

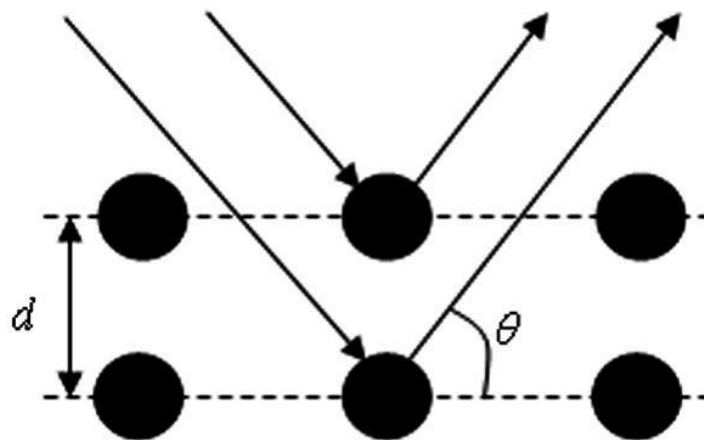
رنگ نانوساختاری آپل‌ها، صدف، مروارید

ساختارهای چندلایه با ضخامت‌های لایه‌ای نانومتری، باعث انعکاس نور در سطح و ایجاد رنگ‌های براق و درخشنده می‌شوند. سنگ‌های زینتی مانند آپل‌ها و صدف‌ها از جمله ساختارهای طبیعی هستند که به دلیل داشتن این ویژگی زیبایی منحصر به فردی در رنگ دارند. این سنگ‌ها و ساختارهای دیگر سنگی و زیستی الهام بخش محققین برای ساخت رنگ‌های درخشنده با نام رنگ‌های صدفی شده‌اند. روش‌های خودآرایی، کنار هم قرار دادن نانوذرات کروی و یا لایه نشانی از جمله روش‌های تولید این گونه رنگ‌ها می‌باشند.

رنگ نانوساختاری آپل‌ها، صدف، مروارید

یکی از ویژگی‌های ساختارهای طبیعی، بازی رنگ‌ها است. بازی رنگ‌ها نمایش اثری رنگین‌مانی می‌باشد. اما بدون میکروسکوپ‌های الکترونی نمی‌توان توجیه ساده‌ای برای رخ دادن این پدیده در ساختارهای طبیعی پیدا کرد. مثال‌های معروف این اثر رنگی، برق رنگین مروارید و جلوه رنگین‌مانی آپل زینتی است. هر دو ماده به وفور در جواهرات استفاده شده‌اند. آپل زینتی نوعی ماده معدنی است که از تجمع منظم ذرات SiO_2 تشکیل شده است. این جذابیت در رنگ‌های براق و پر جلوه‌ی سطح برخی سنگ‌ها و پوسته‌ها، پروانه‌ها، سوسک‌ها، ماهی‌ها، و پرنده‌ها نیز وجود دارد که به علت وجود نانو و میکروساختارها در سطح آن‌ها ایجاد می‌شود (مانند سایر نانوساختارها در طبیعت). درک بهتر از تابش رنگی این سنگ‌ها نیز وقتی شکل گرفت که میکروسکوپ‌های الکترونی کاربردی شد [۱].

علت رنگی بودن سنگ‌های آپل و صدف‌های آبالون برگشت نور منعکس شده از صفحات کریستالی مجاور هم است که تداخل سازنده ای دارند. این پدیده نوعی پراش یا تفرق با نام "پراگ" است که علت اصلی آن ساختار رنگ‌هاست [۱].

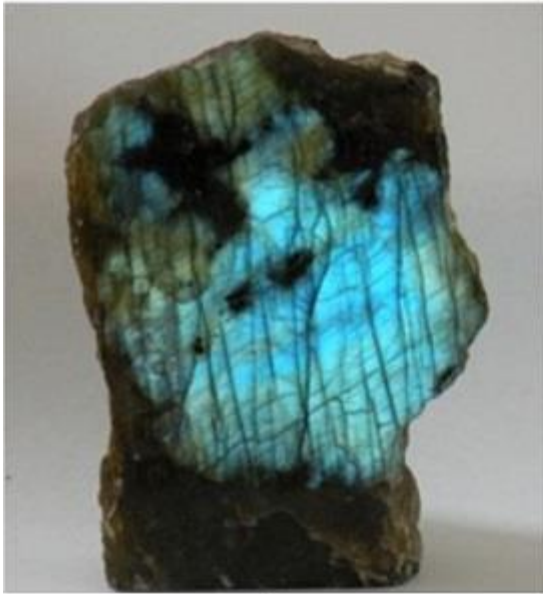


شکل ۱: پدیده تفرق و قانون براگ

ساختارهای سنگی و زیستی، شامل نمونه‌های متعددی از انعکاس دهنده‌های چند لایه‌ای متناوب هستند. از نمونه‌های سنگی با این ویژگی، سنگ لابرادوریت (کلسیم، سدیم، آلومینیوم، سیلیکات) است که رنگ را در ساختارهای صفحه‌ای منظم و کنار هم چیده شده و لایه‌هایی با ضخامت ۳۰۰ نانومتر را ایجاد می‌کند [۱].

نمونه دیگر پوست صدف‌هاست که شامل لایه‌های متناوب از مواد آلی و غیرآلی است. درخشش مروارید از تداخل سازنده واحدهای سلولی ساختار چند لایه متناوب کنار هم ایجاد شده است. سه نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است. معمولاً یک ساختار چند لایه متناوب در طبیعت دو نوع لایه دارد که یکی ضریب شکست بالاتری از دیگری دارد. تداخل پرتو منعکس شده از سلول‌های مجاور نیز، ایجاد رنگی می‌کند که باید در انعکاس نشان داده شود. ساختار صدف یکی از ساختارهای طبیعی می‌باشد که کاملاً مورد بررسی قرار گرفته است. صدف ماده‌ای سخت است و یک ماده رنگی مرواریدگون، لایه درونی آن را در پوسته نرم تن پوشانده است. میکروساختار صفحه‌ای در صدف طبیعی از صفحات شش وجهی آراگونیت تشکیل شده است که حدود ۵ میکرومتر عرض و ۰٫۵ میکرومتر ضخامت دارد و درون ماتریسی آلی از کنکیولین لفافه شده‌اند. آراگونیت شکل کریستالی کربنات کلسیم است. کنکیولین ماده‌ای طبیعی است که پایه آن پلی ساخاریدها و فیبرهای پروتئینی می‌باشد [۱].

مروارید ساختاری پیازی شکل دارد که از لایه‌های متوالی کنکیولین و آراگونیت تشکیل شده است. هر دو ماده شفافند و به نور اجازه می‌دهند در تعداد زیادی از سلول‌های واحد نفوذ کند و بر اثر تداخل سازنده، نور به خوبی منعکس شود. تداخل سازنده میزان ظرافت در درخشندگی مروارید را تعیین می‌کند. این میزان به تعداد سلول‌های واحد ارتباط دارد که در انعکاس دخالت دارند. شفافیت و نازکی لایه‌های درون مروارید نیز در این امر موثر هستند. درخششی مانند مروارید از یک اثر با مقیاس بزرگ نیز نشأت می‌گیرد که در ارتباط با عمق نفوذ نور در حجم می‌باشد. درخشش، آن را از درخشندگی سطحی برخی سنگ‌های یاقوت کبود متمایز می‌کند. بسیاری از مرواریدها و پوسته‌های حلزونی در کنار درخشش، اثر رنگی نیز دارند که می‌تواند با یک اثر پراش نوری از لبه‌های لایه‌های متوالی که شبیه به سفال‌های یک شیروانی روی هم افتاده‌اند، توجیه شود [۱].



(a)



(b)



(c)

شکل ۲: رنگ‌های ساختاری بر اساس ساختارهای چند لایه متناوب در (الف) نمونه‌های لابرادوریت (ب) پوست صدف و (ج) مرواریدها

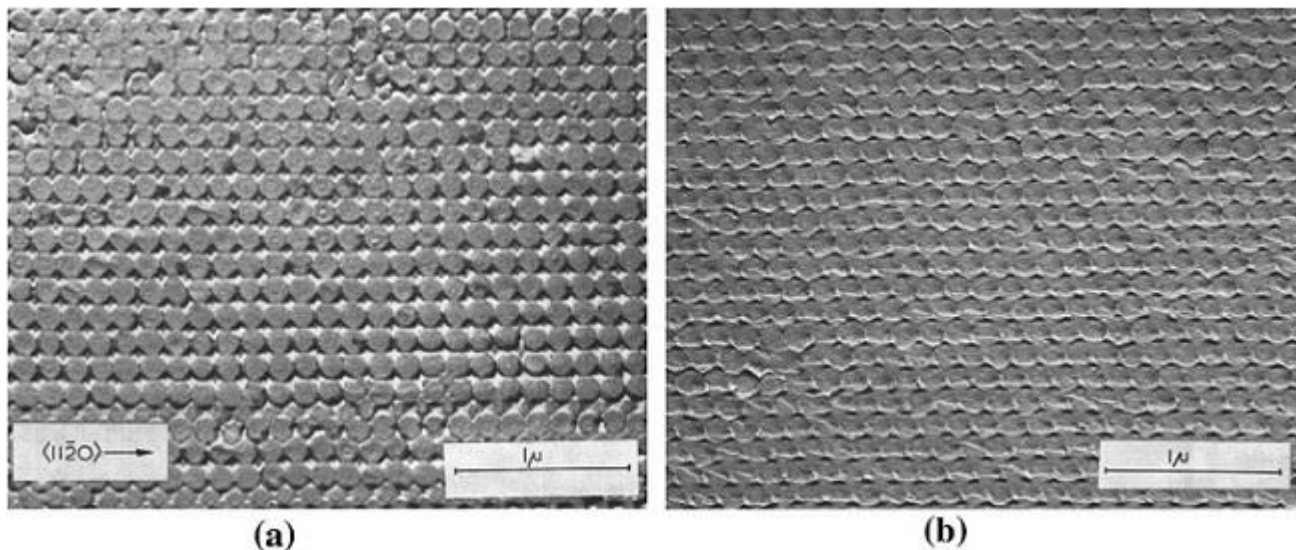
سنگ‌های قیمتی اپل بهترین نمونه‌های رنگ‌های ساختاری هستند که از اثر پراش توری استفاده کرده‌اند. اپل‌های قیمتی لایه‌هایی از ذرات کروی فشرده شده‌ی روی هم به جنس سیلیکای آمورف تشکیل شده‌اند که قطر D بین ۱۵۰ الی ۳۰۰ نانومتر دارند. لایه‌ها روی هم انباشته شده‌اند تا یک شبکه‌ی هگزاگونال (شش وجهی) و فشرده‌ی مکعبی را ایجاد کنند. درخشش و بازی رنگ‌ها در اپل به خاطر پدیده‌ی براگ است [۱].

در پدیده‌ی براگ اگر نور سفید به طور مایل به ساختار منظم کریستالی برخورد کند (این ساختار را می‌توان با دسته‌ای از صفحات موازی مجزا و واحد که فاصله هر یک با دیگری d می‌باشد، نشان داد (و موج تابشی با زاویه q نسبت به این صفحه‌ها وارد شود، در این صورت طول موج نور از رابطه ۱ به دست می‌آید.

$$\text{رابطه } (m=1,2,3) \quad \sin\theta = \frac{m\lambda}{2d} \dots$$

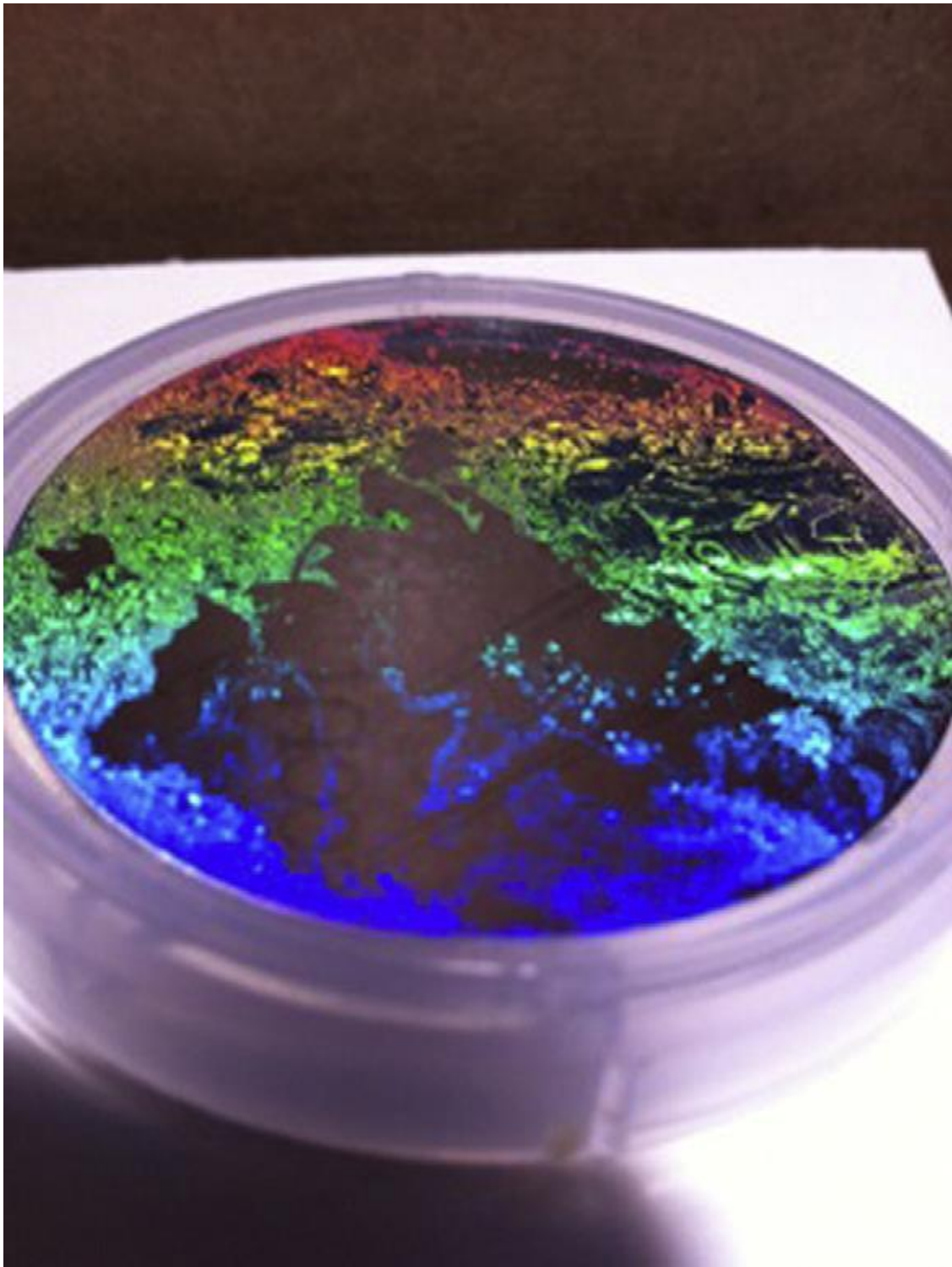
در رابطه ۱ نور منعکس شده از صفحات مجاور تداخل سازنده‌ای دارد. برای یک اپل هگزاگونال $D=160\text{nm}$ که در آن $d=130.6\text{nm}$ می‌شود، با $n_{\text{eff}} 1.54$ که مقدار معمول ضریب شکست موثر سیلیکا است، مشاهده می‌شود که رنگ آبی طول موج حدود ۴۰۲ نانومتر می‌تواند به شکل متمایزی از طیف مرئی متفرق شود. افزایش مقدار D به ۲۷۵ نانومتر باعث می‌شود که رنگ قرمز با طول موج ۶۹۲ نانومتر به شکل برجسته‌ای از طیف مرئی تفکیک شود. اگر کره‌های سیلیکایی در اپل خیلی بزرگ باشند ($D > 350\text{nm}$) بازی رنگ‌ها دیگر دیده نمی‌شود، چون بازگشت امواج با طول موج‌های محدوده فروسرخ اتفاق می‌افتد. با این حال چرخاندن اپل برای کاهش زاویه q ممکن است به پدیده براگ در طول موج‌های کوتاه تر شیفت کند و بازی رنگ‌ها مجدداً با رنگ قرمز ظاهر شود [۱].

اپل‌های قیمتی در طبیعت نادر هستند، اما معمولی آن زیادند. اپل‌های معمولی، ساختار منظم سنگ‌های اپل قیمتی را ندارند و از این رو نور مرئی را متفرق نمی‌کنند. یک نمونه اپل معمولی، اپل آتشین است، یک سنگ نارنجی شفاف، که رگه‌های رنگی آن به خاطر مقادیر محدود اکسید آهن است. در مراتب اولیه ساختاری اپل‌های معمولی از تجمع تصادفی نانودانه‌های سیلیکا با قطرهای موثر متفاوت که به طور میانگین ۲۵ نانومتر قطر دارند، ساخته شده‌اند. بنابراین دلیل اولیه ضعف بازی رنگ‌ها در سنگ‌های اپل کروی نبودن شکل و تنوع چندگانه در اندازه نانودانه‌های درون آن است [۱].



شکل ۳: تصاویر SEM (30000 \times) سطح برش خورده یک آپل نشان می‌دهد که ذرات کروی فشرده سیلیکا در آن وجود دارد. (a) ساختار مکعبی (b) ساختار هگزاگونال.

بازسازی ذرات کروی با مواد دیگر با همان قطر و نظم منجر به تولید آپل‌های مصنوعی می‌شود. نمونه‌ی زیبایی دو بعدی آپل مصنوعی در شکل ۳ نشان داده شده است، که تصویر یک تک لایه از کره‌های پلی استایرن اصلاح شده با کربوکسیلات است. این کره‌ها به قطر ۵۱۰ نانومتر با ساختار کریستالی فشرده (Closed pack) در کنار هم روی یک ویفر سیلیکونی قرار گرفته‌اند. رنگ‌های متمایزی که دیده می‌شود به زاویه دید و میزان فشردگی لایه‌ها ارتباط دارند [۱].

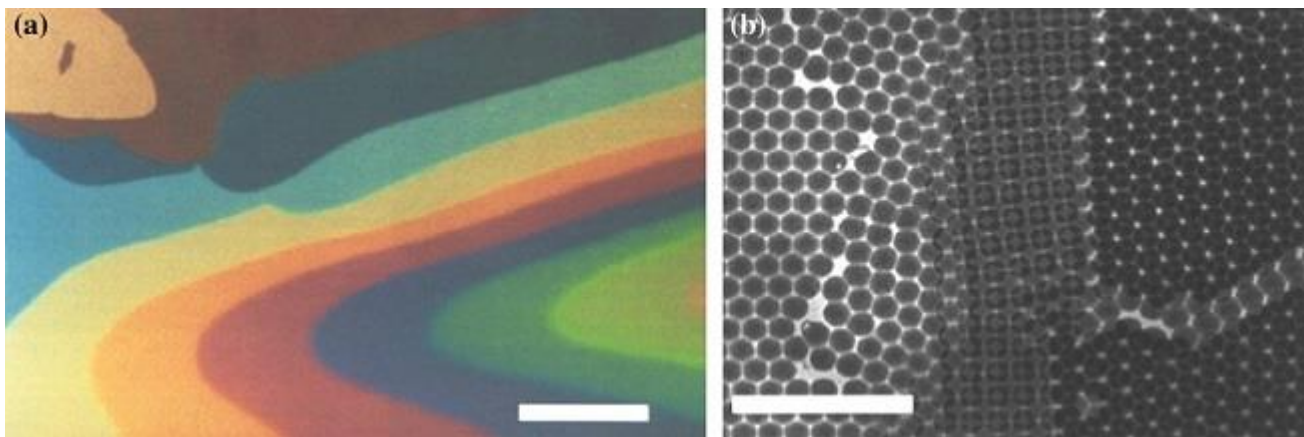


شکل ۴ : عکس یک تک لایه از کره‌های پلی استایرن اصلاح شده با کربوکسیلات که به صورت فشرده در کنار هم قرار گرفته‌اند. قطر کره ها ۵۱۰ نانومتر است و روی یک ویفر سیلیکونی قرار گرفته‌اند (دانشگاه پنسیلوانیا) .

ساختار ایده آل اپل‌های قیمتی با سنتز کریستال‌های فوتونیک سیلیکا همراه با رسوبدهی دانه های ۱۰ نانومتری و خودآرایی شیمیایی مورد کپی برداری قرار گرفته است [۱].

فاکتور مهم برای مکانیزم‌های رنگی با صفحات چند لایه از کره‌های کوچک، قطر ذره می‌باشد. محلول غلیظ ذرات لاتکس با قطر حدود ۱۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر در بررسی‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. کره‌های لاتکس برای شبیه‌سازی اپل با قطر کوچک‌تر از طول موج مرئی در دسته های دو بعدی خودآرایی شده‌اند. لایه‌ها خود از یک یا چند لایه تشکیل شده‌اند. وقتی به این لایه ها نور سفید تابیده می‌شود، دسته نانوکره‌ها رنگ‌های پرشدت و یکنواختی را ایجاد می‌کنند. این رنگ‌ها از تداخل سازنده‌ی تنها چند لایه ایجاد شده‌اند [۱].

شدت رنگ‌ها، زمانی بیشتر می‌گردد که از یک زیرلایه شیشه‌ای با پوشش طلا استفاده می‌شود. هر رنگ با ضخامت خاصی مطابقت دارد. اگر نور تک رنگ به جای نور سفید استفاده شود، نوارهای هم رنگی با شدت‌های مختلف ظاهر می‌شوند. با تغییر طول موج نور تک رنگ تغییراتی در شدت نوارها مشاهده می‌شود. در مثالی که در شکل ۵ نشان داده شده است، نوار زرد رنگ با یک چهارلایه چهاروجهی تولید شده و می‌توان آن را بین قسمت سبز با سه لایه شش وجهی و نوار چهار لایه قرمز با ساختار شش وجهی مشاهده کرد. با تغییر هندسه‌ی فشرده‌گی در یک آرایه، می‌توان رنگ را تغییر داد [۱].



شکل ۵: الف) دسته لایه‌های رنگی با کره‌های ۵۵ نانومتری که با میکروسکوپی در حالت انعکاسی مشاهده شده است. برای افزایش شدت رنگ‌ها، یک زیرلایه شیشه پوشش داده شده با طلا استفاده شده است. هر رنگ با یک ضخامت خاص از دسته لایه‌ها مطابقت دارد. نوار مرجع ۱۰۰ میکرومتر است. ب) تصویر SEM که یک دولایه چهاروجهی (در مرکز) را بین یک تک لایه شش وجهی (در سمت راست) و یک دولایه شش وجهی (در سمت چپ) از کره‌های لاتکس به قطر ۱۴۴ نانومتر نشان می‌دهد. نوار مرجع ۱ میکرومتر است.

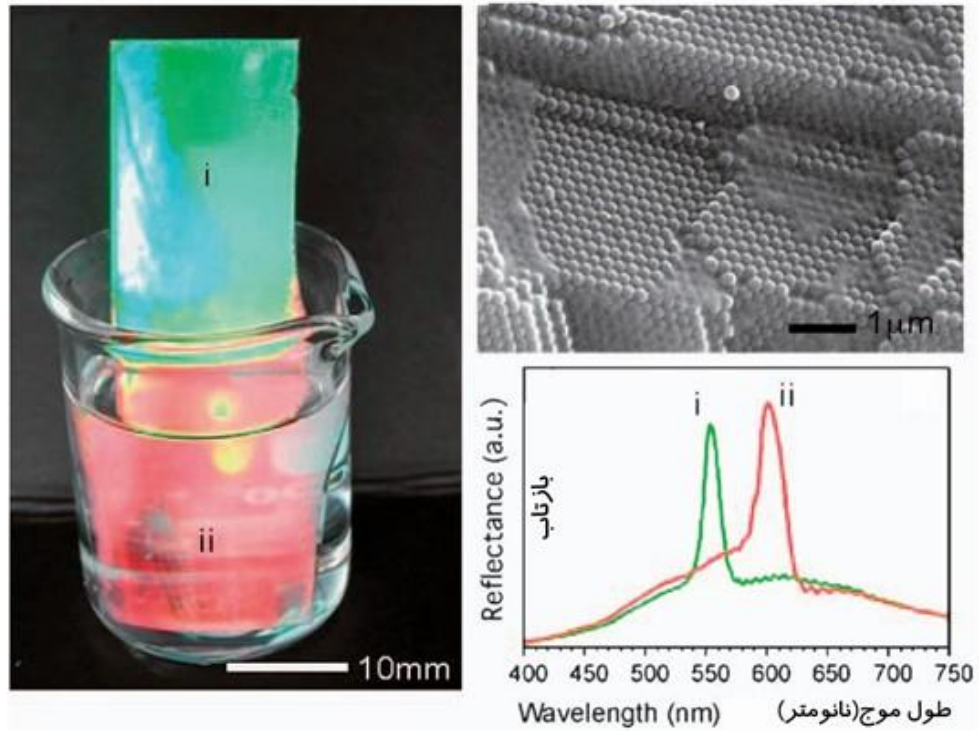
تغییرات پله‌ای در رنگ، در هر لایه در چنین دسته منظمی می‌تواند برای ایجاد و ثبت تصاویر رنگی مورد استفاده قرار گیرد [۱].

جدول ۲: رنگ‌های چند لایه خشک شده کره‌های لاتکس با قطر (۵۵±۴ نانومتر خودآرایی شده روی شیشه پوشش‌دهی داده

شده با طلا

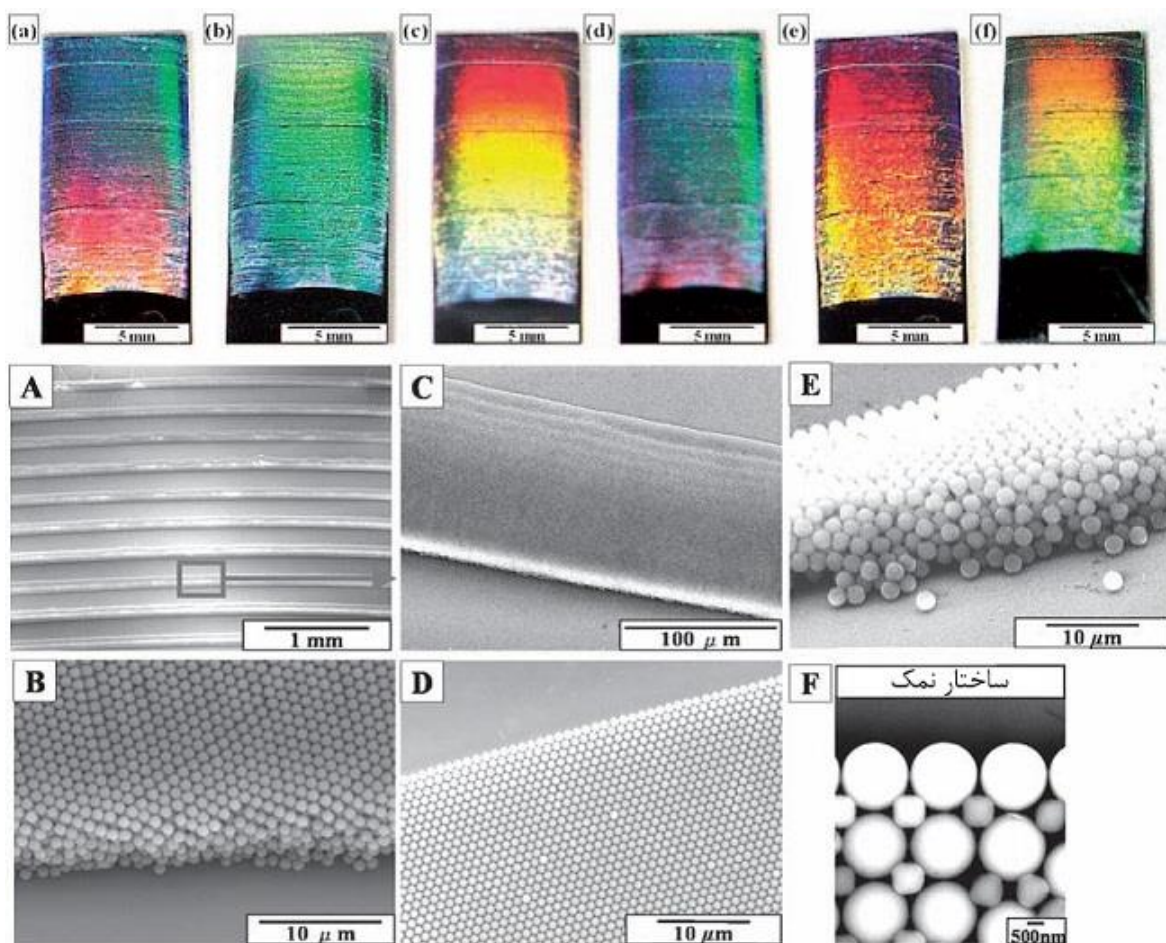
تعداد لایه‌ها	ضخامت لایه (نانومتر)	رنگ در نور منعکس شده	تعداد لایه‌ها	ضخامت (نانومتر)	رنگ در نور منعکس شده
1	47	سرخ	7	277	قرمز
2	85	قهوه‌ای	8	316	آبی ارغوانی
3	124	آبی نیرودریایی	9	354	سبز
4	162	آبی آسمانی	10	392	زرد-سبز
5	201	زرد	11	431	نارنجی
6	239	نارنجی	12	469	قرمز

کریستال دو بعدی خشک میکروکره‌های لاتکس از نظر زیست محیطی پایدار است و رنگ‌هایی را ایجاد می‌کند که سال‌ها ماندگار می‌مانند. در تکنیک‌های چینش هدایت شده، یک زیرلایه شیشه‌ای با یک زاویه و سرعت مناسب از داخل یک محلول آبی با کره‌های همگن پلی استایرن بیرون کشیده می‌شود تا به ذرات اجازه دهد که روی یک شبکه دوبعدی منظم در سطح خودآرایی شوند. این تکنیک در محدوده وسیعی از ابعاد ذرات (از قطر حدود ۱۰۰ نانومتر تا چندین میکرومتر) قابل استفاده است. هر ابعادی از ذرات سطح طرح دار متفاوتی را ایجاد می‌کند. در ادامه تکرار این کار با مواد مشابه آورده شده است .



شکل ۶: ساختار اپل و دو رنگ ساختاری حاصل از یک ساختار

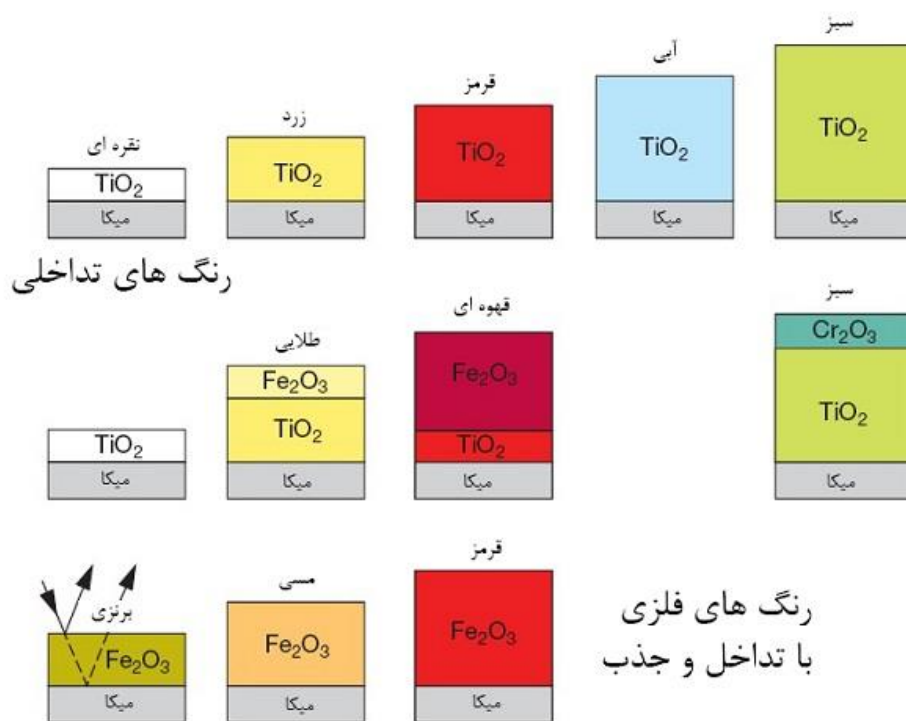
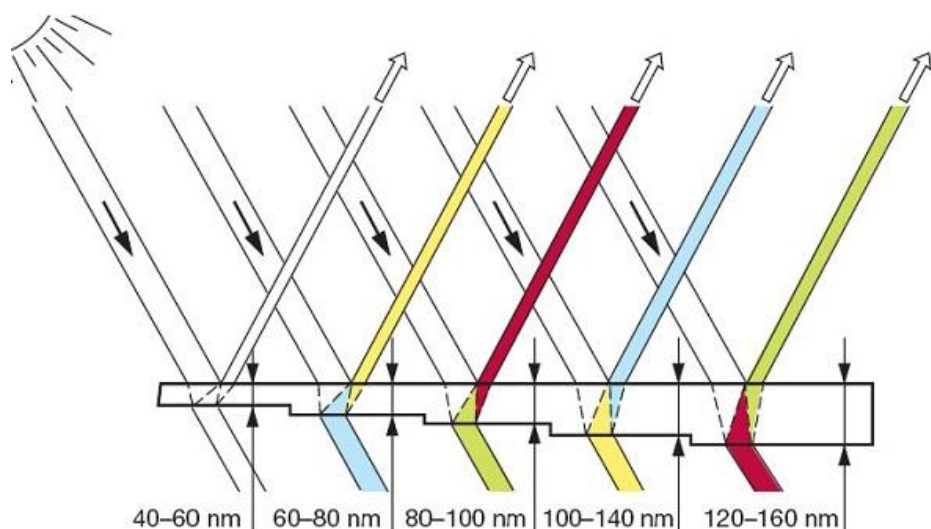
در شکل ۷ ساختار پلیمری منظمی از ذرات ۲۰۲ نانومتری پلی استایرن و پلیمر PDMS در حفره‌ها به دلیل منظم قرار گرفتن لایه در محلول ایزوپروپانول نشان داده شده است که دو قسمت داخل و بیرون محلول در اثر رفتار متفاوت نور، طول موج‌های متفاوتی را منتشر نموده‌اند که نماینده‌ی آن‌ها رنگ‌های قرمز و سبز می‌باشد [۱].



شکل ۷: ساختار ایجاد شده با نوارهایی با ساختارهای کریستالی مختلف و تصویر بزرگنمایی شده یکی از نمونه‌ها

رنگ‌های صدفی که رنگ‌های درخشانده مرواریدگون هستند، از مکانیزم تداخل چندلایه‌ای سنگ لابرادوریت به جای مواد قبلی استفاده کرده‌اند. بیشتر این رنگ‌های صدفی از پولک‌های ریز میکای پوشش داده شده از دی اکسید تیتانیوم (تیتانیا) استفاده شده است. مزیت بالای این رنگ‌ها، ثبات فوق‌العاده در تغییرات PH (تغییرت میزان اسیدی یا بازی بودن محیط)، نور و دمای معمولی است. دی اکسید تیتانیوم (ضریب شکست ۲٫۵-۲٫۷) ماده اولیه همه رنگ‌های سفید دیواری است، چون بالاترین میزان مات بودن را بین پیگمنت‌های شناخته شده دارد. مقدار کمی دی اکسید تیتانیوم برای تغییر رنگ‌ها به رنگ روشن کافی است. انتخاب رنگ در انتقال و انعکاس حاصل از روابط موجود محاسبه می‌شود. مثال‌هایی از ضخامت‌های مختلف پوشش و رنگ تداخلی منطبق بر آن در جدول ۳ آورده شده است. به علت پهنای زیاد و انعکاس کم هر ریزصفحه، حجم متراکمی از پولک‌ها برای انعکاس بالا نیاز است. این رنگ‌ها، رنگ سفید را با درجه بالایی از درخشش مرواریدگون و با رنگ‌های تداخلی مختلف مانند زرد، قرمز، آبی، و سبز نشان می‌دهند، که با دستکاری ضخامت پوشش به دست می‌آید [۱].

وقتی یک رنگ که پولک‌های میکای پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیوم دارد، روی یک زمینه سفید اعمال می‌شود. تنها یک درخشش مرواریدگون قابل مشاهده است، به آن علت است که بخشی از نور که از ریز صفحات رد شده و به زمینه سفید رسیده است، منعکس می‌شود و هم راستا با نور بازتابیده شده به سمت منبع باز می‌گردد .



شکل ۸: رنگ‌های منعکس شده و عبور داده شده به ضخامت t به پوشش دی اکسید تیتانیوم روی پولک‌های ریز میکا بستگی دارد.

ضخامت تقریبی (nm)	رنگ تداخلی
75	زرد (طلایی)
90	قرمز (آهنربایی)
120	آبی
145	سبز
160	زرد (طلایی)
185	قرمز (آهنربایی)
210	آبی
245	سبز

وقتی که رنگ روی یک زمینه سیاه لایه نشانی می‌شود، انعکاس از زمینه وجود ندارد و تنها رنگ تداخل از صفحات پولکی قابل مشاهده است. پولک‌های میکرومتری، یک نور یکنواخت ایجاد می‌کنند اما پولک‌های بزرگتر براقند. انواع دیگری از پیگمنت‌های صدفی، پولک‌های سیلیکای پوشش داده شده با فلز تشکیل شده‌اند. این رنگ‌ها انعکاس براقی دارند و بر اساس زاویه دید رنگ را تغییر می‌دهند و از این رو رنگ‌های متغیر نوری نامیده می‌شوند. باید ریزصفحات تراش داده شده از فیلم‌های نازک به رنگ اضافه شود تا رنگ مطلوب را بتوان به دست آورد. رنگ‌های مرواریدگون کاربردهای گسترده‌ای در لوازم آرایشی، رنگ‌ها و دکوراسیون پیدا کرده‌اند [۱].

منابع و مراجع

1. A. Lakhtakia, R. J. Martin-Palma, Engineered Biomimicry, Elsevier, 2013, p291