



منابع تکمیلی آزمون مرحله دوم سیزدهمین المپیاد دانش آموزی علوم و فناوری نانو

| اردیبهشت ماه ۱۴۰۱ |



فهرست مقالات منتخب

منابع تکمیلی آزمون مرحله دوم

۵	موادپیرامون ما
۲۳	خواص مواد در ابعاد نانو
۴۳	فناوری نانو در تشخیص و درمان بیماری‌ها

منابع تکمیلی

آزمون مرحله دوم

- موادپیرامون ما
- خواص مواد در ابعاد نانو
- فناوری نانو در تشخیص و درمان بیماری‌ها

۱- مقدمه

مدادی که در دست گرفته‌اید، لباسی که پوشیده‌اید، یا هر آنچه از بدو تولد با آن سروکار داشته‌اید و حتی مواد سازنده بدن انسان، همه ماده^۱ هستند. در واقع ما در دنیایی متولد می‌شویم و رشد می‌کنیم که مادی است! از این رو یکی از راه‌های اساسی شناخت دنیای پیرامون ما، شناخت صحیح مواد است.

۲- تقسیم‌بندی مواد از نظر حالت

مواد در شرایط طبیعی معمولاً در سه حالت گاز^۲، مایع^۳ و جامد^۴ هستند، که با ویژگی‌های آنها آشنا هستید. در صورت بروز شرایط خاص، ماده وارد حالت چهارم که پلاسما^۵ نام دارد می‌شود.

پلاسما شباهت بسیاری به حالت گازی ماده دارد؛ زیرا نیروی مؤثر چندانی بین ذرات تشکیل‌دهنده پلاسما که توانایی کنار هم نگه داشتن آنها را داشته باشد وجود ندارد. با این وجود، تفاوت اصلی میان این دو حالت ماده، در یونیزه بودن ذرات تشکیل‌دهنده پلاسما است. بنابراین، پلاسما از مجموعه‌ای ذرات باردار الکتریکی (با بارهای غیرهم‌نام) تشکیل شده است که آزادانه در محیط پیرامونی خود حرکت می‌کنند. از این رو می‌توان یک گاز را با استفاده از روش‌هایی که بتواند ذرات تشکیل‌دهنده آن را یونیزه کند، تبدیل به پلاسما کرد؛ حرارت دادن گاز یا قرار دادن آن در معرض میدان قوی الکتریکی از روش‌هایی هستند که یک گاز خنثی را تبدیل به پلاسما می‌کند.

۳- برهمکنش‌های بین ذرات ماده

برهمکنش‌های بین‌ذره‌ای به دو دسته درون مولکولی و بین مولکولی تقسیم می‌شوند. در هر مولکول، اتم‌ها توسط نیروهای درون مولکولی کنار هم نگه داشته شده‌اند. این برهمکنش‌های درون مولکولی ناشی از نیروهایی است که باعث ایجاد پیوند شیمیایی میان اتم‌ها و در نتیجه تشکیل مولکول‌ها می‌شوند. پیوند یونی میان ذرات تشکیل‌دهنده نمک خوراکی (NaCl)، پیوند اشتراکی (کووالانسی) میان اتم‌های اکسیژن و کربن در مولکول کربن دی‌اکسید (CO₂) و یا پیوند فلزی میان اتم‌های آهن در یک توده آهن نمونه‌هایی از برهمکنش‌های درون مولکولی است.

مولکول‌ها در مایعات و جامدات با نیروهای بین مولکولی در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. این نیروها به صورت نیروهای جاذبه یا دافعه بین مولکول‌های نزدیک هم ایجاد می‌شوند و نسبت به نیروهای درون مولکولی ضعیف‌تر هستند؛ برای مثال پیوند اشتراکی که درون مولکول آب، بین اتم‌های تشکیل‌دهنده آن وجود دارد بسیار قوی‌تر از نیروی جاذبه (پیوند هیدروژنی) بین مولکول آب و سایر مولکول‌های مجاورش است. انواع برهم‌کنش‌های واندروالسی

¹ Matter

² Gas

³ Liquid

⁴ Solid

⁵ Plasma

از جمله پیوندهای هیدروژنی، در اثر برهم‌کنش دوقطبی‌های لحظه‌ای و یا دائمی بین مولکول‌ها تشکیل می‌شود. نیروهای بین مولکولی به دلیل اینکه ماهیت الکتریکی دارند، بسیار کوتاه برد هستند؛ با این‌وجود این نیروها در مقیاس‌های بزرگ یعنی هنگامی که تعداد بسیار زیادی از ذرات با هم برهم‌کنش دارند، بسیار تأثیرگذار بوده و تعیین‌کننده بسیاری از خواص ماده هستند.

۴- مواد بلورین و مواد بی‌شکل

مواد جامد را می‌توان به دو گروه کلی بی‌شکل^۱ و بلورین^۲ تقسیم‌بندی کرد. در مواد بی‌شکل چیدمان اتم‌ها یا مولکول‌های سازنده از هیچ نظم خاصی پیروی نمی‌کند. درحالی‌که مواد بلورین از کنار هم قرار گرفتن اتم‌ها یا مولکول‌ها به صورت منظم شکل می‌گیرند. نظم موجود در این مواد دارای دو شرط اصلی است؛ دوره‌ای^۳ (تکرارشونده) و بلند برد است که با گسترش در هر سه جهت فضایی، ساختاری تعریف‌شده ایجاد می‌کند که به آن بلور^۴ می‌گویند. در هر بلور کوچک‌ترین واحد متشکل از اتم‌ها یا مولکول‌های سازنده که نظم ساختاری بلور را در خود دارد و به عنوان الگویی تکرارشونده است، سلول واحد^۵ گفته می‌شود. بر اساس این تعریف، یک ماده جامد بلورین با تکرار سلول واحد آن در سه بعد شکل می‌گیرد؛ در نتیجه فضا از تکرار سلول‌های واحد پر شده و شبکه بلورین^۶ را پدید می‌آورد.

شاخه‌ای از علم مواد که به مطالعه ساختار بلوری مواد می‌پردازد، بلورشناسی^۷ نامیده می‌شود. بنابر مطالعات بلورشناسی تمامی مواد بلورین بر اساس تنوع شکل هندسی سلول واحد، فقط در هفت نوع دستگاه بلوری طبقه‌بندی می‌شوند، این هفت دستگاه عبارتند از: مکعبی^۸، چهارگوشه^۹، شش گوشه^{۱۰}، راست لوزی^{۱۱}، لوزی پهن^{۱۲}، تک شیب^{۱۳} و سه شیب^{۱۴}. با جایگذاری اتم‌ها در این هفت دستگاه، چهارده شبکه بلوری حاصل می‌شود. این شبکه‌های بلوری چهارده‌گانه به افتخار کشف علمی براوه در سال ۱۸۴۸ میلادی به شبکه‌های براوه^{۱۵} معروف‌اند (شکل ۱). قرارگیری انواع اتم‌ها یا مولکول‌ها در این شبکه‌های بلوری، بلورهای متنوعی با خواص متمایزی را ایجاد می‌کند.

¹Amorphous

²Crystalline

³Periodic

⁴Crystal

⁵Unit cell

⁶Crystal lattice

⁷Crystallography

⁸Cubic

⁹Tetragonal

¹⁰Hexagonal

¹¹Orthorombic

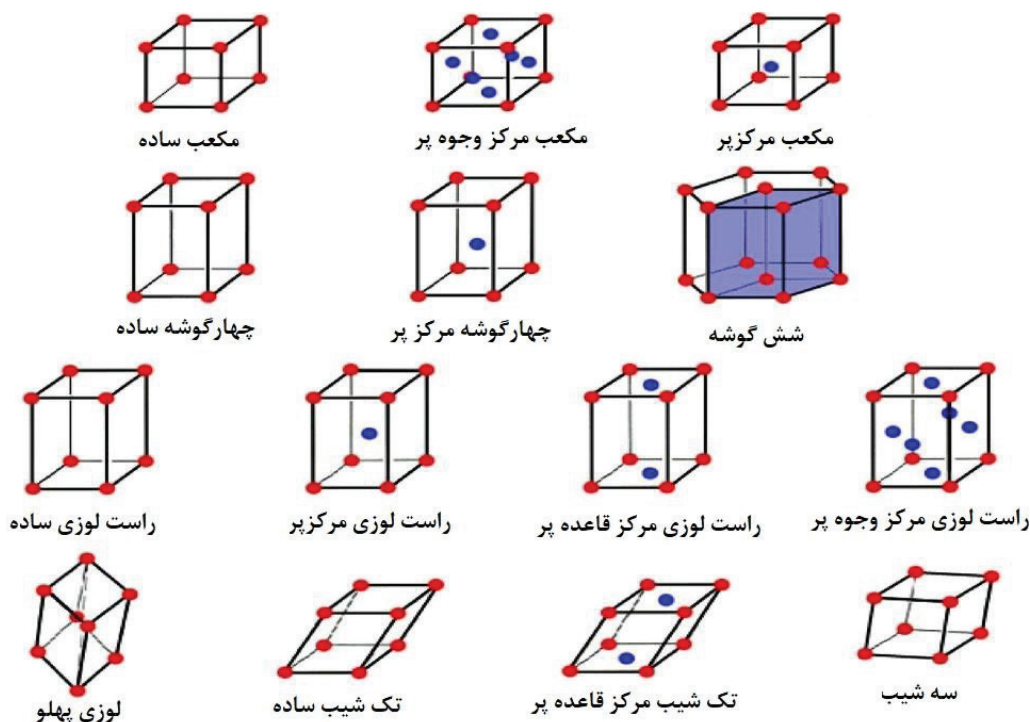
¹²Rombohedral

¹³Monoclinic

¹⁴Triclinic

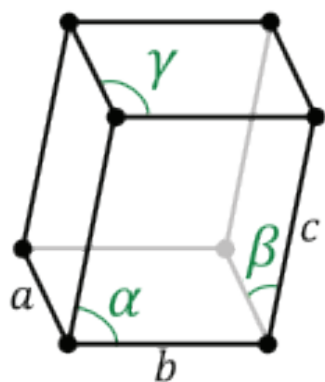
¹⁵Bravais lattice

مواد پیرامون ما



شکل ۱: تصویر ۱۴ شبکه‌براهه در ۷ دستگاه بلوری.

۴-۱- مشخصه‌های شبکه بلور



شکل ۲: نحوه نشان دادن یک شبکه بلوری و شش متغیر آن.

هر سلول واحد با شش عدد مشخصه توصیف می‌شود؛ این اعداد شش‌گانه با نام ثابت‌های شبکه^۱ به اعداد مشخصه یک سلول واحد معروفند که در دو گروه جای می‌گیرند. گروه اول مربوط به طول اضلاع اصلی سلول واحد است و گروه دوم زاویه بین این ضلع‌ها را نشان می‌دهد؛ در شکل ۲ اندازه سه ضلع سازنده (a و b و c) و زاویه بین هر دو ضلع سازنده (α و β و γ) نمایش داده شده است. برای مثال در شبکه براوه مکعبی، اندازه ضلع‌ها باهم برابرند و زاویه بین آنها ۹۰ درجه است. در شبکه سه شیب هیچ‌کدام از سه ضلع اندازه برابر ندارند و زاویه بین هر دو ضلع نیز با زاویه‌های دیگر متفاوت است ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$ و $a \neq b \neq c$).

برای بیان مشخصه‌های فضایی یک سلول واحد، علاوه بر ثابت‌های شبکه، سه مشخصه مهم دیگر نیز وجود دارد که عبارتند از: تعداد اتم‌های موجود در یک سلول واحد، تعداد همسایگان یک اتم در یک سلول واحد (عدد همسایگی^۲) و جزئی از حجم سلول واحد که توسط اتم‌ها اشغال شده است (ضریب فشردگی^۳ اتمی).

^۱ Lattice constants

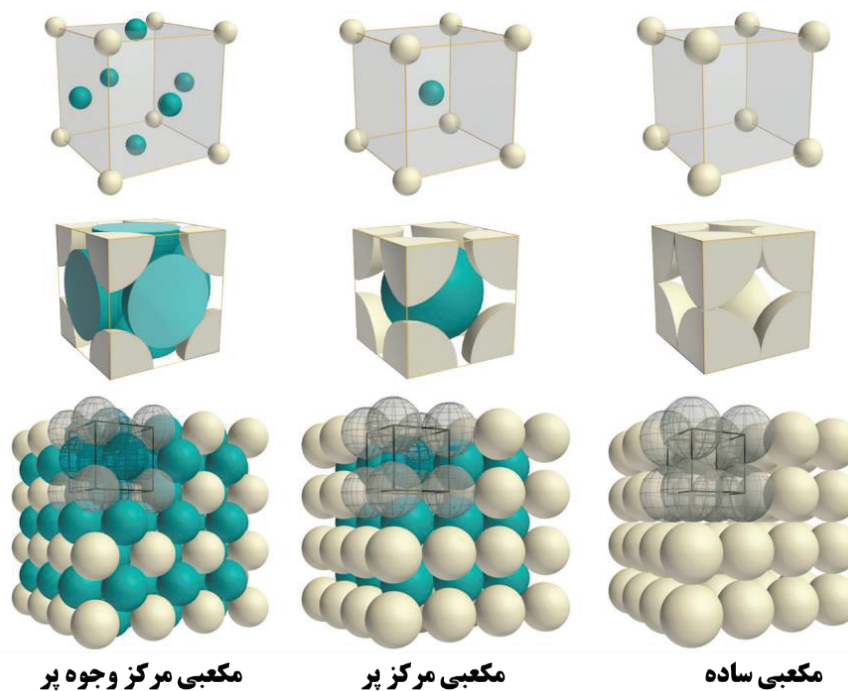
^۲ Coordination Number (CN)

^۳ Atomic Packing Factor (APF)

در ساختار مکعبی ساده، هر اتم با ۶ اتم دیگر همسایه است، سه اتم در سه گوشه مجاور در همان سلول واحد و سه اتم در سلول‌های دیگر. این نشان می‌دهد عدد همسایگی این ساختار برابر شش است.

ضریب فشردگی^۱ اتمی میزان پر شدن فضای شبکه توسط اتم‌ها را نشان می‌دهد و از نسبت حجم اتم‌های داخل سلول واحد بر حجم کل سلول واحد به دست می‌آید (رابطه ۱).

$$(۱) \quad \text{ضریب فشردگی اتمی} = \frac{\text{مجموع حجم اتم‌های داخل سلول واحد}}{\text{حجم کل سلول واحد}}$$



شکل ۳: تصویری از سه نوع ساختار بلوری مکعبی متداول.

در ادامه این مشخصه‌ها را در ساده‌ترین سلول واحد (مکعبی ساده) بررسی می‌کنیم. ساختار سلول واحد مکعبی ساده را در شکل ۳ در نظر بگیرید. ۸ اتم در ۸ گوشه مکعب قرار دارند ولی به صورت کامل داخل سلول واحد مکعبی نیستند. اگر یکی از این ۸ اتم را در نظر بگیریم، متوجه می‌شویم که این اتم بین سلول واحد نشان داده شده و ۷ سلول واحد دیگر که در آن گوشه با هم همسایه هستند، مشترک است. پس می‌توان گفت فقط $\frac{1}{8}$ آن اتم متعلق به سلول واحد نشان داده شده است؛ در نتیجه تعداد اتم‌های سازنده یک واحد شبکه مکعبی ساده برابر $8 \times \frac{1}{8} = 1$ است. از سوی دیگر هر اتم در این ساختار، با ۶ اتم دیگر همسایه است، سه اتم در سه گوشه مجاور در همان سلول واحد و سه اتم در سلول‌های دیگر؛ از این رو عدد همسایگی این ساختار برابر شش است. همان‌طور که در شکل ۳ برای ساختار مکعبی قابل مشاهده است، اتم‌های مجاور در این ساختار، روی اضلاع مکعب بر هم مماسند. با فرض

^۱ Packing factor

مواد پیرامون ما

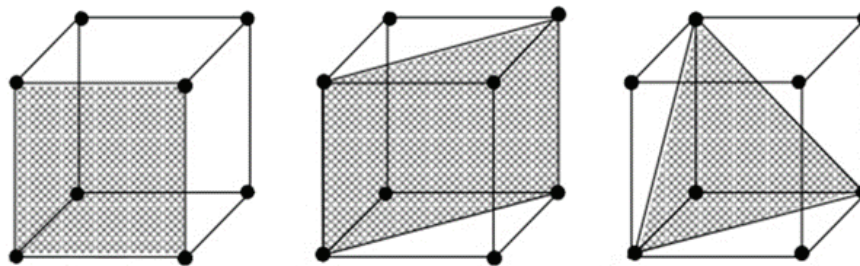
آن که در این رابطه R شعاع کره اتم باشد (با تقریب خوبی شکل اتم را کروی کامل فرض کردیم). اندازه ضلع مکعب سلول واحد دو برابر اندازه شعاع هر اتم است ($a = 2R$)؛ پس طبق رابطه ۱، ضریب فشردگی $0.52/$ محاسبه می شود:

$$\text{ضریب فشردگی ساده ساختار مکعبی} = \frac{1 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{(2R)^3} = 0.52 \quad (2)$$

با همین روش می توان ضریب فشردگی را برای سه ساختار بلوری مهم دیگر یعنی مکعبی مرکزپر، مکعبی مرکز و شش گوشه فشرده محاسبه نمود. ضریب فشردگی در سلول واحد مکعبی مرکزپر $0.68/$ ، مرکز وجوه پر $0.74/$ و ضریب فشردگی سلول واحد هگزاگونال فشرده $0.74/$ محاسبه می شود، برای اطلاع از جزئیات این محاسبه می توانید به کتاب مراجعه نمایید.

۴-۲- صفحه های بلوری

صفحه های بلوری^۱، صفحه هایی مجازی هستند که حداقل از سه نقطه غیر هم راستا در شبکه براوه عبور می کنند و محل تقاطع آنها با نقاط در شبکه بلور، نظم تعریف شده و تکرارپذیری را به وجود می آورد. در علم بلورشناسی با هدف توصیف بهتر اجزای یک شبکه بلوری، این صفحات مفروض شده اند. در شکل ۴ سه صفحه از میان انواع صفحه های بلوری ممکن برای ساختار بلوری مکعبی ساده نشان داده شده است.



شکل ۴: سه صفحه بلوری از میان انواع صفحه های بلوری برای ساختار بلوری مکعبی ساده.

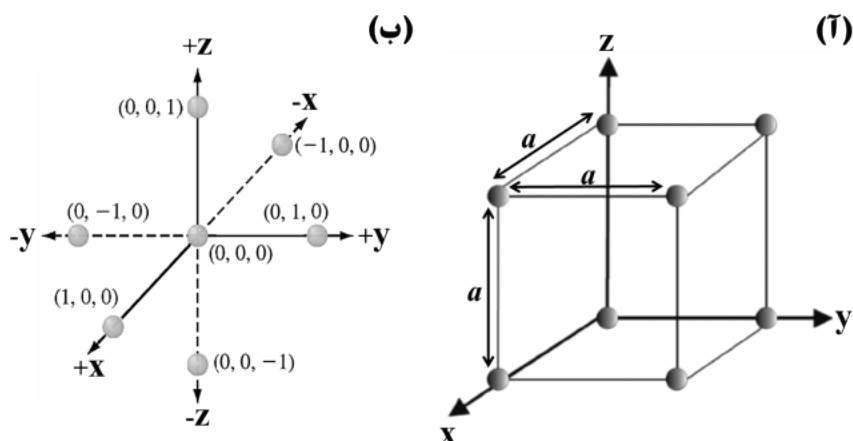
همه صفحه های بلوری مشابه را می توان با گروهی از اعداد صحیح که موسوم به شاخص های میلر^۲ هستند، توصیف کرد. به طور معمول هر دسته مشخص از صفحه های بلوری (صفحه های موازی که هم ارز هستند) را با استفاده از سه عدد صحیح h ، k و l نشان می دهند که به شکل (hkl) نوشته می شود. شاخص میلر درواقع نام و نشان یک صفحه بلوری است و در مباحث بلورشناسی هر صفحه ای با شاخص میلر آن معرفی می شود. ساده ترین راه برای به دست آوردن شاخص های میلر برای صفحه های بلوری، تعیین محل برخورد این صفحه ها با محورهای دستگاه مختصاتی است که سلول واحد شبکه بلوری مورد مطالعه بر آن منطبق است. در چنین دستگاه مختصاتی که در اصطلاح دستگاه مختصات بلورشناسی^۳ نامیده می شود، سه بردار یکه a_1 ، a_2 و a_3 به ترتیب در راستای محورهای X ، Y و Z تعریف می شوند که طول آنها برابر طول ثابت شبکه هم راستای آنها بوده و زاویه میان این بردارها نیز برابر زاویه

¹Lattice plane

²Miller indices

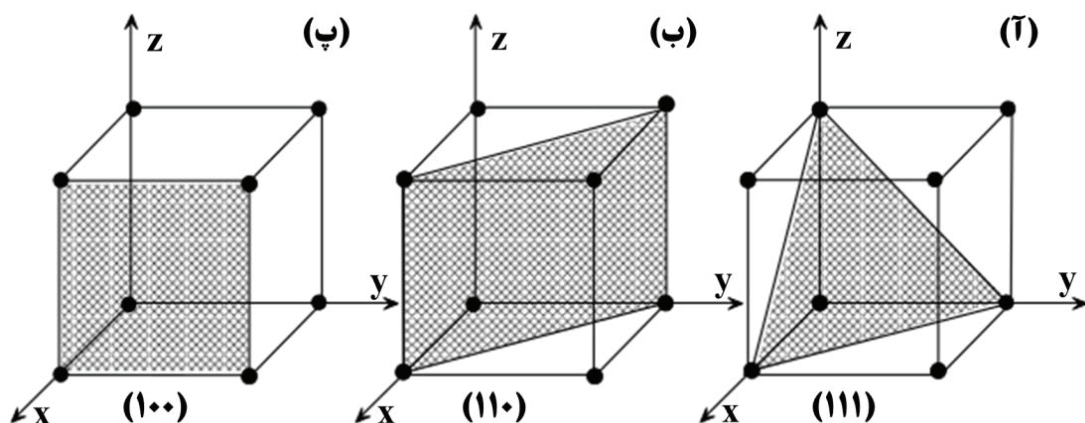
³ Crystallographic systems

شخصه سلول واحد است. شکل ۵ تصویری از دستگاه مختصات بلورشناسی برای شبکه بلوری مکعبی ساده و مختصات محل قرارگیری اتم‌های یک بلور شبکه مکعبی ساده در این دستگاه را نشان می‌دهد.



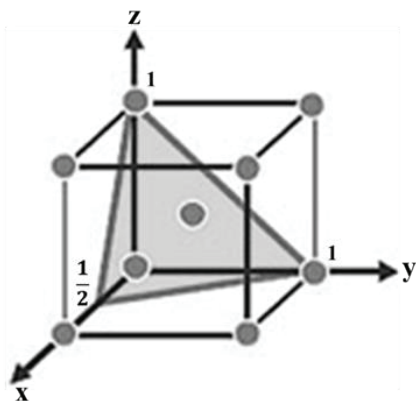
شکل ۵: (آ) شبکه بلوری مکعبی ساده با ثابت شبکه a در دستگاه مختصات بلورشناسی و (ب) مختصات محل قرارگیری اتم‌های یک بلور شبکه مکعبی ساده در این دستگاه.

شاخص‌های میلر یک صفحه بلوری برابر معکوس محل قطع محورهای دستگاه مختصات بلورشناسی توسط آن صفحه است. به این ترتیب که معکوس طول در محل قطع محور x برابر h ، معکوس عرض در محل قطع محور y برابر k و معکوس ارتفاع در محل قطع محور z برابر l می‌باشد. در صورتی که یک صفحه موازی یک محور باشد، محل قطع برابر بی‌نهایت فرض شده و معکوس بی‌نهایت، صفر است. شکل ۶-آ برای مثال صفحه‌ای را نشان می‌دهد که هر سه محور دستگاه مختصات بلورشناسی را در محل قرارگیری اتم‌های شبکه مکعبی ساده قطع می‌کند؛ مختصات محل را می‌توان به راحتی و با کمک گرفتن از شکل ۵-ب تعیین کرد. طول، عرض و ارتفاع محل قطع محورهای مختصات برابر یک است؛ در نتیجه شاخص میلر این صفحه برابر (111) به دست می‌آید. شکل ۶-ب صفحه‌ای را نشان می‌دهد که طول و عرض محل قطع محورهای مختصات آن برابر یک است، در حالی که این صفحه موازی محور z بوده و در هیچ نقطه‌ای این محور را قطع نمی‌کند؛ از این رو شاخص میلر این صفحه برابر (110) است. به همین ترتیب شاخص میلر صفحه مشخص شده در شکل ۶-پ (100) می‌باشد. لازم به ذکر است که در یک دستگاه مختصات بلورشناسی، تمامی صفحه‌های موازی هم‌ارز بوده و با یک شاخص میلر مشخص می‌شوند.



شکل ۶: سه صفحه بلوری (111) ، (110) و (100) در یک بلور مکعبی ساده.

مواد پیرامون ما



شکل ۷: نمایش یک صفحه بلوری با شاخص میلر (۲۱۱) در شبکه بلوری مکعبی

ممکن است محل قطع محور مختصات توسط صفحه بلوری در نیمه منفی آن رخ دهد، در چنین حالتی مؤلفه مربوط به این عدد منفی با گذاشتن یک خط تیره بر روی معکوس آن بیان می‌شود؛ به عنوان مثال اگر صفحه‌ای دو محور افقی و عمودی (X و Z) را در یک محور عرضی (Y) را در منفی یک قطع کند، شاخص میلر آن برابر $(\bar{1}11)$ خواهد بود. در مواردی که محل قطع یک صفحه کمتر از یک (عددی کسری) باشد، در شاخص میلر چنین صفحه‌ای اعدادی بزرگ‌تر از یک وجود خواهند داشت؛ برای مثال صفحه‌ای که شاخص میلر آن (211) است، محور X را در نقطه $2/5$ و محور Y و Z را در نقطه ۱ قطع می‌کند؛ این شاخص می‌تواند در شبکه بلوری مکعبی مرکزپر، منسوب به صفحه‌ای باشد که دربردارنده دو اتم مستقر بر روی محورهای Y و Z و اتم موجود در مرکز سلول واحد است (شکل ۷).

۵- تقسیم‌بندی مواد از نظر اندازه

کشف تغییرات قابل توجهی که در خواص مواد در ابعاد نانو رخ می‌دهد، سبب شده است که در سال‌های اخیر مواد جامد را در دو گروه اصلی توده‌ای^۱ و نانویی^۲ نیز تقسیم‌بندی کنند.

بر این اساس، نانوماده به ماده‌ای گفته می‌شود که حداقل یکی از ابعاد آن (طول، عرض و ارتفاع) در ابعاد نانو باشد، به این معنی که ابعاد آن در محدوده $1 - 100 \text{ nm}$ باشد و یا از اجزای مؤثری با این اندازه تشکیل شده باشد. لازم به ذکر است همه اتم‌ها و بسیاری از مولکول‌های معمولی با وجود آن که اندازه‌ای بسیار کوچک دارند (کمتر از 1 nm)، در دسته نانومواد قرار نمی‌گیرند.

از زمان‌های قدیم، انسان‌ها از نانومواد برای درمان (طب سنتی چینی) و تولید رنگ‌ها (روم باستان) استفاده می‌کردند. همچنین، نانومواد مانند جوهر رنگارنگ و جادویی، که از نانوذرات^۳ کلئیدی^۴ ساخته شده بود، در کارهای هنری استفاده می‌شد؛ برای مثال در جام لیکرگوس^۵ و شیشه‌های رنگی کوچک و بزرگ استفاده شده در تزئین کلیساها، ردپایی از نانوذرات فلزی وجود دارد. با این حال، ما نمی‌دانیم که آیا در آن دوران انسان علم دقیقی به ماهیت این نانومواد و خواص منحصربه‌فرد آنها داشته است یا خیر!

^۱Bulk

^۲Nanomaterial

^۳Nanoparticle

^۴کلئوئید (colloid) به ذراتی با اندازه‌ای در حدود 1 nm الی $1 \mu\text{m}$ گفته می‌شود که به صورت همگن و پایدار از یک مایع پخش شده‌اند؛ برای مثال شیر یک کلئوئید است. ذرات معلق در محیط مایع می‌توانند مایع (مانند قطرات بسیار کوچک روغن پخش شده در آب) و یا جامد باشند.

^۵Lycurgus cup



شکل ۸: جام لیکرگوس در زیر نور معمولی به رنگ سبز یشمی و در صورت تابانده شدن نور از داخل آن، قرمز یاقوتی دیده می‌شود. شیشه جام لیکرگوس حاوی مقدار کمی ذرات نقره و طلا با قطری در حدود 50 nm (کمتر از یک هزارم یک دانه نمک) است [۱].

۶- علم و فناوری نانو

پس از معرفی نانومواد، اکنون زمان آن رسیده تا تعریف دقیق علم نانو^۱ ارائه شده و مفهوم فناوری نانو^۲ بیان شود. رایج‌ترین تعریف علم نانو به این صورت بیان می‌شود:

علم نانو به مطالعه پدیده‌ها در ابعاد نانو می‌پردازد؛ از سویی سعی در کشف خواص مواد در این ابعاد دارد و از سوی دیگر به دنبال توجیه و درک این خواص نوظهور با خلق نظریات جدید و بهره‌گیری از نظریات موجود می‌باشد. دانشمندان علم نانو همواره با تبیین اصول حاکم بر حوزه نانو بهره‌برداری از خواص نانومواد را برای مهندسين نانو ممکن می‌سازند.

۷- تقسیم‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد

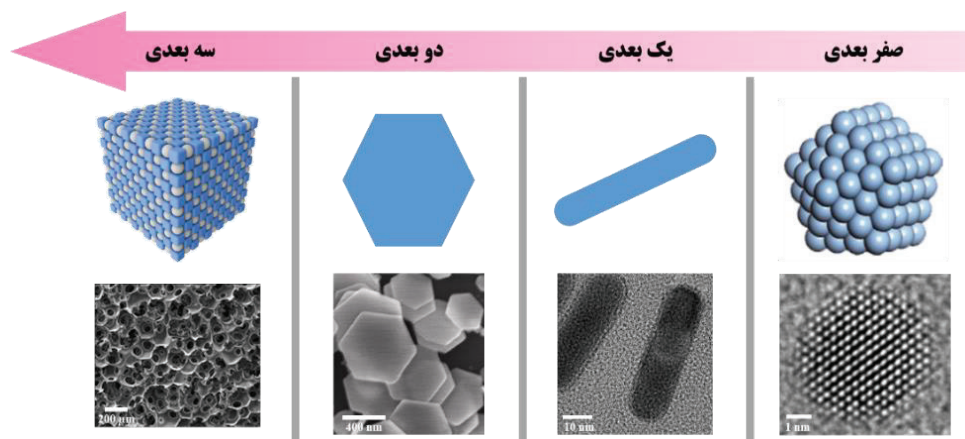
تمامی مواد و اجسام در پیرامون ما سه بعد طول، عرض و ارتفاع دارند. در نانومواد حداقل یکی از این ابعاد سه‌گانه در محدوده نانو قرار دارد. از این‌رو دسته‌بندی نانومواد بر اساس تعداد ابعاد نانویی آنها انجام می‌شود؛ نانوموادى که هر سه بعد آنها در محدوده نانو کمتر باشد، نانومواد صفر بعدی؛ نانوموادى که دو بعد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

¹Nanoscience

² Nanotechnology

مواد پیرامون ما

در دسته‌بندی نانومواد گروه دیگری از نانومواد به نام نانومواد سه‌بعدی 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 سه‌بعدی می‌کند وجود اجزای سازنده نانویی است که به‌صورت مستقیم در خواص آنها دخیل هستند؛ به‌عنوان مثال ماده مرکبی^۱ که جزء تقویت‌کننده آن یک نانوماده یک‌بعدی یا صفر بعدی باشد، خود یک نانوماده سه‌بعدی است و یا پارچه‌ای که به الیاف آن نانوذرات ضد باکتری افزوده شده است، نیز نانومواد سه‌بعدی به شمار می‌آید. علاوه بر اجزای نانویی، وجود خلل و فرج نانویی نیز ماده توده‌ای را به نانوماده سه‌بعدی تبدیل می‌کند. شکل (۹) طرحی بسیار ساده از این ۴ گروه از نانومواد را نشان می‌دهد.



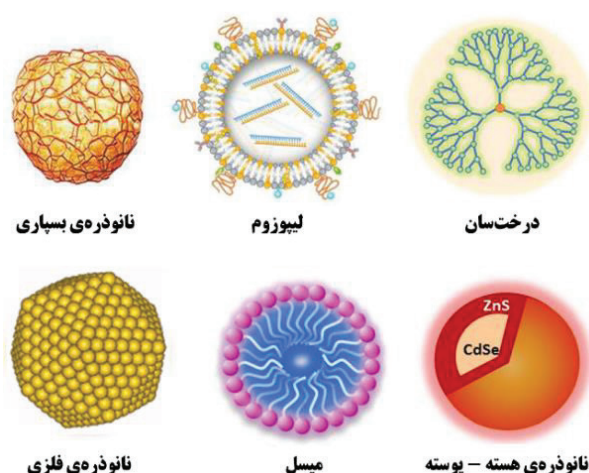
شکل ۹: دسته‌بندی چهارگانه نانومواد بر اساس ابعاد هندسی آنها.

۷-۱- 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 nm است. این نانومواد هم به‌صورت بی‌شکل و هم به‌صورت بلورین و در انواع شکل‌ها از جمله کروی، مکعبی، هرمی، پوسته کروی، هسته-پوسته^۲ و غیره وجود دارند. شکل نانوذرات تابع روش تولید و شرایط محیطی تهیه آنها است و روی خواص و حوزه کاربردی‌شان تأثیر دارد. شکل ۱۰ طرحی از چند نوع نانوماده صفر بعدی را نشان می‌دهد.

^۱Composite

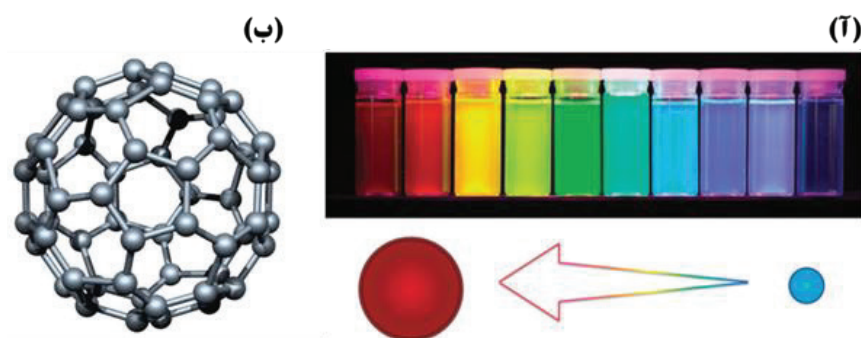
^۲Core-shell



شکل ۱۰: طرحی از چند نمونه از نانومواد صفربعدی؛ طرح بر اساس مرجع شماره [۲].

نقاط کوانتومی^۱ از مهم‌ترین نانومواد صفربعدی هستند که ساختار بلوری داشته و نیمه‌رسانا می‌باشند. نقاط کوانتومی در دمای محیط معمولاً اندازه‌ای در حدود ۱۰ nm دارند انواع ترکیب‌های نیمه‌رسانا مانند CdSe, ZnSe و CdTe از جمله مواد مورد استفاده برای تولید نقاط کوانتومی هستند. ویژگی‌های نوری منحصربه‌فرد این نانومواد صفربعدی موجب کاربرد فراوان آنها در حوزه‌هایی مانند الکترونیک، اپتیک و پزشکی شده است [۳]. از آن‌جا که هر نقطه کوانتومی وابسته به اندازه خود طیف انرژی^۲ مجزایی دارد، بعد از قرار گرفتن در معرض تابش نور، تنها می‌تواند یک طول موج مشخص تک‌رنگ را منتشر کند (شکل ۱۰-آ). اندازه از این‌رو انتشار رنگ‌های مختلف از نقاط کوانتومی در اندازه‌های مختلف و در شرایط یکسان تابش نور، حیرت آور است. دلیل این رفتار در بخش بعدی به‌طور کامل بررسی خواهد شد.

فولرن‌ها^۳ از جذاب‌ترین نانومواد صفربعدی 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 شناخته‌شده، 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 ۱۱-ب).



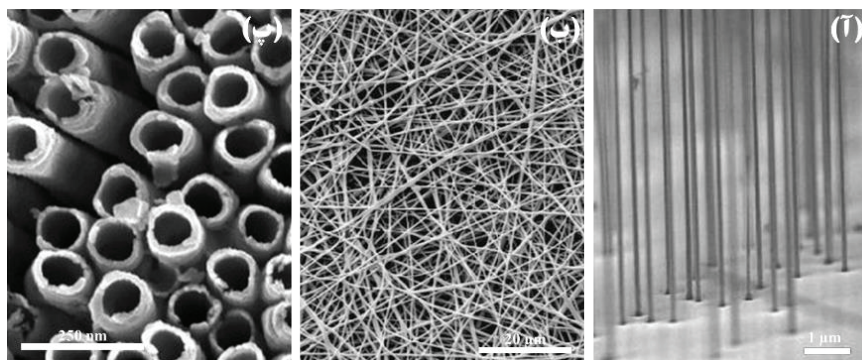
شکل ۱۱: (آ) تغییر رنگ نشر شده توسط نقاط کوانتومی با تغییر اندازه آنها [۴] و (ب) طرحی از ساختار یک فولرن C₆₀.

^۱ Quantum Dot

^۲ Energy Spectrum

^۳ Fullerene

نانومواد یک بعدی، نانوساختارهایی هستند که دو بعد آنها حتماً در محدوده نانو قرار دارد و طول بعد دیگر حداقل چندین برابر دو بعد نانومتری است. نانومواد یک بعدی با توجه به شکل ظاهری و نسبت طول به سطح مقطع آنها، در چهار گروه اصلی نانوالیاف^۱، نانوسیم‌ها^۲، نانومیل‌ها^۳ و نانولوله‌ها^۴ دسته‌بندی می‌شوند. به نسبت طول بعد بزرگ‌تر به طول بعد کوچک‌تر اصطلاحاً نسبت ابعادی یا نسبت منظر^۵ گفته می‌شود. نانوسیم یا نانولیف، نانوماده‌ای است که نسبت ابعادی آن بسیار بزرگ (عددی در بازه ۱۰۰ الی ۱۰۰۰) است. اگر نسبت ابعادی در محدود ۱۰ الی ۱۰۰ باشد، به آن نانوماده یک بعدی، نانومیله گفته می‌شود و همان‌طور که از نام نانولوله‌ها برداشت می‌شود، نانولوله‌ها نانومواد یک بعدی توخالی هستند (شکل ۱۲).



شکل ۱۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (آ) نانوسیم‌های سیلیکون [۵] (ب) نانوالیاف پلی اتیلن اکسید [۶] و (پ) نانولوله‌های تیتانیوم دی اکسید [۷].

خواص منحصر به فردی 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 پیدا کنند. یکی از جالب‌ترین ویژگی نانومواد یک بعدی، رفتار الکترونیکی آنها و تغییرات هدایت الکتریکی آنها است. یک بعدی بودن این نانوساختارها موجب می‌شود که حرکت الکترون‌ها صرفاً در راستای محور آنها ممکن باشد. برای نانولوله‌های کربنی^۶ که به عنوان یکی از مهم‌ترین نانوساختارهای یک بعدی به شمار می‌روند، حرکت محوری الکترون‌ها شکل خاصی به خود می‌گیرد که به آن ترابرد بالستیک الکترون^۷ 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.

^۱ Nanofiber

^۲ Nanowire

^۳ Nanorod

^۴ Nanotube

^۵ Aspect ratio

^۶ Carbon nanotube (CNT)

^۷ Ballistic electron transport

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^۱ 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 به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد، پدیده‌ای موسوم به اثر لبه^۲ 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^۳ 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 پرکاربرد 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 منحصر به فرد و کاربردی می‌سازد.

۷-۳- 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 به‌صورت ذاتی دو نوع مختلف دارند؛ یا به‌صورت مستقل در قالب نانوصفحه‌ها^۴ یا نانورق‌ها^۵ هستند یا به‌صورت لایه نازک^۶ روی زیرلایه‌های^۱ مختلف رشد داده می‌شوند.

^۱ طول پویش آزاد الکترون (electron mean free path) برابر طولی است که الکترون بدون منحرف شدن به حرکت مستقیم خود در یک راستا ادامه دهد.

^۲ Edge effect

^۳ Quantum wire

^۴ Nanoplate

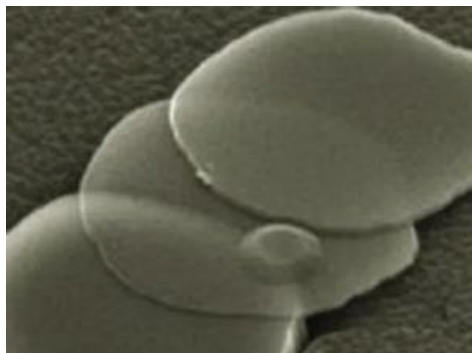
^۵ Nanosheet

^۶ thin film

مواد پیرامون ما

لایه‌های نازک یا نانوپوشش‌ها با ضخامت نانومتری روی سطح یک ماده دیگر به نام زیرلایه قرار می‌گیرند. 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 به‌عنوان 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 لایه‌نازک چاه کوانتومی^۲ گفته می‌شود.

دسته دیگر نانومواد دوبعدی، نانوصفحه‌ها و نانورقه‌ها هستند که مستقل از زیرلایه‌اند. از مهم‌ترین نانوصفحه‌ها می‌توان نانوصفحه‌های گرافن^۳ 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 ۱۳). گرافن به دلیل خواص منحصر به فردی مانند رسانایی الکتریکی فوق‌العاده زیاد، شفافیت، پایداری شیمیایی و استحکام مکانیکی بالا امروزه توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است.



شکل ۱۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانولایه‌های گرافیتی با ضخامت نانومتری تهیه‌شده از طریق لایه‌لایه کردن مغز مداد [۸].

۴-۷- نانومواد سه‌بعدی

مواد سه‌بعدی نانوساختار 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^۴، مواد نانومتخلخل^۵ (دارای حفره‌های نانومقیاس) و مواد نانوبلوری^۶ یا نانومواد ریزدانه می‌باشد.

^۱ Substrate

^۲ Quantum well

^۳ graphene

^۴ Nanocomposite material

^۵ Nanoporous material

^۶ Nanocrystalline material

مواد نانوترکیب: مواد مرکب^۱، 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^۲ معروف است؛ جزء دوم که اصطلاحاً با نام تقویت‌کننده^۳ شناخته می‌شود، با هدف تقویت خواص ماده زمینه در آن پراکنده می‌شود. در برخی موارد جزء سومی 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^۴ 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 کاه گل 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 نانوترکیب است.

مواد نانومتخلخل: موادی که تخلخل^۵ آنها (نسبت حجم فضای خالی ماده به حجم ظاهری ماده) بین ۲۰٪ تا ۹۵٪ باشد، مواد متخلخل^۶ نامیده می‌شوند. مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو (قطر کمتر از ۱۰۰ nm) بوده و بخش قابل توجهی 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^۷ (دارای حفره‌هایی با قطر کمتر از ۲ nm)، مواد متوسط حفره^۸ (دارای حفره‌هایی با قطر ۲ - ۵۰ nm) و مواد درشت حفره^۹ (دارای حفره‌هایی با قطر بیشتر از ۵۰ nm) تقسیم‌بندی می‌شوند. مواد نانومتخلخل در زمینه‌های بسیاری کاربرد دارند؛ استفاده از این نوع نانومواد در انواع فیلتر و غشا، تصفیه آب، عایق صوتی و حرارتی، کاتالیست و پایه‌ی کاتالیست، ذخیره‌سازی هیدروژن و حامل دارو از جمله‌ی کاربردهای گسترده مواد نانومتخلخل است. انواع آبروژل‌ها^{۱۰}، زئولیت‌ها^{۱۱} و اکسید آلومینیوم آندایز شده (AAB)^{۱۲} از شناخته‌شده‌ترین مواد نانومتخلخل هستند [۹].

¹Composite

²Matrix

³Reinforcement

⁵Porosity

⁶Porous

⁷Microporous

⁸Mesoporous

⁹Macroporous

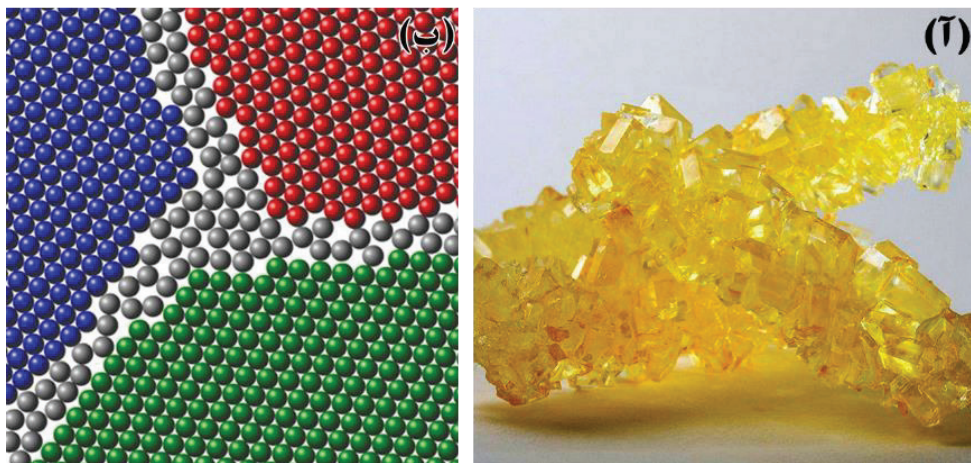
¹⁰Aerogel

¹¹Zeolite

¹²Anodized aluminum oxide

مواد پیرامون ما

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 ۱۴-آ)، این قطعه نبات از تعداد زیادی دانه‌های^۱ بلورین متصل به هم 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 مرزدانه^۲ نامیده می‌شود، فاقد ساختار بلوری بوده و محل گذار جهت نظم بلوری از دانه‌ای به دانه دیگر است (شکل Error! Unknown switch argument. ۱۴-ب). چنین ساختارهایی که از اتصال تعداد زیادی دانه‌های بلورین به هم شکل گرفته‌اند را مواد چند بلوری^۳ می‌نامند. 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^۴ می‌نامند. دانه‌بندی نه تنها در مواد حجیم دیده می‌شود بلکه در نانومواد نیز وجود دارد. به عنوان مثال، نانوذرات ممکن است خود از چندین دانه تشکیل شده باشند.



شکل ۱۴: (آ) تصویری از یک شاخه نبات و (ب) طرحی از مرز دانه‌ها در یک ماده چندبلوری.

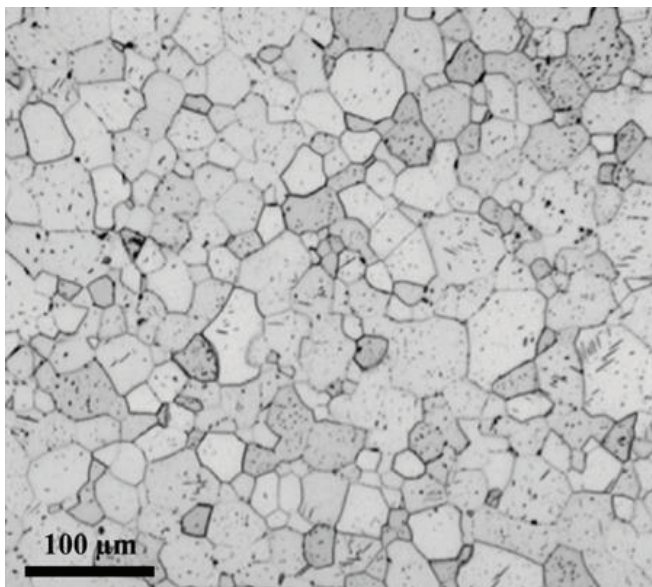
بسیاری از موادی که در اطراف ما وجود دارد مواد چندبلوری هستند؛ از جمله انواع فلزات. شکل ۱۵ تصویر میکروسکوپی از دانه‌های یک قطعه تیتانیوم را نشان می‌دهد؛ در این تصویر مرز دانه‌ها به خوبی قابل مشاهده است. اتم‌های موجود در مرز یک دانه متعلق به هیچ‌کدام از دانه‌ها نیستند؛ مرز دانه‌ها نوعی نقص بلوری به شمار می‌آیند که تأثیر زیادی روی خواص فیزیکی مواد چندبلوری دارند.

¹ Grain

² Grain boundary

³ Polycrystalline

⁴ Single crystal



شکل ۱۵: تصویر میکروسکوپ نوری از دانه‌بندی یک قطعه فلز تیتانیوم [۱۰]

سومین گروه اصلی نانومواد حجیم، مواد نانوبلورین یا نانومواد ریزدانه هستند که ابعاد دانه‌ها در این مواد در محدوده نانومتری است. اگر ابعاد دانه‌ها در مواد چندبلوری کمتر از 100 nm 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.

مراجع

1. Kaushik. Lycurgus Cup: A Piece of Ancient Roman Nanotechnology. December 2018; Available from: <https://www.amusingplanet.com/2016/12/lycurgus-cup-piece-of-ancient-roman.html>.
2. Mc Carthy, D.J., et al., Nanoparticles and the Blood-Brain Barrier: Advancing from In-Vitro Models Towards Therapeutic Significance. *Pharmaceutical Research*, 2015. 32(4): p. 1161-1185.
3. Zaman, M., et al., Nanoparticles in relation to peptide and protein aggregation. *International Journal of Nanomedicine*, 2014. 9(1): p. 899-912.
4. Zrazhevskiy, P., M. Sena, and X. Gao, Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery. *Chemical Society Reviews*, 2010. 39(11): p.

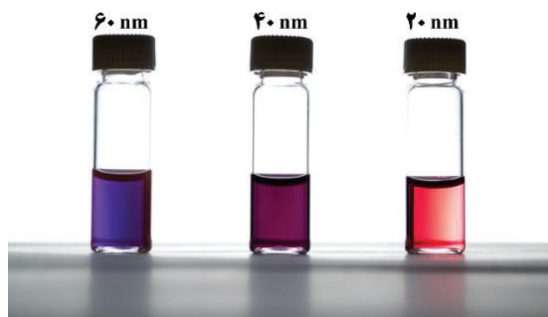
4326-4354.

5. Goldberger, J., et al., Silicon Vertically Integrated Nanowire Field Effect Transistors. Nano Letters, 2006. 6(5): p. 973-977.
6. Panda, P.K. and S. Ramakrishna, Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors. Journal of Materials Science, 2007. 42(6): p. 2189-2193.
7. Sun, K.-C., et al., Synthesis and characterization of highly ordered TiO₂ nanotube arrays for hydrogen generation via water splitting. Materials Chemistry and Physics, 2011. 129(1): p. 35-39.
8. Graphene Discovery Leads to Top Physics Prize. 2006 December 2018; Available from: https://www.photonics.com/Articles/Graphene_Discovery_Leads_to_Top_Physics_Prize/a27116.
9. Karuppiah, J., E.L. Reddy, and Y.S. Mok, Anodized aluminum oxide supported NiO-CeO₂ catalyst for dry reforming of propane. Catalysts, 2016. 6.(۱۰)
10. Zhu, C., et al., Investigation of the shear response and geometrically necessary dislocation densities in shear localization in high-purity titanium. International Journal of Plasticity, 2017. 92: p. 148-163.

آنچه مواد مختلف را از هم متمایز کرده و کاربردهای خاصی برای آنها ایجاد می‌کند خواص آنها است. خواص مواد به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند: خواص فیزیکی مانند رسانایی الکتریکی و حرارتی، رنگ، چگالی، ظرفیت گرمایی و خواص شیمیایی مانند واکنش‌پذیری، سمیت، احتراق‌پذیری، خاصیت اسیدی یا بازی. بر اساس یک دسته‌بندی دیگر، خواص به دو دسته خواص مقداری و خواص شدتی تقسیم‌بندی می‌شوند. خواص مقداری همان‌طور که از نامشان پیداست به مقدار ماده موردنظر بستگی دارند؛ مانند جرم و حجم؛ این خواص در مطالعه مواد اهمیت چندانی ندارند. در طرف مقابل، خواص شدتی مستقل از مقدار ماده بوده و برای هر مقداری از ماده مشخص و یکسان هستند؛ چگالی، رنگ، رسانایی (الکتریکی و حرارتی) ویژه و ظرفیت گرمایی ویژه از جمله خواص شدتی مواد به شمار می‌روند.

۲- خواص جدید در ابعاد نانو

تا مدت‌ها دانشمندان بر این باور بودند که خواص شدتی مواد، همواره ثابت و مستقل از مقدار ماده است؛ اما مشاهدات اخیر از خواص مواد در ابعاد نانو (کمتر از ۱۰۰ nm) حاکی از آن است که در دنیای نانو این فرضیه نقض می‌شود. محققان در نتیجه بررسی انواع ذرات نانومتری طلا با شکل‌های هندسی مختلف دریافته‌اند که این ذرات زرد رنگ نیستند؛ به‌عنوان مثال ذرات ۲۰ نانومتری طلا رنگ قرمز، ذرات ۴۰ نانومتری طلا به رنگ ارغوانی و ذرات ۶۰ نانومتری طلا به رنگ بنفش دیده می‌شوند (شکل ۱). نکته جالب‌تر این است که رنگ نانوذرات طلا علاوه بر اندازه به شکل هندسی آنها هم بستگی دارد؛ مثلاً نانوذرات ۵۰ nm نانومتری طلا با دو هندسه کروی و هرمی شکل، رنگ متفاوتی دارند.



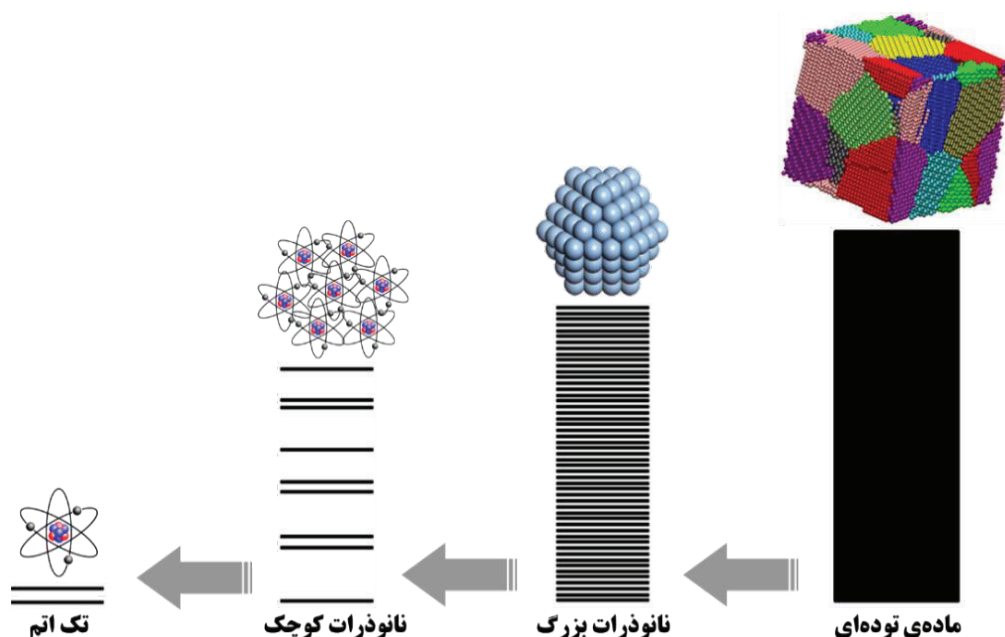
شکل (۱) تغییر رنگ نانوذرات طلای معلق در آب با تغییر اندازه آنها [۱].

همان‌طور که در شکل ۱ مشهود است، خواص نوری طلا در ابعاد نانومتری با این خاصیت فیزیکی در ابعاد توده کاملاً متفاوت است. علاوه بر این، خواص شیمیایی طلا نیز در ابعاد نانو تغییر می‌کند؛ در ابعاد توده‌ای، طلا عنصری بسیار پایدار بوده و واکنش‌پذیری شیمیایی بسیار کمی دارد اما در ابعاد کمتر از ۵ نانومتر، ذرات طلا به‌قدری فعال می‌شوند که می‌توان از آنها به عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد.

۳- ساختار الکترونیکی نانومواد

شکل ۲ نشان‌دهنده نحوه تبدیل ترازهای انرژی گسسته موجود در یک تک اتم به نوارهای انرژی پیوسته در یک ماده توده‌ای است که از به هم پیوستن تعداد بسیار زیادی اتم شکل گرفته است. در نانومواد، کاهش اندازه و ابعاد ماده، کاهش تعداد اتم‌های سازنده ماده را به دنبال دارد که در نتیجه آن میزان تجمع اتم‌ها کاهش پیدا می‌کند. در چنین شرایطی فرآیند شکل‌گیری نوارهای انرژی برعکس شده و این نوارها به تدریج و با کاهش ابعاد ماده شکافته شده و تبدیل به ترازهای گسسته می‌شوند (شکل ۲). این روند گسسته شدن نوارهای انرژی را در اصطلاح کوانتیزه^۱ شدن می‌نامند. بر این اساس می‌توان گفت که ساختار الکترونیکی نانومواد جامد حد واسطی از حالت اتمی و توده‌ای آنها است. چنین ساختار الکترونیکی موجب می‌شود که خواص نانومواد نیز حد واسطی از خواص ماده توده‌ای و تک اتم‌ها یا تک مولکول‌های سازنده‌شان باشد.

گسسته شدن نوارهای انرژی مواد جامد مهم‌ترین عاملی است که موجب تغییر خواص مواد در ابعاد نانو می‌گردد. به راحتی می‌توان تصور کرد که مقدار و نوع گسسته شدن نوارهای انرژی ارتباط مستقیمی با تعداد اتم‌های تشکیل‌دهنده و در نتیجه اندازه بُعد مشخصه^۲ نانومواد دارد. از این رو به راحتی می‌توان با تغییر اندازه بُعد مشخصه نانومواد، خواص آنها را نیز تغییر داد. این امر موجب می‌شود که خواص نانومواد اصطلاحاً وابسته به اندازه^۳ باشد. این ویژگی منحصر به فرد ابزار توانمندی در اختیار دانشمندان و پژوهشگران قرار می‌دهد تا خواص بسیار متفاوتی از یک نوع ماده مشخص به دست آورده و در زمینه‌های مختلف از آن بهره گیرند.



شکل (۲) روند گسسته شدن یک نوار انرژی با تبدیل یک ماده توده‌ای به نانوذره بزرگ، نانوذرات کوچک و تک اتم.

^۱Quantized

^۲منظور از اندازه بُعد مشخصه، اندازه بُعدی است که در مقیاس نانو قرار داد؛ به عنوان مثال بُعد مشخصه برای یک نانوسیم، قطر مقطع آن، برای یک لایه نازک ضخامت و برای یک نانوذره قطر آن است.

^۳Size dependent

اندازه نانو مواد بیشتر به اتم‌ها و مولکول‌های منفرد نزدیک است تا مواد توده‌ای؛ به نحوی که نیروهای مانند گرانش که بر اجسام توده‌ای اثرگذار هستند، تأثیر چندانی بر نانومواد ندارد. از این رو برای توضیح رفتار آنها ناگزیریم از قوانینی در فیزیک استفاده کنیم که بر چنین ابعاد کوچکی حکم‌فرما است؛ مکانیک کوانتوم^۴ دربردارنده قوانین و نظریه‌هایی است که رفتار مواد در ابعاد کوچک (در حد اتم‌ها و مولکول‌ها) را به خوبی توجیه می‌کند؛ لذا برای مطالعه و بررسی پدیده‌ها در ابعاد نانو باید از مکانیک کوانتوم استفاده شود.

با کاهش ابعاد ماده و گذر از اندازه بحرانی، به تدریج قوانین مکانیک کلاسیک، کم اثر شده و دیگر توان پیش‌بینی و توجیه رفتار ماده را ندارد. با گذر از این مقدار بحرانی وارد محدوده‌ای می‌شود که در اینجا آن را ابعاد نانو می‌نامیم؛ با ورود به ابعاد نانو، قلمرو حکم‌فرمایی مکانیک کوانتوم آغاز می‌شود. با ورود به این ابعاد (که به صورت کلی کم‌تر از nm ۱۰۰ فرض شده است) رفتار مواد نسبت به حالت توده‌ای دگرگون خواهد شد. در این محدوده رفتار مواد با تغییر اندازه، تغییر کرده و پدیده‌ها وابسته به اندازه می‌شوند. آنچه در این ابعاد کوچک نمایان می‌شود، نمودار شدن تفاوت‌های ناشی از رفتار دوگانه موجی - ذره‌ای^۵ الکترون‌های ماده است.

دوگانگی موج و ذره برای اولین بار توسط ماکس پلانک^۶، فیزیک‌دان آلمانی مطرح شد. پیش‌تر از پلانک جامعه‌ی فیزیک‌دانان بر این باور بودند که امواج الکترومغناطیسی ماهیتی پیوسته دارند. پلانک با ارائه‌ی یک مدل جدید، پرده از ماهیت واقعی امواج الکترومغناطیسی برداشت. بر اساس مدلی که پلانک ارائه کرد نور و تمامی امواج الکترومغناطیسی دارای ماهیتی گسسته هستند. بر این اساس، امواج الکترومغناطیسی از بسته‌ها یا ذره‌های انرژی که فوتون^۷ نامیده می‌شود، تشکیل شده‌اند. از این رو هر کدام از طیف‌های پرتو الکترومغناطیسی از فوتون‌هایی با انرژی مشخص تشکیل شده است. انرژی این فوتون‌ها به طول موج^۸ و به تبع آن به بسامد^۹ آن نور بستگی دارد ($E=hu$).

پس از آن که مدل ارائه‌شده توسط پلانک که دلالت بر ماهیت موجی - ذره‌ای نور داشت، لویی دو بروی^{۱۰} این سؤال را مطرح کرد که آیا این امکان وجود دارد که ذراتی که با سرعت مشخصی در حال حرکت هستند، رفتار موجی داشته و دارای طول موج مشخصی باشند؟ مطالعات دو بروی در نهایت منجر به تعریف طول موجی برای ذرات در حال حرکت شد که امروزه با عنوان طول موج دو بروی شناخته می‌شود:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

در رابطه‌های فوق λ طول موج ذره، h ثابت پلانک، m جرم ذره و v سرعت حرکت ذره می‌باشد.

⁴ Quantum mechanics

⁵ Wave-corpucle duality

⁶ Max Planck

⁷ Photon

^۸ فاصله دو قله پشت سرهم و یا فاصله دو قعر پشت سر هم در یک موج را طول موج می‌نامند.

^۹ بسامد (frequency) معیار اندازه‌گیری تعداد تکرار یک رخداد در یک یکای زمانی معین است.

¹⁰ Louis de Broglie

مهم‌ترین عاملی که همواره تعیین‌کننده خواص ماده است، وضعیت الکترون‌ها و ساختار انرژی آنها است؛ بررسی الکترون‌های ماده با نگاه کلاسیک که الکترون‌ها را ذره فرض می‌کند ممکن نیست و باید آنها را از دیدگاه جدید بررسی کرد. بر این اساس، در مواد توده‌ای الکترون‌ها به صورت امواجی پیوسته در هر سه راستای اصلی (X, Y, Z) در توده ماده حضور داشته و آزادی حرکت کاملی دارند. بر این اساس می‌توان برای الکترون‌های یک ماده جامد توده‌ای، موج الکترونی متشکل از سه مؤلفه در راستای محورهای اصلی تعریف کرد. با کاهش ابعاد ماده در هر یک از این راستاها، درنهایت با گذر از اندازه بحرانی، ابعاد ماده به قدری کوچک می‌شود که این ابعاد قابل‌مقایسه با طول موج دوبروی الکترون‌های ماده می‌شود. در چنین شرایطی الکترون‌های ماده دیگر آزادی عمل پیشین خود را ندارند و در فضای محدود ایجاد شده در اثر کاهش ابعاد ماده، موج‌های خاصی می‌توانند نوسان کنند. از آنجایی که انرژی الکترون در حال حرکت ارتباط معکوسی با طول موج الکترون دارد، در چنین شرایطی انرژی که الکترون‌ها می‌توانند داشته باشند گسسته شده و در عمل الکترون‌ها محدود می‌شوند. پدیده محدود شدن الکترون‌های ماده در اثر کاهش ابعاد را در اصطلاح محدودیت کوانتومی^{۱۱} می‌نامند. در اثر محدودیت کوانتومی نانومواد، خواص مواد نانویی گسسته (کوانتیزه) می‌شود؛ به این ترتیب که با تغییر اندازه، خواص نانوماده نیز تغییر می‌کند. اندازه‌ای که با گذر از آن، محدودیت کوانتومی برای مواد مختلف آغاز می‌شود، در کنار عوامل مختلف، به نوع ماده و دمای آن بستگی دارد.

۵- دسته‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد محدودیت کوانتومی

پیش از این در بخش تقسیم‌بندی نانومواد بر اساس ابعاد، مبنای دسته‌بندی ابعادی نانومواد بیان گردید. با این وجود معیار دیگری نیز برای دسته‌بندی نانومواد وجود دارد که مبتنی بر محدودیت کوانتومی ایجادشده برای الکترون‌های ماده در اثر کاهش ابعاد آن است. برای مثال، نانوساختارهایی مانند نانوذرات و نقاط کوانتومی در هر سه بعد خود اندازه کوچک‌تر از 100 nm داشته و از این رو صفر بعدی نامیده می‌شوند. حال اگر محدودیت کوانتومی ایجادشده برای موج الکترون موادی که در هر سه بعد اندازه کوچک‌تر از 100 nm دارند را مدنظر قرار دهید، خواهید دید که این موج در هر سه بعد محدود شده است؛ از این رو می‌توان موج الکترون چنین موادی را صفر بعدی فرض کرد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که ابعاد موج الکترون یک نانوماده برابر با ابعاد هندسی آن است. به همین ترتیب، بررسی نانوساختارهای یک‌بعدی نشان می‌دهد که الکترون‌های آنها در دو راستا محدود شده و در یک راستا (راستای طولی) آزاد هستند. از این رو موج الکترون آنها یک‌بعدی خواهد بود. جدول ۱ هر دو دسته‌بندی موجود برای مواد نانوساختار را به صورت خلاصه ارائه می‌کند.

جدول ۱: دسته‌بندی مواد نانوساختار بر اساس ابعاد هندسی و محدودیت کوانتومی

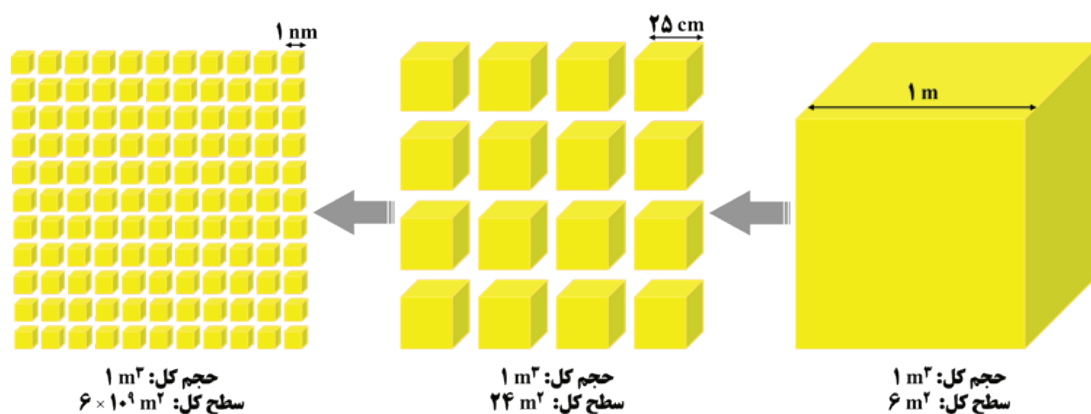
دسته‌بندی	ابعاد هندسی	ابعاد محدود شده	ابعاد موج الکترون
سه‌بعدی	۳	۰	۳
دو‌بعدی	۲	۱	۲
یک‌بعدی	۱	۲	۱

^{۱۱} Quantum confinement

۶- اثر افزایش سطح بر رفتار مواد

صرفنظر از این که یک ماده توده‌ای را در نظر بگیریم یا یک نانوماده را، برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن وابسته به خواص سطحی آن است. سطح ماده عملکردهای مختلفی دارد؛ برای مثال به‌عنوان رابط، جریان عبوری ماده یا انرژی را کنترل می‌کند؛ واکنش شیمیایی بر روی سطح مواد جامد رخ می‌دهند و یا هر نوع برهم‌کنش با محیط پیرامون و جذب اتم‌ها یا مولکول‌ها بر روی سطح انجام می‌شود. به شاخه‌ای از علوم که با خواص شیمیایی، فیزیکی و زیستی سطح سروکار دارد، علم سطح^{۱۲} می‌گویند. حال اگر یک ماده توده‌ای را به تعدادی نانوذره تبدیل کنیم، در شرایطی که مقدار کلی ماده ثابت بماند، سطح کلی حاصل بشدت افزایش می‌یابد؛ در این حالت نسبت اتم‌های سطحی به کل اتم‌های سازنده آن نیز به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. این پدیده به‌صورت نمادین در شکل ۳ نشان داده شده است. افزایش نسبت سطح به حجم ماده موجب می‌شود تا خواص سطحی ماده به خواص توده آن غالب شود. از این رو پدیده‌هایی که نیاز به سطح بیشتری دارند، در این شرایط راحت‌تر رخ می‌دهند.

بر اساس آنچه علم سطح بیان می‌کند، گروه‌های شیمیایی حاضر در سطح ماده هستند که خواص شیمیایی سطح مواد را تعیین می‌کنند. به‌عنوان مثال، اگر سطح ماده پوشیده از مولکول‌هایی باشد که آب‌گریز هستند، این سطح آب‌گریز خواهد بود. یا اگر سطح یک فلز (مانند آلومینیوم) پوشیده از مولکول‌هایی باشد که تمایلی به واکنش با اکسیژن موجود در محیط ندارند، این ماده در برابر پوسیدگی حاصل از اکسید شدن مقاوم خواهد بود. حال اگر سطحی پوشیده از اتم‌ها یا مولکول‌هایی باشد که تمایل فراوان به واکنش دارند، این ماده به‌شدت واکنش‌پذیر خواهد بود. این اتفاقی است که برای انواع نانوذرات، به‌ویژه نانوذرات فلزی، رخ می‌دهد.



شکل ۳: طرحی از افزایش سطح کل با کاهش ابعاد ماده.

بخش قابل توجهی از اتم‌های تشکیل‌دهنده نانومواد، به‌ویژه نانوذرات، را اتم‌های سطحی تشکیل می‌دهند. این امر موجب می‌شود تا خواص و رفتار کلی ماده برآیندی از رفتار اتم‌های سطحی باشد که با کاهش اندازه ذرات این اثر نمود بیشتری پیدا می‌کند. از این رو خواص سطحی در نانومواد برجسته‌تر از سایر خواص هستند؛ چنین پدیده‌ای در فرآیندها و واکنش‌های سطحی بسیار تعیین‌کننده بوده و موجب تسهیل آنها می‌گردد. به‌نحوی که در عمل نانوذرات از نظر شیمیایی بسیار فعال بوده و به‌سرعت با محیط پیرامون خود وارد واکنش می‌شوند.

¹²Surface science

علاوه بر افزایش فعالیت شیمیایی سطح، این حقیقت که کسر زیادی از اتم‌های نانومواد در سطح آنها قرار دارند، سبب می‌شود که برخی از ویژگی‌های فیزیکی نانومواد نظیر نقطه ذوب نسبت به حالت توده‌ای آنها تغییر کند. به بیان دیگر با کاهش ابعاد مواد و نانومقیاس شدن آنها، نقطه ذوب آنها کاهش می‌یابد. این امر به این دلیل است که انرژی لازم برای جدا کردن اتم‌های سطحی کمتر از اتم‌های درون ماده است. از آنجایی که در نانومواد نسبت قابل توجهی از اتم‌ها در سطح ماده حضور دارند، انرژی لازم برای غلبه بر نیروی چسبندگی بین مولکولی (یا بین‌اتمی) که سبب ثابت ماندن مولکول‌ها (یا اتم‌ها) می‌شود و ماده را به حالت جامد نگه می‌دارد، کمتر شده و در نتیجه دمای ذوب ماده کاهش می‌یابد.

۷- تغییر خواص در ابعاد نانو

خواص مواد مختلف با کاهش ابعاد و ورود به ابعاد نانو دچار تغییرات مختلفی می‌شود که وابسته به اندازه آنها است. در ادامه چند مورد از این تغییر خواص به طور خلاصه و بیانی ساده بررسی می‌شود.

۷-۱- تغییر رنگ نانوذرات

نانوذرات خواص نوری متفاوتی در مقایسه با مواد توده‌ای از خود نشان می‌دهد. این خواص نوری ویژه، ناشی از چند نوع برهم‌کنش متفاوت بین نور و نانوذرات است که در نهایت منجر به مشاهده نانوذرات به رنگ‌های متفاوت از رنگ توده‌ای آنها می‌گردد؛ نکته مهم در این میان این است که این رنگ‌ها وابسته به اندازه و هندسه نانوذرات است.

برای معرفی سازوکارهایی که موجب تغییر رنگ نانوذرات می‌شود، ابتدا نیاز است سازوکارهای مختلف برهم‌کنش نور با یک ماده را بشناسیم. یک پرتوی نور هنگامی به سمت یک جسم می‌تابد، می‌تواند برهم‌کنش‌های متنوعی با این ماده داشته باشد. ممکن است ماده نسبت به نور شفاف باشد و اجازه عبور نور از خود را دهد (مانند شیشه برای نور مرئی)؛ ممکن است این ماده نسبت به پرتوی تابانده شده شفاف نباشد؛ با این وجود برهم‌کنش خاصی هم با آن نداشته و عیناً آن را بازتاب دهد (مانند آینه برای نور مرئی)؛ در نهایت ممکن است نور تابانده شده به جسم برهم‌کنش قوی با آن داشته و جذب شود (مانند اجسام سیاه‌رنگ برای نور مرئی).



نحوه برهم‌کنش الکترون‌های یک ماده با پرتوی نور تعیین‌کننده سرنوشت پرتو نور تابانده شده به آن است. الکترون‌های ماده می‌توانند انرژی فوتون‌های نور را جذب کرده و برانگیخته شوند (به ترازهای انرژی بالاتر منتقل شوند)، یا طی برهم‌کنش‌هایی موجب بازگشت فوتون‌ها شوند و یا بدون برهم‌کنشی اجازه عبور دهند. زمانی یک جسم می‌تواند رنگ مشخصی برای خود داشته باشد که بخشی از نور مرکب تابانده شده را جذب کند. در صورتی که رنگ مشخصی از نور سفید تابانده شده به یک جسم جذب شود (یک طول موج مشخص)، آن جسم به رنگی رؤیت می‌شود که در اصطلاح رنگ مکمل رنگ جذب شده است؛ برای مثال، جسمی که رنگ آبی را جذب می‌کند، به رنگ نارنجی دیده می‌شود. برای راحتی کار و مشخص کردن

شکل ۴: چرخ رنگی نشان‌دهنده رنگ‌های مکمل.

چنین رنگ‌هایی، مفهومی به نام چرخ رنگی^{۱۳} مطرح شده است که در آن رنگ‌های مکمل روبه‌روی هم و حول یک دایره قرار دارند (شکل ۴).

با توجه به تغییر ساختار الکترونیکی یک ماده در ابعاد نانو و شکافته شدن ترازهای انرژی آن، بدیهی است که طول‌موج‌های جذب‌شده توسط یک ماده نیز تغییر کرده و در نتیجه رنگ نانوماده نیز تغییر کند. در حالت کلی دو نوع برهم‌کنش متفاوت میان ماده و نور موجب می‌شود تا انواع نانوذرات نیمه‌رسانا و فلزی به رنگ‌های متفاوت دیده شوند. این دو برهم‌کنش شامل گذارهای بین نواری و تشدید پلاسمون سطحی موضعی (LSPR)^{۱۴} می‌شود که به ترتیب در تغییر رنگ نانوذرات نیمه‌رسانا و فلزی مؤثر هستند. در کنار این دو پدیده که موجب ایجاد رنگ مشخصی برای نانوذرات به دلیل فرآیندهای جذب و نشر فوتون‌ها رخ می‌دهد، دو پدیده دیگر نیز وجود دارند که حاصل برهم‌کنش ماهیت موجی پرتوهای نور با نانومواد است: برهم‌نهی یا تداخل امواج^{۱۵} و پراکندگی نور^{۱۶}. در ادامه به بررسی دقیق‌تر این چهار پدیده خواهیم پرداخت.

۷-۱-۱- گذار بین نوارهای انرژی

جذب فوتون توسط الکترون‌های یک ماده، برانگیخته شدن آنها و گذار به نوارهای انرژی بالاتر و انتشار یک فوتون با آسایش الکترون‌های برانگیخته، فرآیندی است که موجب می‌شود مواد مختلف به رنگ‌های خاص خود دیده شوند (رنگ مکمل طیف جذب‌شده). حال اگر به هر دلیلی فاصله میان نوارهای انرژی یک ماده تغییر کند، طول‌موج و در نتیجه رنگی که ماده جذب کرده و نشر می‌کند تغییر می‌کند، در نتیجه ماده به رنگ متفاوتی دیده می‌شود. روند گسسته شدن نوارهای انرژی یک ماده جامد توده‌ای با کاهش ابعاد آن را به‌خاطر بیاورید (شکل ۲)؛ با کاهش اندازه یک نانوذره، به تدریج نوار انرژی آن در حالت توده‌ای شکافته می‌شود که حاصل آن ایجاد نوارها و شکاف‌های انرژی جدید است. این همان پدیده‌ای است که موجب می‌شود مواد نانوساختار نیمه‌رسانا به‌ویژه نقاط کوانتومی، به رنگ‌های متنوعی دیده شوند.

نقاط کوانتومی ذرات بلورین نیمه‌رسانا هستند که در دمای محیطی اندازه کمتر از ۱۰ nm دارند؛ البته با کاهش دما، ذرات بزرگ‌تر با چنین مشخصاتی (نیمه‌رسانا و بلورین) نیز تبدیل به نقطه کوانتومی می‌شوند. دلیل نام‌گذاری نقاط کوانتومی به این نام، این است که در این نانوساختارها محدود شدن کوانتومی به‌طور کامل رخ داده و شکافته شدن نوارهای انرژی به نوارهای انرژی بسیار باریک کاملاً مشهود است. از این‌رو پدیده‌های کوانتومی که در ابعاد کاهش‌یافته می‌تواند مشاهده شود، در این نانوساختارها کاملاً مشهود هستند. با تغییر جزئی در اندازه نقاط کوانتومی، ساختار الکترونیکی آنها و در نتیجه طول‌موجی که جذب و نشر می‌کنند تغییر می‌کند. از این‌رو رنگ نقاط کوانتومی به شدت وابسته به اندازه آنها است. شکل ۵ تصویری از نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید (CdSe) با اندازه‌های مختلف را نشان می‌دهد.

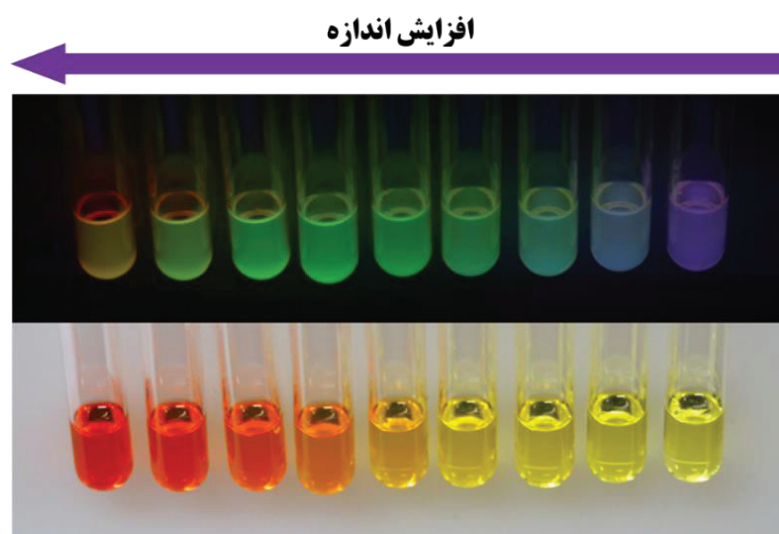
¹³ Color wheel

¹⁴ Localized surface plasmon resonance

¹⁵ Wave interference

¹⁶ Light scattering

مقایسه رنگ‌های نشان داده شده در شکل ۵ با چرخ رنگی شکل ۴ به خوبی نشان‌دهنده نمایان شدن رنگ‌های مکمل در شرایط جذب و نشر نور توسط نقاط کوانتومی است. الکترون‌های نقاط کوانتومی با برهم‌کنش با فوتون‌های نور تابانده شده به آنها برانگیخته شده و با انجام یک گذار بین نواری، به نوار بالاتر منتقل می‌شوند؛ نکته‌ای که باید به آن توجه کرد این است که از آنجایی که شکاف انرژی میان این نوارها مقدار مشخصی دارد و با در نظر گرفتن ماهیت کوانتومی نور (گسسته بودن انرژی آن) امکان برانگیخته کردن الکترون‌ها با هر نوری ممکن نیست. از این رو هر نقطه کوانتومی، بسته به اندازه‌ای که دارد، توسط فوتون‌هایی با انرژی مشخص برانگیخته می‌شود. بنابراین هنگامی که نور سفید به نقاط کوانتومی تابانده می‌شود، با جذب یک طول موج خاص، نقاط کوانتومی به رنگ مکمل نور جذب‌شده ظاهر می‌شوند. در حالت آسایش الکترون‌های برانگیخته، انرژی که با بازگشت الکترون به حالت پایه به شکل فوتون منتشر می‌شود، برابر شکاف انرژی است. از این رو هر نقطه کوانتومی متناسب با اندازه خود، پرتویی با طول موج و رنگ خاصی را منتشر می‌کند.



شکل ۵: تصویری از نور منتشرشده از نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید (بالا) و رنگ ظاهری آنها (پایین) [۲]

کاهش اندازه نانوذرات موجب شکافته شدن هرچه بیشتر نوارهای انرژی می‌شود؛ این امر موجب می‌شود تا شکاف انرژی جدید با کاهش اندازه ذرات، بزرگ‌تر گردد. از این رو برای برانگیخته کردن الکترون‌های نقاط کوانتومی کوچک‌تر، نیاز به فوتون‌های پرانرژی‌تری است. به همین ترتیب، نوری که نقاط کوانتومی کوچک‌تر آزاد می‌کنند از فوتون‌های پر انرژی‌تر تشکیل می‌شود. لذا به عنوان یک قاعده کلی می‌توان گفت که با کاهش اندازه نقاط کوانتومی، رنگی که منتشر می‌کنند به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (از رنگ قرمز به سمت آبی) متمایل می‌شود. این پدیده را در اصطلاح انتقال آبی^{۱۷} می‌نامند.

نکته‌ای که در مورد شکل **Error! Unknown switch argument.** باید مورد توجه قرار گیرد این است که از آنجایی که فرآیند برانگیزش و آسایش الکترون‌ها بسیار سریع رخ می‌دهد، امکان مشاهده نور گسیل‌شده در شرایط عادی وجود ندارد. از این رو برای بررسی طیف نشر شده از یک ماده، آن را در محیط تاریکی قرار داده و به آن نور فرابنفش می‌تابانند. در چنین محیطی که نور مرئی وجود ندارد، فوتون‌های منتشرشده توسط نقاط کوانتومی قابل‌رؤیت می‌شوند. به

¹⁷ Blue shift

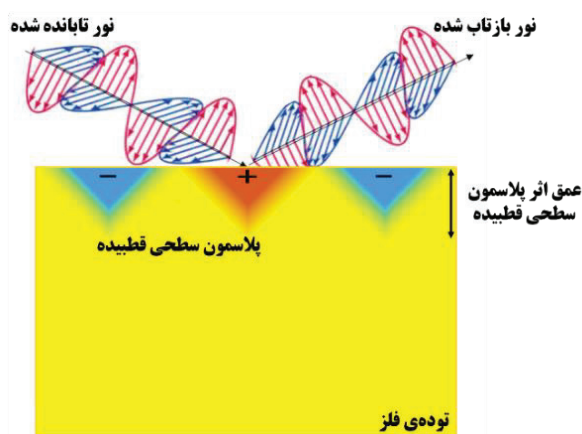
خواص مواد در ابعاد نانو

همین دلیل است که زمینه تصویر مربوط به نور منتشرشده در شکل ۵ تاریک است. فرآیند انتشار نور توسط الکترون‌های برانگیخته‌شده با تابش نور را پدیده فلوئورسنس^{۱۸} یا پرتوتابی ماده می‌گویند و به موادی که دارای این خاصیت باشند مواد فلوئورسنت^{۱۹} یا پرتوتاب می‌گویند.

۷-۱-۲- پلاسمون سطحی موضعی

یکی از ویژگی‌های نانومواد فلزی، خواص نوری منحصر به فرد آنها است. این خواص از پدیده‌ای موسوم به تشدید پلاسمون سطحی موضعی (LSPR) ناشی می‌شود. پلاسمون به نوسان جمعی الکترون‌های آزاد (الکترون‌های نوار رسانش) در مواد فلزی گفته می‌شود. هنگامی که نور به سطح یک فلز می‌تابد، مستقل از اندازه آن فلز، بخشی از نور به موازات سطح فلز منتشر می‌شود. میدان الکتریکی این موج الکترومغناطیسی عمق نفوذ بسیار کمی در توده فلز داشته و صرفاً توان تحریک الکترون‌های سطحی را دارد؛ این میدان الکتریکی در حال نوسان بر الکترون‌های ماده اثر گذاشته و موجب نوسان الکترون‌های سطحی فلز می‌شود. به نوسان الکترون‌های سطحی فلزات در فصل مشترک با مواد عایق که در چنین شرایطی ایجاد می‌شود (جفت شدن با پرتو نور)، پلاسمون سطحی قطبیده^{۲۰} گفته می‌شود. نوسان حامل‌های بار الکتریکی (الکترون‌ها) موجب شکل‌گیری یک میدان الکترومغناطیسی می‌شود؛ موج الکترومغناطیسی حاصل از چنین نوساناتی را موج پلاسمون سطحی قطبیده می‌نامند.

با جذب نور و شکل‌گیری پلاسمون سطحی قطبیده، الکترون‌هایی که در اثر جذب انرژی از پرتو نور شروع به نوسان کرده‌اند، یک میدان الکترومغناطیسی در بیرون و درون فلز ایجاد کرده و از این طریق انرژی مازاد خود را دفع می‌کنند. بخش بزرگی از این انرژی به صورت نور بازتاب شده، از سطح فلز نمایان می‌شود؛ از این رو اکثر فلزات پس از صیقل‌کاری، سطح آینه‌ای دارند. بخش دیگر نیز به صورت نوسانات میرا در توده فلز پخش می‌گردد. به چنین پلاسمون‌هایی، پلاسمون‌های سطحی پخش شونده^{۲۱} می‌گویند. این نوسانات بسیار کم انرژی بوده و با عمق اثری در حدود چند نانومتر، در عمل تأثیر چندانی بر الکترون‌های درونی ندارد؛ از این رو با ایجاد پلاسمون سطحی در یک فلز توده‌ای پدیده خاصی در توده فلز مشاهده نمی‌شود (Error! Unknown switch argument.).



شکل ۶: شکل‌گیری پلاسمون سطحی قطبیده در سطح یک فلز توده‌ای [۳].

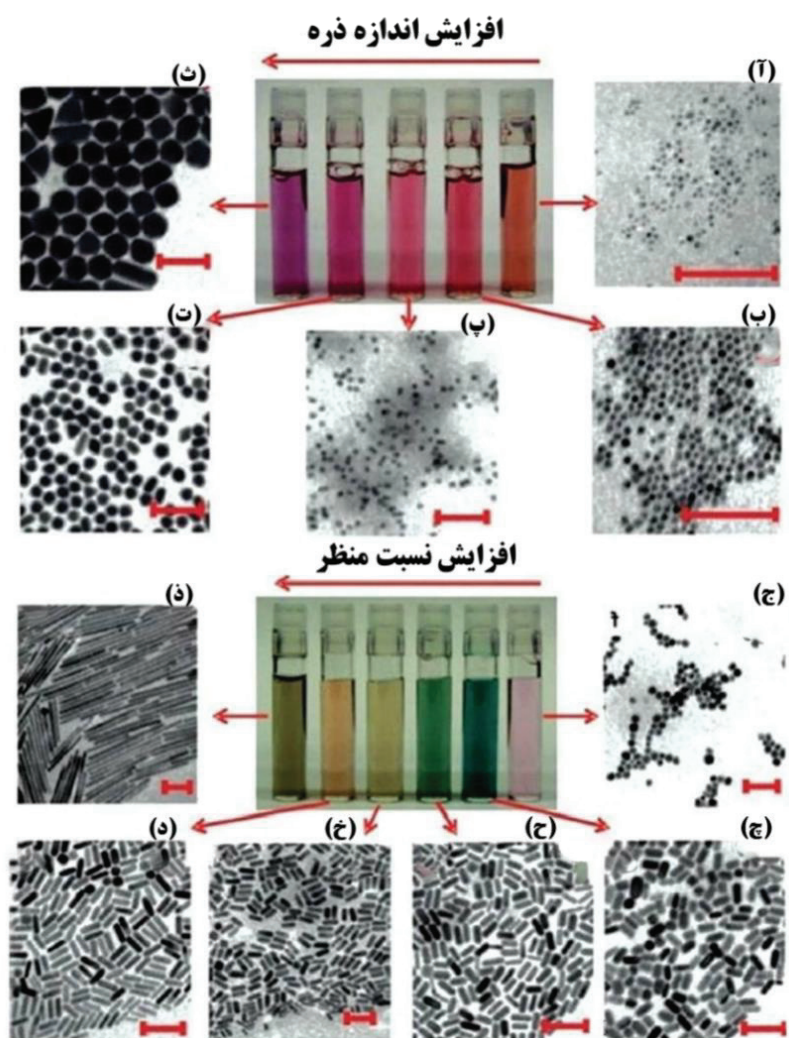
¹⁸Fluorescence

¹⁹Fluorescent

²⁰Polarized surface plasmon

²¹ Propagating surface plasmon

پدیده شکل‌گیری پلاسمون‌های سطحی قطبیده در ابعاد نانو متفاوت از حالت توده‌ای است. با کاهش اندازه ذرات فلزی و قرارگیری آنها در محدوده تعریف شده برای نانومواد، اندازه ذره از طول موج نور مرئی که به ذره می‌تابد (۷۰۰ - ۴۰۰) کوچک‌تر می‌شود. این امر موجب می‌شود تا کل نانوذره در عمق نفوذ میدان الکتریکی پرتو نور قرار گیرد. در نتیجه نه تنها الکترون‌های سطح، بلکه کل الکترون‌های موجود نانوذرات نیز تحت تأثیر میدان الکتریکی حاصل از پرتو ورودی قرار گرفته و شروع به نوسان می‌کنند. در چنین شرایطی پلاسمون ایجاد شده در نانوذره، نه تنها سطح، بلکه کل نانوذره را دربر گرفته و موجب نوسان هماهنگ کل الکترون‌های نانوذره می‌شود. این پلاسمون‌های ایجاد شده در مسیری هماهنگ و در کل نانوذره، نوسانات رفت و برگشتی انجام می‌دهند. این پدیده را به این دلیل که به‌طور موضعی فقط در درون نانوذره نوسان می‌کند، پلاسمون سطحی موضعی (LSP)^{۲۲} می‌نامند.



شکل ۷: تغییر رنگ نانوذرات کروی طلا با تغییر اندازه (آ - ث) و نانومیل‌های طلا با تغییر نسبت منظر آنها (ج - ذ). در تمامی تصاویر اندازه خط اندازه برابر ۱۰۰ nm می‌باشد؛ همچنین اندازه نانوذرات کروی در محدوده ۴ nm الی ۴۰ nm و محدود تغییرات نسبت منظر از ۱/۵ الی ۲۰ می‌باشد [۴].

تغییر رنگ نانوذرات طلا مثال مشهوری از تغییر رنگ انواع نانوذرات فلزی در اثر پدیده پلاسمون سطحی موضعی است. رنگ نانوذرات فلزی ارتباط مستقیمی با شکل و اندازه آنها دارد؛ زیرا تعیین‌کننده طول موجی است که موجب

²² Localized surface plasmon

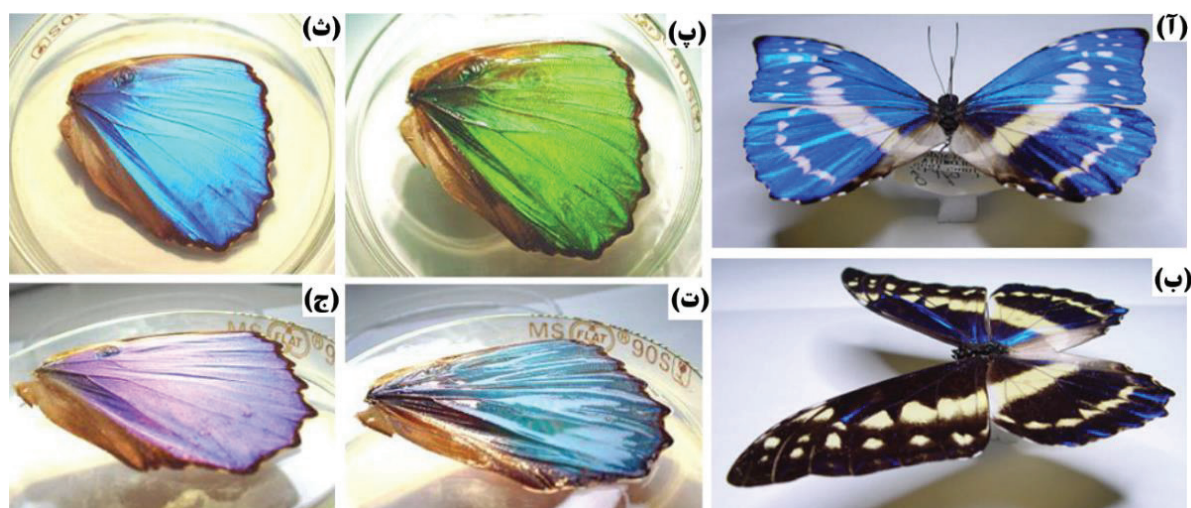
خواص مواد در ابعاد نانو

شکل‌گیری پلاسمون‌های سطحی تشدید شده در آنها می‌شود. در صورتی که نانوذرات فلزی شکل متقارنی مانند کره داشته باشند، الکترون‌های آنها صرفاً با یک طول‌موج مشخص جفت شده و پلاسمون سطحی ایجاد می‌کنند. در صورتی که نانوذرات ساختار کشیده داشته باشند، مانند میله، الکترون‌ها امکان نوسان پلاسمونی در دو راستای عرضی و طولی را خواهند داشت. در نتیجه، این نانوذرات توان جذب و نشر هم‌زمان دو طول‌موج را خواهند داشت و در نتیجه به رنگی که ترکیبی از این دو رنگ است، رؤیت می‌شوند (شکل ۷-۱-۳).

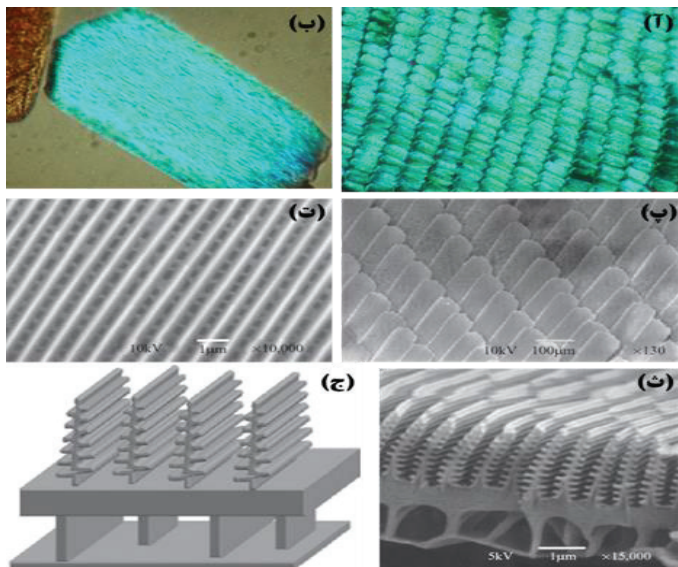
از آنجایی که شکل‌گیری پلاسمون‌های سطحی در سطح فلزات رخ می‌دهد، طول‌موجی که موجب ایجاد این پلاسمون‌ها می‌شود، علاوه بر شکل و اندازه نانوذرات فلزی به محیط پیرامون نانوذرات و گونه‌هایی که بر روی سطح آنها جذب می‌شود نیز وابسته است. این امر موجب می‌شود که با جذب یا جدا شدن انواع مولکول‌ها از سطح نانوذرات فلزی، طول‌موج جذب آنها تغییر کرده و در نتیجه رنگ‌ها تغییر کند. این ویژگی موجب ایجاد کاربردهای فراوانی برای نانوذرات فلزی در آشکارسازی انواع ترکیب‌های شیمیایی و زیستی شده است.

۷-۱-۳- برهم‌نهی امواج

یکی از پدیده‌هایی که در طبیعت همواره موجب جلب توجه شده و هر بیننده‌ای را مسحور خود می‌کند، رنگ‌های زیبا و بی‌همتای موجود در طبیعت هستند؛ مانند بال‌رنگین پروانه‌ها، پر طاووس و بسیاری از پرندگان رنگین‌بالو بسیاری از حشرات دارای پوست رنگین و براق. جالب‌ترین مسئله‌ای که به هنگام تماشای چنین زیبایی‌هایی در طبیعت با آن روبه‌رو می‌شویم این است که این رنگ‌های زیبا با تغییر زاویه دید، تغییر می‌کنند. بال‌های پروانه‌ای موسوم به پروانه مورفو^{۲۳} مثالی از این نوع تغییر رنگ است (شکل ۸).



شکل ۸: تصاویری از بال پروانه مورفو در شرایط مختلف: (آ) روبه‌رو، (ب) موازات سطح، (پ و ت) تصویر روبه‌رو و مورب از بال غوطه‌ور در اتانول مایع و (ث و ج) تصویر روبه‌رو و مورب از بال خشک پیش از غوطه‌وری [۵].



شکل ۹: (آ و ب) تصویری از سطح بال پروانه مورفو و پوسته‌های روی آن؛ [۵]؛ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (پ) پوسته‌های کوچک روی بال، (ت) بزرگ‌نمایی از ساختار سطحییک پوسته، (ث) ساختار درونی پوسته و (ج) طرحی رایانه‌ای از ساختار درونییک پوسته [۶].

رنگ‌هایی که با تغییر زاویه دید تغییر می‌کنند، مانند رنگ بال پروانه مورفو، رنگ ناشی از رنگ‌دانه نیستند بلکه به دلیل وجود نانوساختارهای طبیعی بر روی سطوحی مانند بال این پروانه هستند که دلیل شکل‌گیری این رنگ‌های زیبا و متنوع می‌باشند (شکل Error! Unknown switch argument. ۹). از این رو چنین رنگ‌هایی که ناشی از ریزساختارهای روی سطح هستند را رنگ ساختاری^{۲۴} می‌نامند. پوسته‌های کوچکی که بر روی بال پروانه وجود دارند، دارای ساختار هندسی خاص در ابعاد نانو هستند. نور از طریق پنجره‌های کوچک و نانومتری روی سطح (شکل ۹-ت)، وارد ساختار شده و بازتاب می‌شود؛ پرتوهای نور بازتاب یافته از این ساختارهای نانومقیاس، با یکدیگر تداخل کرده و موجب پیدایش این رنگ‌های زیبا می‌شود.

با بیانی ساده، برهم‌نهی یا تداخل امواج زمانی رخ می‌دهد که

دو یا چند موج مختلف به‌طور هم‌زمان به یک نقطه برسند. در چنین شرایطی بسته به این‌که امواج در لحظه رسیدن به هم چه شرایطی داشته باشند، ممکن است در نقطه برخورد با تقویت یکدیگر ایجاد موجی بزرگ‌تر کنند یا با تضعیف یکدیگر، منجر به شکل‌گیری موج ضعیف‌تری گردند. رنگ‌های متنوع بسیاری از موجودات زنده از جمله بال پرندگان و پوسته یا بال حشرات با چنین سازوکاری رنگی دیده می‌شود. طاووس یکی از پرندگانی است که به‌خاطر پرهای رنگین و زیبای خود مشهور است؛ طاووس نیز به‌خاطر ساختارهای نانومقیاس روی پرهای خود رنگین دیده می‌شود.

۷-۴ پراکندگی نور

پراکندگی^{۲۵} یک پدیده فیزیکی است که در آن یک موج به دلیل وجود غیریکنواختی موضعی در محیط، وادار به تغییر مسیر حرکت مستقیم خود می‌شود. بر این اساس پدیده پراکندگی همواره در محیط پیرامون ما در حال رخ دادن است. نمود عینی پراکندگی پرتوهای نور هنگامی آشکار می‌شود که در یک اتاق تاریک یا کم‌نور و غبارآلود، باریکه‌ای از نور تابش می‌کند. در چنین شرایطی، مسیر حرکت نور با درخشش‌های لحظه‌ای و تصادفی روشن می‌شود. این در حالی است که اگر به‌جای تاباندن باریکه‌ای از نور کل اتاق را روشن کنیم، دیگر این نقاط درخشان قابل مشاهده نخواهند بود.

²⁴ Structural color

²⁵ Scattering

آب حاوی نانوذرات نقره

آب خالص



شکل ۱۰: نحوه پراکنش باریکه لیزر توسط نانوذرات نقره معلق در آب و مقایسه عبور این باریکه از آب خالص [۷].

این درخشش‌های لحظه‌ای ناشی از پراکندگی یا انعکاس غیرمنظم پرتو نور در مسیرهای تصادفی است که برآیند آنها مسیر تابش باریکه نور را نشان می‌دهد. نکته جالب اینجاست که این ذرات، بسیار کوچک‌تر از آن هستند که بتوان با چشم غیرمسلح آنها را دید؛ با این حال، اثر نوری ناشی از وجود آنها (پراکندگی) قابل مشاهده است. به همین ترتیب، نانوذرات با اندازه‌های مختلف توان انعکاس غیرمنظم و پراکنده کردن طول‌موج‌های متفاوتی از پرتو نور تابانده شده به محیط آنها را دارند. چنین پدیده‌ای به‌ویژه هنگامی رخ می‌دهد که نانوذرات در یک

محیط مایع معلق باشند؛ نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچکی که دارند، در محیط مایع نیز غیرقابل مشاهده خواهند بود و در صورت شفاف بودن مایع، مخلوط حاصل نیز شفاف خواهد بود. در چنین شرایطی اگر یک باریکه نور تقویت شده مانند پرتو لیزر به محیط تابانده شود، مسیر عبور پرتو از درون این محیط شفاف شروع به درخشش خواهد کرد. این درخشش حاصل پراکندگی غیرمنظم نور عبوری توسط نانوذرات است. این پدیده با نام اثر تیندال^{۲۶} شناخته می‌شود. شکل ۱۰ نشان‌دهنده نحوه پراکنش باریکه لیزر سبزرنگ توسط نانوذرات نقره معلق در آب و مقایسه عبور این باریکه از آب خالص می‌باشد. در چنین شرایطی نانوذرات هیچ رنگی از خود بروز نمی‌دهند و صرفاً پرتو تابانده شده را پراکنده می‌کنند. از این رو باریکه مشاهده شده درون محیط مایع به رنگ پرتو اصلی خواهد بود. بر این اساس از پدیده پراکندگی برای مشاهده مستقیم نانوذرات نمی‌توان استفاده کرد، بلکه می‌توان از آن به عنوان ابزاری برای اطلاع از حضور ذرات بسیار کوچک و غیرقابل مشاهده در یک محیط استفاده کرد. شدت پراکندگی نور ارتباط مستقیمی با اندازه ذرات دارد.

۷-۱-۵- خواص مغناطیسی مواد در مقیاس نانو

با کاهش ابعاد ماده و ورود به دنیای نانو، خواص مغناطیسی مواد نیز مانند سایر خواص تغییر می‌کنند؛ به عنوان مثال موادی مانند طلا و اکسید آلومینیوم که در ابعاد توده‌ای خواص مغناطیسی ندارند، در ابعاد نانو خاصیت مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. این امر موجب می‌شود تا فرصت مناسبی برای پژوهشگران در زمینه نانومواد مغناطیسی از طریق دستیابی به مواد مغناطیسی جدید و نیز خواص مغناطیسی بهبودیافته برای مواد مرسوم مغناطیسی فراهم شود.

آثار کاهش ابعاد مواد و ورود به مقیاس نانو بر روی خواص مغناطیسی را می‌توان به دو اثر سطح و اندازه تفکیک کرد. اثر سطحی هنگامی نمایان می‌شود که جمعیت اتم‌های سطحی به میزان قابل توجهی افزایش یابند؛ در چنین شرایطی رفتار اتم‌های سطحی به تدریج نمایان شده و بر رفتار کلی ماده حکم‌فرما می‌شود. می‌دانیم که اتم‌های سطحی

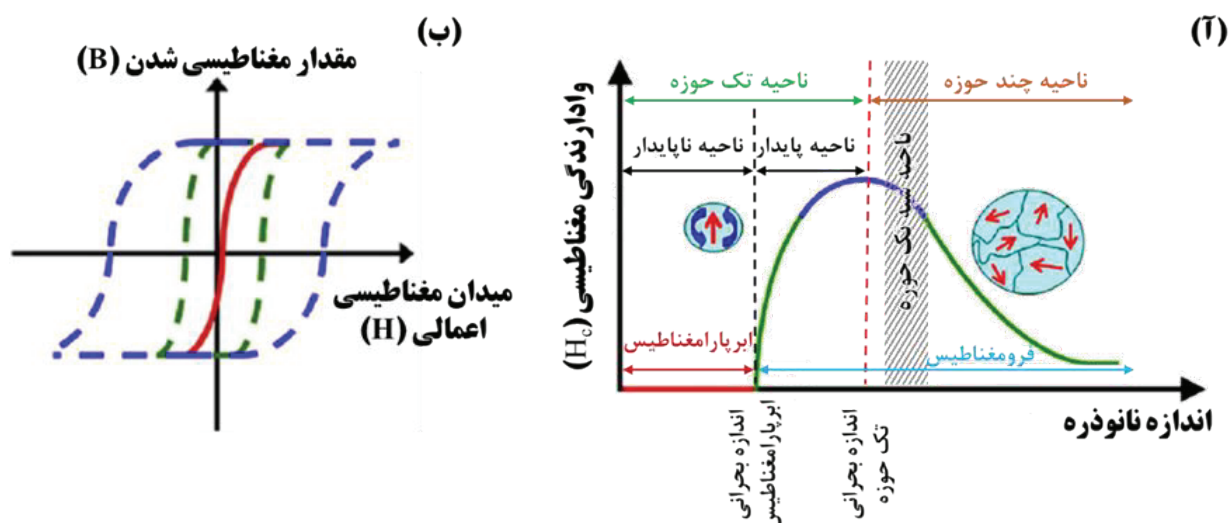
²⁶ Tyndall effect

پیوندهای ناقص فراوانی دارند. وجود چنین پیوندهای ناقص سطحی موجب برخی تغییرات ساختاری از جمله تغییر عدد همسایگی در نزدیکی سطح و یا تغییر ثابت شبکه می‌شوند. در نتیجه تقارن موجود در یک ساختار توده‌ای با افزایش جمعیت اتم‌های سطحی در ابعاد نانو از بین می‌رود. یکی از تقارن‌های مهم، وجود الکترون‌های جفت شده‌ای است که با اسپین مخالف در یک اوربیتال پیوندی^{۲۷} حضور دارند؛ این الکترون‌ها به دلیل داشتن اسپین مخالف، آثار مغناطیسی یکدیگر را خنثی می‌کنند. این درحالی است که ایجاد پیوندهای ناقص بر روی سطح موجب شکستن این پیوندها و ایجاد الکترون‌های جفت نشده بر روی سطح می‌شود؛ از این رو جمعیت الکترون‌هایی که برآیند مغناطیسی آنها دیگر صفر نیست افزایش می‌یابند. در نتیجه تعادل مغناطیسی که در حالت توده‌ای وجود داشت به تدریج در ابعاد نانو از بین رفته و برخی از مواد که در حالت توده‌ای خاصیت مغناطیسی ندارند، در ابعاد نانو خواص مغناطیسی از خود بروز می‌دهند؛ نانوذرات اکسید سربیم (CeO_2) نمونه‌ای از این مواد است.

تأثیر کاهش اندازه بر روی خواص مغناطیسی از چند جنبه قابل بررسی است. مهم‌ترین تأثیری که کاهش اندازه بر خواص مغناطیسی مواد دارد، نزدیک شدن اندازه حوزه‌های مغناطیسی و اندازه ذرات مغناطیسی به هم است. جهت‌گیری و اندازه حوزه‌های مغناطیسی یکی از تعیین‌کننده‌ترین مشخصه‌های مواد مغناطیسی هستند. با کاهش اندازه یک ذره فرومغناطیس، به تدریج ذره و حوزه مغناطیسی هم‌اندازه شده و ذره تبدیل به یک ذره تک‌حوزه می‌شود. در این روند کاهش اندازه، نانوذرات مغناطیسی رفتار جالبی از خود بروز می‌دهند (شکل ۱۱). با کاهش اندازه ذرات مغناطیسی ابتدا مقدار وادارندگی مغناطیسی افزایش می‌یابد، این افزایش تا رسیدن به یک اندازه بحرانی که پس از آن اندازه ذره و اندازه حوزه مغناطیسی برابر شده و ذره تبدیل به یک ذره مغناطیسی تک‌حوزه می‌شود، ادامه می‌یابد. پس از این مقدار بحرانی، با کاهش اندازه ذره، مقدار وادارندگی مغناطیسی کاهش می‌یابد. با کاهش هر چه بیشتر اندازه ذره، نانوذره از مقدار بحرانی دیگری عبور می‌کند که پس از آن به دلیل برخی آثار ابعاد نانو، در صورت حذف میدان مغناطیسی خارجی دوقطبی‌های موجود در نانوذره نسبت به هم آزادانه جابه‌جا شده و جهت‌گیری می‌کنند؛ از این رو مقدار پسماند و وادارندگی مغناطیسی نانوذره صفر می‌شود. چنین رفتار متفاوت نانوذرات فرومغناطیس به دلیل کاهش اندازه را خاصیت ابرپارامغناطیس^{۲۸} می‌نامند. این مقدار بحرانی برای مواد مختلف، مقدار متفاوتی دارد، با این حال، پدیده ابرپارامغناطیس به‌طور معمول در اندازه‌هایی کمتر از ۲۰ nm رخ می‌دهد.

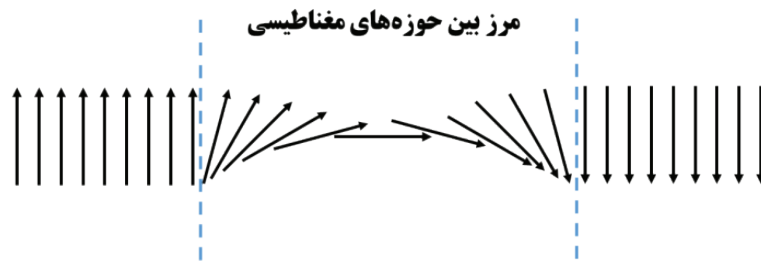
^{۲۷} اوربیتال پیوندی (bonding orbital) اوربیتالی است که الکترون‌های به اشتراک گذاشته‌شده در یک پیوند شیمیایی در آن حضور دارند.

^{۲۸} Superparamagnetism



شکل ۱۱: (آ) منحنی تغییرات وادارندگی مغناطیسی یک ذره فرومغناطیس با اندازه و (ب) منحنی پسماند مغناطیسی برای یک ذره فرومغناطیس در حالت چندحوزه‌ای (سبز)، تک حوزه‌ای (آبی) و ابرپارامغناطیس (قرمز) [۸].

همان‌طور که در شکل ۱۱-آ نشان داده شده است، با کاهش اندازه ذرات فرومغناطیس و نزدیک شدن اندازه حوزه‌های مغناطیسی و اندازه ذره به هم، میزان وادارندگی روندی صعودی را طی می‌کند؛ باین‌حال پیش از رسیدن به اندازه بحرانی تک‌حوزه شدن، ذره وارد ناحیه‌ای موسوم به «ناحیه شبه تک‌حوزه» می‌شود. در این ناحیه ذره علی‌رغم اینکه دارای چندین حوزه مغناطیسی است، رفتاری ترکیبی از خود نشان می‌دهد. در این شرایط، ذره همانند حالت تک‌حوزه مقدار پسماند بالایی از خود نشان می‌دهد درحالی‌که مانند ذرات چندحوزه برای بازگشت به حالت اولیه خود نیاز به نیروی وادارندگی کم دارد. در ادامه و با کاهش اندازه، ذره به قدری کوچک می‌شود که صرفاً می‌تواند پذیرای یک حوزه مغناطیسی درون خود باشد. دوقطبی‌های مغناطیسی در ذرات تک حوزه فرومغناطیس به صورت یکنواختی هم‌راستا بوده و به صورت ذاتی در مغناطش اشباع به سر می‌برند. در این شرایط و مادامی‌که اندازه ذره نزدیک به حد بحرانی تک‌حوزه شدن باشد، تغییر جهت مغناطیسی ذره به انرژی زیادی نیاز خواهد داشت؛ به عبارت دیگر، ذرات تک‌حوزه با اندازه‌ای نزدیک به اندازه بحرانی تک‌حوزه شدن نیروی وادارندگی بسیار بالایی دارند؛ زیرا در ذرات مغناطیسی چندحوزه، تغییر جهت مغناطیسی از طریق تغییرات تدریجی در مرز بین حوزه‌های مغناطیسی (مشابه مرز دانه در مواد چندبلوری) صورت می‌گیرد که این فرآیند به دلیل بسیار کوچک بودن این ناحیه در مقایسه با حوزه مغناطیسی نیاز به انرژی چندان زیادی ندارد (شکل ۱۲). درحالی‌که تغییر راستای میدان مغناطیسی در ذرات تک حوزه نیازمند تغییر جهت تک‌تک دوقطبی‌های مغناطیسی سازنده ذره است که با صرف انرژی بسیاری همراه خواهد بود. از این رو ذرات مغناطیسی تک‌حوزه مادامی‌که اندازه‌ای نزدیک به اندازه بحرانی تک‌حوزه شدن دارند، دارای نیروی وادارندگی مغناطیسی بالایی نسبت به ذرات چندحوزه‌ای مشابه خود خواهند بود.

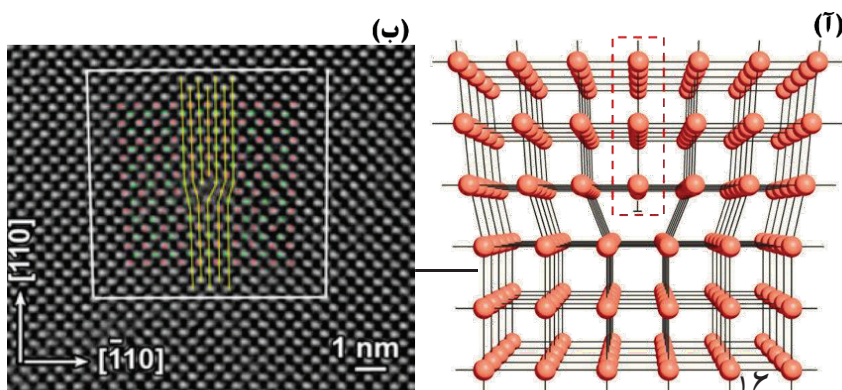


شکل ۱۲: روند تغییر جهت دوقطبی‌های مغناطیسی در مرز میان دو حوزه مغناطیسی.

ذرات مغناطیسی تک‌حوزه مادامی که اندازه آنها بیشتر از حد بحرانی ابرپارامغناطیس باشد، از نظر مغناطیسی ذرات پایداری هستند. با این حال، با کاهش اندازه تا حد بحرانی ابرپارامغناطیس، تغییر چشم‌گیری در مقدار نیروی وادارندگی نانوذرات مغناطیسی تک‌حوزه پیش می‌آید. به این ترتیب که با کاهش اندازه، نیروی وادارندگی ذرات مغناطیسی افت شدیدی کرده و با گذر از حد ابرپارامغناطیس به صفر می‌رسد. آنچه در این ناحیه موجب تسهیل تغییر جهت دوقطبی‌های مغناطیسی می‌شود، آثار ناشی از کاهش انرژی چسبندگی اتم‌های تشکیل دهنده ماده در ابعاد نانو است که یکی از نتایج آن کاهش دمای ذوب نانوذرات نسبت به حالت توده‌ای آنهاست. در این شرایط، با کاهش اندازه ذرات، به دلیل کاهش نیروی چسبندگی اتم‌ها، نیروی مورد نیاز برای تغییر جهت دوقطبی‌های مغناطیسی کاهش می‌یابد و ماده از یک فرومغناطیس سخت مجدداً به فرومغناطیس نرم تغییر رفتار می‌دهد.

با کاهش اندازه ذره به کمتر از حد بحرانی ابرپارامغناطیس، معمولاً کمتر از ۲۰ nm، انرژی چسبندگی میان اتم‌های ماده به قدری کاهش می‌یابد که دوقطبی‌های مغناطیسی با جذب انرژی از محیط به راحتی از حالت هم‌راستا خارج می‌شود. از این رو با حذف میدان مغناطیسی خارجی و با گذشت زمان معینی که بستگی به اندازه نانوذره مغناطیسی و جنس آن دارد، دوقطبی‌های مغناطیسی جهت‌گیری تصادفی پیدا کرده و ماده از نظر مغناطیسی خنثی می‌شود. گذار از حالت فرومغناطیس به ابرپارامغناطیس برای یک ذره علاوه بر اندازه، به دما نیز ارتباط دارد. بر این اساس برای یک نانوذره مغناطیسی در حجم ثابت دمایی موسوم به دمای انسداد T_B تعریف می‌شود که نانوذره در دماهایی پایین‌تر از آن رفتار فرومغناطیس و بالاتر از آن رفتار ابرپارامغناطیس بروز می‌دهد. با بیانی ساده، دمای انسداد دهنده دمایی است که انرژی لازم برای برچیده شدن نظم موجود در جهت‌گیری دوقطبی‌های مغناطیسی فراهم می‌شود. به همین ترتیب در دمای ثابت برای یک ماده مشخص حجم انسداد V_B تعریف می‌شود که ذرات بزرگ‌تر از این حجم خاصیت فرومغناطیس داشته و در اندازه‌های کوچک‌تر از آن رفتار ابرپارامغناطیس از خود نشان می‌دهند.

۷-۱ افزایش استحکام مواد ریزدانه



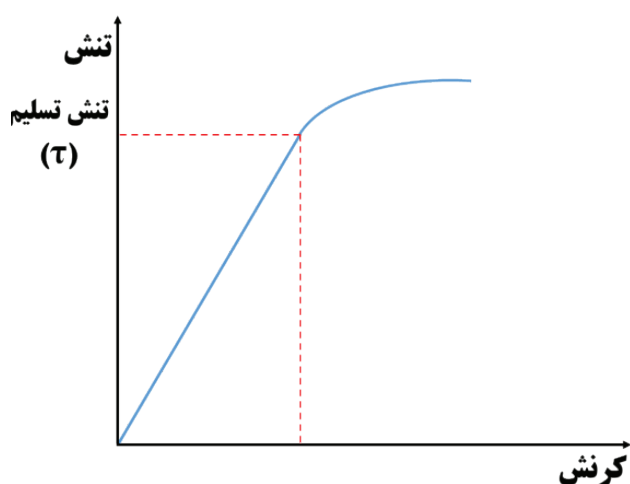
شکل ۱۳: (آ) طرحی از یک نابه‌جایی در ساختار بلوری مکعبی ساده [۲۳] و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از یک نابه‌جایی در بلور منگنز سولفید (MnS) با ساختار بلوری مکعبی ساده [۹].

در بخش نانومواد سه‌بعدی بیان شد که بسیاری از مواد بلورین از دانه‌های کوچکی که در محلی به نام مرزدانه به هم متصل هستند تشکیل شده است. در بسیاری از موارد دانه‌های تشکیل

خواص مواد در ابعاد نانو

دهنده ماده بلور کامل و بدون نقص نیستند؛ یکی از نقص‌های مهم در ساختار یک بلور نابه‌جایی^{۳۱} نام دارد. با ساده‌ترین بیان، نابه‌جایی عبارت است از قرارگیری تعدادی از اتم‌های سازنده یک بلور در راستای یک صفحه در محلی غیر از آنچه نظم بلوری حکم می‌کند. شکل ۱۳ نشان دهنده یک نوع نابه‌جایی در شبکه بلوری مکعبی ساده است.

در حالت کلی برای مواد جامد دو نوع تغییر شکل در اثر اعمال نیروی مکانیکی تعریف می‌شود: تغییر شکل کشسان^{۳۲} یا برگشت‌پذیر و تغییر شکل مومسان^{۳۳} یا برگشت‌ناپذیر. یک فنر فلزی را در نظر بگیرید، هنگامی که آن را به‌طور ملایم می‌کشیم، تغییر شکل فنر برگشت‌پذیر بوده و با رها کردن آن، به شکل اولیه برمی‌گردد؛ با این حال اگر فنر را با نیروی زیاد و بیش‌ازحد بکشیم، فنر پس از رها کردن دیگر شکل اولیه خود را بازیابی نخواهد کرد. این دو مورد مثالی ساده از دو نوع تغییر شکل مواد جامد هستند. اگر منحنی نیروی اعمال‌شده به فنر به‌عنوان تابعی از تغییر شکل آن را رسم کنیم، ناحیه‌ای که در آن تغییر شکل کشسان وجود دارد منحنی خطی خواهد بود و هنگامی که تغییر شکل مومسان رخ می‌دهد منحنی از حالت خطی خارج خواهد شد (شکل ۱۴). چنین منحنی‌هایی را منحنی تنش - کرنش^{۳۴} می‌نامند. محور افقی این منحنی دهنده نسبت تغییر طول (ΔL) به طول اولیه (L) که کرنش (ϵ) نامیده می‌شود (رابطه ۳) و محور عمودی دهنده نیروی واردشده (F) بر واحد سطح (A) که تنش (δ) نامیده می‌شود (رابطه ۴)، است.



شکل ۱۴: منحنی تنش - کرنش برای یک جامد چند بلوری.

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (۳)$$

$$\delta = \frac{F}{A} \quad (۴)$$

بیشینه تنشی که یک ماده می‌تواند تحمل کند بدون آن که تغییر شکل مومسان دهد را در اصطلاح تنش تسلیم τ ^{۳۵} می‌نامند. بر این اساس با اعمال تنشی بیش از تنش تسلیم به یک ماده، ماده دچار تغییر شکل بازگشت‌ناپذیر می‌شود. هر چه تنش تسلیم یک ماده بیشتر باشد، مقاومت آن در برابر تغییر شکل برگشت‌ناپذیر بیشتر بوده و در اصطلاح استحکام یا سختی بیشتری دارد.

عامل ایجاد تغییر شکل مومسان در مواد چن‌دبلوری حرکت نابه‌جایی‌ها است. نابه‌جایی‌ها امکان جابه‌جایی و حرکت درون ساختار بلور را دارند، از این رو موجب کاهش استحکام یک بلور شده و امکان تغییر شکل مومسان آن را فراهم می‌کنند. اندازه دانه‌ها و حجم مرز دانه‌ها یکی از مهم‌ترین عواملی است که تعیین‌کننده خواص مکانیکی یک ماده جامد

³¹ Dislocation

³² Elastic deformation

³³ Plastic deformation

³⁴ Stress-strain curve

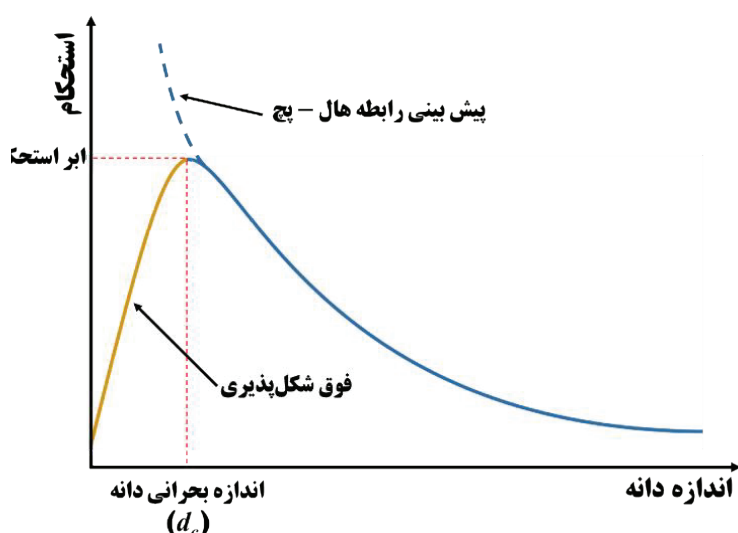
³⁵ Yield stress

چندبلوری است. مرزدانه‌ها در یک ماده مانع از حرکت ناب‌جایی‌ها می‌شوند، از این رو افزایش مرزدانه‌ها در یک ماده چندبلوری موجب می‌شود تا استحکام آن ماده در برابر تغییر شکل موم‌سان افزایش یابد. کاهش اندازه دانه‌ها در یک ماده چندبلوری موجب افزایش چشم‌گیر مرزدانه‌ها در ماده شده و در نتیجه استحکام آن را افزایش می‌دهد.

نشان داده شده است که استحکام یا سختی یک ماده چندبلوری ارتباط مستقیمی با معکوس ریشه دوم اندازه دانه‌های سازنده آن دارد ($d^{-1/2}$). رابطه‌ای که دهنده ارتباط میان اندازه دانه و تنش تسلیم یک ماده است را رابطه هال - پچ^{۳۶} (رابطه ۵) می‌نامند.

$$\tau = \tau_0 + kd^{-1/2} \quad (5)$$

در رابطه فوق τ_0 و k دو ثابت هستند که برای مواد مختلف باید تعیین گردد. رابطه هال - پچ پیش‌بینی می‌کند که استحکام مواد چندبلوری با کاهش اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد؛ که این افزایش با ریشه دوم اندازه دانه در ارتباط است. آنچه رابطه هال - پچ (رابطه ۱۱) برای استحکام مواد جامد چندبلوری از جمله انواع فلزات پیش‌بینی می‌کند، برای مواد با دانه‌های میکرومتری کاملاً برقرار است؛ با کاهش اندازه دانه‌ها و ورود آنها به ابعاد نانو نیز استحکام ماده با کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد. با این وجود مشاهدات تجربی نشان داده است که این افزایش دائمی نیست و تا اندازه خاصی که موسوم به اندازه بحرانی (d_c) است، ادامه می‌یابد. هنگامی که اندازه دانه‌های ماده جامد برابر اندازه بحرانی می‌شود، این ماده بیشترین تنش تسلیم را از خود نشان داده و در اصطلاح دارای ابر استحکام^{۳۷} می‌شود. پس از این نقطه و با کاهش هرچه بیشتر اندازه دانه‌ها، استحکام ماده به شدت کاهش یافته و در اصطلاح ماده رفتار فوق شکل‌پذیری^{۳۸} از خود نشان می‌دهد (شکل ۱۵).



شکل ۱۵: استحکام مواد جامد چندبلوری به عنوان تابعی از اندازه دانه‌ها.

اندازه بحرانی که پس از آن ماده جامد چندبلوری استحکام خود را از دست می‌دهد در حدود ۲۰ - ۱۰ nm تعیین شده است. افزایش استحکام ماده با کاهش اندازه دانه‌ها به استحکام بخشی مرزدانه‌ای^{۳۹} معروف است. با کاهش بیش‌ازحد دانه‌ها، در عمل کل ماده تبدیل به مرزدانه می‌شود. در این هنگام لغزش و حرکت دانه‌ها در میان مرزدانه‌ها به راحتی و با اعمال تنش اندکی میسر می‌شود؛ از این رو در موادی با دانه‌های کوچک‌تر از اندازه بحرانی رفتار فوق شکل‌پذیری^{۴۰} مشاهده می‌شود. این مواد نرم بوده و با اعمال اندکی نیرو تغییر شکل می‌دهند.

³⁶Hall - Petch

³⁷ Super strength

³⁸ Super deformability

³⁹Grain boundary strengthening

⁴⁰Super ductility

- [1] Gold nanoparticles dispersed in water. December 2018; Available from: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Au_nanoparticles.jpg.
- [2] Quantum Dots & Nanoparticles. December 2018; Available from: https://archive.education.mrsec.wisc.edu/background/quantum_dots/.
- [3] Vincenzo, A., et al., Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017. 29(20): p. 203002.
- [4] Mody, V., et al., Introduction to metallic nanoparticles. *Journal of Pharmacy And Bioallied Sciences*, 2010. 2(4): p. 282-289.
- [5] Kinoshita, S., S. Yoshioka, and J. Miyazaki, *Physics of structural colors*. *Reports on Progress in Physics*, 2008. 71(7): p. 076401.
- [6] Yoshioka, S., 6 - Structural Color in Nature: Basic Observations and Analysis, in *Pattern Formations and Oscillatory Phenomena*, S. Kinoshita, Editor. 2013, Elsevier: Boston. p. 199-251.
- [7] History and application of silver. December 2018; Available from: <http://silverpower.eu/knowledge-base>.
- [8] Mehrmohammadi, M., et al., Enhanced pulsed magneto-motive ultrasound imaging using superparamagnetic nanoclusters. *Nanotechnology*, 2011. 22(4).
- [9] Zhou, Y.T., et al., Strain-induced preferential dissolution at the dislocation emergences in MnS: an atomic scale study. *Philosophical Magazine*, 2015. 95(22): p. 2365-2375.

۱- فناوری نانو در تشخیص بیماری‌ها

فناوری نانو امکان تشخیص بیماری‌ها را با روش‌های نوین و دقت و سرعت زیاد و هزینه کم فراهم کرده است. این موارد را می‌توان مهم‌ترین مزیت‌های استفاده از نانوساختارها در تشخیص بیماری‌ها دانست. فناوری نانو فرصت‌های بسیاری پیش‌روی بهداشت و سلامت جوامع انسانی گذاشته که استفاده از آنها بر توانایی بشر برای مقابله با بیماری‌هایی مانند انواع سرطان‌ها افزوده است. در حال حاضر، روش‌های متنوعی برپایه فناوری نانو برای تشخیص بیماری‌ها گسترش یافته و تجاری شده است و روز به روز نیز به تعداد آنها افزوده می‌شود.

۱-۱- نانوزیست‌حسگرها

حسگرها ادواتی هستند که با استفاده از آنها می‌توان اقدام به آشکارسازی‌ها و سنجش‌های مختلف کرد. گیرنده‌های موجود در بدن؛ مانند گیرنده‌های فشاری، دمایی و چشایی اطلاعات لازم برای درک وضعیت بدن را به مغز ارسال می‌کنند. با دقت، به ساختار این حسگرهای درونی بدن متوجه خواهید شد که قسمتی از این گیرنده‌ها، تغییرات متغیر مورد نظر را دریافت و حس می‌کند. متغیر همان چیزی است که قرار است بررسی شود و آن را به شکل کلی، آنالیت^۱ می‌نامند. برای مثال، در گیرنده چشایی، مولکول‌های سطحی می‌توانند به مولکول‌های غذا در دهان متصل شوند و بنابراین، وجود آن را در محیط تشخیص دهند. در اینجا، مولکول‌های غذا نقش آنالیت را دارند. پس از حس کردن وجود یا تغییر متغیر، پیامی به صورت تکانه‌های الکتریکی از طریق اعصاب به سیستم عصبی مرکزی ارسال می‌گردد. این پیام با تغییرات متغیر متناسب و مرتبط است. در نهایت، دستگاه عصبی مرکزی و به ویژه قشر مغز، پیام‌های دریافتی از گیرنده‌ها را به نحوی ترجمه می‌کند که برای ما قابل درک باشد؛ مثلاً مزه ترش آبلیمو!

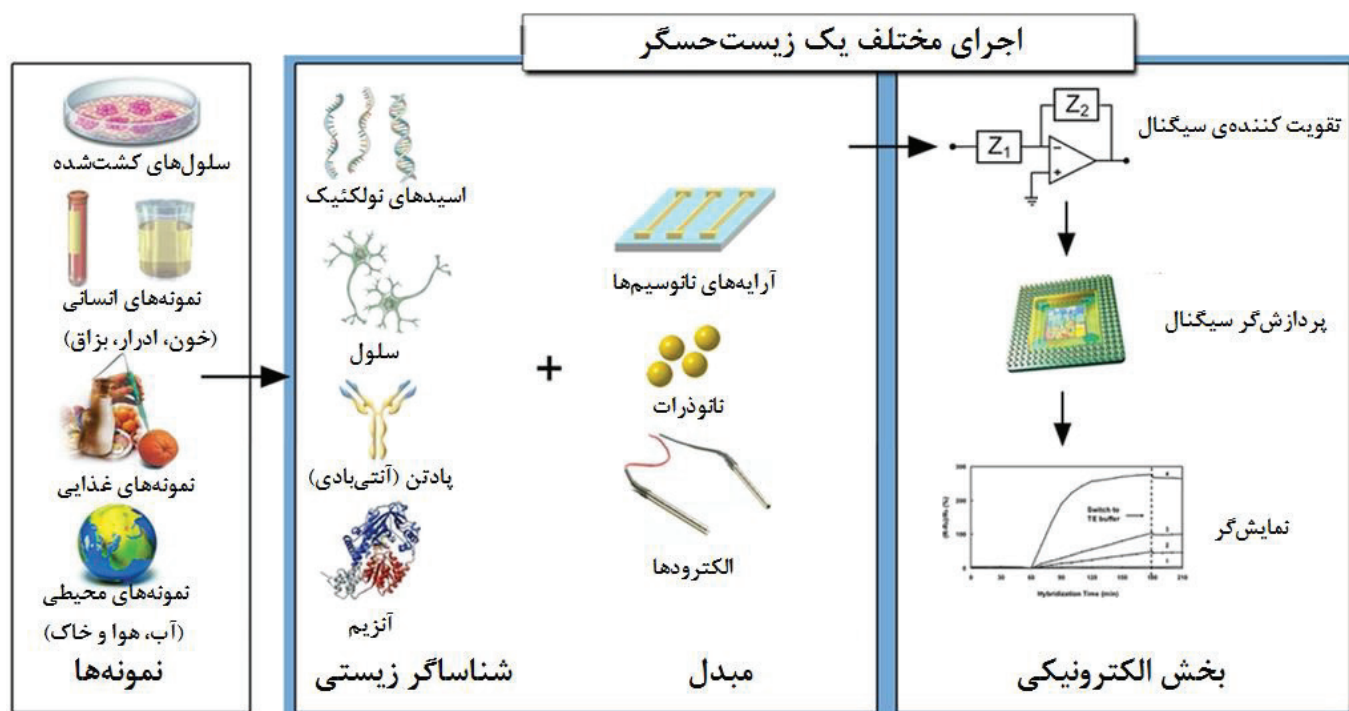
حسگر وسیله‌ای است که می‌تواند یک متغیر را شناسایی کند و حضور، فعالیت و مقدار آن را مخابره نماید. حسگر باید پس از شناسایی و سنجش متغیر هدف، پیام یا سیگنالی^۲ را مخابره و به نحوی ترجمه کند که برای گیرنده پایین‌دست قابل درک باشد. یک حسگر مناسب باید ویژگی‌های خاصی داشته باشد؛ از جمله: پاسخ سریع، سرعت بازیافت مناسب، حساسیت نسبت به وجود یا تغییرات آنالیت با محدوده مناسب، بازگشت‌پذیری و قابلیت مصرف چندباره، قیمت مناسب، و در نهایت، انتخاب‌پذیری زیاد.

مهم‌ترین بخش تمامی حسگرها، قسمتی است که وظیفه اندرکنش با آنالیت را برعهده دارد و امکان آشکارسازی و سنجش آن را فراهم می‌کند؛ این جزء را شناساگر می‌نامیم اندرکنش آنالیت و شناساگر که برای شناسایی متغیرهای مختلف بکار می‌رود، می‌تواند به صورت شیمیایی، الکتریکی، الکترواستاتیکی و مکانیکی باشد. در نهایت، خروجی این اندرکنش به صورت پیغامی است که قابلیت آشکارسازی و ترجمه را دارد. ساده‌ترین نوع پیغام می‌تواند به صورت تغییر رنگ باشد اما امروزه مطلوب‌ترین پیغام حاصل از اندرکنش جزء شناساگر و آنالیت، پیغام الکتریکی است که علاوه بر امکان شناسایی آنالیت، سنجش کمی آن را نیز مقدور می‌کند.

^۱.Analyte

^۲.Signal

حال اگر بخشی از جزء شناساگر یک حسگر از مولکول‌ها و ساختارهای زیستی تشکیل شده باشد یا فرایند آشکارسازی و سنجش مبتنی بر فرایندی زیستی باشد، یک زیست‌حسگر^۱ خواهیم داشت. مولکول‌های مورد استفاده در یک زیست‌حسگر ممکن است از انواع مختلفی باشند؛ از جمله پادتن، پادگن، اسیدهای نوکلئیک^۲، آنزیم‌ها^۳، تک رشته‌های DNA و بسیاری از ساختارهای زیستی، که توان اندرکنش با محرک‌های مختلف در محیط پیرامون را دارند. یک سامانه کامل زیست‌حسگر دارای سه بخش اصلی است: شناساگر یا گیرنده زیستی^۴ که با آنالیت اندرکنش می‌دهد و پیغام اولیه را ایجاد می‌کند، مبدل^۵ که وظیفه آشکارسازی و سنجش آنالیت و تولید پیغام قابل ترجمه را برعهده دارد و بخش الکترونیکی که ترجمه پیغام ارسالی را انجام می‌دهد.



شکل ۱: انواع نمونه‌ها و مولکول‌های زیستی مورد استفاده در حسگرهای زیستی [۱]

بخش الکترونیکی زیست‌حسگر دارای سه بخش تقویت‌کننده سیگنال، پردازشگر سیگنال و نمایشگر است. در شکل ۱ بخش‌های مختلف یک زیست‌حسگر به همراه مثال‌هایی برای اجزای اصلی نشان داده شده است. به طور خلاصه، فرایند تشخیص و اندازه‌گیری در یک زیست‌حسگر به این صورت انجام می‌گیرد: پس از شناسایی متغیر توسط مولکول زیستی (گیرنده)، پیغام اولیه‌ای تولید می‌شود که توسط بخش مبدل حسگر به بخش الکترونیکی ارسال می‌شود. پیغام اولیه به تقویت‌کننده سیگنال در بخش الکترونیکی می‌رسد و پس از تقویت، به واحد پردازش که وظیفه ترجمه پیغام را برعهده دارد، تحویل داده می‌شود. در نهایت، نمایشگر زیست‌حسگر پیغام اولیه را که اکنون ترجمه هم شده است، به کاربر منتقل می‌کند. انواع گوناگونی از مبدل‌ها وجود دارند که از ترکیب مولکول‌های زیستی، به عنوان دریافت‌کننده و پدیده‌های

۱. Biosensor
۲. Nucleic acid
۳. Enzyme
۴. Bioreceptor
۵. Transducer

فیزیکی قابل تبدیل به پیغام الکتریکی مانند پدیده‌های نوری، الکتروشیمیایی، جرمی و حرارتی برای آشکار سازی و سنجش بهره می‌برند.

یکی از اولین و البته پرکاربردترین حسگرهای زیستی، الکترودهای آنزیمی برای سنجش سطح گلوکز خون بودند که به دستگاه قند خون معروف شده‌اند. گلوکز در بدن به وسیله آنزیم گلوکز اکسیداز^۱، اکسید می‌شود. پس در این حسگر، گلوکز به عنوان آنالیت و آنزیم گلوکز اکسیداز، شناساگر یا گیرنده است.

نانوزیست‌حسگر^۲، زیست‌حسگری است که برای افزایش کارایی آن، از نانومواد در طراحی و ساخت بخش‌های اصلی‌اش استفاده شده‌است. معمولاً از انواع نانومواد برای ساخت و بهبود مبدل، که شامل گیرنده و واسط الکتریکی است، استفاده می‌شود. از جمله پرکاربردترین نانومواد مورد استفاده می‌توان به نقاط کوانتومی، نانوذرات فلزی، نانوذرات سیلیکا، فولرن، نانولوله‌های کربنی، گرافن و نانوسیم‌ها اشاره کرد. ویژگی‌های خاص نانومواد باعث می‌شود که اتصال جزء شناساگر به آنالیت، در جذب نوری، طیف نشری، رفتار پلاسمون‌های سطحی، رسانایی، پتانسیل الکتروشیمیایی و دیگر ویژگی‌های آنها تغییری ایجاد کند. برای مثال، می‌توان عملکرد نانوحسگرهایی را مطالعه کرد که در ساختارشان از نانومواد یک بعدی، از جمله نانوسیم‌ها یا نانولوله‌ها، استفاده شده‌است. نانومواد یک بعدی امکان اتصال به مولکول‌های شناساگر مختلفی را دارند. به دلیل خواص سطحی ویژه، اندرکنش شناساگرها با آنالیت باعث تغییر در رسانایی نانومواد می‌شود. برای نمونه، نانوسیم‌های سیلیکونی پوشش داده شده با بیوتین^۳ برای ردیابی پروتئین استرپتاویدین^۴، که نوع خاصی از باکتری‌ها آن را تولید می‌کند، بسیار حساس است. مثال دیگر کاربرد نانومواد، استفاده از نقاط کوانتومی نیمه‌رسانا برای شناسایی گاز NO است؛ مقدار نشر نور این نقاط کوانتومی در حضور گاز افزایش می‌یابد. این افزایش حساسیت باعث آن می‌شود که حسگر بتواند مقادیر بسیار کم آنالیت را که در حسگرهای قدیمی‌تر قابل تشخیص نبود، شناسایی کند؛ حتی در حد یک مولکول! توانایی زیاد نانوزیست‌حسگرها در تشخیص گونه‌های مختلف با غلظت بسیار کم برای آنها در حوزه‌های مختلف کاربردهای فراوانی ایجاد می‌کند. تشخیص زودهنگام انواع بیماری‌ها، آشکار سازی عوامل بیماری‌زا در محیط، کشف مواد منفجره در سیستم‌های امنیتی، یافتن سموم موجود در محصولات غذایی و دارویی و سنجش شاخص‌های سلامتی در جریان خون از جمله کاربردهای امروزی نانو زیست‌حسگرها هستند.

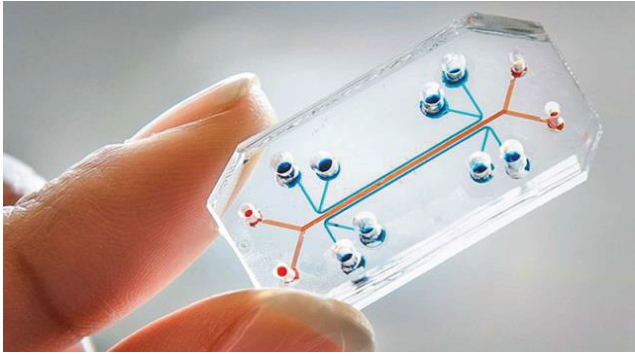
^۱. Glucose oxidase

^۲. Nanobiosensor

^۳. Biotin

^۴. Streptavidin

۱-۲- سامانه‌های آزمایشگاه روی تراشه



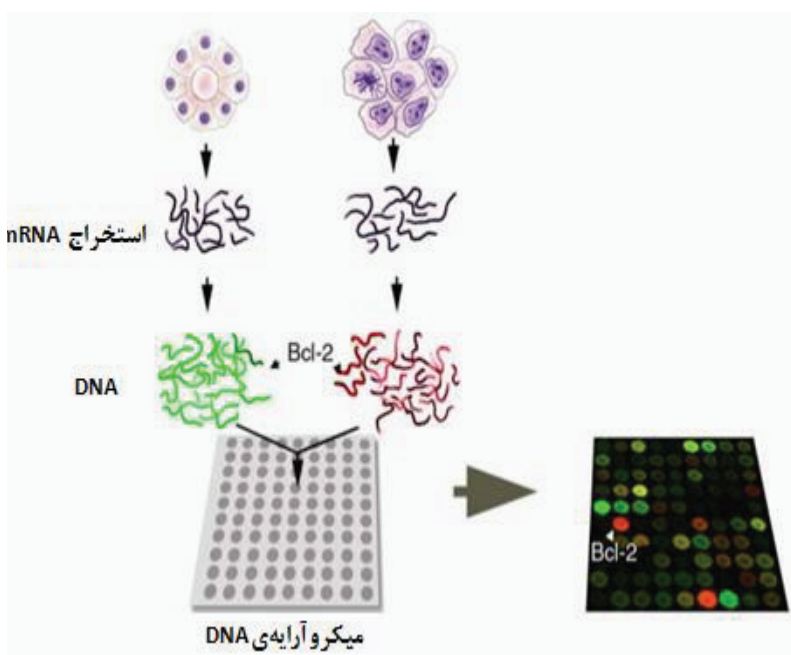
شکل ۲: نمونه یک آزمایشگاه روی تراشه

یکی از اولین مفاهیمی که با شنیدن نام فناوری نانو به ذهن می‌رسد، کوچک‌سازی یا مینیاتوری‌کردن^۱ در ساخت و طراحی سامانه‌هاست. از جمله محصولات کوچک‌سازی‌شده بر اساس نگرش موجود در فناوری نانو که بشر تاکنون توانسته است طراحی کند، سامانه‌های آزمایشگاه روی تراشه (LOC)^۲ است. این سامانه‌ها دستگاه‌هایی در اندازه بسیار کوچک ولی با کارایی آزمایشگاهی به وسعت چند متر و چند نفر نیروی

انسانی هستند که از کنار هم قرار گرفتن اجزای نانومتری ساخته شده‌اند. سامانه‌های آزمایشگاه روی تراشه قادر به انجام دادن چندین فرایند آزمایشگاهی روی نمونه‌ها با مصرف مقدار بسیار اندک نمونه (حتی تا مقادیر پیکولیترا) روی تراشه‌ای کوچک‌اند (شکل ۲). فناوری سامانه‌های روی تراشه به سبب اینکه امکان انجام دادن فرایندهایی چون توالی‌یابی DNA، ردیابی مولکول‌های مختلف و حتی سنتز مواد را فراهم می‌کند، نویدبخش پیشرفت‌های فراوانی در طب تشخیصی است.

فناوری‌های ریزسیال^۳ و نانوحسگرها پایه‌های اصلی سامانه آزمایشگاه روی تراشه را تشکیل می‌دهند. علم و فناوری ریزسیال‌ها، دانش و توانایی کار با مقادیر اندک سیالات (10^{-9} تا 10^{-18} لیتر) به وسیله مجراهای میکرومتری است که در آن هر مجرا مقدار ناچیزی سیال را در خود جا می‌دهد و انجام پذیرفتن فرایندهای مختلف و مجزا را ممکن می‌سازد. این سامانه‌ها از تراشه‌های^۴ کوچکی تشکیل شده‌اند و برای تشکیل جریان ریزسیالی، لوله‌هایی با قطر میکرومتری روی آنها تعبیه شده‌است. این سامانه‌ها با نیاز به حجم بسیار کمی از نمونه، تولید مقادیر بسیار کم ضایعات و صرفه‌جویی در وقت و هزینه، به‌عنوان حسگر مولکولی و سلولی و همچنین محلی برای واکنش‌های شیمیایی در مقیاس کوچک کاربرد دارند؛ برای مثال، از سامانه‌های حاوی غشاهای نانومتخلخل برای توالی‌یابی DNA^۵ استفاده می‌شود.

۱-۳- ریزآرایه‌ها



شکل ۳: طرحی از میکروآرایه DNA که ژن مخصوصی به نام Bcl-2 را در سلول‌های سرطانی تشخیص داده‌است.

سامانه‌هایی شامل تعداد زیادی حسگر میکرو یا نانومتری هستند که با نظم مشخصی آرایش یافته‌اند. این سامانه‌ها برای تشخیص DNA، پروتئین‌ها، داروها، سایر مولکول‌ها و یا سلول‌ها کاربرد دارند (شکل ۳). فناوری نانو با ایجاد نانوآرایه‌های متشکل از اجزای نانومتری که حساسیت تشخیصی بیشتری دارند، موجب افزایش حساسیت و دقت تشخیصی نانوآرایه‌ها

^۴ جنس این تراشه‌ها اغلب شیشه یا سیلیکون است.

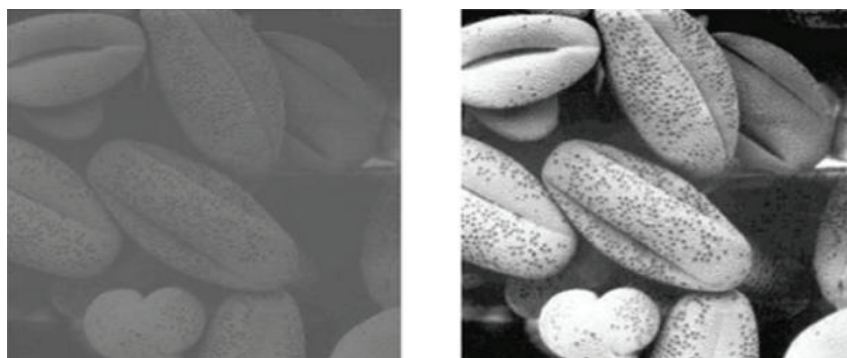
نسبت به میکروآرایه‌های موجود می‌شوند. به عبارتی، با پیشرفت فناوری نانو، میکروآرایه‌ها در حال تبدیل شدن به نانوآرایه‌ها هستند.

۱-۴- روش‌های تصویربرداری پزشکی

در بسیاری از موارد، هدف تصویربرداری‌های پزشکی تشخیص بیماری در مراحل اولیه و غیرپیشرفته است تا موفقیت درمانی افزایش یابد. از دیگر اهداف تصویربرداری، بررسی میزان پیشرفت بیماری یا میزان اثرگذاری درمان بر محدود شدن آن است. برای مثال، در صورتی که مدتی پس از شروع درمان سرطان ریه در تصویربرداری قفسه‌سینه مشاهده شود که اندازه توده سرطانی در مقایسه با قبل از درمان افزایش یافته، می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً درمان بیماری مؤثر واقع نشده است.

امروزه برای دستیابی بهتر به اهداف مطرح شده، عملکرد بسیاری از روش‌های تصویربرداری پزشکی به کمک فناوری نانو بهبود یافته است. یکی از جدیدترین پیشرفت‌ها در این زمینه، استفاده از مولکول‌های مکمل نشانگرهای زیستی برای تشخیص دقیق محل بیماری است. نشانگرهای زیستی^۱ مولکول یا بخشی از یک مولکول هستند که نشانه‌ای از وجود نوعی سلول خاص یا وضعیتی خاص درون بدن به شمار می‌روند. برای مثال، هر نوع سرطان نشانگرهای خاصی دارد که سلول‌های سرطانی آن را تولید می‌کنند. این نشانگرها در محل توده سرطانی تجمع می‌یابند و می‌توانند وارد خون نیز بشوند. مثلاً در خون فردی که به سرطان پانکراس مبتلا شده است، نشانگری به نام CA19-9^۲ افزایش می‌یابد؛ پس با سنجش مقدار این نشانگر در خون افراد می‌توان این بیماری را پایش کرد.

از دیگر پیشرفت‌های تصویربرداری تشخیصی، بهبود تباین یا کنتراست^۳ تصاویر به دست آمده از دستگاه تشخیصی با استفاده از نانومواد است. تباین تصویر به معنای تفاوت شدت رنگ در نقاط مجاور یکدیگر در تصویر است و افزایش آن موجب تفکیک بهتر اجزای تصویر از هم می‌شود (شکل ۴) برای مثال، در رادیوگرافی پرتو ایکس از قفسه سینه، بخش‌های حاوی هوا به دلیل جذب کمتر پرتوها در تصویر به رنگ سیاه دیده می‌شوند؛ در حالی که بافت‌های استخوانی دنده‌ها به دلیل جذب بیشتر امواج، در تصویر به رنگ سفید مشاهده می‌شوند. استفاده از نانومواد که جذب بافت‌های

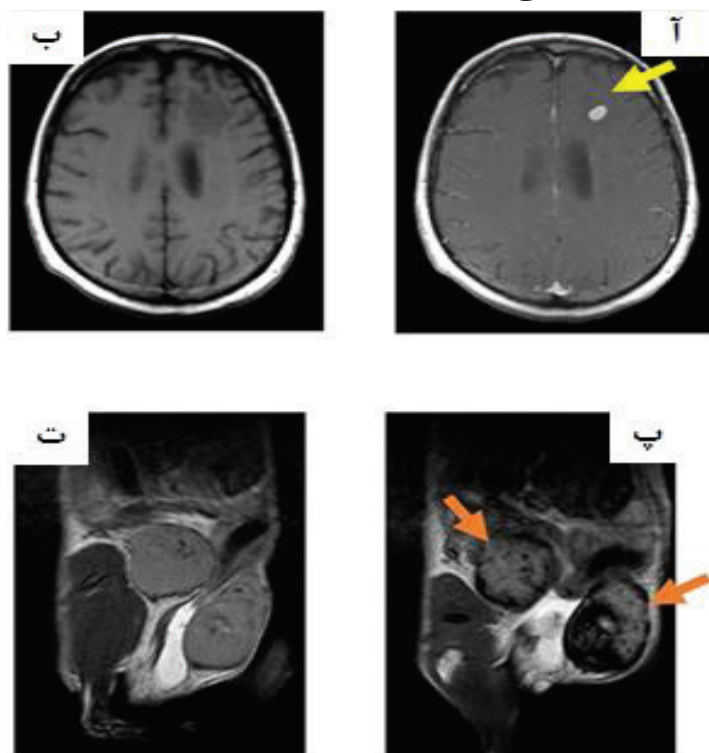


شکل ۴: دو تصویر از یک نمونه Biomarkers با تباین متفاوت [۲].

^۲.Cancer Antigen 19-9

^۳.Contrast

بیمار شده‌اند، موجب افزایش تباین تصویر بین بافت سالم و ضایعات بیماری می‌شود. برای مثال، نانوذرات پرفلوئوروکربن^۱ به عنوان مواد تشدیدکننده تباین تصویر در تصویربرداری‌های هسته‌ای و MRI و نیز تصویربرداری‌های مربوط به رگ‌های خونی کاربرد دارند.



شکل ۵: مثال‌هایی از کاربرد مواد بهیوددهنده تباین در تصویربرداری MRI؛ (آ) پس از تزریق گادولینیوم، (ب) قبل از تزریق گادولینیوم، (پ)، پس از تزریق نانوذرات سوپرپارامگناطیس اکسید آهن، (ت) قبل از تزریق نانوذرات سوپرپارامگناطیس اکسید آهن [۳]

همچنین، از نانوذرات سیلیکونی و فولرین‌هایی که فضای درون آنها از نانوذرات کوچک‌تر پر شده‌است و نیز از نانوذرات مغناطیسی برای بهبود تباین و کیفیت تصویر در MRI استفاده می‌شود (شکل ۵).

در رادیوگرافی پرتو ایکس باید مقادیر زیادی اتم‌های سنگین را به عنوان ماده ایجادکننده تباین وارد بافت کرد و سپس تصویربرداری را انجام داد. این مواد باید شامل اتم‌های سنگین، پایدار، مقرون به صرفه، غیرسمی و بی خطر باشند. نانوذرات به دلیل چگالی اتم‌های سطحی، بیشتر در بهبود کیفیت تصویربرداری مؤثرترند اما مشکل اساسی این نانوذرات، پایداری کم آنهاست. البته برخی از نانوذرات سنگین و پایدار مانند طلا و نقره وجود دارند که اگر بخواهیم از آنها استفاده کنیم، هزینه تصویربرداری افزایش می‌یابد و مقرون به صرفه نخواهد بود. راه حل پیشنهادی، استفاده از کپسول نانوذرات سنگین با پوسته طلاست که تمام ویژگی‌های مورد نظر ما را داشته باشد. از طرفی، با این روش می‌توان پادتن‌های خاصی را که به پادگن‌های موجود در بافت مورد نظر ما متصل می‌شوند، در سطح این نانوساختارها قرار داد تا با تجمع در محل مورد نظر، تصویر با کیفیت‌تری از این ناحیه ایجاد کنند.

۲- فناوری نانو در درمان بیماری‌ها

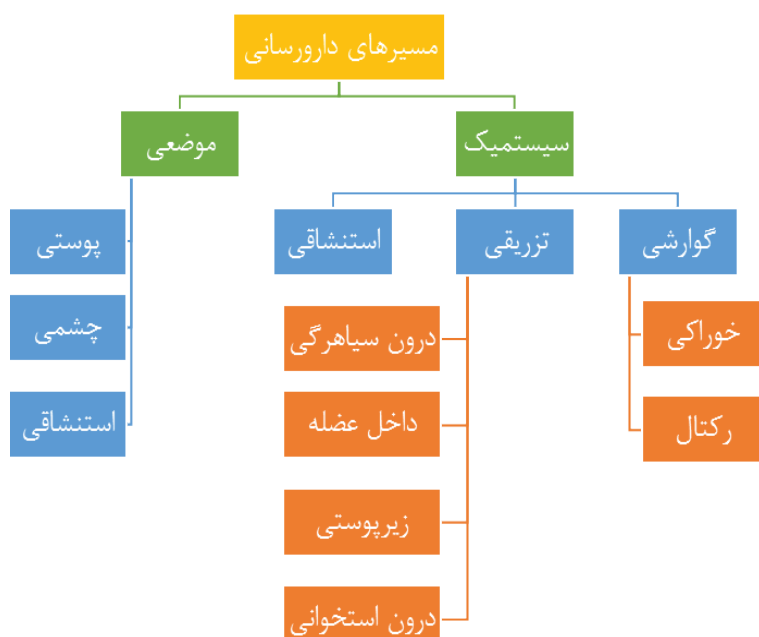
فناوری نانو با بهبود کیفیت روش‌های آزمایشگاهی و تصویربرداری تشخیصی می‌تواند دریچه‌های تازه‌ای در تشخیص زودهنگام بیماری‌های صعب‌العلاج، مانند سرطان، و درمان بهتر این بیماران به‌روزی ما بگشاید.

^۱. پرفلوئوروکربن‌ها (perfluorocarbon) ساختاری مشابه هیدروکربن‌ها دارند؛ با این تفاوت که به جای کربن و هیدروژن از کربن و فلوئور تشکیل می‌شوند.

فردی با علائم بی‌اشتهایی و کاهش وزن ناخواسته از سه ماه پیش، با تشخیص سرطان روده بزرگ تحت شیمی‌درمانی^۱ قرار گرفته‌است. طی فرایند درمان، آزمایش خون بیمار نشان می‌دهد که تعداد گلبول‌های سفید و قرمز از مقادیر طبیعی خود کمتر شده‌است. از طرفی، بیمار دچار مشکلات گوارشی و ریزش مو شده‌است. این موارد از بارزترین عوارض داروهای شیمی‌درمانی است که در اثر تخریب سلول‌های سالم بدن توسط این داروها ایجاد می‌شود. در این میان، روش‌های درمانی مختلف با هدف کاهش این‌گونه عوارض مورد مطالعه و بهره‌برداری قرار می‌گیرند. در میان این روش‌ها، استفاده از نانویست فناوری و روش‌هایی که برای طراحی و سنتز نانوداروهای کارآمد ارائه می‌کند، به نتایج نویدبخشی منجر شده‌است. در این بخش، ابتدا مفاهیم پایه دارورسانی و سپس کاربرد فناوری نانو در این زمینه بررسی می‌شود.

۲- ۱- ۱- مسیرهای دارورسانی

یکی از مفاهیم مطرح در دارورسانی، مسیر تجویز دارو^۲ است که براساس نوع بیماری و نوع دارو می‌تواند به صورت موضعی^۳ یا سیستمیک^۴ مورد استفاده قرار گیرد. از داروهای موضعی، از جمله پمادهای پوستی، صرفاً در محل بیماری استفاده می‌شود. این داروها تأثیرات کمتری بر سلول‌های سالم در سایر نقاط بدن دارند؛ درحالی‌که داروهای سیستمیک، از جمله



شکل ۶: تقسیم‌بندی انواع مسیرهای دارورسانی

تزریقی و خوراکی، در خون پخش می‌شوند و می‌توانند بر تمام بدن مؤثر باشند (شکل ۶). در مثال شیمی‌درمانی که در بالا مطرح شد، داروهای تزریقی در تمام بدن پخش می‌شوند؛ درنتیجه، بخش زیادی از دارو به جای بافت سرطانی، بر بافت‌های سالم اثر می‌گذارد و همین امر بازده درمان را کاهش می‌دهد. از طرفی، به دلیل تأثیرگذاری بر بافت‌های سالم و تخریب آنها، عوارض جانبی دارو افزایش می‌یابد. همانگونه که در شکل (۶) نیز مشاهده می‌کنید، متداول‌ترین مسیرهای دارورسانی عبارتند از: گوارشی^۵، تزریقی^۶، استنشاقی^۷، پوستی^۸.

^۱. شیمی‌درمانی (chemotherapy) به معنای استفاده از داروهایی است که موجب جلوگیری از رشد سلول‌ها و یا القای مرگ سلول‌ها می‌شوند. این داروها علاوه بر مهار سلول‌های سرطانی، بر سلول‌های سالم بدن نیز اثر می‌گذارند و موجب عوارض ناخواسته می‌شوند.

^۲. Route of Drug Administration

^۳. Topical

^۴. Systemic

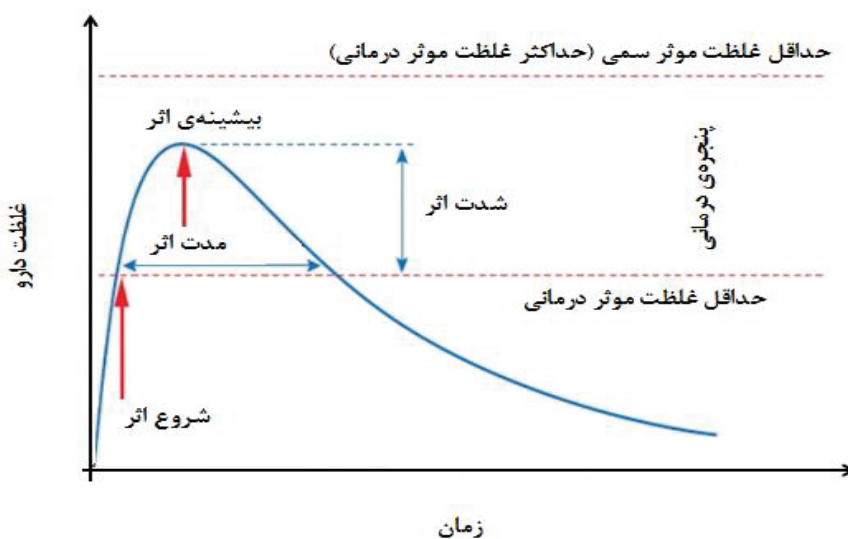
^۵. Enteral/Gastrointestinal

^۶. Injection

^۷. Inhalational

^۸. Dermal

نکته مهم در اثربخشی همه این داروها، رسیدن غلظت دارو به محدوده‌ای است که بتواند بر بافت هدف اثربخشی کافی داشته باشد. به این محدوده از غلظت مؤثر دارو، پنجره درمانی گفته می‌شود. طبق شکل ۷، در صورتی که غلظت دارو در بافت هدف از این محدوده کمتر باشد، اثربخشی کافی نخواهد داشت و بیماری درمان نمی‌شود اما اگر غلظت دارو از این



شکل ۷: نمودار تغییرات غلظت دارو - زمان؛ دارو پس از رسیدن به غلظت کافی در پنجره درمانی اثربخش است.

محدوده بیشتر باشد، تأثیرات سمی^۱ و مخرب بر تأثیرات درمانی غلبه خواهد داشت. بر این اساس، متوجه می‌شویم که چرا هر دارو باید به مقدار مشخص و به تعداد دفعات معینی در شبانه‌روز مصرف گردد تا موجب بهبود بیماری شود. بر اساس مطالبی که در بالا بیان شد، اهداف دارورسانی به طور خلاصه شامل موارد زیر است:

۱. افزایش تأثیرات درمانی دارو
۲. کاهش عوارض ناخواسته دارو
۳. آزادسازی دقیق دارو در بافت هدف و کاهش تأثیر دارو بر بافت‌های سالم

از طرفی، در زمینه کاربرد داروها مشکلاتی مانند جذب کم برخی داروها به خون، انحلال‌ناپذیری برخی داروها در خون و فراهمی زیستی اندک برخی داروها وجود دارد. برای رسیدن به این اهداف و حل مشکلات مطرح شده، تلاش‌های گسترده‌ای صورت گرفته است که یکی از آنها، کاربرد فناوری نانو و نانوزیست‌فناوری در دارورسانی است که با عنوان نانودارورسانی^۲ شناخته می‌شود. با توجه به اینکه در این روش‌های دارورسانی، معمولاً دارو به صورت هدفمند و انتخابی به بافت‌های هدف می‌رسد، به این روش‌ها دارورسانی هدفمند نیز می‌گویند.

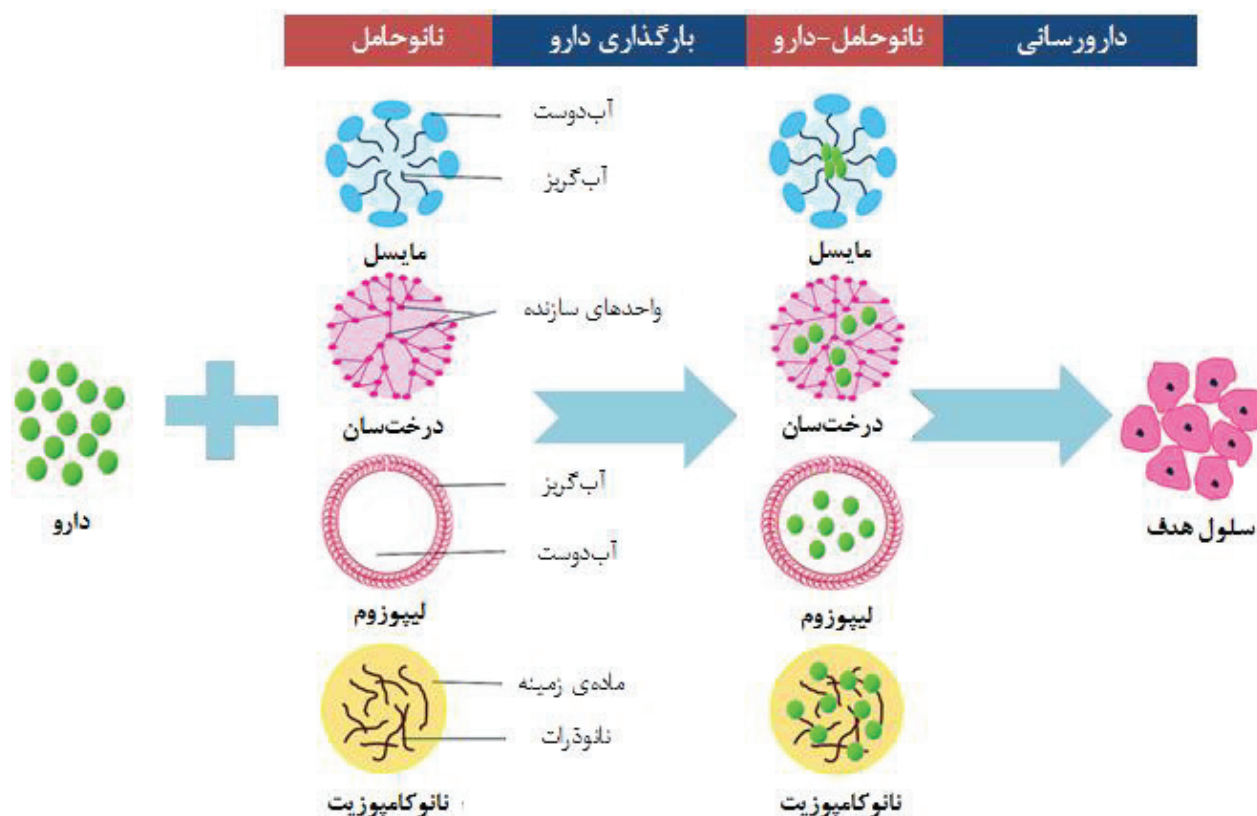
نانودارورسانی به طور کلی شامل رساندن کنترل‌شده و دقیق دارو به بافت هدف به کمک حامل‌های نانومتری است. داروها می‌توانند درون ساختار یا بر سطح نانوحامل‌ها قرار گیرند و با غلظت درمانی مناسب در بافت هدف آزاد شوند. این روش موجب افزایش کارایی و کاهش میزان سمی بودن و عوارض جانبی داروها می‌شود.

^۱. toxic

^۲. Nano Drug Delivery (NDD)

۲-۱-۲ انواع نانوحامل‌ها در دارورسانی هدفمند

انواع نانوحامل‌های مورد استفاده در دارورسانی هدفمند و فرایند کلی بارگذاری دارو در شکل ۸ نشان داده شده‌است.



شکل ۸: انواعی از نانوحامل‌ها و فرایند کلی بارگذاری دارو درون آنها [۴]

لیپوزوم^۱: لیپوزوم‌ها، وزیکول‌هایی^۲ متشکل از دو یا چند لایه فسفولیپید^۳ هستند که فضای آبی مرکزی را احاطه کرده‌اند. ضخامت دولایه فسفولیپیدی حدود ۳ تا ۶ نانومتر است و قطر لیپوزوم‌های متشکل از آنها ممکن است بین ۵۰ نانومتر تا ۵۰۰ میکرومتر باشد. واحدهای تشکیل‌دهنده لیپوزوم، مولکول‌هایی دوگانه‌دوست^۴ اند؛ به این معنی که یک سر قطبی حاوی گروه عاملی فسفات با خاصیت آب‌دوستی^۵ و یک دم غیرقطبی با خاصیت آب‌گریزی^۶ دارند. شباهت ساختاری لیپوزوم‌ها با غشای سلولی این است که هر دو از واحدهای فسفولیپیدی دوگانه‌دوست تشکیل شده‌اند. از جمله تفاوت‌های این دو ساختار نیز می‌توان به وجود پروتئین‌های ویژه در غشای سلول جهت انتشار و انتقال مواد به داخل یا خارج سلول اشاره کرد. لیپوزوم‌ها به سبب ساختار دوگانه‌دوست خود، امکان بارگذاری و حمل داروهای آب‌دوست، آب‌گریز و یا دوگانه‌دوست را دارند.

مایسل: مایسل‌ها^۷ حاصل تجمع مولکول‌های دوگانه‌دوست فسفولیپیدی به صورت تک‌لایه هستند. در صورتی که سرهای آب‌دوست به سمت محیط و دم‌های قطبی به سمت مرکز ساختار قرار گیرند، مایسل عادی تشکیل می‌شود؛ درحالی که

^۱Liposome

^۲.Vesicle

^۳.Phospholipid

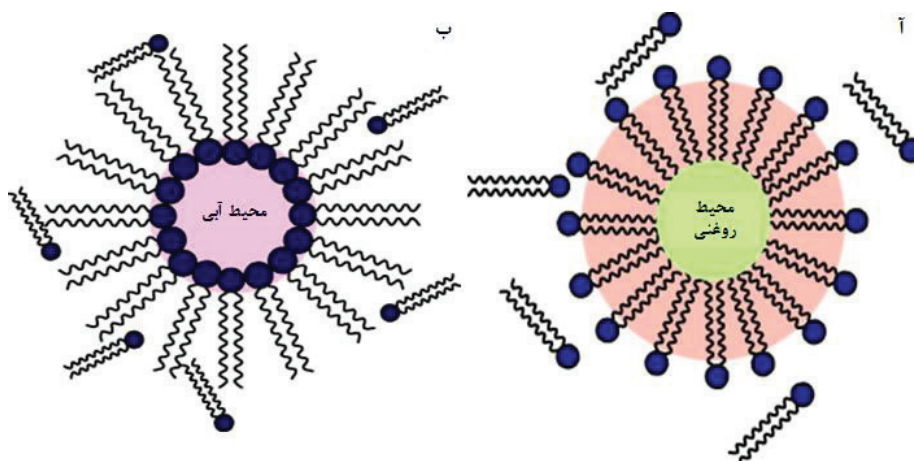
^۴Amphiphilic

^۵Hydrophilic

^۶Hydrophobic

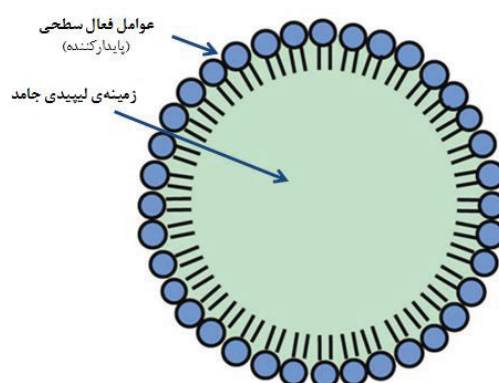
^۷Micelle

اگر سرهای آب‌دوست به سمت مرکز و دم‌های قطبی به سمت محیط ساختار قرار گیرند، ساختار حاصل، مایسل معکوس^۱ نامیده می‌شود (شکل ۹). مایسل‌ها در غلظت مشخصی از مولکول‌های دوگانه‌دوست تشکیل می‌شوند.



شکل ۹: (آ) مایسل و (ب) مایسل معکوس [۵]

نانوذرات لیپیدی جامد^۲: این نانوذرات از ذرات لیپیدی جامد^۳ تشکیل می‌شوند که در محیط آبی، پراکنده و توسط عوامل فعال سطحی^۴ پایدار شده‌اند (شکل ۱۰). از این نانوذرات در دارورسانی هدفمند استفاده می‌شود؛ به این ترتیب که دارو هم‌زمان با فرایند سنتز نانوذرات به ترکیب آن اضافه می‌شود و حامل‌هایی با هسته یا پوسته غنی از دارو به وجود می‌آید (شکل ۱۱). این نانوحامل‌ها پس از ورود به بدن با آنزیم‌های مختلف، از جمله لیپاز^۵، روبه‌رو می‌شوند. لیپاز می‌تواند ساختار لیپیدی این نانوحامل‌ها را به تدریج تجزیه کند. سرعت این فرایند به عواملی مانند نوع لیپید و اندازه آن وابسته است. تاکنون به کمک این نانوحامل‌ها تحقیقات گسترده‌ای در باره ساخت داروهای موضعی، تزریقی و خوراکی انجام گرفته و پیشرفت‌های زیادی نیز حاصل آمده‌است.



شکل ۱۰: طرحی از ساختار نانوذرات لیپیدی جامد [۶]

۱. Reverse micelle

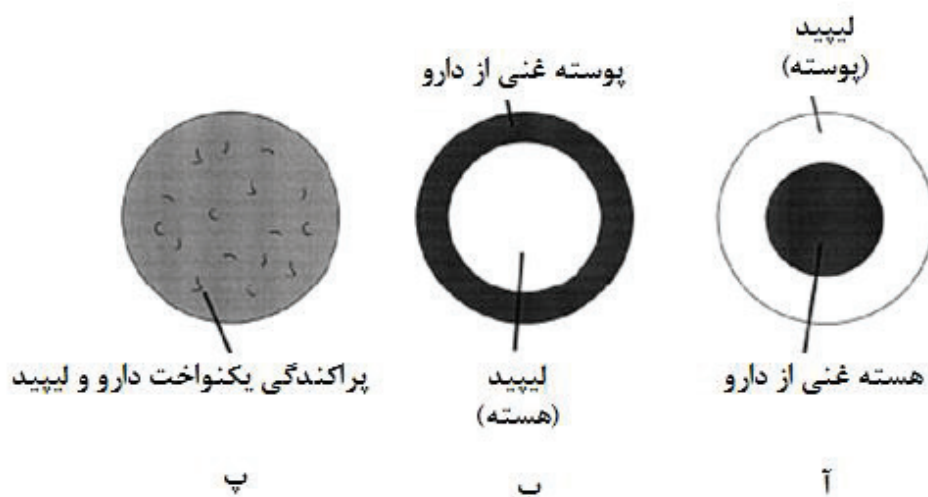
۲. Solid lipid nanoparticles (SLN)

۳. لیپید جامد به چربی‌هایی گفته می‌شود که در دمای اتاق و همچنین در دمای بدن انسان به حالت جامدند.

۴. Surfactant

۵. Lipase

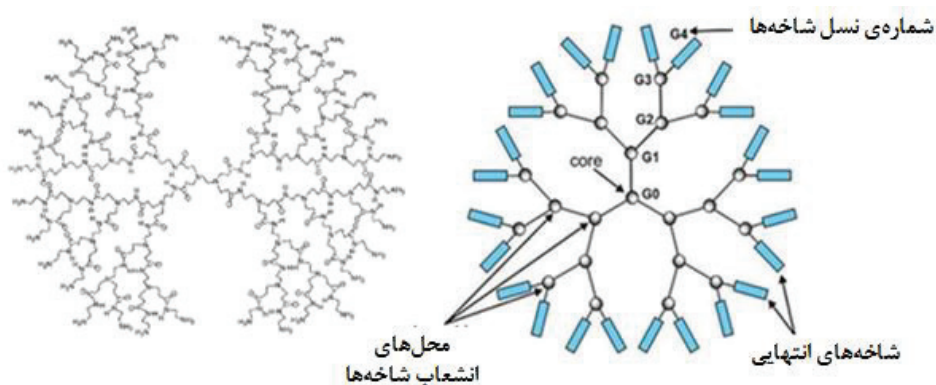
فناوری نانو در تشخیص و درمان بیماری‌ها



شکل ۱۱: (آ) بارگذاری دارو در نانوذرات لیپیدی جامد به عنوان نانوحامل؛ بارگذاری دارو درون هسته نانوحامل، (ب) بارگذاری دارو بر روی پوسته نانوحامل و (پ) پراکندگی یکنواخت دارو در زمینه لیپیدی جامد [۷]

نانوذرات مغناطیسی: نانوذرات مغناطیسی به شکل نانوذرات منفرد یا تجمعی از نانوذرات و اغلب از جنس ترکیبات آهن^۱، نیکل و یا کبالت‌اند و به عنوان نانوحامل در دارورسانی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نانوذرات اغلب خاصیت سوپرپارامغناطیس، فرومغناطیس یا فری مغناطیس دارند. مهم‌ترین ویژگی نانوحامل‌های مغناطیسی، امکان کنترل آنها از خارج از بدن با اعمال میدان مغناطیسی خارجی است؛ به گونه‌ای که بتوان دارو را با اعمال میدان مغناطیسی از خارج از بدن، دقیقاً به محل بیماری هدایت کرد. به این نوع رساندن هدفمند دارو، هدف‌یابی دارو با مغناطیس^۲ گفته می‌شود.

درخت‌سان: درخت‌سان‌ها یا دندریمرها مولکول‌های صفر بعدی منشعبی در ابعاد نانو هستند که از یک هسته مرکزی تشکیل شده‌اند و شاخه‌های جانبی تکرار شونده به صورت مرحله به مرحله مشابه شاخه‌های درخت از آنها منشعب می‌شوند (شکل ۱۲).



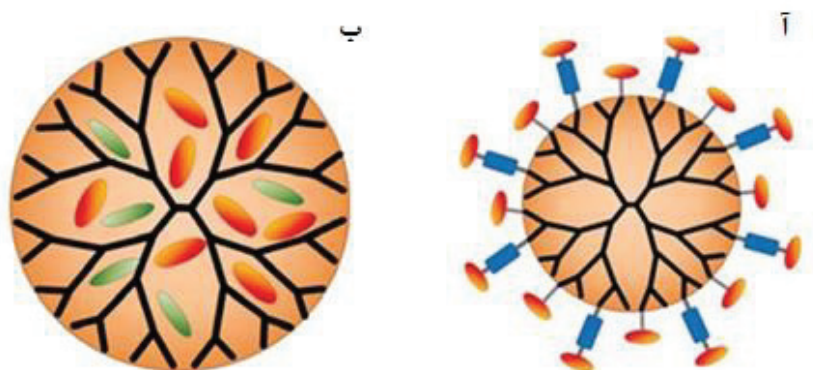
شکل ۱۲: ساختار درخت‌سان‌ها

^۱ از ترکیبات آهن می‌توان به مگنتیت (Fe_3O_4) و مگهمیت (Fe_2O_3) اشاره کرد.

^۲Magnetic drug targeting (MDT)

درخت‌سان‌ها می‌توانند مولکول‌های مختلف را با توجه به اندازه، خواص سطحی^۱ و گروه‌های عاملی موجود در سطح شاخه‌ها، به خود متصل کنند و مانع تخریب مولکول‌ها توسط عوامل خارجی شوند. همچنین، می‌توانند در شرایط محیطی خاصی مولکول‌های متصل به خود را آزاد کنند. همین ویژگی‌ها موجب شده‌است که از درخت‌سان‌ها نیز بتوان به‌عنوان نانوحامل داروها در دارورسانی هدفمند استفاده کرد.

به‌طور کلی، داروها به دو روش می‌توانند به درخت‌سان متصل شوند. روش اول، محبوس شدن فیزیکی دارو درون درخت‌سان است؛ به‌این صورت که دارو با برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند نیروهای آب‌گریز، پیوندهای هیدروژنی یا نیروهای الکتروستاتیک به درخت‌سان متصل می‌شود (شکل ۱۳). برای مثال، اتصال داروی آب‌گریز به هسته درخت‌سان از نوع محبوس شدن فیزیکی داروست. روش دوم به صورت اتصال شیمیایی دارو به گروه‌های عاملی سطحی درخت‌سان است. برخی از این اتصالات شیمیایی به تغییرات pH حساس‌اند؛ برای مثال، دارویی که در pH طبیعی خون^۲ به درخت‌سان متصل است، پس از ورود به اطراف توده سرطانی، که شرایط اسیدی دارد، به دلیل تغییر pH دارو را در آن محل آزاد می‌کند.



شکل ۱۱: روش‌های بارگذاری دارو در درخت‌سان؛
(آ) اتصال شیمیایی دارو به گروه‌های عاملی
سطحی درخت‌سان، (ب) محبوس شدن فیزیکی
دارو درون درخت‌سان [۸]

نانولوله‌ها: انواع نانولوله‌ها، به‌خصوص نانولوله‌های کربنی و نانولوله‌های تیتانیوم دی‌اکسید^۳، قابلیت خود را به عنوان نانوحامل در نانودارورسانی اثبات کرده‌اند. نانولوله‌های کربنی به عنوان نانوحامل داروها، ویژگی‌های منحصربه‌فردی دارند؛ از جمله برداشت^۴ آسان توسط سلول‌های هدف و امکان بارگذاری مقادیر زیاد دارو درون نانولوله. علاوه بر این، امکان عامل‌دار کردن سطح نانولوله‌های کربنی از طریق تشکیل پیوند کووالانسی، این امکان را فراهم می‌کند که بتوان انواع مولکول‌های زیستی و داروها را نیز بر سطح آنها تثبیت کرد.

بسپارها: بسپارها با تنوع بسیار زیاد خود و توانایی اتصال به مولکول‌های مختلف، به شکل نانوذره بسپاری، نانوکره^۵، نانوکپسول^۶ و غیره به‌عنوان نانوحامل در دارورسانی هدفمند کاربرد دارند. برخی از نانوذرات بسپاری توانایی عبور از سد خونی- مغزی^۷ را دارند و امکان دارورسانی به مغز را فراهم می‌کنند. بسپارهای هوشمند^۸ که نسبت به تغییرات محیطی

^۱ خواص سطحی مانند بار الکتریکی در سطح

^۲ pH خون به طور طبیعی در حدود ۷/۳۵ تا ۷/۴۵ است.

^۳ TiO₂

^۴ Cellular Uptake

^۵ Nanosphere

^۶ Nanocapsule

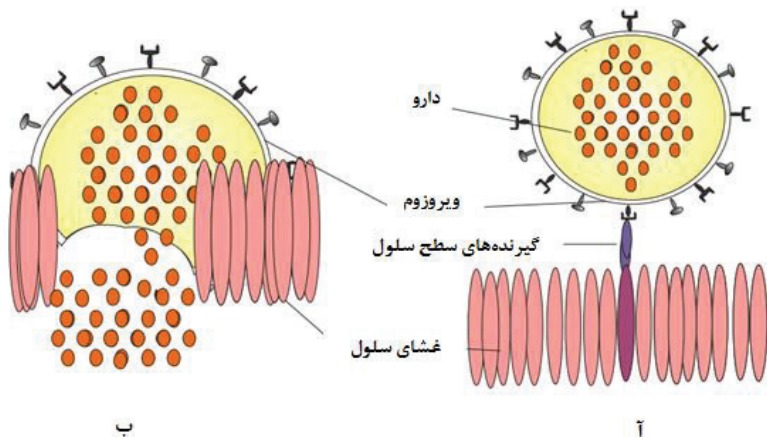
^۷ Blood-Brain Barrier (BBB)

^۸ Smart Polymers

فناوری نانو در تشخیص و درمان بیماری‌ها

دما، رطوبت، pH و غیره حساس‌اند، برای دارورسانی به بافت‌هایی که شرایط محیطی خاصی دارند مناسب هستند. بسیاری همچنین امکان اتصال به پادتن‌ها و پادگن‌های مختلف و دارورسانی اختصاصی به بافت‌های هدف را دارند.

ویروزوم^۱: ویروس قطعه‌ای از اسیدنوکلئیک^۲ است که توسط پوششی پروتئینی به نام کپسید^۳ احاطه شده‌است. ویروس‌ها از نظر زیستی زنده محسوب نمی‌شوند و مرز بین دنیای زنده و غیرزنده هستند. قطر آنها از حدود ۲۰ nm تا ۴۵۰ nm متغیر است. ویروس‌ها آنزیم‌های لازم برای رشد را ندارند؛ بنابراین، برای تولید مثل باید به سلول‌های زنده (جانوری، گیاهی، باکتریایی) متصل و وارد آنها شوند تا از امکانات آنها برای تکثیر خود استفاده کنند. بر همین اساس، ایده استفاده از ویروس‌ها به‌عنوان نانوحامل داروها مطرح شد. در این فرایند، دارو درون ویروس بارگذاری می‌گردد و هم‌زمان با اتصال ویروس به سلول هدف، دارو نیز وارد سلول می‌شود (شکل ۱۲).



شکل ۱۲: ویروزوم به عنوان نانوحامل در دارورسانی هدفمند؛ (آ) اتصال ویروزوم حامل دارو به سطح سلول هدف و (ب) ادغام ویروزوم با غشای سلول هدف و رهاسازی دارو به درون سلول [۹]

فرایند بارگذاری دارو در ویروس به این صورت

است که ابتدا کپسید ویروس، ساختار خود را از دست می‌دهد و اسیدنوکلئیک ویروسی از داخل آن خارج می‌شود. دارو نیز به‌طور هم‌زمان وارد می‌شود و کپسید، آرایش ساختاری خود را باز می‌یابد.

با توجه به اینکه پوشش خارجی ویروس‌ها از جنس پروتئین‌های کپسیدی است، می‌توان سطح کپسید را با مولکول‌های خاصی (لیگاند^۴) عامل‌دار کرد و سپس آن را به بافت خاصی از بدن هدایت نمود. به این ترتیب، می‌توان از نانوحامل ویروسی برای هدف‌گیری و درمان انواع بیماری‌ها از جمله توده‌های سرطانی، عفونت‌های میکروبی، بیماری‌های مربوط به دستگاه ایمنی و همچنین واکسیناسیون و ژن‌درمانی استفاده کرد.

۲-۱-۳ انواع دارورسانی هدفمند

همان‌طور که گفته شد، در نانودارورسانی از نانوحامل‌ها جهت رساندن دارو به محل دقیق بیماری و با هدف اثربخشی بیشتر و کاهش عوارض ناخواسته دارو استفاده می‌شود. این نانوحامل‌ها به طور کلی به دو روش می‌توانند به سلول‌های هدف برسند که با عنوان دارورسانی فعال^۵ و غیرفعال^۶ شناخته می‌شوند.

^۱Virosome

^۲ از جنس DNA یا RNA

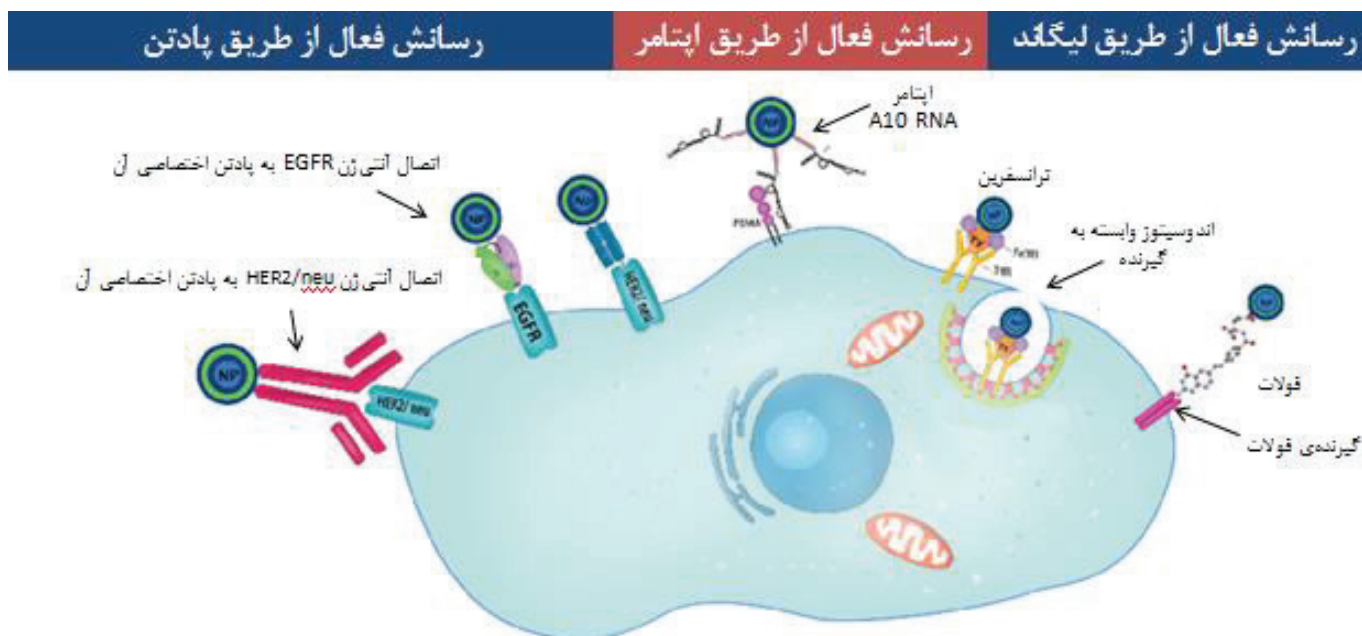
^۳Capsid

^۴Ligand

^۵Active Targeting

^۶Passive Targeting

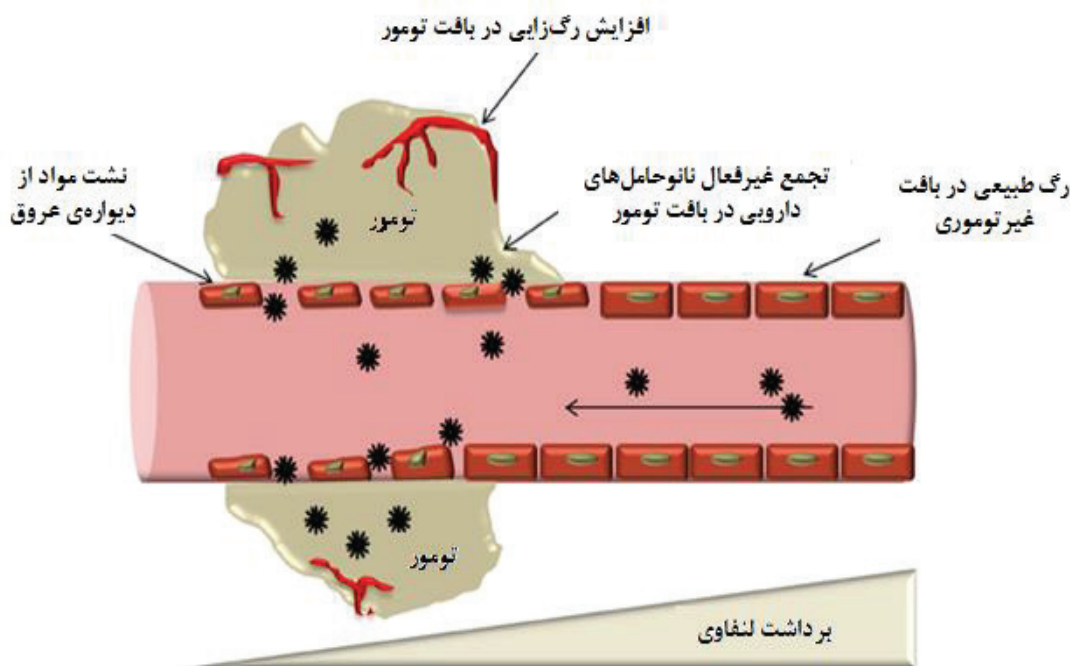
دارورسانی فعال اغلب به معنای اتصال مولکول‌هایی با ساختار خاص به سطح حامل دارو و ورود آن به بدن و در نتیجه، اتصال به سلول‌های هدف است. سلول‌های هدف بر سطح خود مولکول‌هایی دارند که از نظر ساختاری مکمل مولکول‌های سطح نانوحامل‌اند. در اینجا مولکول‌های سطح نانوحامل و مولکول‌های سطح سلول هدف شبیه به قفل و کلید به یکدیگر متصل می‌شوند و اختصاصی عمل می‌کنند (شکل ۱۳).



شکل ۱۳: دارورسانی فعال با سه سازوکار استفاده از پادتن، اپتامر یا لیگاند [۱۰]

دارورسانی غیرفعال به معنای تجمع بیشتر دارو در محل بافت هدف به دلیل ویژگی‌های خاص بافت هدف است. یک توده سرطانی را در نظر بگیرید؛ این توده شامل سلول‌های سرطانی بسیار زیادی است که به دلیل تکثیر زیاد، به خون‌رسانی بیشتری برای تغذیه خود نیاز دارند. بنابراین، در محل توده سرطانی، رگ‌های خونی بیشتری شکل می‌گیرند. این رگ‌های خونی بر خلاف رگ‌های خونی بافت سالم، در محل توده دیواره‌ای نسبتاً رخنه‌دار دارند که موجب نشت مواد با اندازه کوچک‌تر از رخنه‌ها از رگ به خارج از آن می‌شود. سلول‌های سرطانی با رشد بی‌رویه خود به رگ‌های لنفاوی نیز حمله می‌کنند و مسیر خروجی آنها را می‌بندند (شکل ۱۴). این امر موجب تجمع هرچه بیشتر مواد در محل توده می‌شود و از خروج آنها جلوگیری می‌کند. از طرفی، به دلیل سوخت‌وساز زیاد سلول‌های سرطانی، گرمای بیشتری در محل بافت توده تولید می‌شود و دما در این محل نسبت به بافت‌های اطراف، کمی بیشتر است. سوخت‌وساز بیشتر سلول‌های سرطانی همچنین موجب افزایش تولید اسیدلاکتیک در محیط بافت می‌شود و بنابراین، pH بافت سرطانی نیز نسبت به بافت‌های سالم کمتر است. این ویژگی‌های خاص بافت سرطانی از طریق آزادسازی دارو از نانوحامل‌های حساس به دمای بالاتر از بدن و محیط اسیدی و همچنین از طریق افزایش ورود دارو به بافت و کاهش خروج آن، موجب تجمع بیشتر نانودارو در اطراف سلول‌های سرطانی می‌شود و به این ترتیب، اثرگذاری دارو افزایش و عوارض ناخواسته کاهش می‌یابند. البته این روش در مقایسه با دارورسانی فعال، انتخابگری کمتر و عوارض دارویی بیشتری دارد.

فناوری نانو در تشخیص و درمان بیماری‌ها



شکل ۱۴: طرحی از دارورسانی غیرفعال به توده سرطانی [۱۱]

۲-۲- نانودارو در درمان بیماری‌ها

تاکنون نانوداروهای بسیار زیادی طراحی شده‌اند که بخش اعظم آنها در مرحله پژوهش و ثبت اختراع باقی‌مانده‌است. تعدادی نیز این مراحل را طی کرده و پس از دریافت تأییدیه‌های لازم به مرحله تولید و کاربرد بالینی رسیده‌اند.

گزارش سازمان غذا و دارو (FDA)^۱ در ایالات متحده آمریکا با بررسی حدود ۳۵۰ نانودارویی که تا سال ۲۰۱۶ تأییدیه این سازمان را کسب کرده‌اند، نشان می‌دهد که از نظر کاربرد درمانی، بیشترین کاربرد نانوداروها به ترتیب در درمان سرطان، التهاب^۲، درد و بیماری‌های عفونی^۳ بوده‌است. همچنین، تاکنون گزارشی در باره درمان بیماری‌های شایعی مانند دیابت، بیماری فشار خون^۴ و بیماری‌های قلبی-عروقی توسط نانوداروها وجود ندارد.

از نظر نوع نانوحامل، لیپوزوم، نانوبلورها، امولسیون‌ها، ترکیبات بسپاری و میسل‌ها به ترتیب پرکاربردترین نانوحامل‌های داروها بوده‌اند. نانوساختارهایی مانند نانولوله‌های کربنی، گرافن و نقاط کوانتومی کاربرد کمتری در نانوداروها داشته‌اند.

از نظر مسیر دارورسانی، که به آن اشاره شد، اغلب این نانوداروها از طریق تزریق درون‌سیاهرگی و بعد از آن به ترتیب از طریق خوراکی، چشمی و روش‌های موضعی دیگر تجویز می‌شوند.

بررسی اندازه نانوذرات مورد استفاده در این نانوداروها نشان می‌دهد که اغلب از ذرات کوچک‌تر از ۳۰۰ nm و در تعداد کمی از داروها از ذرات ۳۰۰-۱۰۰۰ nm به عنوان نانوحامل استفاده شده‌است. در مورد اندازه معمول ذرات استفاده شده در سنتز نانوداروها باید به این نکته مهم توجه کنید؛ معمولاً در سنتز نانوداروها خواص جدیدی که در سایر حوزه‌های فناوری نانو در ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm ظهور می‌کنند (مانند پدیده‌های اندازه کوانتومی)، جز در مواردی خاص مانند

¹. Food and Drug Administration

². Inflammation

³. Infectious diseases

⁴ Hypertension (HTN)

استفاده از نقاط کوانتومی؛ چندان مورد توجه نیستند. لذا شرط ابعاد کاری در محدوده ۱۰۰ nm – ۱ که به صورت عمومی برای فناوری نانو تعریف شده است، در مورد نانوداروها مطرح نیست. آنچه در نانوداروها مورد توجه قرار دارد، نخست قابلیت حمل مقدار کافی داروست که موجب افزایش اندازه حامل می شود و دوم کنترل دقیق (ابعاد مولکولی) نحوه پیوند و قرارگیری مولکول های زیستی نانوداروست. چنین کنترل دقیقی در ابعاد مولکولی یکی از موارد اصلی تعریف فناوری نانوست که ویژگی های درمانی منحصر به فردی به نانوداروها می دهد و موجب کارایی آنها می شود.

۲-۳- نانو واکسن ها

واکسن عاملی است که باعث ایجاد مقاومت علیه یک بیماری در بدن می شود. در واقع، واکسن این تصور را به دستگاه ایمنی القا می کند که عامل بیماری زای واقعی به بدن حمله کرده است و با این کار، آن را به واکنش وامی دارد. در طراحی واکسن های نسل جدید، فقط بخشی از عامل بیماری زا هدف قرار می گیرد که از طرفی در چرخه ایجاد بیماری نقشی مهم دارد و از طرف دیگر، قادر به تحریک دستگاه ایمنی است. این بخش در واقع پادگنی است که می تواند شامل یک یا چند اپی توپ باشد. نانو واکسن ها واکسن های نسل جدیدی هستند که مواد نانوساختار در ترکیب آنها وجود دارد. این نانوساختارها می توانند از جنس های مختلف باشند و نقش های متفاوتی در ایجاد پاسخ ایمنی مناسب داشته باشند. هدف نهایی نانو واکسن ها ایجاد پاسخ ایمنی هومورال و سلولی به مقدار قابل قبول، افزایش برداشت پادگن توسط سلول های ایمنی، کاهش دوز مورد نیاز از واکسن و کاهش عوارض جانبی واکسن هاست.

۲-۳-۱ انواع نانوساختارهای استفاده شده در نانو واکسن ها

نانوذرات بسپاری: نانوذرات بسپاری از جمله پرکاربردترین نانوساختارها در نانوزیست فناوری و به ویژه نانو واکسن ها هستند. بسپارها می توانند نانوساختارهای مختلفی چون نانوذرات و نانوذله ها را شکل دهند که ویژگی های لازم برای استفاده در بدن را دارند. نانوذرات بسپاری مختلفی چون نانوذرات PLG^۱، PLGA^۲، g-PGA^۳، PEG^۴ و پلی استایرن^۵ در ساخت نانو واکسن ها مورد استفاده قرار گرفته اند که در این میان، نانوذرات PLG و PLGA به دلیل زیست سازگاری^۶ و زیست تخریب پذیری^۷ زیاد، بیشتر مورد توجه پژوهشگران بوده اند. این نانوذرات پادگن ها را درون خود نگه می دارند و به سلول های هدف می رسانند و در مقایسه با روش های معمول، به دلیل سرعت کم تخریب شدنشان پادگن ها را در مدت طولانی تری رها می سازند. هر کدام از این نانوذرات ویژگی های خاصی در انتقال پادگن ها دارند؛ برای مثال، نانوذرات g-PGA دارای سر آب دوست و دم آب گریز هستند و می توانند مایسل های خود آرای نانومتری تشکیل دهند. فضای درون این مایسل ها آب گریز است و بنابراین، برای انتقال پادگن های آب گریز مناسب اند. از طرفی، نانوذرات پلی استایرن می توانند پادگن های گوناگونی را انتقال دهند؛ زیرا سطح این نانوذرات را می توان با مولکول های مختلف عامل دار کرد.

1. Poly(Lactide-co-Glycolide)

2. Poly(lactic-co-glycolic acid)

3. Poly (g-glutamic acid)

4. Polyethylene glycol

5. Polystyrene

6. Biocompatibility

7. Biodegradability

نانوساختارهای غیرآلی: نانوساختارهای غیرآلی مختلفی برای رسانش پادگن‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با وجود اینکه بیشتر این نانوساختارها زیست‌تخریب‌پذیر نیستند، نکته مثبت آنها نسبت به دیگر نانوساختارها، امکان سنتزشان در اشکال و اندازه‌های مختلف و کنترل‌شده است. نانوذرات طلا از جمله نانوذراتی هستند که در این حوزه کاربردهای فراوانی دارند. یکی از مزایای این نانوذرات، علاوه بر امکان سنتز کنترل‌شده، توانایی عامل‌دار شدن آنها با کربوهیدرات‌هاست.

لیپوزوم‌ها: یکی از پرکاربردترین نانوساختارها در نانوزیست‌فناوری، لیپوزوم‌ها هستند و از جمله کاربردهای آنها انتقال پادگن است. لیپوزوم‌ها می‌توانند پادگن‌ها را در فضای خالی مرکزی خود قرار دهند و منتقل کنند. تاکنون چند سامانه لیپوزومی برای استفاده در انسان تأییدیه‌های لازم را دریافت کرده‌اند. برای مثال، واکسن Inflexal®V از لیپوزوم‌هایی با قطر ۱۵۰ nm ساخته شده که پادگن‌های ویروس آنفلوآنزا بر سطح آنها قرار گرفته‌است.

نانوذرات شبه‌ویروس: ویروس‌ها یا نانوذرات شبه‌ویروس^۱ از خودآرایی پروتئین‌های کپسیدی ساخته شده‌اند که اسید نوکلئیک عامل بیماری‌زایی را درون خود ندارند. این نانوذرات یکی از مناسب‌ترین ساختارها برای استفاده در نانوواکسن‌ها هستند؛ زیرا ساختارشان به خوبی می‌تواند پاسخ ایمنی را بدون آثار بیماری‌زایی، تحریک کند. علاوه بر این، ساختار تکرارشونده کپسیدها در این نانوذرات باعث می‌شود که برای ایجاد پاسخ ایمنی قابل قبول، به ماده کمکی نیاز نداشته باشند؛ زیرا با قدرت مناسبی می‌توانند دستگاه ایمنی را فعال کنند. استفاده از نانوذرات شبه‌ویروس به دو صورت است؛ در حالت اول کپسیدهای سازنده این نانوذرات، که نقش پادگن را دارند، از ویروس موردنظر استخراج می‌شوند و با خودآرایی، ساختار نهایی را می‌سازند. در واقع، پروتئین‌های کپسید عامل پاسخ ایمنی هستند اما گاهی هم این نانوذرات، حامل پادگنی هستند که ممکن است به ویروس اولیه ارتباطی نداشته باشد. استفاده از نانوذرات شبه‌ویروس به عنوان یک سامانه رسانشی، توانایی این نانوساختارها را در طراحی نانوواکسن‌ها بیش از پیش آشکار ساخت. امروزه، چندین نانوواکسن مبتنی بر نانوذرات شبه‌ویروسی وارد بازار شده‌اند. تعداد زیادی نیز در حال گذراندن مراحل لازم برای گذر از آزمایشگاه‌ها و استفاده در بالین بیماران هستند. با توجه به روندهای موجود، در سال‌های آینده نیز بر تعداد این نانوواکسن‌ها افزوده می‌شود. واکسن Cervarix® نمونه‌ای از این واکسن‌هاست که ضد ویروس پاپیلوم انسانی^۲ (عامل سرطان گردن رحم^۳) است.

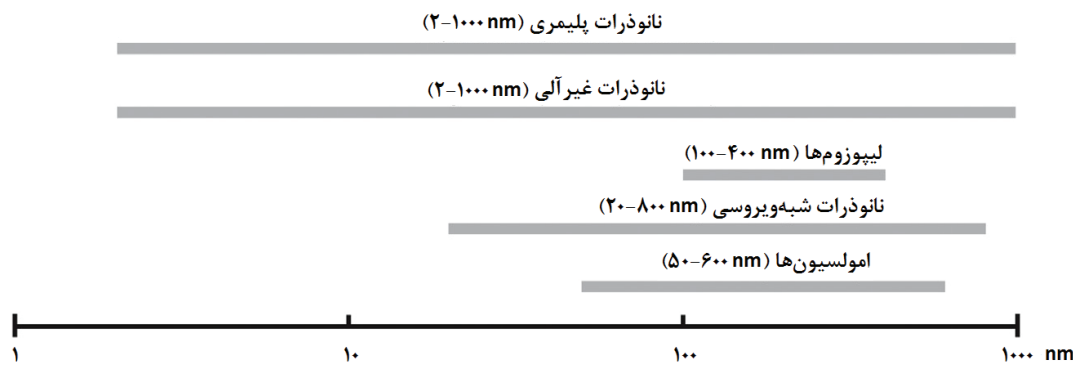
امولسیون‌های نانومتری: امولسیون‌ها از دیگر نانوساختارهایی هستند که به عنوان ماده کمکی در نانوواکسن‌ها کاربرد دارند. امولسیون‌ها می‌توانند به دو صورت آب در چربی یا چربی در آب باشند که هر کدام برای شرایط ویژه‌ای کاربرد دارد. این نانوساختارها در ابتدا فقط به عنوان ماده کمکی مورد توجه قرار گرفتند اما امروزه از آنها در سامانه‌های رسانش پادگن‌ها نیز استفاده می‌شود. امولسیون‌های نانومتری می‌توانند پادگن‌ها را درون خود حمل کنند یا اینکه به‌سادگی با آنها مخلوط شوند.

نانوذرات مختلفی که در نانوواکسن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، محدوده‌ای از اندازه‌های مختلف را دارند و همین اندازه‌های مختلف، یکی از عوامل مهم استفاده اختصاصی از نانوذرات برای پادگن‌های مختلف است (شکل ۱۵).

1. Virus like nanoparticles

2. Human papillomavirus (HPV)

3. Cervical cancer



شکل ۱۵: محدوده اندازه نانوذرات پر کاربرد در نانواکسن‌ها [۱۲]

۲-۳-۲ برهم‌کنش نانوذرات و پادگن

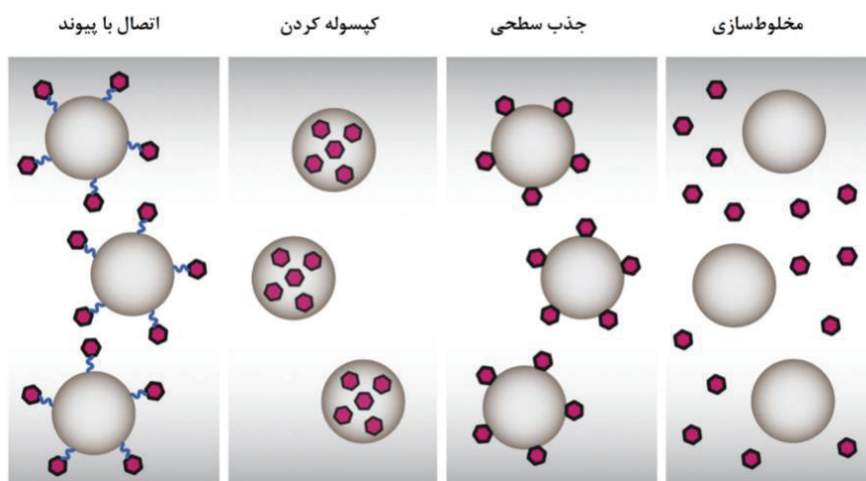
از نانوذرات در واکسن‌ها به دو حالت استفاده می‌شود؛ در حالت اول، نانوذرات به عنوان یک سامانهٔ رسانش پادگن به دستگاه ایمنی عمل می‌کنند و در حالت دوم، مسیرهایی از دستگاه ایمنی را فعال می‌سازند که در نهایت، پاسخ ایمنی به پادگن را بهبود می‌بخشند. نانوذرات به عنوان سامانه‌های رسانش می‌توانند به عنوان حامل موقت و عاملی برای محافظت از پادگن عمل کنند و آن را در محیط مناسب رها سازند یا اینکه پادگن را تا آخرین مراحل درون خود نگه‌دارند؛ به طوری که سلول ایمنی مجموعهٔ نانوذره و پادگن را با هم ببیند.

یکی از مهم‌ترین مراحل طراحی نانواکسن، برقراری ارتباط میان نانوذره و پادگن است. در حالتی که نانوذره نقش رسانش پادگن را به عهده دارد، پادگن می‌تواند به صورت جذب فیزیکی یا با یک پیوند شیمیایی به سطح نانوذره متصل شود و یا اینکه نانوذره آن را درون خود جا دهد. جذب سطحی از طریق نیروهای ضعیفی چون جاذبهٔ میان بارهای الکتریکی یا برهم‌کنش‌های آب‌دوستی یا آب‌گریزی اتفاق می‌افتد. در این حالت، رهایش پادگن سریع‌تر از دو حالت دیگر در بدن رخ می‌دهد. در دو حالت دیگر، یعنی اتصال با پیوند شیمیایی یا کپسوله‌کردن^۱، اتصال میان نانوذره و پادگن قوی‌تر است و این اجزا زمانی از هم جدا می‌شوند که سلول ایمنی مجموعهٔ آنها را با هم بلعیده و هضم کرده‌باشد.

اما زمانی که نانوذرات تنها نقش بهبوددهندهٔ پاسخ ایمنی را داشته‌باشند، علاوه بر سه حالت قبل حالت چهارمی نیز وجود دارد و آن مخلوط‌سازی پادگن و نانوذره بدون ارتباط آنها باهم است. پژوهش‌های انجام شده در این زمینه نشان داده‌است که برای افزایش پاسخ ایمنی، به اتصال میان اجزای نانواکسن نیازی نیست و حتی تزریق جداگانهٔ این دو جزء می‌تواند نتایج لازم را به ارمغان آورد. در شکل ۱۶ حالت‌های مختلف طراحی نانواکسن نشان داده شده‌است.

حوزهٔ کاربردهای فناوری نانو در دستگاه ایمنی انسان روزبه‌روز گسترده‌تر می‌شود. پژوهشگران در تلاش‌اند که سطح فعالیت دستگاه ایمنی را به کمک نانوساختارها تنظیم کنند. دستیابی به این دانش، توانایی بشر را برای درمان بیماری‌هایی چون سرطان، بیماری‌های خودایمنی و التهاب‌ها افزایش می‌دهد.

^۱. منظور از کپسوله شدن (encapsulation) قرار گرفتن مقدار کمی از یک ماده درون پوششی از مادهٔ دیگر است که با حذف پوشش، مادهٔ محبوس درون آن آزاد می‌شود.



شکل ۱۶: حالت‌های مختلف طراحی نانواکسن [۱۲]

- [1] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures, Sensors, 8,1400 (2008)
- [2] S. Rahman, M.M. Rahman, M. Abdullah-Al-Wadud, G.D. Al-Quaderi, M. Shoyaib, An adaptive gamma correction for image enhancement, EURASIP Journal on Image and Video Processing, 2016 (2016) 35.
- [3] N.J. Serkova, Nanoparticle-Based Magnetic Resonance Imaging on Tumor-Associated Macrophages and Inflammation, Frontiers in Immunology, 8 (2017)
- [4] A.P. Subramanian, S.K. Jaganathan, A. Manikandan, K.N. Pandiaraj, G. N, E. Supriyanto, Recent trends in nano-based drug delivery systems for efficient delivery of phytochemicals in chemotherapy, RSC Advances. 48314-48294(2016)6.
- [5] M.A. Malik, M.Y. Wani, M.A. Hashim, Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials\ :st Nano Update, Arabian Journal of Chemistry, 5 (2012) 397-417.
- [6] P.G. Kakadia, B.R. Conway, Solid Lipid Nanoparticles: A Potential Approach for Dermal Drug Delivery, American Journal of Pharmacological Sciences, 2 (2014) 1-7.
- [7] S.K.N. Roohi Kesharwani, Dilip Patel, Solid Lipid Nanoparticle (SLN): A Modern Approach for Drug Delivery, Journal of Pharma Research, 2 (2013) 9.
- [8] X. Wang, L. Guerrand, B. Wu, X. Li, L. Boldon, W.-R. Chen, L. Liu, Characterizations of Polyamidoamine Dendrimers with Scattering Techniques, Polymers, 4 (2012) 600.
- [9] M.M .Babar, N.S.S. Zaidi, A.G. Kazi, A. Rehman, Virosomes-hybrid drug delivery systems, Journal of Antivirals and Antiretrovirals, 5 (2013) 166-172.
- [10] R. Bazak, M. Hourri, S. El Achy, S. Kamel, T. Refaat, Cancer active targeting by nanoparticles: a comprehensive review of literature, Journal of Cancer Research and Clinical Oncology, 141 (2015) 769-784.
- [11] A.M. Jhaveri, V.P. Torchilin, Multifunctional polymeric micelles for delivery of drugs and siRNA, Frontiers in Pharmacology, 5(2014).
- [12] L. Zhao, A. Seth, N. Wibowo, C.-X. Zhao, N. Mitter, C. Yu, A.P.J. Middelberg, Nanoparticle vaccines, Vaccine, 32 (2014) 327-337.