

خواص نوری

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

۱- برهمکنش نور با ماده

رنگ ماده، به علت برهمکنش بین نور و شیء است. دیده شدن اشیای درون اتاق، هنگامی که چراغ روشن می‌شود، به سبب انتشار نور در اتاق و بازگشت نور از سطح اشیاء و رسیدن آن به چشم است. در واقع نور با طول موج معین از محیط اطراف جسم به آن برخورد می‌کند، سپس بخشی از این نور با طول موج مشخص در محدوده نور مرئی به چشم منعکس می‌شود. این فرآیند، جسم را به رنگ خاصی نمایش می‌دهد. برای مثال برگ‌ها که به دلیل کلروفیل (نوعی رنگدانه) به رنگ سبز نمایش داده می‌شود، طیف‌هایی با رنگ قرمز و آبی را جذب کرده و رنگ سبز را منعکس می‌کنند.

به طور کلی، نور برخورد کننده به ماده می‌تواند عبور کند (T)، جذب شود (A) و یا منعکس گردد (R)، و همواره داریم:

$$I=T+A+R$$

همان طور که اندازه مواد کاهش می‌یابد، پدیده تفرق نور (S) منجر به رنگ آمیزی متفاوت و یا شفافیت جسم می‌شود. پاراگراف زیر خلاصه‌ای از این فرآیند است:

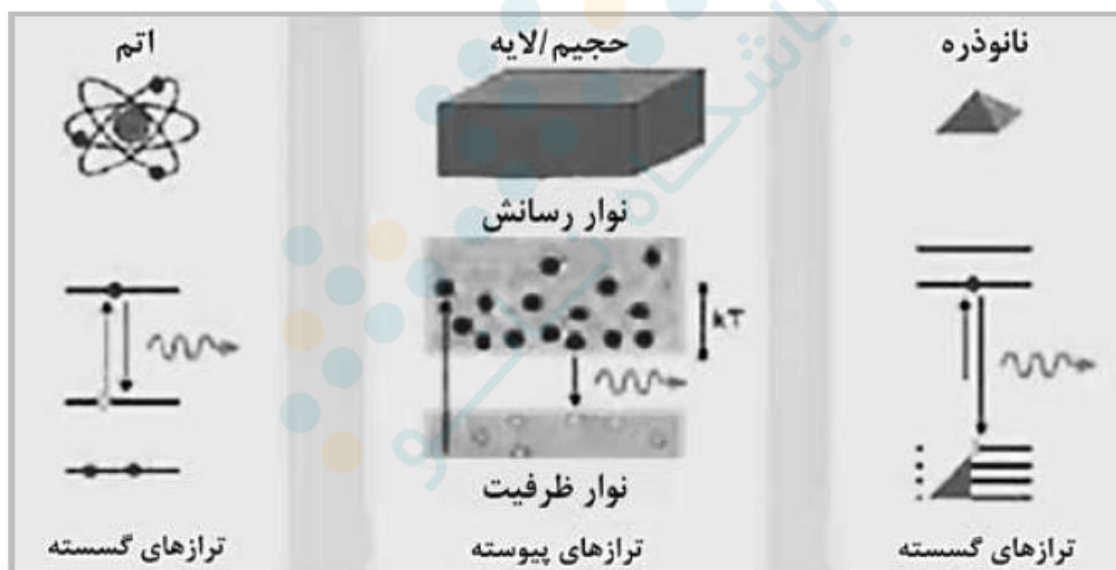
بازتاب (R) زمانی اتفاق می‌افتد که نور به سطح صافی برخورد کرده و امواج برخوردکننده بدون انحراف و مستقیماً به محیط اولیه برگردد. امواج منعکس شده یا امواج برخورد کننده ساختار هندسی یکسانی دارند. سطح‌های صیقلی نظیر ورقه‌های تمیز نیکلی یا نقره اندود، یا شیشه‌هایی که یک طرف آنها جیوه اندود شده است، نظیر آینه‌ها، پدیده بازتاب را به خوبی نشان می‌دهد. جذب (A) فرآیندی است که با انتقال انرژی همراه است. سطوح انرژی مواد که از تجمع ترازهای انرژی اتمی به وجود آمده است، امواج نوری معینی را جذب می‌کنند. این فرآیند، یک پدیده مولکولی است که به ماهیت شیمیایی و ساختار مواد (نه به اندازه مولکولی یا خوشه‌ها) وابسته است و با انتقال، ارتعاش و چرخش الکترون‌ها همراه است. فلئورسانس‌ها نمونه‌ای از موادی هستند که امواج با طول موج مشخصی را جذب می‌کنند. در شیمی سال دوم با لوله پرتو کاتدی آشنا شدیم که با ایجاد ولتاژ قوی بین دو الکتروود، پرتوهایی از الکتروود منفی به الکتروود مثبت جریان می‌یابد. این پرتو بر اثر برخورد با یک ماده فلئورسانس، نور سبز رنگی ایجاد می‌کند. در واقع فلئورسانس از جمله خواص فیزیکی برخی مواد شیمیایی (مانند روی سولفید) است که نور با طول موج معینی را جذب می‌کنند و به جای آن نور با طول موج بلندتری را منتشر می‌سازند. عبور (T)، به قابلیت نور برای عبور از یک ماده گفته می‌شود. این پدیده مکمل جذب است. انتقال نور بعد از بازتاب، تفرق و جذب اتفاق می‌افتد. مواد بسته به جنس و ساختارشان، امواج مختلفی را از خود عبور داده و همچنین برخی از آنها را جذب می‌کنند.

تفرق (S) زمانی رخ می‌دهد که پرتو به ساختاری در مقیاس طول موج خود برخورد کند. بنابراین، این پدیده فرآیند فیزیکی است که به اندازه خوشه، ضریب شکست خوشه و ضریب شکست محیط سوسپانسیون بستگی دارد.

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

۲- خواص نوری نانوذرات و نقاط کوانتومی

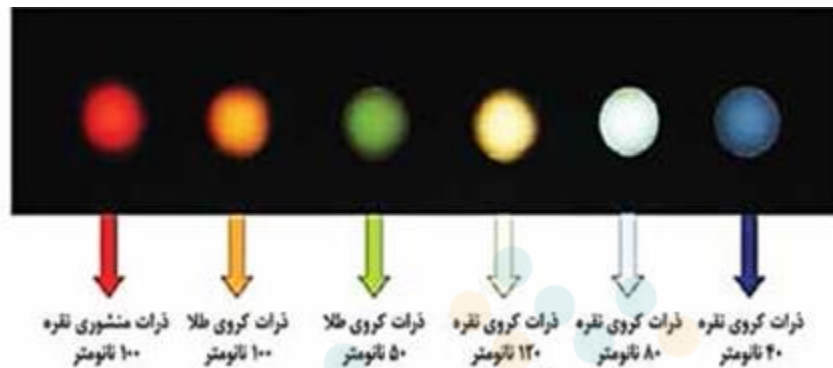
در بخش‌های قبل با اثرات کوانتومی و گسستگی ترازهای انرژی در نانوذرات آشنا شدید. در صورتی که انرژی فوتون نور (امواج الکترومغناطیس) فرودی برابر با فاصله بین ترازهای انرژی اتم باشد، الکترون‌های موجود در ترازهای انرژی اتم، انرژی نور را جذب و به ترازهای انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند. در سمت چپ شکل ۵ برانگیختگی الکترون‌ها در اتم نشان داده شده است.



شکل ۱: برانگیختگی الکترون‌ها به ترتیب از چپ در اتم‌ها، در مواد معمولی و در نانوذرات.

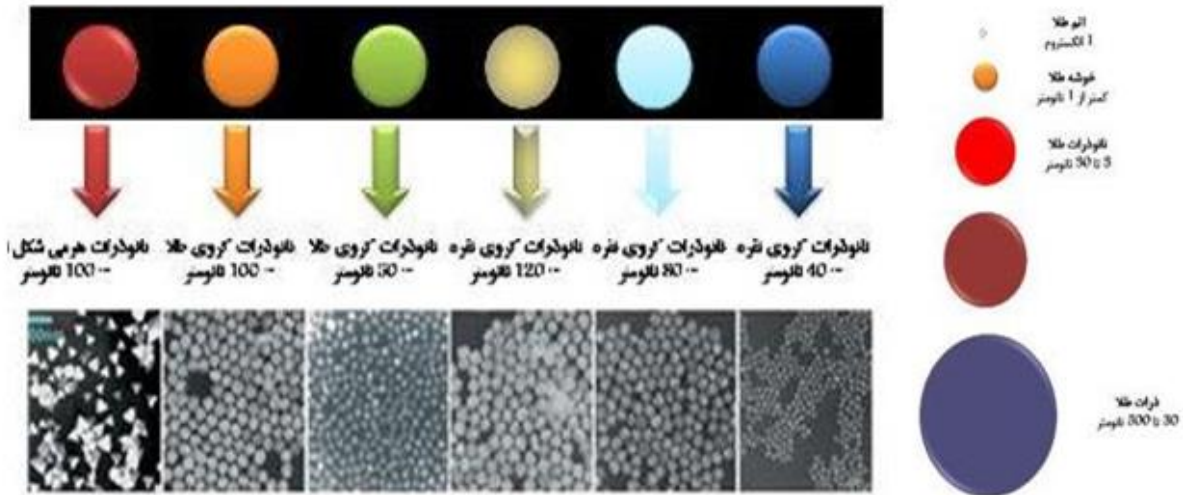
همانطور که در قسمت وسط شکل ۱ نیز مشخص است، جذب نور در مواد معمولی که نوار انرژی پیوسته دارند نیز اتفاق می‌افتد و الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شوند (البته در اینجا انرژی گرمایی نیز می‌تواند باعث برانگیختگی الکترون‌ها به نوار رسانش شود). در قسمت راست شکل نیز ساز و کار جذب نور توسط نانوذرات نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، نانوذرات نیز مانند اتم‌ها دارای ترازهای انرژی گسسته هستند. از این رو به نانوذرات اتم‌های مصنوعی نیز گفته می‌شود. همچنین به نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر و خصوصاً نانوذرات نیمه رسانا، نقطه کوانتومی گفته می‌شود. با تغییر اندازه‌ی نانوذرات، فاصله ترازهای انرژی در آنها تغییر می‌کند. هرچه اندازه نانوذرات کوچک‌تر شود، فاصله بین ترازهای انرژی و باند ممنوعه بیشتر می‌شود و هر چه اندازه ذرات بزرگ‌تر باشد، فاصله بین ترازهای انرژی کم‌تر می‌شود. این نکته باعث می‌شود

که بتوان با تغییر اندازه نانوذرات، فاصله بین ترازهای انرژی آنها را طوری تنظیم کرد که امواج خاصی را جذب کنند. به عنوان مثال می توان ابعاد نانوذرات از جنس مشخص را طوری تنظیم کرد که امواج فرو سرخ، فرابنفش، رادیویی و غیره را جذب کنند. از این خاصیت در صنایع نظامی و الکترونیک استفاده های زیادی می شود. رنگ های مختلف نانوذرات در ابعاد مختلف (در شکل ۲)، نشان از تفاوت در فاصله بین ترازهای انرژی آنها دارد. در این شکل رنگ نانوذرات طلا و نقره در ابعاد مختلف و تصویر میکروسکوپ الکترونی آنها در زیر هر کدام نشان داده شده است.



شکل ۲: رنگ نانوذرات طلا و نقره در ابعاد مختلف

حتما بارها خرده های یک شیشه شکسته شده را دیده اید. ذرات حاصل از شکستن یک شیشه هر چه قدر هم که کوچک باشند، باز به بی رنگی و شفافیت شیشه اولیه هستند. اما این قاعده در مقیاس نانو صادق نیست. یعنی موادی وجود دارند که رنگ ذرات چند نانومتری آنها، با رنگ ذرات بزرگ تر شان متفاوت است. طلا و نقره شناخته شده ترین نمونه های این مواد هستند. شکل ۳ نمودار تغییرات رنگ ذرات طلا را بر حسب اندازه آنها نشان می دهد. این پدیده در دنیای ماکرومقیاس ما یک اتفاق غیرمعمول است اما از آن غیرعادی تر این است که نانوذرات نقره با تغییر شکل هندسی هم تغییر رنگ می دهند. (شکل ۴) رنگ ذرات نقره و طلا را در شکل های هندسی مختلف نشان می دهد.



شکل ۴: رنگ نانوذرات نقره و طلا در هندسه‌های مختلف بر حسب اندازه

شکل ۳: رنگ ذرات طلا در اندازه‌های مختلف

یکی از ویژگی‌های پرکاربرد برخی از نانومواد شفافیت آنها است. تفرق نور مرئی دلیل ظاهر شدن رنگ سفید در کرم‌های ضد آفتاب است. این کرم‌های ضد آفتاب حاوی خوشه‌های اکسید روی و دی اکسید تیتانیوم با اندازه حدوداً ۲۰۰ نانومتر است. نور مرئی با این خوشه‌ها برهمکنش داده و همه امواجش متفرق می‌شوند. ترکیب طیف مرئی، سفید است بنابراین ضد آفتاب سفید به نظر می‌رسد. اگر ابعاد خوشه کاهش یابد برای مثال از ۲۰۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر تغییر کند، بیشینه تفرق در طول موج ۲۰۰ نانومتر اتفاق می‌افتد و منحنی به امواج کوتاه‌تر که در محدوده نور مرئی نیستند، انتقال می‌یابد. این امر باعث می‌شود که این ماده با اندازه کوچک‌تر (۱۰۰ نانومتر) سفید نباشند بلکه شفاف به نظر برسند. (شکل ۵ را ببینید).



شکل ۵: تغییر رنگ ذرات اکسید تیتانیوم بر حسب اندازه

۳- رنگ در کلوئیدهای فلزی (پلاسمون سطحی)

به طور کلی، یکی از خواص متمایز کننده نانوذرات فلزی از این مواد در مقیاس بزرگ، خواص نوری‌شان است. این امر به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی موضعی است. به عبارت ساده‌تر، زمانیکه نور به سطوح فلزی (با هر اندازه‌ای) برخورد می‌کند، برخی از امواج نوری در طول سطوح فلزی با ایجاد پلاسمون سطحی (در واقع این امواج بخشی از انرژی خود را به الکترون‌های سطحی داده و منجر به ارتعاش آنها می‌شوند) پراکنده می‌شوند. زمانیکه پلاسمون در فلزات توده‌ای تولید می‌شود، الکترون‌ها می‌توانند آزادانه در مواد بدون ثبت هیچ اثری جابه‌جا گردند. در نانوذرات، پلاسمون سطحی در فضای محدودی قرار می‌گیرد، به گونه‌ای که الکترون‌ها در این فضای کوچک و در مسیر یکسان به سمت عقب و جلو نوسان می‌کنند. این اثر رزونانس پلاسمون سطحی موضعی نامیده می‌شود. (LSPR) زمانیکه فرکانس این نوسانات با فرکانس نور به وجود آورنده پلاسمون یکسان باشد، گفته می‌شود که پلاسمون در رزونانس با نور برخوردی است.

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

منبع: کتاب علوم و فناوری ۱