود. به‌این منظور، باید ذرات سازنده ماده را به قدری ریز کرد که ذرات به‌صورت تک‌دامنه درآمده و دیواره نداشته باشند. البته، ابعاد تک دامنه شدن ماده، بستگی به نوع ماده دارد. در صورتی که ریز کردن ذرات ادامه یابد،

کئورسیویتی مجدداً کاهش می‌یابد که در این حالت ماده خاصیت پارامگنت پیدا می‌کند. به این پدیده سوپرپارامگناتیسم (Superparamagnetism) هم گفته می‌شود.

در سویی دیگر، مواد مغناطیسی نرم، موادی هستند که به راحتی مغناطیسی شده و به همان راحتی خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. ویژگی دیگر این مواد، امکان تغییر آسان جهت مغناطش در آن‌ها است. از این مواد برای کاربردهای غیردائمی یا کاربردهایی که نیاز به تغییر مداوم جهت میدان وجود دارد، استفاده می‌شود. البته، امکان بهبود مشخصه‌های پسماند مواد مغناطیسی نرم با انجام عملیات حرارتی مناسب در حضور میدان جهت وجود دارد، استفاده می‌شود. البته، امکان بهبود مشخصه‌های پسماند مواد مغناطیسی نرم با انجام عملیات حرارتی مناسب در حضور میدان جهت وجود دارد، استفاده می‌شود. البته، امکان بهبود مشخصه‌های پسماند مواد مغناطیسی نرم با انجام عملیات حرارتی مناسب در حضور میدان جهت وجود دارد، استفاده می‌شود.



مغناطش ایجاد شده (B)

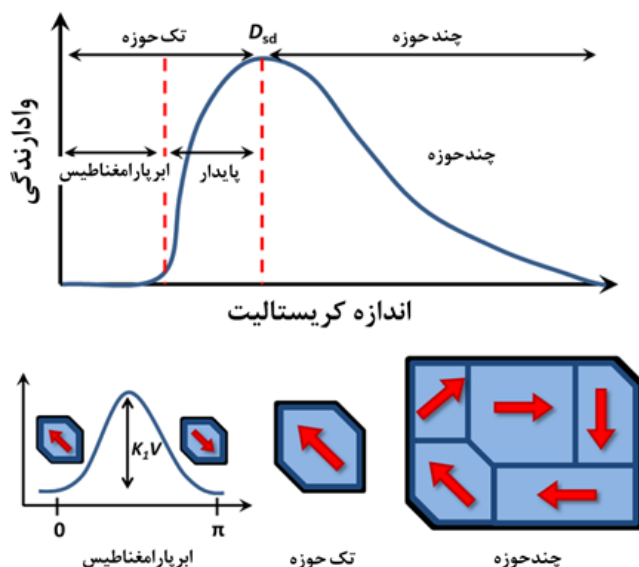


شکل ۷-۲۰ تفاوت بین منحنی‌های هیستریزس مغناطیس‌های نرم و سخت.

۷-۷- تغییر خواص مغناطیسی با ورود به ابعاد نانو

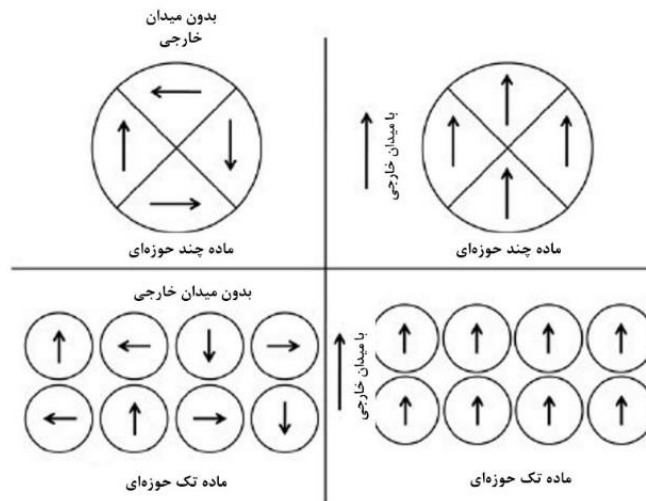
همان طور که گفته شد خواص مغناطیسی در اثر ایجاد ممان‌های مغناطیسی ناشی از اسپین الکترون‌های جفت نشده ایجاد می‌شود. از طرف دیگر می‌دانیم که با ورود به ابعاد نانو، نسبت سطح به حجم افزایش قابل توجهی می‌یابد و اتم‌های سطحی نسبت به حالت توده‌ای سهم بسیار زیادی را بدست می‌آورند. از طرف دیگر اتم‌های سطحی اتم‌هایی هستند که دارای پیوند شکسته شده می‌باشند و پیوند شکسته شده هم به معنای وجود الکترون‌های آزاد است. در نتیجه با ورود به ابعاد نانو می‌تواند الکترون‌هایی در ماده به وجود بیاید که اسپین‌های آنها جفت نشده باشد و در نتیجه ماده از خود خاصیت مغناطیسی نشان دهد. این درحالی است که همان ماده در حالت توده‌ای ممکن است هیچگونه خاصیت مغناطیسی از خود نشان ندهد. اما خاصیت مغناطیسی اصلی که با ورود به مقیاس نانو در شرایطی ایجاد می‌شود و اهمیت بیشتری دارد، بروز خاصیت ابرپارامغناطیسی است.

ابرپارامغناطیس نوعی از رفتار مغناطیسی است که در نانوذرات بسیار کوچک فرومغناطیس و فری مغناطیس به وجود می‌آید. در اغلب موارد، نانوذرات مغناطیسی با ابعاد کمتر از حد معینی موسوم به حد تک‌حوزه مغناطیسی (۲۰ نانومتر برای اکسید آهن) در دمای اتاق دارای خواص ابرپارامغناطیسی هستند. بسته به مواد، حد تک‌حوزه مغناطیسی از چند نانومتر تا چند دهم نانومتر متغیر است. گروهی از اسپین‌ها که در یک حوزه مغناطیسی قرار دارند، دارای جهت‌گیری یکسانی هستند. این حوزه‌ها توسط دیواره حوزه‌ها از هم جدا می‌شوند. دیواره حوزه‌ها بسته به نحوه شکل‌گیری و ماهیت آنها دارای عرض و انرژی مشخصی هستند. همان‌طوری که گفته شد، هنگامی که یک ماده مغناطیسی مانند یک ماده فرومغناطیس، تحت میدان مغناطیسی قرار گیرد، خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کند. اما پس از برداشته شدن میدان مغناطیسی، بازگشت به حالت اولیه و بدون خاصیت مغناطیسی به صورت کامل و خودبه‌خودی رخ نخواهد داد. ماده موردنظر مقداری خاصیت مغناطیسی داشته و بازگشت به حالت اولیه مستلزم اعمال میدان مغناطیسی خارجی است. مقاومت مواد مغناطیسی نسبت به تغییر مغناطش خود را وادارندگی مغناطیسی (coercivity) می‌نامند. طبق بررسی‌های تجربی و آزمایشگاهی، ارتباط وادارندگی با اندازه ذرات به صورت منحنی نشان داده شده در شکل ۷-۲۱ است.



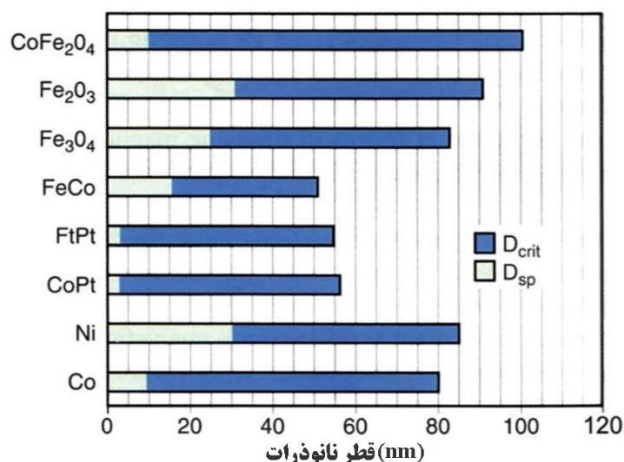
شکل ۷-۲۱- شمایی از وابستگی خاصیت وادارندگی به اندازه نانوذرات

همان طوری که در شکل ۷-۲۱ مشاهده می‌شود، با کاهش اندازه نانومواد تا یک محدوده مشخص (که به جنس و شکل آن ربط دارد) که معمولاً دارای چندین حوزه یا به اصطلاح Multi-Domain هستند، میزان وادارندگی مغناطیسی کاهش می‌یابد. در یک اندازه کریستالیت مشخص، این ترکیبات چندحوزه‌ای به ذرات تک‌حوزه تبدیل می‌شوند که با کاهش بیشتر اندازه این ذرات تک‌حوزه، ذرات ابرپارامغناطیس به وجود می‌آیند. یعنی در یک ذره از ماده تنها یک حوزه وجود دارد که در آن ممان‌های مغناطیسی همه در یک جهت‌اند. دلیل این امر این است که از یک اندازه‌ای (اندازه بحرانی تک‌حوزه‌ای شدن) کوچکتر، انرژی دیواره حوزه‌ها به قدری زیاد می‌شود که سیستم ترجیح می‌دهد برای حذف آن ماده تک‌حوزه شود. قابل ذکر است که در این حالت ذرات ماده تک‌حوزه می‌شوند نه دانه‌ها یا کریستالیت‌ها. برای فهم این امر موضوع به طور مختصر هرکدام از این موارد توضیح داده خواهند شد. در یک ماده از اجتماع چند سلول واحد در کنار یکدیگر کریستالیت (بلورک) شکل می‌گیرد. از اجتماع چندین کریستالیت در کنار یکدیگر نیز دانه در ماده شکل می‌گیرد و یک ذره نیز دارای مجموعه‌ای از دانه‌هاست. همانطور که گفته شد در این حالت ذرات تک‌حوزه می‌شوند. در شکل ۷-۲۲ یکسوشدگی حوزه‌ها در یک ذره چند حوزه‌ای و در تعدادی ذره تک‌حوزه در میدان مغناطیسی خارجی نمایش داده شده است. در این حالت، هر ذره مانند یک اتم پارامغناطیس، اما با یک گشتاور مغناطیسی بسیار بزرگ، عمل می‌کند و خاصیت مغناطیسی بسیار قوی در نانوذرات به وجود می‌آید. ترکیبات ابرپارامغناطیس به‌طور ذاتی غیرمغناطیسی هستند، اما قادرند در حضور یک میدان خارجی، مغناطیسی شوند.



شکل ۷-۲۲- یکسوشدگی حوزه‌ها در ذره چند حوزه (بالا) و تعدادی ذره تک‌حوزه (پایین) در حضور و عدم حضور میدان مغناطیسی

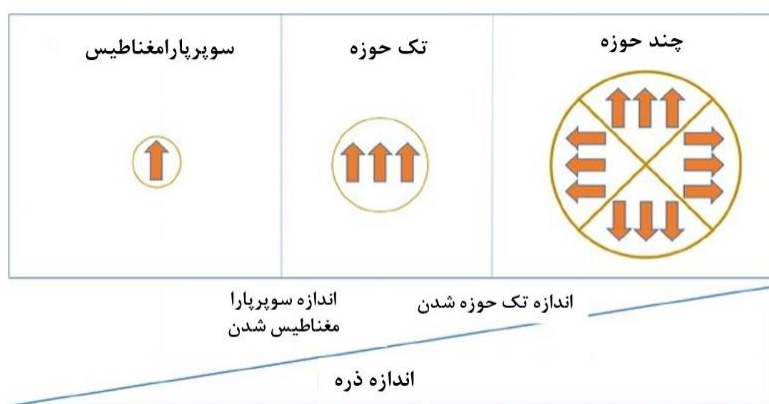
با کاهش بیشتر اندازه ذرات ماده از اندازه بحرانی تک‌حوزه‌ای شدن مشاهده می‌شود که ذرات به مرور با انرژی‌های کمتری جهت مغناطیس آنها عوض می‌شود. با کاهش بیشتر اندازه ذرات به اندازه بحرانی دومی می‌رسیم که در آن ذرات حتی با انرژی گرمایی موجود در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی‌گراد) جهت مغناطیس آنها عوض می‌شود و عملاً خاصیت مغناطیسی از خود نشان نمی‌دهند (در نبود میدان مغناطیسی). به این حد بحرانی دوم حد ابرپارامغناطیس شدن گفته می‌شود و اگر اندازه ذرات از آن نیز کمتر شود یک ماده تک‌حوزه و ابرپارامغناطیس حاصل می‌شود. در شکل ۷-۲۳ برای چند ماده حد تک‌حوزه‌ای شدن و حد ابرپارامغناطیس شدن نمایش داده شده است.



شکل ۷-۲۳- حد بحرانی تک‌حوزه‌ای شدن در ذرات (آبی) و حد ابرپارامغناطیس شدن (سفید)

مطابق شکل ۷-۲۳ مثلاً برای نیکل مشاهده می‌شود که در ابعاد حدودی ۸۵ نانومتر تک‌حوزه‌ای شدن در آن مشاهده می‌شود و با ادامه کاهش اندازه آن و رسیدن به ابعاد تقریبی ۳۰ نانومتری به یک ماده ابرپارامغناطیس تبدیل می‌شود. قابل ذکر است که علاوه بر جنس، شکل ذرات نیز در این امر اثرگذار است و مقادیر نشان داده شده مربوط به ذراتی با شکل کروی هستند.

اما همانطور که مشاهده شد مواد ابرپارامغناطیس چندین خاصیت ویژه دارند. یکی از مهم‌ترین آنها این است که در حضور میدان مغناطیسی خارجی، مغناطش پذیری بالایی در حد مواد فرومغناطیس دارند و در نتیجه می‌توانند خاصیت مغناطیسی قوی‌ای از خود نشان دهند. مورد مهم دیگر این است که با حذف میدان مغناطیسی خارجی، در اثر گرمای محیط این مواد خاصیت مغناطیسی خود را کاملاً از دست می‌دهند و هیچ مغناطش پسماندی در آنها باقی نمی‌ماند. تفاوت مواد چند حوزه‌ای، تک‌حوزه‌ای و ابرپارامغناطیس در شکل ۷-۲۴ نمایش داده شده است.

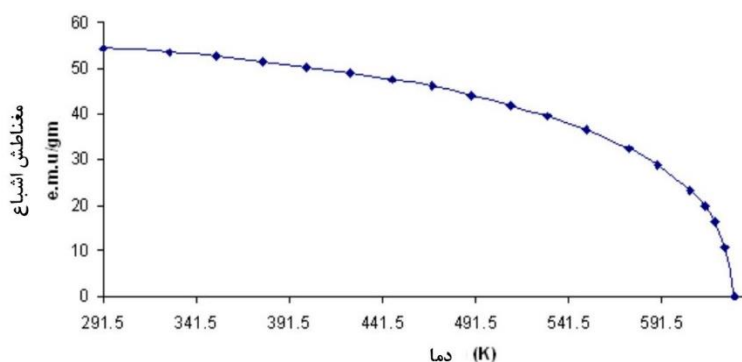


شکل ۷-۲۴- کاهش اندازه ذرات و تبدیل ذرات چند حوزه‌ای به تک‌حوزه‌ای و سپس ابرپارامغناطیس و حوزه‌ها در هریک از آنها

۷-۸- تاثیر عوامل مختلف بر روی خواص مغناطیسی

از جمله عوامل تاثیرگذار بر روی خواص مغناطیسی می‌توان به ساختار کریستالی، عیوب کریستالی، ناخالصی‌ها، تخلخل، درجه حرارت، زمان، میدان خارجی و محیط اشاره نمود.

یکی از مهم‌ترین عوامل تاثیرگذار بر خاصیت مغناطیسی دماست. افزایش درجه حرارت باعث افزایش نوسانات حرارتی اتم‌ها می‌شود. اگر این افزایش نوسانات حرارتی زیاد باشد می‌تواند به جهت‌گیری حوزه‌ها غلبه کند و خاصیت مغناطیسی را کاهش دهد و یا حتی در صورتیکه دما خیلی بالا باشد خاصیت مغناطیسی را از بین ببرد. به دمایی که در آن در یک ماده به خصوص مغناطش صفر شود دمای کوری گفته می‌شود. برای مثال در شکل ۷-۲۵ تاثیر افزایش دما بر روی مغناطش پسماند در یک قطعه نیکلی نمایش داده شده است. مطابق این شکل همانطور که توضیح داده شد دیده می‌شود که افزایش دما به کاهش مغناطش در ماده و در نهایت صفر شدن آن در دمای کوری می‌انجامد.



شکل ۷-۲۵- تاثیر دما بر روی مغناطش پسماند یک قطعه نیکلی و نمایش دمای کوری برای آن

در بررسی عوامل مختلف بر روی خاصیت مغناطیسی یکی از عوامل تاثیرگذار دیواره حوزه‌ها هستند. همانطور که توضیح داده شده، چرخش دیواره حوزه‌هاست که باعث همراستا شدن ممان‌های مغناطیسی در ماده می‌شود، بنابراین اثر عوامل مختلف بر روی سهولت یا ممانعت از چرخش دیواره حوزه‌ها بر روی خواص مغناطیسی ماده بسیار اثرگذار است. دیواره حوزه منطقه‌ای است که در آن ممان‌های مغناطیسی بین دو حوزه مجاور تغییر کرده است. این دیواره‌ها پهنای حدوداً ۱۰۰ نانومتری دارند و دارای انرژی بالایی می‌باشند. باتوجه به این امر هرچیزی که از چرخش دیواره حوزه‌ها جلوگیری کند یا در آن اختلال ایجاد کند باعث کاهش خواص مغناطیسی در ماده می‌شود. از جمله این موارد می‌توان به تخلخل، ناخالصی، افزایش مرزدانه، عیوب کریستالی، عدم توزیع یکنواخت اجزا در ماده و وجود فازهای ثانویه در ماده اشاره کرد.

۷-۹- کاربردهای نانومواد ابرپارامغناطیس

مطالب گفته شده باعث ایجاد کاربردهای ویژه‌ای در این مواد شده است که در ادامه به بعضی از آنها اشاره می‌شود.

۷-۹-۱- حامل دارو

بعضی از نانومواد ابرپارامغناطیس همچون مگنتیت (Fe_3O_4) و مگهمیت (Fe_2O_3) زیست‌سازگاری بالایی با بدن انسان دارند و در صورت ورود به آن (در صورتیکه ابعاد آنها در بازه مطلوبی باشد) می‌توانند بدون ایجاد مزاحمتی در عملکرد بدن ماموریتی را انجام دهند. به همین دلیل از آنها به عنوان حامل دارو استفاده می‌شود. این استفاده به دو صورت است. در یک حالت دارو بر روی این نانومواد ابرپارامغناطیس بارگذاری شده و به بدن وارد می‌شود. در ادامه با توجه به خاصیت مغناطیسی آنها با اعمال میدان مغناطیسی خارجی سعی می‌شود تا آنها را به همراه دارویی که بر روی آنها قرار گرفته است به مکان مورد نظر که مثلاً می‌تواند یک سلول سرطانی باشد هدایت کرد. این امر به خاطر خاصیت مغناطیسی قوی این نانومواد مقدور است. منتها درحالتیکه هدف انتقال آنها به مناطقی در پوست یا نزدیک پوست باشد این امر امکان پذیر است.

اما حالت دیگر برای انتقال دارو استفاده از آنها صرفاً به عنوان حامل دارو است. در این حالت علاوه بر دارو بر روی سطح آنها می‌توان عواملی همچون آنتی بادی‌ها یا آپتامرها قرار داده می‌شود تا بتوانند به صورت فعال یا غیرفعال (برای اطلاع بیشتر به مقالات بخش سلامت مراجعه شود) به بافت هدف که می‌تواند یک سلول سرطانی باشد برسند. در این حالت از خاصیت مغناطیسی آنها استفاده‌ای نمی‌شود و صرفاً به خاطر زیست‌سازگاری بالای آنها از آنها استفاده می‌شود. البته در این حالت از نانومواد ابرپارامغناطیس آنها استفاده می‌شود (نه از نانومواد فرومغناطیس آنها) چراکه اگر در این حالت به علت وجود میدان‌های مغناطیسی خارجی نانومواد مغناطیسی شوند نیاز است تا مجدداً خاصیت مغناطیسی خود را از دست دهند، چراکه در غیر این صورت به یکدیگر می‌چسبند و نمی‌توانند ماموریت خود را انجام دهند. به همین دلیل از نانومواد ابرپارامغناطیس استفاده می‌شود که اگر هم میدان مغناطیسی خارجی از طرف محیط به آنها وارد شد مجدداً با گرمای محیط خاصیت مغناطیسی خود را از دست بدهد و به صورت پایدار با پخش یکنواخت در محیط قرار بگیرد.

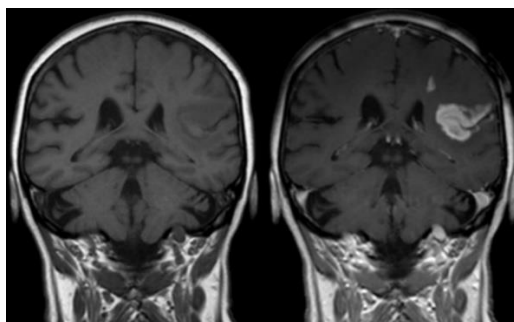
۷-۹-۲- هایپرترمیا

از نانومواد ابرپارامغناطیس در درمان سرطان به روش هایپرترمیا استفاده می‌شود. در این روش نانومواد ابرپارامغناطیس به روش‌های مختلف در اطراف سلول سرطانی قرار می‌گیرد. سپس با اعمال میدان‌های مغناطیسی متغیر با زمان به نانومواد ابرپارامغناطیس، از آنها گرما آزاد می‌شود و به صورت موضعی اطراف سلول سرطانی تا دمای مشخصی گرم می‌شود. سلول سرطانی نسبت به سلول‌های سالم حساسیت دمایی بالاتری دارد و در دماهای به خصوصی از بین می‌رود بدون اینکه سلول‌های سالم آسیب‌های قابل توجهی دریافت کنند.

۷-۹-۳- افزایش کنتراست در MRI

با ورود نانومواد ابرپارامغناطیس به بعضی از بافت‌های هدف در تهیه MRI می‌توان کنتراست قابل توجهی ایجاد نمود تا به خوبی بافت‌ها از هم تفکیک یابند. برای مثال می‌توان با قراردادن آنتی‌بادی‌های مخصوص یک نوع سلول سرطانی بر روی نانومواد ابرپارامغناطیس، آنها را به آنتی‌ژن‌های خاص آن نوع سلول سرطانی رساند و آنها را اطراف سلول سرطانی قرار داد. حال در تصویر

MRI سلول سرطانی به خوبی و وضوح بالا از سایر بافت‌های اطرافش تفکیک می‌یابد. افزایش کنتراست در MRI در شکل ۷-۲۶ نمایش داده شده است.



شکل ۷-۲۶- بهبود کنتراست در MRI

۷-۹-۴- حافظه‌های مغناطیسی

حافظه‌های مغناطیسی بر اساس ذخیره اطلاعات به شکل صفر و یک عمل می‌کنند. صفر و یک در هاردهای مغناطیسی بر اساس جهت مغناطش حوزه‌های مغناطیسی است. به این صورت که در صورت گذر از یک حوزه به حوزه مجاور اگر تغییر جهت مغناطش مشاهده شود، این تغییر جهت یک در نظر گرفته می‌شود و اگر تغییر جهتی مشاهده نشود صفر در نظر گرفته می‌شود. یکی از راهکارهایی که برای افزایش قابل توجه ظرفیت این حافظه‌های مغناطیسی و همین‌طور غلبه بر چالش‌های مختلف در عملکرد این حافظه‌ها مطرح است استفاده از نانومواد ابرپارامغناطیس است. البته در کنار استفاده از این نانومواد نیاز به تدابیر مختلفی همچون روش ذخیره‌سازی در این حافظه‌ها نیز هست.

۷-۹-۵- فروسیال‌ها (محلول‌های مغناطیسی)

فروسیال‌ها، محلول‌هایی هستند که در آن‌ها نانوذرات مغناطیسی مانند آهن و کبالت به صورت کلئید در مایعی معلق بوده و به آن خاصیت مغناطیسی می‌بخشند. هر چه اندازه نانوذرات مغناطیسی کوچک‌تر باشد، محلول خاصیت مغناطیسی بیشتری از خود نشان می‌دهد. از جمله کاربردهای فروسیال‌ها می‌توان به استفاده از آن‌ها در میردهای مغناطیسی اشاره کرد. همچنین، از این محلول‌ها برای به حرکت درآوردن سیال‌ها در تراشه‌ها به وسیله نیروی مغناطیسی استفاده می‌شود.

۷-۹-۶- نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی

با کنترل ابعاد و پخش یکنواخت نانوذرات مغناطیسی در بستری از مواد پلیمری، می‌توان نانوکامپوزیت‌هایی با خاصیت مغناطیسی تولید کرد. نوع و درصد نانوذرات افزوده شده و نیز پخش یکنواخت آن‌ها تاثیر قابل توجهی روی خواص نهایی نانوکامپوزیت و کاربرد آن دارد. نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی دارای کاربردهای بالقوه‌ای در حسگرها، پوشش‌های الکترومغناطیس و مواد جاذب امواج هستند.

۷-۱۰- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

مشاهده شد که باتوجه به جفت‌شدگی اسپین الکترون‌ها در مواد مختلف شاهد خواص مغناطیسی مختلفی در مواد هستیم. باتوجه به پر بودن اوربیتال‌های الکترونی در مواد مختلف و وجود یا عدم وجود گشاور دائمی مغناطیسی می‌تواند دسته‌های مختلفی از مواد همچون فرومغناطیس‌ها، پارامغناطیس‌ها و دیامغناطیس‌ها را داشت که هرکدام ویژگی‌ها و کاربردهای خاص خود را دارا می‌باشند. این موارد را می‌توان با توجه به حلقه یا منحنی پسماند در هریک از مواد نشان داد و مشخصه‌های مغناطیسی آنها را مشخص و بررسی نمود.

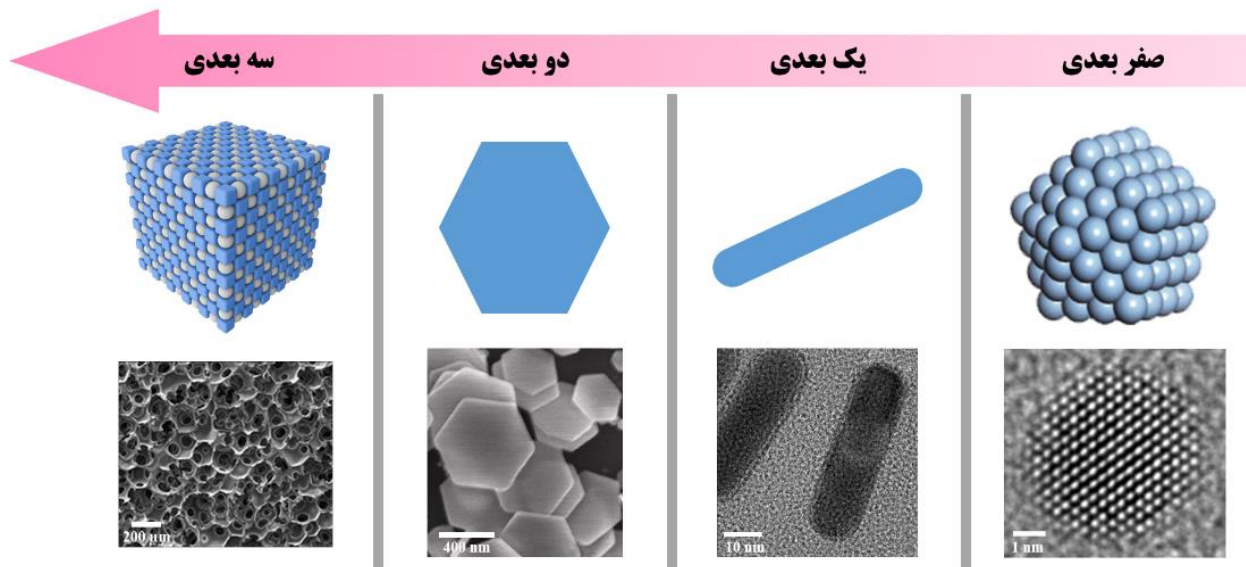
با کوچکتر کردن اندازه مواد و رسیدن به ابعاد نانو می‌توان خواص ویژه مغناطیسی از مواد مشاهده نمود. باتوجه به جنس و اندازه ذرات ابعاد بحرانی جهت تک‌حوزه شدن وجود دارد که در آن حالت هر ذره صرفاً یک تک‌حوزه می‌شود. با کوچکتر کردن ابعاد آن می‌توان به حد ابرپارامغناطیس شدن رسید که در آن حالت آن ذره تک‌حوزه‌ای با انرژی گرمایی محیط نیز جهت حوزه‌هایش عوض می‌شود و در اثر تصادفی شدن جهت حوزه‌ها در ذرات کنار هم دیگر خاصیت مغناطیسی‌ای دیده نمی‌شود (در نبود میدان). این نانومواد ابرپارامغناطیس باتوجه به خواص ویژه‌شان کاربردهای فراوانی در مخصوصاً حوزه سلامت یافته‌اند.

۸- تقسیم‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد

تمامی مواد و اجسام در پیرامون ما سه بعد طول، عرض و ارتفاع دارند. در نانومواد حداقل یکی از این ابعاد سه‌گانه در محدوده نانو قرار دارد. از این رو دسته‌بندی نانومواد بر اساس تعداد ابعاد نانویی آنها انجام می‌شود؛ نانوموادى که هر سه بعد آنها در محدوده نانو کمتر باشد، نانومواد صفر بعدی؛ نانوموادى که دو بعد آنها در محدوده نانو باشد، نانومواد یک بعدی و آنهایی که تنها یک بعد در محدوده نانو دارند، نانومواد دو بعدی نامیده می‌شوند. در واقع در این تقسیم‌بندی از ابعاد نانویی در مقابل ابعاد دیگر صرف نظر می‌شود.

تقسیم‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد آنها یکی از مهم‌ترین دسته‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود؛ به طوری که این سه نوع نانو ساختار، هم از دیدگاه روش‌های سنتز و تولید، و هم از جهت خواص و کاربردها دارای تفاوت‌های چشم‌گیری با یکدیگر هستند. خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی، سطحی و ... این سه نانوماده بسیار متفاوت بوده و در نتیجه هر کدام کاربردهای منحصر به فردی خواهند داشت. به‌عنوان مثال، نانومواد صفر، یک و دو بعدی توانایی جذب و انتشار نور متفاوتی دارند؛ به طوری که تنها امکان استفاده از نانو ساختارهای یک بعدی در اتصالات الکترونیکی وجود دارد و از نانومواد صفر و دو بعدی نمی‌توان در این کاربردها بهره جست. یک نکته بسیار مهم در تقسیم‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد این است که به‌عنوان مثال در نانومواد یک بعدی ضروری نیست که حتماً فقط یک بعد در مقیاس نانو باشد، بلکه امکان سنتز نانومواد یک بعدی که هر سه بعد آن در محدوده نانو قرار داشته باشند وجود دارد. البته در این نانومواد باید یک بعد چندین برابر بزرگ‌تر از دو بعد دیگر باشد. به‌طور مشابه، در مورد نانومواد دو بعدی، دو بعد دیگر این نانومواد هم می‌توانند در مقیاس نانو باشند اما باید این دو بعد بسیار بزرگ‌تر از بعد دیگر باشند.

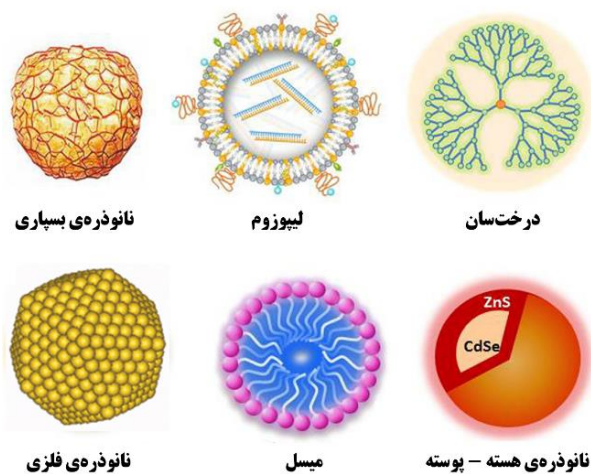
در دسته‌بندی نانومواد گروه دیگری از نانومواد به نام نانومواد سه بعدی نیز وجود دارند. این نانومواد هیچ بعدی در محدوده نانو ندارند و در تمامی ابعاد سه‌گانه دارای ابعادی به‌مراتب بزرگ‌تر از محدوده نانومواد هستند. آنچه مواد توده‌ای را تبدیل به نانوماده سه بعدی می‌کند وجود اجزای سازنده نانویی است که به‌صورت مستقیم در خواص آنها ماده دخیل هستند؛ به‌عنوان مثال ماده مرکبی که جزء تقویت‌کننده آن یک نانوماده یک بعدی یا صفر بعدی باشد، خود یک نانوماده سه بعدی است و یا پارچه‌ای که به الیاف آن نانوذرات ضد باکتری افزوده شده است، نیز نانومواد سه بعدی به‌شمار می‌آید. علاوه بر اجزای نانویی، وجود خلل و فرج نانویی نیز ماده توده‌ای را به نانوماده سه بعدی تبدیل می‌کند. شکل ۸-۱ طرحی بسیار ساده از این ۴ گروه از نانومواد را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱- دسته‌بندی چهارگانه نانومواد بر اساس ابعاد هندسی آنها.

۸-۱- نانومواد صفر بعدی

نانومواد صفر بعدی، معروف‌ترین نانوساختارهای مورد استفاده هستند که معمولاً با نام نانوذرات شناخته می‌شوند. اندازه نانوذرات در هر سه بعد کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر است. این نانومواد هم به صورت بی‌شکل و هم به صورت بلورین و در انواع شکل‌ها از جمله کروی، مکعبی، هرمی، پوسته‌کروی، هسته-پوسته و غیره وجود دارند. شکل نانوذرات تابع روش تولید و شرایط محیطی تهیه آنها است و روی خواص و حوزه کاربردی‌شان تأثیر دارد. شکل ۸-۲ برخی از چند نوع نانوماده صفر بعدی را نشان می‌دهد.



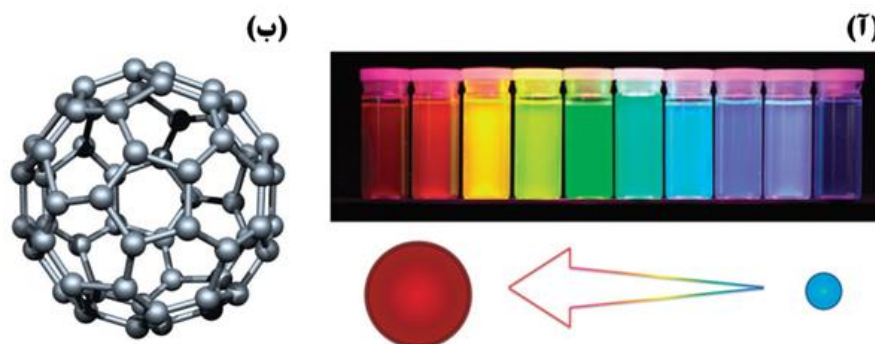
شکل ۸-۲- برخی از چند نمونه از نانومواد صفر بعدی.

دلیل اصلی کاربرد و شهرت بیشتر نانوساختارهای صفر بعدی (نانوذرات) نسبت به نانوساختارهای یک و دو بعدی، روش سنتز ساده تر و هزینه پایین تر تولید آنها است. به طور کلی خواص مختلف مواد/نانومواد بستگی شدیدی به اندازه دانه‌ها دارد، از این رو برای دستیابی به خواص یکنواخت در سرتاسر ماده باید اندازه دانه‌ها در ریزساختار خیلی متفاوت نبوده و توزیع باریکی از اندازه دانه‌ها وجود داشته باشد.

نقاط کوانتومی از مهم‌ترین نانومواد صفر بعدی هستند که ساختار بلوری داشته و نیمه‌رسانا می‌باشند. نقاط کوانتومی در دمای محیط معمولاً اندازه‌ای در حدود ۱۰ نانومتر دارند انواع ترکیب‌های نیمه‌رسانا مانند ZnSe، CdSe و CdTe از جمله مواد مورد استفاده برای تولید نقاط کوانتومی هستند. ویژگی‌های نوری منحصربه‌فرد این نانومواد صفر بعدی موجب کاربرد فراوان آنها در حوزه‌هایی مانند الکترونیک، اپتیک و پزشکی شده است. از آنجا که هر نقطه کوانتومی وابسته به اندازه خود طیف انرژی مجزایی دارد، بعد از قرار گرفتن در معرض تابش نور، تنها می‌تواند یک طول موج مشخص تک‌رنگ را منتشر کند (شکل ۸-۳-الف). از این رو انتشار رنگ‌های مختلف از نقاط کوانتومی در اندازه‌های مختلف و در شرایط یکسان تابش نور، حیرت آور است. دلیل این رفتار در بخش بعدی به طور کامل بررسی خواهد شد.

فولرن‌ها از جذاب‌ترین نانومواد صفر بعدی هستند که ساختاری شبیه به یک توپ توخالی دارند) به همین دلیل به آنها Buckyball هم گفته می‌شود. (اتم‌های کربن در ساختار فولرن‌ها با پیوندهای اشتراکی در پنج‌ضلعی‌ها و شش‌ضلعی‌هایی به هم وصل شده‌اند و ساختاری قفس مانند را تشکیل داده‌اند. معروف‌ترین فولرن شناخته شده، فولرن C₆₀ است که دارای ۲۰ شش‌ضلعی و ۱۲ پنج‌ضلعی است. فولرن C₆₀ خواص زیستی جالبی داشته و کاربرد آن در فرآیندهای درمانی و پزشکی که از فناوری نانو و مواد نانوساختار استفاده می‌شود در حال گسترش است (شکل ۸-۳-ب).

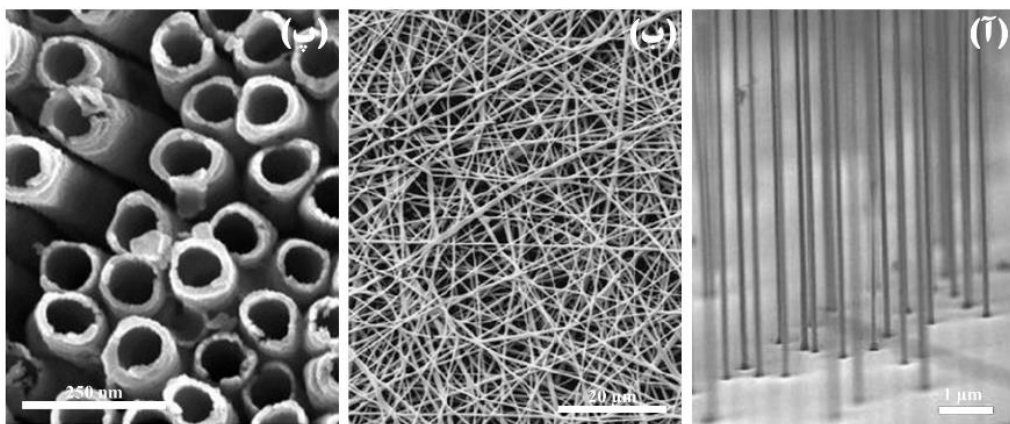
از سایر نانوساختارهای صفر بعدی می‌توان به نانوخوشه (nanocluster) اشاره کرد. نانوخوشه‌ها شامل تعداد کمی (حداکثر ده عدد) اتم هستند. این نانوساختارها می‌توانند از یک عنصر یا چند عنصر مختلف تشکیل شوند و اندازه آنها معمولاً کمتر از ۲ نانومتر است. نانوخوشه‌ها معمولاً از جنس فلزات بوده و دارای خواص الکترونیکی، اپتیکی و شیمیایی جذاب و منحصربه‌فردی هستند. البته طبق یک تعریف دیگر، نانوخوشه‌ها را یک پل ارتباطی بین اتم‌ها و نانوذرات به‌شمار می‌آورند. از نانوخوشه‌ها در کاربردهای مرتبط با پزشکی و کاربردهای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود.



شکل ۸-۳- (الف) تغییر رنگ نشر شده توسط نقاط کوانتومی با تغییر اندازه آنها و (ب) طرحی از ساختار یک فولرن C₆₀

۸-۲- نانومواد یک بعدی

همان طور که در بخش‌های قبلی گفته شد، نانوساختارهای یک بعدی به موادی گفته می‌شود که در آن‌ها یا دو بعد در مقیاس نانومتری بوده و بعد دیگر در مقیاس نانومتری نباشد؛ و یا هر سه بعد در مقیاس نانومتری باشند، به طوری که یک بعد چندین برابر بزرگ‌تر از بعد دیگر باشد. نانوساختارهای یک بعدی بسته به پارامترهایی مانند هندسه سطح مقطع و نسبت ابعادی (نسبت بعد بزرگ به بعد کوچک‌تر یا نسبت طول به سطح مقطع آنها) به چهار دسته نانوالیاف (nanofiber)، نانومیله (nanorod)، نانوسیم (nanowire) و نانولوله (nanotube) تقسیم می‌شوند. نانوسیم یا نانولیف، نانوماده‌ای است که نسبت ابعادی آن بسیار بزرگ (عددی در بازه ۱۰۰ الی ۱۰۰۰) است. اگر نسبت ابعادی کوچک و در محدود ۱۰ الی ۱۰۰ باشد، به آن نانوماده یک بعدی، نانومیله گفته می‌شود و همان طور که از نام نانولوله‌ها برداشت می‌شود، نانولوله‌ها نانومواد یک بعدی توخالی و دارای سطح مقطع کروی هستند (شکل ۸-۴).



شکل ۸-۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (آ) نانوسیم‌های سیلیکون (ب) نانوالیاف پلی اتیلن اکسید و (پ) نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید.

سنتز نانومواد یک بعدی بسیار دشوارتر از سنتز نانوساختارهای صفر بعدی است؛ به همین دلیل تولید انبوه آن‌ها با مشکل مواجه بوده و در کاربردهای تجاری به خصوص کاربردهایی که در آن‌ها نیاز به حجم بالایی از نانومواد با قیمت پایین وجود دارد، کمتر از نانوساختارهای یک بعدی استفاده می‌شود. با این وجود، به دلیل خواص ویژه این نانوساختارها از آن‌ها در تحقیقات و کاربردهای اپتیکی، الکترونیکی و ... استفاده می‌شود.

یکی از پارامترهای مهم در تعیین نوع و خواص این نانوساختارها، نسبت ابعادی (Aspect-ratio) آن‌ها است. نسبت ابعادی یک شکل هندسی، نسبت اندازه‌های آن در بعدهای مختلف است. به عنوان مثال، نسبت ابعادی یک مستطیل، نسبت ضلع طولانی‌تر به ضلع کوتاه‌تر، یا به عبارت دیگر، نسبت طول به عرض آن است. در هنگام سنتز نانوساختارهای یک بعدی تمایل به سنتز نانوساختارهایی با بالاترین نسبت ابعادی وجود دارد. البته تعیین نسبت ابعادی به کاربرد مورد انتظار از نانوساختار یک بعدی هم بستگی دارد. پس از سنتز نانومواد یک بعدی، یا آن‌ها را درون یک ماده (معمولاً حلال) پراکنده کرده، یا روی سطح یک جامد (زیرلایه) به طور عمودی قرار می‌دهند. شکل ۸ نانوسیم‌های رشد یافته به طور عمودی روی سطح یک زیرلایه را نشان می‌دهد.

نانوساختارهای یک بعدی سنتز شده از خلال دارای نسبت ابعادی کمتری نسبت به نانوساختارهای سنتز شده از روی سطح یک جامد هستند؛ بنابراین می‌توان انتظار داشت که نانوساختارهای یک بعدی پراکنده شده در خلال به شکل نانومیله و نانوساختارهای رشد یافته روی سطح جامد به صورت نانوسیم باشند. نانومیله‌ها قابلیت سنتز انبوه دارند.

خواص منحصربه‌فردی همچون رسانایی الکتریکی و خواص نوری، مغناطیسی، حسگری و زیستی، سبب شده که نانومواد یک بعدی کاربردهای بسیاری در تمامی صنایع از جمله در صنعت الکترونیک پیداکنند. یکی از جالب‌ترین ویژگی نانومواد یک‌بعدی، رفتار الکترونیکی آنها و تغییرات هدایت الکتریکی آنها است. یک‌بعدی بودن این نانوساختارها موجب می‌شود که حرکت الکترون‌ها صرفاً در راستای محور آنها ممکن باشد. برای نانولوله‌های کربنی که به‌عنوان یکی از مهم‌ترین نانوساختارهای یک‌بعدی به شمار می‌روند، حرکت محوری الکترون‌ها شکل خاصی به خود می‌گیرد که به آن ترابرد بالستیک الکترون گفته می‌شود. به این معنی که الکترون‌ها می‌توانند بدون ممانعت فضایی در راستای محور نانولوله حرکت کنند. این امر موجب می‌شود نانولوله‌های رسانا توانایی رسانش جریان الکتریکی در حدود ۱۰۰۰ برابر بیشتر از فلز مس را داشته باشند.

با این حال برخی مشاهدات تجربی و نیز مفاهیم فیزیکی حاکی از آن است که رسانش الکتریکی نانوسیم‌های فلزی از حالت توده‌ای آنها کمتر است؛ زیرا هنگامی که قطر سیم کمتر از طول پویش آزاد الکترون‌ها است، الکترون‌ها در مرزهای پیرامونی نانوسیم‌ها پراکنده می‌شوند. در این شرایط کاهش قطر نانوسیم موجب کاهش طول پویش آزاد الکترون شده و کاهش رسانایی سیم را در پی خواهد داشت. دومین عاملی که خواص الکتریکی نانوسیم‌ها را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد، پدیده‌ای موسوم به اثر لبه است. این پدیده از اتم‌هایی که در سطح نانوسیم‌ها حضور دارند نشأت می‌گیرد؛ این اتم‌های سطحی به دلیل اینکه به‌طور کامل به اتم‌های مجاور خود متصل نیستند، رفتاری متفاوت از اتم‌های درونی داشته و از آنجایی که عامل بسیاری از عیوب ساختاری در نانوسیم‌ها هستند، موجب کاهش رسانایی نانوسیم‌ها نسبت به حالت توده‌ای آنها می‌شوند. با این حال وجود این اتم‌های سطحی برای نانوسیم‌ها یک مزیت به شمار می‌رود و کاربرد ارزشمند استفاده به‌عنوان نانوحسگر را برای نانوسیم‌ها در پی دارد. به این ترتیب که با جذب اولین اتم یا مولکول بر روی سطح یک نانوسیم، رسانایی الکتریکی آن تغییر بسیار محسوسی می‌کند که با آشکارسازی آن، می‌توان به وجود گونه جدید در محیط پی برد.

یکی دیگر از ویژگی‌های مهم نانوسیم‌ها این است که در صورت کاهش ابعاد سطح مقطع نانوسیم نیمه‌رسانا به مقادیری کمتر از ۲۰ نانومتر، این نانوسیم اثرات کوانتومی از خود نشان می‌دهد؛ از این رو به آن، سیم کوانتومی گفته می‌شود. رسانایی الکتریکی سیم‌های کوانتومی کوانتیزه است؛ به این ترتیب که الکترون‌هایی که از نانوسیم عبور می‌کنند صرفاً دارای مقادیر گسسته‌ای از انرژی می‌باشند.

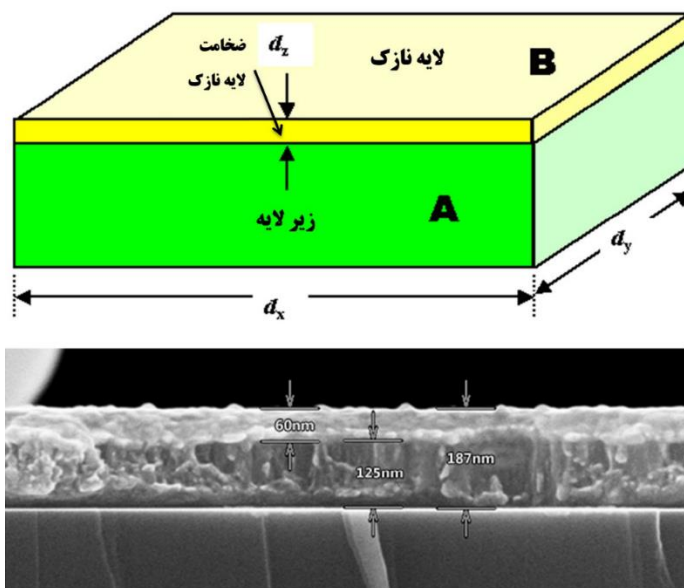
از دیگر نانوساختارهای یک‌بعدی پر کاربرد می‌توان به نانوالیاف اشاره کرد. الیاف به مواد جامدی گفته می‌شود که در عین انعطاف‌پذیری و ظرافت بالا، طول بسیار بلندتری نسبت به قطرشان (بیش از ۱۰۰۰ برابر) دارند. حال اگر قطر این الیاف محدود به ابعاد نانومتری شود، این مواد نانوالیاف نامیده می‌شوند. امروزه نانوالیاف در بسیاری از حوزه‌ها به‌ویژه در صنایع دارویی، مهندسی بافت، زخم پوشش‌ها، صنایع نساجی، ساخت فیلترها و فرآیندهای جداسازی کاربرد دارند. کشسانی (مقاومت کششی) بالا، نسبت سطح به حجم بسیار بالا و طول بسیار زیاد از ویژگی‌هایی است که نانوالیاف را منحصربه‌فرد و کاربردی می‌سازد.

۸-۳- نانومواد دوبعدی

نانومواد دوبعدی گروهی دیگر از نانوساختارها هستند که یک بعد از آنها در ابعاد نانو قرار دارد و طول دو بعد دیگر چندین برابر بزرگتر از طول بعد کوچکتر است. نانومواد دوبعدی به صورت ذاتی دو نوع مختلف دارند؛ یا به صورت مستقل در قالب نانوصفحه‌ها یا نانورق‌ها هستند یا به صورت لایه نازک روی زیرلایه‌های مختلف رشد داده می‌شوند.

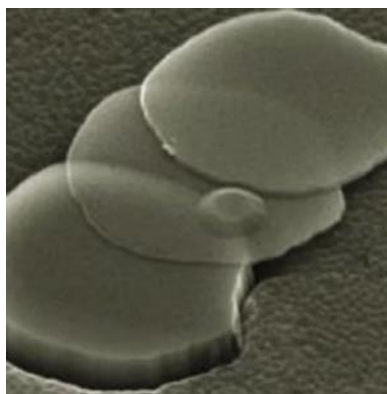
نانوساختارهای دو بعدی به سه دسته لایه نازک (Thin film)، ورق نازک (nano sheet) و نانوصفحه (nano plate) تقسیم‌بندی می‌شوند. لایه نازک‌ها نسبت به دو گروه دیگر مشهورتر بوده و کاربردهای وسیع‌تری دارند. معمولاً لایه نازک‌ها روی زیرلایه‌های مختلف سنتز می‌شوند.

لایه‌های نازک یا نانوپوشش‌ها با ضخامت نانومتری روی سطح یک ماده دیگر به نام زیرلایه قرار می‌گیرند (شکل ۸-۵). مهم‌ترین کاربرد نانولایه‌ها، ایجاد ویژگی‌های سطحی موردنیاز مثل آب‌گریزی، مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش و غیره روی زیرلایه است. لایه‌های نازک کاربردهای گسترده‌ای در ساخت ادوات الکترونیکی و تجهیزات نوری دارند؛ همچنین از لایه‌های نازک به عنوان پوشش‌هایی با کاربردهای ضدسایش و ضدخوردگی نیز استفاده می‌شود. شبیه به نانوذرات و نانومواد یک‌بعدی، در نانولایه‌ها نیز اگر ضخامت نانولایه نیمه‌رسانا به حدی کم باشد که اثرات کوانتومی مشاهده شود، به آنها لایه نازک چاه کوانتومی گفته می‌شود.



شکل ۸-۵- شمایی از (الف) لایه نازک‌ها همراه با (ب) تصویر SEM آن‌ها.

دسته دیگر نانومواد دوبعدی، نانوصفحه‌ها و نانورق‌ها هستند که مستقل از زیرلایه‌اند. از مهم‌ترین نانوصفحه‌ها می‌توان نانوصفحه‌های گرافن را نام برد. گرافن یک تک‌لایه از اتم‌های کربن است که گرافیت از روی هم قرار گرفتن تعداد زیادی از این تک‌لایه‌ها تشکیل شده است (شکل ۸-۶). گرافن به دلیل خواص منحصربه‌فردی مانند رسانایی الکتریکی فوق‌العاده زیاد، شفافیت، پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی بالا امروزه توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است.



شکل ۸-۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولایه‌های گرافیتی با ضخامت نانومتری تهیه‌شده از طریق لایه‌لایه کردن مغز مداد

۸-۴- نانومواد سه‌بعدی

مواد سه‌بعدی نانو ساختار یا نانومواد توده‌ای یا حجیم، دسته‌ای از نانومواد هستند که ابعاد ظاهری بزرگ‌تری از محدوده تعریف فناوری نانو دارند. آنچه که باعث می‌شود این گروه از مواد جزء نانومواد دسته‌بندی شوند این است که برخی از اجزای سازنده آنها حداقل یک بعد نانومتری دارند و یا دارای تخلخل نانومتری هستند. نانومواد سه‌بعدی در حالت کلی شامل مواد نانوترکیب (نانوکامپوزیت)، مواد نانومتخلخل (دارای حفره‌های نانومقیاس) و مواد نانوبلوری یا نانومواد ریزدانه می‌باشد.

مواد نانوترکیب (نانوکامپوزیت):

نانومواد ابعادی (۰ و ۱ و ۲) در هنگام کاربرد از چند حالت خارج نیستند یا درون محیطی (مایع یا جامد) پراکنده شده‌اند و یا بر روی سطحی قرار گرفته‌اند و یا با نانوماده دیگری ترکیب شده‌اند. در حالتی که در محیط مایع پراکنده شده باشند به مجموعه نانومواد و مایع کلویید گفته می‌شود. کلوییدها به طور گسترده برای سنتز نانومواد استفاده می‌شوند و بیشترین استفاده مستقیم را در پزشکی دارند و استفاده مستقیم آن در مهندسی کمتر است. کلوییدها در حالات خاصی می‌توانند یک ساختار سه بعدی منظم ایجاد کنند ولی اهمیت آن در مقایسه با دیگر نانو ساختارهای سه بعدی به مراتب کمتر است بنابراین در اینجا پوشش داده نمی‌شود. کریستال‌های مایع و بعضی مایسل‌ها نیز گروه دیگری از سه بعدی‌ها در مایع هستند که در صفحات نمایشگر LCD کاربرد دارند. به طور کلی تنوع و اهمیت ساختارهای سه بعدی در مایعات کمتر از جامدات است.

در حالتی که نانومواد ابعادی در یک جامد پراکنده شده باشند نانوکامپوزیت‌ها را می‌سازند که یکی از نانو ساختارهای پراهمیت بوده و حتی امروزه کاربردهای صنعتی فراوانی دارد. محیط پراکندگی می‌تواند پلیمر، سرامیک یا فلزات باشند و جنس نانومواد نیز می‌تواند هر کدام از این موارد باشد. مواد مرکب (کامپوزیت)، موادی هستند که از دو یا چند جزء مختلف و قابل تفکیک تشکیل شده‌اند. در مواد مرکب جزء اصلی که بخش اعظم ماده را تشکیل می‌دهد، به زمینه معروف است؛ جزء دوم که اصطلاحاً با نام تقویت‌کننده شناخته می‌شود، با هدف تقویت خواص ماده زمینه در آن پراکنده می‌شود. در برخی موارد جزء سوم نیز به زمینه اضافه می‌شود که نقش چندانی در بهبود خواص ندارد و صرفاً برای افزایش حجم و کاهش هزینه تولید نهایی به زمینه افزوده می‌شود، به این جزء پرکن گفته می‌شود. هدف از افزودن اجزای دیگر به ماده زمینه در مواد مرکب، تغییر یا بهبود خواص ماده زمینه و به دست آوردن ماده‌ای ترکیبی با خواص دلخواه و بهبود یافته است.

ساده‌ترین و قدیمی‌ترین ماده مرکب ساخته شده به دست بشر کاه‌گل است. حال اگر یکی از اجزای یک ماده مرکب در ابعاد نانو باشد (انواع نانومواد صفر بعدی، یک‌بعدی و دو بعدی)، ماده مرکب حاصل را ماده مرکب نانویی یا در اصطلاح ماده نانوترکیب می‌نامند. به‌طور معمول در مواد نانوترکیب جزء تقویت‌کننده‌ای که به زمینه اضافه می‌شود، یک ماده نانوساختار است. بهبود خواص در مواد مرکب نانویی بسیار چشم‌گیرتر از مواد مرکب معمولی است؛ دلیل این امر برهم‌کنش بسیار قوی انواع نانومواد استفاده‌شده به‌عنوان تقویت‌کننده در ساخت مواد نانوکامپوزیت است. نانوکامپوزیت‌های با زمینه پلیمری پیش‌تازترین نانوکامپوزیت‌ها در زمینه کاربردها و صنعت است. نانوکامپوزیت‌ها در واقع خواص ماده زمینه را بهینه می‌کنند. این خواص می‌تواند الکتریکی، مغناطیسی، مکانیکی، پزشکی و ... باشد. البته کاربردهای مکانیکی و خواص شیمی-فیزیکی مثل نفوذپذیری و ... در نانوکامپوزیت‌ها اهمیت بیشتری دارد و اهمیت دیگر خواص در درجه بعدی قرار می‌گیرد.

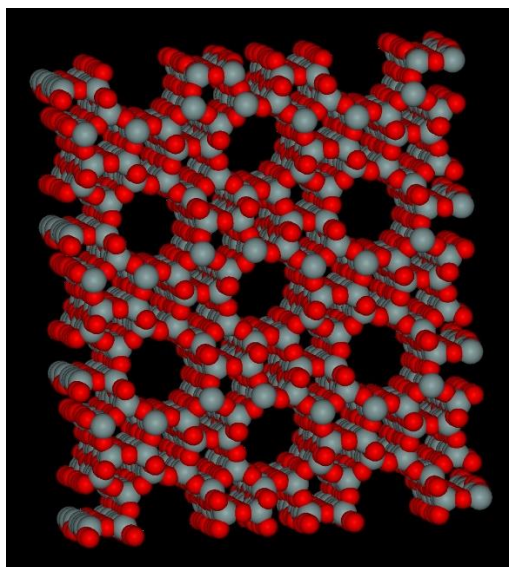
مواد نانومتخلخل: دسته دیگری از نانوساختارهای بالک آن‌هایی هستند که خود ماده توده‌ای است ولی دارای تخلخل‌هایی در محدوده نانومتری است. مواد متخلخل تنوع ساختاری فراوان و اهمیت و کاربرد گسترده‌ای دارند. موادی که تخلخل آنها (نسبت حجم فضای خالی ماده به حجم ظاهری ماده) بین ۲۰٪ تا ۹۵٪ باشد، مواد متخلخل نامیده می‌شوند. مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو (قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر) بوده و بخش قابل‌توجهی از حجم آنها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. وجود حفره‌های بسیار ریز و مرتبط به هم موجب ایجاد سطح ویژه (نسبت سطح به جرم) بسیار زیادی در مواد نانومتخلخل می‌شود. از مهم‌ترین خواص مواد نانومتخلخل می‌توان به سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی بالا و عایق بودن در برابر گرما و صوت اشاره کرد.

مواد نانومتخلخل بر اساس اندازه حفره‌ها به سه گروه مواد -ریز حفره یا میکرومتخلخل (Microporous) دارای حفره‌هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر، -مواد متوسط حفره (Mesoporous) دارای حفره‌هایی با قطر ۵۰-۲۰۰ نانومتر و -مواد درشت حفره یا ماکرومتخلخل (Macroporous) دارای حفره‌هایی با قطر بیشتر از ۵۰۰ نانومتر تقسیم‌بندی می‌شوند. با توجه به این تعریف، مواد نانومتخلخل بیشتر به مزومتخلخل‌ها نزدیک هستند ولی تا حدودی دو نوع دیگر را هم شامل می‌شوند.

انواع گوناگونی از مواد متخلخل با ترکیبات و ساختارهای مختلف وجود دارند بعضی از معروف‌ترین آن‌ها عبارتند از: زئولیت‌ها، کربن فعال، چهارچوب‌های آلی-فلزی، آتروژل‌ها، مواد نانوحفره‌ای آلومینیوم‌اکسید. کاربردهای گوناگونی نیز برای مواد متخلخل وجود دارد به صورت فهرست وار این کاربردها عبارتند از: کاهش مقدار ماده و سبک‌شدن آن، عایق حرارتی و صوتی، نقش کاتالیستی و پایه کاتالیست، مبادله گر یونی، به عنوان ماده جاذب، جداسازی و نقش فیلتر در تصفیه آب و مانند آن، به عنوان ذخیره‌ساز و حامل برای مواد دارویی و کودها و گاز هیدروژن از جمله مهم‌ترین کاربردهای آن‌هاست.

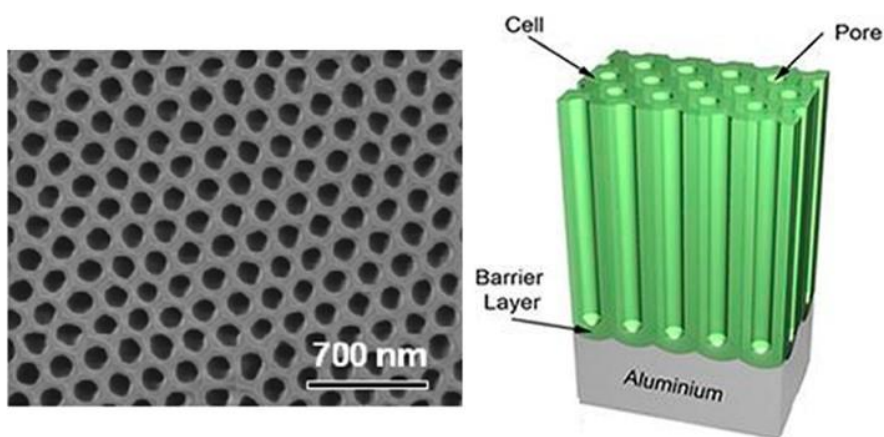
زئولیت‌ها از مهم‌ترین مواد متخلخل با ترکیب آلومینوسیلیکاته (ترکیب اکسید سیلیسیوم-آلومینیوم) هستند که در طبیعت نیز انواع مختلفی از آن به وفور یافت می‌شوند. این مواد در دسته میکرومتخلخل‌ها قرار می‌گیرند ولی تحقیقات فراوانی برای ساخت مواد مزومتخلخل از آن‌ها نیز وجود دارد. تخلخل در این مواد همان گونه که در شکل ۸-۷ دیده می‌شود، بدلیل ساختار اتمی (ساختار کریستالوگرافی) است.

دسته دیگری از مواد میکرومتخلخل **چهارچوب‌های آلی-فلزی** است که به نسبت زئولیت‌ها جدیدترند. در این مواد می‌توان سایز تخلخل را بهتر از زئولیت‌ها تنظیم کرد. البته هر کدام از این دو کاربردهای خاص خود را دارند. هر دو گرچه در گروه میکرومتخلخل‌ها هستند ولی در حوزه فناوری نانو قرار می‌گیرند.



شکل ۸-۷- نمایش ساختار اتمی زئولیت ها وجود حفراتی که تخلخل را می سازند کاملا مشخص است.

یکی از مزو متخلخل های معروف سیلیکاهای متخلخل با نام MCM است. در این مواد تخلخل ها منظم هستند و توسط سورفکتانت ها ایجاد می شود. **آئروژل ها** نوع دیگری از مواد متخلخل هستند که توسط خشک کردن ژل در روش سل-ژل در شرایط فوق بحرانی بدست می آیند. آئروژل ها بسیار سبک و عایق صوتی و حرارتی بسیار عالی هستند بنابراین اهمیت زیادی دارند. **آلومینیوم آندایز شده** که با نام های AAO و AAM شناخته می شود نیز یکی دیگر از مواد متخلخل است. این ماده از آندایز آلومینیوم تهیه شده و بیشتر به عنوان یک قالب برای ساخت نانوساختارهای یک بعدی (نانوسیم ها و نانولوله ها) استفاده می شود. شکل ۸-۸ یک نمونه AAO را نشان می دهد.

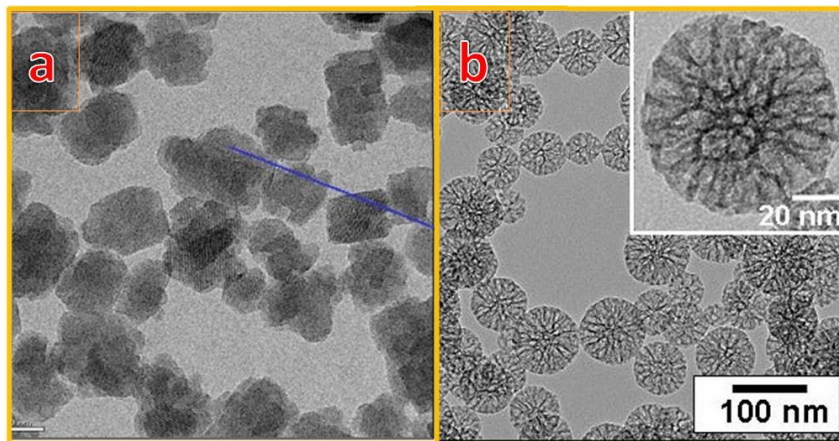


شکل ۸-۸- نمایش شماتیک از مقطع و تصویر میکروسکوپ الکترونی از بالا از AAO

کاربردهای مواد نانومتخلخل به نوع تخلخل ها، هندسه آن ها و ترکیب ماده بستگی دارد. مواد مزو متخلخل بدلیل سطح ویژه بالا (مقدار سطح به ازای جرم) برای کاربردهایی که به سطح مرتبط هستند اهمیت فراوانی دارند:

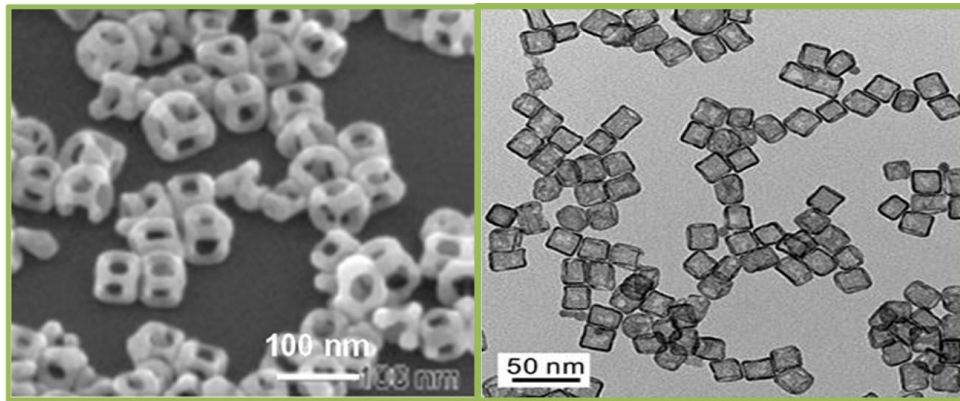
- بدلیل سطح فراوانشان جاذب های خوبی برای رطوبت و گازهای سمی و ... هستند.

- چون اثر کاتالیست به سطح ارتباط دارد مواد متخلخل بدلیل سطح فراوان به عنوان کاتالیست یا پایه کاتالیست استفاده می‌شوند.
 - یکی دیگر از کاربردها نانومتخلخل‌ها مربوط به ذخیره‌سازی مواد بدلیل حفره هاست. مثلاً ژئولیت‌ها مواد شیمیایی مرتبط با کود را در حفرات خود ذخیره می‌کنند و بتدریج و متنظراً با نیاز گیاه آزاد می‌کنند در حالی که اگر کودها به شکل معمولی به خاک اضافه شوند ممکن است توسط جریان آب و مانند آن شستشو شده و دیگر برای گیاه در دسترس نباشند. یا بدلیل وجود حفرات و سطح ویژه بالا در چهارچوب‌های آلی-فلزی می‌توان هیدروژن را که سوخت آینده است ذخیره کرد.
 - می‌توانند نقش حمل‌کننده داشته و به عنوان حامل استفاده شوند. مثالی از کاربردها به عنوان حامل اینست که چون در حالت معمولی احتمال از بین رفتن دارو قبل از رسیدن به بافت مورد نظر وجود دارد داروها را درون حفرات MCM ذخیره کرده و به بافت مورد نظر می‌رسانند و از این طریق دارو از تأثیرات محیط بدن در امان می‌ماند.
 - بعضی کاربردها به سایز حفرات و نقش آن‌ها در جداسازی ارتباط دارد. در این حالت می‌توان برای مواد نانومتخلخل نقشی مشابه غربال یا الک را قائل شد. بسته به سایز تخلخل‌ها در مراحل مختلف فیلتراسیون آب استفاده شوند یا در جداسازی گازها و دیگر مواد از مواد متخلخل استفاده کرد. یا در کاتالیست‌ها نیاز است که انتخاب‌پذیری وجود داشته باشد و در این مورد سایز حفرات به بعضی مولکول‌ها اجازه عبور و انجام واکنش کاتالیستی را فراهم می‌کند در حالی که بعضی را از حفرات عبور نمی‌دهد.
 - تخلخل‌ها به دو دسته باز و بسته تقسیم‌بندی می‌شوند. تخلخل‌های باز به سطح ماده راه دارند در حالی که در تخلخل‌های بسته چنین نیست. تخلخل‌های بسته کاربردهای کمتری دارند و گرچه خیلی کاربردهای قبلی را ندارند ولی مثلاً می‌توانند موجب سبکی ماده و کاهش وزن آن شوند یا در تغییر انتقال هدایت و صوت و نور نقش داشته باشند. آئروژل‌ها موادی هستند که بدلیل این کاربردها همچون سبکی، عایق حرارتی و صوتی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- تا بحال فرضمان بود که مواد متخلخل بالک بوده ولی دارای تخلخل‌های نانومتری (نانومتری یعنی در محدوده نانو) هستند. اما غیر از این حالت بالک، برای مواد متخلخل چند حالت دیگر نیز متصور است. یکی اینکه انواع مواد متخلخل شرح داده شده در بالا ابعادشان در محدود نانو و به فرم یکی از نانومواد ابعادی (۰ و ۱ و ۲) باشند. مثلاً در شکل ۸-۹ نانومواد ژئولیتی و سیلیکای متخلخل نمایش داده شده که علاوه بر تخلخل نانومتری، ابعادشان نیز نانومتری است. حسن این حالت اینست که سطح افزایش و مسافت نفوذ کمتر می‌شود.



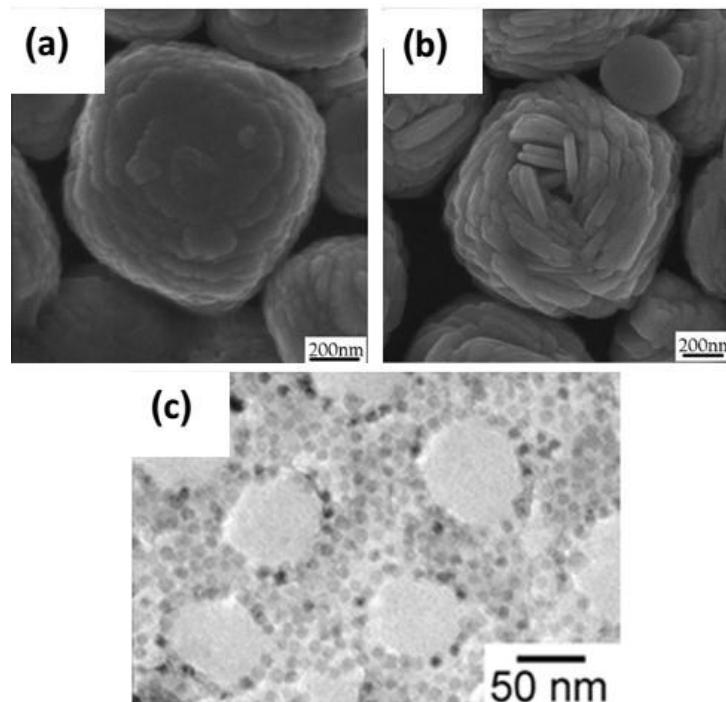
شکل ۸-۹- نمایش مواد متخلخل نانومتری، a: نانوذراتی از ژئولیت‌ها، b: نانوذراتی از سیلیکای متخلخل

حالت دیگر وقتی است که که نانومواد ابعادی معمولی را بدلیل اهداف خاصی متخلخل می‌سازیم شکل ۸-۱۰ دو نمونه از این نوع را نشان می‌دهد. در شکل سمت چپ نانوساختار صفر بعدی توخالی است و در دیگری نانوساختار صفر بعدی متخلخل است.



شکل ۸-۱۰- نمایش نانوساختارهای توخالی و متخلخل از مواد ابعادی معمول

حالت دیگر اینست که اجتماع نانومواد ابعادی به شکل یک ماده متخلخل باشند در این حالت تنوع فراوان تری وجود دارد. شکل ۸-۱۱ سه نوع از این‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۸-۱۱- نمایش ساختارهای متخلخل ساخته شده از نانومواد ابعادی، a: مزوکریستال ساخته شده از نانوصفحات، b: مزوکریستال ساخته شده از نانومیله‌ها، c: نانوساختار متخلخل ساخته شده از نانوذرات

نانومواد ریزدانه: تمامی مواد از اتم‌ها یا یون‌ها تشکیل شده‌اند. اگر این اجزای سازنده با نظم و الگوی مشخص کنار یکدیگر قرار گرفته باشند (نظم دوربرد و تکرارشونده)، ماده دارای نظم بلوری خواهد بود، در غیر این صورت ماده بی‌شکل است. در شرایط واقعی

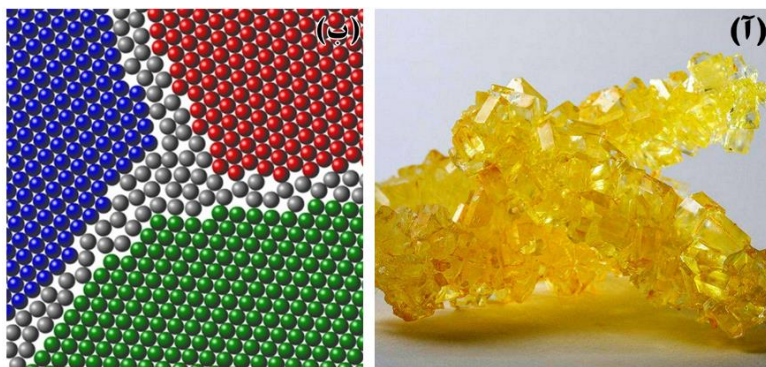
غالباً این نظم ساختاری در مواد بلورین سراسری نبوده و کل ماده را در بر نمی‌گیرد؛ بلکه ماده از ذرات کوچک‌تری که در هر کدام این نظم بلوری وجود دارد، تشکیل شده است؛ برای مثال یک شاخه نبات را در نظر بگیرید (شکل ۸-۱۲-آ)، این قطعه نبات از تعداد زیادی دانه‌های بلورین متصل‌به‌هم تشکیل شده است. نوع نظم ساختاری (شبکه بلور) در تمامی این دانه‌ها یکسان است و صرفاً جهت‌گیری این دانه‌های بلوری کوچک نسبت به هم متفاوت است. محل اتصال این دانه‌ها که در اصطلاح مرز دانه نامیده می‌شود، فاقد ساختار بلوری بوده و محل گذار جهت نظم بلوری از دانه‌ای به دانه دیگر است (شکل ۸-۱۲-ب). چنین ساختارهایی که از اتصال تعداد زیادی دانه‌های بلورین به هم شکل گرفته‌اند را مواد چند بلوری می‌نامند.

با توجه به بحث بالا و اینکه همه مواد (غیر از مواد آمورف) دارای نظم هستند پس چرا شکل بلوری در خیلی مواد مثلاً فلزات دیده نمی‌شود. دلیل این اتفاق تغییر جهت نظم میکروسکوپی (نظم اتمی یا یونی) در طول یک قطعه ماده است. به این ترتیب که نظم میکروسکوپی در حوزه‌هایی به نام دانه (Grain) یا کریستالیت وجود دارد ولی وقتی از یک دانه به دانه مجاور می‌رویم جهت نظم تغییر می‌کند. توجه شود که نوع نظم در هنگام تغییر دانه‌ها عوض نمی‌شود فقط جهتش تغییر می‌کند.

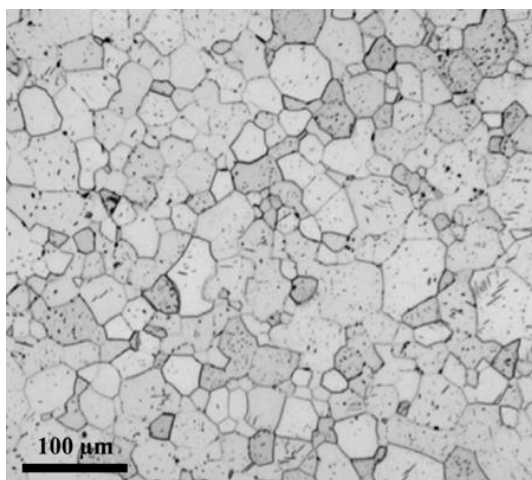
با این وجود این امکان وجود دارد که یک جسم صرفاً از یک بلور تشکیل و دربردارنده هیچ دانه‌ای نباشد. چنین موادی را مواد تک‌بلور می‌نامند. مواد تک کریستال اهمیت بیشتری در الکترونیک و اپتیک و مباحث تحقیقاتی علم مواد و شیمی-فیزیک دارند و کمتر در کاربردهایی که خواص مکانیکی و مانند آن مطرح است کاربرد دارند. مثال خیلی کاربردی الکترونیک و اپتیک، سیلیکون (سیلیسیوم) تک‌کریستال است که برای ادوات الکترونیکی و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد. اگر مواد دارای دانه باشند به آن‌ها مواد پلی‌کریستالین گویند.

اگر در مواد پلی‌کریستال ابعاد دانه‌ها در محدوده نانومتری قرار داشته باشد به آن‌ها مواد نانوکریستالین گفته می‌شود. مواد نانوکریستال در شکل بالک آن بیشتر بدلیل خواص مکانیکی و تا حدودی شیمی فیزیکی و ساخت قطعه کاربرد دارند. دانه‌بندی نه تنها در مواد با ابعاد بزرگ (بالک)، بلکه در نانومواد ابعادی (صفر، یک و دو بعدی) هم وجود دارد. مثلاً در صفر بعدی‌ها هر نانوذره خود از تعدادی دانه تشکیل شده باشد. درباره علت و چگونگی تشکیل دانه‌ها، مشابهت‌ها، ارتباطات و تفاوت‌های ابعاد دانه و ابعاد ذره در سنتز و آنالیز XRD، تعریف و اهمیت مرز دانه‌ها و ... مطالب مهمی در مقالات مواد نانوکریستالین و ... آورده می‌شود. سنتز نانومواد ابعادی تک‌دانه (تک کریستال) اگر چه از سنتز تک کریستال مواد توده‌ای بدلیل ابعاد کوچک‌تر راحت‌تر است ولی باز هم از سنتز نانومواد ابعادی پلی‌کریستال سخت‌تر است. به عنوان یک اصل برای استفاده از صفر بعدی‌ها، یک بعدی‌ها و دو بعدی‌هایی (مثل نانوصفحه و نانورق) حالت تک‌کریستال بهتر است ولی بسته به کاربرد حساسیت روی این موضوع متفاوت است به طور مثال در الکترونیک و اپتیک حساسیت بیشتری در این باره وجود دارد.

برای لایه‌های نازک (یک نوع دیگر از دو بعدی‌ها) نیز همان مطالب بین شده در بالا صدق می‌کند ولی در اینجا حتی موارد زیادی وجود دارد که لازم است ماده پلی‌کریستال باشد. به طوری که در خیلی موارد مثل حافظه مغناطیسی و حسگرهای گازی، دی الکتریک‌ها و خیلی خواص مکانیکی و... لازم است که لایه نازک نانوکریستالین باشد. لایه‌های نازک تک‌کریستال نیز کاربردهای فراوان خاص خود را دارند. موارد زیادی نیز وجود دارد که گرچه تک کریستال بهتر است ولی الزام شدیدی بر تک‌کریستال بودن ماده نیست.



شکل ۸-۱۲- (آ) تصویری از یک شاخه نبات و (ب) طرحی از مرز دانه‌ها در یک ماده چندبلوری.



شکل ۸-۱۳- تصویر میکروسکوپ نوری از دانه‌بندی یک قطعه فلز تیتانیوم

بسیاری از موادی که در اطراف ما وجود دارد مواد چندبلوری هستند؛ از جمله انواع فلزات. شکل ۸-۱۳ تصویر میکروسکوپی از دانه‌های یک قطعه تیتانیوم را نشان می‌دهد؛ در این تصویر مرز دانه‌ها به خوبی قابل مشاهده است. اتم‌های موجود در مرز یک دانه متعلق به هیچ‌کدام از دانه‌ها نیستند؛ مرز دانه‌ها نوعی نقص بلوری به شمار می‌آند که تأثیر زیادی روی خواص فیزیکی مواد چندبلوری دارند.

سومین گروه اصلی نانومواد حجیم، مواد نانوبلورین یا نانومواد ریزدانه یا نانو کریستالین هستند که ابعاد دانه‌ها در این مواد در محدوده نانومتری است. اگر ابعاد دانه‌ها در مواد چندبلوری کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، به آنها مواد نانوبلورین گفته می‌شود. ریزدانه شدن مواد چند بلوری موجب بهبود چشم‌گیر برخی از خواص مکانیکی آنها از جمله استحکام آنها می‌شود؛ از این رو امروزه مواد نانوبلورین مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۸-۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

هر ماده‌ای در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر حداقل یکی از این سه بعد در یک ماده در مقیاس نانومتری باشد، به آن ماده نانو ساختار گفته می‌شود. دسته‌بندی نانومواد بر مبنای ابعاد آن‌ها یکی از جالب‌ترین تقسیم‌بندی‌ها به‌شمار می‌رود. گفته شد که نانو ساختارهای صفر، یک و دو بعدی هم از دیدگاه روش‌های سنتز و تولید و هم از جهت خواص و کاربردها دارای تفاوت‌های چشم‌گیری با یکدیگر هستند. تأکید شد که اگر هر سه بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد، در دسته نانو ساختارهای صفر بعدی قرار می‌گیرد. اگر دو بعد ماده در مقیاس نانومتری باشد نانو ساختار یک بعدی؛ و اگر یک بعد در مقیاس نانومتری باشد به آن نانو ساختار دو بعدی گفته می‌شود. اشاره شد که نانومواد صفر بعدی که با نام نانوذرات هم شناخته می‌شوند، معروف‌ترین نانو ساختارها محسوب می‌شوند. دلیل اصلی کاربرد و شهرت بیشتر نانو ساختارهای صفر بعدی (نانوذرات) نسبت به نانو ساختارهای یک و دو بعدی، روش سنتز ساده‌تر و هزینه پایین‌تر تولید آن‌ها است. فولرین، نقاط کوانتومی و نانوخوشه‌ها به‌عنوان نانومواد صفر بعدی معروف معرفی شدند. اشاره شد که نانو ساختارهای یک بعدی بسته پارامترهایی مانند هندسه سطح مقطع و نسبت ابعادی (نسبت بعد بزرگ به بعد کوچک‌تر) به سه دسته نانومیله، نانوسیم و نانولوله تقسیم می‌شوند. تأکید شد که پس از سنتز نانومواد یک بعدی، یا آن‌ها را درون یک ماده (معمولاً حلال) پراکنده کرده، یا روی سطح یک جامد (زیرلایه) به‌طور عمودی قرار می‌دهند. سیم‌های کوانتومی و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان مشهورترین نانو ساختارهای یک بعدی معرفی شدند.

۹- مشهورترین نانوساختارها

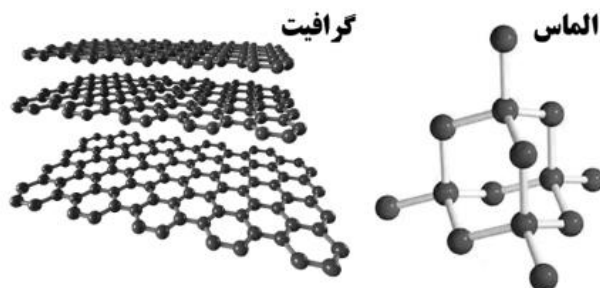
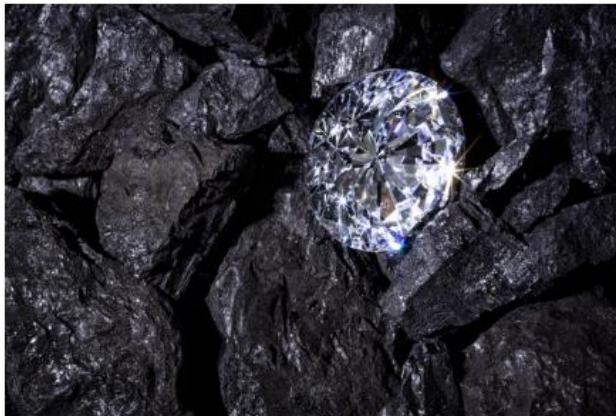
پیش از این، در باره اهمیت و پیشرفت فناوری نانو سخن گفتیم و بر این نکته تأکید کردیم که بسیاری از غیرممکن‌های علم و فناوری با فناوری نانو ممکن می‌شود. در این بخش، شما را با نانوساختارهایی آشنا می‌کنیم که با توجه به خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی‌شان کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند.

۹-۱- نانوساختارهای کربنی

الماس، گرافیت، گرافن، نانولوله کربنی از مهم‌ترین ساختارهای کربنی هستند که در فناوری نانو با آنها سروکار داریم. از این رو در این بخش به معرفی این ساختارهای مهم کربنی می‌پردازیم.

۹-۱-۱- گرافیت

در شکل ۹-۱ تصویری از الماس و گرافیت و نحوه قرارگیری اتم‌های کربن در ساختار آنها را می‌بینید. گرافیت سیاه‌رنگ، به شدت نرم، انعطاف‌پذیر و رسانای الکتریسیته و حرارت است؛ حال آنکه الماس، کاملاً شفاف، مستحکم و انعطاف‌ناپذیر است و رسانای حرارت یا الکتریسیته نمی‌باشد. در هر دوی این مواد، اتم‌های کربن با پیوندهای کووالانسی در کنار یکدیگر جای گرفته‌اند؛ با این تفاوت که در گرافیت، اتم‌های کربن از چهار پیوندی که می‌توانند با اتم‌های پیرامون خود برقرار کنند، سه پیوند با اتم‌های کربن همسایه‌شان برقرار می‌کنند و یک شبکه دو بعدی را تشکیل می‌دهند. به این نوع پیوندهای کربن در اصطلاح شیمی هیبریداسیون sp^2 گفته می‌شود؛ در حالی که در الماس، اتم‌های کربن با داشتن هیبریداسیون sp^3 ، هر چهار پیوند ممکن خود را با اتم‌های همسایه برقرار کرده‌اند که حاصل آن، شبکه‌ای سه بعدی از اتم‌های کربن است. تفاوت چشمگیر خواص فیزیکی و شیمیایی این دو ماده که از اتم‌های کربن تشکیل شده‌اند، از همین تفاوت تعداد پیوندها و زاویه آنها سرچشمه می‌گیرد. در ساختارهایی که دارای پیوندهای sp^2 هستند تمامی اتم‌ها در یک صفحه قرار گرفته‌اند و زاویه بین آنها برابر 120° است که منجر به ساختاری لایه‌ای می‌شود؛ در حالی که ساختارهایی با هیبریداسیون sp^3 یک شبکه سه بعدی ایجاد می‌کنند و زاویه میان پیوندها برابر $109/5^\circ$ است. در کنار الماس و گرافیت که دارای ساختار منظم و تعریف شده‌اند، دوده دگرشکل دیگری از کربن است که اتم‌های آن نظم و ترتیب خاصی در محل قرارگیری خود ندارند.



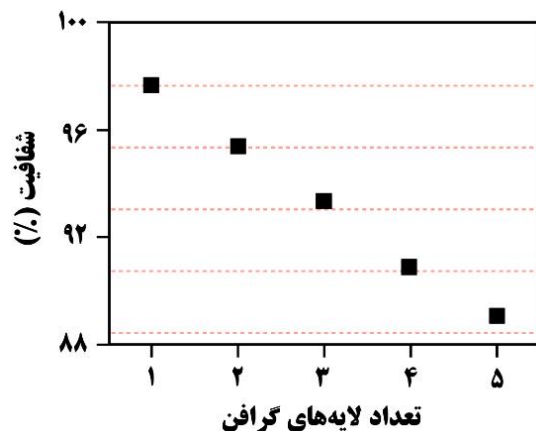
شکل ۹-۱- تصویر از الماس و گرافیت و نحوه چیدمان اتم‌های کربن در آنها

۹-۱-۲- گرافن

گرافن نانوماده دو بعدی است که همچون پیشینیان خود خواص خارق‌العاده‌ای دارد. گرافن لایه‌ای است متشکل از اتم‌های کربن، که ضخامت آن برابر قطر یک اتم کربن است. بر این اساس، گرافن را می‌توان گرافیتی با ضخامت یک اتم کربن در نظر گرفت به همین سبب، آن را نازک‌ترین ماده‌ای دانسته‌اند که بشر تا کنون به آن دست پیدا کرده است، همچنین، مستحکم‌ترین ماده‌ای است که تا به حال شناخته شده است. در کنار خواص مکانیکی جالب، گرافن بهترین ماده رسانایی است که تاکنون مشاهده شده است. خواص عالی گرافن، محققان را به این باور رسانده است که با استفاده از آن می‌توان جهان فناوری و صنعت را متحول کرد.

از گرافن به دلیل خواص مهم بسیاری که دارد، می‌توان به‌عنوان یک نانو ساختار ویژه نام برد. این خواص شامل شفافیت نوری، رسانش الکتریکی، استحکام مکانیکی و رسانش حرارتی می‌شود. گرافن ماده‌ای بسیار سبک با چگالی صفحه‌ای 0.767 mg/m^2 است؛ چنین چگالی صفحه‌ای پایینی که از ضخامت کم گرافن ناشی می‌شود صرفاً برابر یک اتم کربن است و به همین سبب، این نانوماده، فوق نازک و بسیار سبک می‌باشد.

گرافن به دلیل ضخامت خیلی کمی که دارد، بسیار شفاف است؛ به طوری که شفافیت یک تک‌لایه گرافن 97.7% درصد است. همان‌طور که در شکل ۹-۲ نشان داده شده تفاوت شفافیت میان یک زیرلایه شفاف و تک‌لایه‌های گرافن و به همین ترتیب تفاوت شفافیت میان گرافن تک‌لایه و دولایه $2/3$ درصد است. بر این اساس، با توجه به روند تقریباً خطی کاهش شفافیت گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن، می‌توان از شفافیت گرافن به‌عنوان شاخصی برای سنجش تعداد لایه‌های آن بهره گرفت.



شکل ۹-۲- شفافیت گرافن برای تابعی از تعداد لایه‌های گرافن

دیگر خاصیت نوری گرافن، نحوه شکست نور و تداخل پرتوهای نور به هنگام عبور از میان لایه‌های گرافن است. این امر موجب آن می‌شود که با افزوده شدن هر لایه به گرافن، رنگ تغییر یابد (شکل ۹-۳). این امر در کنار شفافیت گرافن موجب می‌شود که بتوان به راحتی و با تغییر تعداد لایه‌ها به خواص نوری دلخواهی از این نانوماده دست یافت.



شکل ۹-۳- تغییر رنگ ظاهری گرافن با افزایش تعداد لایه‌های آن

تحرك الکترونی بسیار بالا، دیگر خاصیت جالب توجه گرافن است؛ گرافن با رسانش الکتریکی 10^6 S. m^{-1} و مقاومت صفحه‌ای $31 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ بهترین ماده رسانا در دمای اتاق است. چنین رسانایی الکتریکی زیادی از تحرك بالای الکترون‌ها در ساختار گرافن نشئت می‌گیرد مقدار گزارش شده برای تحرك الکترونی گرافن تک لایه $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ است. در کنار رسانش الکتریکی بالا، گرافن دارای رسانش حرارتی بسیار بالایی است؛ رسانش حرارتی گرافن در دمای اتاق برابر $5 \times 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ است که تقریباً ۱۰ برابر رسانش حرارتی مس است ($401 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). چنین رسانش حرارتی بالایی از تحرك بالای الکترون‌های این ماده نانوساختار ناشی می‌شود.

گرافن خواص مکانیکی بسیار مناسبی دارد؛ به طوری که به عنوان سفت‌ترین و سخت‌ترین ماده بلورین میان انواع مواد شناخته شده است. استحکام کششی و مدول الاستیک گرافن به ترتیب 125 GPa و $1/1 \text{ TPa}$ است؛ در حالی که حد استحکام آن به $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ محدود می‌شود. اگر گرافن را با یک ورقه فولادی با ضخامت برابر مقایسه کنیم، متوجه می‌شویم که استحکام آن تقریباً ۱۰۰ برابر استحکام فولاد است.

در کنار خواص نوری، الکترونیکی، حرارتی و مکانیکی گرافن، خواص شیمیایی آن نیز اهمیت بسیاری دارد. وجود پیوندهای π عمود بر صفحه گرافن این امکان را فراهم می‌کند که انواع مولکول‌ها و گروه‌های عاملی را به راحتی روی سطح گرافن با پیوند کووالانسی بنشانیم و خواص آن را به دلخواه تغییر دهیم. با وجود این، پیوندهای قوی σ که ساختار اصلی گرافن را شکل داده‌اند، از تغییر ساختار گرافن در اثر پیوند مولکول‌ها یا گروه‌های عاملی جلوگیری می‌کنند. سطح ویژه گرافن $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ می‌رسد؛ چنین سطح ویژه بالایی موجب آن می‌شود که بتوان انواع گروه‌های عاملی و مولکول‌ها را با چگالی سطحی زیاد روی گرافن نشانند.

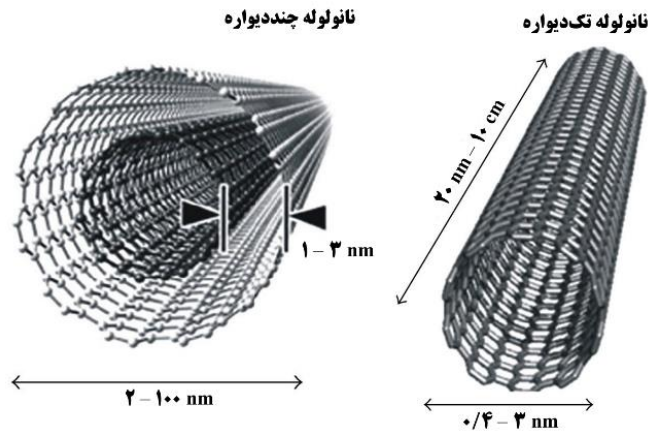
امروزه از مواد مختلف کربنی که ساختار لایه‌ای دارند، با عنوان گرافن یاد می‌شود. با وجود این، انواع نانومواد شامل پودرهای گرافن اکسید (GO)، گرافن اکسید انبساط حرارتی (TEGO)، گرافن اکسید احیا شده (RGO)، نانوصفحه‌های گرافن، نانوروبان‌های گرافن و نقاط کوانتومی گرافن (GQD) در دسته نانومواد گرافنی قرار می‌گیرند. این نانومواد ساختار لایه‌ای دارند. با وجود این، بسیاری از آنها از چندین لایه تشکیل شده‌اند.

امروزه نانومواد گرافنی در زمینه‌های مختلفی از فناوری و علم کاربردهای فراوانی دارند؛ به طوری که می‌توان گفت کاربردهای آنها از خود گرافن وسیع‌تر است. چنین کاربردهایی نه تنها به دلیل خواصی است که این نانومواد از گرافن به ارث برده‌اند بلکه از مشخصه‌هایی ناشی می‌شود که آنها به دلیل ابعاد، تعداد لایه‌ها و ترکیب شیمیایی سطحی متفاوت و اصلاح شده در مقایسه با گرافن دارند.

از گرافن به عنوان نانوماده‌ای نام برده می‌شود که موجب انقلابی در فناوری‌های مختلف شده است. در حال حاضر کاربردهای متنوع گرافن را می‌توان در حوزه‌های مختلف فناوری به شش بخش اصلی تقسیم کرد: صنایع الکترونیک، نانو حسگرها، نور و اپتیک، پزشکی و داروسازی، محیط زیست و انرژی. با وجود این، همه روزه کاربردهای تازه گرافن یا نانومواد گرافنی در بخش‌های مختلف صنعت و فناوری معرفی می‌شود.

۹-۱-۳- نانولوله کربنی

نانولوله کربنی (CNT)، ساختار لوله‌ای و توخالی دارد. برای تصور نحوه شکل‌گیری یک نانولوله کربنی ساده، اتم‌های کربن را در ساختاری صفحه‌ای، مشابه آنچه در گرافیت وجود دارد، تصور کنید که به هم پیچیده است و لوله‌ای توخالی را شکل داده است (شکل ۹-۴). باید توجه داشت که در عمل، نانولوله‌های کربنی از طریق لوله‌کردن لایه‌ای از اتم‌های کربن شکل نمی‌گیرند و فرایندهای ویژه‌ای برای تولید آنها وجود دارد. این نانولوله‌ها خواص بسیار جالب توجهی دارند که استحکام بالا و رسانایی الکتریکی و حرارتی از جمله آنهاست. این خواص بسیار عالی در قیاس با مواد توده‌ای متداول، کاربردهای فراوانی برای این نانومواد یک بعدی ایجاد کرده است. قطر نانولوله‌ها کربنی در بازه $0/4$ تا 40 نانومتر است و نسبت طول به قطر آنها می‌تواند تا چندین میلیون برسد. برای مثال، گزارش‌های مبنی بر سنتز نانولوله‌های کربنی با طول بیش از 10 cm نیز وجود دارد.



شکل ۹-۴- تصویری از ساختار نانولوله‌های تک‌دیواره و چنددیواره و برخی مشخصات ساختاری آنها

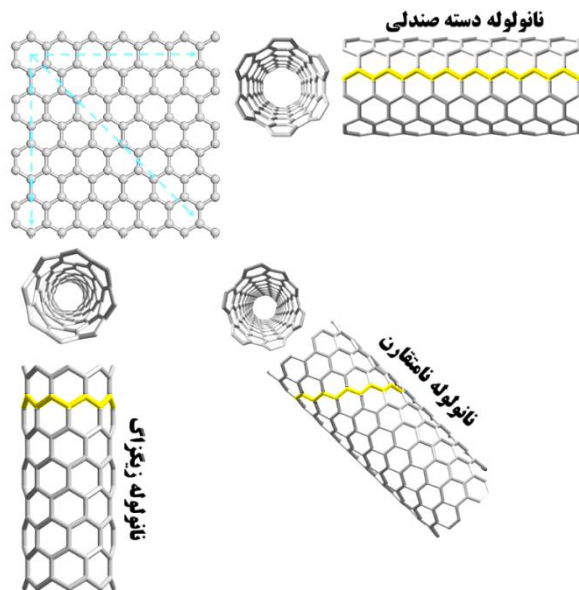
نانولوله‌ها از نظر تعداد لایه‌های تشکیل‌دهنده دیواره‌شان به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: تک‌دیواره و چنددیواره. نانولوله‌های تک‌دیواره را می‌توان همچون ورقه‌ای لوله شده از یک صفحه گرافن تصور کرد. نانولوله‌های چنددیواره نیز از درون هم قرار گرفتن چند نانولوله تک‌دیواره هم‌مرکز به وجود می‌آیند.

نانولوله‌های کربنی از نظر شکل ظاهری، انواع مختلفی دارند. آنها می‌توانند، دارای انتهای باز یا انتهای بسته باشند. این گونه تفاوت‌های ظاهری به تفاوت‌های چشمگیری در خواص نانولوله‌ها منجر می‌شود. اگر فرض کنیم که یک نانولوله کربنی تک‌دیواره حاصل پیچش و لوله‌ای شدن یک صفحه گرافن است، زاویه‌ای که این صفحه پیچیده شده و قطر نانولوله حاصل، از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر ظاهر نهایی و خواص فیزیکی نانولوله به حساب می‌آید. این تأثیر به حدی است که دانشمندان نانولوله‌های کربنی تک دیواره را بر اساس شکل لبه آنها که نشان‌دهنده نحوه پیچ‌خوردن صفحه گرافن است، به سه دسته کلی تقسیم کرده‌اند: زیگزاگ، دسته صندلی و نامتقارن. شکل این سه نوع از نانولوله‌ها در شکل (۹-۵) ارائه شده است.

یکی از مهم‌ترین خواص نانولوله‌های کربنی که موجب کاربرد فراوان آنها در صنایع مختلف شده، خواص مکانیکی عالی این نانولوله‌هاست. نانولوله‌های کربنی به دلیل وجود پیوندهایی با هیبریداسیون sp^2 میان اتم‌های کربن، مستحکم‌ترین ماده شناخته شده از نظر استحکام کششی محسوب می‌شوند. نانولوله‌های کربنی علاوه بر استحکام بالا، چگالی پایینی دارند و بسیار سبک‌اند. به همین ترتیب، نانولوله‌های کربنی از استحکام ویژه بالایی برخوردارند؛ به طوری که نانولوله‌های کربنی چنددیواره تا به امروز، بالاترین استحکام ویژه را در میان مواد مختلف داشته‌اند. به این ترتیب که نانولوله‌های کربنی استحکام ویژه‌ای در حدود $48000 \text{ kN.m.kg}^{-1}$ دارند؛ این در حالی است که استحکام ویژه فولاد کربنی در حدود 154 kN.m.kg^{-1} است. این به معنای آن است که استحکام کششی نانولوله‌های کربنی بیش از ۳۰۰ بار از فولاد بیشتر است.

به سبب پیوندهای sp^2 که موجب خواص مکانیکی عالی نانولوله‌های کربنی می‌شوند، این گروه از نانو ساختارهای کربنی در کنار خواص مکانیکی جالب خود، خواص الکتریکی منحصر به فردی نیز دارند. در کنار پیوندهای sp^2 آنچه موجب خواص جالب الکترونیکی نانولوله‌های کربنی می‌شود، ساختار یک‌بعدی و توخالی آنهاست. این ساختار موجب می‌شود الکترون‌ها در راستای محور لوله براحتی بتوانند جریان یابند؛ چنین حرکتی در اصطلاح ترابرد بالستیک الکترون نامیده می‌شود. این در حالی است که ساختار یک‌بعدی

نانولوله‌ها، جریان الکترون‌ها در راستایی غیر از راستای محور اصلی را محدود می‌کنند و در نتیجه، رسانایی صرفاً در جهت محور نانولوله‌ها مقدور است.



شکل ۹-۵- انواع نانولوله‌های کربنی بر حسب نحوه پیچیده شدن صفحه کربنی

وجود الکترون‌های آزاد در ساختار نانولوله‌های کربنی موجب آن می‌شود که نانولوله‌های کربنی دارای شکاف انرژی از صفر تا 2 eV باشند. نانولوله‌های تک‌دیواره دسته صندلی رسانای الکتریسیته و نانولوله‌های تک‌دیواره زیگزاگ نیمه‌رسانا هستند.

بر اساس نظریه‌های فیزیک حالت جامد، الکترون‌های ماده مهم‌ترین نقش را در رسانش حرارت مواد جامد بازی می‌کنند. در مواد جامد ارتعاشات اتم‌های تشکیل دهنده نیز در رسانش حرارتی سهم‌اند اما این تأثیر بسیار ناچیز است. به همین دلیل است که موادی که رسانای الکتریسیته‌اند، رسانش حرارتی خوبی نیز دارند و بر عکس. بر این اساس، نانولوله‌های کربنی رساناهای حرارتی بسیار خوبی نیز به شمار می‌روند. ساختار یک بعدی نانولوله‌ها موجب تراپرد بالستیک الکترون‌ها در راستای محور نانولوله می‌شود و جریان الکترون‌ها را در راستای عرضی محدود می‌کند. به سبب همین ویژگی، نانولوله‌های کربنی در راستای محور اصلی رسانش حرارتی بسیار خوبی دارند و در راستای عرضی عایق خوبی به شمار می‌روند. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که ضریب هدایت حرارتی نانولوله‌های تک‌دیواره در دمای محیط $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ است؛ در حالی که فلز مس که یک رسانای حرارتی بسیار خوب شناخته می‌شود، ضریب هدایت حرارتی $385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ دارد. خوب است بدانید که ضریب هدایت حرارتی عرضی یک نانولوله تک‌دیواره $1/52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ است که تقریباً با ضریب هدایت حرارتی خاک برابری می‌کند.

نانولوله‌های کربنی در نگاه اول کاملاً تیره و سیاه رنگ به نظر می‌رسند؛ از این‌رو، شاید خاصیت نوری چندانی برای آنها متصور نباشید. با وجود این، نانولوله‌های کربنی خاصیت جذب نور و نورتابی خوبی از خود نشان می‌دهند. ساختار یک‌بعدی در کنار قطر کم نانولوله‌ها، امکان انباشت الکترون‌ها با چگالی بسیار زیاد در نوک نانولوله‌ها را در صورت اعمال جریان الکتریکی به آنها فراهم می‌کند. انباشت

الکترونی در نوک نانولوله‌ها گسیل نوری توسط آنها را امکان‌پذیر می‌سازد. بر اساس چنین خواصی، دیودهای گسیل نور (LED) و آشکارسازهای نوری بر پایه نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره ساخته شده‌اند. مهم‌ترین مشخصه این ادوات نوری که با استفاده از نانولوله‌های کربنی ساخته شده‌اند، قابلیت انتخاب طول موج نور گسیل شده یا آشکار شده توسط نانولوله‌هاست.

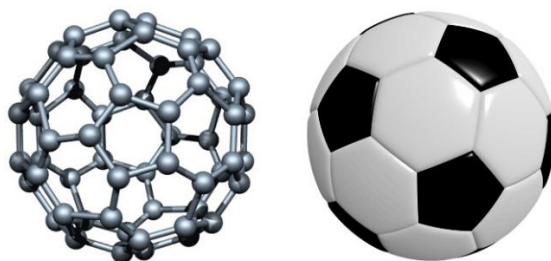
خواص مختلف و منحصر به فرد نانولوله‌های کربنی، کاربردهای بسیار متنوعی را برای آنها فراهم آورده است که بسیاری اجرایی شده‌اند. یکی از متداول‌ترین کاربردهای صنعتی و تجاری نانولوله‌های کربنی، که مرهون خواص مکانیکی عالی آنهاست، استفاده از نانولوله‌ها در ساخت انواع مواد مرکب است. در حال حاضر، از نانولوله‌های کربنی در مواد مرکب عمدتاً برای افزایش استحکام و کاهش وزن استفاده می‌شود. این مواد مرکب در صنایع مختلف مانند صنعت تولید تجهیزات ورزشی، صنایع قایق‌سازی، ساخت توربین‌های بادی و تقویت و سبک‌سازی بدنه هواپیما کاربرد جدی دارند. همچنین، مطالعات بسیاری در زمینه ساخت مواد مرکب پایه بسیار با خاصیت رسانایی حرارتی و الکتریکی با استفاده از نانولوله‌های کربنی، صورت گرفته است. یکی دیگر از کاربردهای جالب توجه نانولوله‌ها، که از خواص مکانیکی آنها ناشی می‌شود، استفاده از نانولوله‌های کربنی برای تقویت بتن است. چنین بتنی در قیاس با بتن‌های معمولی استحکام چند هزار برابری از خود نشان می‌دهد.

۹-۱-۴- فولرین‌ها

فولرین‌ها اولین نانوساختارهای کربنی هستند که در سال ۱۹۵۴ به طور اتفاقی مشاهده شدند. این نانوساختارهای صفر بعدی به شکل کره و یا بیضی توخالی هستند. اولین نمونه از این دگرشکل کربن به افتخار ریچارد باکمینستر فولر "فولرین باکمینستر" نامیده شد. امروزه نیز به دلیل شباهت ساختاری C₆₀ به توپ فوتبال، آن را باکی‌بال نیز نامیده‌اند. تعداد ۶۰ اتم کربن با ایجاد ۱۲ پنج ضلعی و ۲۰ شش ضلعی، یک باکی‌بال را تشکیل می‌دهند (شکل ۹-۶). تعداد پنج و شش ضلعی‌ها در C₆₀ و توپ فوتبال برابر است و چیدمان یکسانی هم دارند. امروزه انواع متنوعی از فولرین‌ها شناخته شده‌اند که در شکل (۹-۷) ساختار برخی از آنها را می‌بینید. روابط هندسی نشان داده است که تمامی فولرین‌ها از زوج‌هایی از اتم‌های کربن، که همواره بیش از ۲۰ عددند، تشکیل شده‌اند، حتماً ۱۲ پنج ضلعی دارند و تعداد شش ضلعی‌های آنها از رابطه زیر پیروی می‌کند:

$$N_h = \frac{n_c}{2} - 10$$

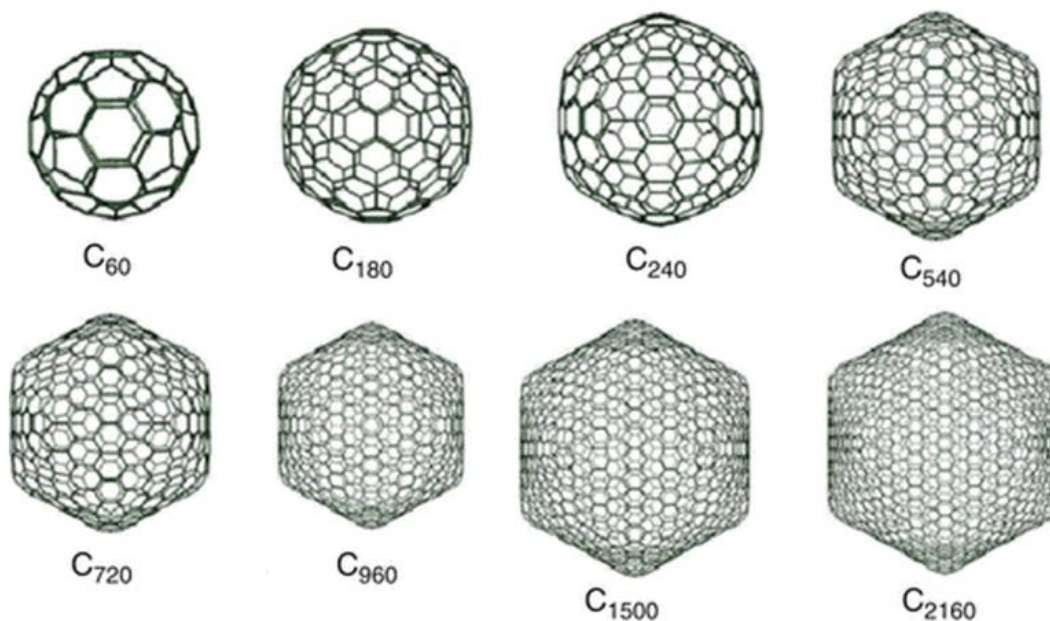
در رابطه فوق N_h برابر تعداد شش ضلعی‌ها و n_c برابر تعداد اتم‌های کربن موجود در یک فولرین است. بر این اساس، فولرین C₇₀ دارای ۲۵ شش ضلعی است و شکل ظاهری بیضوی دارد.



شکل ۹-۶- مقایسه توپ فوتبال و باکی‌بال

با وجود این، گونه‌ای دیگر از فولرین‌ها نیز مشاهده شده‌اند که در ساختار خود هفت یا هشت‌ضلعی‌های کربنی دارند و می‌توانند تعداد بیشتری پنج‌ضلعی داشته باشند. بر این اساس، فولرین‌ها به دو گروه کلاسیک و غیرکلاسیک دسته‌بندی می‌شوند. فولرین‌های کلاسیک دارای ساختاری تعریف شده متشکل از ۱۲ پنج‌ضلعی و تعداد تعریف شده‌ای شش‌ضلعی‌اند؛ در حالی که فولرین‌های غیرکلاسیک از این موارد پیروی نمی‌کنند.

امروزه این گروه از نانوساختارهای توخالی و بسته کربنی به خانواده فولرین موسوم‌اند. در این خانواده نسبتاً بزرگ، کوچک‌ترین عضو ۲۸ اتم کربن (C_{28}) دارد. همچنین، از بزرگ‌ترین اعضا می‌توان به C_{720} ، C_{960} ، C_{1500} و حتی C_{2160} اشاره کرد که در اصطلاح آنها را فولرین‌های گول‌بیکر می‌نامند (شکل ۹-۷). برای نشان دادن انواع فولرین‌ها از نماد C_n استفاده می‌شود که در آن n نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن موجود در ساختار است.



شکل ۹-۷- برخی از فولرین‌های بزرگ و گول‌بیکر در کنار C_{60}

قطر C_{60} به عنوان شناخته‌شده‌ترین و پایدارترین عضو خانواده فولرین‌ها، حدود 7 \AA است؛ به همین دلیل، C_{60} را نانوماده‌ای صفربعدی می‌دانند و از آن به عنوان درشت‌ترین ذره‌ای که دوگانگی موج-ذره در آن برقرار است، نام می‌برند. ساختار کروی C_{60} در کنار پیوندهای کووالانسی کربن-کربن موجب ایجاد خواص منحصر به فردی در فولرین شده است.

خواص و ویژگی‌های فولرین‌ها از پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های کربن تشکیل‌دهنده آنها ناشی می‌شود. در یک ساختار صفحه‌ای (مانند صفحه‌های گرافیت)، پیوندهای کووالانسی کربن هیبریداسیون sp^2 دارند؛ این در حالی است که ساختار منحنی فولرین موجب خمیدگی پیوندها و انحراف آنها از حالت صفحه‌ای می‌شود که در اصطلاح، «هرمی شدن اتم‌های کربن» نام دارد. در نتیجه، هیبریداسیون اتم‌ها از sp^2 به $sp^{2.27}$ تغییر می‌کند. این امر واکنش‌پذیری اتم‌های کربن و در نتیجه فولرین‌ها را نسبت به ساختارهای صفحه‌ای کربن افزایش می‌دهد.

مولکول C₆₀ به صورت برگشت‌پذیر توانایی کاهش تعداد الکترون‌ها تا شش الکترون را دارد. همچنین، تمایلی به برقراری پیوند شیمیایی از محل حلقه‌های پنج‌ضلعی خود ندارد. این امر موجب پایداری شیمیایی بالای C₆₀ می‌شود؛ به طوری که حتی با واکنش شیمیایی و اتصال برخی اتم‌ها یا رادیکال‌ها به سطح آن، همچنان شکل کروی خود را حفظ می‌کند. از طرفی، وجود اتم‌های کربن با پیوندهای غیراشباع در ساختار فولرین این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان با برقراری پیوند شیمیایی، انواع اتم‌ها، رادیکال‌ها و یا مولکول‌ها را به سطح آنها متصل کرد. از این طریق می‌توان خواص مهمی مانند حلالیت فولرین‌ها در محیط‌های آبی و آلی را کنترل کرد.

فولرین‌ها با انواع حلال‌ها برهم‌کنش منحصر به فردی دارند؛ به این ترتیب که ساختار مولکولی آنها سخت است و به همین سبب، بر اثر برهم‌کنش با حلال دچار هیچ تغییری نمی‌شوند. بنابراین، انحلال‌پذیری فولرین‌ها در انواع حلال‌ها با هیچ یک از نظریه‌های موجود قابل پیش‌بینی نیست. فولرین‌ها ذاتاً به دلیل ساختار حلقوی اتم‌های کربن، آب‌گریزند؛ با وجود این، حلالیت چندان مناسبی در برخی حلال‌های آلی نیز ندارند. از این رو، پخش فولرین‌ها درون این حلال‌ها با تجمعی از آنها همراه خواهد بود. با این حال، برهم‌کنش میان ساختار حلقوی تشکیل‌دهنده فولرین‌ها و حلال‌های آروماتیک مانند تولوئن، موجب افزایش حلالیت فولرین در چنین حلال‌هایی می‌شود.

پیوندهای میان اتم‌های کربن پایدار و مستحکم‌اند و موجب پایداری ساختاری فولرین‌ها در فشار و دمای بالا می‌شوند. به همین سبب، C₆₀ به ماده‌ای تبدیل شده است که می‌تواند مقاومت بسیار زیادی در برابر نیروهای فشاری از خود نشان دهد. فولرین‌ها جذب نوری بسیار قوی در محدوده فرابنفش از خود نشان می‌دهند که از ساختارهای حلقوی تشکیل‌دهنده آنها ناشی می‌شود. فولرین C₇₀ نسبت به C₆₀ جذب بیشتری در ناحیه مرئی دارد. طیف جذبی C₆₀ در حدود ۴۳۰ نانومتر دارای یک کمینه است که موجب می‌شود محلول‌های رقیق آن به رنگ بنفش درآیند؛ در حالی که جذب نور C₇₀ در طول موج ۶۵۰ نانومتر تقریباً برابر صفر است و به محلول‌های رقیق C₇₀ رنگ قرمز یا نارنجی می‌دهد.

فولرین‌های C₆₀ در محیط غیر حلال و حالت جامد به صورت منظم روی هم انباشته می‌شوند و شبکه بلوری FCC را تشکیل می‌دهند. ثابت شبکه چنین ساختاری برابر $14/2 \text{ \AA}$ است. در صورتی که این ساختار بلور فولرینی با اتم‌های فلزات قلیایی مانند پتاسیم، سزیم و روبیدیم آرایش شود، ترکیب حاصل در دمای در حدود ۳۳ کلوین از خود خاصیت ابرسانی نشان می‌دهد.

این نانوماده صفربعدی در صنایع مختلف کاربرد و اهمیت دارد. برخی از متداول‌ترین کاربردهای فولرین عبارت‌اند از: ساخت نانوحسگر، مواد آنتی‌اکسیدان، ساخت سلول‌های خورشیدی، ذخیره‌سازی هیدروژن، ساخت انواع مواد نانوترکیب، دارورسانی هدفمند، جلوگیری از رشد باکتری، تولید روان‌کننده‌های جامد و استفاده به عنوان افزودنی در روان‌سازهای مایع مانند روغن موتور. در کنار کاربردهای فناورانه C₆₀، این نانوماده به دلیل خواص مهمی که دارد، کاربردهای زیستی متنوعی پیدا کرده است. این کاربردها را می‌توان در این موارد خلاصه کرد: مهار آنزیمی، کاربردهای ضد ویروسی، برش دادن و شکستن رشته‌های DNA، و نورپویادرمانی سرطان. همچنین، این دگرشکل نسبت به نور حساس است و با تغییر طول موج نور، خواص الکتریکی متفاوتی از خود نشان می‌دهد. خواص الکتریکی جالب توجه فولرین‌ها منجر به کاربرد این نانوماده در پیل‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی، آشکارسازهای نوری اشعه ایکس و... شده است.

۹-۲- نانوساختارهای طلا

شواهد موجود حکایت از آن دارد که انسان از سال‌های دور و بدون اطلاع از ماهیت نانوذرات طلا، با این ذرات آشنا بوده و از تغییر رنگ آنها برای ساخت شیشه‌های رنگی بهره می‌گرفته است. نمونه‌ای از آشنایی انسان با نانوذرات فلزی طلا و نقره در جامی به نام جام لیکرگوس مشاهده شده است. در قرن چهارم میلادی در روم باستان، جامی ساخته شد که با تاباندن نور از داخل آن به رنگ قرمز مایل به صورتی، و با تاباندن نور از خارج به آن به رنگ سبز مایل به زرد درمی‌آمد.

با تغییر ابعاد نانوذرات طلا و حتی تغییر شکلشان، رنگ‌های متفاوتی از خود نشان می‌دهند. این رنگ‌ها در نتیجه برهم‌کنش الکترون‌های نوار هدایت فلز با میدان‌های الکتریکی نور تشکیل می‌شوند. به این پدیده در اصطلاح، تشدید پلاسمون‌های سطحی موضعی می‌گویند. این برهم‌کنش با تغییر اندازه و شکل نانوذرات دستخوش تغییر می‌شود؛ برای مثال، نانوذرات کروی طلا در مقایسه با نانوذرات هرمی شکل هم‌اندازه، یا نانوذرات کروی در مقایسه با نانوذرات کروی غیرهم‌اندازه رنگ‌های متفاوتی دارند. در نتیجه، رنگ‌های متفاوتی از نانوذرات با ابعاد و اشکال مختلف را مشاهده می‌کنیم. این ویژگی نه تنها در مورد نانوساختارهای طلا بلکه در مورد نانوساختارهای سایر عناصر نیز صادق است. در شکل ۹-۸ تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا را با افزایش اندازه آنها از ۳ تا ۱۰۰ نانومتر (از چپ به راست) مشاهده می‌کنید.



شکل ۹-۸- تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا با اندازه‌های مختلف پخش شده درون آب

اشاره شد که طلا فلزی نجیب است؛ بدین معنا که در برابر اکسیداسیون و واکنش‌های شیمیایی از خود مقاومت نشان می‌دهد اما این موضوع در مورد نانوذرات آن صادق نیست. نانوذرات طلا در دماهای پایین (دمای اتاق) فعالیت کاتالیستی شگفت‌آوری از خود نشان می‌دهند و به گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان کاتالیست در برخی واکنش‌های شیمیایی تبدیل می‌شوند.

از نظر رسانایی الکتریکی، طلا کیفیت خوبی دارد و از هدایت الکتریکی بالایی برخوردار است. اما این پدیده نیز در مقیاس نانو تغییر می‌کند. طلایی که می‌توانست جزء اولین انتخاب‌ها برای کاربردهای الکترونیکی باشد، در مقیاس نانو، بسته به اندازه و شکل نانوذرات، ممکن است خواص نیمه‌هادی پیدا کند یا مقاومت الکتریکی‌اش افزایش یابد.

نقطه ذوب طلای خالص، 1064°C است. همان طور که پیش‌تر گفته شده است، با تغییر ابعاد نانوذرات، نقطه ذوب آنها نیز دستخوش تغییر می‌شود؛ به طوری که با کاهش ابعاد نانوذرات، نقطه ذوب نیز کاهش می‌یابد. برای مثال، نانوذرات ۳۰ نانومتر طلا نسبت به حالت توده‌ای آن نقطه ذوب بسیار پایین‌تری از دارند و به همین ترتیب، نقطه ذوب نانوذرات ۳ نانومتر طلا در مقایسه با نانوذرات ۳۰ نانومتر به شدت افت می‌کند. علت این پدیده، همان افزایش نسبت اتم‌های سطحی به اتم‌های داخلی ذره می‌باشد. اتم‌های سطحی

عدد همسایگی کمتری دارند؛ این موضوع باعث می‌شود که اتم‌ها چسبندگی کمتری به هم داشته باشند و راحت‌تر از حالت جامد به حالت مایع تغییر فاز دهند.

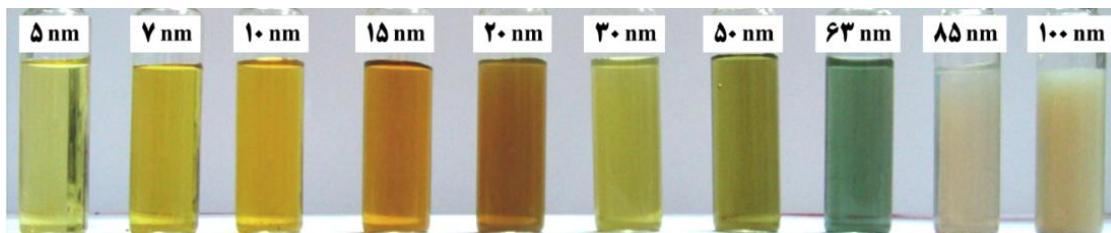
نانوذرات طلا به دلیل خواص جالب توجهی که دارند، در زمینه‌های مختلفی مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند. یکی از این زمینه‌ها فرایندهای دارورسانی و تشخیص و تصویربرداری پزشکی است. استفاده از نانوذرات طلا به عنوان کاتالیست فرایند خالص‌سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی یکی دیگر از کاربردهای مهمی است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این نانوذرات می‌توانند کربن منوکسید را به کربن دی‌اکسید تبدیل کنند؛ بدون آنکه هیدروژنی مصرف شود. این فرایند موجب می‌شود تا فرایندی کارآمد و ارزان قیمت برای خالص‌سازی هیدروژن برای مصرف پیل سوختی ارائه گردد.

پایداری شیمیایی بسیار زیاد طلا موجب آن می‌شود که پیش‌ماده‌های فراوانی از طلا برای استفاده در سنتز شیمیایی وجود نداشته باشد. سه ترکیب کلرو ائوریک اسید ($\text{HAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)، طلا نیترات ($\text{AuH}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) و طلا استات ($\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$) از معروف‌ترین پیش‌ماده‌هایی هستند که برای سنتز انواع نانوذرات طلا مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاهش شیمیایی در محیط‌های آبی یا آلی متداول‌ترین روش سنتز نانوذرات طلا در شکل‌های مختلف است. یون‌های موجود در این دو ترکیب شیمیایی به راحتی کاهش می‌یابند و به طلای عنصری تبدیل می‌شوند؛ از این‌رو، برای تولید طلا به کاهنده‌های بسیار قوی نیازی نیست. از انواع کاهنده‌های ملایم، مانند سیتریک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) یا آسکوربیک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) تا کاهنده‌های قوی مانند سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)، برای سنتز نانوذرات در محیط‌های محلول استفاده شده است.

۹-۳- نانوساختارهای نقره

اولین آشنایی بشر با فلز گران‌بهایی به نام نقره به هزاران سال پیش برمی‌گردد. نقره فلزی چکش‌خوار و انعطاف‌پذیر است؛ با این حال آنچه این فلز را از سایر فلزات متمایز می‌کند، رسانایی الکتریکی و حرارتی فوق‌العاده آن است. در کنار این موارد، پایداری زیاد شیمیایی و مقاومت بالا در برابر ترکیب شدن با عوامل محیطی و خوردگی، نقره را به فلزی مقاوم تبدیل کرده است. این امر موجب وسعت دامنه کاربرد نقره می‌شود. یکی از مشخصه‌های جالب توجه نقره، خاصیت ضدباکتری آن است. بر اساس اسناد تاریخی، نقره را می‌توان اولین ماده‌ای دانست که انسان با خاصیت ضدباکتری آن آشنا شده است. امروزه نیز از خاصیت ضد میکروبی نقره در زمینه‌هایی چون پزشکی و دندان‌پزشکی استفاده می‌شود.

کاهش ابعاد نانوذرات نقره نیز موجب تغییر خواص این عنصر می‌شود. در این میان، اولین مشخصه مهم تغییر رنگ نانوذرات نقره با تغییر اندازه و نیز تغییر شکل آنهاست (شکل ۹-۹). نانوذرات نقره همانند نانوذرات طلا به دلیل تشدید پلاسمون‌های سطحی موضعی تغییر رنگ می‌دهند. با وجود این، قابلیت ایجاد طیف وسیعی از رنگ‌ها را دارند که با تغییر اندازه، شکل هندسی و نسبت ابعادی نانوذرات تغییر می‌کند. در کنار تغییر رنگ نانوذرات نقره و وابستگی رنگ آنها به اندازه‌شان، نقطه ذوب این نانوذرات نیز مانند همه نانوذرات فلزی با کاهش اندازه کاهش می‌یابد.



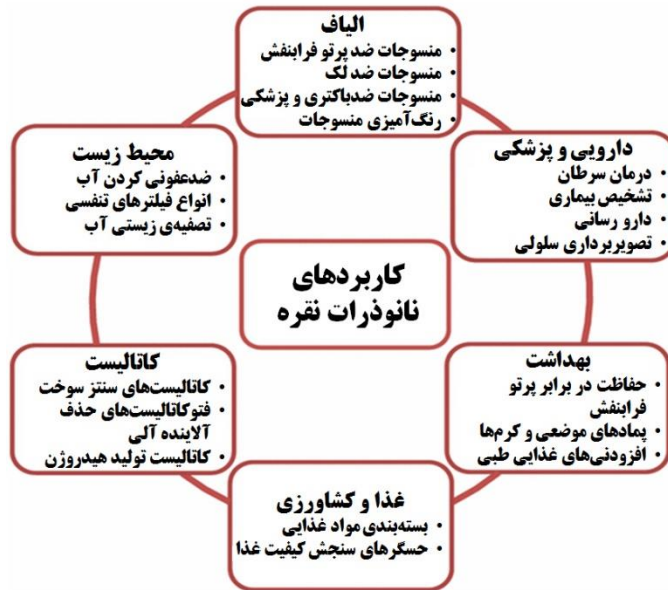
شکل ۹-۹- تغییر رنگ نانوذرات کروی نقره با تغییر اندازه آنها

فعالیت شیمیایی بالا یکی دیگر از مشخصه‌های نانوذرات نقره است که از کاهش ابعاد آنها ناشی می‌شود. با وجود این، خاصیت ضدباکتری فوق‌العاده این نانوذرات را می‌توان شناخته شده‌ترین ویژگی آنها دانست. همان طور که پیش‌تر گفته شد، فلز نقره ذاتاً خاصیت ضدباکتری دارد؛ با این حال، کاهش اندازه و افزایش چشمگیر سطح ویژه نانوذرات نقره موجب بیشترین برهم‌کنش شیمیایی ممکن میان نقره و محیط پیرامون می‌شود. حاصل چنین برهم‌کنش شدت یافته‌ای افزایش چندین برابری خاصیت ضدباکتری در نانوذرات نقره است.

همان‌طور که پیش از این گفته شد، در میان انواع کاربردهای موجود و پیش‌بینی شده برای انواع نانوذرات نقره، کاربردهای ضدباکتری این نانوذرات بیشتر شناخته شده است. به همین سبب، امروزه از نانوذرات نقره در انواع تجهیزات پزشکی نوین برای ایجاد سطحی عاری از باکتری و میکروب استفاده می‌کنند. مطالعات نشان می‌دهند که این نانوذرات خاصیت ضدویروسی نیز دارند؛ به طوری که طبق گزارش‌ها، تأثیر ضدویروسی آنها بر ویروس ایدز نوع اول چندین برابر بیشتر از طلا بوده است و باعث از بین رفتن آن شده‌اند. در گزارش‌های دیگر، اثر نانوذرات نقره بر سایر ویروس‌ها مانند هپاتیت B بررسی شده است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که نانونقره با کنترل سرعت رشد عوامل بیماری‌زا می‌تواند نقش بسزایی در توفیق پزشکی نوین و درمان بیماری‌های سخت و درمان‌ناپذیر داشته باشد.

نقره از دیرباز در صنایع شیمیایی کاربردهای گسترده‌ای به ویژه به عنوان کاتالیست داشته است. امروزه استفاده از نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست به دلیل سطح ویژه و فعالیت شیمیایی بالا جذابیت بسیاری دارد؛ به ویژه اینکه استفاده از نانوذرات نقره موجب کاهش مصرف این فلز گران‌بها در کنار افزایش کارایی کاتالیست می‌شود. نانوذرات نقره به عنوان کاتالیست در فرایندهای اکسیداسیون ترکیب‌های آلاینده آلی کاربرد دارند. همچنین، به عنوان بهبود دهنده به انواع فتوکاتالیست‌ها افزوده می‌شوند و کارایی آنها را افزایش می‌دهند.

البته همان‌طور که گفته شد، کاربردهای نانوساختارهای نقره شامل موارد متنوعی است. از این نانوساختارها در ادوات نوری و الکترونیکی، بسته‌بندی مواد غذایی، ساخت جوهرهای رسانا و ساخت نانوحسگر نیز استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از این کاربردها را در شکل ۹-۱۰ مشاهده می‌کنید.



شکل ۹-۱۰- کاربردهای نانوذرات نقره در حوزه‌های مختلف

۹-۴- نانو ساختارهای تیتانیوم اکسید

تیتانیوم (Ti) نهمین عنصر فراوان در پوسته زمین است. اکسید این فلز (TiO_2)، که به تیتانیا معروف است، ماده جامد غیرآلی و سفیدرنگی است که در برابر حرارت پایدار، غیرقابل اشتعال، انحلال‌ناپذیر در آب و حلال‌های آلی، بی‌خطر و زیست‌سازگار است. تیتانیوم دی‌اکسید در شرایط عادی با سه ساختار آناتاز، روتایل و بروکیت متبلور می‌شود. ساختار بلوری آناتاز و روتایل، مکعبی و ساختار بروکیت، اورتورمبیک است. هر سه اکسید تیتانیوم نیمه‌رسانا هستند و به ترتیب دارای شکاف انرژی به بزرگی $3/2$ ، $3/02$ و $2/96$ الکترون‌ولت برای آناتاز، روتایل و بروکیت هستند؛ این امر موجب می‌شود که تیتانیا اهمیت بسیار زیادی در انواع کاربردهای فناوریانه پیدا کند. از میان این سه ساختار، آناتاز و روتایل از خود خاصیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهند.

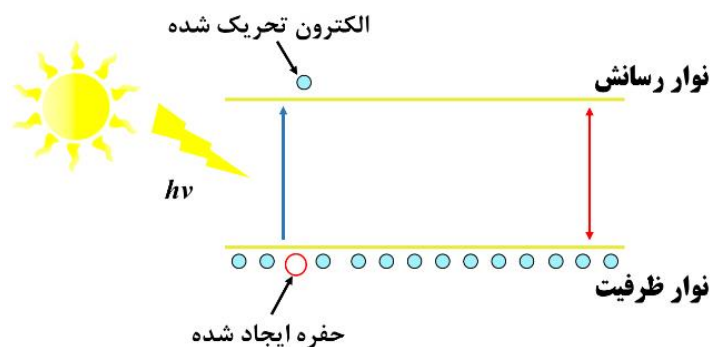
تیتانیوم دی‌اکسید به دلیل خواص جالبی که دارد، در زمینه‌های مختلف کاربردهای فراوانی پیدا کرده است. به طوری که در ساخت بسیاری از موادی که در زندگی ما اهمیت دارند، از تیتانیا استفاده شده است. برای مثال، تیتانیا یکی از مهم‌ترین رنگ‌دانه‌های صنعتی است؛ به طوری که امروزه اکثر سطوح سفیدرنگ حاوی TiO_2 می‌باشند. این ماده از دیرباز در بسیاری از محصولات صنعتی، از جمله رنگ‌ها، پوشش‌ها، چسب‌ها، کاغذ و مقوا، پلاستیک و لاستیک، جوهرهای چاپ، منسوجات، کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها، عوامل تصفیه آب و رنگ‌های خوراکی مورد استفاده بوده است. از دیگر کاربردهای تیتانیا می‌توان به استفاده در ساخت انواع شیشه‌های مورد استفاده در ساخت عدسی‌ها به دلیل ضریب شکست بالا، استفاده به عنوان پرنکنده در صنایع لاستیک‌سازی، تولید کاغذ، سرامیک و مواد آرایشی و دارویی، استفاده به عنوان پوشش روی سطوح مصنوعات فلزی، به خصوص بدنه فضاپیماها به دلیل استحکام و مقاومت به خوردگی بالا، استفاده به عنوان روکش الکترودهای جوشکاری و دی‌الکترونیک در خازن‌ها به جهت داشتن ثابت دی‌الکترونیک بالا و ... اشاره کرد. گستره وسیع کاربردهای تیتانیا نشان‌دهنده اهمیت بسیار زیاد این ماده است.

بزرگی شکاف انرژی دو ساختار نیمه‌رسانای تیتانیا، آنتاز و روتایل به قدری است که می‌تواند پرتوهای فرابنفش نزدیک ($3/10 \text{ eV}$) را که توسط لایه اوزون جذب نمی‌شوند و به سطح زمین می‌رسند، جذب کند. این ویژگی موجب شده‌است که از تیتانیوم دی‌اکسید در بسیاری از مواردی استفاده شود که به جذب یا حذف پرتو فرابنفش نیاز است. در این زمینه یکی از کاربردهای متداول، استفاده از تیتانیا برای ساخت لایه جذب فرابنفش در عینک‌های آفتابی و شیشه‌های ساختمان‌هاست.

امروزه با تولید تجاری نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، کاربردهای این ماده گسترش بیشتری یافته و کارایی محصولات تولید شده با آن بهبود چشمگیری پیدا کرده است. در بسیاری از کاربردهای اشاره شده برای تیتانیا، خواصی مانند اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم و سطح ویژه و شکل هندسی ذرات خواصی تعیین‌کننده‌اند که با کاهش اندازه ذرات بهبود می‌یابند؛ از این رو، استفاده از نانوذرات تیتانیا موجب بهبود کارایی این محصولات می‌شود و کیفیت آنها را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. امکان اصلاح خواص نانوذرات تیتانیا از فرصتهایی است که فناوری نانو پیش روی محصولات مبتنی بر تیتانیوم دی‌اکسید گذاشته است.

۹-۴-۱- خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

مهم‌ترین خاصیت نانوذرات تیتانیا که در ابعاد نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته، خاصیت فتوکاتالیستی (شکل ۹-۱۱) آنهاست. فتوکاتالیست‌ها موادی هستند که در صورت تابش نور به آنها فعالیت کاتالیستی از خود نشان می‌دهند. امروزه اقدامات فراوانی برای استفاده از خاصیت فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیا در زمینه‌های مختلف از جمله ساخت انواع سطوح خودتمیزشونده، ساخت سطوح ضدباکتری، تصفیه میکروبی و شیمیایی هوا و تصفیه میکروبی و شیمیایی آب صورت گرفته است.

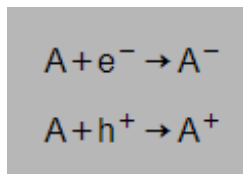


شکل ۹-۱۱- تحریک الکترون‌ها توسط فوتون‌های پر انرژی و تولید الکترون و حفره در یک نیمه‌رسانا.

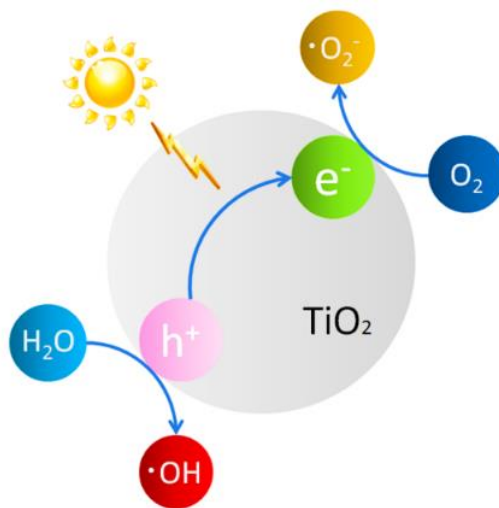
فرایند فتوکاتالیستی در اثر جذب انرژی یک فوتون و برانگیخته شدن اتم‌ها صورت می‌گیرد. با تابش فوتون‌هایی با انرژی بیش از بزرگی شکاف انرژی (E_g) نیمه‌رسانا، الکترون‌های نوار ظرفیت برانگیخته و به نوار رسانش منتقل می‌شوند و در نوار رسانش حفره‌هایی با بار مثبت به جا می‌گذارند. از این الکترون و حفره ایجاد شده استفاده‌های متنوعی می‌توان کرد. می‌دانیم که واکنش‌های شیمیایی حاصل تبادل الکترون میان گونه‌های مختلف درگیر واکنش هستند. بر این اساس هر اقدامی که بتواند تبادل این الکترون‌ها را آسان سازد، می‌تواند واکنش شیمیایی را تسهیل کند. در فرایندهای فتوکاتالیستی این الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری، برای تسهیل واکنش شیمیایی به کار می‌روند.

حالت برانگیخته حالتی ناپایدار است و ماده برانگیخته شده تمایل بسیار زیادی به دفع انرژی و بازگشت به حالت پایه دارد. بر این اساس، در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا الکترون برانگیخته شده که به نوار رسانش انتقال یافته است، به سرعت و با گسیل انرژی به نوار ظرفیت برمی‌گردد و با حفره موجود در این نوار بازترکیب می‌شود. در بسیاری از مواد نیمه‌رسانا، فرایند بازترکیب شدن با سرعت بسیار زیادی رخ می‌دهد؛ به نحوی که امکان بهره‌گیری از زوج الکترون-حفره ایجاد شده برای فرایندهایی که نسبتاً کندتر رخ می‌دهند، از جمله واکنش شیمیایی، وجود ندارد. مهم‌ترین مزیت تیتانیوم دی‌اکسید به سایر مواد نیمه‌رسانا شاید این باشد که سرعت بازترکیب زوج‌های الکترون-حفره در این ترکیب شیمیایی آن قدر کم است که نمی‌توان از آنها برای پیشبرد واکنش شیمیایی استفاده کرد.

الکترون (e^-) و حفره (h^+) ایجاد شده در اثر برانگیزش نوری می‌توانند به ترتیب موجب واکنش کاهش و اکسایش شوند:



در رابطه‌های بالا منظور از A ماده‌ای است که روی سطح فتوکاتالیست جذب می‌شود و با الکترون یا حفره واکنش می‌دهد.



شکل ۹-۱۲- تولید آنیون سوپراکسید و رادیکال هیدروکسی توسط زوج الکترون-حفره تولید شده در تیتانیوم دی‌اکسید برانگیخته

در واکنش‌های فتوکاتالیستی، با جذب فوتون‌های پرنرژی، زوج‌های الکترون-حفره تولید شده در سطح با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح برهم‌کنش دارند و آنها را کاهش می‌دهند یا اکسید می‌کنند. مهم‌ترین مثال از این واکنش‌ها تبدیل مولکول‌های آب جذب شده بر سطح تیتانیا به رادیکال‌های فعال هیدروکسی (OH^\bullet) و تبدیل مولکول‌های اکسیژن جذب شده روی سطح به آنیون‌های سوپراکسید (O_2^-) است (شکل ۹-۱۲). این گونه‌های بسیار فعال شیمیایی توانایی بسیار زیادی در اکسید کردن یا کاهش انواع مواد شیمیایی دارند. آنها با حمله به انواع ترکیبات آلی موجود در محیط، این ترکیبات را به ترکیب‌های بی‌ضرری برای محیط زیست مانند کربن دی‌اکسید و آب تبدیل می‌کنند. از این‌رو، از این گونه‌ها برای از بین بردن انواع آلاینده‌های آلی موجود در آب یا هوا

می‌توان بهره گرفت. همچنین، این گونه‌ها می‌توانند موجب مرگ انواع باکتری‌ها شوند و به ضدعفونی کردن محیط کمک کنند. این امر موجب آن شده است که از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یک فتوکاتالیست نویدبخش برای حذف انواع آلودگی‌ها در آب و هوا استفاده شود.

نکته حائز اهمیت در مورد استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فتوکاتالیست این است که با وجود اینکه ساختار روتایل دارای شکاف انرژی در نزدیکی محدوده نور مرئی است (3.02 eV) و انتظار می‌رود فعالیت فتوکاتالیستی زیادی داشته باشد، به دلیل سرعت زیاد بازترکیب الکترون-حفره در این ساختار، فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجهی ندارد. این در حالی است که ساختار آناتاز دارای سرعت مناسب بازترکیب الکترون-حفره است و می‌تواند با رساندن این زوج به گونه‌های جذب شده روی سطح، موجب واکنش‌های فتوکاتالیستی شود. با این حال، شکاف انرژی ساختار آناتاز 3.2 eV است و در محدوده فرابنفش قرار دارد؛ از این رو، تیتانیوم دی‌اکسید معمولی صرفاً در صورت تابش نور فرابنفش از خود، فعالیت فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. این امر که فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیای خالص را در اثر تابش نور مرئی بسیار محدود می‌کند، سد بزرگی در مسیر توسعه محصولات مبتنی بر خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیا به شمار می‌رود.

با پیشرفت‌های صورت گرفته در فناوری نانو و امکان دست‌کاری ساختار و خواص مواد با این فناوری، امروزه دستاوردهای قابل توجهی در زمینه اصلاح ساختار تیتانیا با هدف کاهش شکاف انرژی و فعال کردن آن در محدوده نور مرئی حاصل آمده است. آرایش ساختار تیتانیا با برخی اتم‌ها از جمله ید، نقره، و منگنز از اقدامات بسیار مؤثر برای رسیدن به این هدف بوده است. این اتم‌ها با ایجاد ترازهای جدید بین نوار رسانش و ظرفیت، شکاف انرژی تیتانیا را به مقدار مناسبی کاهش می‌دهند تا در محدوده نور مرئی نیز فعال گردد.

از دیگر اقدامات صورت گرفته برای بهبود کارایی فتوکاتالیستی تیتانیا، سنتز انواع نانوترکیب‌های تیتانیا با سایر نانو ساختارها از جمله نانولوله‌های کربنی، گرافن، انواع نانوذرات فلزی، نانوذرات نیمه‌رسانا با شکاف انرژی کوچک‌تر و برخی ترکیب‌های آلی است که موجب بهبود جذب نور مرئی، افزایش الکترون - حفره تولید شده و کاهش نرخ بازترکیب آنها می‌شود.

یکی دیگر از عوامل ساختاری تأثیرگذار در خواص فتوکاتالیستی تیتانیا، اندازه این ذرات است؛ به این ترتیب که کاهش اندازه ذره موجب بهبود فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیا از چند طریق می‌شود. از جمله، با کاهش اندازه ذره، نفوذ زوج الکترون-حفره به سطح تسهیل می‌شود و احتمال تماس و واکنش با گونه‌های شیمیایی جذب شده روی سطح افزایش می‌یابد. از طرفی، با کاهش اندازه در مقیاس نانو، ترازهای انرژی به دلیل تغییر اندازه دستخوش تغییر شده و در نتیجه گسسته می‌شوند. این امر موجب آن می‌شود که با کاهش اندازه، ترازهای جدیدی برای ایجاد زوج الکترون-حفره به وجود آیند. البته گفتنی است که این کاهش اندازه مادامی بر فعالیت فتوکاتالیستی تأثیر مثبت دارد که موجب ایجاد ترازهای جدید با شکاف انرژی در محدوده نور مرئی شود؛ از این رو، کاهش بیش از حد اندازه ذرات اثر عکس خواهد داشت.