

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	فصل اول: نانو فناوری.....
۲	۱-۱- تعریف نانو فناوری.....
۳	۲-۱- طبقه بندی موضوعات در زمینه نانو فناوری.....
۴	۱-۲-۱- نانو روکشاها.....
۴	۲-۲-۱- نانو مواد.....
۴	۱-۲-۲-۱- نانو پودر.....
۵	۲-۲-۲-۱- نانو لوله.....
۵	۳-۲-۲-۱- نانو کامپوزیت.....
۷	۳-۲-۱- موتورهای مولکولی.....
۷	۴-۲-۱- نانو الکترونیک.....
۸	۱-۴-۲-۱- نانو سیمها.....
۸	۲-۴-۲-۱- نانو حسگرها.....
۱۰	۳-۴-۲-۱- نانو ترانزیستور.....
۱۰	۳-۱- عناصر پایه در زمینه ی نانو فناوری.....
۱۱	۴-۱- نانو ساختارهای کربنی.....
۱۱	۱-۴-۱- باکی بال یا فولرین.....

- ۱-۴-۲- نانو لوله های کربنی..... ۱۲
- ۱-۴-۳- گرافن ها..... ۱۲
- ۱-۴-۴- گرافیتها..... ۱۲
- ۱-۴-۵- الماسها..... ۱۳
- ۵-۱- کاربردهای نانو فناوری..... ۱۴
- ۱-۵-۱- صنایع دفاعی..... ۱۴
- ۲-۵-۱- صنایع هوا و فضا..... ۱۴
- ۳-۵-۱- صنایع دریایی..... ۱۴
- ۴-۵-۱- پزشکی و داروسازی..... ۱۵
- ۵-۵-۱- صنایع خودروسازی..... ۱۵
- ۶-۵-۱- تولید، ذخیره سازی و انتقال انرژی..... ۱۵
- ۷-۵-۱- کشاورزی..... ۱۶
- ۸-۵-۱- محیط زیست..... ۱۶
- ۹-۵-۱- صنایع نساجی..... ۱۶
- ۱۰-۵-۱- صنایع غذایی..... ۱۶
- ۱۸- فصل دوم: نانو لوله های کربنی.....
- ۱-۲- آلوتروپهای کربن..... ۱۹
- ۲-۲- انواع نانو لوله های کربنی..... ۲۰

- ۲۱ ..... ۳-۲- ساختار نانو لوله های کربنی
- ۲۲ ..... ۱-۳-۲- نانو لوله های کربنی تک دیواره
- ۲۵ ..... ۲-۳-۲- نانو لوله های کربنی چند دیواره
- ۲۶ ..... ۳-۳-۲- فولرایت
- ۲۶ ..... ۴-۳-۲- تورس یا حلقه ای
- ۲۷ ..... ۵-۳-۲- ساختارهای غیر ایده آل
- ۲۸ ..... ۴-۲- خواص نانو لوله های کربنی
- ۲۸ ..... ۱-۴-۲- واکنش پذیری شیمیایی بالا
- ۲۸ ..... ۲-۴-۲- استحکام
- ۲۹ ..... ۳-۴-۲- خواص حرکتی
- ۲۹ ..... ۴-۴-۲- خواص حرارتی
- ۲۹ ..... ۵-۴-۲- خواص الکتریکی
- ۳۰ ..... ۶-۴-۲- جذب و نشر نور
- ۳۰ ..... ۷-۴-۲- قدرت تفکیک بالای گازها
- ۳۱ ..... ۸-۴-۲- ضریب تحرک الکتریسیته ی بسیار بالا
- ۳۱ ..... ۹-۴-۲- خواص مغناطیسی
- ۳۱ ..... ۱۰-۴-۲- چگالی سطحی بسیار بالا
- ۳۱ ..... ۱۱-۴-۲- ذخیره سازی بالا

- ۳۱ ..... ۱۲-۴-۲- خاصیت ابر رسانایی
- ۳۱ ..... ۵-۲- کاربردهای نانو لوله های کربنی
- ۳۲ ..... ۱-۵-۲- کاربرد در ساختار مواد
- ۳۳ ..... ۲-۵-۲- کاربردهای الکتریکی و مغناطیسی
- ۳۵ ..... ۳-۵-۲- کاربردهای شیمیایی
- ۳۶ ..... ۴-۵-۲- کاربردهای مکانیکی
- ۳۷ ..... ۵-۵-۲- کاربردهای دارویی
- ۳۷ ..... ۶-۲- روشهای ساخت نانو لوله های کربنی
- ۳۸ ..... ۱-۶-۲- روش تخلیه ی قوس الکتریکی
- ۴۰ ..... ۲-۶-۲- روش تبخیر لیزری
- ۴۲ ..... ۳-۶-۲- روش رونشست بخار شیمیایی (CVD)
- ۴۴ ..... ۷-۲- روشهای خالص سازی نانو لوله ها
- ۴۵ ..... ۱-۷-۲- روش اکسیداسیون
- ۴۶ ..... ۲-۷-۲- روش خالص سازی با اسید
- ۴۶ ..... ۳-۷-۲- روش پخت یا عملیات حرارتی
- ۴۶ ..... ۴-۷-۲- روش اولتراسونیک
- ۴۷ ..... ۵-۷-۲- روش تخلیص مغناطیسی
- ۴۷ ..... ۶-۷-۲- روش میکرو فیلتراسیون

- ۴۸ ..... ۷-۷-۲- روش برش نانو لوله ها
- ۴۹ ..... ۸-۷-۲- روش فعال سازی
- ۴۹ ..... ۹-۷-۲- روش کروماتوگرافی
- ۵۰ ..... ۸-۲- عاملی دار کردن نانو لوله ها
- ۵۰ ..... ۱-۸-۲- عاملی دار کردن درون وجهی
- ۵۲ ..... ۲-۸-۲- عاملی دار کردن برون وجهی غیر کووالانسی
- ۵۳ ..... ۱-۲-۸-۲- عامل دار کردن برون وجهی غیر کووالانسی به روش برهم کنشهای  $\pi-\pi$
- ۵۳ ..... ۲-۲-۸-۲- عامل دار کردن برون وجهی غیر کووالانسی به روش برهم کنشهای آب گریزی
- ۵۴ ..... ۳-۸-۲- عامل دار کردن برون وجهی کووالانسی
- ۵۴ ..... ۱-۳-۸-۲- عامل دار کردن برون وجهی کووالانسی از محل نقص
- ۵۵ ..... ۲-۳-۸-۲- عاملی دار کردن کووالانسی از محل دیواره ی کناری
- ۵۶ ..... ۹-۲- چالشهای موجود در کار با نانو لوله های کربنی
- ۵۶ ..... ۱-۹-۲- مشکل در انبوه سازی با قیمت پایین
- ۵۶ ..... ۲-۹-۲- مشکل در فرآیندهای خالص سازی
- ۵۷ ..... ۳-۹-۲- مشکل توده ای شدن نانو لوله ها
- ۵۷ ..... ۴-۹-۲- مشکل نگهداری نانو لوله ها پس از فرآوری
- ۵۸ ..... ۵-۹-۲- مشکل در کنترل رشد نانو لوله ها
- ۵۹ ..... فصل سوم: بررسی رنگهای آزو

- ۳-۱-۱- مبانی شیمی رنگ ..... ۶۰
- ۳-۱-۱- رنگ و طیف جذبی ..... ۶۰
- ۳-۱-۲- اوربیتالهای مولکولی و ارتباط آنها با رنگ ..... ۶۲
- ۳-۱-۳- انواع انتقالات الکترونی ..... ۶۴
- ۳-۱-۴- تعریف رنگ ..... ۶۶
- ۳-۱-۵- رنگدانه و رنگینه ..... ۶۶
- ۳-۲- رنگهای آزو ..... ۶۸
- ۳-۲-۱- تعریف رنگهای آزو ..... ۶۸
- ۳-۲-۲- فرآیند تهیه ی رنگهای آزو ..... ۶۹
- ۳-۲-۲-۱- دی آزوتاسیون ..... ۶۹
- ۳-۲-۲-۲- جفت شدن ..... ۷۰
- ۳-۲-۳- توتومری در رنگهای آزو ..... ۷۱
- ۳-۲-۴- طبقه بندی رنگهای آزو بر حسب تعداد گروههای آزو ..... ۷۱
- ۳-۲-۴-۱- رنگهای مونو آزو ..... ۷۱
- ۳-۲-۴-۲- رنگهای دی آزو ..... ۷۴
- ۳-۲-۴-۳- رنگهای پلی آزو ..... ۷۸
- فصل چهارم: دستگاههای مورد استفاده در پژوهش تجربی ..... ۷۹
- ۴-۱- طیف بینی ماورای بنفش - مرئی ..... ۸۰
- ۴-۲- طیف بینی مادون قرمز ..... ۸۷
- ۴-۳- طیف بینی رامان ..... ۹۰

۹۳	۴-۴- طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
۹۸	۴-۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۱۰۴	فصل پنجم: پژوهش تجربی
۱۰۵	۵-۱- اهداف پژوهش
۱۰۵	۵-۲- مواد شیمیایی مورد مصرف
۱۰۷	۵-۳- روش کار
۱۰۷	۵-۳-۱- سنتز نمونه ی (۱)
۱۱۱	۵-۳-۲- سنتز نمونه ی (۲)
۱۱۲	۵-۳-۳- سنتز نمونه ی (۳)
۱۱۳	۵-۳-۴- سنتز نمونه ی (۴)
۱۱۷	۵-۳-۵- سنتز نمونه ی (۵)
۱۲۰	۵-۴- شناسایی محصولات
۱۲۰	۵-۴-۱- نمونه ی (۱)
۱۲۲	۵-۴-۲- نمونه ی (۲)
۱۲۴	۵-۴-۳- نمونه ی (۳)
۱۲۶	۵-۴-۴- لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳)
۱۲۸	۵-۴-۵- نمونه ی (۴)
۱۳۰	۵-۴-۶- پیش ماده ی نمونه ی (۵)

۱۳۴.....۵-۴-۷- نمونه ی (۵)

۱۳۸.....۵-۵- بحث و نتیجه گیری

۱۴۰.....ضمائم

۱۷۳.....تاییدیه های علمی پژوهش

۱۷۶.....منابع



## فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
٦١ .....	١-٣ جدول
٨٦ .....	١-٤ جدول
٩٢ .....	٢-٤ جدول
١٠٦ .....	١-٥ جدول
١١١ .....	٢-٥ جدول
١١٢ .....	٣-٥ جدول
١١٣ .....	٤-٥ جدول
١١٦ .....	٥-٥ جدول
١١٩ .....	٦-٥ جدول
١٢٠ .....	٧-٥ جدول
١٢٠ .....	٨-٥ جدول
١٢١ .....	٩-٥ جدول
١٢٢ .....	١٠-٥ جدول
١٢٢ .....	١١-٥ جدول
١٢٣ .....	١٢-٥ جدول
١٢٤ .....	١٣-٥ جدول

١٢٥	جدول ١٤-٥
١٢٥	جدول ١٥-٥
١٢٦	جدول ١٦-٥
١٢٧	جدول ١٧-٥
١٢٧	جدول ١٨-٥
١٢٨	جدول ١٩-٥
١٢٩	جدول ٢٠-٥
١٢٩	جدول ٢١-٥
١٣١	جدول ٢٢-٥
١٣١	جدول ٢٣-٥
١٣٢	جدول ٢٤-٥
١٣٤	جدول ٢٥-٥
١٣٤	جدول ٢٦-٥
١٣٥	جدول ٢٧-٥
١٣٦	جدول ٢٨-٥
١٣٧	جدول ٢٩-٥

## فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳.....	شکل ۱-۱
۱۱.....	شکل ۲-۱
۱۱.....	شکل ۳-۱
۱۲.....	شکل ۴-۱
۱۲.....	شکل ۵-۱
۱۳.....	شکل ۶-۱
۱۳.....	شکل ۷-۱
۱۷.....	شکل ۸-۱
۱۹.....	شکل ۱-۲
۲۰.....	شکل ۲-۲
۲۱.....	شکل ۳-۲
۲۳.....	شکل ۴-۲
۲۳.....	شکل ۵-۲
۲۴.....	شکل ۶-۲
۲۵.....	شکل ۷-۲
۲۵.....	شکل ۸-۲

- ٢٦ ..... شكل ٩-٢
- ٢٦ ..... شكل ١٠-٢
- ٢٧ ..... شكل ١١-٢
- ٢٨ ..... شكل ١٢-٢
- ٢٨ ..... شكل ١٣-٢
- ٣٠ ..... شكل ١٤-٢
- ٣٢ ..... شكل ١٥-٢
- ٣٣ ..... شكل ١٦-٢
- ٣٤ ..... شكل ١٧-٢
- ٤٠ ..... شكل ١٨-٢
- ٤٢ ..... شكل ١٩-٢
- ٤٤ ..... شكل ٢٠-٢
- ٤٧ ..... شكل ٢١-٢
- ٥١ ..... شكل ٢٢-٢
- ٥١ ..... شكل ٢٣-٢
- ٥٢ ..... شكل ٢٤-٢
- ٥٢ ..... شكل ٢٥-٢
- ٥٣ ..... شكل ٢٦-٢

- ۵۴ ..... شکل ۲۷-۲
- ۵۴ ..... شکل ۲۸-۲
- ۵۵ ..... شکل ۲۹-۲
- ۵۶ ..... شکل ۳۰-۲
- ۵۸ ..... شکل ۳۱-۲
- ۶۱ ..... شکل ۱-۳
- ۶۲ ..... شکل ۲-۳
- ۶۵ ..... شکل ۳-۳
- ۶۵ ..... شکل ۴-۳
- ۶۶ ..... شکل ۵-۳
- ۶۸ ..... شکل ۶-۳
- ۶۹ ..... شکل ۷-۳
- ۷۳ ..... شکل ۸-۳
- ۷۳ ..... شکل ۹-۳
- ۷۳ ..... شکل ۱۰-۳
- ۷۴ ..... شکل ۱۱-۳
- ۸۱ ..... شکل ۱-۴
- ۸۲ ..... شکل ۲-۴

٨٣ ..... شكل ٣-٤

٨٤ ..... شكل ٤-٤

٨٤ ..... شكل ٥-٤

٨٨ ..... شكل ٦-٤

٨٩ ..... شكل ٧-٤

٨٩ ..... شكل ٨-٤

٩٠ ..... شكل ٩-٤

٩١ ..... شكل ١٠-٤

٩٢ ..... شكل ١١-٤

٩٤ ..... شكل ١٢-٤

٩٤ ..... شكل ١٣-٤

٩٧ ..... شكل ١٤-٤

١٠٠ ..... شكل ١٥-٤

١٠٣ ..... شكل ١٦-٤

١٠٣ ..... شكل ١٧-٤

١١٣ ..... شكل ١-٥

١١٧ ..... شكل ٢-٥

١٢٧ ..... شكل ٣-٥

۱۲۹ ..... شکل ۴-۵

۱۳۰ ..... شکل ۵-۵

۱۳۳ ..... شکل ۶-۵

۱۳۷ ..... شکل ۷-۵

## فهرست شماها

---

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶۹.....	۱-۳ شما
۷۰.....	۲-۳ شما
۷۱.....	۳-۳ شما
۷۱.....	۴-۳ شما
۷۱.....	۵-۳ شما
۷۲.....	۶-۳ شما
۷۵.....	۷-۳ شما
۷۵.....	۸-۳ شما
۷۶.....	۹-۳ شما
۷۶.....	۱۰-۳ شما
۷۸.....	۱۱-۳ شما
۱۰۸.....	۱-۵ شما
۱۰۹.....	۲-۵ شما
۱۱۱.....	۳-۵ شما
۱۱۵.....	۴-۵ شما



۱۱۶.....۵-۵ شما

۱۱۸.....۶-۵ شما

۱۱۹.....۷-۵ شما

# فصل اول: نانو فناوری

## ۱-۱- تعریف نانو فناوری

موضوع اصلی نانو فناوری مهار ماده یا دستگاه‌های در ابعاد کمتر از یک میکرومتر، معمولاً حدود ۱ تا ۱۰۰ نانو متر است. اصطلاح فناوری نانو نخستین بار توسط اریک درکسلر<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۶ به کار گرفته شد. وی در توضیح این فناوری اظهار داشت: ((... نوعی فناوری در سطح مولکولی است که به ما این امکان را می‌دهد اتم را آن طور که می‌خواهیم تغییر دهیم و آن را فناوری نانو می‌نامیم، چرا که در مقیاس یک نانومتر یا یک میلیونوم متر عمل می‌کند...)). [۱]

البته بسیاری معتقدند مطرح شدن این فناوری در جوامع علمی برای اولین بار، به یک سخنرانی توسط ریچارد فاینمن<sup>۲</sup> برنده ی جایزه ی نوبل در سال ۱۹۵۹ میلادی برمی‌گردد. اما بررسی‌ها نشان می‌دهد که کاربری این موضوع به زمان‌های بسیار عقب‌تری باز می‌گردد، دورانی که هخامنشیان از نانوذرات سرخ رنگ طلا در سکه‌های خود استفاده می‌کردند یا زمانی که در اروپای قرون وسطای، نقاشان از نانوذرات طلا و نقره برای تولید رنگ‌های مختلف استفاده می‌کردند و یا جام معروف لیکرگوس که بسته به جهت و زاویه تابش نور رنگ آن تغییر می‌کند و در قرن چهارم میلادی ساخته شده است.

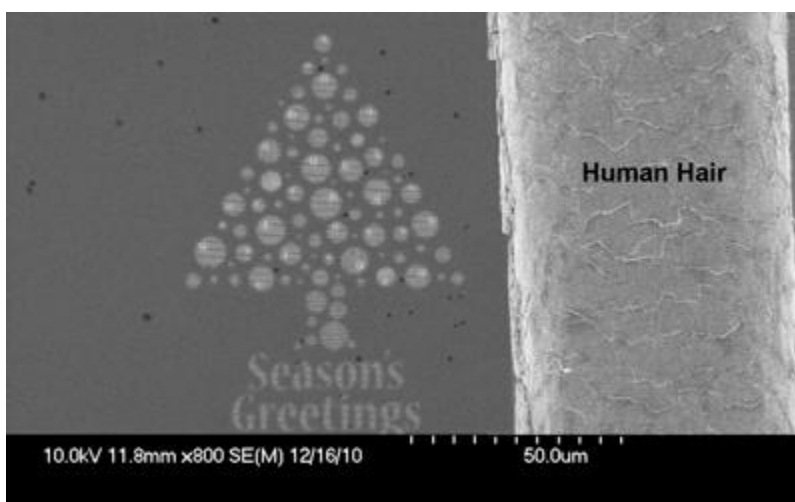
فناوری نانو روی ماهیت اتصالات میان اتمها عمل می‌کند و از آنها مواد جدید را تولید می‌کند، ضمناً ابزارهای این فناوری در دستگاههای میکروسکوپی بر پایه اتمهای مجزا استوار شده است. از همین تعریف ساده برمی‌آید که نانوفناوری یک رشته جدید نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام

---

<sup>1</sup> Eric Drexler

<sup>2</sup> Richard Feynman

رشته هاست. یک نانومتر برابر با یک میلیارد متر، معادل قطر ۱۰ اتم هیدروژن و یا ۵ اتم سیلیسیم می‌باشد. پیش بینی شده است که انقلاب نانو- تک در حدود نیمه قرن ۲۱ اتفاق بیفتد. از میان نتایج علمی که فناوری نانو در اختیار بشر می‌گذارد می‌توان به تبدیل مواد در سطح اتمی، ساخت رایانه هایی در ابعاد ۱/۱ میکرون مکعب، رشد مهندسی ژنتیک، ساخت بافتهای ارگانیکی در شیشه و طولانی کردن عمر حتی نزدیک به فنا ناپذیری اشاره کرد. [۲]



شکل ۱-۱- تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی کوچکترین کارت کریسمس جهان که با فناوری نانو ساخته شده و در کنار تار موی انسان قرار داده شده است

در کل باید گفت که تمام مراکز تحقیقاتی دنیا و منابع انسانی تکنولوژیکی زمین در تلاشند تا رویای فناوری نانو را در زمانی زودتر از آنچه که تصور می‌شود به واقعیت تبدیل کنند. اگر در عصر پارینه سنگی عصر برنز و عصر آهن بشر ابزارهایی را ساخت که مناسب کار بودند، اکنون عصر فناوری جدیدی در حال آغاز است که می‌توانیم آن را عصر الماس<sup>۳</sup> بنامیم. [۳]

### ۱-۲- طبقه بندی موضوعات در زمینه ی نانو فناوری

بر اساس فن آوری به کار رفته و نوع محصول تولیدی، می‌توان در این طبقه بندی، به نانو روکشها، نانو مواد، موتورهای مولکولی و نانو الکترونیک می‌توان اشاره کرد.

<sup>3</sup> Diamond age

۱-۲-۱- نانو روکشها: پوشش ها دارای کاربردهای متنوعی از صنایع اتومبیل گرفته تا صنایع لوازم خانگی هستند. این پوشش ها سطوحی را که در معرض آسیب های محیطی مانند باران و برف، نمک ها، رسوب های اسیدی، اشعه فوق بنفش، نور آفتاب و رطوبت می باشند را حفاظت می نمایند. ضمناً پوشش ها قابلیت خش برداشتن، تکه تکه شدن و یا آسیب دیدگی در زمان استفاده، ساخت و حمل و نقل را دارند. فناوری نانو ایجاد نانو پوشش ها را به منظور مبارزه با چالشهای یاد شده پیشنهاد می کند. نانو پوشش های حفاظتی برای افزایش مقاومت در مقابل خوردگی، افزایش سختی سطوح و حفاظت در مقابل عوامل مخرب محیطی می باشند. علاوه بر آن، فناوری نانو از خش برداشتن، تکه تکه شدن و خورده شدن روکش ها جلوگیری می کند. از موارد استفاده نانو پوشش ها می توان به روکش های ضد انعکاس در مصارف خودرو سازی و سازه ای، روکش های محافظ (ضد خش، غیر قابل رنگ آمیزی، و قابل شستشوی آسان) و روکش های تزئینی اشاره کرد. [۴]

۱-۲-۲-۱- نانو مواد: شامل ۳ دسته نانو پودرها، نانو لوله ها و نانو کامپوزیتها هستند:

۱-۲-۲-۱-۱- نانو پودرها: بنابراین، نانوپودرها را می توان مجموعه ای از ذرات دانست که اندازه ی آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. طور کلی نانوپودرها را نیز مانند دیگر مواد نانومتری می توان به دو روش پایین به بالا یا بالا به پایین تولید کرد. در روش بالا به پایین قطعه را از اندازه های بزرگ انتخاب و آن را آنقدر خرد می کنیم تا به اندازه های نانومتری برسد. در روش پایین به بالا، اتم ها را دانه به دانه کنار هم می چینیم تا یک ساختار نانومتری به وجود آید. [۵]

یکی از مهمترین کاربرد نانوپودرها «پوشش دهی» است. برای پوشش دهی توسط نانوپودرها، پودرها را (عمدتاً با شدت) به سطح می پاشند و بعد توسط یک عامل اضافه شونده (عمدتاً گازهای اکسیژن یا آرگون) و حرارت، این ذرات را به هم می چسبانند تا یک پوشش یکپارچه بر روی سطح ایجاد شود. پوشش روی داشبورد ماشین دقیقاً به این روش تولید می شود.

به علاوه همان طور که دیدیم، ذرات پودر میل زیادی دارند که مانند بُراده های آهنربا به هم بچسبند. از طرفی این میل با اعمال فشار به پودر و درجه ی حرارت به شدت افزایش می یابد، و بنابراین، با

اعمال فشار و افزایش درجه‌ی حرارت می‌توان پودرها را آن‌قدر به هم فشرد تا به هم بچسبند و یک قطعه را تولید کنند. این روش عمدتاً برای تولید قطعات با شکل‌های پیچیده به کار می‌رود.

همان‌طور که می‌دانیم، نانوپودرها ذراتی با قطر یک تا ۱۰۰ نانومتر هستند. وقتی از این ذرات در ساخت کِرِم استفاده می‌شود، چون قطر آنها کوچک است، اشعه‌های مُضرّ نور خورشید را که طول موج‌های بزرگتر از صد نانومتر دارند از خود عبور نمی‌دهند. این در حالی است که اشعه‌های نور مرئی را که موجب دیده شدن قطعات‌اند از خود عبور می‌دهند. بنابراین، به صورت شفاف دیده می‌شوند.

ذراتی که نانوپودرها را تشکیل می‌دهند، با استفاده از خواصّ سطحی خود، وقتی به یک محلول حاوی آلودگی (مانند باکتری، سلول سرطان‌زا و...) اضافه می‌شوند، روی آلودگی‌ها می‌چسبند و در اثر واکنش با آنها تغییر رنگ می‌دهند و باعث شناسایی آنها می‌شوند. البته هر ذره کوچکتر از آن است که تغییر رنگ حاصل از آن دیده شود، اما تغییر رنگِ مجموعه‌ی این ذرات، آلودگی‌ها را قابل تشخیص و شناسایی می‌کند. [۶]

۱-۲-۲-۲- نانو لوله‌ها: در فصل آینده (فصل دوم) به طور مفصل در مورد آنها توضیحات لازم داده خواهد شد.

۱-۲-۲-۳- نانو کامپوزیتها: کامپوزیت ترکیبی است که از لحاظ ماکروسکوپی از چند ماده متمایز ساخته شده باشد، به طوری که این اجزاء به آسانی از یکدیگر قابل تشخیص باشند. به طور نمونه، یکی از کامپوزیت‌های آشنا بتن است که از دو جزء سیمان و ماسه ساخته شده است. برای ایجاد تغییر و بهینه کردن خواص فیزیکی و شیمیایی مواد، آن‌ها را ترکیب یا کامپوزیت می‌کنیم. نانوکامپوزیت نیز همان کامپوزیت است که یک یا چند جزء از آن، ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. نانوکامپوزیت‌ها از دو فاز تشکیل شده‌اند: فاز اول یک ساختار بلوری است که در واقع پایه یا ماتریس نانوکامپوزیت محسوب می‌شود و ممکن است از جنس پلیمر، فلز و یا سرامیک باشد. فاز

دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتر می باشند که به عنوان تقویت کننده (مواد پرکننده<sup>4</sup>) به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، خواص مغناطیسی و ... در درون فاز اول (ماده پایه) توزیع می شوند. [7]

انواع نانوکامپوزیت را می توان بر اساس ماده پایه آن ها به شرح زیر طبقه بندی کرد:

**الف) نانوکامپوزیت های پایه پلیمری:** در بین نانوکامپوزیت ها بیشترین توجه به نانوکامپوزیت های پایه پلیمری معطوف است. یکی از دلایل گسترش نانوکامپوزیت های پلیمری، خواص بی نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن است. نانوکامپوزیت های پلیمری عموماً دارای استحکام بالا، وزن کم، پایداری حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی بالا و مقاومت شیمیایی بالایی هستند. از کاربردهای نانوکامپوزیت های پلیمری پوشش های مقاوم به سایش، پوشش های مقاوم به خوردگی، پلاستیک های رسانا، حسگرها، آسترهای مقاوم در دمای بالا و غشاهای جداسازی گازها و سیالات نفتی را می توان ذکر کرد. [8]

**ب) نانوکامپوزیت های پایه سرامیکی:** به مواد (معمولاً جامد) ی که بخش عمده ی تشکیل دهنده آن ها غیرفلزی و غیرآلی باشد، سرامیک گفته می شود. سرامیک ها خواص بسیار خوبی نظیر مقاومت حرارتی بالا، پایداری شیمیایی خوب و استحکام مکانیکی مناسبی دارند، اما به دلیل پیوندهای یونی و کووالانسی موجود در سرامیک ها چقرمگی شکست آن ها پایین است و تغییر شکل پلاستیک این مواد محدود می باشد. به منظور رفع این مشکل با اضافه کردن و جداسازی الیاف و ذرات مناسب، می توان چقرمگی شکست را بالا برد. اگر این تقویت کننده ها ابعاد نانومتری داشته باشند بالاترین چقرمگی شکست به دست می آید. از خواص مکانیکی قابل توجه این نانوکامپوزیت ها می توان به استحکام خمشی و مدول الاستیک قابل توجه آن ها اشاره کرد. [9]

**پ) نانوکامپوزیت های پایه فلزی:** کامپوزیت های پایه فلزی، کم وزن و سبک بوده و به علت استحکام و سختی بالا کاربردهای وسیعی در صنایع خودرو و هوا-فضا پیدا کرده اند. اما این کاربردها به لحاظ کم بودن قابلیت کشش در این کامپوزیت ها محدود شده است. تبدیل کامپوزیت به نانوکامپوزیت سبب افزایش استحکام و رفع محدودیت های مذکور می شود. نانوکامپوزیت های پایه منیزیم که در سال های اخیر به دلیل چگالی کم، استحکام بالا، مقاومت به خزش بالا و پایداری

---

<sup>4</sup> Filler

حرارتی مناسب، کاربردهای گسترده ای در صنایع هوایی و خودروسازی دارند. نانوکامپوزیت های پایه فلزی حاوی نانولوله های کربنی نیز از اهمیت ویژه ای برخوردارند. نانولوله ها می توانند سبب افزایش و یا بهبود خواصی نظیر رسانایی، استحکام، مقاومت و ... در فلزات شوند. [۱۰]

مهمترین تأثیر نانوکامپوزیت ها در آینده از طریق کاهش وزن خواهد بود. علاوه بر این نانوکامپوزیت ها به صنعت بسته بندی مواد غذایی نیز راه یافته اند تا سدی بزرگتر در برابر نفوذ گازها و کاهش فساد باشند.

۱-۲-۳- موتورهای مولکولی: ماشین های مولکولی زیستی ای هستند که عامل اصلی حرکت در سازواره های زنده می باشند. در حالت کلی موتور به معنی وسیله ای است که شکلی از انرژی را مصرف و به حرکت یا کار تبدیل می کند؛ برای مثال، بسیاری از موتورهای مولکولی پروتئین-محور از انرژی آزاد شیمیایی ای که از آبکافت ای تی پی<sup>۵</sup> آزاد می شود برای انجام کار مکانیکی استفاده می کنند. هدف از طراحی نانو موتور مولکولی، ساخت شناساگری در سیستم های بیولوژیک، صنایع داروسازی و انتقال دارو و ردیابی سیستم های نانو و بررسی مکانیسم های مولکولی در سطح نانو است.

در حقیقت از دیدگاه مهندسی، پروتئین ها در فناوری نانو بسیار مناسب، ایده آل و پر کاربرد خواهند بود. نانو ابزارها می توانند از موتورهای پروتئینی مولکولی کارهای مکانیکی واقعی را با انتقال فعال و یا با حرکت مولکول ها در سیستم سلولی انجام می دهند. علاوه بر پروتئینها اخیراً DNA هم در ساخت نانو موتورهای مولکولی مورد استفاده قرار می گیرد هر چند مطالعات در مورد آن هنوز کامل نشده است. [۱۱]

از نانو موتورهای معروف پروتئینی که در مقیاس نانو مورد استفاده واقع شده اند می توان به میوزین که وظیفه انقباض ماهیچه ها را بر عهده دارد و RNA پلیمرها که کار آنها نسخه برداری RNA از الگوی موجود در DNA است اشاره کرد.

۱-۲-۴- نانو الکترونیک: در اینجا به بررسی سه شاخه مهم آن یعنی نانو سیمها، نانو حسگرها و

نانو ترانزیستورها می پردازیم:

---

<sup>5</sup> ATP = Adenosine triphosphate



۱-۲-۴-۱- نانو سیمها: سیستم هایی که براساس نانوسیم ها شکل گرفته اند با توجه به پتانسیل تکنولوژیکی بالایی که دارند، اخیراً مورد توجه فراوانی قرار گرفته و به واسطه اثرات کوانتومی منحصر به فردی که از خود نشان می دهند از جذابیت زیادی برخوردارند. شاید بتوان گفت نانوسیم ها بیشترین سهم را جهت ساخت قطعات الکترونیکی جدید دارا می باشند چرا که آنها نسبت به ساختارهای دو بعدی، اثرات کوانتومی چشمگیرتری را از خود نشان داده و بر خلاف اکثر سیستم های صفر بعدی، پیوستگی خواص انتقالی خود را در طول محور سیم حفظ می کنند. تهیه سیستم های کوانتومی یک بعدی، یکی از بزرگترین چالشهای موجود در ساخت مواد است. سنتز مداوم و با شفافیت بالای نانوسیم ها از اساسی ترین حوزه های مطالعاتی در زمینه پدیده های کوانتومی در سیستم های کم بعد می باشد. در دهه گذشته در زمینه روشهای دستیابی به نانوسیم ها به وسیله تکنیکهایی نظیر تزریق در فشار بالا، رسوب بخار، رسوب الکتروشیمیایی، توانایی لیزری، تبخیر دمایی، انتشار اشعه مولکولی و لیتوگرافی اشعه الکترونی پیشرفتهای شایانی صورت گرفته است. بکارگیری این روشهای متعدد منجر به تولید طیف وسیعی از مواد نانو ساختار یک بعدی می شود.

نسبت طول به قطر نانوسیم ها بسیار بالا می باشد ( $D \ll L$ ). مثال هایی از کاربرد نانوسیم ها عبارتند از: وسایل مغناطیسی، سنسورهای شیمیایی و بیولوژیکی، نشانگرهای بیولوژیکی و اتصالات داخلی در نانو الکترونیک مانند اتصال دو قطعه ابر رسانای آلومینیومی که توسط نانوسیم نقره صورت می گیرد. [۱۲]

۱-۲-۴-۲- نانو حسگرها: به حسگرهای در مقیاس نانو گفته می شود. این وسیله الکتریکی قابلیت شناسایی محرکهای فیزیکی بسیار خفیف در حد یک نانومتر را دارد. امروزه این وسیله کاربرد زیادی در محیط زیست یافته است. نانو حسگرهایی که از سیلیکون ساخته میشوند ساعتها در هوا معلق مانده و می توانند آلودگی هوا را بررسی کنند. یک حسگر ایده آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

۱. سیگنال خروجی باید متناسب با نوع و میزان گونه ی هدف باشد.

۲. بسیار اختصاصی نسبت به گونه مورد نظر عمل کند.

۳. قدرت تفکیک و گزینش پذیری بالایی داشته باشد.

۴. تکرارپذیری و صحت بالایی داشته باشد.

۵. سرعت پاسخ دهی بالایی داشته باشد (درحد میلی ثانیه).

۶. عدم پاسخ دهی به عوامل مزاحم محیطی مانند دما، قدرت یونی محیط و ...

نانو حسگرها، که به خاطر کوچکی و نانومتری بودن ابعادشان از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم عکس العمل نشان می دهند. یکی از نیازهای مهم و اساسی در ارتباط با کنترل آلودگی محیط زیست، پایش مستمر آلودگی هواست. با استفاده از نانوحسگرها پیشرفت مؤثری در زمینه ی کنترل آلودگی هوا صورت گرفته است. یکی از این راهکارها اختراع غبارهای هوشمند می باشد. غبارهای هوشمند مجموعه ای از حسگرهای پیشرفته به صورت نانو رایانه های بسیار سبک هستند که به راحتی ساعتها در هوا معلق باقی می مانند. این ذرات بسیار ریز از سیلیکون ساخته می شوند و می توانند از طریق بی سیم موجود در خود اطلاعات موجود در خود را به یک پایگاه مرکزی منتقل کنند. سرعت این انتقال حدود یک کیلوبایت در ثانیه است. هم چنین حسگرهایی از جنس نانولوله های تک لایه ساخته شده اند که می توانند مولکولهای گازهای سمی را جذب کنند و همچنین آنها قادر به شناسایی تعداد معدودی از گازهای مهلک موجود در محیط هستند. محققان معتقدند این نانوحسگرها برای شناسایی گازهای بیوشیمیایی جنگی و آلاینده های هوا کاربرد خواهند داشت. [۱۳]

نانوحسگرها به طور ذاتی کوچک تر و حساس تر از سایر حسگرها می باشند. همچنین این ظرفیت را دارند که قیمت تمام شده آنها کمتر از قیمت تمام شده حسگرهای موجود در بازار باشد. از آنجایی که نانوحسگرها هزینه های خرید و اجرا را کاهش می دهند؛ ممکن است به کارگیری آنها به صورت آرایه ها و توده ها مقرون به صرفه باشد و همچنین بتوانند به شکل فراگیر و حتی اضافی در قطعات کاربرد پیدا کنند؛ به طوری که اگر یک نانوحسگر از کار بیفتد و از مدار خارج شود بتوان از آن صرف نظر کرد و ضریب امنیت در حد مطلوبی باقی بماند، زیرا تعداد زیادی نانوحسگر دیگر در سیستم می توانند کار آن را به عهده بگیرند.

در بخش نظامی و امنیت ملی نیز احتیاج به حسگرهای بسیار حساسی است که بتوانند به صورت گسترده توزیع شوند تا به کمک آنها بتوان تشعشعات و بیوسم های زیستی را مورد بررسی قرار داد. در زمینه پزشکی نیاز به حسگرهای بسیار حساسی به صورت آزمایشگاه هایی بر روی تراشه است که بتوانند کوچکترین علائم نشان دهنده سرطان را شناسایی کنند. در صنایع هوافضا احتیاج به

نانوحسگرهایی است که در بدنه هواپیماها به عنوان سیستم هشداردهنده ثابت قرار بگیرند و مشخص کنند که چه زمانی هواپیما احتیاج به تعمیرات دارد. در صنایع اتومبیل می توان از نانوحسگرها برای مصرف بهینه سوخت استفاده کرد. همچنین در اتومبیل های گران قیمت می توان برای بهبود وضعیت صندلی و وضعیت کنترل های موجود به تناسب حالت های مختلف بدن، این نانوحسگرها را مورد استفاده قرار داد. [۱۴]

۱-۲-۳- نانو ترانزیستور: تاریخچه این تجهیزات به حدود ۵۰ سال قبل و از زمان تلاش برای کوچک تر کردن هر چه بیش تر ترانزیستورها برمی گردد. این نوع ترانزیستور می تواند به عنوان مثال مصرف انرژی را در تلفن های همراه و کامپیوترها کاهش دهد، بدین ترتیب این لوازم نیاز نخواهند داشت که دفعات زیادی شارژ شوند. بعلاوه این ترانزیستور می تواند ارتباطات را در فرکانس هایی که برای فن آوری امروزی بسیار بالا تصور می شوند، سهولت بخشد. [۱۵]

در گذشته محققین با این مانع روبرو شده اند که ترانزیستورها نمی توانند بدون گرمایش زیاد از لحاظ اندازه کوچکتر شوند زیرا الکترونها انرژی زیادی آزاد می کنند، اما ساخت ترانزیستورها با فناوری نانو این مشکل را تا حد زیادی مرتفع ساخته است.

### ۱-۳- عناصر پایه در زمینه ی نانو فناوری

عناصر پایه در زمینه نانو فناوری عبارتند از: نانولوله های کربنی، نانو ذرات، نانو سیم ها، نانو کپسول ها، فولرین ها<sup>۶</sup>. به طور کلی عناصر پایه با دو رویکرد «بالا به پایین» و «پایین به بالا» قابل ساخت می باشند. در رویکرد بالا به پایین برای تولید محصول، یک ماده توده ای را شکل دهی و اصلاح می کنند. در حقیقت در این روش، یک ماده بزرگ را برمی داریم و با کاهش ابعاد و شکل دهی آن، به یک محصول با ابعاد نانو می رسیم. رویکرد پایین به بالا درست عکس رویکرد بالا به پایین می باشد. در این رویکرد، محصول از طریق کنار هم قراردادن مواد ساده تر به وجود می آید، مانند ساخت یک موتور از قطعات آن. در حقیقت کاری که در این جا انجام می شود، کنار هم قرار دادن اتم ها و مولکول ها (با ابعادی کوچکتر از مقیاس نانو) برای ساخت یک محصول نانومتری است. روی هم

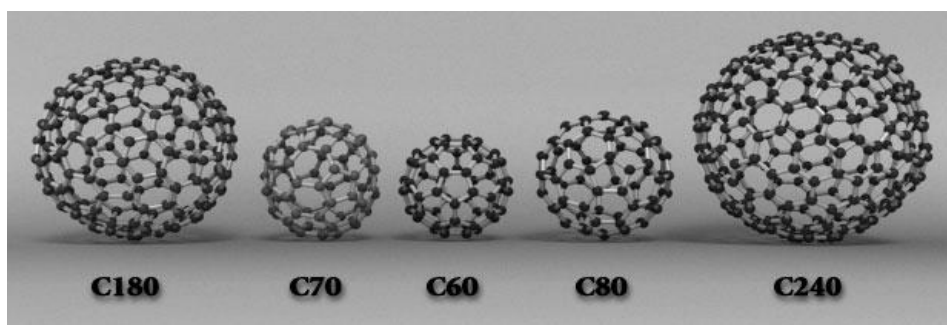
---

<sup>6</sup> Fullerene

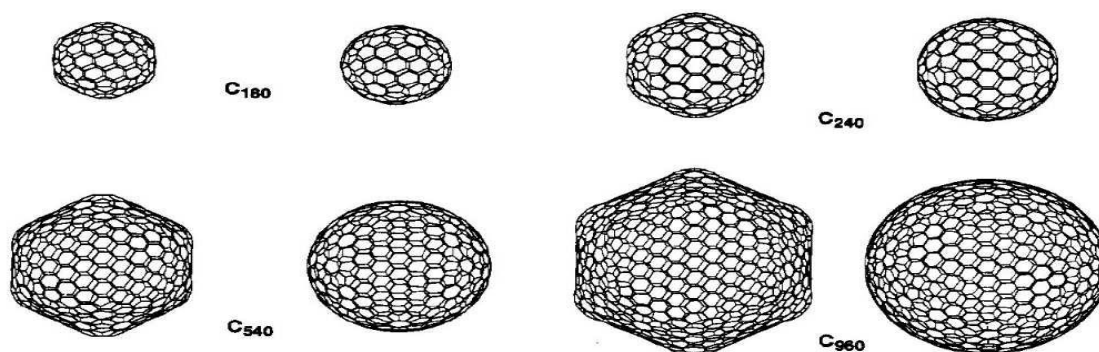
رفته می شود گفت نانو فناوری حداثه مقیاس کار روش های تولید پایین به بالا و بالا به پایین است. [۱۶]

#### ۴-۱- نانو ساختارهای کربنی

۱-۴-۱ باکی بال<sup>۷</sup> یا فولرین: انبوهی از مولکولهای کربنی به شکل توپ فوتبال هستند که در سال ۱۹۸۴ توسط ریچارد اسمالی<sup>۸</sup>، رابرت کرل<sup>۹</sup> و هارولد کروتو<sup>۱۰</sup> اولین عضو آنها یعنی C<sub>60</sub> کشف شد. C<sub>60</sub> از نظر هندسی شامل ۱۲ پنج ضلعی و ۲۰ شش ضلعی است و قطر آن حدود ۰/۷ نانومتر است. این مولکولها اولین عضو نانو مواد جدید هستند و خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارند. نکته لازم به ذکر دیگر، صفر بعدی بودن فولرینها است که در محاسبات کوانتومی مربوط به آنها لحاظ می گردد. [۱۷]



شکل ۱-۲- انواع فولرین ها (الف)



شکل ۱-۳- انواع فولرین ها (ب)

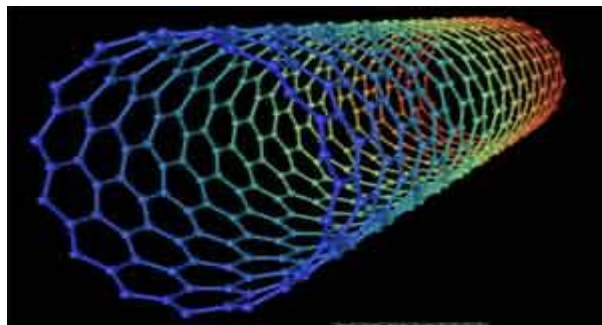
<sup>7</sup> Buckyball

<sup>8</sup> Richard Smalley

<sup>9</sup> Robert Curl

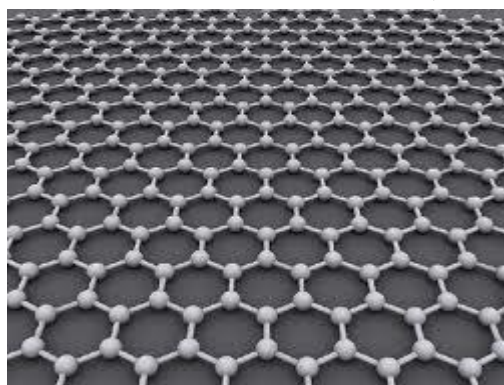
<sup>10</sup> Harold Kroto

۱-۴-۲- نانو لوله های کربنی: از نظر کوانتومی ساختارهایی یک بعدی بوده و ظاهری استوانه ای دارند. اتمهای کربن آن چنان که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است همگی دارای ساختار شش ضلعی هستند. خواص شگفت انگیز این ساختارها، آنها را برای به کار گیری در بسیاری از کاربردهای نانو فناوری، الکترونیک، اپتیک و حوزه های دیگر علم مواد مناسب می سازد. [۱۸]



شکل ۱-۴- یک نانو لوله کربنی

۱-۴-۳- گرافن ها: این ساختارهای دو بعدی که مشابه نانو لوله و فولرن هیبریداسیون  $sp^2$  دارند، در سال ۲۰۰۴ میلادی با همکاری مشترک پژوهشگران دانشگاه منچستر انگلستان و انستیتوی فناوری میکروالکترونیک چرنوگولووکای<sup>۱۱</sup> روسیه کشف شدند. طول پیوند کربن-کربن در این آلوتروپ کربن ۰/۱۴۲ نانومتر است و اگر ۳ میلیون ورقه گرافنی را روی هم قرار دهند، ضخامت آنها چیزی در حدود ۱ میلی متر خواهد شد. گرافن روی هم رفته چیزی نیست جز یک صفحه تقریباً تخت از شش ضلعی های ساخته شده از اتم کربن. [۱۹]

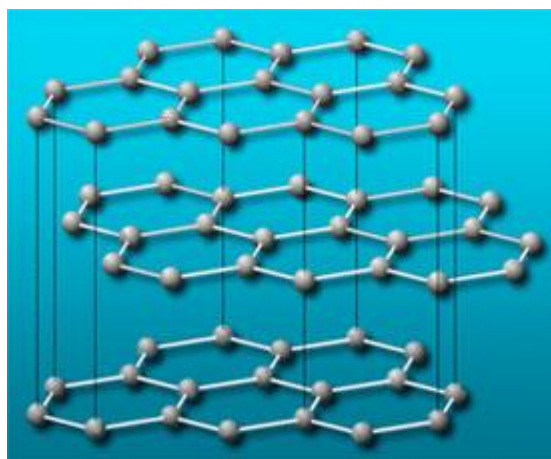


شکل ۱-۵- ساختار گرافن

۱-۴-۴- گرافیتها: گرافیت شاید یکی از قدیمی ترین آلوتروپهای کربنی باشد که توسط بشر شناخته شده است. ساختار لایه لایه ی سه بعدی داشته و هر ورقه ی آن شامل ساختارهایی شش وجهی از

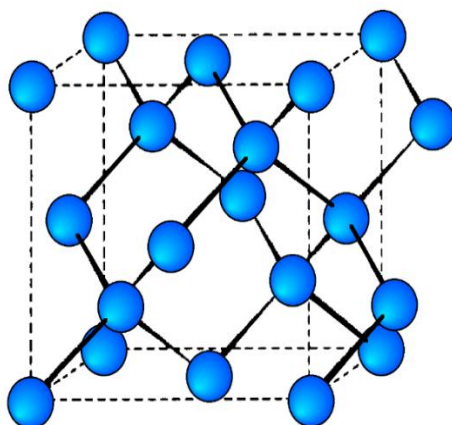
<sup>11</sup> Chernogolovka

اتمهای کربن است. فاصله ی میان هر دو ورقه ی آن حدود  $0.335$  نانومتر و به خوبی رسانای الکتریسیته است. [۲۰]



شکل ۱-۶- ساختار گرافیت

۱-۴-۵- الماسها : الماس هم آلوتروپی دیگر از خانواده کربن است که همانند گرافیت از قرنهای پیش شناخته شده است. مانند گرافیت ساختاری سه بعدی داشته ولی برعکس آن هیبریداسیون  $sp^3$  داشته و به همین دلیل به جای استحکام کششی زیاد، سختی بالا داشته و به خاطر فقدان الکترون ناپیوندی در ساختار فضایی خود، رسانای الکتریسیته می باشد. نمونه ای از بلور مکعبی  $^{12}$  الماس در شکل ۱-۷- نمایش داده شده است. [۲۱]



شکل ۱-۷- ساختار الماس

از نکات جالب توجه در مورد عنصر کربن که به وسیله ی فناوری نانو محرز شده است، امکان ایجاد ساختارهای پایدار در هر سه بعد است و این همان چیزی است که سبب شده این عنصر در گسترش فناوری نانو نقش کلیدی را ایفا کند.

## ۱-۵- کاربردهای نانو فناوری

کاربردهای نانو فناوری در صنعت و زندگی آینده انسان گسترده تر از آن است که در این مجال کوتاه بتوان به تمامی آنها اشاره کرد، اما به طور فهرست وار در اینجا به پاره ای از آنها اشاره می کنیم:

### ۱-۵-۱- صنایع دفاعی:

۱. تسلط اطلاعاتی از طریق نانوالکترونیک پیشرفته به عنوان یک قابلیت مهم نظامی
۲. کاهش خطر برای سربازان به کمک ساخت یونیفورمها و جلیقه های هوشمند
۳. دست یابی به کارایی بالاتر (وزن کمتر - قدرت بیشتر) مورد نیاز در صحنه نظامی و در عین حال نقص فنی کمتر و هزینه کمتر در نگهداری تجهیزات نظامی
۴. پیشرفت در امر شناسایی و در نتیجه مراقبت از عوامل شیمیایی
۵. استفاده از ربات های پیشرفته به جای استفاده از نیروی انسانی نظامی
۶. بهبود کارایی خودروهای نظامی [۲۲]

### ۱-۵-۲- صنایع هوا و فضا:

۱. تولید آسانسورهای فضایی که نیاز به استحکام کششی بالا دارند
۲. ساخت تجهیزاتی به منظور کاهش مصرف سوخت در سفینه های فضایی بالاخص در ماموریت های طولانی و دور از منظومه شمسی
۳. ساخت مواد سبک وزن پر قدرت و مقاوم برای مصرف در هواپیما، ایستگاههای فضایی و سکوهای اکتشافی سیاره ای یا خورشیدی [۲۳]

### ۱-۵-۳- صنایع دریایی:

۱. ایجاد پوشش‌های مناسب در برابر اثرات محیط دریا
۲. تولید مواد جدید برای ساخت بدنه کشتی‌ها و اجزای آن به منظور افزایش استحکام و
۳. کاهش نویز و ارتعاش منتشر شده از بدنه
۴. تولید مواد جدید برای افزایش قابلیت عملکرد شناور مانند سوخت‌های جدید، باتری‌های با ذخیره انرژی بسیار بالا و پیل‌های سوختی [۲۴]

#### ۱-۵-۴- پزشکی و داروسازی:

۱. دارورسانی هوشمند به وسیله نانو ذرات
۲. استفاده از ذرات مغناطیسی در مقیاس نانو برای تشخیص عوامل بیماری‌زا
۳. ساخت بافتهای مصنوعی
۴. نابود سازی تومورهای سرطانی
۵. تعیین نقشه ژنی انسان و سایر موجودات زنده [۲۵]

#### ۱-۵-۵- صنایع خودروسازی:

۱. ساخت باتری‌های نانو به منظور تولید نیروی محرکه
۲. ساخت مبدل‌های کاتالیستی و فیلترهای خودروها
۳. پوشش دهی مقاوم بدنه و در خودروها به وسیله رنگها و روکشهای نانو [۲۶]

#### ۱-۵-۶- تولید، ذخیره سازی و انتقال انرژی:

۱. ساخت پیل‌های سوختی جدید (به کمک جایگزین کردن پلاتین با نانو لوله های کربنی)
۲. ساخت سلول‌های خورشیدی با ترکیب CNT و فولرین
۳. ساخت نانورادیوها و بلندگوهای در مقیاس نانو
۴. ساخت باتریهای کاغذی به کمک نانو لوله ها
۵. ساخت ترانزیستورها، دیودها، مدارهای هوشمند، ابرخازنها و حتی وسایل کنترل کننده دمای مدارهای الکتریکی



۶. ساخت صفحات نمایشگر رایانه و موبایل و تلویزیون

۷. تغییرات عمده ای در فناوری تولید روشنایی [۲۷]

#### ۱-۵-۷- کشاورزی:

۱. طریق طراحی موادی برای تغذیه گیاه با حفظ آن در برابر حشرات

۲. ارتقای ژنتیکی گیاهان و حیوانات، انتقال ژنها و دارو به حیوانات

۳. ایجاد امکان سازگاری گیاهان در برابر خشکسالی [۲۸]

#### ۱-۵-۸- محیط زیست:

۱. کاهش پساب آلودگی آب

۲. ایجاد فناوریهای جدید بازیافت و استفاده مجدد از مواد

۳. کنترل انتشار آلاینده ها، توسعه فناوریهای سبز جدید که محصولات جانبی ناخواسته کمتری دارند

۴. امکان حذف آلودگیهای کوچک از منابع آبی (کمتر از ۲۰۰ نانومتر) و هوا (زیر واحد نانومتر) و اندازه گیری و تخفیف مداوم آلودگی در مناطق بزرگتر

۵. تلخیص و نمک زدایی از آب [۲۹]

#### ۱-۵-۹- صنایع نساجی:

۱. بهبود استحکام الیاف و خواص دیگر

۲. آنتی باکتریال نمودن [۳۰]

#### ۱-۵-۱۰- صنایع غذایی:

۱. تولید غذا

۲. نگهداری غذا

۳. پردازش غذا

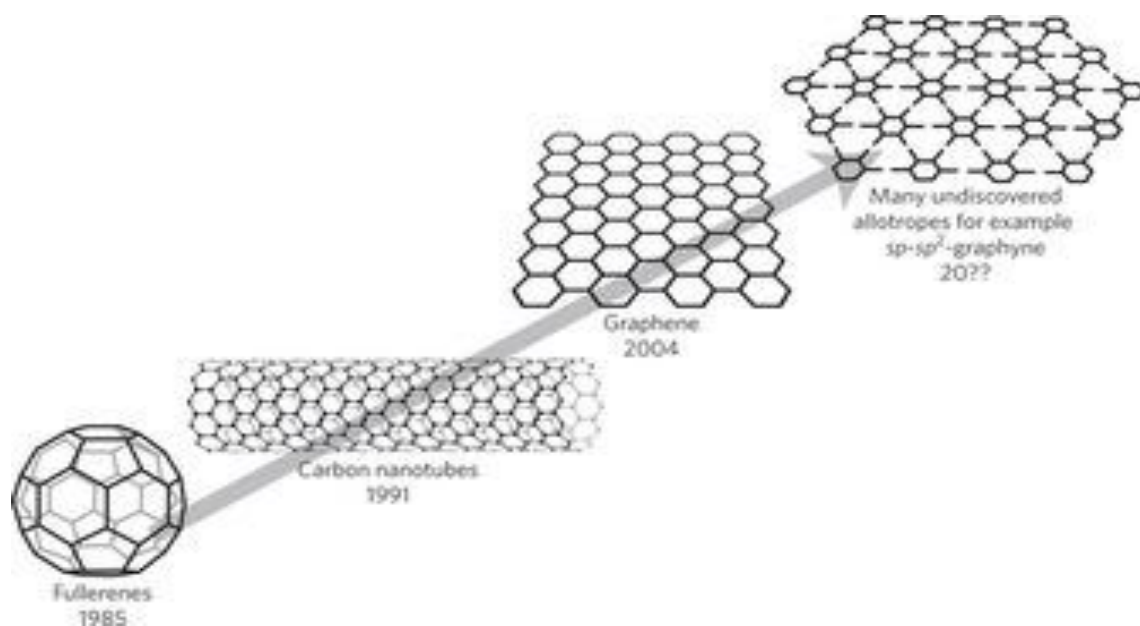
۴. بسته بندی و سلامت مواد غذایی

۵. حمل مواد مغذی

۶. تشخیص عوامل مضر

۷. بهبود طعم و رنگ غذا [۳۱]

روی هم رفته، فناوری نانو در کوتاه مدت موفقیت‌های شایان ذکری در زمینه ی ایجاد کامپوزیت های سبک و با استحکام کششی بالا، با خواصی نظیر هدایت الکتریکی، مقاومت بالا در برابر تاثیرات مواد شیمیایی و گرما و همچنین ارتقای صنایع بازیافت را با افزایش مقاومت در برابر عبور گازها دارا بوده و در نتیجه بیشتر صنایع حمل و نقل مانند ساخت خودرو و هواپیما را تحت تأثیر قرار خواهد داد. ساخت مواد جدید با استفاده از ماشین های مولکولی و همچنین آماده کردن این ماشین ها برای کپی برداری از خودشان از جمله ایده های مهم و چالش برانگیز در کاربردهای بلندمدت فناوری نانو می باشند، هر چند این کاربرد ها ممکن است تا سال ها مشمول تجاری سازی نشوند.



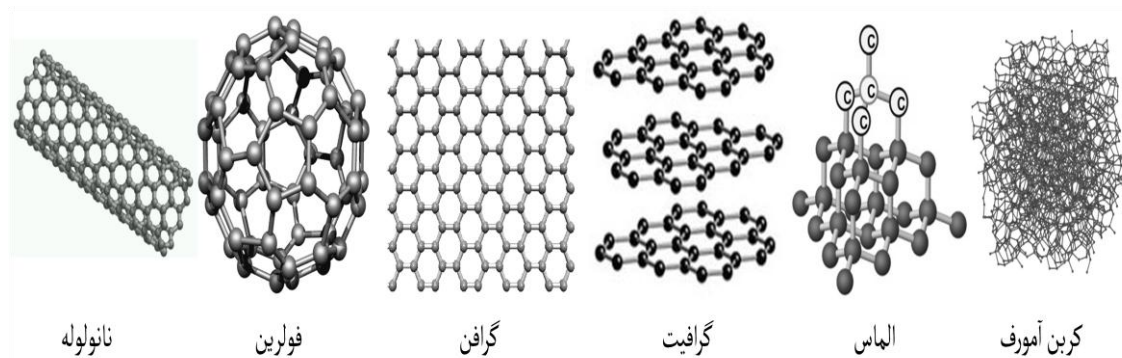
شکل ۱-۸- سیر تکاملی نانو فناوری در ارتباط با عنصر کربن

## فصل دوم:

# نانو لوله های کربنی

## ۱-۲- آلوتروپهای کربن

تا پیش از سال ۱۹۸۴ از کربن تنها سه آلوتروپ به نامهای الماس، گرافیت و آمورف (بی شکل) شناسایی شده بود. در این سال با کشف فولرین دریچه ای جدیدی به سوی دانش نانو گشوده شد. خواص الکتریکی فوق العاده و هدایت حرارتی بالا و بسیاری ویژگی های منحصر به فرد، باعث شد که فولرین ها به سرعت مورد توجه واقع شوند. اما در سال ۱۹۹۱ دانشمندی به نام سومیو لیجیما<sup>۱۳</sup> به طور کاملاً اتفاقی و در جریان یک پژوهش (تخلیه ی قوس الکتریکی میان دو الکترود کربنی)، ساختاری جدید به نام نانو لوله های کربنی را کشف کرد. در ابتدا به دلیل شباهتهای ساختاری و ظاهری تصور می شد که این دو ساختار کاملاً مشابه یکدیگرند، ولی بعدها اثبات شد که تفاوتی قابل ملاحظه ای دارند.

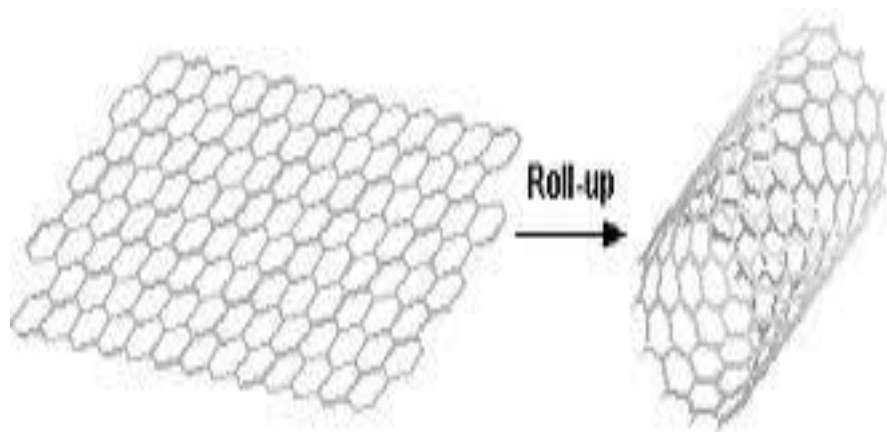


شکل ۱-۲- نگاهی به آلوتروپهای کربن در کنار هم

از جمله خواص بی نظیر نانو لوله ها می توان به مدول یانگ بالا، استحکام کششی زیاد، سبکی و پایداری بالا را نام برد که سبب می شود بسیار مورد توجه پژوهشگران دانش نانو واقع شود.

<sup>13</sup> Somio Lijima

بسیاری معتقدند نانو لوله همان گرافیت است که لوله شده است که البته علت آن را می توان در این دانست که مشابه گرافیت آرایش اتمهای کربن به صورت شش ضلعی های کربنی متصل به یکدیگر است، ضمن اینکه هیبریداسیون اتمهای کربن در این حالت مشابه گرافیت از نوع  $sp^2$  است. موضوع جالب توجه دیگر، برهم کنش میان لایه های آن دو است که در هر دو مورد از نوع نیروهای ضعیف واندروالسی می باشد. [۳۲]



شکل ۲-۲- تبدیل ورقه گرافنی به نانو لوله

## ۲-۲- انواع نانو لوله های کربنی

در حالت کلی نانو لوله های کربنی به دو دسته ی تک دیواره<sup>۱۴</sup> و چند دیواره<sup>۱۵</sup> تقسیم می شوند. نانو لوله ی کربنی تک دیواره، ورقه ای از گرافیت است که به شکل استوانه پیچ خورده باشد، در حالی که نانو لوله ی کربنی چند دیواره همانند چند استوانه کربنی پیچ خورده تو در تو و هم مرکز است که قطر متفاوت دارند.

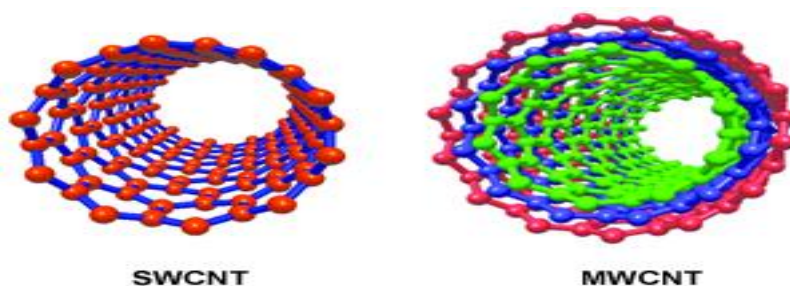
نسبت طول به قطر در نانو لوله ها حدود ۱۰۰۰ است که باعث می شود آنها را در عمل سیستمهایی یک بعدی فرض کنند. نانوتیوبها از لحاظ قطر ۱۰۰۰ بار کوچکتر از الیاف کربن مرسوم می باشند.

<sup>14</sup> Single-walled  
<sup>15</sup> Multi-walled

نانو لوله تک دیواره دارای قطر خارجی ۱ تا ۲ نانومتر است، در حالی که نوع چند دیواره قطری برابر ۸ تا ۱۲ نانومتر دارد. [۳۳]

از جنبه تئوریک و محاسباتی، نانو لوله های تک دیواره می بایست استحکام کششی بالا و رسانایی الکتریکی و گرمایی زیادی داشته باشند اما متأسفانه در عرصه صنعتی هم فرآیند تولید آنها پر هزینه است و هم بسیاری از خواص مورد نظر به طور عملی مورد دست یابی واقع نشده است و مطالعات در مورد آنها هم چنان ادامه دارد. در نقطه مقابل، نانو لوله های چند دیواره تقریباً به خوبی تجاری شده اند و به ویژه خواص مکانیکی آنها بیشتر مورد توجه دانشمندان واقع شده است. [۳۴]

در کل، باید توجه داشت که با افزایش ظرفیت تولید نانولوله های کربنی قیمت آنها رو به کاهش است و در نتیجه کاربردهای تجاری این مواد در افزایش هدایت الکتریکی و حرارتی، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی به سرعت رو به افزایش است. هر چند تجاری سازی نانولوله های کربن به خاطر هزینه زیاد و میزان نیاز اندک به تاخیر افتاده است، اما هر دو این موارد با گذشت زمان در حال برطرف شدن می باشند. در برابر تجاری سازی، SWCNT ها به دلیل قیمت ۵۰ تا ۱۰۰ برابر نسبت به MWCNT و نانوالیاف کربنی از شرایط دشوارتری برخوردار است.



شکل ۲-۳- نانو لوله های کربنی چند دیواره و تک دیواره در کنار هم

### ۲-۳- ساختار نانو لوله های کربنی

نانو لوله ها مشابه گرافیت تماماً از پیوند  $sp^2$  تشکیل شده اند. این ساختار پیوندی، از پیوند  $sp^3$  که در الماس وجود دارد قویتر بوده و استحکام کششی<sup>۱۶</sup> منحصر به فردی به این مولکولها می دهد. نانو

<sup>16</sup>Tensile strength

لوله ها معمولاً تحت تاثیر نیروهای واندروالس<sup>۱۷</sup> به شکل ریسمان به هم می چسبند. تحت فشار زیاد، نانو لوله ها می توانند با هم ممزوج و متصل گردند و این امکان به وجود می آید که بتوان سیمهای به طول نامحدود و بسیار مستحکمی را تولید کرد.

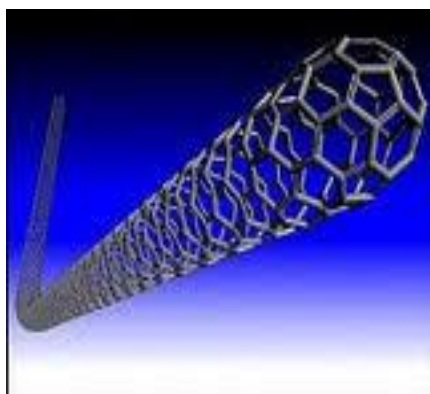
خصوصیات منحصر به فرد ساختار نانولوله ناشی از حالت حلزونی شکل آرایش هگزاگونالی کربنی بر روی شبکه کندویی شکل لایه سطحی است. این حالت حلزونی شکل، توسط تقارن موجود و قطر لوله مشخص می شود که هر دوی این عوامل مجموعاً تعیین کننده اندازه سلول واحد تکرار شونده هستند. این حالت حلزونی موجب تغییرات چشمگیری در چگالی وضعیت الکترونیکی نانولوله می شود و خواص الکترونیکی منحصر به فردی به آن می دهد. عامل مهم دیگر، توپولوژی یا همان وضعیت هندسی تک تک لایه های هر لوله است. این عامل نیز تاثیر به سزایی بر روی خواص فیزیکی نانولوله دارد. برآیند اثر عوامل مختلفی نظیر اندازه، ساختار و توپولوژی موجب ایجاد خواص مهم و منحصر به فرد مکانیکی نظیر پایداری، استحکام، سفتی و تغییر فرم پذیری الاستیک شده است و در وضعیت جابه جایی الکترون ها در ماده و خواص سطحی نیز اثر گذار است. [۳۵]

۲-۳-۱- نانو لوله های کربنی تک دیواره: یک نانو لوله تک دیواره از دو قسمت بدنه و در پوش با خواص متفاوت فیزیکی و شیمیایی تشکیل شده است. ساختار درپوش، مشابه یک فولرین کوچکتر هم چون  $C_{60}$  است. اتمهای کربنی که به شکل پنج و شش ضلعی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند، ساختار درپوش را می سازند. ترکیب یک پنج ضلعی و پنج شش ضلعی در اطراف آن، قوس لازم را برای شکل گیری یک درپوش بسته ی گنبدی شکل را ایجاد می کند. قسمت دیگر تشکیل دهنده ی ساختار SWCNT، بدنه ی استوانه ای شکل آن می باشد که از یک صفحه ی گرافنی با اندازه ی معلوم که در جهت مشخصی پیچیده شده باشد بدست می آید. از آنجایی که می بایست حاصل کار یک تقارن استوانه ای باشد، برای بدست آوردن یک استوانه ی بسته فقط باید صفحات را در جهات خاصی پیچاند. [۳۶]

در شکل ۲-۴، ساختار کره ی بیضوی یک نانو لوله ی تک دیواره به تصویر کشیده شده است.

---

<sup>17</sup> Van der waals forces

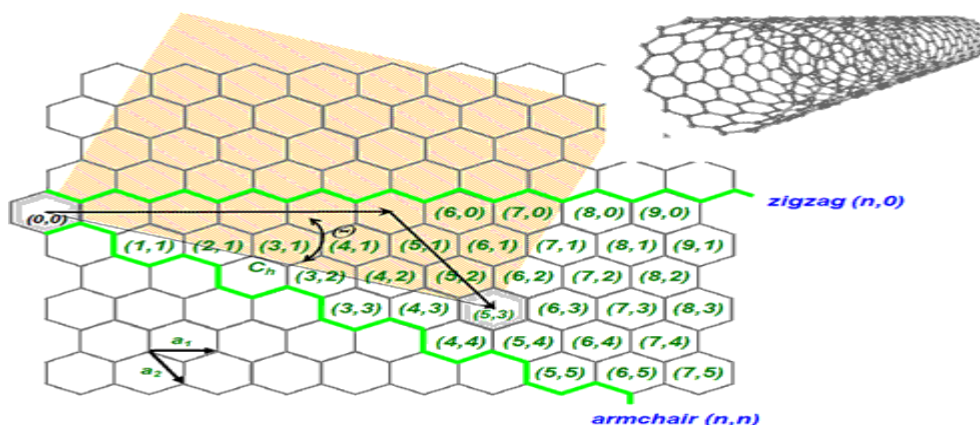


شکل ۲-۴- شکل فضایی یک نانو لوله تک دیواره

در اینجا دو اتم از گرافن انتخاب می شوند، یکی به عنوان مبدا در نظر گرفته می شود و صفحه را می پیچانیم تا اتم دوم روی اتم مبدا منطبق شود. برداری که از اتم مبدا به جهت اتم دیگر اشاره می کند،

$$C_h = n.a_1 + m.a_2 \quad \text{بردار کایرال}^{18} \text{ (نامتقارن) نامیده می شود:}$$

طول بردار کایرال برابر با محیط نانو لوله بوده و طبیعتاً محور نانو لوله هم عمود بر این بردار خواهد بود. تفاوت در بردار کایرال سبب تفاوت در خواص نانو لوله ها با یکدیگر می شود، نظیر هدایت الکتریکی، خواص نوری، انتقال گرما و غیره. تمام ساختارهای SWCNT از بردارهای کایرالی که در شکل ۲-۵ نشان داده شده اند ایجاد می شوند.



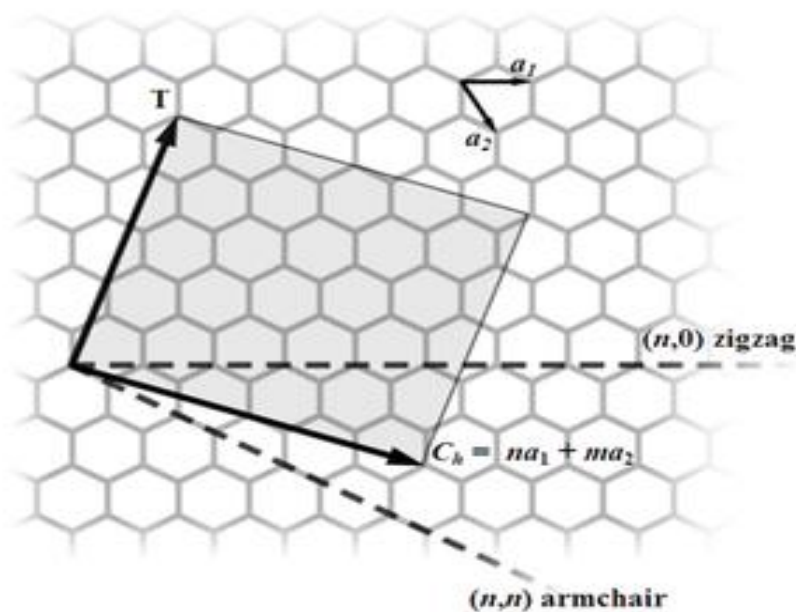
شکل ۲-۵- ساختارهای گسترده محتمل نانو لوله های تک دیواره بر اساس بردارهای کایرال

<sup>18</sup> Chiral vector



در نمایش نانو لوله ها به شکل  $(n,m)$ ، برداری در یک صفحه ی نامتناهی گرافنی است که نشان می دهد چگونه می توان آن صفحه را لوله کرد تا نانو لوله ساخته شود.  $T$  نمایانگر محور لوله و  $a_1$  و  $a_2$  بردارهای واحد شبکه گرافنی در فضای حقیقی هستند.

اعداد صحیح  $n$  و  $m$  مولفه های بردار واحد در راستای دو جهت شبکه شش گوش لانه زنبوری گرافن می باشند. اگر  $m = 0$  شود نانو لوله از نوع زیگزاگ، اگر  $m = n$  نانو لوله از نوع صندلی<sup>۱۹</sup> و در غیر این دو حالت نانو لوله از نوع کایرال خواهد بود. به علاوه، زاویه ی کایرالیته در فرم صندلی ۳۰ درجه، در فرم زیگزاگ صفر درجه و در فرم کایرال میان صفر تا ۳۰ درجه متغیر است. [۳۷]



شکل ۲-۶- انواع نانو لوله ها از منظر بردارهای فضایی

باید توجه داشت که بردار کایرال تنها تعیین کننده ی شکل ظاهری نانو لوله ها نیست، بلکه خواص فیزیکی و شیمیایی آنها را نیز به شکل بسیار قابل ملاحظه ای تحت تاثیر خود قرار می دهد. به طور مثال در بخشهای بعدی ملاحظه خواهیم کرد که نانو لوله های فرم صندلی به دلیل شکل ظاهری شان، رسانایی الکتریکی بسیار بالاتری نسبت به سایر انواع نانو لوله ها دارند به گونه ای که می توان از آنها در ساخت ابر رساناها نیز بهره جست.

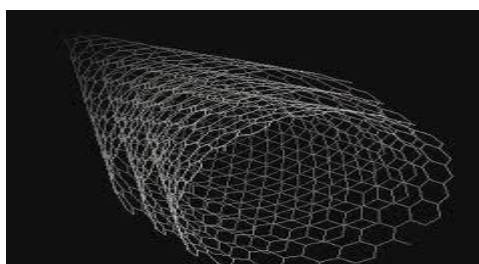
<sup>19</sup> Armchair



شکل ۲-۷- تفاوت شکل ظاهری نانو لوله های صندلی، زیگزاگ و کایرال

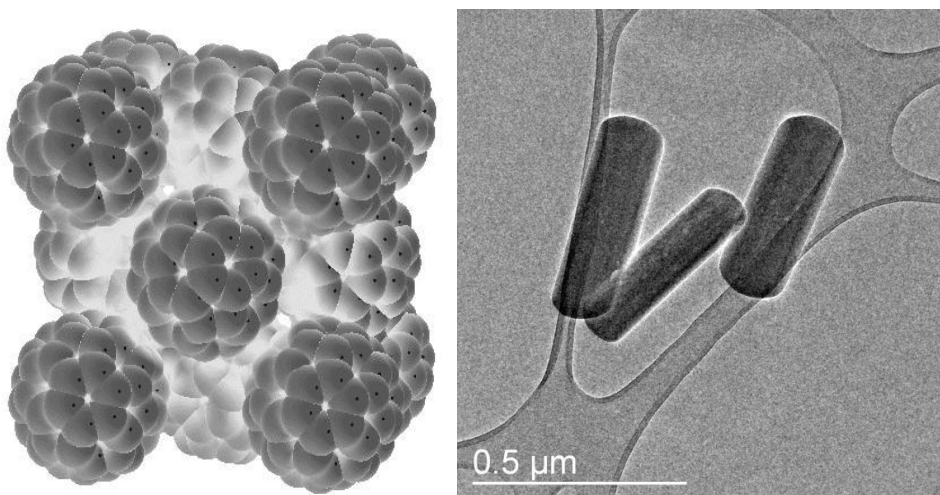
روی هم رفته خواص الکتریکی بسیار جالب SWCNT ها دلیل اصلی توجه پژوهشگران نانو به آنها است. اولین ترانزیستورهای مولکولی اثر میدانی به وسیله ی SWCNT ها ساخته شد. با این حال ساخت آنها هم چنان بسیار پر هزینه است و توسعه روشهای ساخت کم هزینه ی آنها از چالشهای پیشروی فناوری نانو است که در صورت عدم موفقیت در آن، کاربرد این مواد در اشل صنعتی مقرون به صرفه نمی باشد. [۳۸]

۲-۳-۲- نانو لوله های کربنی چند دیواره: نانو لوله های کربنی از نوع چند دیواره از چند استوانه کربنی هم محور تو در تو ایجاد می شوند و در حقیقت آنها را می توان به صورت دسته ای از نانو لوله های هم مرکز با قطرهای متفاوت در نظر گرفت. طول و قطر این ساختارها در مقایسه با نانو لوله های تک دیواره بسیار متفاوت بوده و طبیعتاً این تفاوت در شکل ظاهری منجر به تفاوت در خواص این نوع نانو لوله ها با نوع تک دیواره خواهد شد. فواصل داخلی در MWCNT نزدیک به فاصله لایه های گرافن در گرافیت است (تقریباً ۳/۴ آنگستروم) و نکته قابل توجه دیگر در مورد آن، مقاومت چشم گیر در برابر اثرات مواد شیمیایی نسبت به SWCNT به دلیل ساختار چند جداره ی آن است. [۳۹]



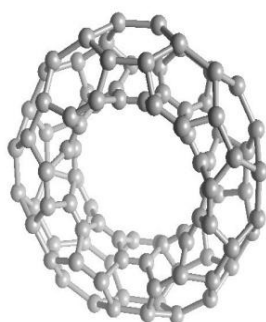
شکل ۲-۸- ساختار فضایی چند جداره یک MWCNT

۲-۳-۳- فولرایت<sup>۲۰</sup>: فولرایت در حقیقت شکل بسیار فشرده ای از نانو لوله است. به طور مثال می توان از P-SWCNT نام برد که نوعی از فولرایتها بوده و سختی آن در حد الماس است. [۴۰]



شکل ۲-۹- ساختار فشرده فولرایت در کنار تصویر میکروسکوپ الکترونی آن

۲-۳-۴- تورس<sup>۲۱</sup> یا حلقه ای: این ساختار نوعی نانو لوله ی کربنی خم شده به شکل یک حلقه است که خواصی منحصر به فرد دارد. از مهمترین خواص آن می توان به پایداری حرارتی بالا، اثر مغناطیسی و غیره اشاره کرد. لازم به ذکر است که این خواص با شعاع حلقه و قطر لوله تغییر می کند. [۴۱]



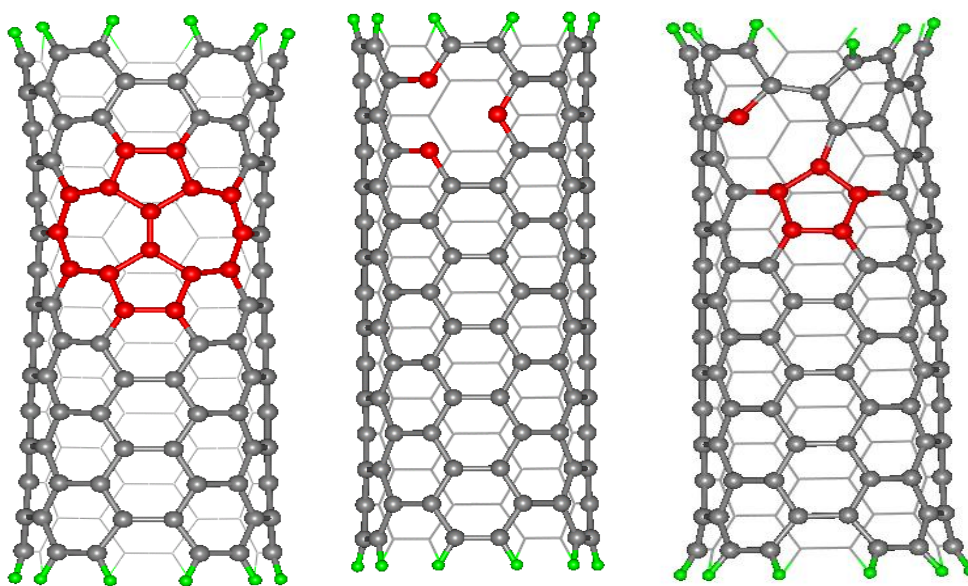
شکل ۲-۱۰- ساختار نانو تورس

<sup>20</sup> Fullerite  
<sup>21</sup> Torus

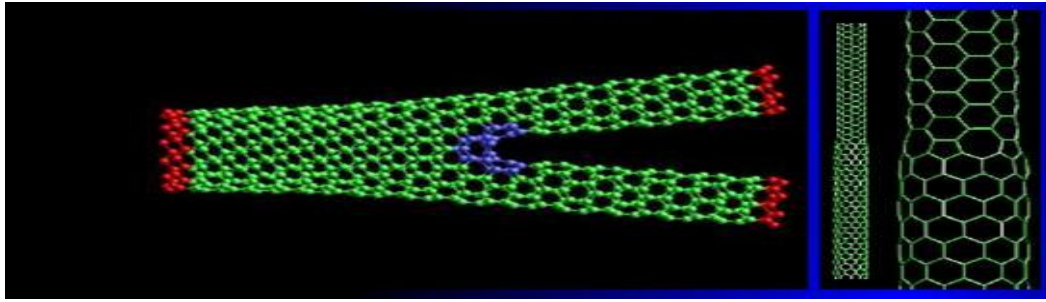
۲-۳-۵- ساختارهای غیر ایده آل: غیر از ساختارهای ایده آل، باید به بررسی نواقص مطلوب و غیر مطلوب نیز در ساختار نانو لوله ها پرداخت. در صورت جایگزینی یک شش ضلعی با یک پنج ضلعی یا هفت ضلعی تغییر شکلهایی نظیر خمیدگی یا انشعاب در نانو لوله ها روی می دهد که می تواند به طرف داخل یا خارج باشد و سبب تغییرات شدید در خواص فیزیکی و شیمیایی آنها (به ویژه کاهش هدایت الکتریکی و گرمایی) گردد. در نوع دیگر نواقص، بعضی ناخالصی ها می توانند در حین فرآیند رشد نانو لوله یا بعد از آن وارد ساختار آن شوند همانند ذرات کاتالیست.

از جمله این نواقص می توان از نقص خلا اتمی که می تواند سبب کاهش بیش از ۸۵ درصدی استحکام کششی شود و نقص رگه های سنگی که عامل ایجاد یک جفت ۵ ضلعی و ۷ ضلعی از طریق باز آرای پیوندهای نانو لوله است نام برد.

در نقطه مقابل، پاره ای نواقص می توانند با ایجاد حالاتی مانند اتصالات Y و T شکل ساختارهای جدیدی ایجاد کنند که دارای خواص متفاوت و به مراتب بهتری از حالات اولیه ی نانو لوله هستند. جدیدترین نوع نقایص نانو لوله ها که بسیار مورد توجه قرار گرفته است، ساختار Peapod است که شامل نانو لوله های کربنی ای است که مولکولهای  $C_{60}$  را در درون خود جای داده اند. [۴۲]

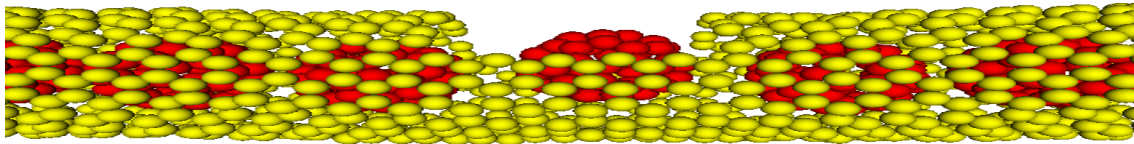


شکل ۲-۱۱- دو تصویر راست: نقص خلا اتمی - تصویر چپ: نقص رگه های سنگی



شکل ۲-۱۲- راست: تبدیل SWCNT فلزی به نیمه هادی از طریق ایجاد زوج ۵ و ۷ ضلعی -

چپ: انشعاب Y شکل



شکل ۲-۱۳- ساختار Peapod (فولرنی که به شکل نقص وارد ساختار نانو لوله شده است)

## ۲-۴- خواص نانو لوله های کربنی

۲-۴-۱- واکنش پذیری شیمیایی بالا: به دلیل انحنای و قوس در سطح نانو لوله های کربنی، واکنش پذیری آنها به مراتب بیشتر از صفحه ی گرافنی خواهد بود. علت آن را به بهم ریختن توازن اوربیتال p که در اثر انحنای سطحی ایجاد می شود نسبت می دهند. بنابراین هر چه قطر نانو لوله کمتر باشد، واکنش پذیری آن بیشتر است. ضمناً، واکنش پذیری دیواره و درپوش یک نانو لوله با یکدیگر متفاوت است. [۴۳]

۲-۴-۲- استحکام: از هر دو بعد مقاومت کشسانی و ضریب کشسانی، نانو لوله های کربنی یکی از مستحکمترین ساختارهایی هستند که تاکنون توسط بشر ساخته شده اند. علت آن را باید در هیبریداسیون  $sp^2$  پیوند میان اتمهای کربن دانست. ضریب یانگ<sup>۲۲</sup> نانو لوله های کربنی در راستای

<sup>22</sup> Young modulus

محور آنها بسیار بالا است و این انعطاف پذیری بالا سبب می شود که این مواد را بتوان در مواد مرکبی که نیازمند خواص ناهمگن هستند به کار گرفت. استحکام کششی نانوتیوبهای کربن ۱۰ تا ۵۰ برابر فولاد (۲۰ تا ۱۰۰ گیگاپاسکال در مقابل ۲ گیگاپاسکال) است که البته بالاترین مقادیر مربوط به SWCNT می باشد. [۴۴]

**۲-۴-۳- خواص حرکتی:** نانو لوله های کربنی چند دیواره که در اصل لوله های هم محوری هستند که داخل یکدیگر قرار گرفته اند، ویژگی های برجسته ای دارند. به این شکل که نانو لوله ای موجود در هسته ی مرکزی می تواند درون لوله ی بیرونی بدون هیچ اصطکاکی بلغزد و در حقیقت یک نوع یاتاقان خطی و یا چرخشی ایده آل اتمی به وجود آورد. این یکی از مثالهای دقیق نانو فناوری مولکولی است، یعنی جاگذاری دقیق اتمها برای ساخت ماشینهای مفید. این خاصیت برای ساخت کوچکترین موتور چرخشی جهان و یک نوع نانو رئوستات<sup>۲۳</sup> مورد استفاده واقع شده است. [۴۵]

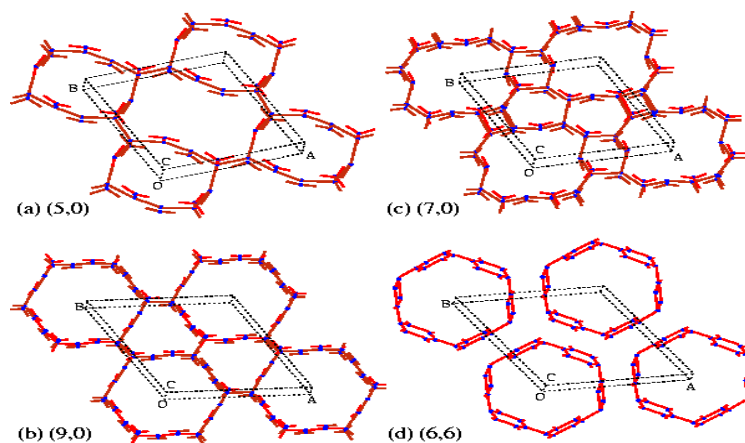
**۲-۴-۴- خواص حرارتی:** تمامی نانو لوله ها هادی خوب گرما در راستای طولشان هستند، اما در راستای عرضی عایق حرارتند و این سبب می شود گرما را از مسیری هدایت شده انتقال دهند. هدایت گرمایی SWCNT ها در دمای اتاق حدود  $3500 \text{ W.M}^{-1}.\text{K}^{-1}$  است، در حالی که همین مقدار برای مس که یکی از بهترین رساناهای فلزی است حدود ۳۸۵ است. پایداری گرمایی نانو لوله های کربنی حدود ۲۸۰۰ درجه سلسیوس در خلا و حدود ۷۵۰ درجه سلسیوس در هوا می باشد. [۴۶]

**۲-۴-۵- خواص الکتریکی:** خواص الکتریکی یک نانو لوله ی کربنی به شدت تحت تاثیر ساختار آن است. بسته به نوع بردار کایرال، نانو لوله ی کربنی با یک قطر کم می تواند نیمه هادی یا فلزی باشد. تفاوت در هدایت الکتریکی به دلیل ساختار مولکولی است یعنی وضعیت ترازهای انرژی. تفاوت در هدایت الکتریکی را می توان از خواص صفحات گرافینی استخراج کرد. ثابت شده است که یک نانو لوله به فرم  $(n, m)$ ، در صورتی فلزی است که  $n = m$  باشد و یا  $n-m$  مضربی صحیح از ۳ باشد، در غیر این صورت نیمه رسانا است. البته این قاعده استثنائاتی هم دارد، مثلا  $(5,0)$  CNT در

---

<sup>23</sup> Nano rheostat

عمل فلزی است. ضمناً اثبات شده است که مقاومت این نانو لوله ها مستقل از طول نانو لوله می باشد. دانسیته ی جریان الکتریکی ای که توسط نانو لوله ها می تواند تولید شود، هزاران برابر بیشتر از رساناهای فلزی سرشناسی مانند مس و نقره باشد. [۴۷]



شکل ۲-۱۴- چند نانو لوله ی فلزی و نیمه رسانا در کنار یکدیگر

علت این موضوع ظاهراً، وجود خاصیتی به نام هدایت بالستیک است که نتیجه ی آن انتقال الکترون بدون اصطکاک از سطح مقطع نانو لوله ها است. این خاصیت در نانولوله های فرم صندلی یا  $(n,n)$  از همه شدیدتر است و سبب می شود که این نانو لوله ها انتخاب ایده آلی برای بسیاری از کاربردهای میکروالکترونیک باشند. [۴۸]

۲-۴-۶- جذب و نشر نور: از دیگر ویژگی های نانو لوله ها، جذب و نشر نور مادون قرمز است. نکته دیگر در همین مورد، نشر نوری با طول موج  $1/5$  میکرون از نانو لوله ها در صورت تزریق الکترون از یک سر نانو لوله و تزریق حفره از سر دیگر آن است. [۴۹]

۲-۴-۷- قدرت تفکیک بالای گازها: سطح جداره صاف نانولوله ها باعث می شود که میزان عبور گاز از درون آن ها به مراتب بیشتر از غشاهای میکروحفره ای معمولی که در جداسازی گازها مورد استفاده قرار می گیرند باشد. لذا می توان گازهایی مانند هیدروژن و دی اکسید کربن را با هدایت در نانولوله از هم جدا کرد. امیدهای زیادی به تولید هیدروژن و نیتروژن از هوا به کمک نانو لوله ها وجود دارد. [۵۰]

۲-۴-۸- ضریب تحرک الکتریسته بسیار بالا: نانولوله‌ها در دمای اتاق دارای بالاترین ضریب تحرک الکتریسته نسبت به هر ماده شناخته شده دیگری هستند. سرعت انتقال الکترون در نانو لوله بیشتر از الکترودهای کربنی است، به همین دلیل از آنها می‌توان در واکنشهای بیو الکتروشیمیایی در نقش الکتروده بهره جست. احتمالاً در آینده نزدیک بتوان کاتالیستهای پلاتینی مورد استفاده در فرآیند احیای اکسیژن در سلولهای سوختی را با CNT های دارای نیتروژن دوپه در محلول قلیایی جایگزین کرد. [۵۱]

۲-۴-۹- خواص مغناطیسی: با قرار دادن یک نانولوله در زیر لایه مغناطیسی یا با افزودن الکترون یا حفره به نانولوله می‌توان خاصیت مغناطیسی در نانولوله ایجاد کرد. این خاصیت باعث می‌شود که بتوان ساخت وسایلی را پیش‌بینی کرد که در آن‌ها اتصالات مغناطیسی و الکتریکی از هم جدا شده‌اند. اتصال مغناطیسی را می‌توان برای قطبی کردن مغناطیسی نانولوله‌ها (دستکاری در اسپین‌ها) به کار برد و از اتصال‌های غیرمغناطیسی برای الکترودهای ولتاژ- جریان استفاده کرد. [۵۲]

۲-۴-۱۰- چگالی سطحی بسیار بالا: نانولوله‌ها دارای چگالی سطحی بسیار بالایی می‌باشند که باعث استحکام بالای نانولوله می‌شود. [۵۳]

۲-۴-۱۱- ذخیره سازی بالا: نانو لوله‌ها خاصیت موینگی بالایی دارند و می‌توانند گازها و مایعات را در خود جای دهند. همچنین توانایی ذخیره انرژی در نانولوله‌ها چند برابر حجم الکترودهای گرافیتی است. لذا محققان امیدوارند بتوانند هیدروژن زیادی را در نانولوله‌ها برای کاربردهای انرژی و پیل‌های سوختی ذخیره کنند. [۵۴]

۲-۴-۱۲- خاصیت ابر رسانایی: نانولوله‌ها در دمای زیر ۱۵ کلوین ابررسانا می‌شوند. شعاع این نانولوله‌های ابررسانا فقط ۰/۴ نانومتر است. اخیراً تحقیقاتی نیز در مورد تبدیل نانو لوله‌ها به ابر رسانا در دمای اتاق انجام شده است. [۵۵]

## ۲-۵- کاربردهای نانو لوله های کربنی

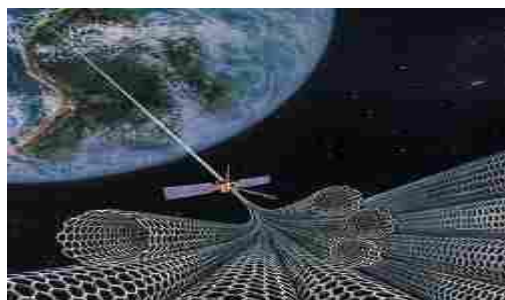
استحکام و انعطاف پذیری نانولوله های کربنی به آن‌ها استعداد کاربرد در کنترل سایر ساختارهای نانومتری را می‌دهد. بنابراین آن‌ها نقش مهمی را در مهندسی نانو فناوری خواهند داشت. بیشترین



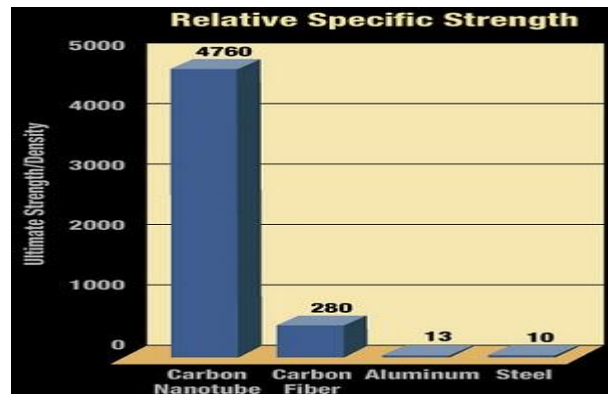
مقاومت کششی یک نانولوله کربنی چند دیواره مجرد برابر ۶۳ گیگا پاسکال گزارش شده است. هر چند ممکن است مقاومت کششی توده مواد نانولوله ای هرگز به این مقدار نرسد. با این وجود، مقاومت چنین مواد مرکبی می تواند برای بسیاری از کاربردها کاملاً مناسب باشد. پیش از این نانولوله های کربنی در مواد مرکب پلیمری و بتن استفاده شده و خواص حرارتی، الکتریکی و مقاومت آن ها را بهبود بخشیده اند. آینده کاربرد نانولوله ها در بخش الکترونیک روشن است؛ خواص الکتریکی و پایداری شیمیایی بی بدیل نانولوله ها به طور قاطع ما را به سمت استفاده از این خواص سوق خواهد داد. [۵۶]

#### ۲-۵-۱- کاربرد در ساختار مواد:

۱. پارچه: الیاف ضد آب و ضد پارگی.
۲. جلیقه و لباس نظامی: شامل الیاف فوق العاده قوی نانو لوله های کربنی.
۳. بتن: افزایش دهنده مقاومت بتن و جلوگیری کننده از نفوذ ترکها.
۴. پلی اتیلن: افزایش قابلیت کشسانی پلی اتیلن به میزان ۳۰٪ با افزودن نانو لوله.
۵. وسایل ورزشی: راکتهای تنیس و اجزای دوچرخه و وسایل گلف و بیسبال به فرم سبک تر و در عین حال مستحکم تر.
۶. آسانسورهای فضایی: تولید آسانسورهای فضایی و تارهای رابط آنها که نیاز به استحکام کششی بالا دارند با کمک CNT میسر شده است. استحکام کششی در این حالت باید حدود  $70 \text{ GPa}$  باشد. البته مانع اکسیژن اتمی در بالای جو که سبب خوردگی نانو لوله ها می شود در این حالت وجود دارد که باید از طریق پوشش دهی نانو لوله ها این مشکل را مرتفع ساخت. [۵۷]



شکل ۲-۱۵- یک آسانسور فضایی با تارهایی از جنس نانو لوله ی کربنی



شکل ۲-۱۶- مقایسه نسبت استحکام به وزن CNT ها و سایر مواد

۷. چرخ طیار فوق سریع: نسبت بالای استحکام به وزن، دست یابی به سرعت‌های بسیار بالا را ممکن می‌سازد.

۲-۵-۲- کاربردهای الکتریکی و مغناطیسی:

۱. بافتهای مصنوعی

۲. **Bucky paper**: ورقه‌ی نازک ساخته شده از نانو لوله‌ی کربنی ۲۵۰ برابر مستحکم‌تر از

فولاد و ۱۰ برابر سبک‌تر از آن است. کاربرد آن در مدارهای الکتریکی و صفحه‌ی پشت

نمایشگر LCD و قفس فارادی برای محافظت ادوات الکتریکی هواپیما است. [۵۸]

۳. نانو سیمهای شیمیایی: CNT ها می‌توانند در ساخت نانو سیمهای مواد شیمیایی دیگر مثل

نیتريد گالیم مورد استفاده واقع شوند که در این حالت خواص شیمیایی بسیار متفاوتی نسبت

به CNT ها از خود نشان می‌دهند. [۵۹]

۴. مدارهای رایانه‌ای: یک نانو لوله که از اتصال دو نانو لوله‌ی غیر هم اندازه به دست می‌آید،

می‌تواند به عنوان دیود عمل کند و از این طریق امکان ساخت یک مدار الکترونیکی تمام نانو

لوله‌ای فراهم می‌شود. به علاوه، CNT به خاطر قابلیت هدایت حرارتی اش می‌تواند در

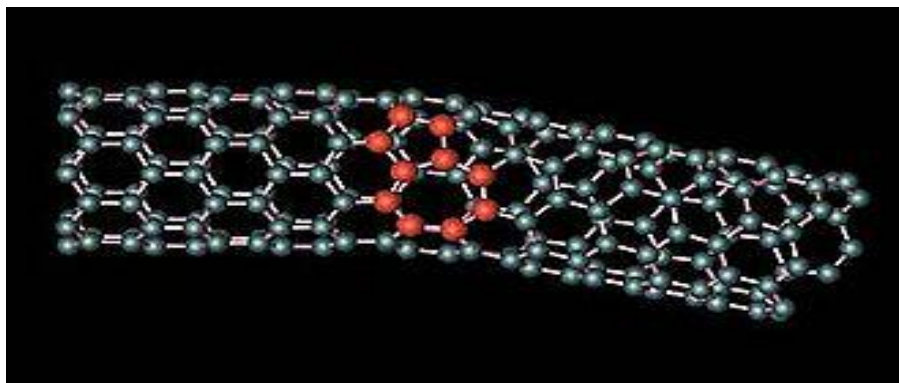
خارج سازی حرارت تراشه‌های رایانه‌ای به کار رود. [۶۰]

۵. لایه‌های هادی: ثابت شده است که ساخت نوارهای محکم و نامرئی از نانو لوله‌های کربنی

یک روش عملی است. در حال حاضر تلاش دانشمندان بر روی جایگزینی ITO (اکسید

مضعف ایندیم و قلع) با نوارهای هادی و نامرئی لایه‌های نانو لوله‌های کربنی، در LCD

ها و صفحات لمسی و ادوات فتو ولتاییک متمرکز شده است. این لایه های CNT به مراتب از ITO بادوام تر و مستحکم تر بوده و هم چنین برای استفاده در نمایشگر رایانه و تلفن همراه نیز مناسب به نظر می رسند. [۶۱]



شکل ۲-۱۷- یک دیود از جنس نانو لوله ی کربنی

۶. **جاروبک موتورهای الکتریکی:** نانو لوله های کربنی رسانا، چندین سال است که در جاروبک الکتروموتورها استفاده می شوند. آنها در امتداد شبکه ی پلاستیکی جاروبک کش می آیند و سبب بهبود خواص گرمایی و هدایتی می شوند. این جاروبکها بهتر روغن کاری می شوند، خنک تر کار می کنند، شکنندگی کمتری دارند و دقیقتر قالب گیری می شوند. از آنجایی که جاروبکها یک نقطه ی حساس بروز عیب در موتورها هستند، یکی از اولین کاربردهای نانو لوله های کربنی بودند که تجاری شدند. [۶۲]

۷. **فیلامان لامپ روشنایی:** جایگزین فیلامانهای تنگستنی.

۸. **آهن ربا:** MWCNT های پوشش داده شده با مواد دارای خصلت مغناطیسی.

۹. **احتراق نوری:** یک لایه از SWCNT که ۲۹٪ آهن آن را غنی کرده باشد، اگر روی یک ماده ی منفجره مثل PETN قرار گیرد حتی با یک فلاش دوربین عکاسی معمولی منفجر می شود. [۶۳]

۱۰. **سلولهای خورشیدی:** از ترکیب CNT و فولرن می توان سلول خورشیدی تولید کرد. فولرن هادی الکتریسیته نیست اما می تواند الکترونها را به دام بیندازد. در اثر تابش نور خورشید فولرنها برانگیخته شده و الکترونها جریان می یابند. در اینجا NT ها نقش سیمهای مسی را عهده دار هستند. [۶۴]

۱۱. ابر رسانا: در دماهای پایین می توان نانو لوله ها را به ابر رسانا تبدیل کرد.
۱۲. ابر خازن: مسئله ی اصلی در ساخت این خازنها، ذخیره سازی الکترونها در یک فضای کم است. در حال حاضر محققین مشغول بررسی اتصال CNT ها به صفحات خازن و در نتیجه افزایش قابل ملاحظه ی سطح موثر خازن و ظرفیت آن هستند. [۶۵]
۱۳. نمایشگر: یکی از جدیدترین کاربردهای نانو لوله ها، استفاده ی از آنها به عنوان تفنگ الکترونی در نمایشگرهای نازک، سبک، کم مصرف و با وضوح روشنایی و شفافیت بالا است. در این نوع نمایشگرها بر خلاف لامپ تصویرهای مرسوم، به جای یک تفنگ الکترونی، آرایه ای از تفنگهای الکترونی نانو لوله ای داریم که هر کدام برای شلیک الکترون به یک پیکسل فسفری استفاده می شود. به این نوع نمایشگرها، نمایشگر گسیل میدانی<sup>۲۴</sup> می گویند. [۶۶]
۱۴. ترانزیستور: ترانزیستورهای ساخته شده از نانولوله ها دارای آستانه می باشند (یعنی سیگنال باید از یک حداقل توان برخوردار باشد تا ترانزیستور بتواند آن را آشکار کند) که می توانند سیگنالهای الکتریکی زیر آستانه را در شرایط اختلال الکتریکی یا نویز، آشکار و ردیابی نمایند. همچنین از آن جایی که ضریب تحرک، شاخص حساسیت یک ترانزیستور برای کشف بار یا شناسایی مولکول مجاور می باشد، لذا ضریب تحرک مشخص می کند که قطعه تا چه حد می تواند خوب کار کند. ضریب تحرک تعیین می کند که بارها در یک قطعه چه قدر سریع حرکت می کنند و این نیز سرعت نهایی یک ترانزیستور را تعیین می نماید. اهمیت استفاده از نانولوله ها و تولید ترانزیستورهای نانولوله ای با داشتن ضریب تحرک برابر با ۱۰۰ هزار سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه در مقابل سیلیکون با ضریب تحرک ۱۵۰۰ سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه و ایندیم آنتیمونید (بالاترین رکورد به دست آمده تا به امروز) با ضریب تحرک ۷۷ هزار سانتیمتر مربع بر ولت ثانیه بیش از پیش مشخص می شود. [۶۷]
- ۲-۳-۵- کاربردهای شیمیایی:

۱. فیلترهای آلودگی هوا: در آینده یکی از موارد استفاده نانو لوله های کربنی، استفاده از غشاهای نانو لوله ای در فیلتر کردن CO<sub>2</sub> منتشره از نیروگاهها است. [۶۸]

<sup>24</sup> Field emission displays

۲. **محفظه های بایو- تک<sup>۲۵</sup>**: نانو لوله های کربنی می توانند باز شوند و توسط موادی مانند مولکولهای زیستی پر شوند که در آینده در پیشرفتهای فناوری زیستی نقش خواهند داشت.

[۶۹]

۳. **تصفیه ی آب**: غشاهای نانو لوله ای حتی برای استفاده در فیلترها توسعه یافته اند. با استفاده از این روش می توان هزینه ی نمک زدایی را تا ۷۵٪ کاهش داد. لوله ها چنان نازک اند که ذرات کوچک مثل مولکولهای آب می توانند از آن رد شوند ولی ذرات بزرگتر مثل یونهای کلراید نمک امکان عبور پیدا نمی کنند. [۷۰]

۴. **حسگرها**: با آغاز عصر نانوفناوری، حسگرها نیز تغییرات شگرفی خواهند داشت. یکی از نامزدهای ساخت حسگرها، نانولوله ها خواهند بود. با نانولوله ها می توان، هم حسگر شیمیایی و هم حسگر مکانیکی ساخت. به خاطر کوچک و نانومتر بودن ابعاد این حسگرها، دقت و واکنش آن ها بسیار زیاد خواهد بود، به گونه ای که حتی به چند اتم از یک گاز نیز واکنش نشان خواهند داد. تحقیقات نشان می دهد که نانولوله ها به نوع گازی که جذب آن ها می شود حساس می باشند؛ همچنین میدان الکتریکی خارجی، قدرت تغییر دادن ساختارهای گروهی از نانولوله ها را دارد؛ و نیز معلوم شده است که نانولوله های کربنی به تغییر شکل مکانیکی از قبیل کشش حساس هستند. گاف انرژی نانولوله های کربنی به طور چشمگیری در پاسخ به این تغییر شکل ها می تواند تغییر کند. همچنین می توان با استفاده از مواد واسط، مانند پلیمرها، در فاصله میان نانولوله های کربنی و سیستم، نانولوله های کربنی را برای ساخت زیست حسگرها نیز توسعه داد. [۷۱]

#### ۲-۵-۴- کاربردهای مکانیکی:

۱. **نوسان ساز**: سریعترین نوسان سازهای ساخته شده توسط بشر با فرکانس بیش از ۵۰ گیگا هرتز.

۲. **آرایه های جریان مایع**: در این آرایه ها سرعت جریان مایع توان از مقادیر پیش بینی شده بیشتر است.

۳. سطوح صیقلی: این سطوح صیقل تر از تفلون و مواد ضد آب هستند. [۷۲]

#### ۲-۵-۵- کاربردهای دارویی:

نانولوله های کربن می توانند به خوبی وارد هسته سلول ها شوند و می توان در آینده ای نزدیک از آن ها در سیستم داروسازی و واکسیناسیون استفاده کرد. امروزه از این مولکول های کربن که تنها جهت حمل پپتیدهای کوچک به هسته های سلول های فیروپلاستی استفاده می شود ولی پژوهشگران امیدوارند که بتوانند از آن ها در درمان سرطان، ژن درمانی و واکسیناسیون نیز استفاده نمایند. نانو لوله ها را چند روز در دی متیل فرمامید حرارت می دهند و به دنبال آن اتصالات کوتاهتر اتیلن گیکول (TEG) ایجاد شد و سپس پپتیدهای کوچک به مولکول های TEG متصل شدند و هنگامی که این نانو لوله ها با سلول های فیروپلاست انسانی کشف شده مخلوط می شوند، به سرعت به سمت هسته حرکت می کنند. اصولاً طیف وسیعی از مولکول ها می توانند به نانو لوله ها متصل شوند و به راحتی به سمت سلول ها حرکت کنند و به طور کلی نانو لوله ها سمیت بالایی ندارند و در دوزهای پایین برای سلول ها بی ضررند ولی در غلظت های بالا باعث از بین رفتن سلول ها می شوند و باید اثرات آن در بدن مورد مطالعه قرار گیرد. [۷۳]

#### ۲-۶- روشهای ساخت نانو لوله های کربنی

با آن که روش های زیادی برای تولید نانو لوله های کربنی ارائه شده است، سنتز آن ها در دمای اتاق تاکنون به صورت مشکلی لاینحل باقی مانده است. دانشمندان تاکنون این مواد را در محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد با بازده کمتر از ۷۰ درصد و حتی پس از چندین بار خالص سازی با درجه خلوص حداکثر ۹۵-۷۰ درصد تولید کرده اند.

نانو لوله های کربنی عمدتاً توسط سه روش اصلی ساخته می شوند: تخلیه ی قوس الکتریکی، گداخت لیزری و رونشست بخار شیمیایی (CVD). البته دو روش دیگر نیز وجود دارد که از اهمیت بسیار کمتری نسبت به روشهای فوق برخوردارند: استفاده از انرژی خورشیدی و الکترولیز. در روش تخلیه ی قوس الکتریکی بخاری از کربن توسط تخلیه ی الکتریکی بین دو الکترود کربنی ایجاد می شود. سپس ساختار نانو لوله از میان این بخار کربن در جوار کاتالیست و یا بدون کاتالیست شکل می گیرد. در روش گداخت لیزری یک شعاع لیزر پر انرژی با توان بالا به حجمی از کربن در

محیط یک گاز حامل (معمولا متان یا منوکسید کربن) برخورد می کند. در حال حاضر با روش گداخت لیزری مقادیر کم ولی خالص نانو لوله تولید می شود، در حالی که از روش تخلیه ی قوس الکتریکی مقادیر زیاد ولی ناخالص نانو لوله حاصل می شود. روش رونشست بخار شیمیایی معمولا منجر به تولید نانو لوله های چند دیواره و یا تک دیواره ی نامرغوب می شود. این نانو لوله های حاصل از روش CVD قطری بالا داشته و کنترل پذیری کمی دارند، اما از طرف دیگر مقیاس تولید آنها به آسانی قابل افزایش است که از نظر تولید اقتصادی نکته ای بسیار مثبت است. [۷۴]

۲-۶-۱- روش تخلیه ی قوس الکتریکی: این روش در ابتدا برای تولید فولرنهای C60 به کار می رفت و در نوع خود ساده ترین روش تولید نانو لوله های کربنی است. البته در این روش مخلوطی از مواد حاصل می آید و لازم است نانو لوله ها را از دوده و کاتالیستهای فلزی موجود در ماده ی خام اولیه جدا کرد. در این روش نانو لوله های کربنی از تبخیر کربن در اثر تخلیه ی الکتریکی بین دو الکتروود کربنی به فاصله ی تقریبی ۱ میلی متر در محفظه ای حاوی یک گاز خنثی هم چون هلیم یا آرگون در فشار پایین (۵۰ تا ۷۰ میلی بار) ایجاد می شوند. تحقیقات جدید نشان می دهند که ساخت نانو لوله ها در نیتروژن مایع هم امکان پذیر است. یک جریان مستقیم ۵۰ تا ۱۰ آمپری توسط یک منبع تقریبا ۲۰ ولتی بین دو الکتروود، قوس الکتریکی بسیار داغی ایجاد می کند. این قوس الکتریکی یکی از میله های کربنی را تبخیر می کند و اتمهای کربن روی میله ی دیگر در شکل یک میله ی کوچک رونشست می کنند. در این روش تولید نانو لوله با بازدهی بالا، عمدتا به میزان یکنواختی پلاسما و درجه ی حرارت رونشست روی میله ی کربنی بستگی دارد. مکانیسم رشد تحت بررسی های موشکافانه ای واقع شده است و اندازه گیری ها حاکی از آن است که توزیع قطر نانو لوله های حاصله به مخلوط آرگون و هلیم نیز بستگی دارد. طبعا مخلوطهای مختلف ضریب نفوذ و هدایت الکتریکی متفاوتی دارند. این خواص بر سرعت پخش و خنک شدن مولکولهای کربن و کاتالیست اثر گذاشته و قطر نانو لوله ها از این امر متاثر می شود. پس در می یابیم که یک نانو لوله از یک ذره ی فلزی تشکیل هسته داده و از آنجا در سایزهای مختلف، بسته به سرعت فروکش حرارت در پلاسما شروع به رشد می کند. بنابراین می توان انتظار داشت که عواملی از قبیل درجه حرارت و غلظت کربن و کاتالیستهای فلزی بر روی توزیع قطر نانو لوله ها تاثیر داشته باشد. [۷۵]

میزان بازدهی این روش از ۳۰ تا ۹۰٪ است. SWCNT های حاصل از این روش لوله هایی کوتاه با قطر ۰/۶ تا ۱/۴ نانومتر هستند، در حالی که MWCNT های تولید شده هم لوله هایی کوتاه اما با قطر داخلی ۱ تا ۳ نانومتر و قطر خارجی حدود ۱۰ نانومتر هستند.

اگر بخواهیم نانو لوله ی تک دیواره داشته باشیم، باید آند حاوی کاتالیستهای فلزی مانند Co, Fe, Ni, Y و Mo باشد. عناصر متعدد و یا ترکیبهای متعددی از عناصر مورد تست واقع شده اند و مشاهده شده که حتی در صورت استفاده از عناصر یکسان، نتایج کاملاً متفاوتی بدست آمده است. این موضوع چندان عجیب هم نیست، زیرا شرایط تجربی هر تست متفاوت است. کمیت و کیفیت نانو لوله های حاصله به پارامترهای گوناگونی از قبیل غلظت فلز، فشار گاز بی اثر، نوع گاز، جریان، هندسه ی دستگاه و درجه ی حرارت بستگی دارد. اگر هر دو الکتروود به کار رفته گرافیتی باشند، محصول اصلی نانو لوله ی چند دیواره خواهد بود اما در کنار آن بسیاری از محصولات جنبی دیگر از قبیل کربن آمورف (بی شکل)، فولرین ها و صفحات گرافیتی حاصل می شوند. تصفیه و خالص سازی نانو لوله های چند دیواره موجب از دست دادن ساختار و بی نظمی و اختلال دیواره های آنها می شود، بنابراین دانشمندان به دنبال شگردهایی برای دست یابی به MWCNT های خالص بدون نیاز به تصفیه آنها هستند. از آنجا که این روش فاقد کاتالیست است، نیازی به مرحله ی تصفیه ی اسیدی ندارد و این به این معنا است که می توان MWCNT ها را با مقادیر کمی از نواقص و کاستی ها تبدیل نمود. [۷۶]

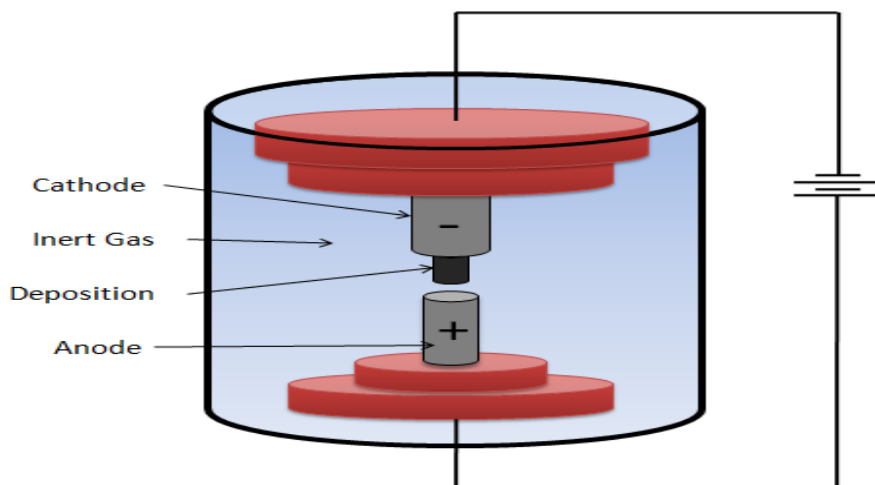
#### مزایای روش:

۱. تولید آسان SWCNT و MWCNT
۲. نواقص ساختاری کم SWCNT تولیدی و نبود نیاز به کاتالیست برای ساخت MWCNT
۳. گران نبودن
۴. امکان ساخت در هوای آزاد

#### معایب روش:

۱. کوتاه بودن لوله های حاصل و تصادفی بودن اندازه و جهت آنها
۲. نیاز به خالص سازی زیاد





شکل ۲-۱۸- روش تخلیه ی قوس الکتریکی

۲-۶-۲- روش تبخیر لیزری: در سال ۱۹۹۵ گروه ریچارد اسمالی از دانشگاه رایس در ایالات متحده ی آمریکا، ساخت این روش را گزارش کردند. در دستگاه تبخیر لیزری، یک لیزر پالسی یا لیزر پیوسته برای تبخیر یک هدف گرافیتی در کوره ای با دمای ۱۲۰۰ درجه ی سانتیگراد به کار می رود. تفاوت عمده ی میان لیزر پالسی و پیوسته در این است که در لیزر پالسی شدت نور به مراتب بیشتری مورد نیاز است ( $100 \text{ KW.cm}^{-2}$  در برابر مقدار  $12 \text{ KW.cm}^{-2}$ ). توسط جریان گاز هلیم یا آرگون فشار داخل کوره در  $500 \text{ Torr}$  تنظیم می شود. یک ابر کربنی بسیار داغ شکل می گیرد، امتداد یافته و به سرعت سرد می شود. در حین خنک شدن ذرات بخار، اتمها و مولکولهای کوچک کربن به هم متراکم شده و خوشه های بزرگتری شامل فولرینها را پدید می آورند. کاتالیستها نیز شروع به تراکم نموده و به سر توده های کربنی می چسبند و از بسته شدن سر آنها و شکل گیری یک ساختار بسته قفس شکل جلوگیری می کنند. حتی ممکن است وقتی کاتالیستها به ساختارهای قفسی شکل برخورد می کنند، آنها را باز کنند. سپس از این توده های اولیه مولکولهای لوله ای در قالب نانو لوله های تک دیواره رشد می کنند تا جایی که ذرات کاتالیست خیلی بزرگ گردند و یا تا حدی که شرایط به اندازه ی کافی سرد شده و دیگر کربن نتواند بر روی سطح کاتالیست منتشر گردد. هم چنین ممکن است ذرات به حدی از لایه ی کربن پوشیده شوند که توان جذب کربن بیشتری را نداشته باشند و در این صورت، نانو لوله از رشد باز می ایستد. نانو لوله های حاصله در این حالت توسط نیروهای واندروالس به هم می چسبند و دسته هایی را تشکیل می دهند. [۷۷]

در مقایسه ی طیف ساطع شده از گونه های تحریک شده از یک هدف گرافیتی مرکب در تبخیر لیزری، با طیف بخار  $C_{60}$  به تشابهات قابل توجه اما نه چندان دقیقی پی می بریم و این می تواند بیانگر این باشد که همان طور که از یک هدف بدون کاتالیست، فولرین حاصل می شود پس از یک هدف با کاتالیست نیز در روش تبخیر لیزری باید فولرین تولید شود. اما پالسهای بعدی لیزر، فولرین ها را تحریک نموده تا از آنها  $C_2$  ساطع گردد و بر روی ذرات کاتالیست جذب شده و نانو لوله های تک دیواره را رشد دهد. از آنجایی که شرایط بهینه برای گاز زمینه و ترکیب کاتالیست همانی است که در قوس الکتریکی به کار می رود، می توان گفت که تبخیر لیزری مشابه تخلیه ی قوس الکتریکی عمل می کند. ممکن است این امر به خاطر شرایط واکنش خیلی مشابه مورد نیاز باشد و احتمالاً واکنشها در هر دو روش از یک مکانیسم تبعیت می کنند.

میزان بازدهی این روش تا حدود ۷۰٪ می تواند باشد. SWCNT های حاصل در این روش دسته ای از لوله های بلند (۵ تا ۲۰ میکرون) هر کدام با قطر ۱ تا ۲ نانومتر هستند و هر چند ساخت MWCNT با این روش امکان پذیر است، اما به دلیل هزینه ی بالای فرآیند ساخت، توصیه نمی شود. محصول فرآیند تبخیر لیزری، هم نانو لوله های کربنی و هم نانو ذرات کربنی است. در صورت استفاده از گرافیت خالص، نانو لوله های چند دیواره حاصل می شوند و با استفاده از ترکیب گرافیت با کاتالیستهایی از نوع نیکل، کبالت، آهن و یا بیتریوم می توان نانو لوله های تک دیواره حاصل نمود. نانو لوله های تک دیواره ی حاصل در این روش حالت ریسمانی یا طنابی دارند. بالاترین راندمان برای تولید آنها، نیازمند کاتالیست Ni/Y با نسبت ترکیب ۱ به ۴/۲ است. [۷۸]

#### مزایای روش:

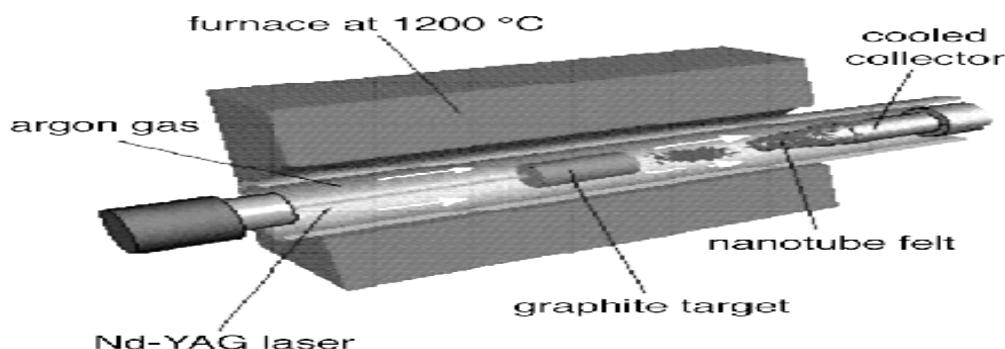
۱. تولید نانو لوله های تک دیواره با کنترل خوب قطر و نواقص کم

۲. خلوص بسیار بالای محصول

#### معایب روش:

۱. هزینه ی بسیار بالا

۲. نیاز به لیزرهای با توان بالا



شکل ۲-۱۹- روش تبخیر لیزری

۲-۶-۳- روش رونشست بخار شیمیایی (CVD): روش رونشست بخار شیمیایی از قرار دادن منبع کربن در حالت گازی و استفاده از یک منبع انرژی نظیر پلاسما یا فیلامان حرارتی برای انتقال انرژی به مولکول گازی کربنی، بدست می آید. منابع کربن گازی رایج برای این کار عبارتند از: متان، مونوکسید کربن و استیلن. از منبع انرژی برای شکست مولکول گاز و آزاد ساختن اتم واکنش پذیر و فعال کربن استفاده می شود. سپس کربن به سمت زیر لایه ی گرمی که توسط کاتالیست پوشش داده شده است منتشر می شود و در آنجا نشست می کند. معمولاً از فلزاتی نظیر آهن، نیکل و یا کبالت به عنوان کاتالیست برای این منظور استفاده می شود. اگر پارامترهای پروسه به درستی انتخاب شوند، محصول کار نانو لوله ی کربنی خواهد بود. با استفاده از روش CVD امکان تنظیم عالی و تعیین دقیق محل رشد نانو لوله ها وجود دارد. قطر نانو لوله ها و هم چنین نرخ رشد آنها با شرایط پروسه قابل کنترل می باشد. با انتخاب کاتالیست فلزی مناسب می توان ترجیحاً به جای نانو لوله های چند دیواره، نانو لوله های تک دیواره رشد داد. [۷۹]

ساخت نانو لوله های کربنی به روش CVD اساساً دو مرحله را شامل می شود: مرحله ی آماده سازی کاتالیست و به دنبال آن مرحله ی رشد نانو لوله. در مرحله ی آماده سازی کاتالیست ابتدا فلز کاتالیست را بر روی زیر لایه نشانده و سپس با استفاده از یکی از روشهای زدایش شیمیایی یا پخت حرارتی بر روی آن ذرات ریزی که به عنوان هسته های اولیه شروع رشد نانو لوله عمل می کند، ایجاد می کنند. برای زدایش شیمیایی می توان از آمونیاک استفاده کرد. برای افزایش سطح کاتالیست از اکسیدهای منیزیم و آلومینیوم هم می توان استفاده کرد. [۸۰]

معمولا در طی فرآیند ساخت نانو لوله های کربنی، کربن آمورف (بی شکل) به عنوان یک محصول جانبی زائد تولید می شود و جداسازی آن هم بسیار دشوار است. این نوع ذرات کربن تقریبا در تمام موارد کاربرد نانولوله های کربنی آثار نامطلوبی دارد و باعث کاهش کیفیت می شود. ثابت شده است که استفاده از گاز CO<sub>2</sub> به عنوان یک عامل اکسید کننده ی ملایم به همراه گاز اصلی منبع تامین کربن مثل متان منجر به حذف کربن آمورف از محصول نهایی می شود و کیفیت آن را به طور قابل ملاحظه ای بهبود می بخشد:



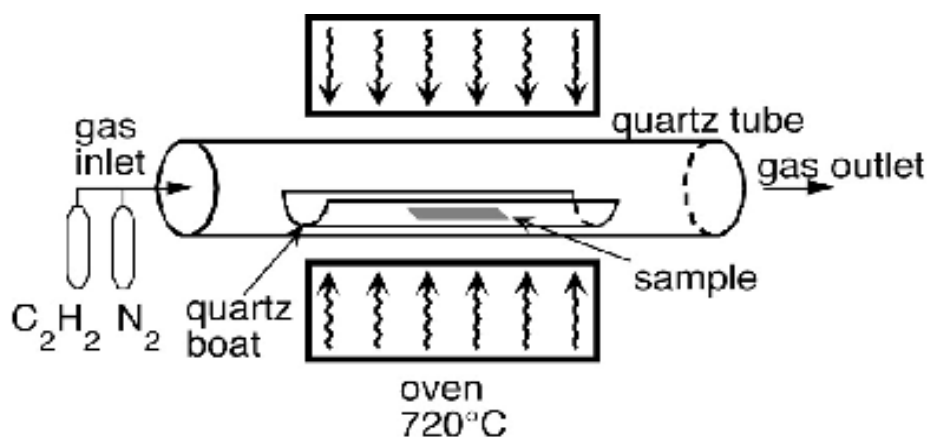
در روش CVD درجه ی حرارت لازم برای ساخت نانو لوله معمولا میان ۶۵۰ تا ۹۰۰ درجه می باشد و بازدهی معمول این روش تقریبا در حدود ۳۰٪ است. نانو لوله های حاصل از این روش لوله هایی بلند هستند. SWCNT های حاصل قطری میان ۰/۶ تا ۴ نانومتر و MWCNT های تولیدی قطری بین ۱۰ تا ۲۴۰ نانومتر خواهد داشت. [۸۱]

#### مزایای روش:

۱. مناسب برای تولید در اشل صنعتی
۲. تولید نانو لوله با طول بلند
۳. فرآیند ساده
۴. نسبتا خالص بودن نانو لوله های تک دیواره ی حاصله و امکان کنترل قطر آنها
۵. قیمت پایین روش
۶. بهبود استحکام کششی محصولات

#### معایب روش:

۱. عمدتا چند دیواره بودن نانو لوله های تولید شده
۲. نواقص بسیار MWCNT های حاصل



شکل ۲-۲۰- نمونه ای از دستگاه CVD با گاز کربنی استیلن

لازم به ذکر است که فولرین ها و نانو لوله های کربنی لزوماً محصول آزمایشگاههای فوق مدرن نیستند. آنها به طور عادی در جاهایی مثل شعله های معمولی، از سوختن متان، اتیلن و در دوده ی هوا ایجاد می شوند. اما نانو لوله های پدید آمده در این روشهای طبیعی، به دلیل محیط بسیار کنترل نشده از لحاظ اندازه و کیفیت بسیار بی قاعده هستند و از یکنواختی لازم که در کاربردهای صنعتی و تحقیقاتی نیاز است برخوردار نیستند. [۸۲]

## ۲-۷- روشهای خالص سازی نانو لوله ها

یکی از مشکلات عمده در ارتباط با کاربرد نانو لوله ها علاوه بر تولید انبوه، خاص سازی آنها می باشد. در حین تولید نانو لوله، دوده ی حاصله حاوی مقادیر زیادی ناخالصی می باشد. مهمترین ناخالصی های درون دوده عبارتند از: صفحات گرافیتی، کربن بی شکل، کاتالیست فلزی و فولرین های کوچکتر. این ناخالصی ها مزاحم اکثر خواص مطلوب SWCNT هستند. لذا در تحقیقات بنیادی ترجیح داده می شود که حتی المقدور SWCNT را تا حد امکان بدون نیاز به تغییر، خالص بدست آوریم. هم چنین SWCNT می بایست تا حد ممکن همگن و متجانس باشد. در روشهای خالص سازی جاری و معمول صنعتی از اکسیداسیون و اسید شویی قوی استفاده می شود که طبعاً روی ساختار نانو لوله ها اثر می گذارد. روشهای خاص سازی SWCNT به دو شاخه ی اصلی انتخابگر ساختار و یا انتخابگر اندازه دسته بندی می شوند.

دسته ی اول، SWCNT ها را از ناخالصی ها جدا می کنند و دسته ی دوم، توزیع همگن اندازه و قطر را برای ما فراهم می سازند. روشهای مورد بررسی ما شامل: اکسیداسیون، شستشوی اسیدی، پخت یا عملیات حرارتی، اولتراسونیک، فیلتراسیون میکرونی، جداسازی مغناطیسی، برش، فعالسازی و روشهای کروماتوگرافی است. البته لازم به ذکر است که معمولا در یک فرآیند خالص سازی، ترکیبی از این روشها مورد استفاده واقع می شود. [۸۳]

۲-۷-۱- روش اکسیداسیون: این روش راهی مناسب برای حذف ناخالصی های کربنی و تمیز سازی سطح فلز می باشد. عیب اصلی آن این است که فقط ناخالصی ها اکسید نمی شوند بلکه خود SWCNT هم اکسید می شود، البته اثر اکسیداسیون روی SWCNT بسیار کمتر است. دلیل این امر است که ناخالصی ها نسبتا نواقص بیشتری داشته و یا ساختار بازتری دارند. دلیل دیگر آن این است که این ناخالصی ها اکثرا به کاتالیستهای فلزی چسبیده اند و همین کاتالیستها نقش کاتالیست فرآیند اکسیداسیون را نیز می توانند بازی کنند. کارایی این روش به عوامل بسیاری از قبیل: محتویات فلزی، زمان اکسیداسیون، محیط، عامل اکسیداسیون و درجه ی حرارت بستگی دارد. از آنجایی که کاتالیست فلزی به عنوان کاتالیست اکسیداسیون نیز عمل می کند، میزان محتویات فلزی را می بایست حتما در زمان اکسیداسیون در نظر گرفت. مثلا اگر دما از ۶۰۰ درجه ی سلسیوس فراتر رود، SWCNT حتی بدون کاتالیست هم اکسید می گردد. بنابراین دما و زمان اکسیداسیون را می بایست به دقت کنترل کرد. [۸۴]

چند روش برای تمیز سازی سطح فلز و در نتیجه آماده سازی نهایی نمونه برای حذف و زدودن ناخالصی های فلزی وجود دارد. اولین آن اکسیداسیون ملایم در یک محیط تر با عوامل اکسید کننده ی محلول نظیر آب اکسیژنه و اسید سولفوریک است. این محلولها تنها نواقص موجود روی سطح فلز را اکسید کرده و منجر به تمیز سازی سطح فلز از این نواقص می شوند. در حین این فرآیند، اغلب کاتالیست فلزی تمیز و دست نخورده باقی می ماند، اما اگر در یک محیط تر از اکسیژن برای اکسیداسیون استفاده شود، سطح بیرونی فلز هم اکسید خواهد شد. در نتیجه تراکم سطحی افزایش می یابد و در لایه ی پوشش سطحی کربن شکاف و گسیختگی ایجاد می شود.

در این صورت نه تنها ناخالصی های کربنی اکسید می شوند، بلکه فلز نیز تا حدی اکسید می شود. متفاوت از روش اکسیداسیون فوق، روش حرارتی مایکروویو<sup>۲۶</sup> است. امواج مایکروویو فلز را گرم کرده و باعث اکسیداسیون سریع ناخالصی های کربن متصل به سطح فلز می شود. [۸۵]

**۲-۷-۲- روش خالص سازی با اسید:** در حالت کلی از اسید برای حذف کاتالیست فلزی استفاده می شود. ابتدا می بایست سطح فلز را توسط یکی از روشهای اکسیداسیون یا اولتراسونیک برای تهاجم اسید به آن روباز نمود. سپس اسید به کاتالیست فلزی حمله کرده و آن را حل می کند. SWCNT به صورت معلق در محلول اسیدی باقی می ماند. در صورت استفاده از اسید نیتریک، اسید فقط روی کاتالیست فلزی تاثیر می گذارد و بر نانو لوله ها و سایر ذرات کربنی بی تاثیر است. اگر از اسید هیدروکلریک استفاده شود علاوه بر فلز، تاثیر اندکی هم بر روی SWCNT و سایر ذرات کربنی خواهد داشت. لازم به ذکر است که اثر اسید هیدروکلریک رقیق مشابه اسید نیتریک می باشد، اما در این صورت می بایست سطح فلز کاملاً در معرض اسید قرار گیرد. [۸۶]

**۲-۷-۳- روش پخت یا عملیات حرارتی:** در این فرآیند به دلیل دمای بالا ( K ۱۸۷۳-۸۷۳) ساختار نانو لوله ها بازآرایی می شود و نواقص تحلیل می یابند. دمای بالا هم چنین باعث پیرولیز کربن گرافیتی و فولرین های کوتاه می شود. برای حذف فلز نیز می توان از این روش در دمای بالای K ۱۸۷۳ در خلا فلز را ذوب و حذف کرد. [۸۷]

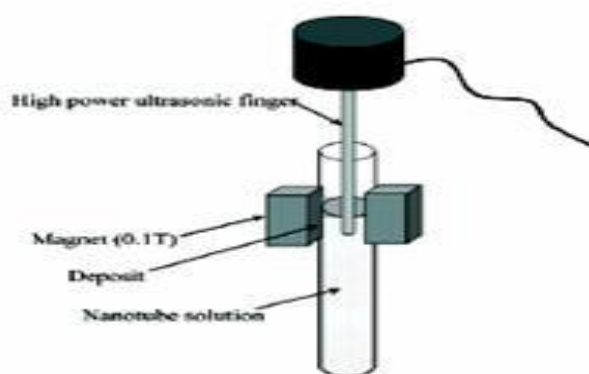
**۲-۷-۴- روش اولتراسونیک:** در این روش ذرات توسط ارتعاش اولتراسونیک غربال شده و از یکدیگر جدا می شوند. توده های مختلف ذرات نانویی به ارتعاش در می آیند و از یکدیگر متفرق و پراکنده می شوند. جداسازی در این روش بستگی زیادی به محلول و واکنشگر مورد استفاده دارد. نوع محلول بر پایداری نانو لوله های پراکنده شده در سیستم تاثیر می گذارد. در حلالهای ضعیف نانو لوله های تک دیواره ای که هنوز به فلز متصل هستند از پایداری بیشتری برخوردارند. اما در بعضی از حلالها نظیر الکل، ذرات پراکنده، تک و جدا از هم از پایداری نسبی برخوردارند. [۸۸]

در صورت استفاده از اسید، خلوص نانو لوله های تک دیواره ی حاصله به زمان آزمایش بستگی دارد. وقتی لوله ها برای مدت کوتاهی در معرض اسید قرار بگیرند، فقط ناخالصی های فلزی حل می شوند. اما زمانهای طولانی تر منجر به برش و قطع شیمیایی لوله ها خواهد شد. [۸۹]

۲-۷-۵- روش تخلیص مغناطیسی: در این روش ذرات فرومغناطیسی کاتالیست از پوسته ی گرافیتی شان به صورت مکانیکی جدا می شوند. [۹۰]

برای جداسازی ذرات فرومغناطیسی از نانو لوله ها ، ابتدا در یک وان اولتراسونیک SWCNT ها با ذرات معدنی (عموما  $ZrO_2$  یا  $CaCO_3$ ) مخلوط می شوند. سپس توسط یک آهن ربای دائم ذرات کاتالیست فلزی به سبب خاصیت فرومغناطیس شان از مخلوط جدا می شوند. سپس بعد از یک مرحله تخلیص شیمیایی نانو لوله های تک دیواره ی بسیار خالص بدست می آیند.

این فرآیند به تجهیزات بزرگ نیاز ندارد و ما را قادر می سازد تا بتوانیم نانو لوله های تک دیواره ی خالص را در مقیاس آزمایشگاهی و به مقدار کم تولید کنیم. [۹۱]



شکل ۲-۲۱- شکل دستگاه تخلیص مغناطیسی

۲-۷-۶- روش میکرو فیلتراسیون: این روش مبتنی بر جداسازی اندازه و یا ذرات می باشد. در اینجا، SWCNT به همراه مقدار کمی از نانو ذرات کربن در فیلتر بر جای می مانند. سایر نانو ذرات از جمله کاتالیست فلزی و فولرین ها از فیلتر رد می شوند.



یک راه جداسازی فولرین ها از SWCNT توسط میکروفیلتراسیون، خیساندن SWCNT در محلول  $CS_2$  و عبور محلول از فیلتر است. ذرات انحلال ناپذیر SWCNT در  $CS_2$  از فیلتر رد نمی شوند، اما فولرین ها در  $CS_2$  حل شده و به همراه از فیلتر رد می شوند. [۹۲]

یک روش مخصوص تصفیه، فیلتراسیون بازگشتی است. در این روش، غشای فیلتر به صورت یک رشته ی تو خالی است و این غشا برای محلول نفوذ پذیر است. مایع محلول از داخل یک مخزن از بالا با فشار به داخل منفذ رشته های تو خالی غشا پمپ می شود و قسمت کمی از مایع از بدنه ی غشایی نفوذ کرده و فیلتر می شود و قسمت اعظم آن که با سرعت در گردش است، مجدداً به داخل منبع برگردانده می شود و با تکرار این سیکل فیلتراسیون انجام می شود. در این روش جریان سریع مایع در امتداد رو به پایین غشا همواره آن را می شوید و از گرفتگی غشا جلوگیری می کند. [۹۳]

**۷-۷-۲- روش برش نانو لوله ها: برش SWCNT به سه روش شیمیایی، مکانیکی و یا ترکیبی**  
از هر دو امکان پذیر است. نانو لوله های تک دیواره را می توان با فعال نمودن جزئی لوله ها، به عنوان مثال با فلئوئور برش داد. به این ترتیب اتم کربن متصل به فلئوئور با عمل پیرولیز (تجزیه ی حرارتی) به شکل  $CF_4$  یا  $COF_2$  از دیواره ی نانو لوله کنده و جدا می شود و نانو لوله به صورت شیمیایی برش می خورد. هم چنین می توان نانو لوله ها را به روش مکانیکی با آسیاب مولکولی<sup>۲۷</sup> وادار به برش نمود. در این روش پیوند بین اتمهای کربن در نانو لوله به سبب سایس شدید ذرات نانو و نانو لوله ها قطع می گردد. در ضمن این روش منجر به ایجاد بی نظمی و در هم ریختگی نانو لوله ها نیز می شود. هم چنین می توان نانو لوله ها را در یک محلول اسیدی با کمک القای امواج اولتراسونیک برش داد. روش اخیر یک روش ترکیبی شیمیایی و مکانیکی می باشد. در این روش ارتعاش اولتراسونیک انرژی کافی برای جدا شدن نانو لوله ها از سطح کاتالیست را فراهم می کند. سپس در ترکیب با اسید نانو لوله ها از نقاط معیوب گسیخته و قطع می گردند. [۹۴]

---

<sup>27</sup> Molecular milling

۲-۷-۸- روش فعال سازی: در عمل فعال سازی، با اتصال گروههایی از اتمهای دیگر به نانو لوله ها قابلیت حل پذیری آنها در محلول را نسبت به ناخالصی های دیگر افزایش می دهیم. حالا جداسازی آنها از ناخالصی های نامحلول مانند فلزات به وسیله ی فیلتر آسان است. [۹۵]

در روش دیگری از فعال سازی، بدون دست خوردن ساختار SWCNT ها، آنها را برای جداسازی اندازه به روش کروماتوگرافیک به صورت محلول در می آیند. در انتها برای بازیافت نانو لوله های تک دیواره ی فعال، آنها را تحت مداوای حرارتی مانند ((پخت)) قرار می دهند.

۲-۷-۹- روش کروماتوگرافی: این روش عمدتاً برای جداسازی مقادیر کمی از SWCNT در قسمتهایی با توزیع طول و قطر کوچک مورد استفاده قرار می گیرد. نانو لوله های تک دیواره را بر روی ستونی از ماده ای متخلخل عبور می دهیم و نانو لوله ها به داخل منافذ جریان می یابند. ستونهای استفاده شده از جنس  $^{28}GPC$  و یا  $^{29}HPLC-SEC$  هستند. به این ترتیب مولکولهای بیشتر نفوذ می کنند و مسیر طولانی تری به سمت انتهای ستون را می پیمایند و مولکولهای بزرگتر کمتر نفوذ می کنند. بنابراین، نانو لوله های بلند در سر ستون باقی می مانند و هر چه به انتهای ستونها نزدیک شویم به نانو لوله های کوچکتری دست می یابیم. اندازه ی قطر منافذ تعیین کننده این است که چه توزیعی از اندازه ها قابل جداسازی است. به هر حال مشکلی که وجود دارد این است که برای این روش نانو لوله ها باید به صورت پراکنده و جدا از هم و یا محلول در بیایند، که این عمل توسط اولتراسونیک یا فعال سازی با گروههای قابل حل امکان پذیر است. [۹۷]

با به کار گیری هر یک از روشهای تخلیصی که در اینجا ذکر شد، نتایج متفاوتی حاصل خواهد شد، بنابراین دقت در انتخاب روش بسیار مهم است. به علاوه، روشهای تخلیص بر کل نمونه به: ترکیب، مقدار و نسبت اجزای سازنده ی نمونه بستگی دارد. روشهایی مطلوب هستند که ناخالصی های کربنی و فلزی را بدون تغییر نانو لوله ها از میان بر می دارند. البته به جز تعداد

---

<sup>28</sup> Gel permeation chromatography

<sup>29</sup> High performance liquid chromatography – Size exclusion chromatography

محدودی، بیشتر روشها بر روی نانو لوله ها هم تاثیراتی چون برش و یا اکسیداسیون می گذارند. این تاثیرات در بعضی موارد می توانند ویرانگر باشند، لذا باید متغیرهای فرآیند تخلیص مثل درجه ی حرارت، مقیاس و زمان در نهایت دقت انتخاب شوند.

## ۲-۸- عاملی دار کردن نانو لوله ها

نانولوله های کربنی در تمامی اشکال خود از نظر شیمیایی کاملاً خنثی و در تمامی حلال ها آلی و آبی انحلال ناپذیر هستند. این رفتار نانو لوله های کربنی برای مدت زمان طولانی چالشی برای استفاده از خصوصیات آن ها در صنایع گوناگون بود، از جمله انحلال ناپذیری و عدم دیسپرسیته در ماتریس در فرآیند تولید نانوکامپوزیتها. این مسئله باعث شد تا دانشمندان در این زمینه در پی چاره جویی برآیند و به راهکارهایی چون عاملی دار کردن نانو لوله ها متوسل شدند.

اضافه نمودن گروه های عاملی شیمیایی بر روی سطح نانولوله های کربنی را عاملی دار کردن<sup>۳۰</sup> می گویند، سبب تسهیل کاربرد نانو لوله ها در صنایع گوناگون می گردد. [۹۸]

از طریق اتصال گروه های عاملی کانژوگه و مناسب به اتم های کربن  $sp^2$  نانو لوله ها، موجب افزودن ویژگی های شیمیایی، تغییر خواص انباشتگی، سهولت توزیع پذیری، ایجاد انحلال پذیری و افزایش میزان واکنش پذیری آن ها می شویم که یک ایده ی ارزشمند برای غلبه بر موانع به کارگیری آنها می باشد؛ همچنین این امر هدفی جذاب برای شیمیدانان عرصه سنتز و پژوهشگران مهندسی مواد می باشد. از آن جا که عامل دار کردن نانولوله ها خواص آن ها را به طرز شگفت آوری ارتقاء می دهد، ممکن است خواص مکانیکی یا الکتریکی متفاوتی با نانولوله های مجرد (فاقد استخلاف) داشته باشند. [۹۹]

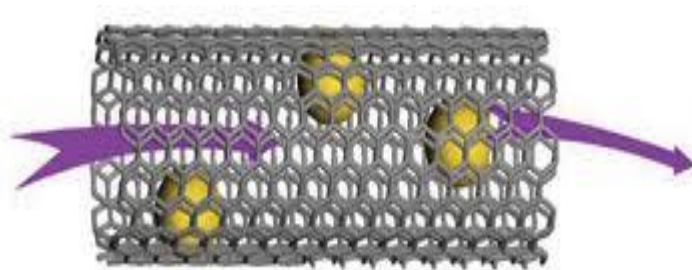
به طور کلی عامل دار کردن نانولوله های کربنی تک دیواره به روش های زیر امکان پذیر است:

۲-۸-۱- عامل دار کردن درون وجهی: در این روش عامل دار کردن، درون نانولوله را با نانو ذرات

---

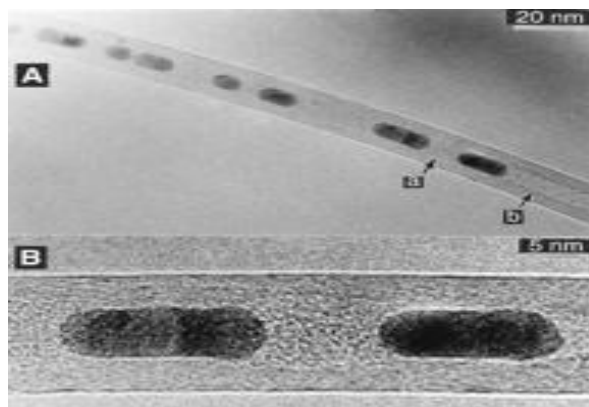
<sup>30</sup> Functionalization

پر می کنند. از آن جا که نانولوله های کربنی توانایی جذب برخی مایعات را توسط عمل موئینگی دارند، در یک روش سوسپانسیون کلوییدی از نانولوله و نانوذرات تهیه می کنند و با بهره گیری از پدیده نفوذ خود به خودی خودی نانو ذرات وارد فضای خالی داخل نانولوله می شوند. سپس مایع حامل را تبخیر می نمایند و در نتیجه نانوذرات داخل نانولوله به دام می افتند، مانند عامل دار کردن درون وجهی نانولوله با نانو ذرات طلا و پلاتین با اسید های پرکلرو فلزی در دماهای بالا. [۱۰۰]



شکل ۲-۲۲- نانولوله ی کربن حاوی نانو ذرات طلا

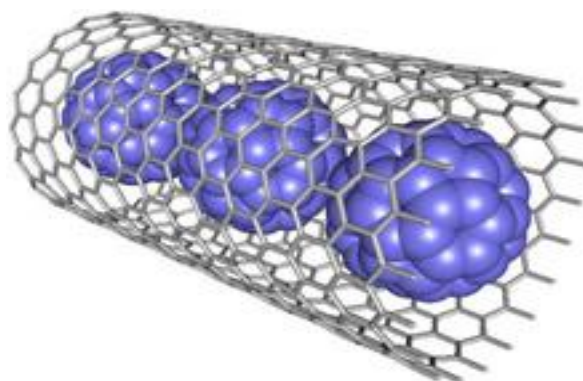
در روشی دیگر، ابتدا نانولوله ها را با نمک های فلزی نیترات نقره یا کلرید طلا پر کرده سپس آن ها را داخل کوره حرارت می دهیم (۲۵۰ درجه سانتی گراد برای نیترات نقره و ۱۶۰ درجه سانتیگراد برای کلرید طلا). در اثر حرارت نمک های فلزی به عناصر فلزی تجزیه می شوند.



شکل ۲-۲۳- تصویر میکروسکوپ انتقال الکترونی نانولوله ی کربن که با نانو ذرات نقره با روش استفاده از نمکهای فلزی پر شده است

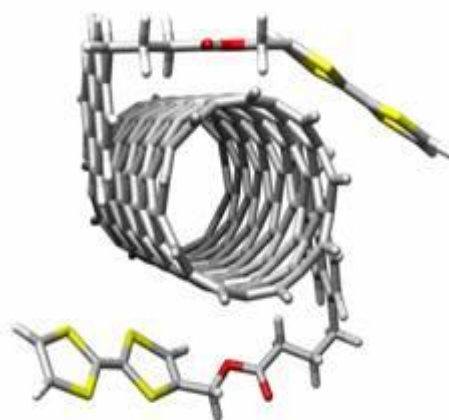
در جدید ترین روش عامل دار کردن درون وجهی، فولرین ها ( $C_{60}$  و  $C_{82}$ ) درون نانولوله ها قرار داده شده اند تا چیزی به نام غلاف نخود (Peapods) پدید آید. فولرین ها رفتار الکتریکی نانولوله ها

را تغییر داده، مناطقی با خواص نیمه‌رسانایی مختلف را پدید می‌آورند که می‌تواند مجموعه‌ای از ترانزیستورهای پشت سرهم در یک نانولوله باشد. [۱۰۱]



شکل ۲-۲۴- عاملی دار شدن درون وجهی از طریق ورود فولرن به داخل نانولوله (ساختارهای موسوم به Peapods)

۲-۸-۲- عامل دار کردن برون وجهی غیر کووالانسی: از طریق دو روش زیر جداره بیرونی نانولوله ها از طریق برهم کنش های غیر کووالانسی که با عدم تخریب ساختار الکترونی ذاتی نانولوله ها همراه است، عامل دار می شوند و نانولوله ها خصوصیات اصلی خود را به نمایش می گذارند. هدف از این روش، ایجاد خاصیت توزیع پذیری (دیسپرشن) در حلالها و یا ماتریسهای گوناگون برای کاربردهای متنوع (نظیر ساخت کامپوزیت ها، بیوتکنولوژی و ...) می باشد. البته لازم به ذکر است که نانولوله های عامل دار پایدار، محصول این روش نخواهند بود. [۱۰۲]

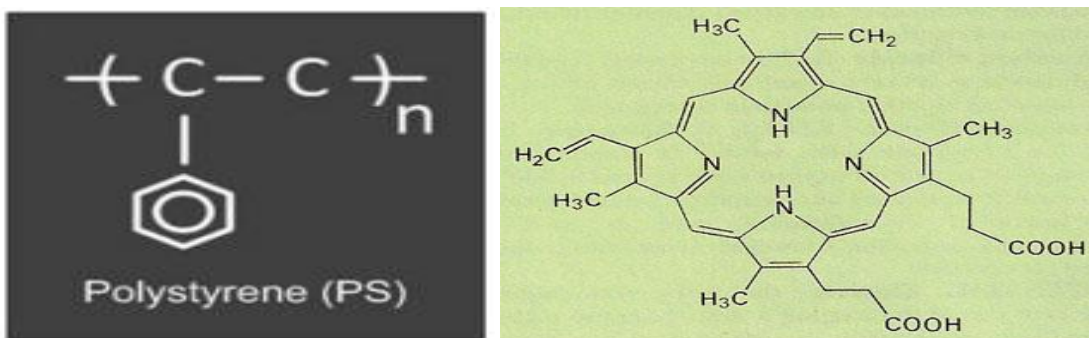


شکل ۲-۲۵- عامل دار کردن برون وجهی از نوع غیر کووالانسی

۸-۲-۱- عامل دار کردن برون وجهی غیر کووالانسی به روش برهم کنشهای  $\pi-\pi$ : در این روش، درشت مولکولهایی نظیر پلیمر و پپتید به صورت مارپیچ توسط نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی و اندروالس نانولوله را احاطه می کنند.

دلیل اصلی عامل دار شدن در این حالت، برهم کنش  $\pi-\pi$  مابین مولکولهای کانژوگه<sup>۳۱</sup> و ساختار گرافنی جداره ی نانولوله ها می باشد. برهم کنش های قوی پلیمر کانژوگه و نانولوله توزیع پذیری نانولوله را افزایش می دهد. [۱۰۳]

لازم به ذکر است که پلیمرهای کانژوگه در مواردی می توانند با عاملی دار کردن نانو لوله، آنها را به حالت معلق در آورده و سبب جداسازی ناخالصی های آمورف (کربن بی شکل) از آنها شوند.

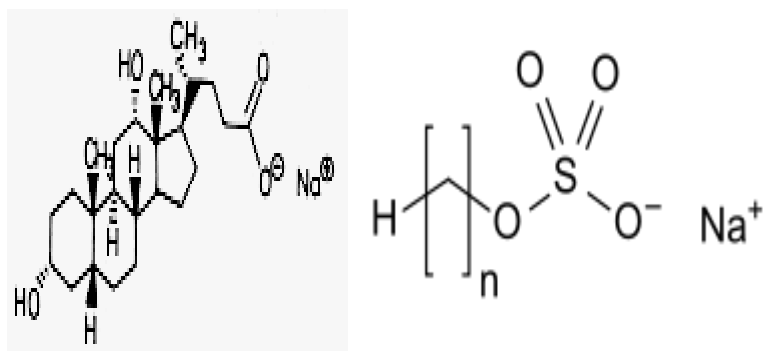


شکل ۲-۲۶- راست: ساختار پورفیرین که اتصالش به نانو لوله از روش برون وجهی و با برهم کنشهای  $\pi-\pi$  همراه است - چپ: ساختار پلی استایرن که آن هم مشابه پورفیرین، اتصال غیر کووالانسی توام با برهم کنش  $\pi-\pi$  با نانو لوله ها خواهد داشت

۸-۲-۲- عامل دار کردن برون وجهی غیر کووالانسی به روش برهم کنشهای آب گریزی: این روش مبتنی بر تجمع نانولوله ها با مولکول های سورفکتانت بر اثر نیروهای برهم کنش ناشی از خاصیت آب گریزی<sup>۳۲</sup> در محیط های آبی می باشد. [۱۰۴]

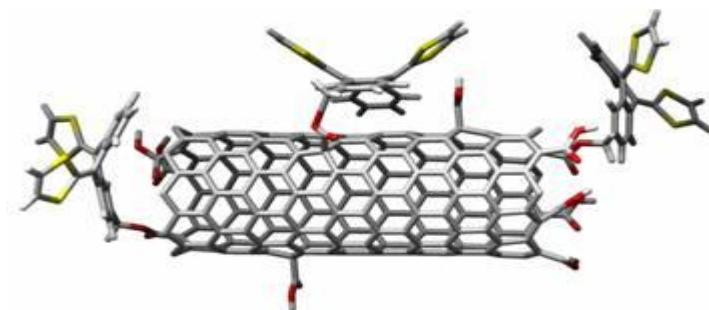
انواع سورفکتانت ها (آنیونی، کاتیونی، غیر یونی) به وسیله نیروهای دفع کولومبیک با نانو لوله ها کانژوگه شده و آن ها را به صورت معلق در می آورند. این روش کاربرد گسترده ای در علوم زیستی و پزشکی و دارویی دارد. [۱۰۵]

<sup>31</sup> Conjugated  
<sup>32</sup> Hydrophobic



شکل ۲-۲۷- دو سورفکتانت آنیونی بسیار معروف که در اتصال غیر کووالانسی به نانو لوله کاربرد دارند: شکل سمت راست: SDS - شکل سمت چپ: DOC

۲-۸-۳- عامل دار کردن برون وجهی کووالانسی: در این روش دیواره ی بیرونی نانولوله ها از طریق پیوند های کووالانسی با گروه های شیمیایی عامل دار می شوند. هدف از عامل دار کردن کووالانسی برون وجهی نانو لوله ها، ایجاد خاصیت انحلال پذیری در حلالها و ماتریسهای مختلف برای کاربردهای گوناگون (نظیر کامپوزیت ها و ...) می باشد. [۱۰۶]

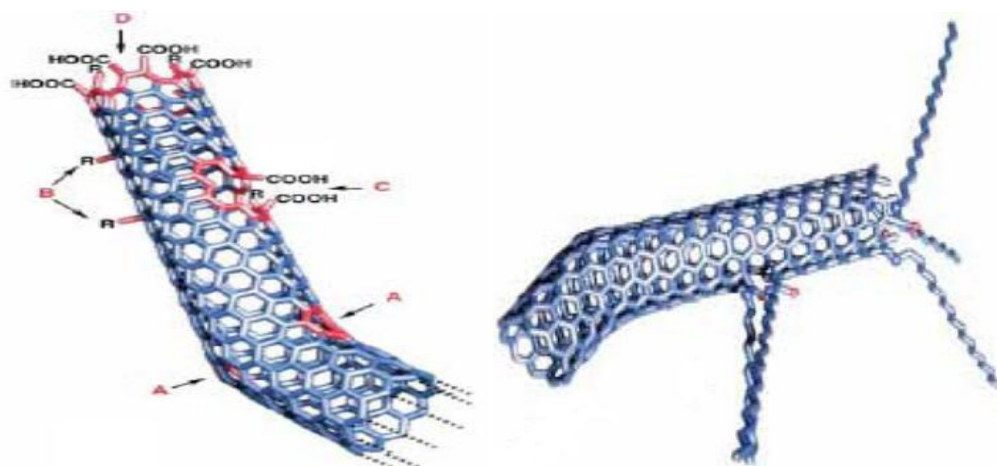


شکل ۲-۲۸- عامل دار کردن برون وجهی از نوع کووالانسی

۲-۸-۳-۱- عامل دار کردن برون وجهی کووالانسی از محل نقص: از آنجایی که نانولوله های سنتز شده به روش های گوناگون خالی از نقص نیستند (به ویژه نقص رگه های سنگی که سبب تولید ساختارهای ۵ و ۷ ضلعی شده و در محل نقص هیبریداسیون کربن از  $sp^2$  به  $sp^3$  تبدیل می شود)، خواص فیزیکی و شیمیایی در آن محل دستخوش تغییرات چشم گیری می گردد، از جمله خاصیت رسانایی فلزی در نانو لوله ها به نیمه رسانایی تبدیل شده و هدایت گرمایی نیز کاهش می یابد. [۱۰۷]

بنابراین، در این حالت احتمال وقوع واکنشهای شیمیایی از جمله عامل دار شدن در محل نقص به میزان بسیار بالا وجود خواهد داشت، من جمله قرار گیری گروه عاملی کربوکسیلی (اسیدی) روی نانولوله. [۱۰۸]

فرایند اکسیداسیون در محیط اسیدی قوی باعث باز شدن انتهای نانولوله ها و ایجاد گروه های کربوکسیلی می شود که به نوبه خود امکان اتصال گروه های دیگر را فراهم می آورد. به علاوه، گروه های کربوکسیلی در محل هایی از دیواره نانولوله ایجاد می شوند که در آن نواحی نقص وجود دارد. از معروفترین اکسند هها، می توان به دی کرومات پتاسیم و پرمنگنات پتاسیم (هر دو در محیط اسید سولفوریک) و تترا اکسید اسمیم (در محیط اسید نیتریک) اشاره کرد. بدیهی است که گروه عاملی اسیدی به خودی خود مستعد انجام بسیاری از واکنشهای شیمیایی (تولید اسید کلرید، استر، آمید و غیره) خواهد بود. [۱۰۹]



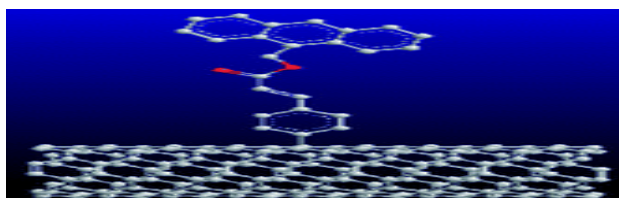
شکل ۲-۲۹- اکسیداسیون اسیدی و تولید استخلاف کربوکسیلی در محل نقص نانولوله

۲-۳-۸-۲- عاملی دار کردن کووالانسی از محل دیواره ی کناری<sup>۳۳</sup>: در این روش گروه های شیمیایی به طور مستقیم از طریق واکنش های فلئوردار کردن، افزایش رادیکالی، افزایش نوکلئوفیلی، افزایش الکتروفیلی، افزایش حلقوی با ایجاد پیوند کووالانسی به دیواره ی بیرونی نانولوله های کربنی متصل می شوند. دو اصل اساسی که موجب واکنش پذیری مولکول های کانژوگه غیر قطبی (نانولوله ها)

<sup>33</sup> Sidewall functionalization



می شوند عبارتند از: انحنا، اتم های کربن کانژوگه نانولوله و همپوشانی محوری اوربیتال های پای اتم های نانولوله. [۱۱۰]



شکل ۲-۳۰- عاملی دار کردن کووالانسی دیواره ی کناری نانو لوله

## ۲-۹- چالشهای موجود در کار با نانو لوله های کربنی

علی رغم تمام مزایای بر شمرده شده در مورد کارکردهای نانو لوله ها در صنعت، تولید و استفاده پیوسته از این محصولات با اهداف مورد نظر بسیار دشوار می باشد. بنابراین برای مقابله با چالشهای یاد شده، می بایست به دنبال راهکارهایی عملی بود. در اینجا به پاره ای از این مشکلات اشاره ای مختصر می کنیم. [۱۱۱]

۲-۹-۱- مشکل در انبوه سازی با قیمت پایین: مسلماً تولید نانو لوله ها در تناژ بالا، یکی از مهمترین موانع تجاری سازی تولیدات جدید در این عرصه است. بسیاری از کارخانه ها و مراکز پژوهشی در این زمینه به طور شبانه روزی مشغول فعالیت هستند و البته به موفقیتهایی نیز دست یافته اند که بدون شک مهمترین آنها کاهش قیمت نانو لوله ها از گرمی هزاران دلار (در سالهای اولیه ی کشف آنها) به چند دلار در سالهای اخیر است. خوشبختانه، با گذر زمان شیب منحنی کاهش قیمتها در حال تندتر شدن است. [۱۱۲]

۲-۹-۲- مشکل در فرآیندهای خالص سازی: یکی از موضوعات بسیار اساسی در صنایع برق و الکترونیک، استفاده از نانولوله های با کیفیت و خلوص بالا می باشد. تولید محصولات جانبی نامطلوب در حین فرایند رشد نانولوله ها سبب کوتاه شدن مدارها می شود. در فرایندهای استفاده شده برای ساخت نانولوله ها، ناخالصی ها دائماً افزایش یافته و مقدار زیادی از کربن به هدر رفته و کاتالیست را بی استفاده می کند، که روی هم رفته منجر به کاهش چشم گیر کیفیت نانولوله ها می شود. [۱۱۳]

برای رسیدن به نانولوله‌های کربنی خالص باید از دمای بالا استفاده نماییم اما متأسفانه منجر به تولید مقدار قابل ملاحظه‌ای کربن آمورف می‌شود که یک لایه رسانای نامطلوب بر روی زیرلایه ایجاد می‌نماید. لذا رویکرد جدید پژوهشگران، استفاده از روش رشد سریع می‌باشد. این روش تولید نانولوله‌ی کربنی حاصل را تضمین می‌کند، زیرا رشد نانولوله‌ها سریع‌تر از رشد محصولات جانبی نامطلوب است. لذا حذف فرایندهای پرهزینه و تخریبی در خالص‌سازی نانولوله‌ها منجر به تولید نانولوله‌هایی خاص‌تر و با کیفیت‌تر شده که می‌توانند در عرصه‌های مختلفی از جمله الکترونیک، علوم دارویی و پزشکی که خلوص نانولوله‌ها از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می‌باشد مورد کاربرد واقع شوند. [۱۱۴]

۲-۹-۳- مشکل توده‌ای شدن نانولوله‌ها: همان‌طور که پیشتر گفته شد، نانولوله‌ها به دلیل ماهیت خنثی به شدت نامحلول هستند و تمایلی شدید به آگلومره (کلوخه‌ای) شدن و تشکیل ساختارهای کروی دارند. نانولوله‌ها به خاطر نیروی واندروالس که نیروی جاذبه الکتروستاتیک طبیعی بین اتم‌ها و مولکول‌های بدون بار است، از انتها به یکدیگر متصل می‌شوند. پر واضح است که این مسئله سبب کاهش بسیاری از خواص مطلوب نانولوله‌ها خواهد شد. [۱۱۵]

روشهایی که دانشمندان برای حل این مورد ۳ راهکار ارائه نموده‌اند:

۱. استفاده از امواج اولتراسونیک (فراصوت): این امواج از طریق ایجاد اختلال صوتی با شکست کلوخه‌های نانولوله‌ای سبب جدا سازی آنها از یکدیگر و دیسپرس شدن همگن آنها می‌شوند. [۱۱۶]

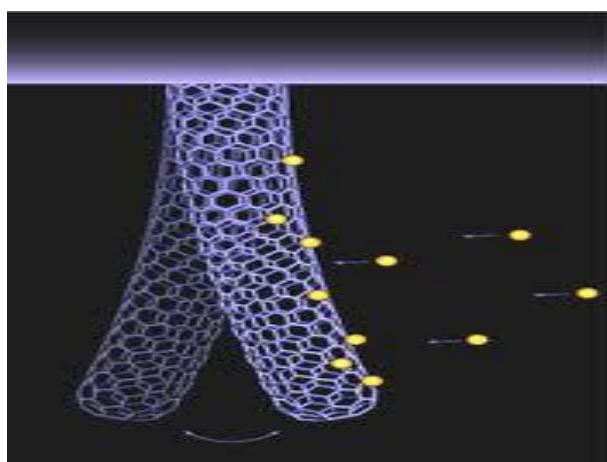
۲. استفاده از گروه‌های شیمیایی بزرگ آلی (پلیمر و پتید و غیره): عامل جلوگیری از چسبیدن نانولوله‌ها به هم هستند. [۱۱۷]

۳. استفاده از شوینده‌های غیر صابونی (سورفکتانتها): مشابه مورد قبل، جلوی چسبیدن نانولوله‌ها به یکدیگر را می‌گیرند. [۱۱۸]

۲-۹-۴- مشکل نگهداری نانولوله‌ها پس از فرآوری: بدون شک یکی از بزرگترین چالشهای موجود، نگهداری نانولوله‌ها پس از فرآوری است. محیط نگهداری آنها عموماً آب و مواد شوینده است که توسط ترکیبات پلیمری فرآوری می‌شوند و غلظت نانولوله‌ی موجود در آنها حدود ۱٪

است که مقداری بسیار ناچیز برای کار در فرآیندهای صنعتی است. از آن بدتر اینکه، تاکنون هیچ راهی برای زدودن کامل ترکیبات پلیمری و شوینده‌ی صابونی نگهدارنده افزوده شده به نانو لوله‌ها یافت نشده است. در حال حاضر نگاه دانشمندان متوجه سوپر اسیدها به عنوان محلولهایی است که قابلیت نگهداری تا ۱۰٪ وزنی از نانو لوله‌ها را دارا هستند. [۱۱۹]

۲-۹-۵- مشکل در کنترل رشد نانو لوله‌ها: متأسفانه روشی برای کنترل دقیق نانولوله‌ها و تولید یک نوع محصول خاص از آنها وجود ندارد. روش‌هایی که دانشمندان تا حالا ارائه کرده‌اند مربوط به جداسازی این مواد بعد از تولید (مثلاً روش‌های جداسازی نانولوله‌های رسانا از نیمه‌رسانا یا روش‌های بریدن نانولوله‌ها و هم اندازه کردن آن‌ها) بوده است، لذا تولید یک نانولوله با خواص کنترل شده به صورت یک آرزوی محقق نشده باقی مانده است. لذا برای ساماندهی و دستکاری نانولوله‌ها در مقیاس نانو، لازم است تمامی ابزارهای موجود جهت افزایش کارایی مواد و وسایل به کار گرفته شود. یکی از ابزارها شیمی تحلیلی، خصوصاً مدل‌سازی مولکولی و شبیه‌سازی است. هم چنین از طریق دانش کوانتوم می‌توان با انجام آزمایش‌ها به وسیله رایانه، احتمال فعالیت‌های غیر موثر را از بین برد و گستره احتمالی موفقیت‌های آزمایشگاهی را وسعت داد. بدیهی است که نتیجه نهایی این امر، کاهش اساسی در هزینه‌های آزمایشگاهی (مانند مواد، انرژی، تجهیزات) و زمان است. [۱۲۰]



شکل ۲-۳۱- پوشش دادن نانو لوله‌ها با مولکولهای طلا

فصل سوم:

بررسی رنگهای آزو

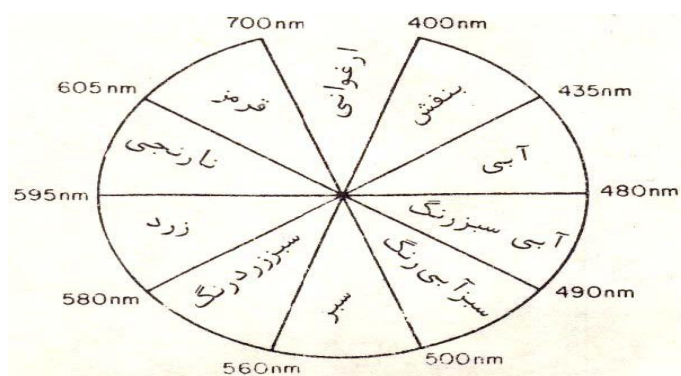
### ۳-۱-۱- مبانی شیمی رنگ

۳-۱-۱- رنگ و طیف جذبی: نور مرئی شامل امواج الکترومغناطیسی می باشد که توسط سیستم بینائی انسان قابل درک می باشد. این امواج قسمت کوچکی از امواج الکترومغناطیس را تشکیل می دهند که در گستره ۳۸۰ تا ۷۹۰ نانومتر قرار دارند. نور سفید (نور مرئی) پس از عبور از منشور به طیفی که شامل رنگ های بنفش، نیلی، آبی، سبز، زرد، نارنجی و بنفش است تجزیه می شود. چشم انسان نوری را که از اجسام منعکس می شود احساس می کند و قادر به درک رنگ واقعی اجسام نیست. مواد رنگی قسمتی از رنگ های طیف نور سفید را جذب می کنند و باقیمانده را منعکس می نمایند که طول موج نور جذب شده به ساختمان ماده رنگی بستگی دارد. اگر ماده مورد نظر تمام نورهای را که طول موجشان در ناحیه مرئی قرار دارد منعکس نماید به رنگ سفید دیده می شود و اگر ماده ای تمامی این طول موج ها را جذب نماید به رنگ سیاه دیده خواهد شد. [۱۲۱]

رنگ واقعی یک جسم در حقیقت براساس نورهای جذب شده تعیین می گردد اما چشم انسان نورهای منعکس شده را مشاهده می کند. اگر نور جذب شده به وسیله یک جسم را به نور منعکس شده از آن اضافه نمائیم نور سفید به دست می آید. به این علت به این جفت نورها، نورهای مکمل گفته می شود. اگر رنگ واقعی یک جسم را با رنگ مشاهده شده آن مخلوط نمائیم نور سفید به دست می آید. در دایره رنگ<sup>۳۴</sup>، رنگ های متقابل رنگهای مکمل هستند که از مخلوط شدن آنها رنگ سفید به دست می آید. [۱۲۲]

---

<sup>34</sup> Color circle



شکل ۳-۱- دایره ی رنگ

برای مثال موادی که به رنگ قرمز دیده می شوند طول موج های بلندتر نور سفید را منعکس می کنند و طول موجهای پایین تر را در ناحیه آبی جذب می کنند و مواد آبی رنگ طول موجهای پایین تر را منعکس کرده و طول موجهای بلندتر را ناحیه قرمز جذب می کنند.

جدول ۳-۱- نورهای جذب شده و منعکس شده در محدوده ی طول موجهای مرئی

رنگ موج (nm)	رنگ واقعی جسم (نور جذب شده)	رنگ مرئی (نور منعکس شده)
۴۰۰ - ۴۳۵	بنفش	سبز - زرد
۴۳۵ - ۴۸۰	آبی	زرد
۴۸۰ - ۴۹۰	سبز - آبی	نارنجی
۴۹۰ - ۵۰۰	آبی - سبز	قرمز
۵۰۰ - ۵۶۰	سبز	ارغوانی
۵۶۰ - ۵۸۰	زرد - سبز	بنفش
۵۸۰ - ۵۹۵	زرد	آبی
۵۹۵ - ۶۰۵	نارنجی	سبز - آبی
۶۰۵ - ۷۰۰	قرمز	آبی - سبز

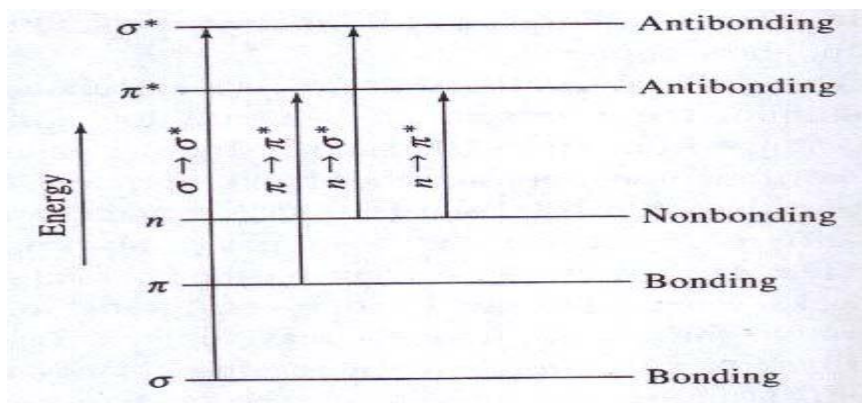
وقتی تابش چند فامی مانند نور مرئی به یک محیط که دارای ذرات اتمی و مولکولی می باشد می تابد این ذرات می توانند با جذب انرژی این تابش به صورت برانگیخته دربیایند. در ذراتی که به صورت اتمی می باشند بر اثر جذب این تابش الکترونها لایه ظرفیت آنها برانگیخته می گردد و چون تعداد حالت های انرژی (ترازهای انرژی) در اتمها کم است تعداد محدودی از فرکانسها توسط عمل جذب حذف می شوند و طیفهای جذبی عموماً از تعداد کمی پیکهای باریک تشکیل می شوند

اما جذب در مولکولهای چند اتمی پیچیده می باشد زیرا برای هر حالت انرژی انتقال الکترونی در مولکول چندین حالت انرژی ارتعاشی و برای هر حرکت ارتعاشی حالت های انرژی چرخشی فراوانی وجود دارد، در نتیجه ترازهای انرژی به شدت افزایش می یابند. [۱۲۳]

طیفهای مولکولی اغلب توسط نوارهای جذبی خاصی مشخص می شوند که این نوارها ممکن است گستره وسیعی از طول موجهای مختلف را شامل شوند. جذب به وسیله مولکولها در ناحیه ماورای بنفش و مرئی در نتیجه انتقالات الکترونی شامل الکترونها پیوندی و جفت الکترونها ناپیوندی اتمهایی مثل نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و هالوژنها می باشند. با توجه به اینکه تعداد زیادی حالت های ارتعاشی و چرخشی برای هر حالت الکترونی وجود دارد، طیف های مولکولی پیچیده می شوند. [۱۲۴]

### ۳-۱-۲- اوربیتالهای مولکولی و ارتباط آنها با رنگ:

اوربیتال های مولکولی از همپوشانی اوربیتال های اتمی اتمهای تشکیل دهنده یک مولکول به وجود می آیند و انواع مختلفی از نظر خواص، شکل و سطح انرژی دارند.



شکل ۳-۲- نمایش اوربیتالهای مولکولی

قرار گرفتن الکترون در اوربیتالهای پیوندی (B) باعث تشکیل پیوند بین اتمها می گردد در حالیکه قرار گرفتن الکترون در اوربیتالهای ضد پیوندی (AB) باعث تضعیف پیوند می گردد. اوربیتالهای مولکولی که در تشکیل پیوند و یا تضعیف آن شرکت نمی کنند به نام اوربیتالهای غیر پیوندی (NB)

مشهور می باشند و در ارتباط با اتمهایی مثل اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و هالوژنها در مولکول می باشند که دارای الکترونهاي جفت شده در لایه ظرفیت خود هستند که در تشکیل پیوند شرکت نمی کنند. این سطوح انرژی نیز کوانتائی می باشند. انتقال الکترون بین اوربیتالهای مولکولی نتیجه جذب یا نشر نور توسط این مولکولها می باشد و طول موجهای حذف شده یا نشر شده مشخص کننده اختلاف انرژی موجود بین اوربیتالهای مولکولی می باشند.

همان طور که از شکل بالا استنباط می گردد انتقال الکترون از یک اوربیتال مولکولی غیر پیوندی به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی  $\pi$ ، احتیاج به یک نور یا موج الکترومغناطیس با انرژی کم دارد و برعکس، انتقال الکترونی از اوربیتال مولکولی پیوند  $\sigma$  به  $\sigma^*$  به یک موج با انرژی بیشتر نیاز دارد. انتقال های الکترونی  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  و  $\sigma \rightarrow \pi^*$  به انرژی بالائی نیاز دارند که اساساً به وسیله تابش ماورای بنفش تأمین می گردد. طیف الکترونی یک مولکول تعداد زیادی از نوارهای جذبی را نشان می دهد که دارای شدتهای مختلفی هستند و به طور جزئی همپوشانی کرده اند. در واقع هر یک از انتقالهای الکترونی فقط به یک نوار خاص مربوط است اما تغییرات همزمان در حرکت های ارتعاشی و چرخشی نیز بر روی این انتقال الکترونی اثر می گذارند و در نتیجه به وضوح مشخص و ظاهر نمی شوند. انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  در طیف یک ماده در طول موج های بلندتری نسبت به  $\pi \rightarrow \pi^*$  و یا  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  روی می دهد که اغلب در ناحیه نور مرئی می باشد. [۱۲۵]

تغییرات ناچیز در ساختار مولکول یک ماده که نور را جذب می کند باعث ایجاد تغییرات در  $\lambda_{max}$  و شدت جذب نور می گردد که اگر تغییرات مکان  $\lambda_{max}$  به طرف طول موجهای بلندتر باشد به اثر باتوکرومیک<sup>۳۵</sup> معروف است که باعث پررنگ شدن جسم می گردد (رنگ از ناحیه ی آبی به طرف قرمز جابجا می شود) و اگر تغییر مکان  $\lambda_{max}$  به طرف طول موجهای کوتاهتر باشد اثر هیپسوکرومیک<sup>۳۶</sup> نامیده می شود (رنگ از ناحیه قرمز به سمت آبی جابجا می گردد). در مولکولهایی که فقط پیوند سیگما دارند  $\Delta E$  زیاد است و در ناحیه مرئی جذبی نشان نمی دهد و همچنین در مولکولهای ساده ای که تعداد کمی پیوند  $\pi$  دارند جذب در ناحیه ماورای بنفش اتفاق می افتد و ماده

<sup>35</sup> Bathochromic effect

<sup>36</sup> Hypsochromic effect



رنگی دیده نمی شود اما با زیاد شدن تعداد پیوندهای  $\pi$  و مزدوج شدن آنها با یکدیگر  $\lambda_{\max}$  به طرف طول موجهای بلندتر جابجا می گردد و ماده کم کم رنگی می گردد. [۱۲۶]

البته دو اثر دیگر نیز در اینجا وجود دارد: اثر هیپر کرومی<sup>۳۷</sup> یا افزایش شدت جذب و اثر هیپو کرومی<sup>۳۸</sup> یا کاهش شدت جذب که از بررسی آنها صرف نظر می کنیم.

### ۳-۱-۳- انواع انتقالات الکترونی:

**الف) انتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ :** در این انتقالات یک الکترون در اوربیتال پیوندی  $\sigma$  با جذب تابش الکترومغناطیس به اوربیتال ضد پیوندی  $\sigma^*$  انتقال پیدا می نماید. انرژی لازم برای این انتقال زیاد است و با فرکانس های امواج الکترومغناطیس در ناحیه ماوراءبنفش مطابقت دارد. با توجه به اینکه حداکثر جذب مربوط به انتقالات الکترونی  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  هیچ وقت در ناحیه مرئی اتفاق نمی افتد، در نتیجه در ترکیباتی که چنین انتقالی وجود داشته باشد رنگی دیده نمی شوند.

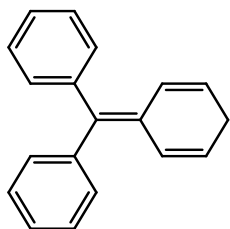
**ب) انتقالات  $n \rightarrow \sigma^*$ :** در مولکولهایی که فقط پیوند  $\sigma$  دارند و حاوی اتمهایی با جفت الکترونیهای غیر پیوندی می باشند این انتقالات دیده می شوند. انتقال  $n \rightarrow \sigma^*$  به انرژی کمتر از انتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  نیاز دارد، اما این نوع انتقال نیز در ناحیه ماورای بنفش قرار می گیرد و در ناحیه مرئی طیف قرار نمی گیرد.

**پ) انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$ :** ترکیباتی که رنگی دیده می شوند بر پایه این گونه انتقالات الکترونی هستند، زیرا انرژی لازم برای این گونه انتقالات در ناحیه طیفی قرار می گیرد که مربوط به نور مرئی و ماورای بنفش نزدیک می باشد. هر دو انتقال به یک گروه عاملی نیاز دارند که دارای پیوند غیر اشباع ( $\pi$ ) باشد و در انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  مولکول باید دارای اتمی با جفت الکترونیهای غیر پیوندی باشد که اصطلاح کروموفور یا رنگساز به این گروهها اطلاق می گردد. موقعیت و شدت نوار جذب یک کروموفور را می توان با اتصال گروه های استخلافی به جای هیدروژن در ساختمان اصلی

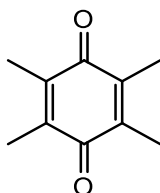
<sup>37</sup> Hyperchromic effect

<sup>38</sup> Hypochromic effect

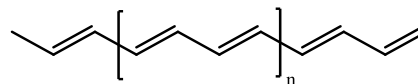
کروموفور تغییر داد. ممکن است گروه های استخلافی خود باعث جذب تابش ماورای بنفش نشوند، ولی حضور آن ها باعث تغییری در جذب کروموفور اصلی می گردد. [۱۲۷]



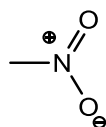
Tri Aryle Methane



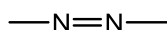
Antrakinon



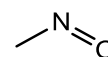
Conjugated Polyene



Nitro



Azo



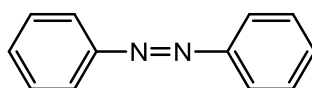
Nitroso

### شکل ۳-۳- کروموفورهای رایج

علاوه بر آن گروه های عاملی حاوی الکترون غیر پیوندی نیز وجود دارد که سبب افزایش شدت جذب در مولکول های حاوی کروموفور می گردند و به این ترتیب ملحق شدن الکترون های غیرپیوندی به سیستم  $\pi$  غیرمستقر، سبب افزایش شدت رزونانس و افزایش شدت جذب می گردد. این گروهها شدت رنگ و قابلیت نفوذ (قدرت رنگ) را بیشتر می کنند و اکسوکروم نامیده می شوند. از اکسوکرومهای مهم می توان به  $-OH$ ،  $-SO_3H$ ،  $-CO_2H$  (اکسوکرومهای اسیدی) و  $-NH_2$

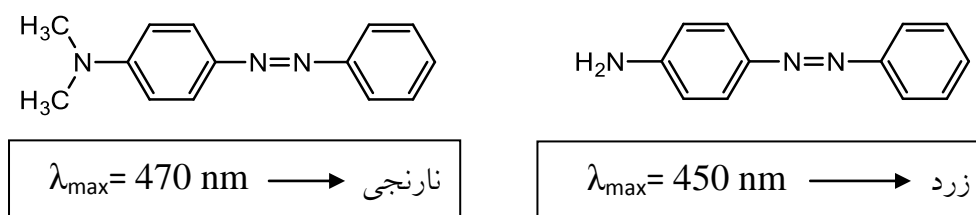
$-NHR$ ،  $-NR_2$  (اکسوکرومهای بازی) اشاره کرد. [۱۲۸]

به عنوان مثال، مولکول زیر را در نظر می گیریم (شکل ۳-۴):



شکل ۳-۴- ساختار آزو بنزن

حضور گروه کروموفور  $-N=N-$  سبب می شود که مولکول فوق یک کروموژن (دارای خصوصیات رنگی) باشد، اما به دلیل عدم وجود گروههای اکسوکروم این ماده به عنوان رنگ قابل استفاده نیست چون قدرت رنگی لازم را ندارد. راهکار این مشکل جایگزین کردن استخلافهای اکسوکروم (در اینجا آمینی) روی حلقه ی آروماتیک است و سبب می شود این ترکیب کروموژن به یک ماده ی رنگی خیلی قوی تبدیل شود:



شکل ۳-۵- بررسی اثر اکسوکرومی استخلافها بر مولکول آزو بنزن

۳-۱-۴- **تعریف رنگ:** هیچ پوششی متنوع تر از رنگ نیست و رنگ های صنعتی شامل چهار جزء اصلی می باشند. مهم ترین جزء رنگ، رنگدانه است. رنگدانه ها علاوه بر ایجاد رنگ وظیفه ی پوشش سطحی، حفاظت و استحکام مکانیکی را بر عهده دارند. دومین جزء رنگ، رزین یا پلیمر است که برای اتصال ذرات رنگدانه به هم و نگهداری آنها روی سطح به کار می رود. روان بودن رنگ اجازه ی نفوذ رنگ در شکاف ها و مناطق پیچیده را می دهد و این امر با حل کردن رزین و رنگ دانه در یک رقیق کننده امکان پذیر است، بنابراین سومین جزء مهم رنگ، حلال است. چهارمین جزء تشکیل دهنده رنگ، مواد افزودنی می باشد که برخی از این مواد عبارت اند از: رنگدانه یار، خشک کن ها، مواد ضد رویه، مواد افزایش دهنده گرانبوی، مواد پخش کننده، نرم کننده ها، مواد ضد خوردگی و غیره. [۱۲۹]

۳-۱-۵- **رنگدانه<sup>۳۹</sup> و رنگینه<sup>۴۰</sup>:** رنگدانه ها، مواد جامد رنگ زایی هستند که در شکل و اندازه های مختلف در حلالهای مربوط به حالت معلق تهیه شده و به کار می روند و مشتمل بر مواد سیاه، سفید و رنگی می باشند. معمولا مواد رنگی را به دو دسته رنگدانه ها و رنگینه ها طبقه بندی می کنند. رنگدانه

<sup>39</sup> Pigment  
<sup>40</sup> Dye

با رنگینه متفاوت می‌باشد. تفاوت آن‌ها در این است که رنگینه بایستی توسط ماده مورد رنگریزی جذب شود در حالی که رنگدانه فقط سطح جسم را رنگی می‌کند. رنگدانه‌ها در آب نامحلول هستند اما می‌توان آن‌ها را مانند رنگدانه‌های مورد مصرف در نقاشی، توسط حلال مناسبی به صورت سوسپانسیون در آورد.

پیگمان در صنایع رنگسازی نقش مهمی از قبیل ایجاد رنگ، پوشش، براقیت، سختی، مقاومت، حفاظت، افزایش چسبندگی و غیره را ایفا می‌نماید که در آسترها و رنگهای رویه مصارف بسیار دارد. موارد استعمال عمده پیگمانها در لاکها، رنگهای روغنی، ورنی‌ها، رنگهای سلولزی، رنگهای پلاستیکی، مرکبهای چاپ و رنگریزی کاغذ و تاسیسات آهنی می‌باشد. صنایع پوششی عمده‌ترین موارد استعمال پیگمانها می‌باشد. امروزه پوشش سطح وسایل فلزی و چوبی بناها، وسایل نقلیه و غیره اهمیت فراوانی دارد، زیرا این وسایل توسط رنگ از عوامل مختلف مثل هوا، رطوبت و ترکیبات شیمیایی محافظت می‌شوند. [۱۳۰]

تمامی عوامل رنگی به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

الف) طبیعی یا سنتزی

ب) آلی یا معدنی

امروزه دیگر استفاده از رنگهای آلی استخراج شده از طبیعت به شیوه سنتی بسیار دشوار بوده و مقرون به صرفه نیست، اما در مقابل تولید همین مواد در مقیاس صنعتی و در کارخانه‌ها به سهولت انجام پذیر است. ضمناً لازم به ذکر است که هم شکل کریستالی (بلوری) و هم ابعاد مواد رنگی سنتز شده وضعیتی بسیار مطلوبتر از انواع طبیعی آن خواهد داشت و هم درجه خلوص آنها بسیار بیشتر از ترکیبات استخراج شده‌ی مشابه از طبیعت را دارد. [۱۳۱]

نکته‌ی دیگر درباره تمایزات میان رنگهای آلی و معدنی است. به طور تجربی اثبات شده است که درخشش و وضوح سایه‌ها در رنگ‌های آلی مشهودتر از رنگ‌های معدنی است، در حالی که ثبات نوری و حرارتی ذرات معدنی بیش از ترکیبات آلی است. [۱۳۲]

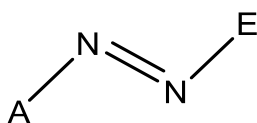
البته ما در اینجا از بررسی رنگهای معدنی صرف نظر کرده و توجه خود را معطوف به رنگهای آزو به عنوان مهمترین گروه رنگهای آلی می نماییم که مرتبط با پژوهش تجربی ما هستند.

### ۳-۲- رنگهای آزو

۳-۲-۱- تعریف رنگهای آزو: در این رنگها گروه کروموفوری، گروه آزو ( $-N=N-$ ) بوده و این گروه دو قسمت آلی آروماتیک رنگ را به هم متصل می کند. این رنگها بر اساس تعداد گروههای کروموفوری آزو به زیر دسته های مونو آزو و دی آزو و ... پلی آزو طبقه بندی می شوند. این دسته از رنگها بزرگترین گروه رنگها را تشکیل می دهند و بیشترین تنوع رنگی را در محدوده ی زرد تا سیاه در بر می گیرند. [۱۳۳]

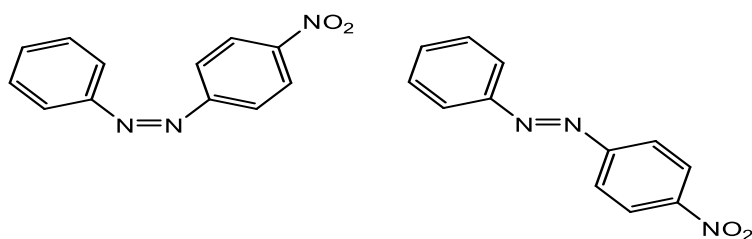
روش کلی و عمومی در تهیه ی این رنگها شامل دو مرحله می باشد که در مرحله ی اول از آمین آروماتیک نوع اول، نمک دیازونیوم تولید می شود و در مرحله ی دوم این نمک دیازونیوم با یک ترکیب آروماتیک آلی دیگر که معمولا از گروههایی مثل فنولها، آمینها و یا هتروسیکلهای آروماتیک می باشد جفت می شود. [۱۳۴]

ساختار کلی رنگهای آزو در شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است که در این شکل A نماینده ی گروههای الکترون کشنده و E نماینده ی گروههای الکترون دهنده هستند. در این رنگها، هیبریداسیون اتم نیتروژن از نوع  $sp^2$  و زاویه ی پیوندی  $X-N=N$  برابر با  $120^\circ$  درجه می باشد.



شکل ۳-۶- ساختار کلی رنگهای آزو

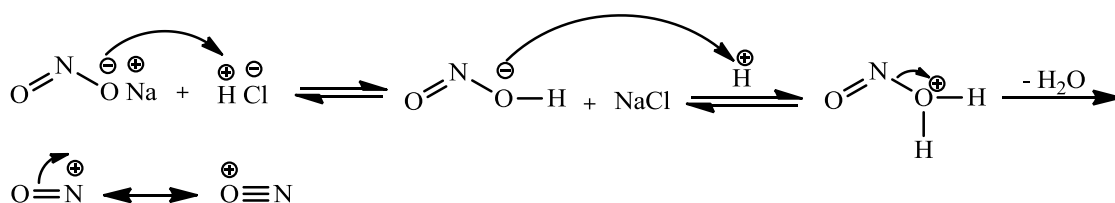
همان طور که در شکل فوق نشان داده شد، صورتبندی پایدار رنگ آزو فرم ترانس آن خواهد بود. البته فرم سیس نیز وجود دارد و قابل جدا سازی از فرم ترانس خواهد بود (شکل ۳-۲۸):



شکل ۳-۷- مثالهایی از فرم ترانس و سیس یک رنگ آزو

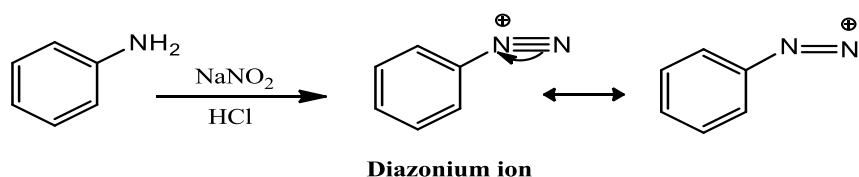
۳-۲-۲- فرآیند تهیه ی رنگهای آزو: روش های مختلفی برای تهیه این نوع رنگ ها وجود دارد، ولی عموماً آن ها را از کوپلاسیون مواد دی آزونیم تولید می کنند. این مواد از واکنش دی آزوتاسیون آمینهای آروماتیک نوع اول حاصل می شوند. واکنش دی آزوتاسیون در سال ۱۸۶۲ توسط پیتر گریس<sup>۴۱</sup> کشف شد و باعث تحول در صنایع رنگسازی گردید. در این واکنش، فنولها، نفتلها و آریل آمینها به عنوان مواد کوپلاسیون به کار برده می شوند. در رنگهای حاصله گرده آزو به عنوان رنگزا و گروههای هیدروکسی یا آمینو به عنوان اکسوکروم (تشدید کننده قدرت نفوذ رنگ) شناخته می شوند. در ادامه به طور مختصر دو مرحله ی اساسی تولید رنگ (یعنی دی آزوتاسیون و جفت شدن<sup>۴۲</sup>) را مورد بررسی قرار می دهیم: [۱۳۵]

۳-۲-۲-۱- دی آزوتاسیون: در این مرحله باید از یک آمین آروماتیک نوع اول استفاده کرد چرا که با حذف دو هیدروژن استخلاف آمینو، نمک دیازونیوم تشکیل می شود که بار مثبت ایجاد شده توسط حلقه پایدار می گردد (نمک های آلیفاتیک دیازونیوم پایدار نیستند و با از دست دادن گاز نیتروژن به کربوکاتیونهای آلیفاتیک تبدیل می شوند). طی این مرحله دما توسط یخ بین ۰ تا ۵ درجه ی سانتی گراد نگهداری می شود تا از تخریب یون دیازونیوم و تشکیل گاز نیتروژن جلوگیری شود (شماهای ۳-۵ و ۳-۶): [۱۳۶]



شماهای ۳-۱- تشکیل یون نیتروزونیوم

<sup>41</sup> Peter Griess  
<sup>42</sup> Coupling



شمای ۳-۲- تشکیل یون دیازونیموم

بر اساس قدرت بازی و حلالیت آمینهای به کار رفته در تولید رنگ های آزو، این مرحله به چهار صورت در صنعت اجرا می شود:

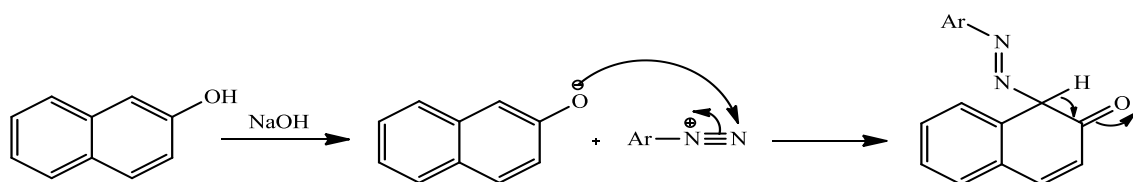
الف) دی آزوتاسیون مستقیم: باید آمینهای اولیه در اسید سولفوریک یا هیدروکلریک به نسبت ۱ : ۳ حل شده و نیتريت سدیم غلیظ به آن اضافه می شود. [۱۳۷]

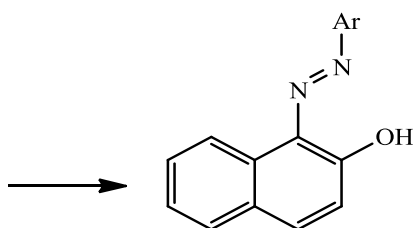
ب) دی آزوتاسیون غیر مستقیم: آمینهایی با استخلافات سولفونیک یا کربوکسیلیک به سختی در اسید ها حل می شوند، از این رو برای حل کردن این آمینها از آب یا محلول قلیایی رقیق استفاده می کنند. [۱۳۸]

پ) دی آزوتاسیون آمینهای با خاصیت بازی ضعیف: آمینهایی با خاصیت بازی ضعیف در اسید سولفوریک غلیظ حل شده و توسط اسید نیتروزیل سولفوریک که به راحتی از با استفاده از روش مخلوط کردن اسید سولفوریک و سدیم نیتريت حاصل می شود، به نمک دی آزو تبدیل می گردند. [۱۳۹]

ت) دی آزوتاسیون در حلال های آلی: آمینهای محلول یا کم محلول در آب در حلال های سرد شده آلی نظیر اسید استیک حل شده و توسط موادی نظیر آلکیل نیتريل، نیتروزیل کلرید و نیتروزیل سولفوریک اسید به نمکهای دی آزو تبدیل می شوند. [۱۴۰]

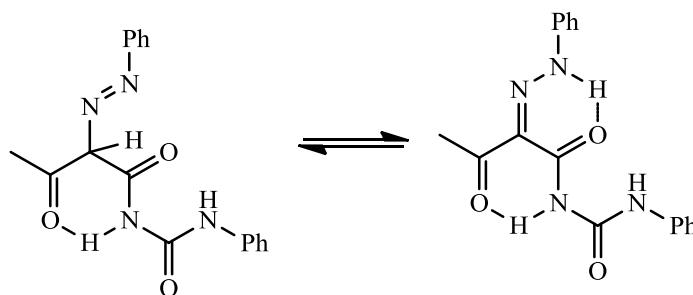
۳-۲-۲- جفت شدن: طی این مرحله یک ملکول غنی از الکترون نظیر بتا نفتل با یون دیازونیموم وارد واکنش می شود. البته برای فعالتر شدن واکنش می توان محیط را قلیایی کرد (شمای ۳-۷): [۱۴۱]



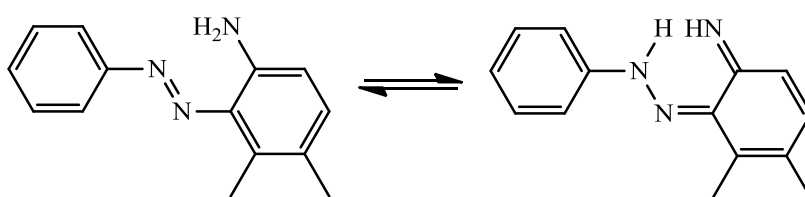


شمای ۳-۳- تشکیل رنگ آزو در نتیجه ی فرآیند جفت شدن

۳-۲-۳- **توتومری در رنگهای آزو:** در ترکیبات هیدروکسی آزو و آمینو آزو زمانی که استخلافهای آمینی و هیدروکسی در موقعیتهای اورتو و پارای گروه آزو می باشند، پدیده ی توتومری اتفاق می افتد. از لحاظ تجاری پدیده ی توتومری در رنگ های آزو از اهمیت بالایی برخوردار است، چرا که در توتومرها، خواص مختلفی از جمله میزان مقاومت در برابر نور، سمیت، ماندگاری و غیره متفاوت است. [۱۴۲]



شمای ۳-۴- مثالی از توتومری (Azo → Hydrazone)

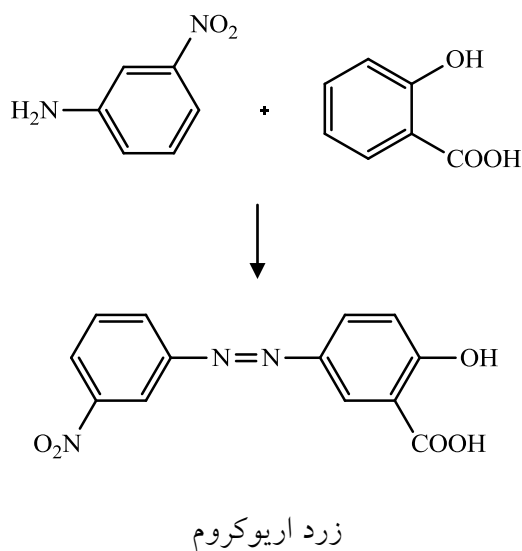
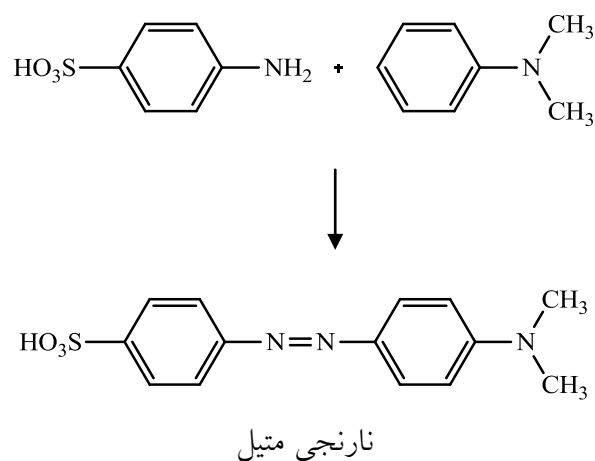


شمای ۳-۵- مثالی از توتومری (Azo → Imino)

۳-۲-۴- طبقه بندی رنگهای آزو بر حسب تعداد گروههای آزو:

۳-۲-۴-۱- **رنگهای مونو آزو:** در این گونه رنگها فقط یک گروه آزو وجود دارد و با فرمول عمومی  $A \rightarrow E$  نشان داده می شوند که A نمک دیازونیوم حاصل از آمین آروماتیک نوع اول است که با یک ترکیب E جفت شده است (شمای ۳-۱۰): [۱۴۳]



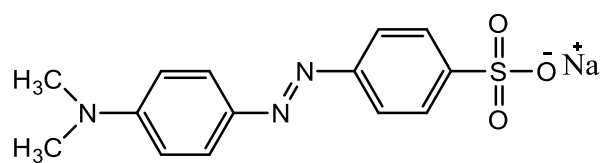


شمای ۳-۶- مثالهایی از رنگهای مونو آزو به همراه پیش ماده های سازنده ی آنها

رنگهای مونو آزو به دو دسته ی کلی تقسیم می شوند:

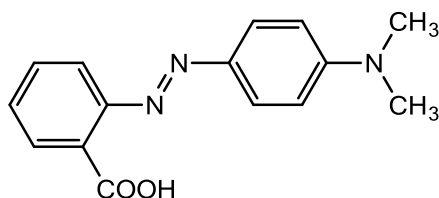
الف) رنگهای دارای گروههای آنیونی و اسیدی: وجود گروه های اسیدی نظیر استخلافات سولفونیک یا کربوکسیلیک در ساختار ملکول ، سبب ایجاد حالت قطبی در مولکول و انحلال آن در حلال های قطبی نظیر آب می گردد . متیل اورانژ یکی از معروف ترین رنگدانه های این گروه می باشد که به

عنوان معرف در تیتراسیون ها به کار می رود (شکل ۳-۲۹): [۱۴۵ و ۱۴۴]



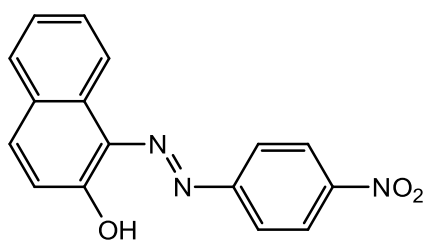
شکل ۳-۸- متیل اورانژ

قرمز متیل یکی دیگر از رنگ دانه های این گروه می باشد که آن هم به عنوان معرف در تیتراسیون ها به کار می رود. این رنگدانه در pH زیر ۴/۴ قرمز و در بالای pH= ۲/۶ زرد رنگ است. هم چنین از این رنگدانه برای شناسایی باکتریهای روده ای مسئول متابولیسم مولکول گلوکز استفاده می شود (شکل ۳-۳۰): [۱۴۶]



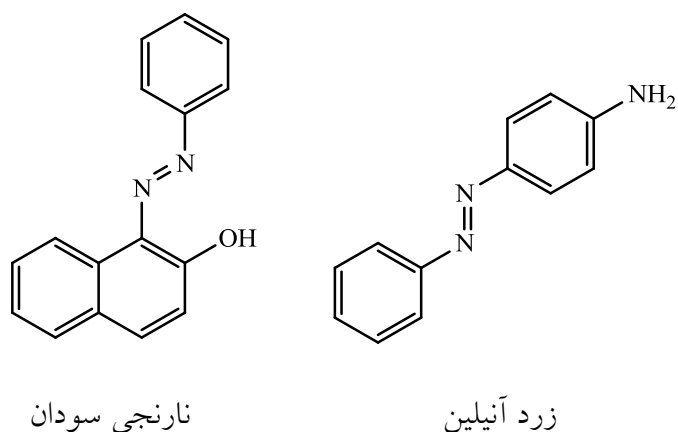
شکل ۳-۹- قرمز متیل

ب) رنگ های فاقد گروههای آنیونی و اسیدی: این دسته از رنگهای مونو آزو در آب نامحلول اند و از لحاظ کاربردی به سه دسته ی حلالی ، بازی و دندانان ای تقسیم بندی می شوند. بدون شک یکی از مهمترین رنگدانه های این گروه قرمز پارا است که در سال ۱۸۸۰ به عنوان اولین رنگ دانه ی آزو به ثبت رسید. از این رنگدانه به طور گسترده در رنگرزی الیاف سلولز استفاده می شود (شکل ۳-۳۱): [۱۴۷]



شکل ۳-۱۰- قرمز پارا

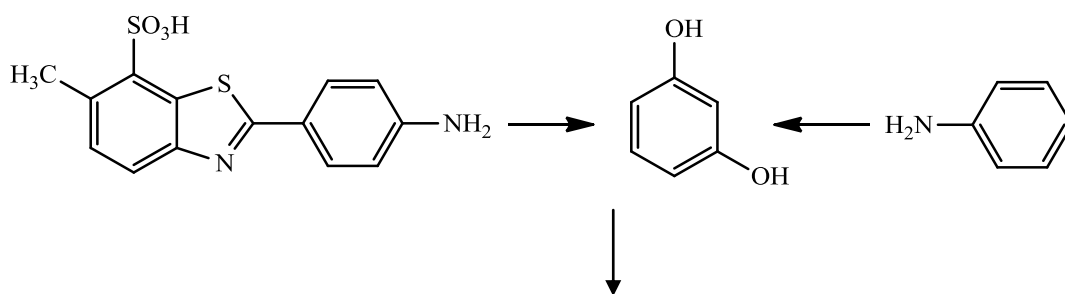
از جمله رنگهای حلالی نیز، می توان به زرد آنیلین و نارنجی سودان اشاره کرد. از زرد آنیلین برای رنگ آمیزی سلولهای زنده و همچنین تولید جوهرهای چاپ و روغنهای چاپ استفاده می شود. مصرف نارنجی سودان از سال ۲۰۰۵ به دلیل ایجاد تومورهای سرطانی در مثانه و کبد، توسط اتحادیه اروپا منع شده است (شکل ۳-۳۲): [۱۴۸]

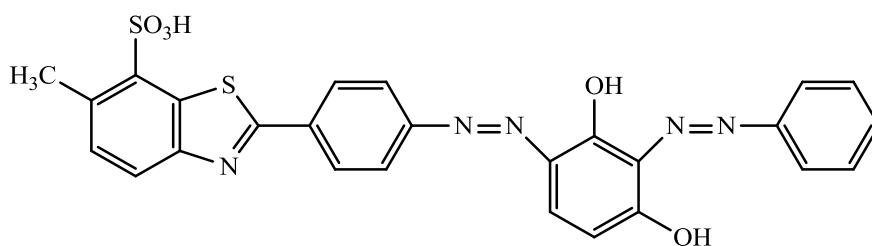


شکل ۳-۱۱- مثالهایی از رنگهای مونو آزو از نوع حلالی

۳-۲-۴-۲- رنگهای دی آزو: اکثر مواد رنگی این گروه زرد تا قرمز و اغلب نامحلول در آب هستند و از مواد واسطه ی ارزان قیمت بدست می آیند. از لحاظ کاربردی جز رنگهای اسیدی دندانهای و مستقیم محسوب می گردند و به چهار گروه طبقه بندی می شوند: [۱۴۹]

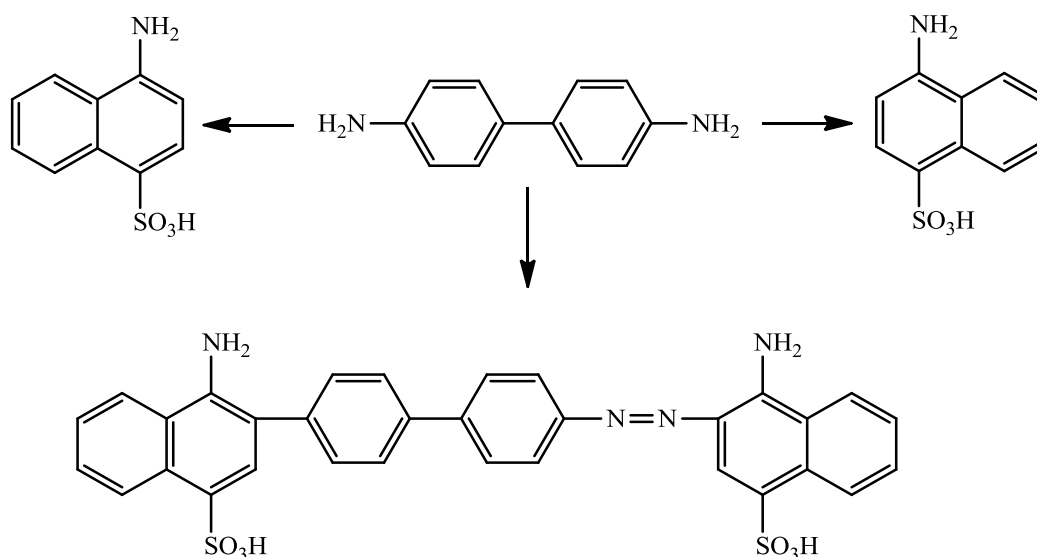
الف) دی آزوی نوع اول: با فرمول کلی  $A \rightarrow Z \leftarrow A'$  مشخص می شود که A و A' آمینهای آروماتیکی هستند که به نمک دیازونیوم تبدیل می شوند و با ماده ی Z که با هر دو کوپل می شود، رنگ را تولید می کنند. تعداد آنها کم بوده و اغلب در آب حل می شوند (مثالی از این رنگها در شمای ۳-۱۱): [۱۵۰]





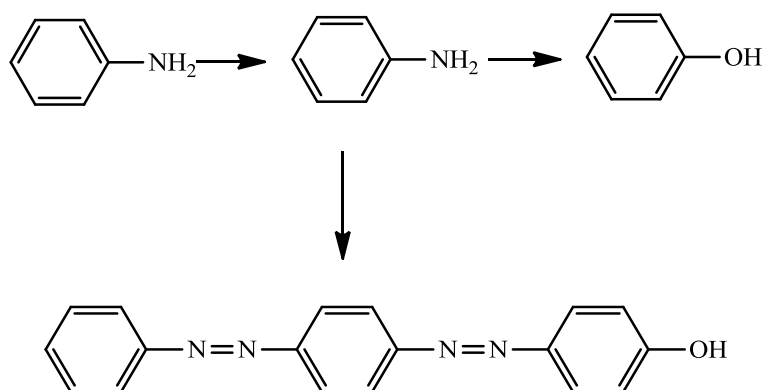
شمای ۳-۷- واکنش تولید رنگ مستقیم نارنجی ۱۸

ب) دی آزوی نوع دوم: با فرم کلی  $A \leftarrow Z \rightarrow A'$  نشان داده می شوند و فراوانترین رنگهای دی آزو می باشند.  $Z$  دی آمین آروماتیکی می باشد که می تواند نمک تترازونیوم تولید کرده و از دو طرف با دو ترکیب آلی دیگر یعنی  $A$  و  $A'$  جفت شود. یکی از مشهورترین این رنگها، قرمز کنگو است. این رنگ از کوپلاسیون بنزیدین با دو مولکول نفتیونیک اسید حاصل می شود و در رنگری پنبه و هم چنین به عنوان شناساگر کاربرد دارد (شمای ۳-۱۲): [۱۵۱]



شمای ۳-۸- چگونگی ساخت قرمز کنگو

پ) دی آزوی نوع سوم: دارای فرمول عمومی  $A \rightarrow M \rightarrow E$  می باشند. در این رنگها ماده  $A$  نمک دیازونیومی است که با  $M$  که آمین آروماتیک نوع اول است جفت می شود. سپس ماده  $E$  می تواند خود به نمک دیازونیوم تبدیل شده و با یک ترکیب  $E$  جفت شود. از این رنگها می توان به دیسپرس زرد ۲۳ اشاره کرد (شمای ۳-۱۳): [۱۵۲]

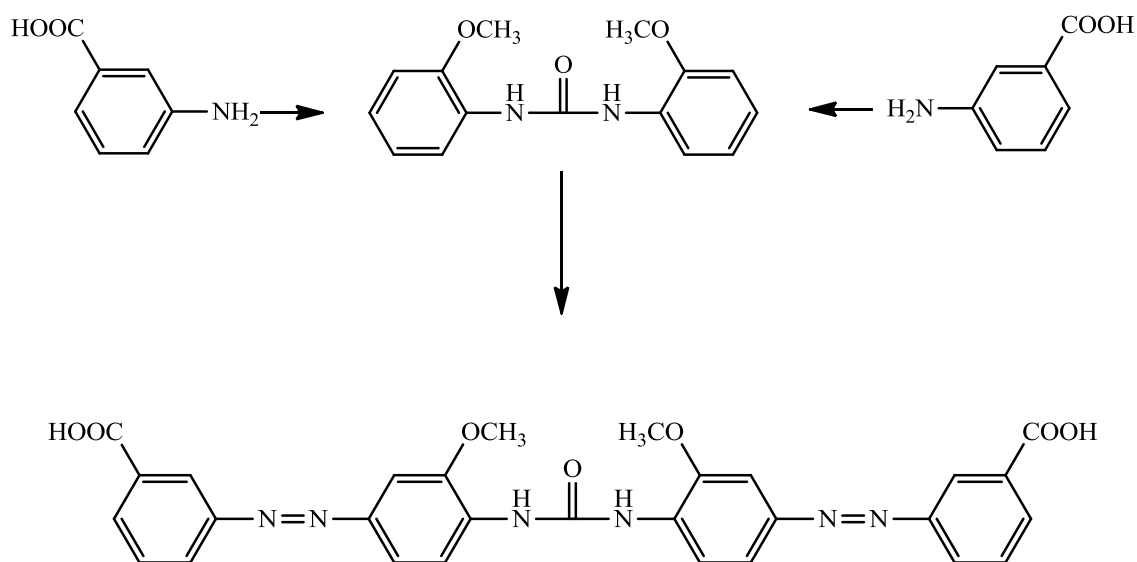


شمای ۳-۹- چگونگی ساخت دیسپرس زرد ۲۳

ت) دی آزوی نوع چهارم: با فرمول عمومی  $A \rightarrow Z.X.Z \leftarrow A$  نمایش داده می شوند و خود به دو دسته تقسیم می شوند:

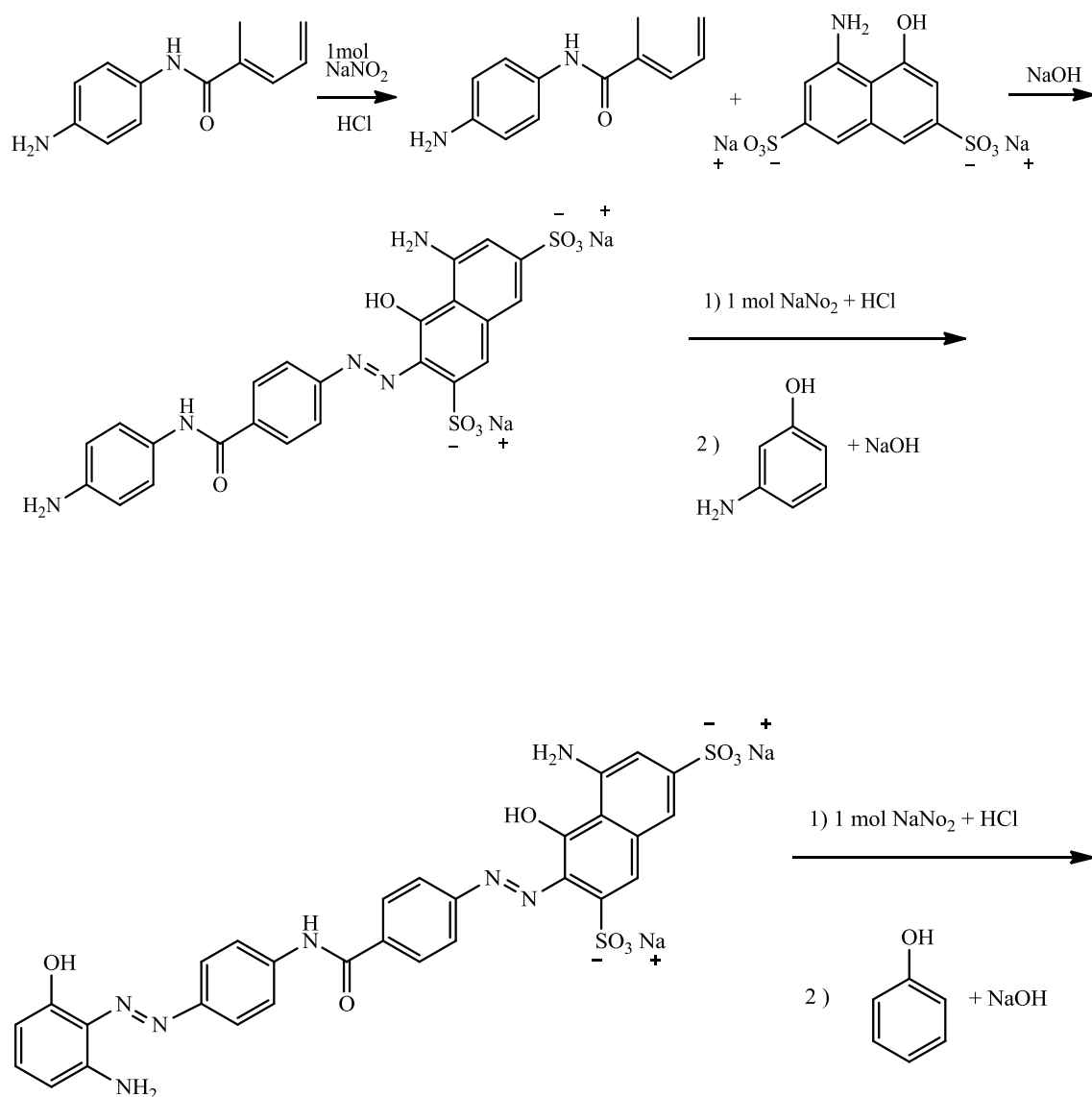
۱- رنگهای دی آزویی که از به هم پیوستن رنگهای مونو آزو ایجاد می شوند، که این رنگهای مونو آزو دارای گروههای آمینی مشتقات اوره هستند.

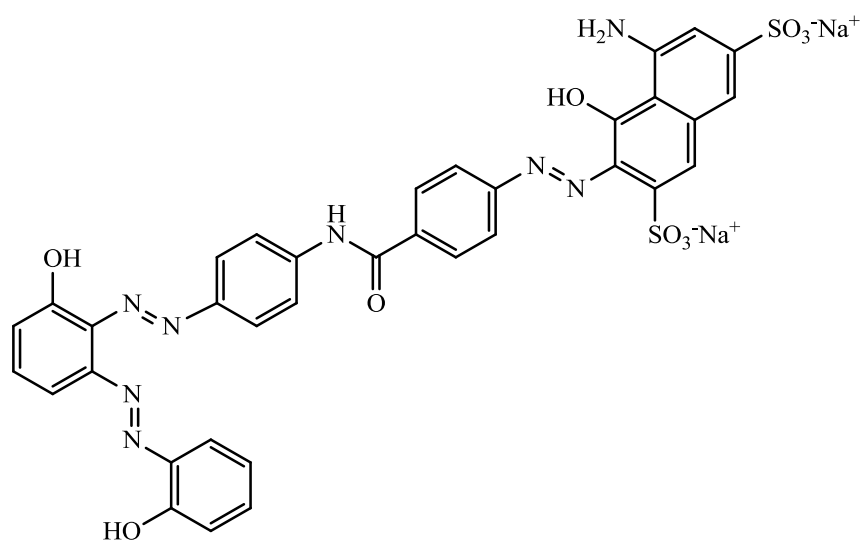
۲- رنگهای دی آزویی که با استفاده از مشتقات اوره به عنوان ماده ی کوپلاسیون تهیه می شوند. از این دسته می توان به رنگ مستقیم زرد ۴۹ اشاره کرد (شمای ۳-۱۴): [۱۵۳]



شمای ۳-۱۰- چگونگی ساخت زرد ۴۹

۳-۲-۴-۳- رنگهای پلی آزو: به طور کلی، پایداری نوری و حرارتی رنگدانه های آزو با افزایش اندازه و پیچیدگی ملکول ها، بهبود می یابد. این رنگها معمولا از نظر سرعت رنگرزی بهتر، ولی از نظر شفافیت ضعیف تر از سایر رنگهای مستقیم هستند. ضمنا واکنش تولید آنها همراه با واکنشهای جانبی بیشتری خواهد بود. در زیر نمونه ای از واکنشهای تولید یک رنگ پلی آزو نشان داده شده است (شمای ۳-۱۵): [۱۵۴]





شماى ۳-۱۱- تولید یک رنگ پلی آزو

فصل چهارم:  
دستگاه‌های مورد استفاده  
در پژوهش تجربی



در این فصل به بررسی دستگاههای مورد استفاده در پروژه و کاربردهای آنها می پردازیم:

**۴-۱- طیف بینی ماورای بنفش- مرئی:** طیف بینی جذبی UV-Vis یک ابزار مفید برای انجام تجزیه های کمی می باشد. در یک طیف نورسنج، نور حاصل از منبع نور (مثلاً لامپ تنگستن) از درون شکاف ورودی عبور کرده و به وسیله منشور یا شبکه پاشیده می شود، سپس نوار باریکی از نور با طول موج یکسان از باریکه پاشیده شده (به طور ایده آل به صورت تکفام یا مونوکروماتیک) از درون یک شکاف دوم گذشته و به سمت سل حاوی نمونه هدایت شده و از آن عبور می کند. هر مقدار از این نور که به وسیله محلول نمونه جذب نمی شود ولی از درون محلول عبور می کند، روی دتکتور دستگاه می افتد، جایی که شدت نور عبوری به طریق الکترونیکی اندازه گیری می شود. مشخصات مهمی که انگیزه به کارگیری این روش را تقویت می کند قابلیت های زیر می باشد:

۱. **کاربرد وسیع:** تعداد زیاد و متنوعی از گونه های آلی و معدنی در گستره های ماورای بنفش و مرئی دارای جذب هستند و در نتیجه اندازه گیری کمی را ممکن می سازند. افزون بر این بسیاری از گونه های غیر جاذب می توانند پس از تبدیل شدن به گونه های جاذب توسط عامل شیمیایی مناسب، مورد تجزیه واقع شوند.

۲. **حساسیت زیاد:** ضرایب جذب مولی در گستره ۱۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰ بویژه برای کمپلکس های انتقال بار گونه های معدنی، عادی اند.

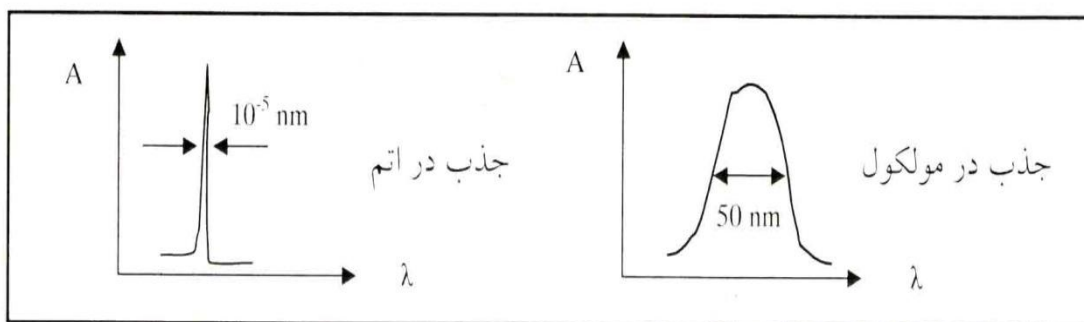
۳. **گزینش پذیری متوسط تا زیاد:** با انتخاب شرایط مناسب می توان ناحیه ای از طول موج را مشخص کرد که در آن تنها جزء مورد اندازه گیری در نمونه، جزء جاذب باشد. افزون بر این هرکجا که همپوشانی نوارهای جذبی اتفاق می افتد، بعضی مواقع تصحیح بر اساس

اندازه‌گیری‌های اضافی در طول موج‌های دیگر، ممکن می‌شود. در نتیجه امکان حذف مراحل جداسازی وجود دارد.

۴. **صحت خوب:** برای یک روش طیفسنجی خطای نسبی در اندازه‌گیری‌های غلظتی در گستره ۱ تا ۳ درصد قرار می‌گیرد.

۵. **آسانی و راحتی:** سرعت انجام کار به آسانی و به سرعت قابل انجام است. [۱۵۵]

در اثر جذب تابش UV-Vis انتقالات الکترونی در لایه ظرفیت یا والانس رخ می‌دهد. نوار جذبی به دست آمده برای اتم‌ها یا مولکول‌ها در حالت گازی تیز و کاملاً مشخص ولی برای مولکول‌ها پهن است (شکل ۴-۱):



شکل ۴-۱- مقایسه‌ی طیف جذبی UV-Vis در دو حالت مولکولی و اتمی

اتم‌ها که در ناحیه UV جذب دارند دارای خطوط بسیار تیزی است که نظیر آن از یک فرایند کوانتایی که بین دو تراز انرژی مجزا رخ می‌دهد، انتظار می‌رود. اما در مولکول‌ها جذب UV در محدوده گسترده‌ای از طول موج اتفاق می‌افتد به این دلیل که مولکول‌ها برخلاف اتم‌ها در دمای اتاق، حالات برانگیخته ارتعاشی و چرخشی بسیاری را دارا می‌باشند، در واقع ارتعاش مولکول‌ها در صفر مطلق هم بطور کامل متوقف نمی‌شود. برخلاف طیف‌های جذبی اتمی، طیف‌های مولکولی اغلب به وسیله نوارهای جذبی که شامل گستره عریضی از طول موجهاست، مشخص می‌شوند. در اینجا، تعداد بیشماری حالت‌های انرژی ارتعاشی و چرخشی برای هر حالت الکترونی وجود دارد. در نتیجه، طیف یک مولکول، اغلب مرکب از نوارهای مجزای نزدیک به هم است. نوارهای منفرد ممکن است آشکار نشوند، مگر اینکه یک دستگاه با تفکیک بالا به کار رود؛ در نتیجه، طیف‌ها به صورت منحنی‌های هموار ظاهر می‌شوند. سرانجام، در حالت متراکم و در حضور مولکول‌های حلال، نوارهای فردی به پهن شدن گرایش پیدا می‌کنند. [۱۵۶]

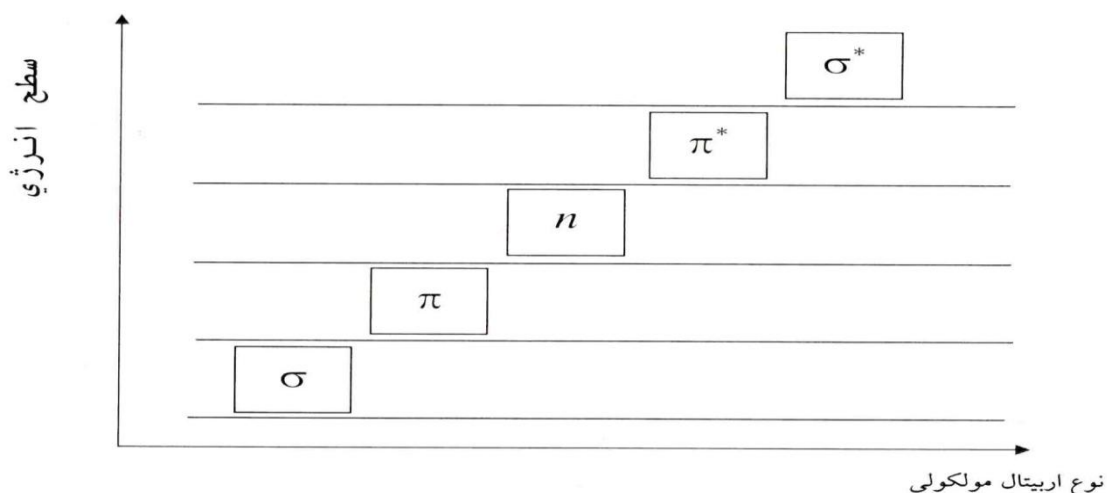
در مورد نظریه ی اوربیتالهای مولکولی و ترازهای انرژی ناشی از تشکیل پیوند در فصل سوم توضیحات کافی داده شد. در اینجا به طور اختصاصی جذب UV-Vis در مولکولهای آلی را مورد بررسی قرار می دهیم:

#### ۴-۱-۱- جذب در مولکولهای آلی:

**الف) انتقال  $\sigma \rightarrow \sigma^*$** : انرژی لازم برای این انتقال در حدود UV خلا است (برای طول موجهای زیر ۱۸۰ نانومتر) که به الکترونهای پیوند یگانه تعلق دارد، مثلاً در پیوند C-H اتان یا متان. این انتقال در ناحیه قابل دسترسی نیست.

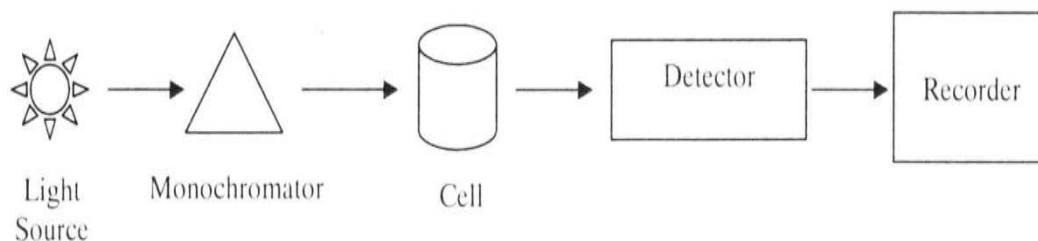
**ب) انتقال  $n \rightarrow \sigma^*$** : این انتقالات در مولکولهای حاوی اتمهایی که دارای جفت الکترونهای غیر پیوندی مانند (O, N, S, Cl, Br, I) هستند، مشاهده می شود. محدوده طول موج آن در حدود ۱۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر است. مثلاً در پیوند  $\text{CH}_3\text{OH}$  تعداد پیکهای جذبی در اینجا بسیار کم است.

**پ) انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$** : بیشترین طیف جذبی ترکیبات آلی به این انتقالات مربوط است. ناحیه طیفی آن ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است. پیکهای حاصل از انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  در اثر افزایش قطبیت حلال به طول موجهای کوتاه تر می رود که به جابه جایی آبی یا هیپسوکرومیک معروف است. مثلاً حلالهای قطبی نظیر آب باعث اثر هیپسوکرومیک روی نوار جذبی گروه کربونیل می شود چرا که سبب پایدار شدن اوربیتال مولکولی  $n$  در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی با حلال می باشد. پیکهای حاصل از انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  در اثر افزایش قطبیت حلال اغلب به طول موجهای بلندتر می رود که به جابه جایی قرمز یا باتوکرومیک معروف است. این انتقالات در مورد ترکیبات حاوی پیوند دوگانه و چندگانه صورت می گیرد (  $\epsilon = 10-100 \text{ L/mol.cm}$  ). [۱۵۷]



شکل ۴-۲- نمودار سطح انرژی بر حسب نوع اوربیتال مولکولی

۴-۱-۲- دستگاه طیف سنج UV-Vis : شکل زیر (شکل ۴-۳) شکل ساده ای از یک دستگاه طیف سنج UV-Vis است:



شکل ۴-۳- ساختار ظاهری یک دستگاه طیف سنج UV-Vis

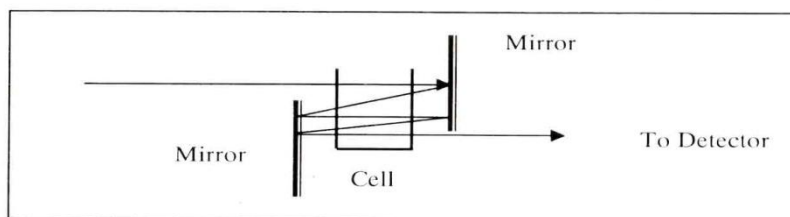
اجزای این دستگاه عبارتند از:

الف) منبع نوری (**Light Source**):

- ۱- ناحیه مرئی: لامپ تنگستن (طول موج ۳۵۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر).
- ۲- ناحیه ماورای بنفش: لامپ تخلیه هیدروژن یا دوتریم (طول موج ۱۸۰ تا ۳۵۰ نانومتر).
- ۳- لامپ قوس گزنون (**Xe**): این لامپ قادر است طول موج ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر را به طور پیوسته تولید کند که در مناطق UV و Vis کاربرد دارد.

ب) تکفام ساز (**Monochromator**):

- ۱- **Filter**: فیلترها شامل فیلترهای جذبی، و تداخلی هستند.
- ۲- **Prism**: اساس کار منشور پخش نور است. شرط منشور بودن یک جسم آن است که ضریب شکست آن در طول موج‌های مختلف تغییر کند. معمولاً تغییرات ضریب شکست در طول موج‌های بالاتر کمتر است.
- ۳- **Grating**: شبکه‌ها شامل دو نوع عبوری و انعکاسی هستند که در نوع عبوری شیارکشی لیزری بر روی صفحه صاف و شفاف نظیر شیشه و در نوع انعکاسی این کار، بر روی صفحه انعکاس دهنده صورت می‌گیرد.
- ۴- سل (**Cell**): منظور از سل ظرفی است که نمونه در آن ریخته می‌شود و می‌باید در منطقه نوری مورد نظر شفاف باشد. عرض سلها معمولاً یک سانتیمتر است.
  - a. منطقه مرئی: شیشه.
  - b. منطقه UV: کوارتز یا سیلیکای گداخته.
 برای محلول‌های خیلی رقیق و گازها از سل‌های چند مسیره استفاده می‌شود.



شکل ۴-۴- ساختار سل UV-Vis

پ) آشکارسازهای UV-Vis: ویژگی مشترک تمام آنها این است که انرژی تابشی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. در اینجا فقط به ذکر نام این آشکارسازها اکتفا می کنیم:

۱- Photo Tube

۲- Photomultiplier Tube

۳- لایه سطحی یا فوتو ولتایی

۴- Photo Array

ت) ثبت (Recorder): ثبت انواع و اقسام گوناگونی داشته که طی سالهای اخیر پیشرفت های زیادی داشته و امروزه به صورت نرم افزارهای کامپیوتری طراحی شده اند که افزون بر داشتن امکانات گسترده، کار با دستگاه های طیف سنج را راحت کرده اند. [۱۵۸]

#### ۳-۱-۴- کاربردهای تکنیک جذبی UV-Vis:

۱. تجزیه کیفی: تشخیص نمونه مجهول در یک نمونه آزمایشی خالص و یا تشخیص یک ترکیب یا گروه عاملی در یک مخلوط آزمایشی است.
  ۲. تجزیه کمی: اندازه گیری یک یا چند ترکیب در حضور هم در یک حلال.
  ۳. تیتراسیون فوتومتری: تعیین پایان تیتراسیون به وسیله فوتومتری.
  ۴. تعیین ثابت تعادل کمپلکس ها.
- در پژوهش انجام شده به وسیله ی ما، تنها بعد کیفی تجزیه مورد نظر است. [۱۵۹]

۳-۱-۴- کاربرد طیف بینی جذبی در تجزیه کیفی: طیف بینی جذبی برای تجزیه کیفی ابزار سودمندی است. شناسایی یک ترکیب خالص با این روش شامل مقایسه تجربی جزئیات طیفی جسم مجهول (نقاط ماکسیمم، مینیمم، عطف) با جزئیات طیفی ترکیبات شناخته شده است؛ هم خوانی نزدیک، دلیل خوبی برای شناسایی شیمیایی تلقی می شود، به ویژه اگر طیف جسم مجهول حاوی تعدادی پیک های تیز و کاملاً مشخص باشد. جذب در ناحیه زیرقرمز به دلیل ساختار ظریفی که در

اغلب طیف‌ها موجود است، برای کارهای کیفی سودمندی خاصی دربر دارد. کاربرد طیف نورسنجی فرابنفش و مرئی برای تجزیه کیفی محدودتر است، زیرا نوارهای جذبی به پهن شدن گرایش دارند و بنابراین فاقد جزئیات هستند. با این حال، بررسی‌های طیفی در این ناحیه اغلب اطلاعات کیفی سودمندی در ارتباط با حضور یا عدم حضور گروه‌های عاملی معینی (مانند کربونیل، آروماتیک نیترو، یا دی ان مزدوج) در ترکیبات آلی، در اختیار می‌گذارد.

کاربرد مهم دیگر، شامل آشکارسازی ناخالصی‌های با جذب بالا در محیط‌های غیرجاذب می‌باشد. اگر پیک جذبی ماده آلوده کننده به قدر کافی ضریب جذب بالایی داشته باشد، حضور آن در مقادیر جزئی می‌تواند به راحتی تشخیص داده شود.

به هر حال، قطعیتی که با آن می‌توان شناسایی ترکیبات را به وسیله اندازه‌گیری جذب انجام داد، به طور مستقیم به تعداد مهم طیفی مشابهی (پیکها، مینیم‌ها و نقاط عطف) که می‌توان بین مجهول و یک استاندارد مرجع معتبر مشاهده کرد، بستگی دارد. برای نواحی فرابنفش و مرئی، تعداد این نقاط مهم ویژه اغلب محدود است، از این رو، شناسایی مبتنی بر یک جفت تک از طیف‌ها ممکن است ایجاد سردرگمی کند. بعضی اوقات، همانندی مجهول و استاندارد را می‌توان به وسیله مقادیر طیف‌های آنها در حلال‌های دیگر، در pH های متفاوت، یا بعد از اعمال شیمیایی مناسب تأیید کرد. ولی متاسفانه، پیکهای جذبی الکترونی بسیاری از رنگسازها تا حد زیادی تحت تاثیر جنبه‌های ساختارهای گروه‌های غیرجاذب متصل شده به رنگسازها قرار نمی‌گیرند، در نتیجه فقط گروه‌های عاملی جاذب را می‌توان شناسایی کرد و برای تعیین جنبه‌های باقیمانده ترکیب مورد مطالعه باید از سایر روش‌ها سود برد. [۱۶۰]

**الف) اثر حلال در تجزیه ی کیفی:** عواملی که باید در انتخاب یک حلال مدنظر قرار گیرند نه تنها شامل شفافیت آن در ناحیه طیفی مورد نظر است، بلکه شامل اثرات احتمالی آن بر روی سیستم جاذب نیز می‌باشد. به طور کلی حلالهای قطبی مانند آب، الکلها، استرها، کتونها به محو کردن ساختار ظریف ناشی از اثرات ارتعاشی گرایش دارند؛ طیفهای نزدیک به طیفهای فازگازی را می‌توان در حلالهای غیرقطبی مانند هیدروکربنها مشاهده کرد. افزون بر این، مواضع ماکزیمم های جذب، تحت تاثیر ماهیت حلال قرار می‌گیرند. بدیهی است که طیف تهیه شده برای مقاصد شناسایی باید در همان حلالی گرفته شود که طیف مورد مقایسه در آن به دست آمده است. [۱۶۱]

جدول ۴-۱- محدوده ی جذبی UV-Vis برای حلالهای مختلف

حد پایین $\lambda$ (nm)	حلال	حد پایین $\lambda$ (nm)	حلال
۲۶۰	کربن تتراکلراید	۱۸۰	آب
۲۱۰	دی اتیل اتر	۲۲۰	اتانول
۳۳۰	استون	۲۰۰	هگزان
۳۲۰	دی اکسان	۲۰۰	سیکلوهگزان
۳۲۰	سلوسولو	۲۸۰	بنزن

ب) اثر عرض شکاف: طیفهای جذبی که برای مقایسه ی کیفی به کار می روند، باید با باریکترین عرض شکاف ممکن ایجاد شوند. در غیر این صورت، مقدار قابل توجهی از جزئیات طیف ممکن است تلف شود.

۴-۱-۴- دستگاه UV-Vis مورد استفاده در پروژه: دستگاه ماورای بنفش - مرئی مورد استفاده در این پژوهش از نوع V-510 - Jasco می باشد (شکل ۴-۵):



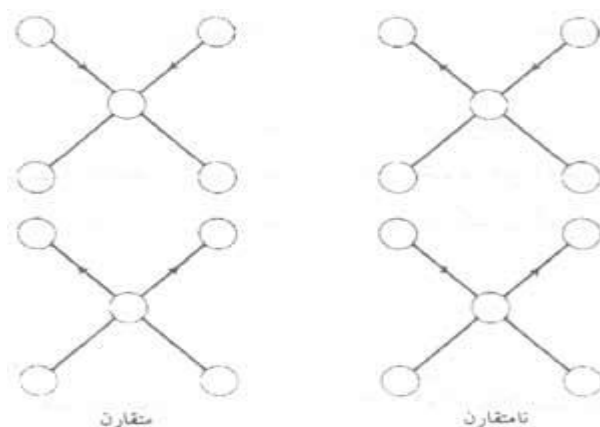
شکل ۴-۵- دستگاه UV-Vis مورد استفاده در پروژه

۴-۲- طیف بینی مادون قرمز: طیف بینی مادون قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهشهای ارتعاشی مولکولها و یونهای چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیائی به کار می‌رود. همچنین این روش عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیفهای این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی پیکهای ماکسیمم و مینیمم دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شود.

در مولکولها دو نوع ارتعاش وجود دارد که اصطلاحاً ارتعاشهای کششی و خمشی نامیده می‌شوند. ارتعاش کششی به دو صورت متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شود. هر گاه یک نیم تناوب کششی نامتقارن رخ دهد، گشتاور دو قطبی در یک جهت تغییر می‌یابد و در نیم تناوب دیگر، گشتاور دو قطبی در جهت مخالف جابه‌جا می‌گردد. بدین ترتیب گشتاور دو قطبی با فرکانس ارتعاشی مولکول، نوسان می‌نماید (این نوسان باعث ارتقای مولکول به نوار جذبی مادون قرمز می‌گردد و به همین علت آن را فعال مادون قرمز می‌نامند). در حالت ارتعاش کششی متقارن، دو اتم در یک نیم تناوب ارتعاشی، در جهات مختلف حرکت می‌کنند که در این صورت تغییر نهایی در گشتاور دو قطبی مولکول به وجود نمی‌آید و به همین علت آن را غیرفعال مادون قرمز می‌نامند. در این حالت، تغییر در فواصل درون مولکولی، بر قابلیت قطبی شدن پیوندها اثر می‌گذارد. لذا در قطبش پذیری مولکول تغییر حاصل می‌شود و این حالتی است که در طیف بینی رامان مورد توجه قرار می‌گیرد.

برهم‌کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکولهای آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول این است که گشتاور دو قطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف الکترومغناطیسی ناحیه بین  $0/8$  تا  $400$  میکرومتر مربوط به ناحیه مادون قرمز است ولی ناحیه ای که جهت تجزیه شیمیائی مورد استفاده قرار می‌گیرد، بین  $0/8$  تا  $50$  میکرومتر است. ناحیه ی بالاتر از  $50$  میکرومتر را ناحیه ی مادون قرمز دور، ناحیه ی بین  $0/8$  تا  $2/5$  میکرومتر ناحیه ی مادون قرمز نزدیک و ناحیه ی بین  $8$  تا  $25$  میکرومتر را ناحیه ی اثر انگشت می‌نامند. هر جسم در این ناحیه یک طیف مخصوص به خود دارد که برای شناسایی گروههای عاملی آن به کار می‌رود. [۱۶۲]





شکل ۴-۶- ارتعاشات متقارن و نامتقارن در یک مولکول فرضی

۴-۲-۱- تجزیه ی کیفی در طیف بینی مادون قرمز: برای شناسایی کیفی یک نمونه ی مجهول، نوع گروههای عاملی و پیوندهای موجود در مولکولهای آن، طیف مادون قرمز نمونه را رسم نموده و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف IR اجسام را نشان می دهند، طول موج یا عدد موج گروهها و پیوندها را شناسایی می کنند.

در طیف نورسنجی معمولی IR، طیف الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی تا مادون قرمز گسترده می شود. سپس بخش کوچکی از آن بر حسب فرکانس یا طول موج به آشکارساز رسیده و ثبت می شود. در این حالت طیف به دست آمده، در محدوده ی فرکانس یا طول موج ثبت خواهد شد. ویژگی FT-IR این است که تمام طول موجهای ناحیه ی طیفی مورد نظر در یک زمان به نمونه تابیده می شود. در حالی که در روشهای پاشنده تنها بخش کوچکی از طول موجها در یک زمان به نمونه می رسند. بنابراین سرعت، قدرت تفکیک و نسبت سیگنال به نویز در روش تبدیل فوریه برتری قابل ملاحظه ای نسبت به روش معمولی IR دارد.

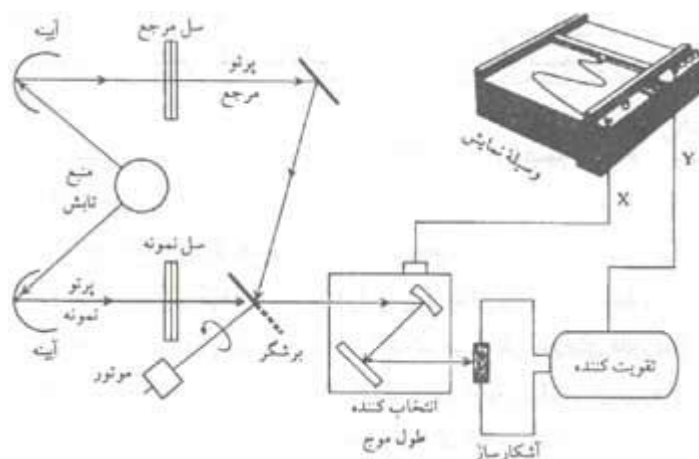
۴-۲-۲- کاربردهای طیف بینی مادون قرمز: برخی اطلاعاتی که می توان از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) بدست آورد شامل موارد ذیل است:

۱. شناسایی کیفی و کمی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین نوع گروه عاملی و پیوندهای موجود در مولکولهای آن.

۲. برای تعیین مقادیر بسیار کم یون هیدروژن فسفات در هیدروکسی آپاتیت که در اعضای مصنوعی مورد استفاده قرار می گیرد.

۳. همچنین برای آنالیز برخی داروهای حاوی نانو ذرات مورد استفاده قرار می گیرد. [۱۶۳]

در شکل زیر ساختار ظاهری یک دستگاه طیف بینی مادون قرمز آمده است:



شکل ۴-۷- ساختار کلی یک دستگاه طیف بینی مادون قرمز

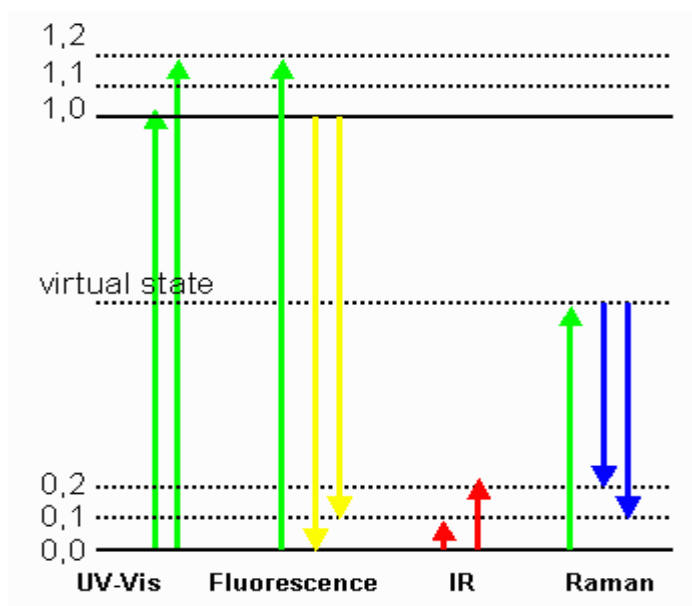
۳-۲-۴- دستگاه FT-IR مورد استفاده در پروژه: دستگاه مادون قرمز تبدیل فوریه ی مورد استفاده در این پژوهش از نوع Jasco - 410 است (شکل ۴-۸):



شکل ۴-۸- دستگاه FT-IR مورد استفاده در پروژه

۳-۴- طیف بینی رامان: پراکندگی رامان به پراکنش غیرکشسان فوتون می‌گویند. وقتی نور از یک اتم یا مولکول پراکنده می‌شود، بیشتر فوتونها کشسان پراکنده می‌شوند (پراکندگی رایلی). این فوتونها انرژی، بسامد و طول موج یکسانی با فوتونهای فرودی دارند. با این حال نسبت کمی از فوتونها (تقریباً یک فوتون از ده میلیون) با طول موج متفاوت (و معمولاً کمتری) پراکنده می‌شوند، به همین دلیل پدیده پراکندگی رامان دارای علامت ضعیفی است.

برهم‌کنش نور با ماده در ناحیه زیر قرمز می‌تواند به دو صورت جذب و پراکندگی انجام گیرد. این دو پدیده اساس شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات به دو روش طیف نورسنجی جذبی زیرقرمز و پراکندگی رامان را تشکیل می‌دهند. [۱۶۴]

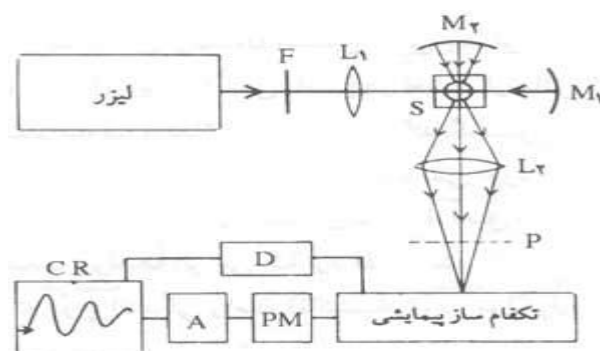


شکل ۴-۹- نمودار پراکندگی رامان

با توجه به توانایی‌های لیزر از جمله قابلیت تشدید، تمرکز و اهمیت این خواص در رابطه با پدیده رامان، لیزر به عنوان منبع مناسبی برای طیف سنجی رامان به شمار می‌رود. در این روش عموماً از لیزرهای آرگون و کریپتون استفاده می‌شود. (چون موج پیوسته بالایی دارند). البته اغلب لیزرهای رنگینه‌ای قابل تنظیم در پراکندگی رامان به کار برده می‌شوند.

نور تکفام لیزر He - Ne بسته به شرایط میل نمونه و هدف آزمایش به وسیله عدسی (L) متمرکز و یا باز می‌شود. نمونه در سلی قرار دارد که باید از شفافیت مناسبی برخوردار باشد. تابش پس از عبور از نمونه به آینه مقعر M برخورد و پرتوهایی که پراکندگی نیافته‌اند دوباره به سوی نمونه باز

می‌گردند. بدین ترتیب میان گذری نوری افزایش می‌یابد. پرتوهای پراکنده شده در جهت‌های مختلف توسط یک عدسی همگرا ( $L$ ) که در یک طرف سل نمونه تعبیه گردیده، جمع‌آوری می‌شود. از سوی دیگر یک آینه مقعر ( $M$ ) برای افزایش پرتوهای پراکنده شده در سمت مقابل دستگاه قرار دارد. قطبش پرتو خروجی از عدسی توسط قطبش‌سنج ( $P$ ) مورد بررسی قرار می‌گیرد. در صورتی که این اندازه‌گیری صورت نپذیرد، پرتو مستقیماً وارد تکفام‌ساز پیمایشی می‌شود و سپس به یک آشکار ساز ( $PM$ ) هدایت می‌گردد. از آنجا که پراکندگی رامان شدت ضعیفی دارد لذا از یک تقویت‌کننده الکتریکی ( $A$ ) استفاده می‌شود. نهایتاً به کمک ثابت ( $CR$ ) تغییرات شدت بر حسب فرکانس ثبت می‌گردد. البته برای کنترل کل سیستم، از یک دستگاه هماهنگ‌کننده ( $D$ ) نیز استفاده می‌شود. [۱۶۵]



شکل ۴-۱۰- ساختار ظاهری یک دستگاه رامان با منبع لیزری

۴-۳-۱- کاربردهای طیف بینی رامان: طیف سنجی رامان برای شناسایی ساختار مولکولی بسیار مناسب است. با این روش تعیین فرکانسهای چرخشی و ارتعاشی مولکول، ارزیابی هندسی و حتی تقارن مولکول‌ها امکان پذیر است. در برخی موارد که امکان تعیین ساختار مولکولی وجود ندارد، می‌توان با تکیه بر فرکانسهای ثبت شده، قرار گرفتن اتم‌ها در یک مولکول را بررسی کرد. اطلاعاتی که توسط طیف سنجی مادون قرمز و رامان به دست می‌آید، بسیار مشابه هستند. به تازگی ساختار پیچیده مولکول‌های زیستی با طیف سنجی رامان تعیین شده است. طیف رامان اطلاعات با ارزشی را نیز در زمینه فیزیک حالت جامد ارائه می‌کند. چون طیف سنجی رامان را می‌توان به راحتی برای مطالعه اجزا و گروههای شیمیایی در محیط آب به کاربرد، استفاده از این تکنیک در مطالعه ی موجودات زنده از اهمیت خاصی برخوردار است. [۱۶۶]

برخی از کاربردهای مهم طیف سنجی رامان در فناوری نانو عبارتست از:

۱. شناسایی و جداسازی برخی از ترکیبات آلی و معدنی.

۲. تعیین ساختار شیمیائی ترکیبات.

۳. تعیین شرایط مرزی برای میدان الکتریکی در نزدیکی سطح.

۴. رای تعیین قطر کربن و کایرالیته کربن (کربن کایرال، کربنی است که چهار گروه اتم متصل به آن متفاوت باشد) و تعیین قطر نانو ذرات معدنی می توان از طیف سنج رامان استفاده نمود.

۵. با استفاده از طیف سنج رامان برای آنالیز ذرات نانومقیاس برخی از ملکولهای آلی و نانو کریستالهای DNA و نانو تیوب کربن می توان استفاده نمود. [۱۶۷]

۲-۳-۴- دستگاه رامان مورد استفاده در پروژه: مشخصات دستگاه مورد استفاده در پروژه ی ما که منبع آن از نوع لیزری می باشد در جدول ۴-۱۰ و تصویر آن در شکل ۴-۱۱ آمده است:

جدول ۴-۲- مشخصات دستگاه رامان مورد استفاده در پروژه

1- Almega Thermo Nicolet Dispersive Raman Spectrometer
2- The spectral Range $100-4200\text{ cm}^{-1}$
3- Laser: second harmonic @532 nm of a Nd:YLF laser
4- Resolution @ $4\text{cm}^{-1}$
5- Laser power is 100 Mw, but we usually use 30 mW in order to keep the samples safe.
6- We usually use 32 scans which take something around 3 minutes.



شکل ۴-۱۱- دستگاه رامان مورد استفاده در پروژه

۴-۴- طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته (NMR): برخی هسته‌ها، مانند الکترون به دور محور خود حرکت چرخشی دارند. در حضور یک میدان آهنربایی خارجی، یک هسته در حال چرخش تنها تعداد معدودی جهت‌گیری پایدار دارد. رزونانس مغناطیس هسته (NMR) هنگامی ایجاد می‌شود که یک هسته اسپین دار با جذب تابش الکترومغناطیسی به مقدار کافی، در حضور یک میدان آهنربایی از یک جهت‌گیری با انرژی پایین تر به یک جهت‌گیری با انرژی بالاتر برانگیخته شود. طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته شامل اندازه‌گیری میزان انرژی لازم برای تغییر هسته‌های اسپین دار از یک جهت‌گیری پایدار به جهت‌گیری ناپایدارتر در یک میدان مغناطیسی است. از آنجا که هسته‌های اسپین‌دار در میدان مغناطیسی در فرکانس‌های مختلف تغییر جهت می‌دهند، فرکانس متفاوتی از تابش جذبی برای عوض کردن جهت‌گیری هسته‌های اسپین‌دار نیاز می‌باشد. فرکانسی که در آن جذب صورت می‌گیرد برای تجزیه و طیف‌سنجی به کار برده می‌شود.

شیمیدان‌ها دریافته‌اند که محیط مولکولی اجسام بر جذب تابش توسط هسته‌ها در حضور یک میدان مغناطیسی اثر می‌گذارد و این اثر می‌تواند به ساختمان مولکول ارتباط داده شود. از آن پس رشد روش طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته انفجارآمیز بوده است و این روش اثر قابل توجهی در توسعه شیمی آلی، شیمی معدنی و بیوشیمی داشته است. [۱۶۸]

اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین در هسته‌ها توسط عدد کوانتومی اسپین هسته مشخص می‌شود. عدد کوانتومی اسپین هسته هر عدد صحیح یا نیمه صحیح می‌تواند باشد. در هسته‌هایی مانند  $^{16}\text{O}$  و  $^{12}\text{C}$  که فاقد اسپین هستند، عدد کوانتومی اسپین هسته صفر است. هسته‌هایی که بدون اسپین‌اند و بنابراین اندازه حرکت زاویه‌ای اسپین ندارند، نمی‌توانند توسط طیف‌سنجی NMR آشکار شوند. هسته‌های اسپین‌داری که توزیع بار کروی دارند، دارای عدد کوانتومی اسپین  $1/2$  هستند. نمونه‌هایی از این هسته‌ها شامل  $^{13}\text{C}$ ،  $^{19}\text{F}$ ،  $^3\text{H}$ ،  $^{15}\text{N}$ ،  $^{31}\text{P}$  و  $^1\text{H}$  می‌باشد که دارای عدد کوانتومی  $1/2$  و گشتاور مغناطیسی هستند. برای آنکه یک هسته در میدان آهنربایی تابش الکترومغناطیس را به مقدار زیاد جذب کند، باید در نمونه از فراوانی بالایی برخوردار باشد و همچنین باید گشتاور مغناطیسی یا  $\mu$  نسبتاً بزرگ داشته باشد. هسته‌هایی که هر دو خاصیت مورد بحث را دارند شامل  $^1\text{H}$ ،  $^{19}\text{F}$  و  $^{31}\text{P}$

می‌باشد. به طور معمول بیشتر اندازه‌گیری‌های NMR برای  $^1\text{H}$  انجام می‌شود. اندازه‌گیری سایر هسته‌ها اغلب با استفاده از روش‌های افزایش علامت به منظور مشاهده طیف، انجام می‌شود. معمولاً از میان هسته‌هایی با فراوانی نسبی پایین که رزونانس مغناطیس هسته را نشان می‌دهند،  $^{13}\text{C}$ ،  $^{15}\text{N}$ ،  $^{17}\text{O}$  بیشتر مورد توجه شیمیدان‌ها قرار دارد. روش رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدورژن ( $^1\text{H}$ ) که بیشتر از دیگر هسته‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای گشتاور مغناطیسی در حدود  $\mu = 7927/2$  است برای اسپین‌های هسته‌ای  $1/2$ ، اختلاف انرژی بین دو سطح اسپین در یک میدان مغناطیسی داده شده متناسب با گشتاور مغناطیسی آن خواهد بود.

در اکثر موارد حساسیت دستگاه‌های تشدید مغناطیسی هسته‌ای غیر پروتونی مثل  $^{13}\text{C}$  و غیره در مقایسه با  $^1\text{H}$ NMR کمتر است. هم‌چنین در بیشتر ترکیبات، فراوانی طبیعی هسته‌های مغناطیسی غیر پروتونی به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر از پروتونی است. این عامل سبب می‌شود که طیف‌های NMR هسته‌های غیر پروتونی، سیگنال به نوبه نسبتاً پایینی داشته باشند. پیک‌های این طیف‌ها کوچک هستند و اغلب اگر از دستگاه یکسانی که برای NMR هسته‌های پروتونی (PMR) به کار رفته استفاده شود، طیف آنها را نمی‌توان مشخص کرد. با توجه به پایین بودن سیگنال به نوبه در این موارد، بیشتر دستگاه‌های طراحی شده برای ثبت طیف‌های NMR هسته‌های غیر پروتونی از چند پیمایش همراه با تکنیک میانگین‌گیری از علامت استفاده می‌کنند. متداول‌ترین دستگاه‌ها برای استخراج پیک‌های طیفی از تبدیل فوریه استفاده می‌کنند. دستگاه‌های تبدیل فوریه برای تهیه طیف‌های PMR محلول‌های رقیق و مولکول‌های پیچیده، مانند پروتئین‌ها، که در آنها مقدار یک پروتون ویژه در مولکول اندک است، نیز به کار می‌روند. تفاوت طیف‌های PMR و سایر طیف‌های NMR در محدوده جابجایی شیمیایی است. محدوده جابجایی شیمیایی برای PMR در اکثر موارد ppm ۱۰ است، در حالی که برای هسته  $^{13}\text{C}$  مقدار جابجایی شیمیایی تا حدود ppm ۲۰۰ است. این مقدار برای طیف‌های  $^{19}\text{F}$  و  $^{31}\text{P}$  به ترتیب برابر ppm ۳۰۰ و ppm ۴۰۰ است. در روش‌های NMR معمولاً واحدهای مورد استفاده به صورت زمان (ثانیه)، زاویه (درجه یا رادیان)، درجه حرارت (کلوین)، قدرت میدان مغناطیسی (تسلا)، انرژی (ژول)، ارتعاش (دور بر ثانیه) و توان (وات) می‌باشد. [۱۶۹]

#### ۴-۱- اجزای تشکیل دهنده دستگاه NMR :

**الف) آهن ربا:** در طیف‌سنجی تجاری NMR هم آهن‌رباهای دائم و هم آهن‌رباهای الکترومغناطیسی با ابعاد بزرگ مورد استفاده قرار می‌گیرند. نوعاً میدانی در حدود ۱۴۰۰۰ گوس بین قطعات قطبهای مغناطیسی که قطری برابر ۱۲ اینچ یا بیشتر دارند، برقرار می‌شود. مشخصات کارکردی آهن‌ربا به خصوص برای کارهای با تفکیک بالا، حساس و پراهمیت است. میدان ایجاد شده باید در محوطه‌ی حضور نمونه، تا یک قسمت در ۱۰۸ همگن باشد و باید تا درجه‌ی مشابهی در زمانهای کوتاه پایدار بماند. برای داشتن چنین خصوصیتی، به ابزارسازی تکامل یافته‌ای که مجهز به ابزاری جهت تصحیح در افت و خیز است، نیاز می‌باشد.

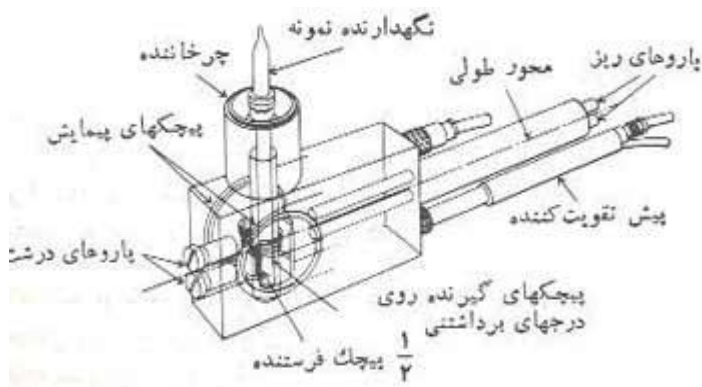
**ب) پیمایش گر میدان مغناطیسی:** استقرار یک جفت سیم‌پیچ به صورت موازی با سطوح مغناطیسی، تناوب میدان اعمال شده در یک گستره‌ی کوچک را امکان‌پذیر می‌سازد. با تغییر یک جریان مستقیم از میان این سیم‌پیچها، میدان مؤثر را می‌توان بدون از دست دادن همگنی میدان، تا چند صد میلی‌گوس تغییر داد. معمولاً قدرت میدان به طور خودکار و به طور خطی با زمان تغییر می‌کند و این تغییر با حرکت کاغذ ثبات همزمان است. برای یک دستگاه ۶۰ مگا هرتزی، گستره‌ی پیمایش میدان برابر ۱۰۰۰ هرتز (۲۳۵ میلی‌گوس) یا چیزی حدود آن است.

**پ) منبع فرکانس رادیویی:** علامت حاصل از یک نوسانگر فرکانس رادیویی (فرستنده) به داخل یک زوج سیم‌پیچی که عمود بر مسیر میدان نصب شده‌اند، خورانده می‌شود و در نتیجه یک پرتو تابش قطبیده‌ی مسطح به دست می‌آید. معمولاً از یک نوسانگر ثابت دقیقاً ۶۰ مگاهرتزی استفاده می‌شود. فرکانس برای کار با تفکیک بالا، باید تا حدود یک قسمت در ۱۰ درجه ثابت باشد. توان خروجی این منبع کمتر از وات است و باید به مقدار یک درصد در یک فاصله زمانی چندین دقیقه ثابت باشد.

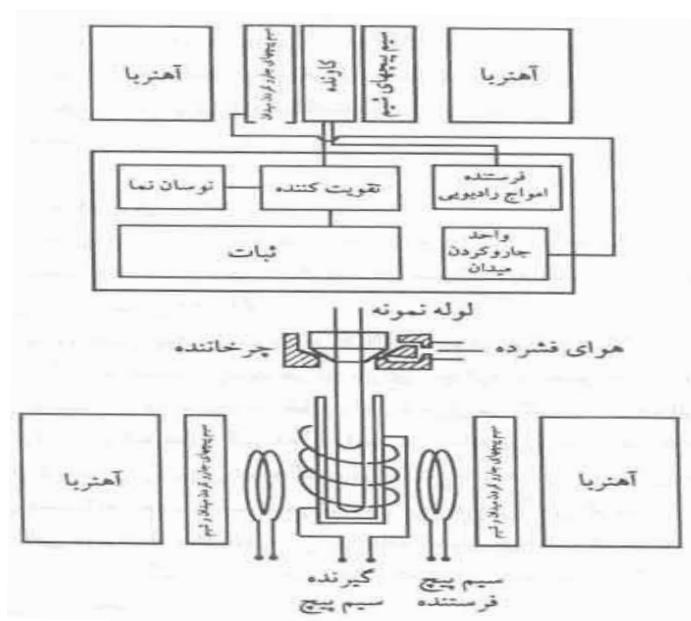
**ت) آشکارساز و سیستم ثبات:** علامت فرکانس رادیویی ایجاد شده توسط هسته‌های در حال رزونانس، به وسیله سیم‌پیچی که ظرف نمونه را احاطه کرده است و به صورت عمود بر سیم‌پیچ منبع قرار دارد، آشکار می‌شود. علامت الکتریکی تولید شده در سیم‌پیچ‌ها کوچک است و باید به ضریبی برابر ۱۰ درجه یا بیشتر تقویت گردد تا بتواند ثبت شود.



ث) ظرف نگهدارنده نمونه: سلول متداول برای نمونه در NMR مرکب از یک لوله شیشه‌ای به قطر ۵ میلی‌متر است که حدود ۰/۴ میلی‌متر از مایع در آن قرار می‌گیرد. لوله‌های کوچکتر برای نمونه‌هایی با حجم کمتر نیز در دسترس است. [۱۷۰]



شکل ۴-۱۲- سل نگهدارنده ی نمونه در دستگاه NMR



شکل ۴-۱۳- ساختار ظاهری یک دستگاه NMR

۴-۲- کاربردهای طیف بینی NMR: پاره ای از کاربردهای این طیف بینی مهم عبارتند از:

۱. مطالعه ساختار میکرومولکولها و ترکیبات آلی موجود در محلولها.
۲. مطالعه ساختار شیمیایی مواد با استفاده از NMR یک بعدی.

۳. تعیین ساختار مولکولهای مواد جامد با استفاده از NMR حالت جامد.
  ۴. مطالعه ساختار مولکولهای بسیار پیچیده با استفاده از NMR دو بعدی.
  ۵. ارایه اطلاعات ساختاری با دقت نانومتر از ساختارهای پیچیده بیولوژیک مانند ویروسها.
  ۶. روشهای NMR معمولی قادر به تعیین مشخصات ساختار نانویی یا پدیده های همراه با جداسازی با درجه خلوص در مقیاس نانو نیستند، زیرا که اندازه های نانویی نیاز به  $10^{18}$  اسپین هسته ای برای تولید سیگنالهای قابل ملاحظه دارد. از این رو روشهای رزونانس مغناطیس هسته ای Beta که بعداً توسعه پیدا کرده اند، سیگنال های دریافتی آنها بسیار حساس و در حدود ۱۰ برابر روش های معمولی است و برای تعیین خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی لایه ها و سطوح بسیار نازک در مقیاس نانو به کار می رود.
  ۷. مطالعه فیزیولوژی سلولها و غلظت درون یاخته های سلولی. [۱۷۱]
- ۳-۴-۴- دستگاه NMR مورد استفاده در پروژه: دستگاه NMR مورد استفاده در این پژوهش از نوع 500 MEGA HERTZ - BRUKER است (شکل ۴-۱۳):



شکل ۴-۱۴- دستگاه NMR مورد استفاده در پروژه

۴-۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM): در میکروسکوپ نوری شاید بتوان با تغییر انحنای (تقعر و تحدب) سطح عدسی‌ها و تعداد آنها بزرگنمایی تصاویر را به هر مقدار زیاد کرد اما به علت بلند بودن طول موج نور عملاً تصاویر در بزرگنمایی‌های بالای ۲۰۰۰ وضوح خود را از دست می‌دهند. منظور از وضوح یا Resolution کمترین فاصله بین دو نقطه‌ای است که بتوان آنها را با دیدن از هم تفکیک کرد.

در میکروسکوپ الکترونی بجای نور از شعاع الکترونی استفاده می‌شود. چون طول موج الکترون بسیار کوتاه است میتوان در میکروسکوپیهای الکترونی بزرگنمایی تصاویر را بسیار بالا برد (تا حد یک میلیون برابر در بعضی از میکروسکوپیهای الکترونی و یا بیشتر).

با این حال، استفاده از اشعه الکترونی محدودیتهای خاصی نیز ایجاد می‌کند؛ از جمله اینکه شعاع الکترون تک طول موج می باشد و تصاویر حاصله سیاه و سفید هستند (رنگی نیستند)، اما در سیستمهای مدرن که مجهز به نرم افزار Image analysis هستند می توان با ایجاد رنگهای مصنوعی (Pseudo-color) تصاویر نسبتاً رنگی بدست آورد. دومین محدودیت این است که الکترون بر خلاف نور نمی تواند به آسانی در هوا حرکت کند، در نتیجه باید در مسیر حرکت الکترون و محفظه نمونه خلأ بسیار قوی ایجاد کرد. با استفاده از یک پمپ Rotary و یک پمپ Diffusion خلأ مورد نیاز ایجاد میشود. [۱۷۲]

در میکروسکوپ الکترونی روبشی، الکترون به سطح نمونه تابیده می شود و سپس منعکس می گردد و توسط دتکتورها جمع آوری می شود و تبدیل به فوتون نوری می گردد تا تصویر مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی تصویر می دهد. منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) معمولاً از نوع انتشار ترمیونیکی فیلامان یا رشته تنگستنی است اما استفاده از منابع گسیل

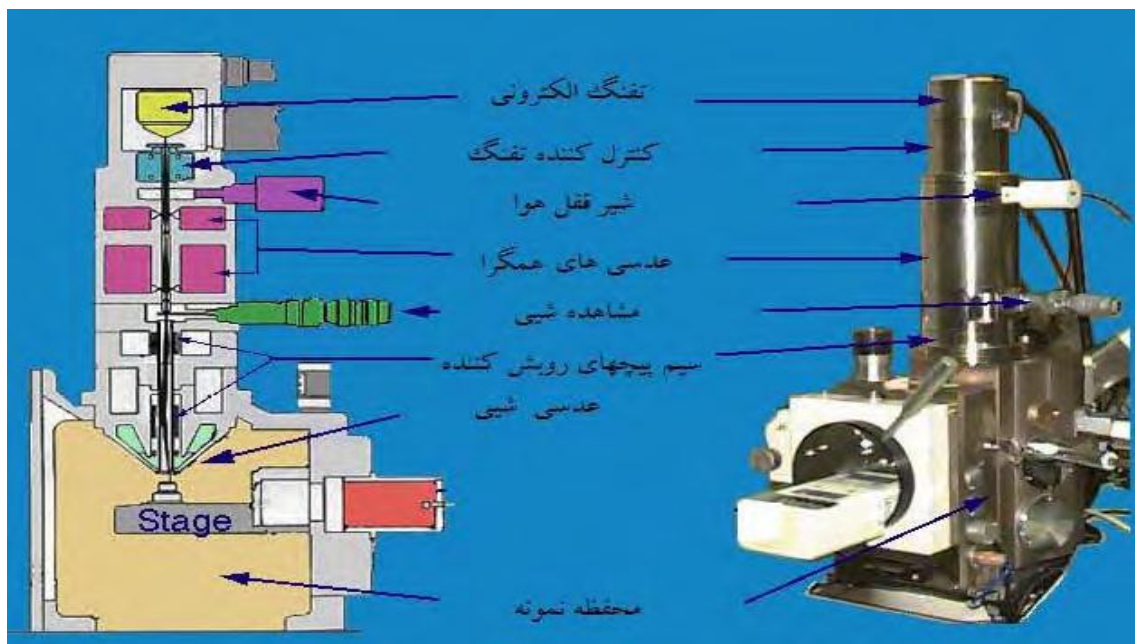
میدان برای قدرت تفکیک بالاتر، افزایش یافته است. منابع گسیل میدانی به خلا بسیار بالاتری نیاز دارند ولی عمر بسیار طولانی تری دارند، ضمناً وضوح تصاویر حاصله از آنها بیشتر است.

معمولاً الکترون ها بین یک تا ۳۰ کیلو الکترون-ولت شتاب داده می شوند. برای بدست آوردن بزرگنمایی های بالاتر و وضوح بیشتر از ولتاژ بیشتری استفاده میشود، تا الکترون شتاب و انرژی بیشتری داشته باشد. سپس دو یا سه عدسی متمرکز کننده پرتو الکترونی را کوچک می کنند، تا حدی که در موقع برخورد با نمونه قطر آن حدوداً بین ۲ تا ۱۰ نانومتر است. در آغاز کار، پمپ Rotary خلا را به  $10^{-3}$  تور میرساند و سپس پمپ Diffusion فعال می گردد و خلا را در داخل میکروسکوپ به  $2 \times 10^{-6}$  تور می رساند تا سیستم شروع بکار نماید. [۱۷۳]

سطوح نمونه هایی که با میکروسکوپ SEM بررسی میشوند باید دارای هدایت الکتریکی باشند وگرنه الکترونی که به سطح نمونه تابیده میشود، دفع نمی گردد و روی سطح باقی می ماند و ایجاد شارژ ساکن میکند، الکترونهاى بعدی با این شارژ ساکن با بار همنام برخورد می کنند دفع و یا منحرف میشوند و در نتیجه تصویر حاصله ناپایدار میگردد و پدیده ای بنام Charging effect رخ میدهد که در بعضی جاهای سطح روشنائی تصویر با ایجاد شارژ ساکن زیاد میشود و دوباره با رفع ناقص آن تیره میشود. با نشان دادن لایه نازکی از طلا و یا کربن سطوح نمونه های غیر هادی هدایت الکترونی پیدا میکند و الکترونهاى سطحی دفع می شوند، مشکل فوق حل میشود و وضوح تصاویر نیز بهبود می یابد. [۱۷۴]

روش نشان دادن طلا P.V.D یا Physical vapor deposition می باشد. نام دستگاه لایه نشانی طلای ما Sputter coater است. در این نوع لایه نشانها، مولکول های گاز آرگون سطح طلا را بمباران میکنند و آن را یونیزه میکنند، مخلوطی از مولکولهای گاز و یونهاى طلا پلاسمایی را تشکیل

میدهند با بار مثبت که روی نمونه دارای بار منفی بطور فیزیکی می‌نشینند (پیوند شیمیایی ایجاد نمیشود). لایه‌های تشکیل شده دارای ضخامت حدود ۱۰۰ آنگستروم (چند لایه‌ی اتمی) می‌باشند. ضخامت لایه‌ی طلای تشکیل شده را می‌توان با زمان نشانیدن طلا کنترل کرد. لایه نشانده شده آن قدر نازک است که تأثیری روی میکرو ساختار ندارد. [۱۷۵]



شکل ۴-۱۵- شمای کلی یک میکروسکوپ الکترونی

۴-۵-۱- پارامترهای موجود روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی:

الف) **ACC.V**: که مخفف **Accelerating voltage** یا ولتاژ شتاب دهنده ی الکترون می‌باشد. عدد زیر آن ولتاژ انتخاب شده را نشان می‌دهد. حداکثر ولتاژ قابل انتخاب در این میکروسکوپ ۳۰ کیلو ولت می‌باشد.

ب) **SPOT**: که نشان دهنده ی قطر شعاع الکترونی میباشد و از ۱ تا ۸ قابل تنظیم است. هر چه این عدد کوچکتر باشد (قطر شعاع الکترونی باریکتر باشد) سیگنال تصویر ضعیف تر است، نقاطی از

پارازیت روی تصاویر ایجاد میشود اما وضوح تصاویر بهتر است. بر عکس عدد بزرگتر نشان دهنده قطر بزرگتر، سیگنالهای تصاویر قوی تر ولی وضوح کمتری می باشد. برای بزرگنمایی های معمولی از قطر ۵ استفاده میشود.

**پ) Magn:** این کلمه مخفف **Magnification** یا بزرگنمایی می باشد. عدد زیر آن بزرگنمایی تصویر حاصله را نشان می دهد.

**ت) Det:** مخفف **Detector** یا یابنده ی الکترون می باشد که برای جمع آوری الکترونها و ایجاد تصویر مورد استفاده قرار می گیرد. بعضی از میکروسکوپ های الکترونی مجهز به چندین نوع دکتور می باشند، اما این میکروسکوپ دارای دو دکتور به نامهای **SE** و **BSE** می باشد. در اینجا به طور مختصر در مورد آنها توضیح می دهیم:

**ث) SE:** مخفف کلمات **Secondary electron detector** می باشد. در این نوع دکتور، اتمهایی که به سطح نمونه تابیده میشود سبب تهییج اتمهای سطح نمونه می گردد و در نتیجه سطح نمونه الکترونها ی جدیدی (ثانویه) از خود متصاعد می کند. دکتور **SE** این الکترونها ی ثانویه را جمع آوری میکند تا تصویر ایجاد شود. دکتور **SE** برای مطالعه توپوگرافی و مورفولوژی، (ساختار سطحی) ایده آل می باشد.

**ج) BSE:** مخفف کلمات **Back scattered electron detector** می باشد. این دکتور با جمع آوری الکترونها یی که پس از برخورد با سطح نمونه به عقب پراکنده میشوند تصویر تشکیل میدهد. تصاویر ایجاد شده با آن وضوح چندانی ندارند اما فازهای مختلف با ترکیبهای مختلف را از هم تفکیک میکند. و آنها با رنگهای روشن، تیره و نیمه روشن نشان میدهد و در واقع کانتراست بر اساس عدد اتمی ایجاد می کند.

ج) **WD**: مخفف **Working distance** یا فاصله کاری میباشد که فاصله بین سطح نمونه و عدسی شیئی را نشان میدهد.

ح) **Scale bar**: خط افقی است که طرف راست آن عددی مثلاً ۱۰ میکرومتر نشان داده می شود. با استفاده از آن و یک تناسب ساده می توان اندازه ی مثلاً ذره خاصی را در تصویر بدست آورد. عددی که در طرف راست مقیاس نمایش داده میشود در واقع اندازه ی پهنای مقیاس است. اگر مثلاً بخواهیم اندازه ذره ی خاصی را در تصویر بدست آوریم، پهنای آن ذره را با خط کش و یا کولیس اندازه می گیریم و به پهنای خط مقیاس تقسیم می کنیم و در عددی که در طرف راست مقیاس نوشته است ضرب میکنیم. [۱۷۶]

۴-۵-۲- کاربردهای تصاویر SEM: در اینجا به بخشی از کاربردهای این تصاویر اشاره می کنیم:

۱. بررسی نمونه های متالوگرافی، در بزرگنمایی بسیار بیشتر از میکروسکوپ نوری [۱۷۷]
۲. بررسی مقاطع شکست و سطوح حکاکی عمیق، که مستلزم عمق میدانی بسیار بزرگتر از حد میکروسکوپ نوری است.
۳. ارزیابی جهت کریستالوگرافی اجرایی نظیر دانه ها، فازهای رسوبی و دندریت ها بر روی سطوح آماده شده برای کریستالوگرافی.
۴. شناسایی مشخصات شیمیایی اجزایی به کوچکی چند میکرون روی سطح نمونه ها، برای مثال آخالها، فازهای رسوبی و پلیسه های سایش.
۵. ارزیابی گرادیان ترکیب شیمیایی روی سطح نمونه ها در فاصله ای به کوچکی یک میکرومتر.
۶. بررسی قطعات نیمه هادی برای آنالیز شکست، کنترل عملکرد و تأیید طراحی نمونه ها. [۱۷۸]

۴-۵-۳- دستگاه SEM مورد استفاده در پروژه: دستگاه SEM مورد استفاده در این پژوهش، از نوع Philips - XL30 (ساخت کشور هلند) و دستگاه لایه نشان ما مدل SCDOOS متعلق به شرکت BAL - TECH (ساخت کشور سوئیس) است (شکل‌های ۴-۱۶ و ۴-۱۷):



شکل ۴-۱۶- دستگاه SEM مورد استفاده در پروژه



شکل ۴-۱۷- دستگاه لایه نشان مورد استفاده در پروژه



# فصل پنجم:

## پژوهش تجربی

## ۵-۱- اهداف پژوهش

در پژوهش انجام شده ابتدا، چگونگی ساخت یک رنگ آزو به کمک نانو لوله های کربنی (SWCNT و MWCNT) گزارش شده است. در اینجا ما به بررسی تفاوت واکنش در دو نوع نانو لوله می پردازیم. محصول بدست آمده توسط طیف بینی های UV-Vis و FT-IR و  $^1\text{H-NMR}$  و رامان مورد شناسایی واقع می شود و هم چنین می بایست صحت حضور نانو لوله های عاملی دار شده ی ما توسط تصاویر SEM مورد تایید قرار بگیرد. یکی از مهمترین چالشهای کار با نانو لوله ها حلالیت پایین آنها است. اثبات شده است که فرآیند عاملی دار کردن نانو لوله ها سبب می شود هم دیسپرشن (پراکندگی) و هم حلالیت نانو لوله ها در حلالهای مختلف افزایش یابد. در این پژوهش ما ترکیبی از فناوری نانو (فرآیند عاملی دار کردن نانو لوله) و واکنش شیمیایی (کوپلینگ آزو) را مورد توجه قرار داده ایم. انتظار می رود که به وسیله عاملی دار کردن، حلالیت نانو لوله افزایش پیدا کند و از طریق کوپلینگ آزو یک نانو رنگ سنتز شود که هم خواص شیمیایی ممتاز ترکیبات نانو را دارا باشد و هم به دلیل تعلق به خانواده رنگها قابلیت کاربرد در صنایع پوششی و نساجی را داشته باشد.

## ۵-۲- مواد شیمیایی مورد مصرف

جدول ۵-۱ نشان دهنده ی مواد شیمیایی مورد استفاده ی ما در پروژه می باشد:

جدول ۵-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده در پروژه

Number	Compound	Brand
1	SWCNT, Purity> 95%, Content of SWCNT> 90% Diameter: 1-2 nm, Length: 30 $\mu\text{m}$ Ash (catalyst residue)< 1.5% Special surface area: 380 $\text{m}^2/\text{gr}$	Neutrino (China)
2	MWCNT, Purity> 95%, -COOH content: 2 wt% OD: 10-20 nm (OD= outer diameter) ID: 5-10 nm (ID= inner diameter) Length: 10-30 $\mu\text{m}$ , Ash: 1.5 wt% Special surface area: 200 $\text{m}^2/\text{gr}$	Neutrino (China)
3	Toluene	Merck (Germany)
4	4- methoxy phenyl hydrazonium chloride	Merck (Germany)
5	Paraffin	Merck (Germany)
6	Methanol	Merck (Germany)
7	Di methyl formamide (DMF)	Merck (Germany)
8	Sulfanilic acid	Merck (Germany)
9	Sodium carbonate	Merck (Germany)
10	Sodium nitrite	Merck (Germany)
11	Distilled water (de-ionized)	Zolal (Iran)
12	Hydrochloric acid	Merck (Germany)
13	Di methyl sulfoxide (DMSO)	Merck (Germany)
14	Chloroform	Merck (Germany)
15	Ethanol	Merck (Germany)
16	Acetone	Merck (Germany)
17	Hydroiodic acid	Merck (Germany)
18	4- nitro aniline	Merck (Germany)
19	Acetic acid	Merck (Germany)
20	Sodium hydroxide	Merck (Germany)
21	Sodium sulfide	Merck (Germany)
22	Sodium chloride	Merck (Germany)
23	Carbon tetra chloride	Merck (Germany)
24	Thionyl chloride	Merck (Germany)
25	Tetra hydro furan (THF)	Merck (Germany)

26	4- amino phenol	Merck (Germany)
27	Nitrogen gas (N <sub>2</sub> )	-
28	PTFE membrane filter  Pore size < 0.2 μm  Diameter: 13.0 nm	Whatman (Japan)
29	TLC paper	Merck (Germany)

### ۵-۳- روش کار

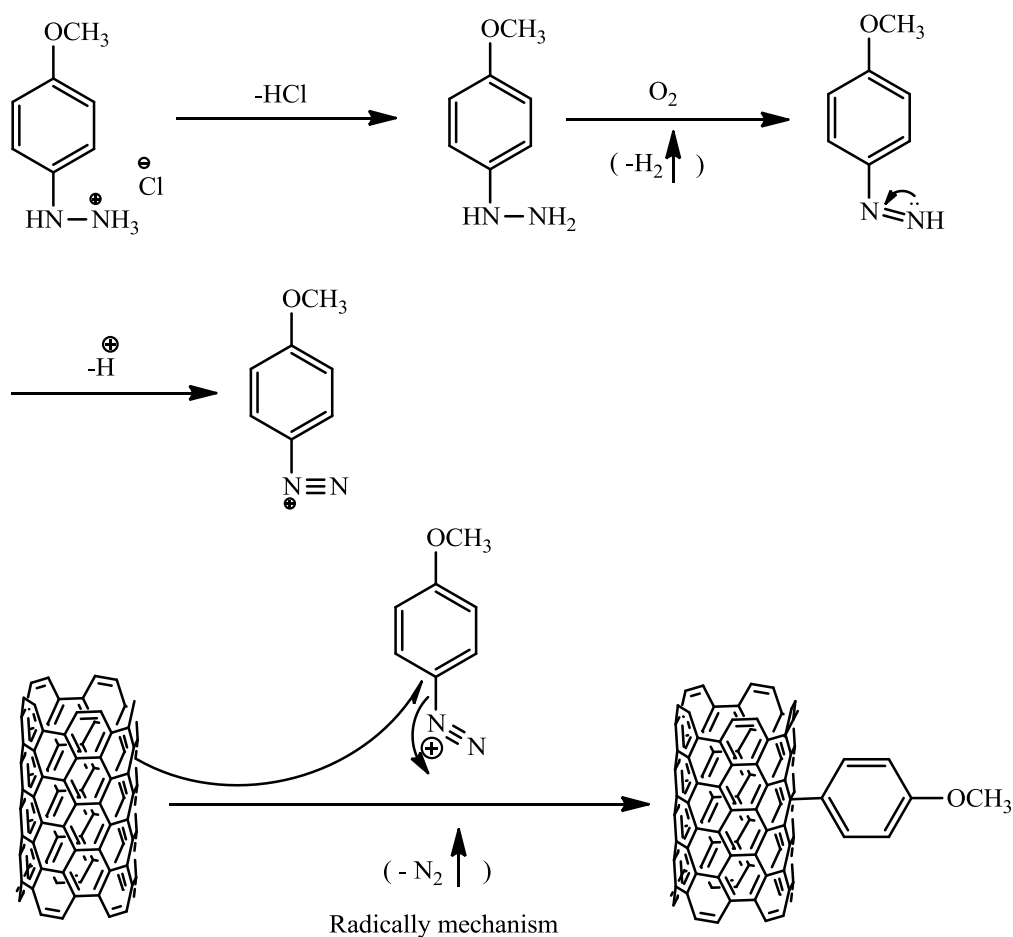
ما در این پژوهش، ۵ نمونه را سنتز نمودیم و ویژگیهای ساختاری آنها را مورد بررسی قرار دادیم. در ادامه روش کار برای ساختن نمونه های یاد شده به ترتیب ارائه می گردد:

#### ۵-۳-۱- سنتز نمونه ی (۱):

۵-۳-۱-۱- مرحله ی اول- خالص سازی نانو لوله: ابتدا مقدار مشخصی نانو لوله ی تک دیواره (SWCNT) را در یک هاون چینی به مدت ۲ ساعت می کوبیم تا مقداری De-bundle شود.

۵-۳-۱-۲- مرحله ی دوم- عاملی دار کردن نانو لوله: میزان ۰/۰۲ گرم نانو لوله ی تک دیواره (SWCNT) را در ۱۲۰ سی سی تولوئن به مدت ۰/۵ ساعت تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار داده و به وسیله ی مگنت (بدون نیاز به حرارت) روی یک همزن مغناطیسی مدتی هم زده می شود. سپس مقدار ۰/۵۸۲ گرم ۴- متوکسی فنیل هیدرازونیوم کلرید را به آن افزوده و مجدداً به مدت ۰/۵ ساعت تحت اثر امواج اولتراسونیک قرار می دهیم. رنگ محلول بدست آمده سیاه رنگ است و البته بعد از مدتی دو فاز می شود. در ادامه، مخلوط حاصل را چند ساعت رفلاکس می نماییم. بعد از آن مخلوط حاصل را تحت خلا با قیف سینتر و کاغذ صافی مخصوص ترکیبات نانو فیلتر می کنیم. در این حالت، رنگ لیکور زیر صافی قرمز شرابی است. سپس، رسوب موجود بر روی کاغذ صافی را با مقدار کافی متانول شستشو می دهیم. رسوب سیاه رنگ حاصله را به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور

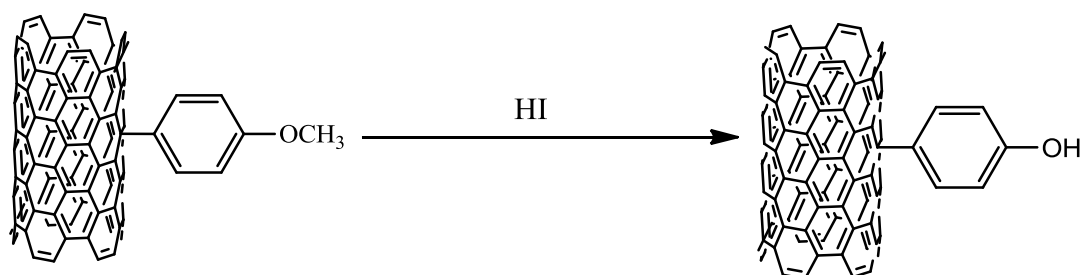
نگه می داریم تا کاملا خشک شود. لازم به ذکر است که واکنش این مرحله توسط یک مکانیسم رادیکالی انجام می شود.



شمای ۵-۱- واکنش عاملی دار کردن نانولوله در نمونه ی (۱)

۵-۳-۱-۳- مرحله ی سوم- واکنش شکست پیوند  $O-CH_3$  اتری: نانولوله ی تک دیواره ی عاملی دار شده را که از مرحله ی قبل سنتز کردیم، به همراه دی متیل فرمامید (DMF) برای مدتی تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار می دهیم تا با شکستن نیروهای واندروالسی بین رشته های آن De-bundle شود و واکنش پذیری آن افزایش یابد. سپس مقدار ۰/۷۱ گرم هیدرویدیک اسید را به

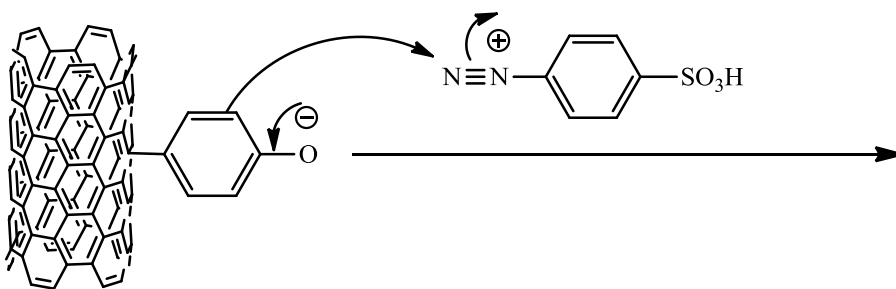
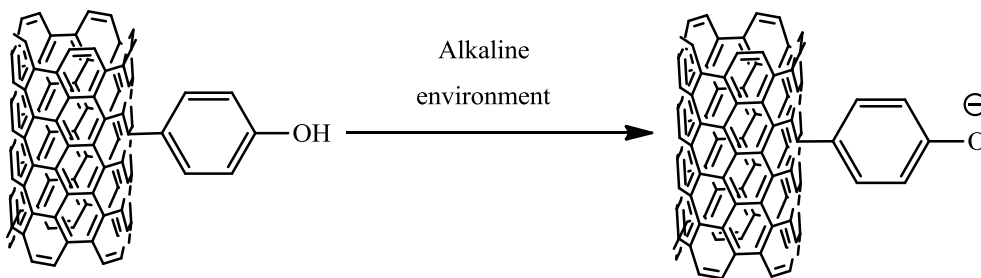
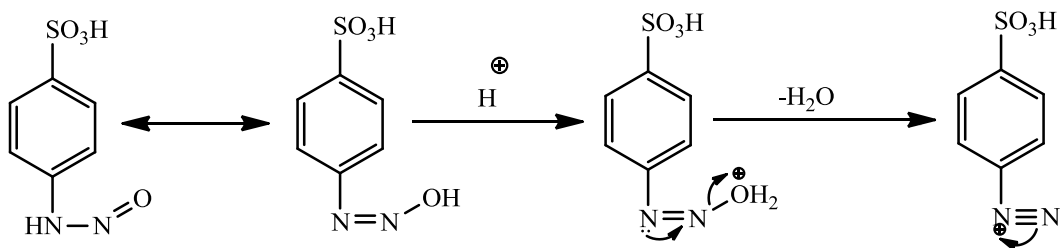
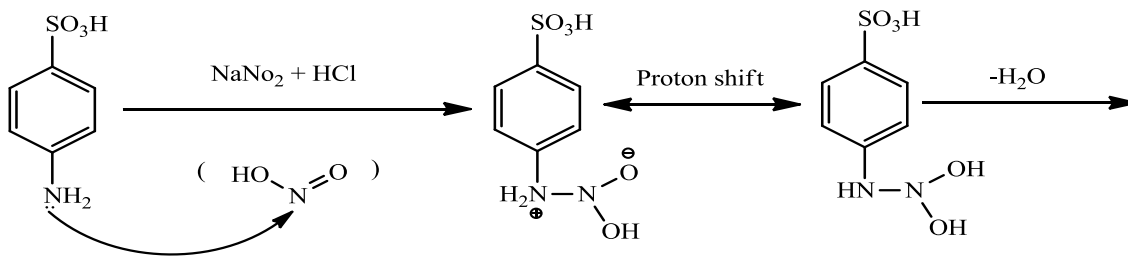
مخلوط می افزایشیم و به مدت ۳ ساعت رفلاکس می کنیم و بعد از صاف کردن در دسیکاتور خشک می نماییم تا واکنش روی داده و گروه عاملی اتری به فنولی تبدیل شود.

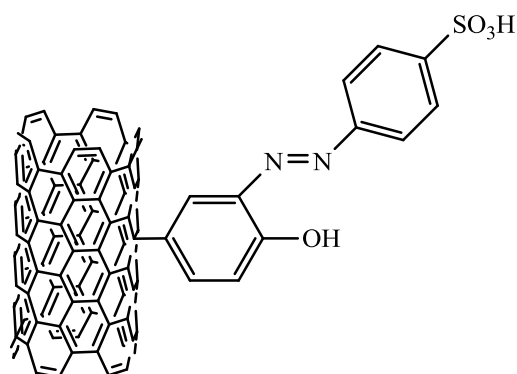


شما ی ۵-۲- واکنش شکست پیوند  $O-CH_3$  اتری در نمونه ی (۱)

۵-۳-۱-۴- مرحله ی چهارم- واکنش کوپلینگ آزو: از سوی دیگر، مقدار ۲/۳۵ گرم سولفانیلیک اسید را همراه ۰/۶۷ گرم کربنات سدیم در مقدار کافی آب مقطر ریخته و اندکی حرارت می دهیم تا یک محلول شفاف (زرد کم رنگ) ایجاد شود. در ادامه، ۱/۰۱۷ گرم سدیم نیتريت را در مقدار کافی آب مقطر حل کرده و آن را به محلول قبلی اضافه می کنیم. رنگ محلول به زرد پر رنگ تغییر می یابد. سپس، میزان ۳/۳ سی سی هیدروکلریک اسید را به صورت قطره قطره در یک حمام یخ به مخلوط قبلی اضافه می کنیم به صورتی که دما زیر صفر درجه ی سانتیگراد قرار داشته باشد. در نهایت محصول این عمل، یک مخلوط نارنجی رنگ کلوخه ای خواهد بود. در اینجا نمک دیازونیوم ایجاد شده را به نانو لوله ی تک دیواره ی عاملی دار شده که همراه  $DMF$  تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار گرفته بود، اضافه می کنیم. از سوی دیگر، مقدار ۱/۹۳ گرم سدیم کربنات را در حداقل آب مقطر حل کرده و به مخلوط قبلی اضافه می کنیم. میزان  $pH$  را اندازه گیری می نماییم (  $pH=8$  ). در ادامه، مخلوط را روی یک همزن مغناطیسی قرار می دهیم تا به مدت چند ساعت هم بخورد. پس از آن، مجدداً عملیات صاف کردن را روی آن انجام داده و آن را با آب شستشو می دهیم. در نهایت، رسوب موجود بر روی کاغذ صافی را به مدت ۴ روز خشک می کنیم.

لازم به ذکر است که مکانیسم زیر واکنش قابل انتظار در انجام فرآیند می باشد ولی محصول مورد نظر به دلیل عدم حلالیت در حلالهای متداول قابل بررسی از طریق  $NMR$  نبوده و قابل شناسایی نیست. لذا ناچار به تغییر شرایط واکنش شدیم.





شمای ۵-۳- واکنش کوپلینگ آزو و تشکیل نانو رنگ نهایی مورد انتظار در نمونه ی (۱)

جدول ۵-۲- تست حلالیت نمونه ی (۱)

رنگ محلول	وضعیت حلالیت	نام حلال	ردیف
خاکستری	دیسپرس	DMSO	۱
بی رنگ	دیسپرس	آب مقطر	۲
مات	دیسپرس	کلروفرم	۳
سیاه پر رنگ	دیسپرس	اتانول	۴

همان طور که مشاهده می شود نمونه ی ما قابلیت حلالیت در هیچ کدام از حلالها را ندارد، فلذا قابل شناسایی از طریق طیف NMR نیست.

۵-۳-۲- سنتز نمونه ی (۲):

۵-۳-۲-۱- مرحله ی اول- خالص سازی نانو لوله: کاملاً مشابه سنتز نمونه ی قبلی.

۵-۳-۲-۲- مرحله ی دوم- عاملی دار کردن نانو لوله: کاملاً مشابه سنتز نمونه ی قبلی.

۵-۳-۲-۳- مرحله ی سوم- واکنش حذفی شکست پیوند  $O-CH_3$  اتری: کاملاً مشابه سنتز نمونه ی قبلی.



۵-۳-۲-۴- مرحله ی چهارم- واکنش کوپلینگ آزو: تمامی مراحل مشابه نمونه ی قبلی است با این تفاوت که pH واکنش کوپلینگ را تغییر داده و حوالی ۷ تنظیم می کنیم. در نهایت رسوب موجود روی کاغذ صافی را خشک می کنیم.

جدول ۵-۳- تست حلالیت نمونه ی (۲)

ردیف	نام حلال	وضعیت حلالیت	رنگ محلول
۱	DMSO	دیسپرس	سیاه
۲	متانول	دیسپرس	سیاه
۳	استون	دیسپرس	اندکی کدر

نظر به اینکه آزمایش سنتز نمونه ی (۲) در واقع تکرار آزمایش (۱) می باشد، از نوشتن شمای کلی واکنش صرف نظر شده است. متأسفانه در این سنتز نیز ماده ی سنتز شده در هیچ کدام از حلالهای مورد نظر حل نشده است و قابل بررسی از طریق طیف NMR نیست.

۵-۳-۳- سنتز نمونه ی (۳): ابتدا میزان ۰/۰۳ گرم محصول نهایی (۱) را در مقداری تولوئن به مدت یک ساعت تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار داده و بعد آن را تا دمای ۵ درجه ی سانتی گراد سرد می کنیم. در این حالت، رنگ مخلوط دیسپرس حاصل سیاه است. از سوی دیگر، مقدار ۱/۵۷ گرم سولفانیلیدک اسید را همراه ۰/۴۴۷ گرم کربنات سدیم در مقدار آب مقطر ریخته و اندکی حرارت می دهیم تا یک محلول شفاف (زرد کم رنگ) ایجاد شود و سپس محلول را تا دمای زیر ۱۵ درجه ی سانتیگراد سرد می کنیم. در ادامه، ۰/۶۷۸ گرم سدیم نیتريت را در میزان کافی آب مقطر حل کرده و آن را به محلول قبلی اضافه می کنیم. رنگ محلول به زرد پر رنگ تغییر می یابد. سپس، میزان ۲/۲ سی سی هیدروکلریک اسید را به صورت قطره قطره در یک حمام یخ به مخلوط قبلی اضافه می کنیم. در اینجا نمک دیازونیوم ایجاد شده را به نانو لوله ی تک دیواره ی عاملی دار شده که همراه تولوئن تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار گرفته بود، اضافه می کنیم. در این حالت  $pH=2$  است. از سوی دیگر، مقدار ۱/۱۵ گرم سدیم کربنات را در حداقل آب مقطر حل کرده و به صورت

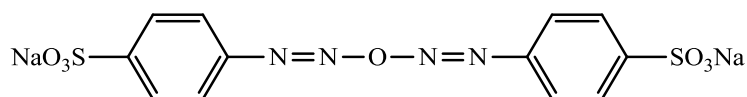
واحدهای ۰/۵ سی سی به مخلوط قبلی اضافه می کنیم و هر بار به مدت ۵ دقیقه تا افزایش بعدی صبر می کنیم. بعد از افزایش روی هم رفته یک سی سی از محلول فوق،  $\text{pH} = 7$  می شود. در ادامه، مخلوط را روی یک همزن مغناطیسی قرار می دهیم تا هم بخورد. پس از آن، مخلوط ما دو فازی خواهد بود و باید عملیات فیلتراسیون را روی آن انجام داد. آن را با آب مقطر شستشو می دهیم و در نهایت رسوب موجود بر روی کاغذ صافی را به مدت ۴ روز خشک می کنیم.

جدول ۵-۴- تست حلالیت نمونه ی (۳)

ردیف	نام حلال	وضعیت حلالیت	رنگ محلول
۱	اتانول	دیسپرس	شفاف
۲	متانول	دیسپرس	خاکستری
۳	تولوئن	دیسپرس	مات
۴	استون	دیسپرس	شفاف
۵	DMSO	دیسپرس	کدر

شمای کلی این واکنش نیز، مانند سنتز نمونه های (۱) و (۲) خواهد بود. نکته ی مهم در اینجا، استفاده ی ما از نمونه ی عاملی دار شده ی واکنش (۲) است. در واقع ما واکنش کوپلینگ آزو را دو بار انجام دادیم و تاثیر آن را بررسی کردیم، ولی محصول نهایی مجددا در حلالها نامحلول است.

در عین حال بررسی طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیکور خشک شده ی رد شده از صافی، تولید ماده ی زیر را اثبات می کند که ظاهرا از کوپل شدن دو نمک دیازونیوم با هم ایجاد شده است:

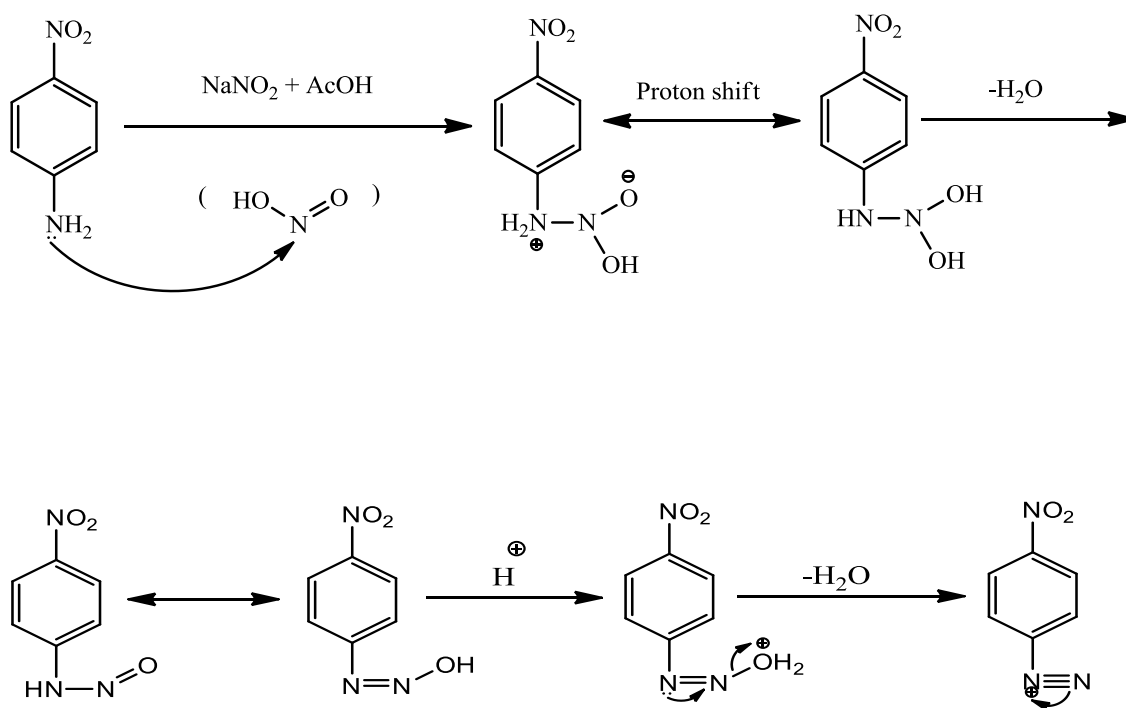


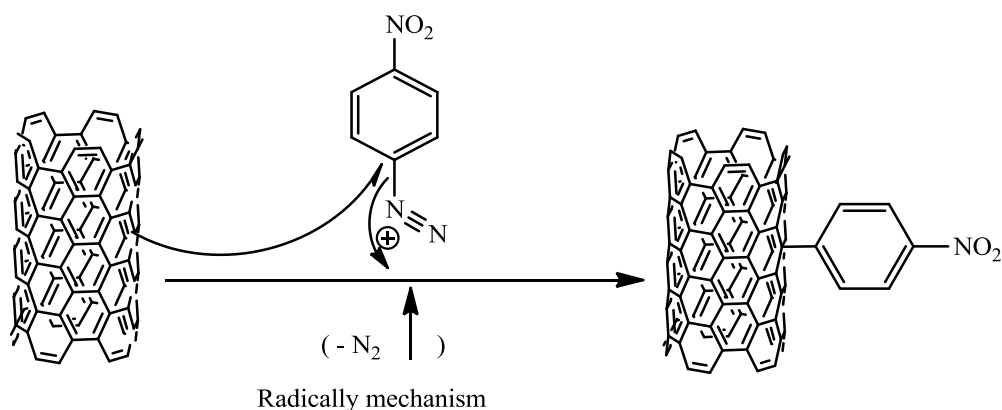
شکل ۵-۱- ساختار ماده ی موجود در لیکور خشک شده ی (۳)

۵-۳-۴- سنتز نمونه ی (۴):

۵-۳-۴-۱- مرحله ی اول- خالص سازی نانو لوله: کاملاً مشابه سنتز نمونه های قبلی.

۵-۳-۴-۲- مرحله ی دوم- عاملی دار کردن نانو لوله و کوپلینگ آزو بدون حلال: در این مرحله، یک بالون دو دهانه را به مبرد متصل می کنیم. محتویات این بالون شامل ۰/۰۲۴ گرم SWCNT کوبیده شده ی مرحله ی قبل، ۱/۱۰۴ گرم ۴- نیترو آنیلین و ۰/۵۵۲ گرم نیتريت سدیم است که به وسیله ی یک مگنت کروی در حالی که کل سیستم روی یک همزن مغناطیسی قرار دارد هم می خورد. سپس، در همان حال ۰/۵۷۶ گرم استیک اسید را برداشته و قطره قطره به داخل بالون اضافه می کنیم به شکلی که دما از ۵ درجه ی سانتیگراد بالاتر نرود. با اتمام افزایش استیک اسید، دمای سیستم را تا ۶۰ درجه ی سانتیگراد افزایش می دهیم و اجازه می دهیم تا به مدت ۲ ساعت در این دما بماند. بعد از آن، حرارت را قطع می کنیم و آن قدر صبر می کنیم تا سیستم به طور کامل خنک شود (حدود ۲۴ ساعت). در این حالت رنگ رسوب ما، سبز زیتونی مایل به خاکی است. واکنش انجام شده می بایست به صورت زیر باشد:



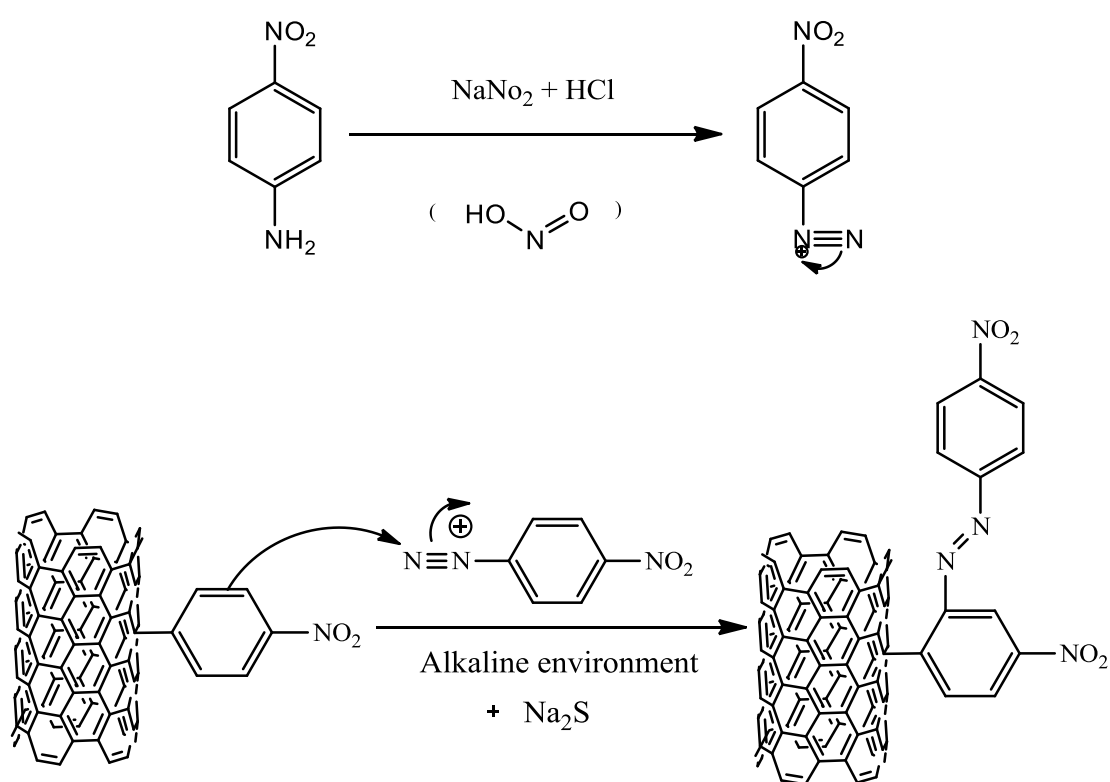


#### شمای ۵-۴- واکنش عاملی دار کردن نانو لوله در نمونه ی (۴)

سپس، به میزان ۲۰ سی سی  $DMF$  به آن اضافه می کنیم و شاهد تغییر رنگ به بنفش مایل به سیاه هستیم. در این حالت، نمونه را برداشته و به مدت ۰/۵ ساعت تحت تاثیر امواج اولتراسونیک قرار می دهیم و بعد آن را از طریق فیلتراسیون تحت خلا صاف می کنیم. رسوب را آن قدر با متانول شستشو می دهیم تا رنگ قطراتی که از قیف خارج می شود بی رنگ می شود. پس از آن، رسوب موجود روی کاغذ صافی را خشک می کنیم. در ادامه، به این رسوب ۵۰ سی سی  $DMF$  اضافه می کنیم و شاهد تغییر رنگ به سبز زیتونی خواهیم بود و سپس مجموعه را به مدت ۰/۵ ساعت تحت اثر امواج اولتراسونیک قرار خواهیم داد و صبر می کنیم تا ۷ درجه ی سانتیگراد سرد شود. سپس در یک بشر دیگر، یک محلول سود با حل کردن ۰/۱۴۴ گرم از سدیم هیدروکسید در ۶۰ سی سی آب مقطر می سازیم در حالی که  $pH$  آن مساوی با ۱۳ است. بعد از آن، قطره قطره محلول سود را به نمونه ی قبلی اضافه می کنیم تا  $8 < pH < 9$  قرار گیرد. در ادامه، ۳/۵ سی سی سود ۳۰٪ را به همراه ۱/۳۸ گرم ۴- نیترو آنیلین به مجموعه ی قبلی اضافه می کنیم و سپس به کمک آب مقطر به حجم ۳ برابر رقیق می کنیم و بعد نمونه ی ساخته شده را به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه ی سانتیگراد رفلکس می کنیم (در این حالت نیز از مگنت کروی استفاده می شود). با اتمام رفلکس، نمونه را خارج نموده و ۸۰ سی سی آب مقطر به آن می افزاییم. در اینجا، مقدار ۰/۰۰۳۲ گرم سدیم سولفید خشک (غیر آبدار) را به نمونه اضافه می کنیم و دما را تا ۸۵ درجه ی سانتیگراد بالا می بریم تا به مدت ۰/۵ ساعت در آن دما حرارت داده شود (مگنت کروی باید هم چنان در حال هم زدن نمونه

باشد). سپس، در ظرفی دیگر ۱۴۵ سی سی محلول ۱۲٪ سدیم کلرید می سازیم و نیمی از آن را به نمونه ی خود اضافه می کنیم و مجدداً ۰/۵ ساعت تحت اثر امواج اولتراسونیک قرار می دهیم. بعد از سرد شدن نمونه، عمل فیلتراسیون را انجام می دهیم. رسوب موجود روی کاغذ صافی پس از خشک کردن، سیاه رنگ است.

واکنش مورد انتظار به صورت زیر است ولی محصول اصلی بر طبق شواهد اسپکتروسکوپی متفاوت بود.

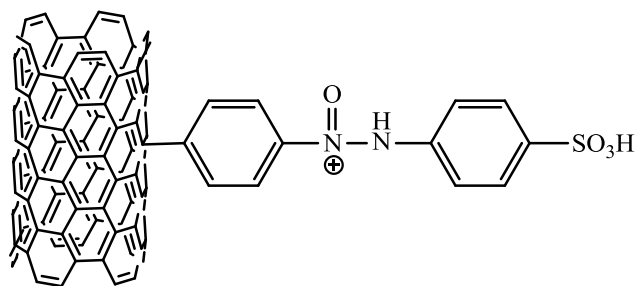


شمای ۵-۵- واکنش کوپلینگ آزو و تشکیل نانو رنگ مورد انتظار در نمونه ی نهایی (۴)

جدول ۵-۵- تست حلالیت نمونه ی (۴)

رنگ محلول	وضعیت حلالیت	نام حلال	ردیف
طلایی تیره	دیسپرس	DMSO	۱

این نمونه با روش و موادی متفاوت از ۳ نمونه ی قبلی سنتز شده است (روش بدون حلال) و پایداری محلول آن با حلال DMSO به مراتب بیشتر است از نمونه های قبلی و طیف  $^1\text{H-NMR}$  آن حضور ماده ی زیر را اثبات می کند:

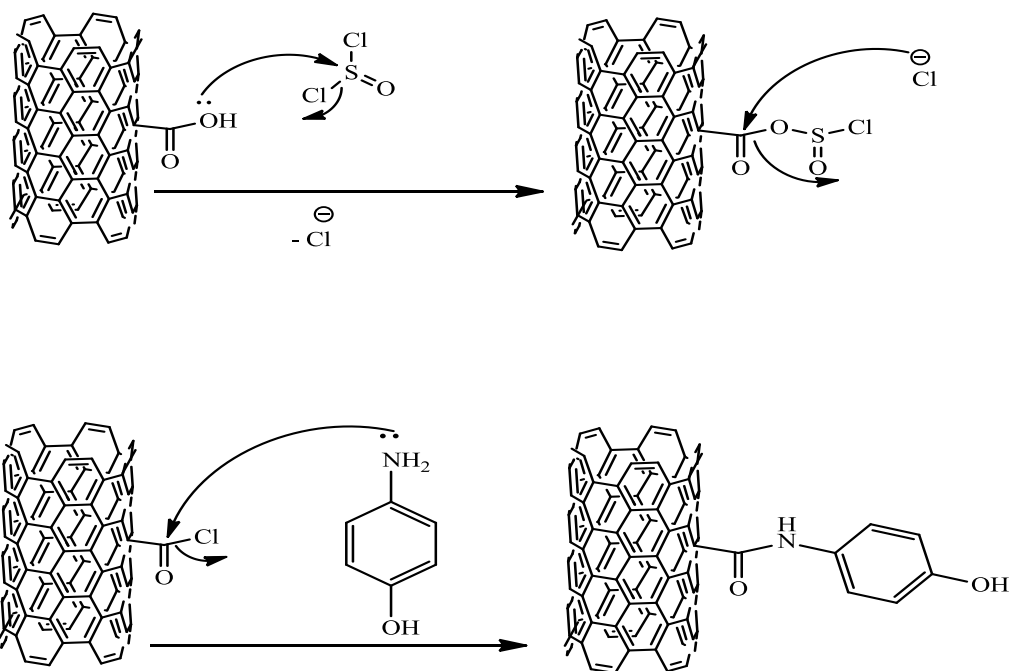


شکل ۵-۲- ساختار محصول نهایی (۴)

۵-۳-۵- سنتز نمونه ی (۵):

۵-۳-۵-۱- مرحله ی اول- خالص سازی نانو لوله: کاملاً مشابه سنتز نمونه های قبلی.

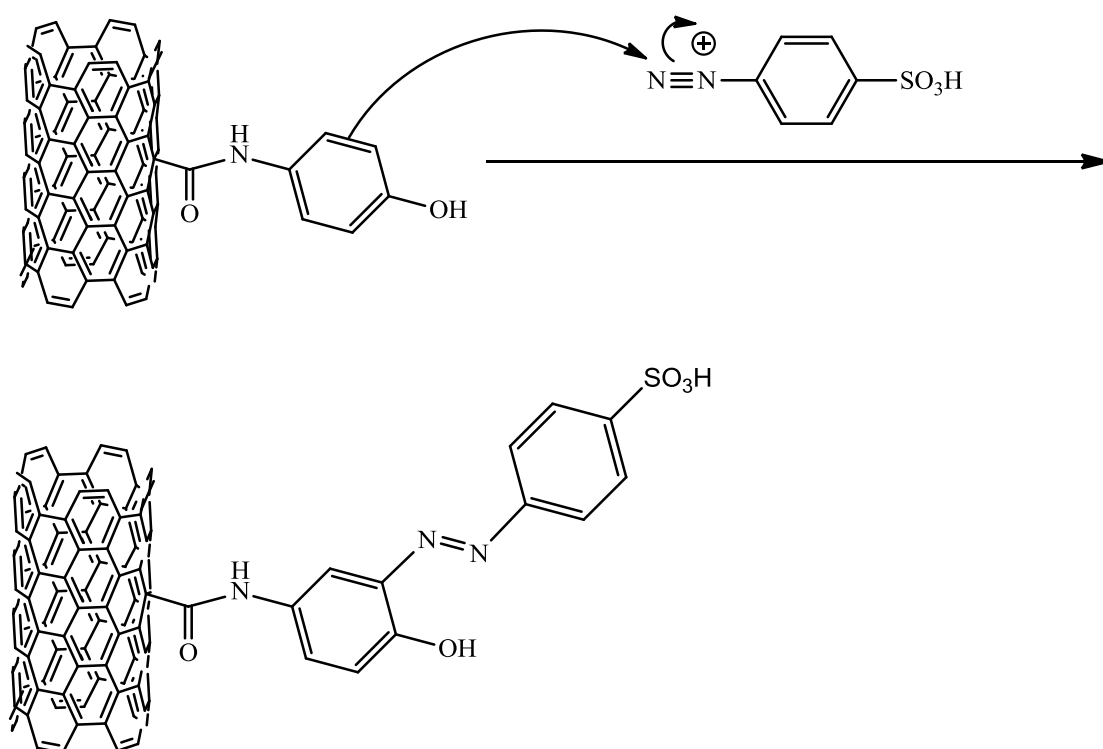
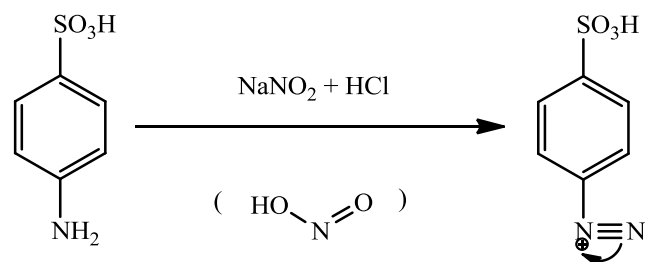
۵-۳-۵-۲- مرحله ی دوم- تغییر گروه عاملی: ابتدا به ۰/۵۶ گرم نانو لوله ی چند دیواره ی دارای گروه عاملی کربوکسیلی (MWCNT-COOH) ۲۰ سی سی تیونیل کلرید را اضافه می کنیم و سپس مجموعه را یک ساعت رفلاکس می کنیم. پس از عمل رفلاکس، عمل فیلتراسیون را انجام می دهیم و رسوب روی کاغذ صافی را با حلال تترا هیدروفوران (THF) شستشو می دهیم (تغییر رنگ از کدر رنگ به خاکستری روشن). محصول در این حالت دارای گروه عاملی آسیل کلرید بوده و وزن آن ۰/۴۶ گرم است. به همین مقدار وزنی، ماده ی ۴- آمینو فنول را به رسوب می افزاییم و به آنها ۵۰ سی سی حلال DMF نیز اضافه می کنیم. مجموعه را به مدت چند ساعت رفلاکس می کنیم. پس از سرد شدن نمونه، آن را تحت فیلتراسیون قرار می دهیم و رسوب حاصله را با THF یا کربن تتراکلرید شستشو می دهیم. رنگ این رسوب سیاه است. واکنش تشکیل این رسوب به صورت زیر است:



شماى ۵-۶- واکنش تغییر گروه عاملی در نمونه ی (۵)

۳-۵-۳- مرحله ی سوم- واکنش کوپلینگ آزو: مقدار ۰/۰۱ گرم نانو لوله ی چند دیواره ی دارای گروه عاملی آمیدی را در ۳۰ سی سی DMF تحت اثر امواج اولتراسونیک قرار می دهیم. سپس، ۰/۱ گرم سولفانیلیک اسید را همراه ۰/۰۶ گرم سدیم کربنات در مقدار کافی آب مقطر حل می کنیم و آن را تا زیر دمای ۱۵ درجه ی سانتیگراد سرد می کنیم. از طرفی در یک بشر دیگر، مقدار ۰/۰۸۳ گرم سدیم نیتريت را در آب مقطر سرد (حداقل آب مقطر) حل می کنیم و این محلول را اندک اندک به محلول قبلی اضافه می کنیم (بدون تغییر رنگ محلول حاوی نانو لوله). بعد از آن، میزان ۰/۳ سی سی هیدروکلریک اسید غلیظ را به صورت قطره قطره به آن اضافه می کنیم. در این حالت تغییر رنگ نمونه به زرد کم رنگ خواهد بود. در اینجا، ۰/۱۴ گرم سدیم کربنات را در حداقل آب مقطر حل می کنیم. قبل از افزایش محلول قلیایی به ظرف حاوی نانو لوله، pH آن را اندازه می گیریم که مساوی با عدد ۶ است. سپس، این ظرف را روی یک همزن مغناطیسی قرار می دهیم تا مخلوط هم بخورد. در اینجا باید نمک دیازونیوم ساخته شده را به مخلوط نانو لوله و DMF افزود. رنگ محلول در این حالت سیاه مایل به بنفش است و اجازه می دهیم تا روی همزن مغناطیسی به مدت چند ساعت هم بخورد و بعد رسوب را صاف می نماییم. رنگ آن طوسی سیر است. مقداری از این رسوب را در

متانول حل کرده و بعد از آن تست کاغذ TLC می گیریم. نسبت حلالها به صورت: ۰/۵ سی سی هگزان - ۱ سی سی دی اتیل اتر - ۱/۵ سی سی متانول است و خالص بودن نمونه ی ما را تایید می کند.



شما ی ۵-۷- واکنش کوپلینگ آزو و تشکیل نانو رنگ در نمونه ی نهایی (۵)

جدول ۵-۶- تست حلالیت نمونه ی پیش ماده (نانو لوله ی آمیدی)

ردیف	نام حلال	وضعیت حلالیت	رنگ محلول
۱	DMSO	محلول	خاکستری



خاکستری	دیسپرس	متانول	۲
طوسی سیر	دیسپرس	کلروفرم	۳

جدول ۵-۷- تست حلالیت نمونه ی (۵)

رنگ محلول	وضعیت حلالیت	نام حلال	ردیف
زرد روشن	محلول	DMSO	۱
زرد کم رنگ	محلول	متانول	۲
مات	دیسپرس	کلروفرم	۳

سرانجام نمونه ی (۵) ما که از نوع نانو لوله ی چند دیواره (MWCNT) است در حلالهای NMR حل می شود و قابلیت شناسایی ساختاری به طور کامل را پیدا می کند.

#### ۴-۵- شناسایی محصولات

۴-۵-۱- نمونه ی (۱): در اینجا به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis استناد می کنیم:

۴-۵-۱-۱- طیف بینی FT-IR نمونه ی (۱): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۱) به شرح زیر است:

جدول ۵-۸- نتایج حاصل از طیف IR نمونه ی (۱)

نوع گروه عاملی	فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H فنولی (کششی)	3617.8
-C=C- آریلی (کششی)	1545.67
=C-OH فنولی (کششی)	1267

S=O سولفوناتی (کششی)	1101.15
=C-H آریلی (خمشی)	798.385
S-O سولفوناتی (کششی)	674.963

۳-۴-۱-۲- طیف بینی UV-Vis نمونه ی (۱): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۸) به شرح زیر است:

جدول ۵-۹- نتایج حاصل از طیف UV-Vis نمونه ی (۱)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
360 nm	$n \longrightarrow \pi^*$

از آنجا که ترکیب مورد انتظار ما یک سیستم دارای پیوندهای  $\pi$  مزدوج همراه با عناصری دارای الکترون آزاد است، پس می تواند در محدوده ی طول موجهای بیشتر از ۳۰۰ نانومتر یک انتقال الکترونی از نوع  $n \longrightarrow \pi^*$  با شدت کم داشته باشد. البته در چنین ترکیباتی در محدوده ی طول موجی زیر ۲۵۰ نانومتر هم احتمال حضور یک پیک قوی برای انتقال الکترونی  $\pi \longrightarrow \pi^*$  وجود دارد که البته در طیف مورد نظر مشاهده نگردیده است.

متأسفانه عدم حلالیت نمونه ی نهایی (۱) در حلالهای NMR و فقدان این طیف سبب می شود که شناسایی ماده صرفاً بر مبنای اطلاعات موجود امکان پذیر نباشد.

۵-۴-۲- نمونه ی (۲): در اینجا به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis و رامان استناد می کنیم:

۵-۴-۲-۱- طیف بینی FT-IR نمونه ی (۲): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۲) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۰- نتایج حاصل از طیف IR نمونه ی (۲)

فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع گروه عاملی
3676.62	O-H فنولی (کششی)
3153.04	=C-H آریلی (کششی)
1586.16	-C=C- آریلی (کششی)
1256.4	=C-OH فنولی (کششی)
1086.69	S=O سولفوناتی (کششی)
798.385	=C-H آریلی (خمشی)

۵-۴-۲-۲- طیف بینی UV-Vis نمونه ی (۲): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۹) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۱- نتایج حاصل از طیف UV-Vis نمونه ی (۲)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
301 nm	$n \longrightarrow \pi^*$

همانند نمونه ی (۱)، ترکیب مورد انتظار ما یک سیستم دارای پیوندهای  $\pi$  مزدوج است و در محدوده ی طول موجهای بیشتر از ۳۰۰ نانومتر یک انتقال الکترونی ضعیف از نوع  $n \rightarrow \pi^*$  دارد. هم چنین مانند نمونه ی قبل، انتقال الکترونی  $\pi \rightarrow \pi^*$  مشاهده نگردید.

۳-۲-۴-۵- طیف بینی رامان نمونه ی (۲): برای گرفتن این طیف ۰/۰۰۱ گرم نمونه ی جامد را بدون حلال در مجاورت لیزر دستگاه رامان قرار می دهیم. مهمترین سیگنالهای رویت شده در این طیف (واقع در صفحه ۱۵۳) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۲- نتایج حاصل از طیف رامان نمونه ی (۲)

فرکانس طیف رامان ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع باند جذبی	تفسیر
2671.67	2D	مد ارتعاشی اورتون D
1587.87	G	مد فعال ارتعاشی گرافیت
1347.60	D	مد ارتعاشی داخل صفحه
284.52	RBM	مد ارتعاشی شعاعی نانو لوله

باند جذبی RBM نشانگر ارتعاش کل نانو لوله حول محور استوانه ای آن است و البته این باند فقط در نانو لوله های تک دیواره حائز اهمیت است و در نوع چند دیواره تقریباً تحلیل می رود و گاهی حتی دیده نمی شود. باند جذبی D نشان دهنده ی ارتعاشات داخل صفحه ی پیوندهای  $\sigma$  نانو لوله می باشد و البته شدت چندان بالایی ندارد. باند جذبی G ارتعاشات پیوندهای  $\pi$  نانو لوله را نشان می دهد و معمولاً شدیدترین پیک را در نانو لوله ی تک دیواره دارا است. در نهایت، باند جذبی 2D باقی می ماند که در اصل همان ارتعاش اورتون (تقویت شده ی) سیگنال جذبی D می باشد.

برای بررسی دقیق تر، ما این طیف را با طیف رامان نمونه ی عاملی دار شده ی (۲) (واقع در صفحه ی ۱۵۲) که محصول نهایی از آن بدست آمده مقایسه می کنیم. سیگنالهای مهم رویت شده عبارتند از:

جدول ۵-۱۳- نتایج حاصل از طیف رامان نانو لوله ی عاملی دار شده ی (۲)

فرکانس طیف رامان ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع باند جذبی	تفسیر
2674.03	2D	مد ارتعاشی اورتون D
1581.95	G	مد فعال ارتعاشی گرافیت
1344.43	D	مد ارتعاشی داخل صفحه
285.89	RBM	مد ارتعاشی شعاعی نانو لوله

همان طور که دیده می شود، در نمونه ی (۲) شدت سیگنال RBM و شدت سیگنال G افزایش می یابند. علت این امر را باید در انجام واکنش روی نانو لوله جستجو کرد. هر دو واکنش عاملی دار شدن و کوپلینگ آزو از این روند تبعیت می کنند.

مشابه نمونه ی (۱)، عدم حلالیت نمونه ی نهایی (۲) در حلالهای NMR و فقدان این طیف باعث شد که اطلاعات حاصل برای تایید صحت تشکیل نمونه ی نهایی (۲) کافی نباشد.

۳-۴-۵- نمونه ی (۳): در اینجا به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis استناد می کنیم:

۳-۴-۵-۱- طیف بینی FT-IR نمونه ی (۳): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۳) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۴- نتایج حاصل از طیف IR نمونه ی (۳)

فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع گروه عاملی
3619.73	O-H فنولی (کششی)
3061.44	=C-H آریلی (کششی)
1549.52	-C=C- آریلی (کششی)
1247.72	=C-OH فنولی (کششی)
1197.58	S=O سولفوناتی (کششی)
780.065	=C-H آریلی (خمشی)
645.072	S-O سولفوناتی (کششی)

۵-۴-۳-۲- طیف بینی UV-Vis نمونه ی (۳): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۹) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۵- نتایج حاصل از طیف UV-Vis نمونه ی (۳)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
264 nm	$n \longrightarrow \pi^*$

هم چنانکه در مورد نمونه های قبلی توضیح داده شد، یک انتقال الکترونی از نوع  $n \longrightarrow \pi^*$  وجود دارد (شدت کم) و پیک مربوط به  $\pi \longrightarrow \pi^*$  (شدت زیاد) رویت نشده است.

مشابه دو نمونه ی قبل، عدم حلالیت نمونه ی نهایی (۳) در حلالهای NMR و فقدان این طیف وجود دارد. بنابراین، اطلاعات حاصل برای تایید صحت تشکیل نمونه ی نهایی (۳) کافی نیست.

۴-۴-۵- لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳): در اینجا باید به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis و  $^1\text{H-NMR}$  استناد کنیم:

۴-۴-۵-۱- طیف بینی FT-IR لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۴) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۶- نتایج حاصل از طیف IR لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳)

فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع گروه عاملی
3089.4	C-H = آریلی (کششی)
1597.73	C=C- آریلی (کششی)
1429	-N=N- دی آزو (کششی)
1180.22	S=O سولفوناتی (کششی)
840.81	=N-O آریلی (کششی)
634.47	S-O سولفوناتی (کششی)

۴-۴-۵-۲- طیف بینی UV-Vis لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۵۰) به شرح زیر است:

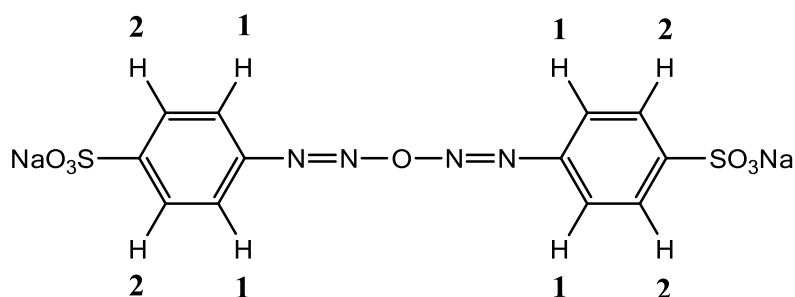
جدول ۵-۱۷- نتایج حاصل از طیف UV-Vis لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
279 nm	$n \longrightarrow \pi^*$

این نمونه نیز دارای سیستم  $\pi$  مزدوج بوده و وضعیت آن کاملاً مشابه نمونه های قبلی است.  
 ۵-۴-۳- طیف بینی  $^1\text{H-NMR}$  لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳): برای گرفتن این طیف، می بایست مقدار ناچیزی از نمونه را در اندکی حلال دوتره ی DMSO حل کرد و سپس آن را به داخل دستگاه NMR تزریق کرد. مهمترین نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحات ۱۵۶ و ۱۵۷) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۸- نتایج حاصل از طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳)

نام پروتون	جابجایی شیمیایی (ppm)	شکافتگی
$\text{H}_1$	7.41 – 7.43	d
$\text{H}_2$	6.69 – 6.70	d



شکل ۵-۳- پروتونهای شماره گذاری شده برای طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیکور (۳)



با توجه به اطلاعات کسب شده از تمامی طیفها، می توان ساختار فوق را برای لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳) پیشنهاد کرد.

۵-۴-۵- نمونه ی (۴): در اینجا به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis و  $^1\text{H-NMR}$  استناد می کنیم:

۵-۴-۵-۱- طیف بینی FT-IR نمونه ی (۴): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۵) به شرح زیر است:

جدول ۵-۱۹- نتایج حاصل از طیف IR نمونه ی (۴)

فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع گروه عاملی
3742	NH- آریلی (کششی)
3129.9	=C-H آریلی (کششی)
1521	N=O- نیتروزو (کششی)
1384.64	-NO <sub>2</sub> آریلی (کششی)
1343.18	-NO <sub>2</sub> آریلی (کششی)
789.707	=C-H آریلی (خمشی)

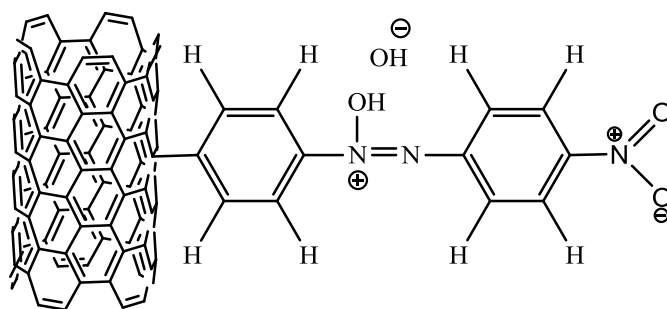
۵-۴-۵-۲- طیف بینی UV-Vis نمونه ی (۴): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۵۰) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۰- نتایج حاصل از طیف UV-Vis نمونه ی (۴)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
396 nm	$\pi \longrightarrow \pi^*$

همچنانکه از روی طیف مشخص است طول موج جذبی در ناحیه ی مرئی ظاهر شده است و در

واقع تولید رنگ نموده، زیرا ساختار رزونانسی زیر می تواند برقرار شود:



شکل ۵-۴- فرم رزونانسی دیگر ماده ی نهایی (۴)

۵-۴-۳- طیف بینی  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۴): برای گرفتن این طیف، می بایست مقدار ناچیزی

از نمونه را در اندکی حلال دوتره ی DMSO حل کرد و سپس آن را به داخل دستگاه NMR

تزریق کرد. نتایج این طیف (واقع در صفحات ۱۵۸ تا ۱۶۰) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۱- نتایج حاصل از طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۴)

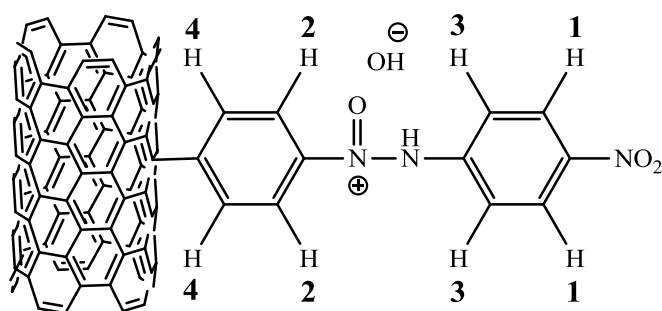
نام پروتون	جابجایی شیمیایی (ppm)	شکافتگی
-NH	8.45	s
H <sub>1</sub>	8.02 – 8.04	d

H <sub>2</sub>	7.89 – 8.12	d
H <sub>3</sub>	6.56 – 6.76	d
H <sub>4</sub>	7.38 – 7.68	d
(H آلیلی نانولوله) H <sub>5</sub>	2.86	s
(H آلیلی نانولوله) H <sub>6</sub>	2.69	s

این طیف <sup>1</sup>H-NMR ساختار ماده ی موجود را برای مشخص می کند. بررسی تمام نتایج حاصل از طیفها نشان می دهد که متاسفانه این ماده نیز ماده ی مورد انتظار ما به عنوان نمونه ی (۴) که آن را از طریق روش بدون حلال سنتز کردیم نیست.

Nanotube's protons

5 , 6



شکل ۵-۵- پروتونهای شماره گذاری شده برای طیف <sup>1</sup>H-NMR نمونه ی (۴)

۵-۴-۶- پیش ماده ی نمونه ی (۵): این نمونه بر خلاف نمونه های قبلی از MWCNT تهیه شده

است و برای بررسی آن به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis و <sup>1</sup>H-NMR

و تصاویر SEM استناد می کنیم:

۵-۴-۶-۱- طیف بینی FT-IR پیش ماده ی نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۶) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۲- نتایج حاصل از طیف IR پیش ماده ی نمونه ی (۵)

فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع گروه عاملی
3304.43	O-H فنولی (کششی)
3082.65	=C-H آریلی (کششی)
1661.37	C=O آمیدی (کششی)
1511	=C-C آریلی (کششی)
1235.18	=C-OH فنولی (کششی)
829.241	=C-H آریلی (خمشی)

۵-۴-۶-۲- طیف بینی UV-Vis پیش ماده ی نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۵۱) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۳- نتایج حاصل از طیف UV-Vis پیش ماده ی نمونه ی (۵)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
340 nm	$n \longrightarrow \pi^*$
347 nm	$n \longrightarrow \pi^*$

368 nm	$n \longrightarrow \pi^*$
--------	---------------------------

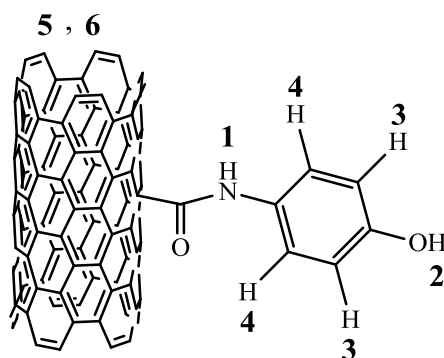
در اینجا هم سه انتقال الکترونی مشاهده شده است که چون هر ۳ در محدوده ی بالای ۳۰۰ نانومتر قرار دارند و شدت آنها بسیار کم است، پس از نوع انتقالات الکترونی  $n \longrightarrow \pi^*$  هستند.

۵-۴-۶-۳- طیف بینی  $^1\text{H-NMR}$  پیش ماده ی نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف، می بایست مقدار ناچیزی از نمونه را در اندکی حلال دوتره ی DMSO حل کرد و سپس آن را به داخل دستگاه NMR تزریق کرد. مهمترین نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحات ۱۶۱ تا ۱۶۳) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۴- نتایج حاصل از طیف  $^1\text{H-NMR}$  پیش ماده ی نمونه ی (۵)

نام پروتون	جابجایی شیمیایی (ppm)	شکافتگی
H <sub>1</sub>	9.89	s
H <sub>2</sub>	9.22	s
H <sub>3</sub>	7.36 – 7.38	d
H <sub>4</sub>	6.69 $\longrightarrow$ 6.72	t
H <sub>5</sub> (H آلیلی نانولوله)	2.89	s
H <sub>6</sub> (H آلیلی نانولوله)	2.74	s

### Nanotube's protons



شکل ۵-۶- پروتونهای شماره گذاری شده برای طیف  $^1\text{H-NMR}$  پیش ماده ی (۵)

لازم به ذکر است که پروتونهای شماره ی ۵ و ۶ از نوع پروتونهای  $\text{sp}^3$  آلیلی هستند و در اثر عاملی دار شدن نانو لوله ایجاد شده اند. با توجه به اطلاعات کسب شده از تمامی طیفها، می توان ساختار فوق را برای پیش ماده ی نمونه ی (۵) پیشنهاد کرد.

۵-۴-۶-۴- تصویر SEM پیش ماده ی نمونه ی (۵): در صفحات ۱۶۷ تا ۱۶۸، تصاویر SEM ماده ی اولیه ی ما (یعنی MWCNT دارای استخلاف کربوکسیلیک اسید) و هم چنین نانو لوله ی دارای استخلاف آمیدی سنتز شده از آن آمده است. نمونه ی ما رسانا بوده و برای قرارگیری در دستگاه نیازی به پوشش دهی با فلز طلا را ندارد. قطر نانو لوله ی اسیدی مساوی ۲۹ نانومتر و قطر نانو لوله ی دارای استخلاف آمیدی مساوی ۴۸ نانومتر است. این تفاوت قطر ناشی از واکنش عاملی دار شدن است. مقایسه ی نانو لوله ی آمیدی با نانو لوله ی متصل شده به گروه آزو (صفحات ۱۷۱ و ۱۷۲)، انجام واکنش روی نانو لوله را به اثبات می رساند. لازم به ذکر است که مقیاسهای به کار گرفته شده در تصاویر به ترتیب: ۵۰۰ نانومتر تا ۵ میکرومتر می باشد.

۵-۴-۷- نمونه ی (۵): پس از بررسی پیش ماده ی سازنده ی نمونه (۵)، برای بررسی خود این نمونه هم به نتایج بدست آمده از طیف بینی های FT-IR و UV-Vis و رامان و  $^1\text{H-NMR}$  و تصاویر SEM استناد می کنیم:

۵-۴-۷-۱- طیف بینی FT-IR نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده با یک بلور KBr مخلوط شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۴۷) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۵- نتایج حاصل از طیف IR نمونه ی (۵)

فرکانس طیف مادون قرمز ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع گروه عاملی
3469.31	O-H فنولی (کششی)
1644.98	C=O آمیدی (کششی)
1383.68	C-N آمیدی (کششی)
1201.43	S=O سولفوناتی (کششی)

۵-۴-۷-۲- طیف بینی UV-Vis نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف مقدار ۰/۰۰۱ گرم ماده در ۳ سی سی حلال متانول حل شد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحه ی ۱۵۱) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۶- نتایج حاصل از طیف UV-Vis نمونه ی (۵)

طول موج جذبی (nm)	نوع انتقال الکترونی
237 nm	$n \longrightarrow \pi^*$
259 nm	$n \longrightarrow \pi^*$

انتقال الکترونی مشاهده شده در این نمونه نیز از نوع  $n \rightarrow \pi^*$  است (طول موج بالای ۲۵۰ نانومتر)، اما نسبت به سایر نمونه ها به دلیل اثر هیپسوکرومی شدید دارای کمترین طول موج جذبی است.

۳-۷-۴-۵- طیف بینی رامان نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف ۰/۰۰۱ گرم نمونه ی جامد را بدون حلال در مجاورت لیزر دستگاه رامان قرار می دهیم. مهمترین سیگنالهای رویت شده در این طیف (واقع در صفحه ی ۱۵۵) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۷- نتایج حاصل از طیف رامان نمونه ی (۵)

فرکانس طیف رامان ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع باند جذبی	تفسیر
3507	-	N-H آمیدی
3426	-	O-H فنولی
1815	-	C=O آمیدی
1680	G	مد فعال ارتعاشی گرافیت
1320	D	مد ارتعاشی داخل صفحه

همان طور که پیشتر توضیح داده شد، سیگنال مربوط به RBM در مورد این نمونه که از نوع نانو لوله ی چند دیواره است معمولا دیده نمی شود. سیگنالهای مربوط به D (ارتعاش پیوندهای  $\sigma$ ) و هم چنین G (ارتعاش پیوندهای  $\pi$ ) در مورد نانو لوله های چند دیواره معمولا در شدتی پایین تر نسبت به نانو لوله های تک دیواره دیده می شوند.



برای بررسی دقیق تر، ما این طیف را با طیف رامان نمونه ی عاملی دار شده ی آمیدی (واقع در صفحه ی ۱۵۴) که محصول نهایی از آن بدست آمده مقایسه می کنیم. سیگنالهای مهم رویت شده عبارتند از:

جدول ۵-۲۸- نتایج حاصل از طیف رامان نانو لوله ی عاملی دار شده ی آمیدی

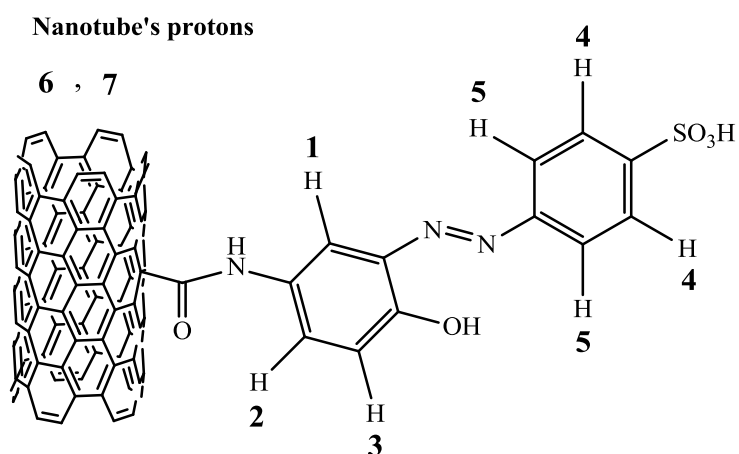
فرکانس طیف رامان ( $\text{cm}^{-1}$ )	نوع باند جذبی	تفسیر
3497	-	N-H آمیدی
3419	-	O-H فنولی
2621	2D	مد ارتعاشی اورتون D
1813	-	C=O آمیدی
1674	G	مد فعال ارتعاشی گرافیت
1323	D	مد ارتعاشی داخل صفحه

همان طور که انتظار می رود، مانند نانو لوله های تک دیواره در نانو لوله های چند دیواره نیز انجام واکنش و افزایش استخلاف سبب کاهش شدت سیگنالهای D و 2D و در عین حال افزایش شدت سیگنال G نسبت به نانو لوله ی عاملی دار شده می شود.

۵-۴-۷-۴- طیف بینی  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۵): برای گرفتن این طیف، می بایست مقدار ناچیزی از نمونه را در اندکی حلال دوتره ی DMSO حل کرد و سپس آن را به داخل دستگاه NMR تزریق کرد. نتایج بدست آمده از این طیف (واقع در صفحات ۱۶۴ تا ۱۶۶) به شرح زیر است:

جدول ۵-۲۹- نتایج حاصل از طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۵)

نام پروتون	جابجایی شیمیایی (ppm)	شکافتگی
-NH	9.68	s
-OH	8.99	s
H <sub>5</sub>	7.61 – 7.63	d
H <sub>2</sub>	7.41 – 7.43	d
H <sub>1</sub> , H <sub>4</sub>	7.30 to 7.35	d , d
H <sub>3</sub>	6.69– 6.71	d
H <sub>6</sub> (H آلیلی نانولوله)	2.89	s
H <sub>7</sub> (H آلیلی نانولوله)	2.72	s



شکل ۵-۷- شماره گذاری ماده ی نهایی (۵) برای طیف  $^1\text{H-NMR}$

۵-۴-۷-۵- تصویر SEM نمونه ی (۵): در صفحات ۱۷۱ و ۱۷۲، تصاویر SEM محصول نهایی (۵) (یعنی نانو رنگ سنتز شده با واکنش کوپلینگ آزو) آمده است. این نمونه نیز مانند پیش ماده ی خود به دلیل رسانا بودن، نیازی به پوشش دهی با فلز طلا را ندارد. قطر نانو لوله در این حالت مساوی ۵۸ نانومتر است. افزایش قطر به خاطر اضافه شدن استخلافها است. مقایسه ی تصویر این حالت با تصویر نانو لوله ی اولیه (واقع در صفحات ۱۶۷ و ۱۶۸) انجام واکنش روی نانو لوله را به اثبات می رساند. لازم به ذکر است که مقیاسهای به کار گرفته شده در تصاویر به ترتیب: ۵۰۰ نانومتر تا ۵ میکرومتر می باشد.

## ۵-۵- بحث و نتیجه گیری

با توجه به آزمایشات انجام شده و نتایج حاصل از طیف بینی ها و هم چنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی، می توانیم نکات زیر را از بررسی این پژوهش به طور اجمالی استنباط کنیم:

۱. شرایط واکنشی برای SWCNT نسبت به MWCNT بسیار حساس تر بوده و نسبت به تغییرات دما و pH عکس العمل شدیدتری نشان می دهد. چنانچه شاهد بودیم، وضعیت حلالیت و طیفهای UV-Vis و IR برای ۲ واکنش (۱) و (۲) با وجود یکسان بودن شرایط واکنش و مواد اولیه به طور قابل ملاحظه ای متفاوت بود.
۲. محصول واکنش (۴) که به روش بدون حلالی تهیه شده است، راندمان بالاتر و پایداری بیشتری دارد.
۳. پایداری رنگهای آزوی حاصل از MWCNT در حلالها (به ویژه ی حلالهای NMR) بسیار بیشتر از موارد مشابه در SWCNT است.

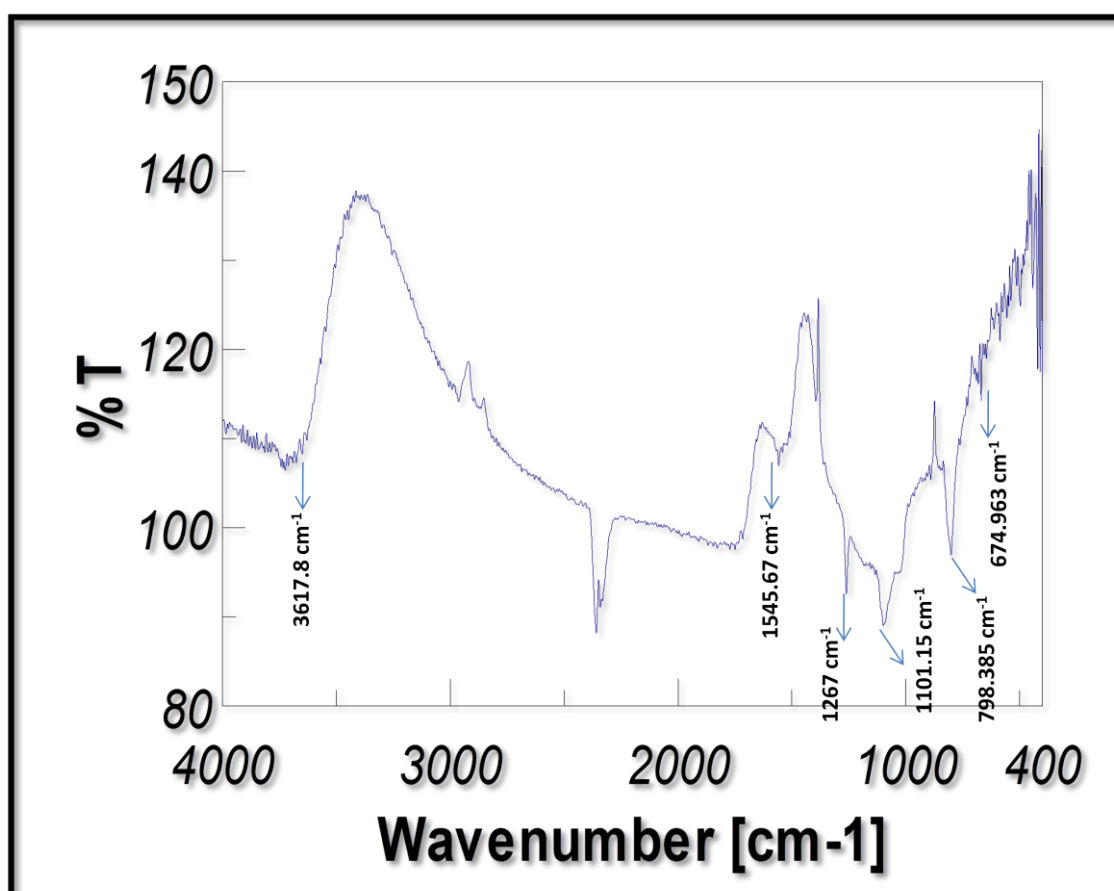
۴. راندمان واکنش برای MWCNT به مراتب بیشتر از SWCNT است و این موضوع سبب افزایش چشم گیرتر قطبیت محصول نسبت به ماده ی اولیه شده و در نتیجه حلالیت را در حلالهای مختلف (از جمله حلالهای قطبی) بیشتر از SWCNT های مورد آزمایش افزایش داده است.

۵. مقایسه ی واکنش حلالی و واکنش بدون حلال نشان می دهد که از این طریق نمی توان به محصول مورد نظر دست یافت، اما به طور کلی در حالت بدون حلال هم راندمان واکنش به طور قابل ملاحظه ای افزایش پیدا می کند و هم شدت و پایداری رنگ حاصل در حلالها زیادتر می شود.

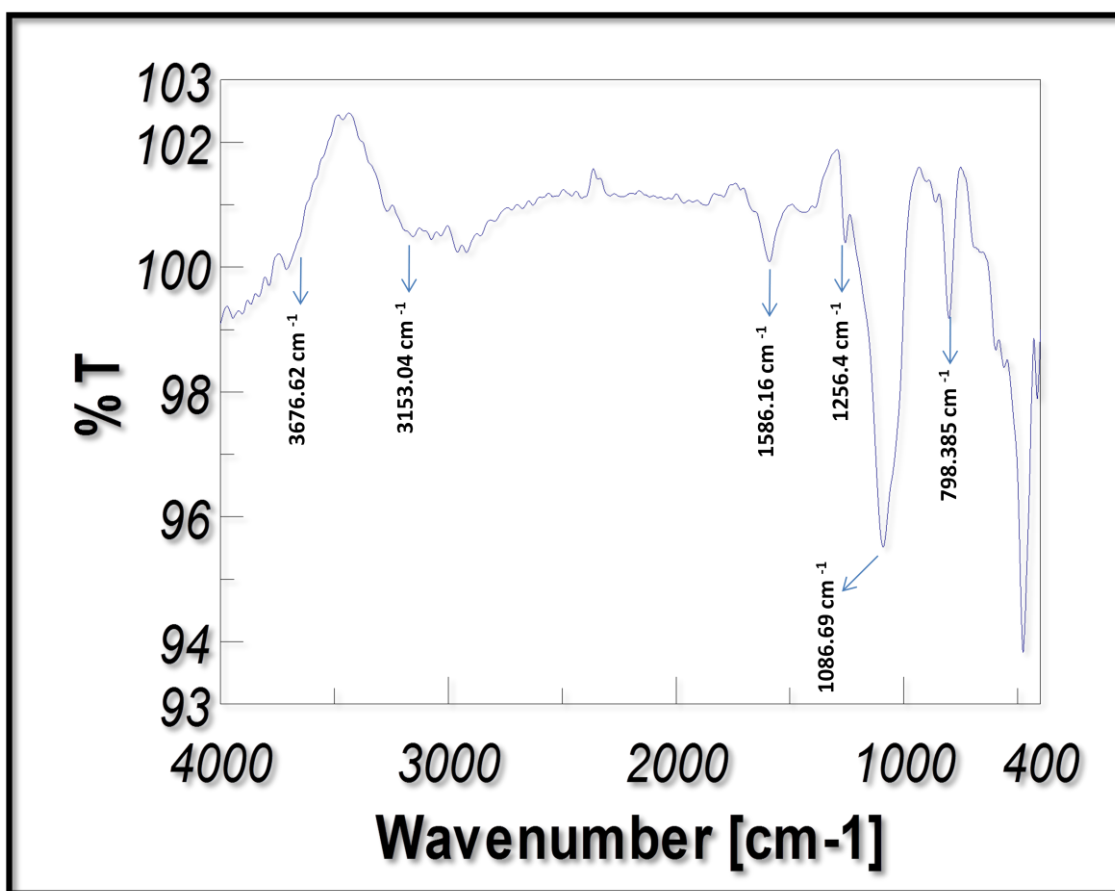
۶. واکنش عاملی دار کردن در هر دو نوع نانو لوله ی کربنی (MWCNT و SWCNT) سبب افزایش قطبیت و حلالیت و هم چنین افزایش واکنش پذیری آنها شده و نانو لوله را از حالت اولیه ی خود (حالت خنثی و به شدت نامحلول در انواع حلالها) خارج می سازد.

# ضمائم

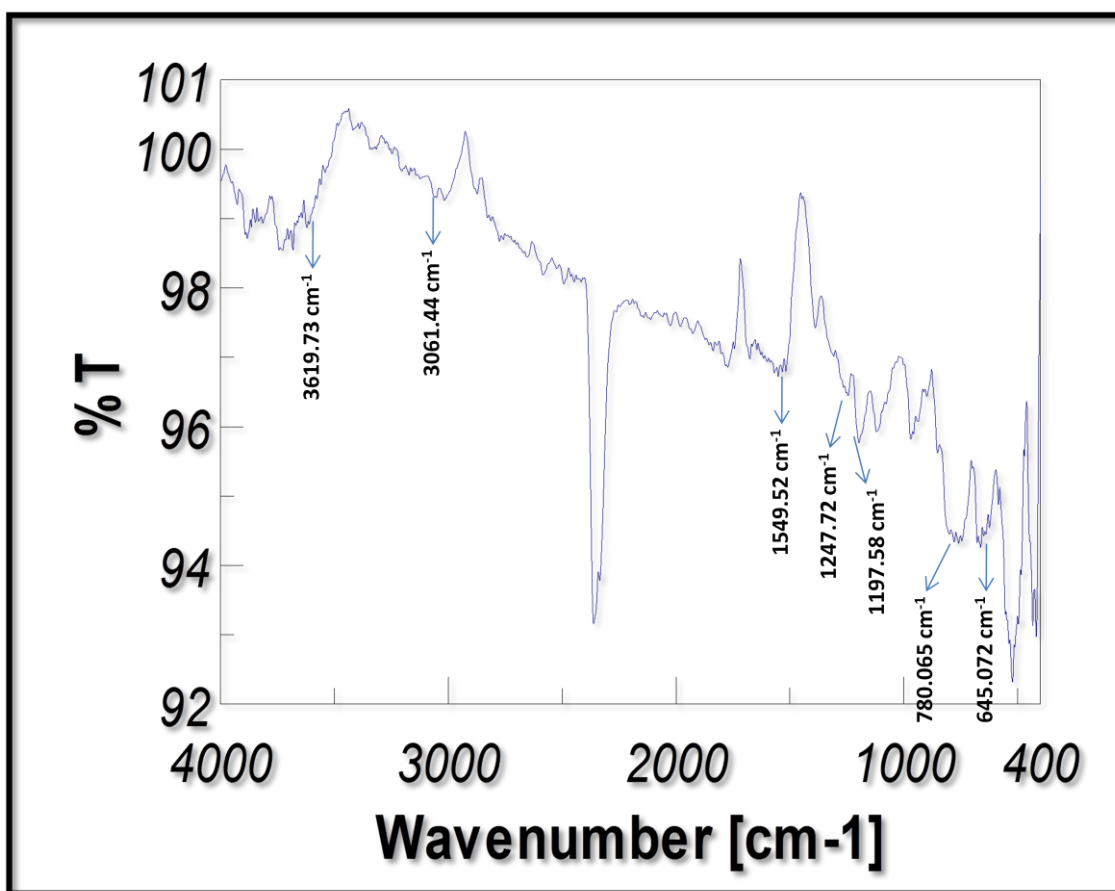
الف) طیفهای IR



الف-۱- طیف IR نمونه ی (۱)

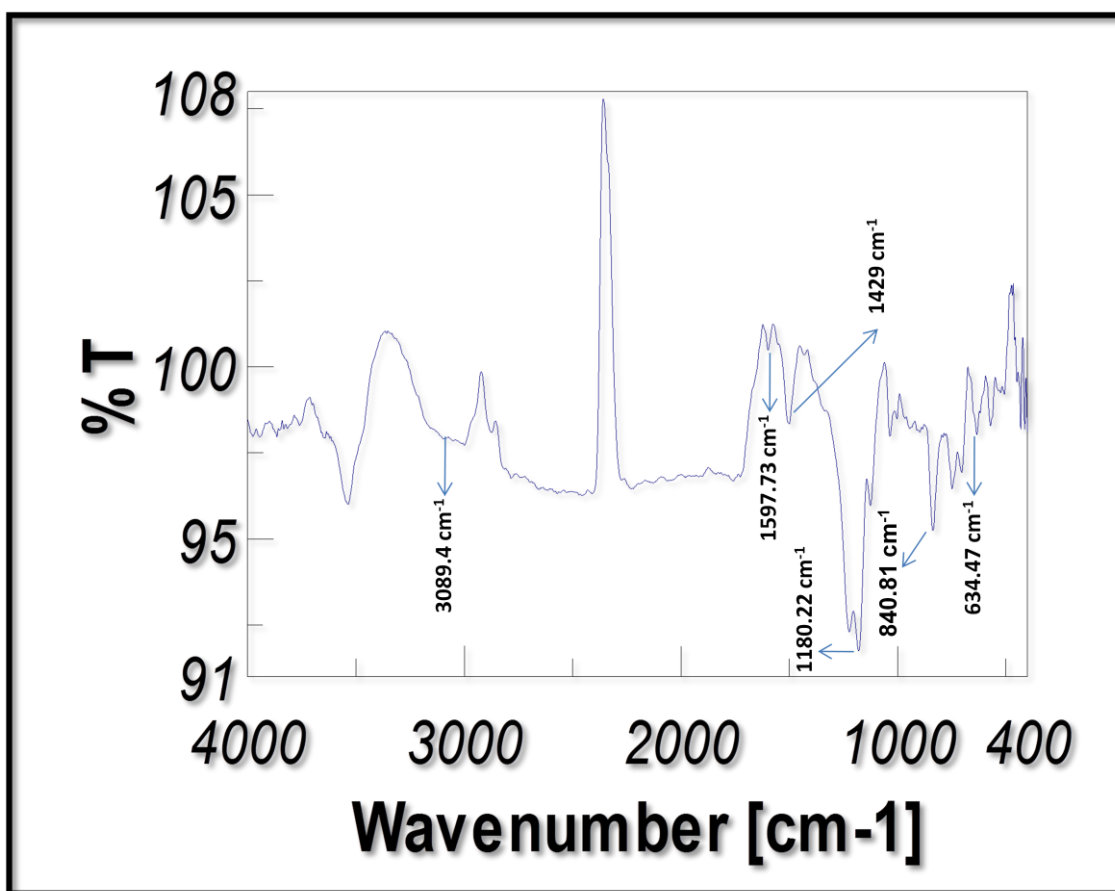


الف-۲- طیف IR نمونه ی (۲)

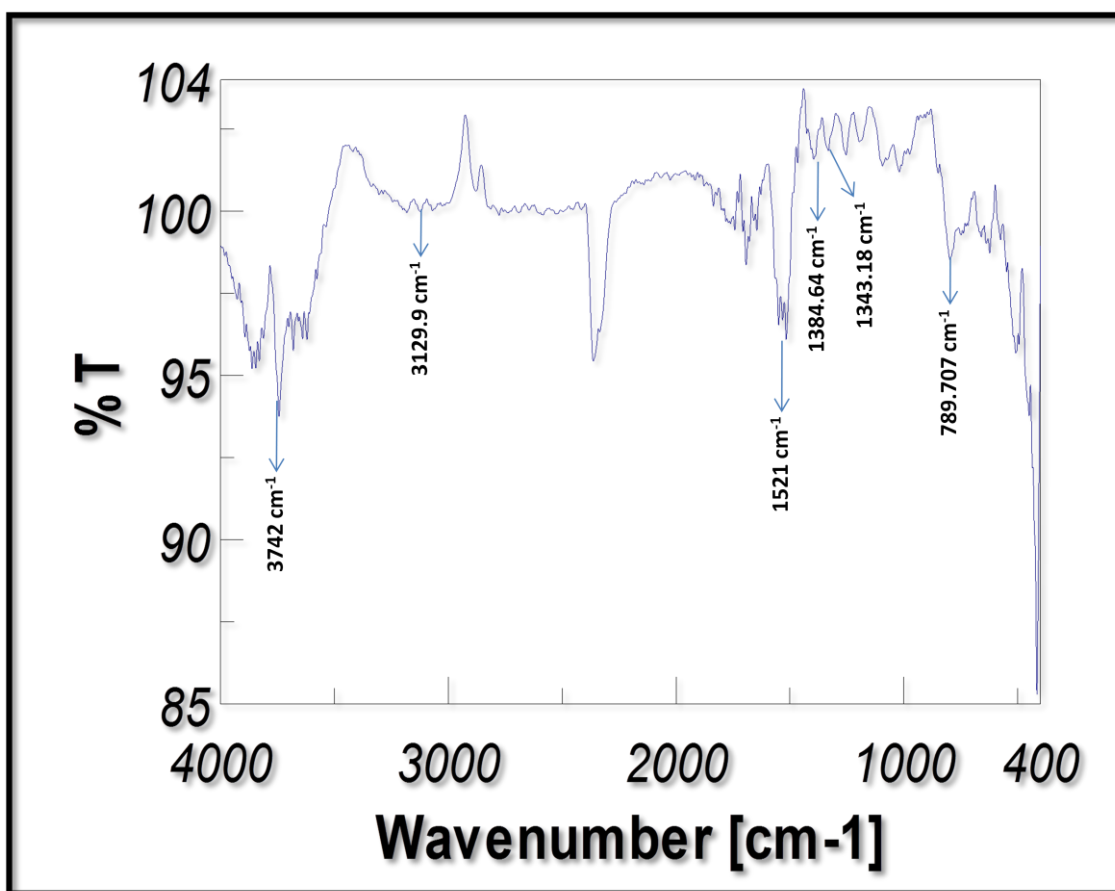


الف-۳- طیف IR نمونه ی (۳)

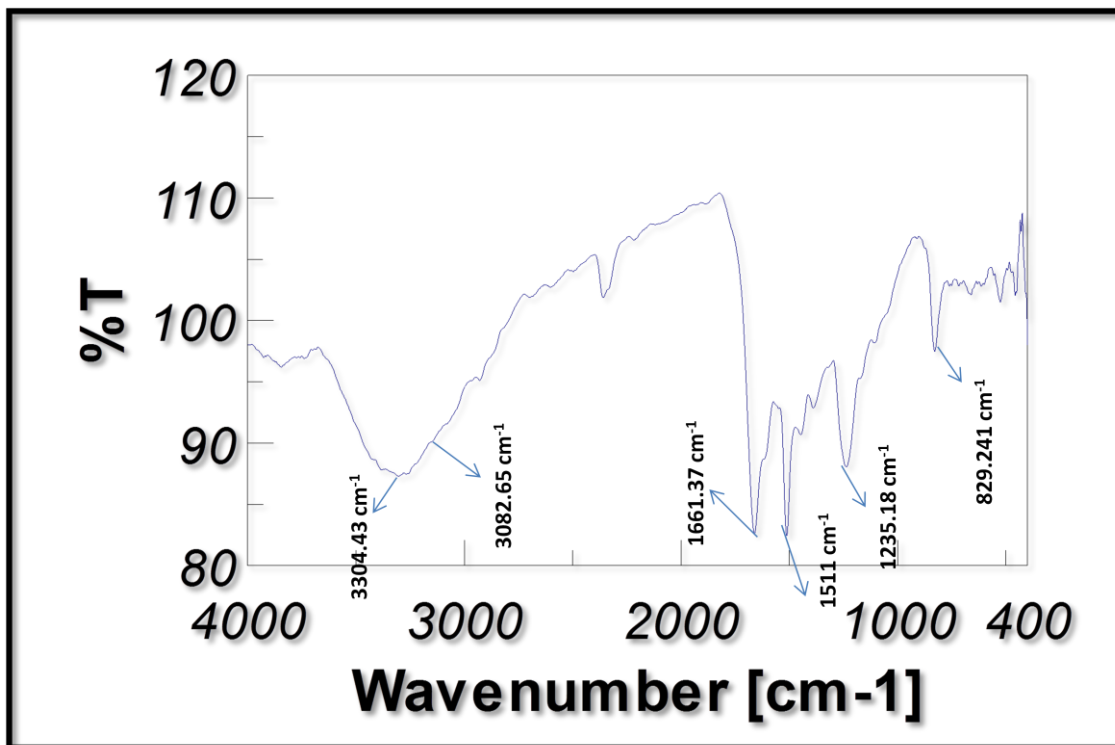




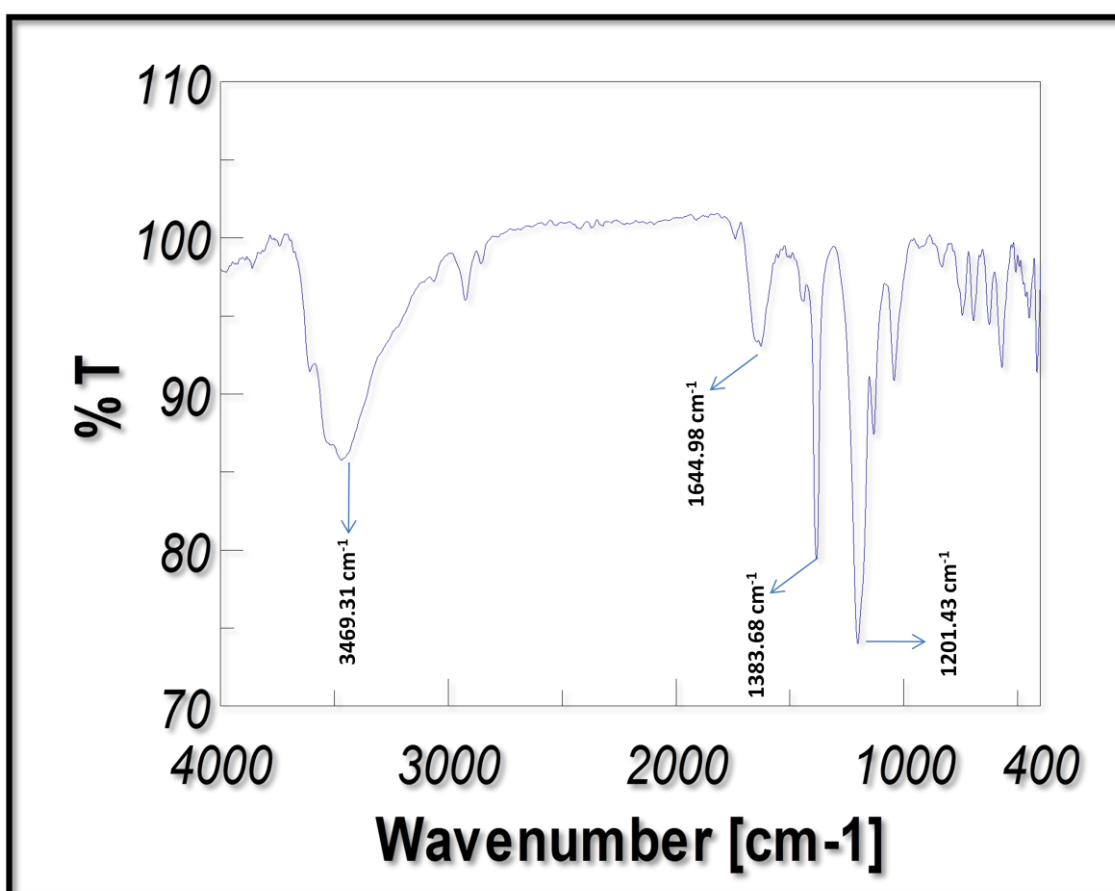
الف-۴- طیف IR لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳)



الف-۵- طيف IR نمونه ی (۴)

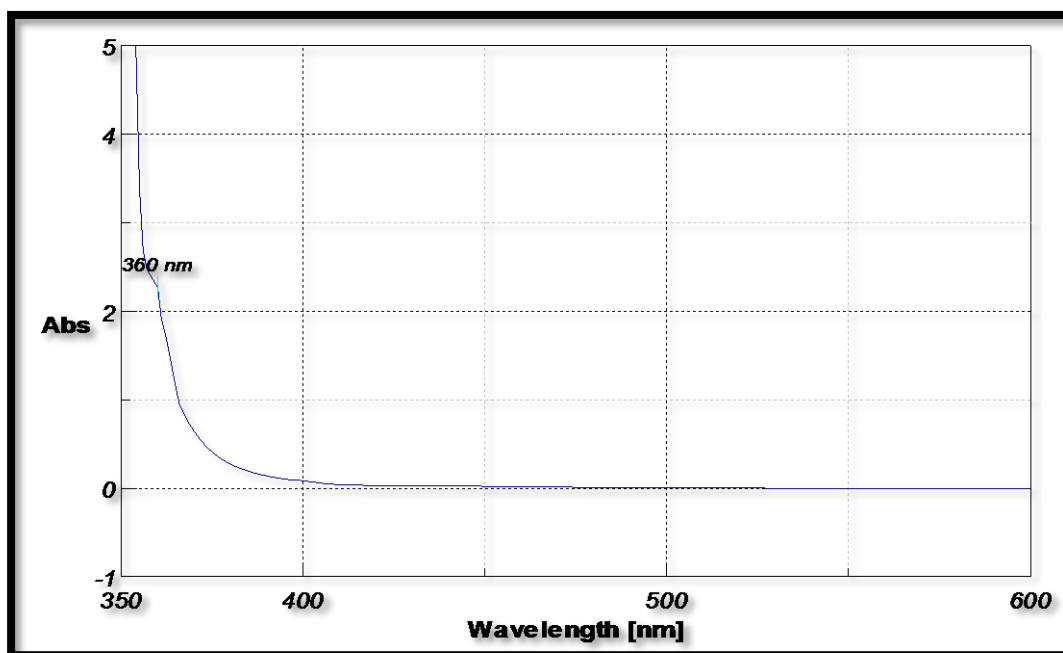


الف-۶- طیف IR پیش ماده ی نمونه ی (۵)

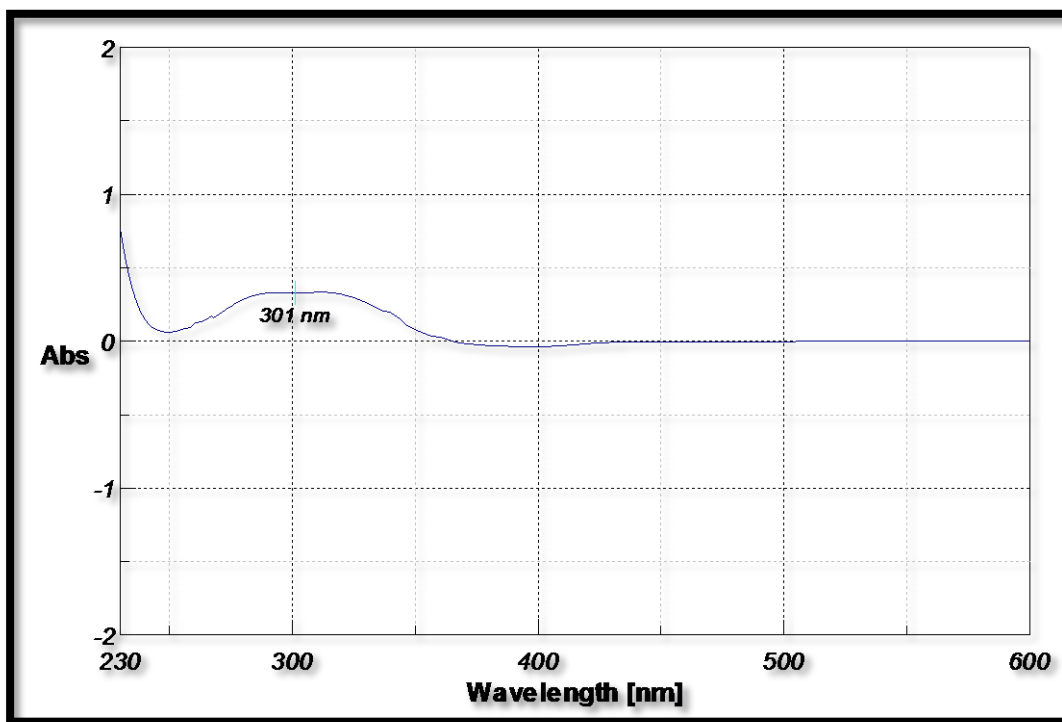


الف-۷- طیف IR نمونه ی (۵)

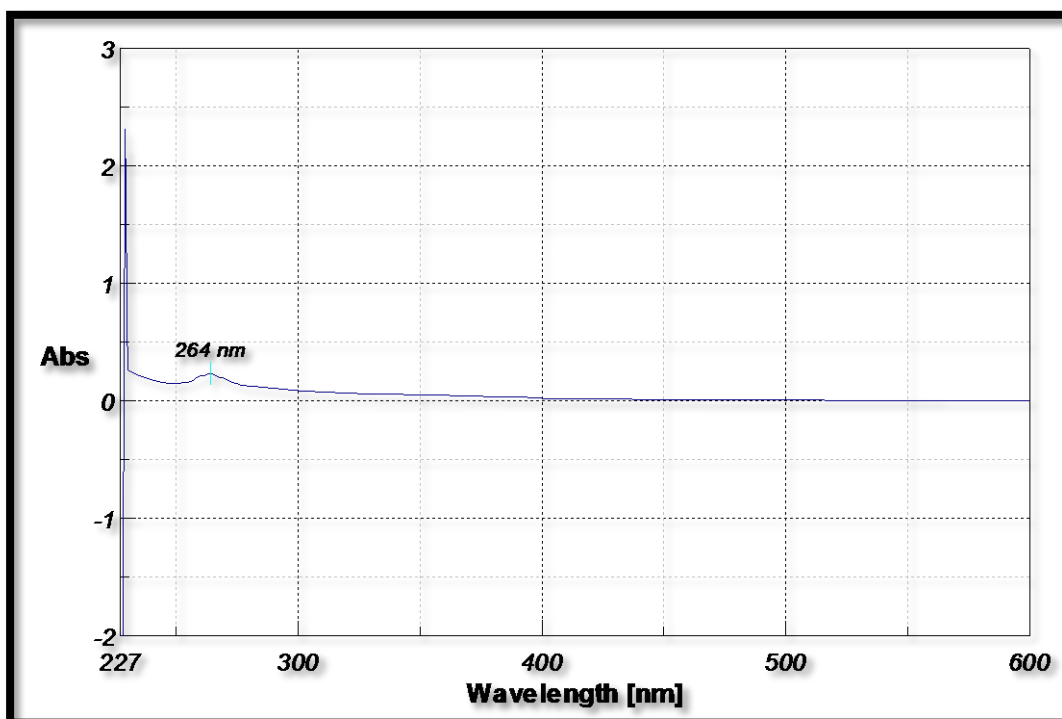
ب) طیفهای UV-Vis



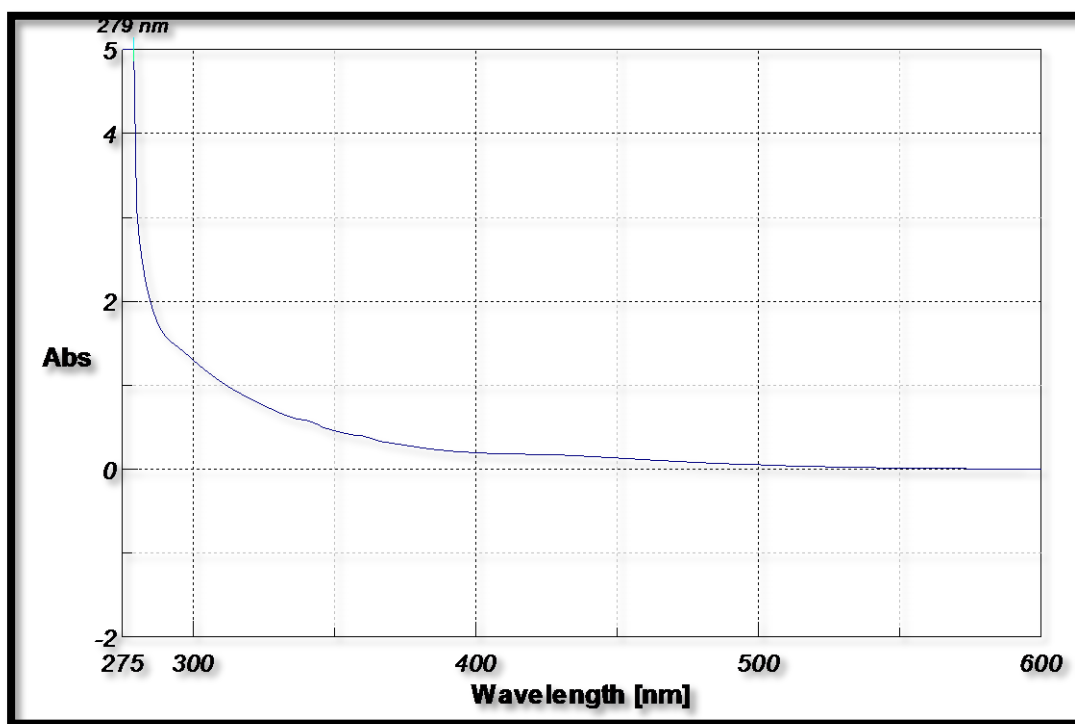
ب-۱- طیف UV-Vis نمونه ی (۱) در حلال متانول



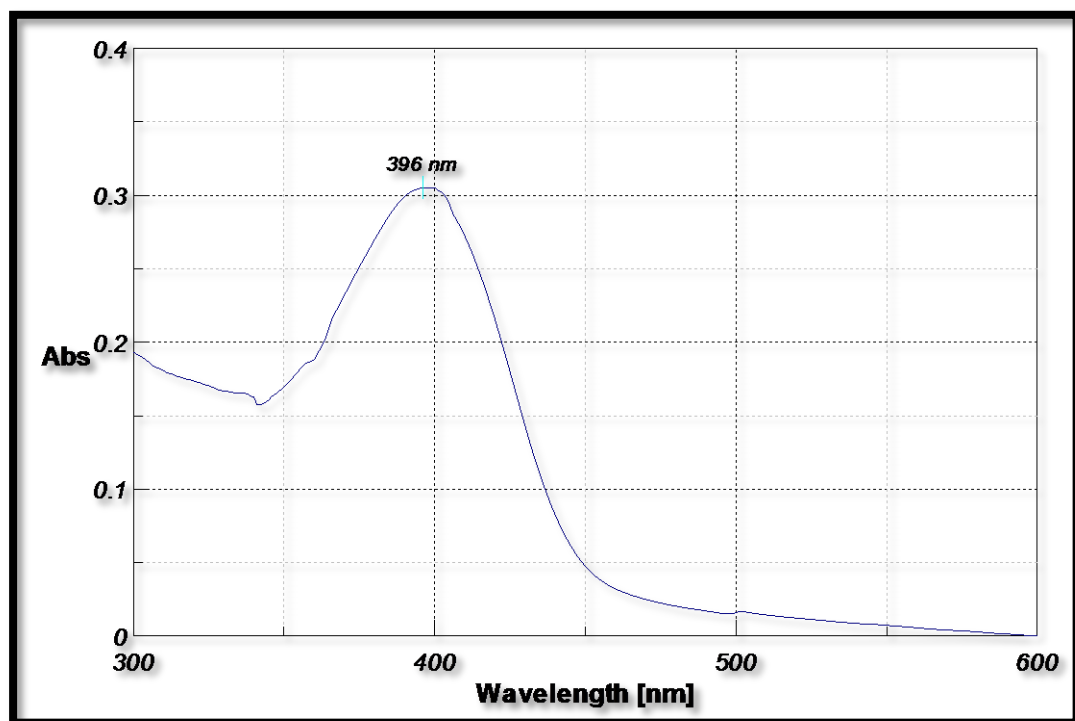
ب-۲- طیف UV-Vis نمونه ی (۲) در حلال متانول



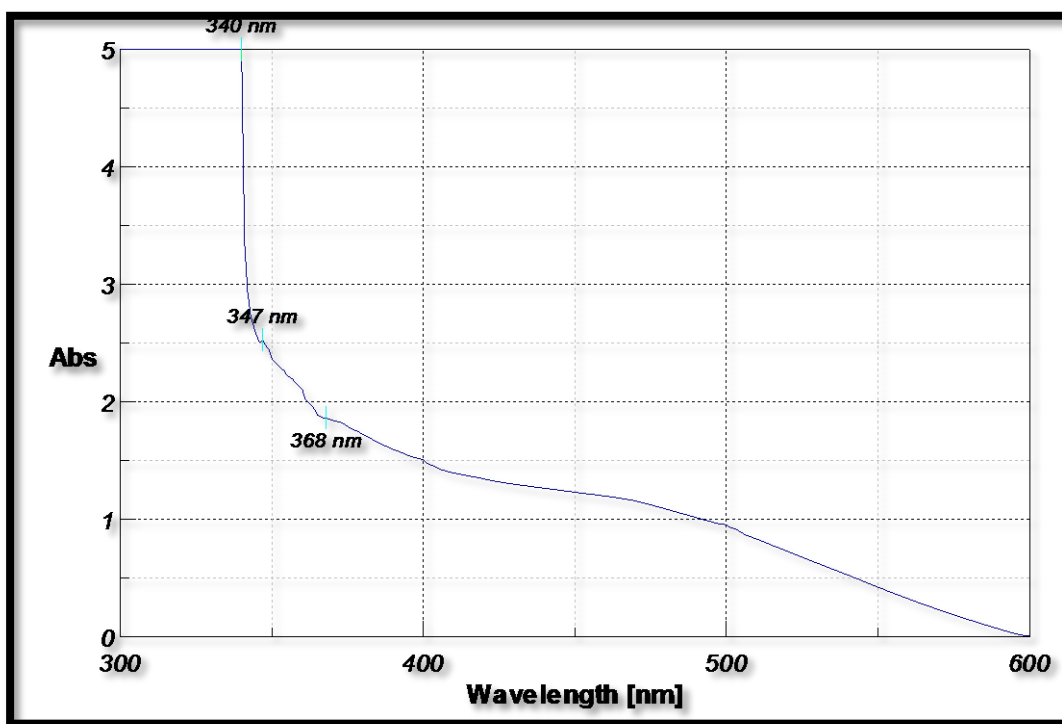
ب-۳- طیف UV-Vis نمونه ی (۳) در حلال متانول



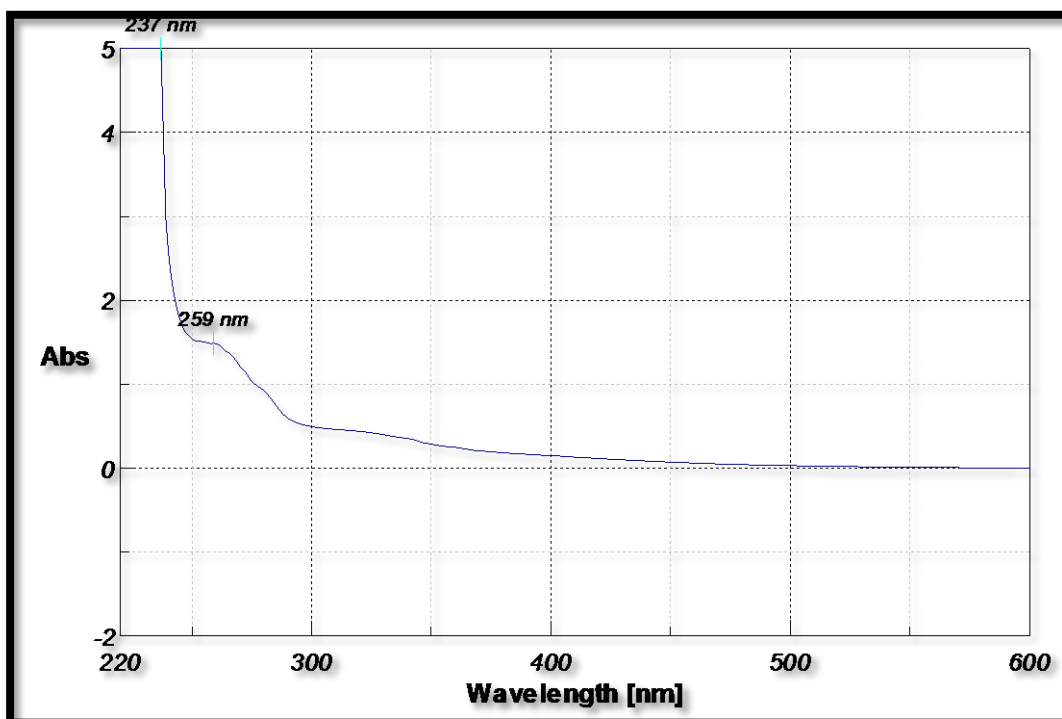
ب-۴- طیف UV-Vis لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳) در حلال متانول



ب-۵- طیف UV-Vis نمونه ی (۴) در حلال متانول



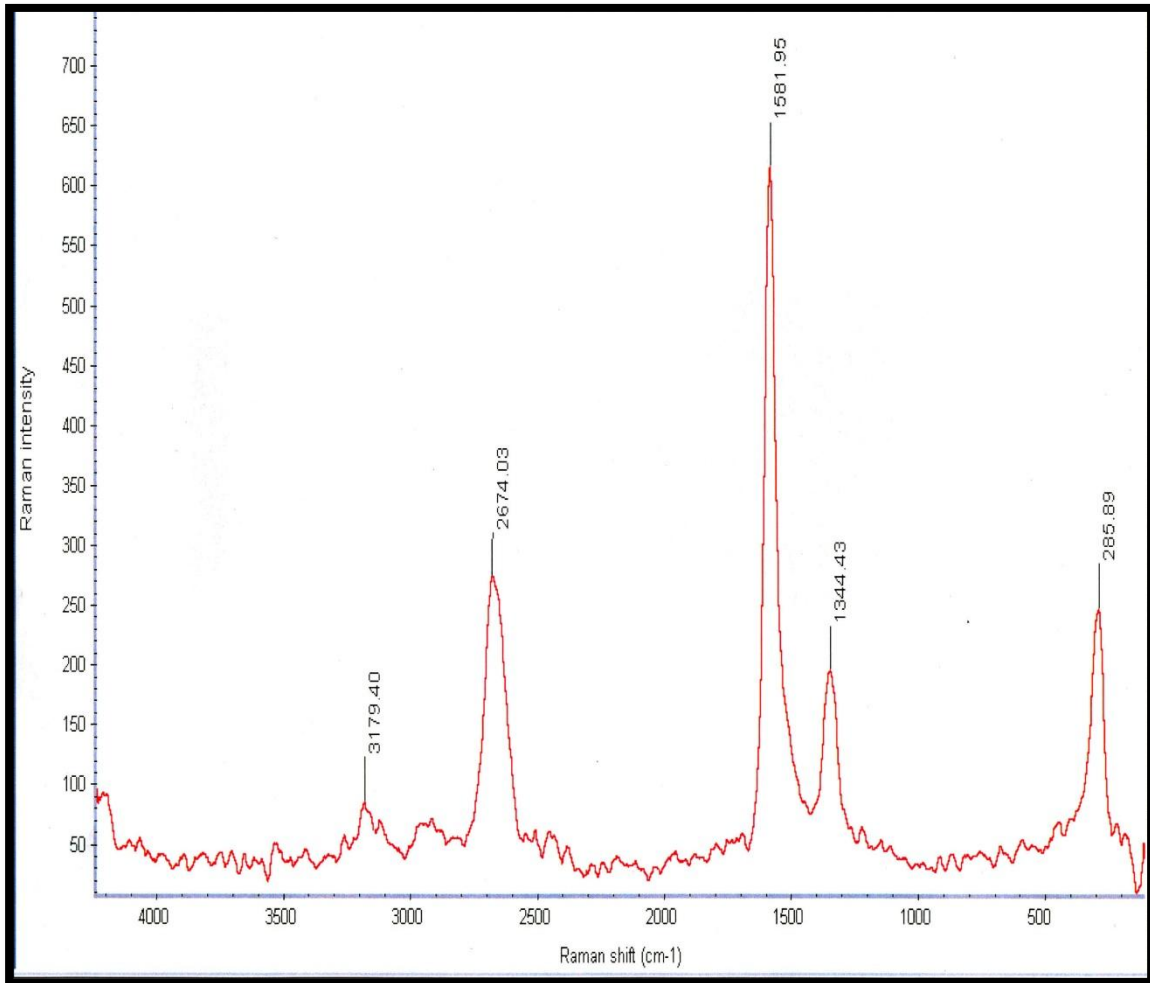
ب-۶- طیف UV-Vis پیش ماده ی نمونه ی (۵) در حلال متانول



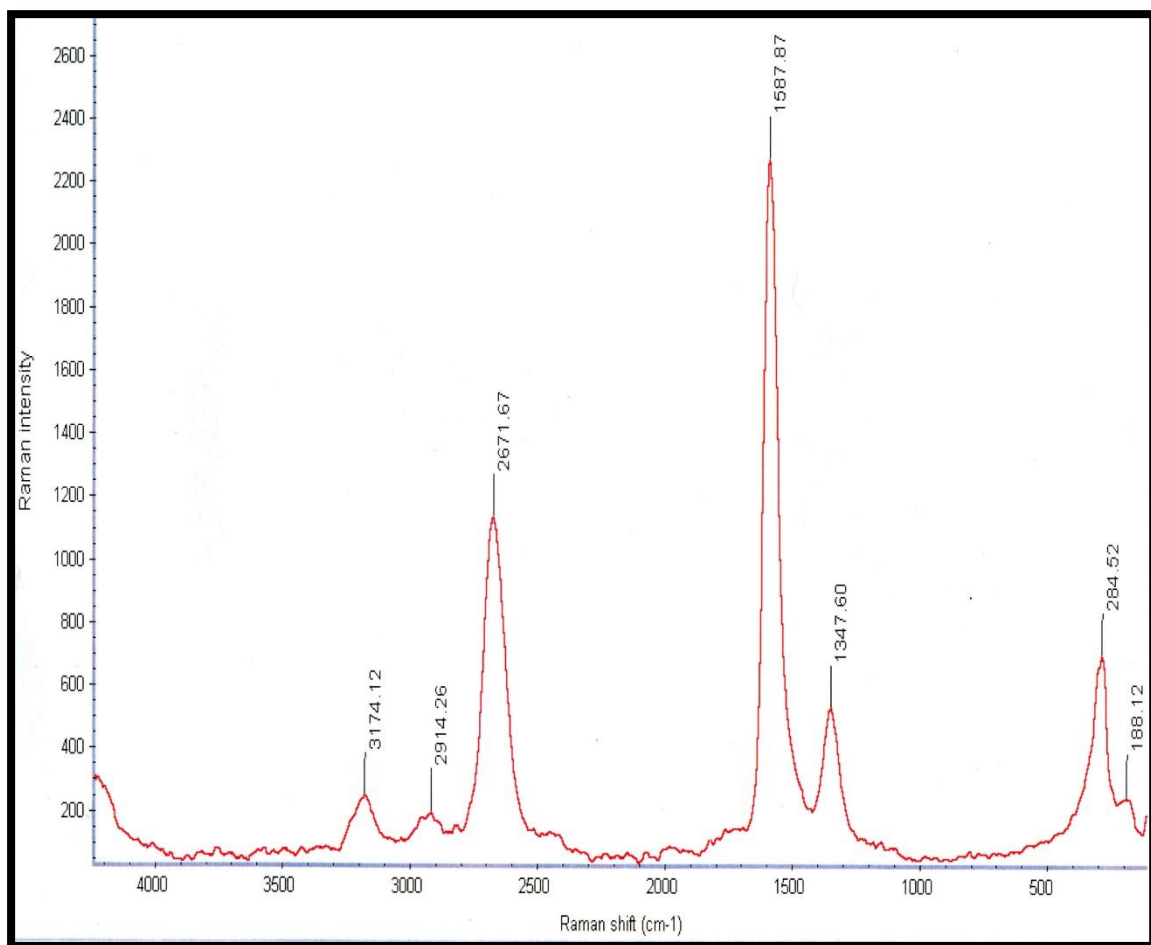
ب-۷- طیف UV-Vis نمونه ی (۵) در حلال متانول



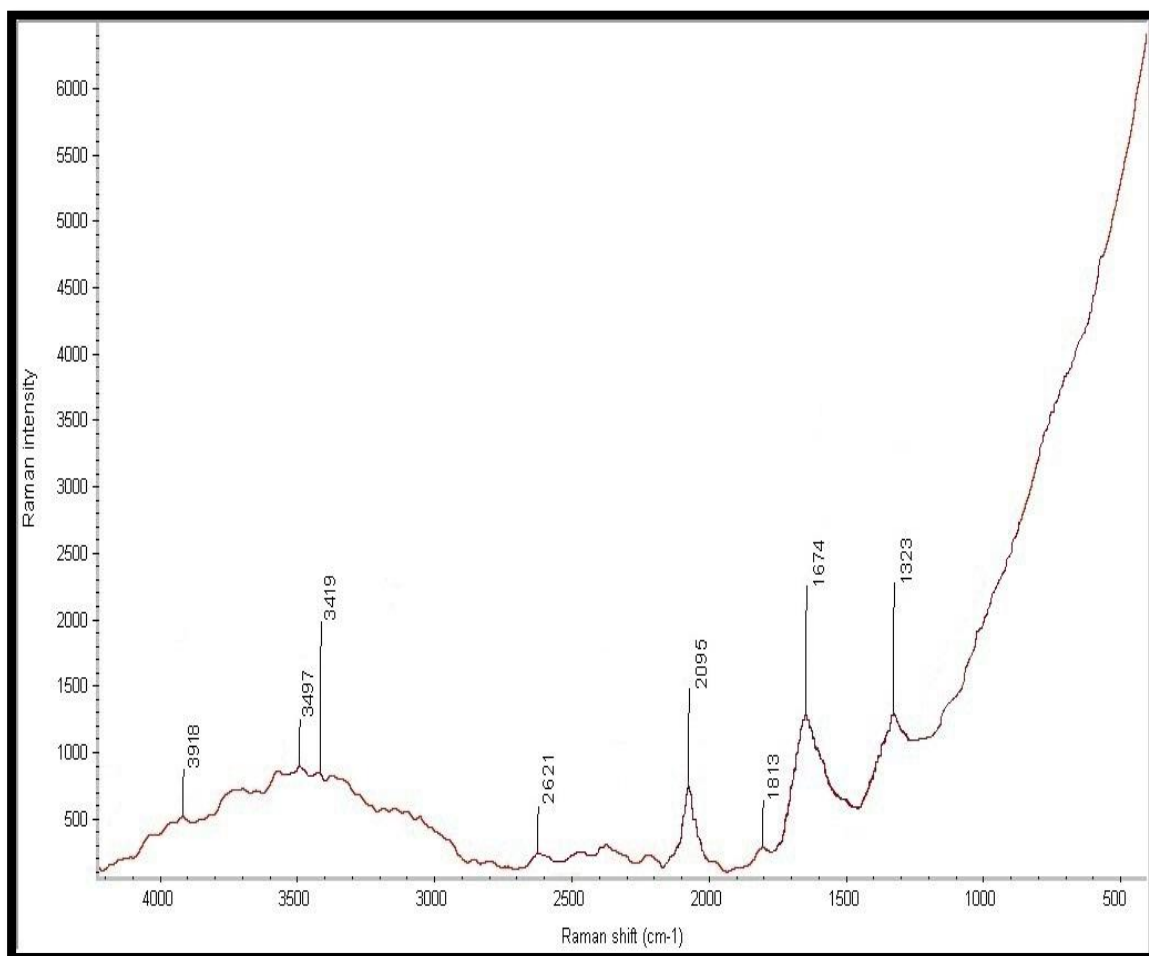
پ) طیفهای رامان



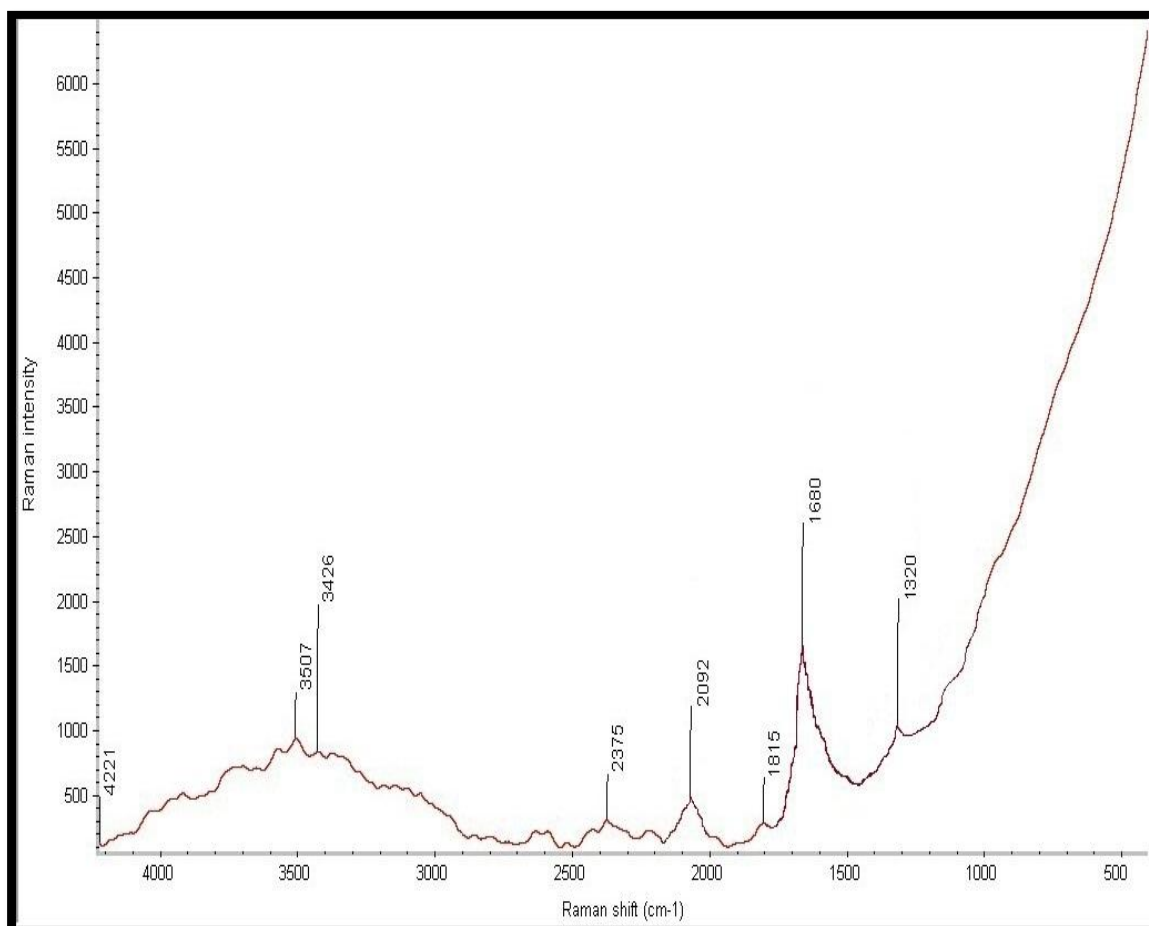
پ-۱- طیف رامان نمونه ی عاملی دار شده ی (۲)



پ-۲- طیف رامن نمونه ی نهایی (۲)

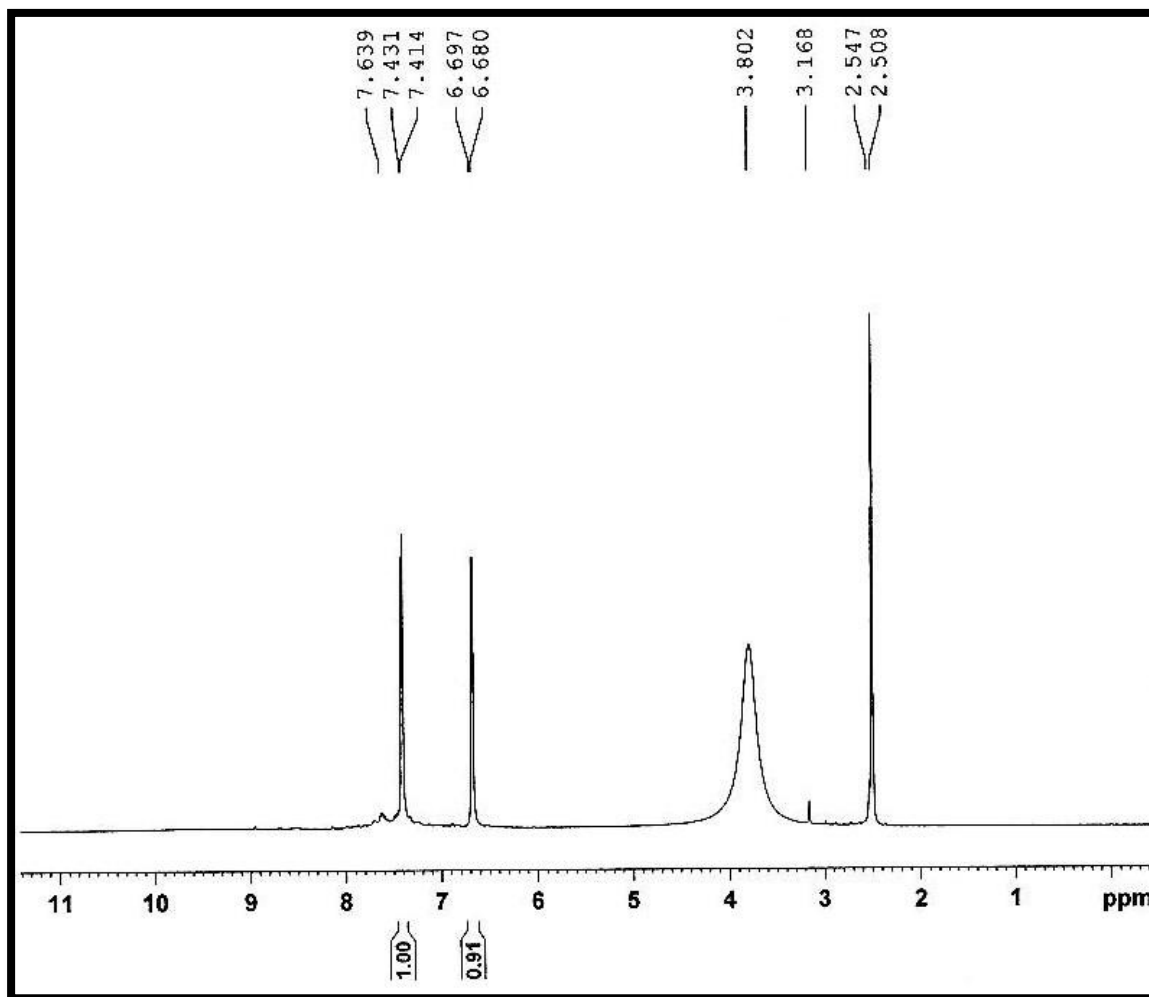


پ-۳- طیف رامان نمونه ی عاملی دار شده ی آمیدی

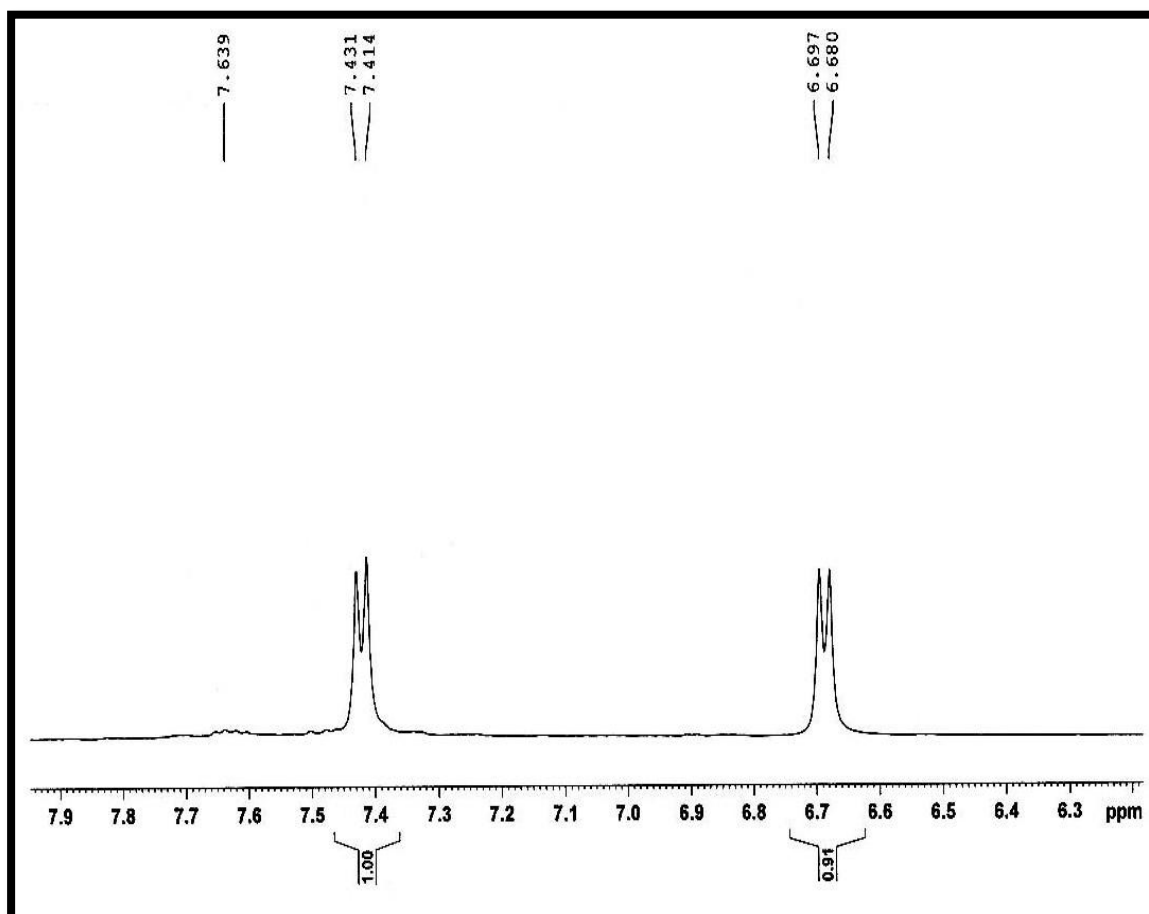


پ-۴- طیف رامان نمونه ی نهایی (۵)

ت) طیفهای  $^1\text{H-NMR}$

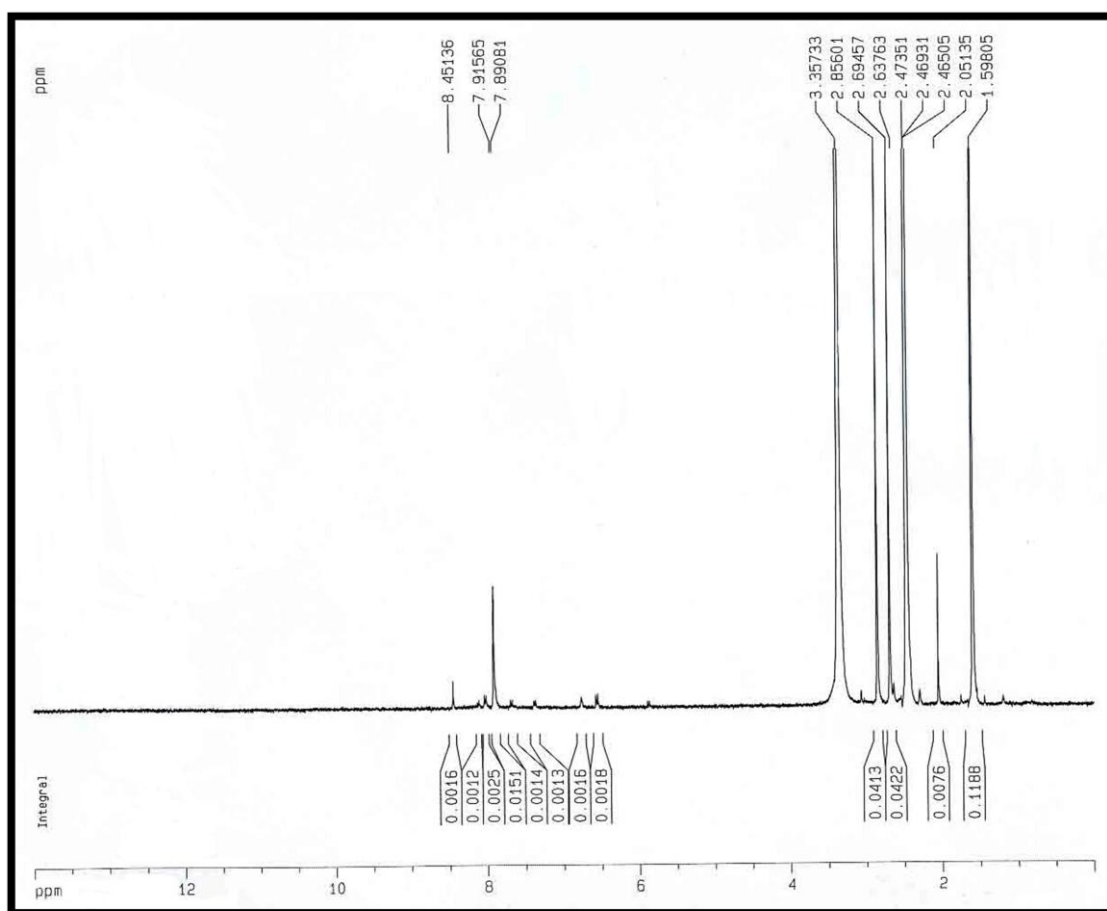


ت-۱- طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳) در حلال DMSO : ناحیه ی کلی

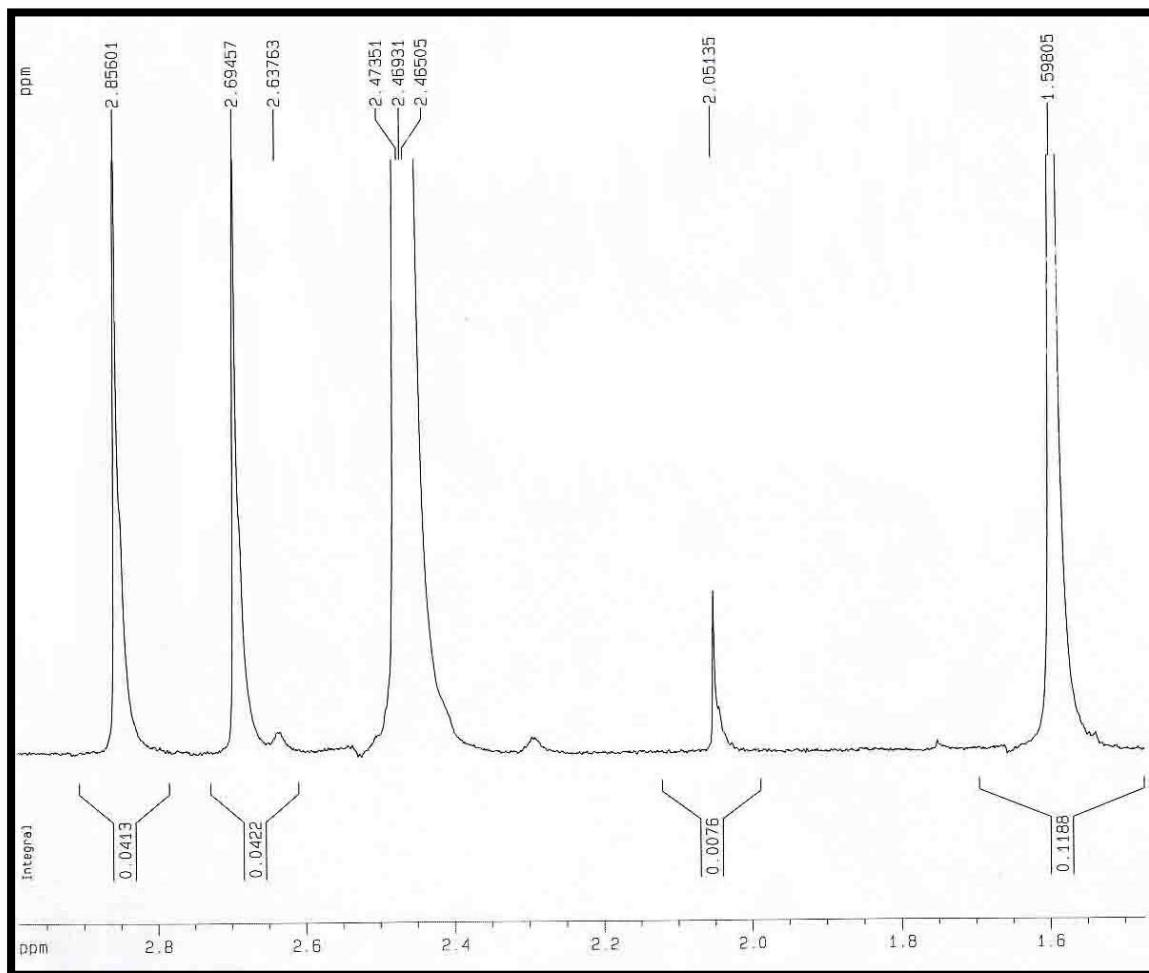


ت-۲- طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیکور خشک شده ی نمونه ی (۳) در حلال DMSO : ناحیه ی اولفینی

و آروماتیک

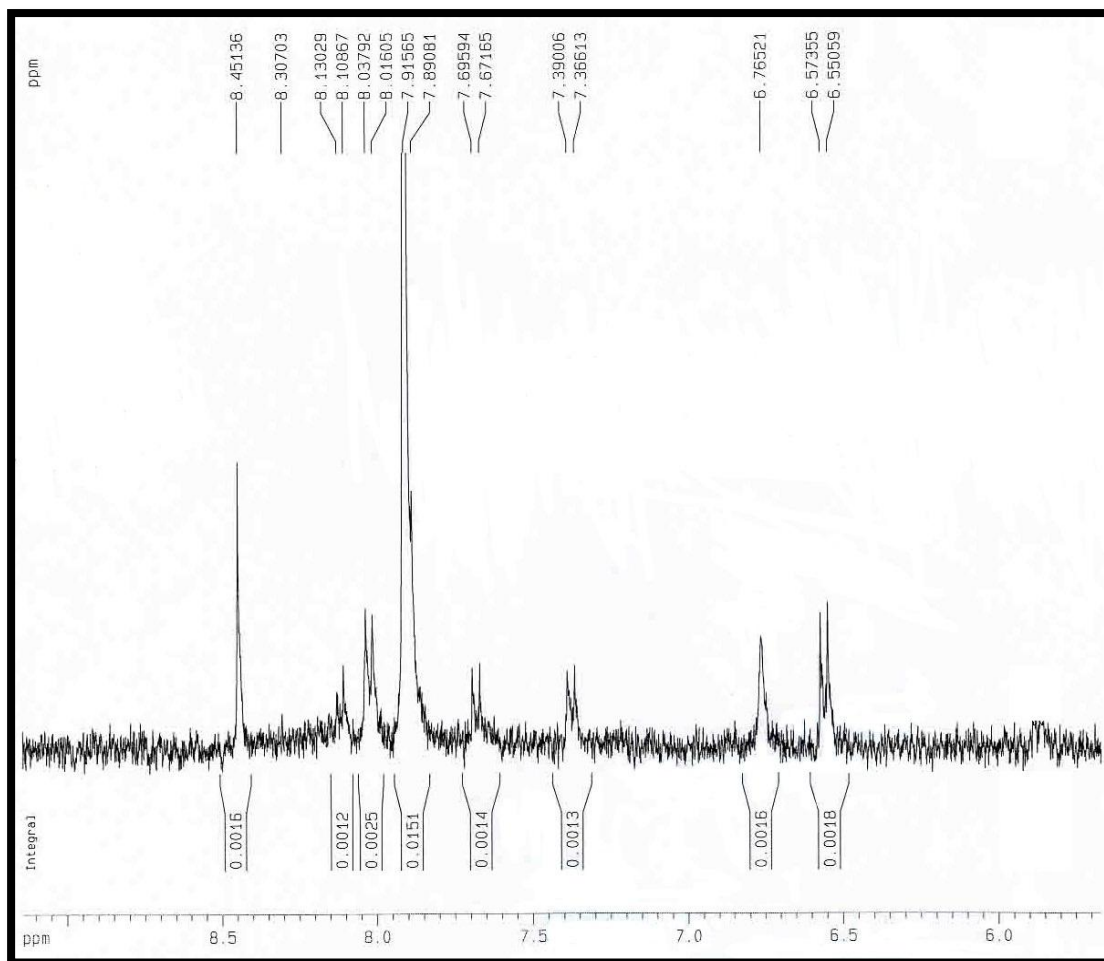


ت-۳- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۴) در حلال DMSO : ناحیه ی کلی

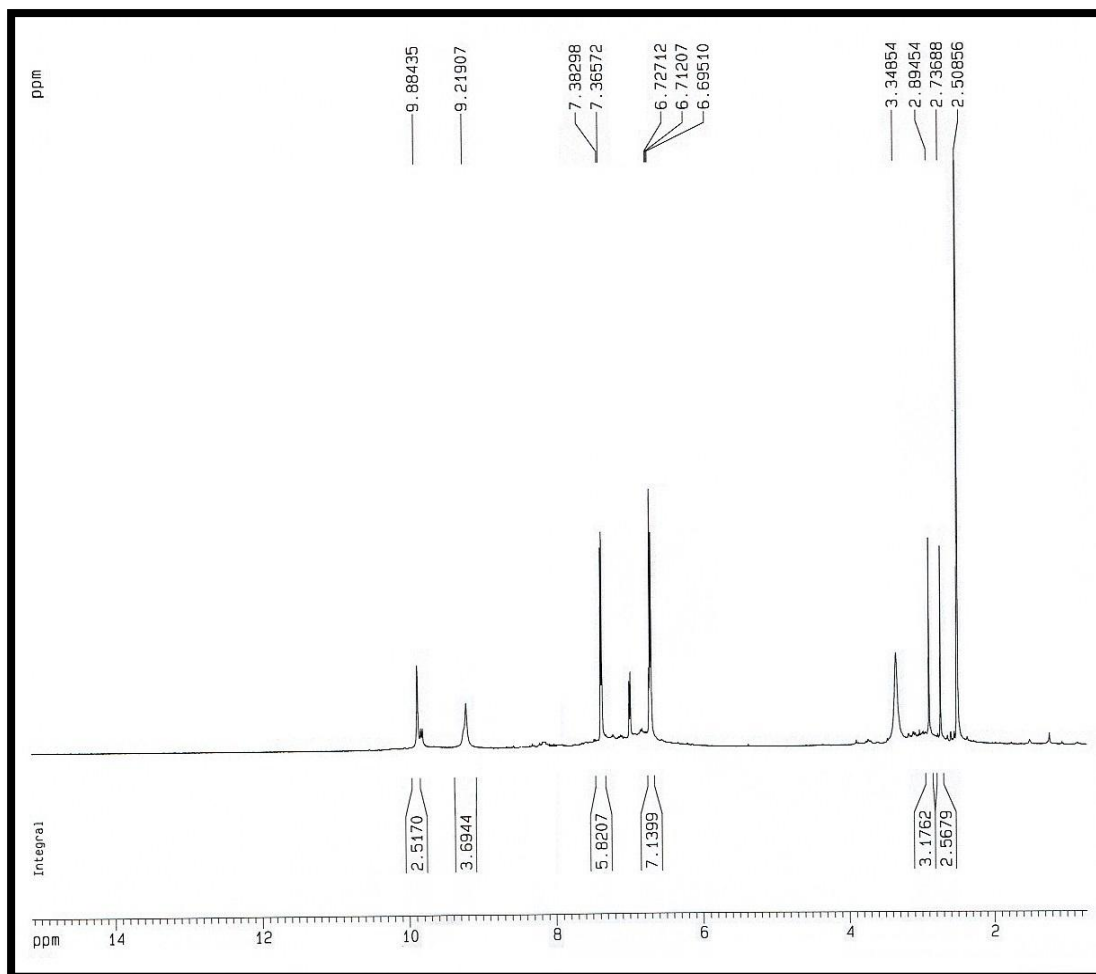


ت-۴- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۴) در حلال DMSO : ناحیه ی آلفاتیك



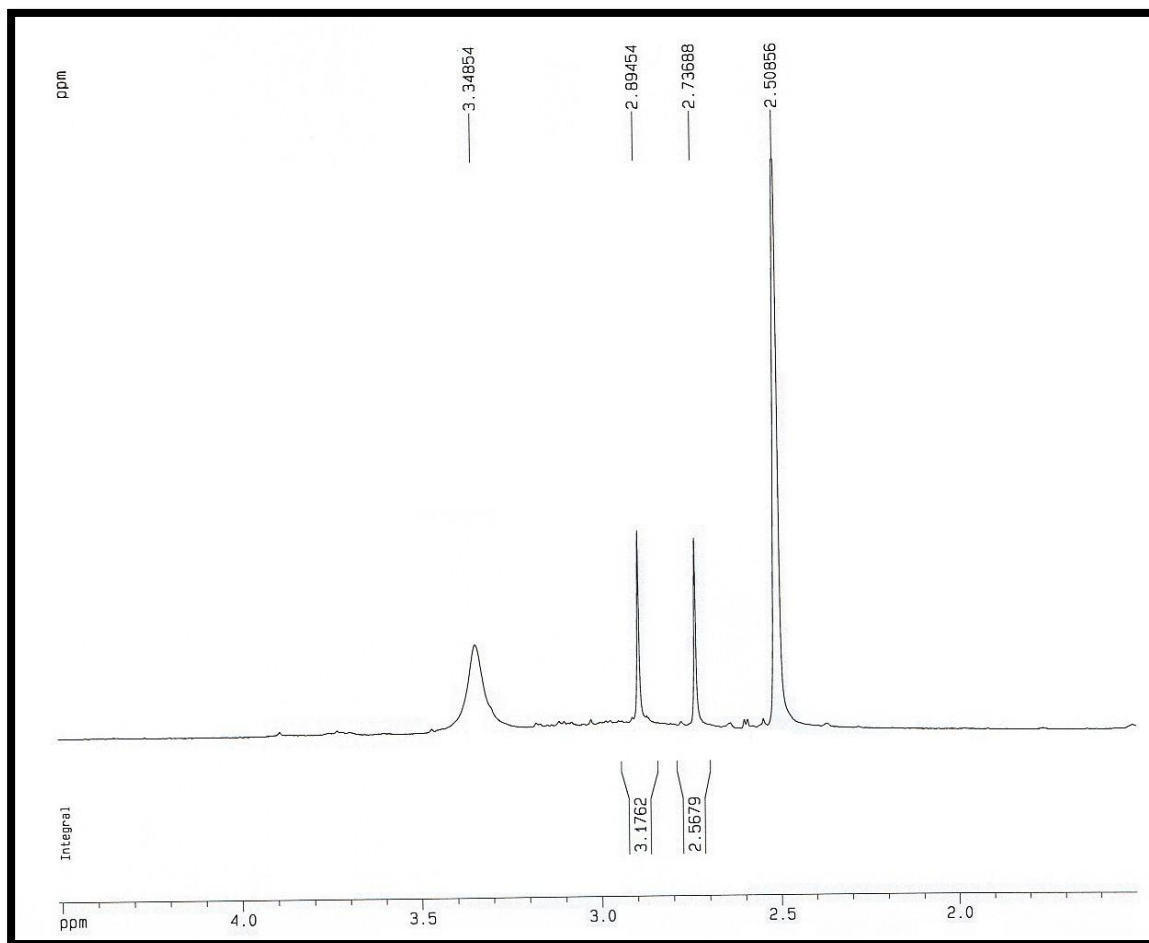


ت-۵- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۴) در حلال DMSO : ناحیه ی آروماتیک



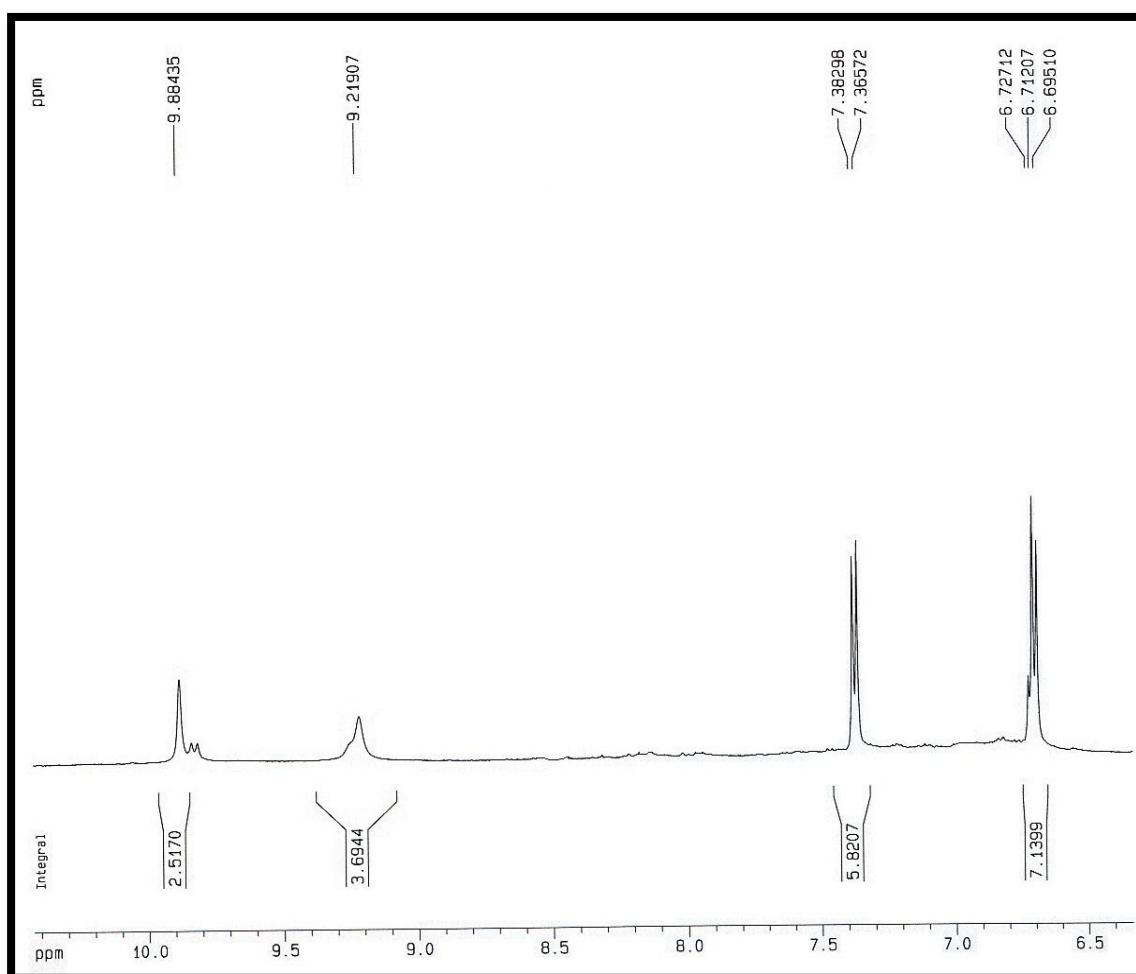
ت-۶- طیف  $^1\text{H-NMR}$  پیش ماده ی نمونه ی (۵) (نانو لوله ی آمیدی) در حلال DMSO : ناحیه

ی کلی



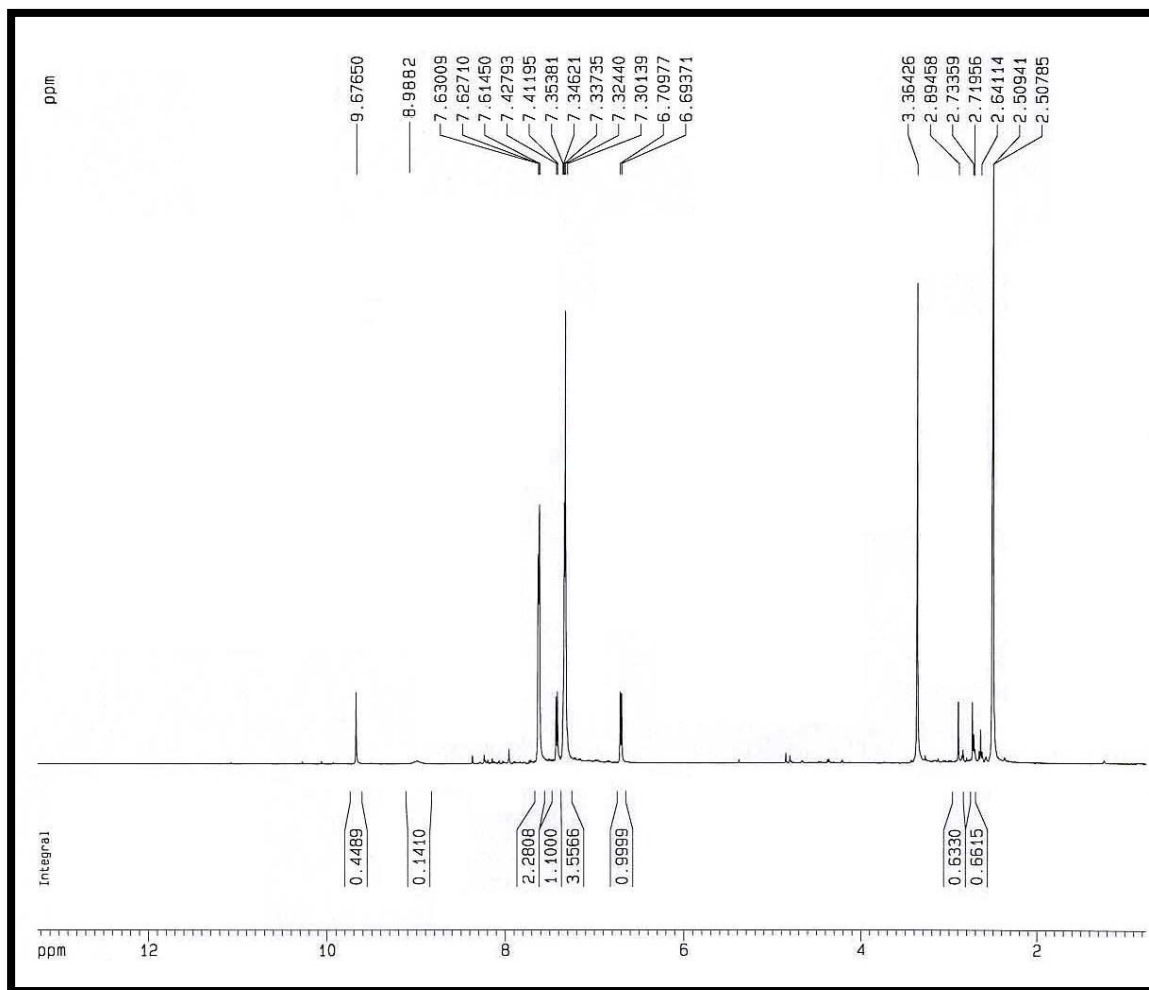
ت-۷- طیف <sup>1</sup>H-NMR پیش ماده ی نمونه ی (۵) (نانو لوله ی آمیدی) در حلال DMSO : ناحیه

ی آلفاتیک

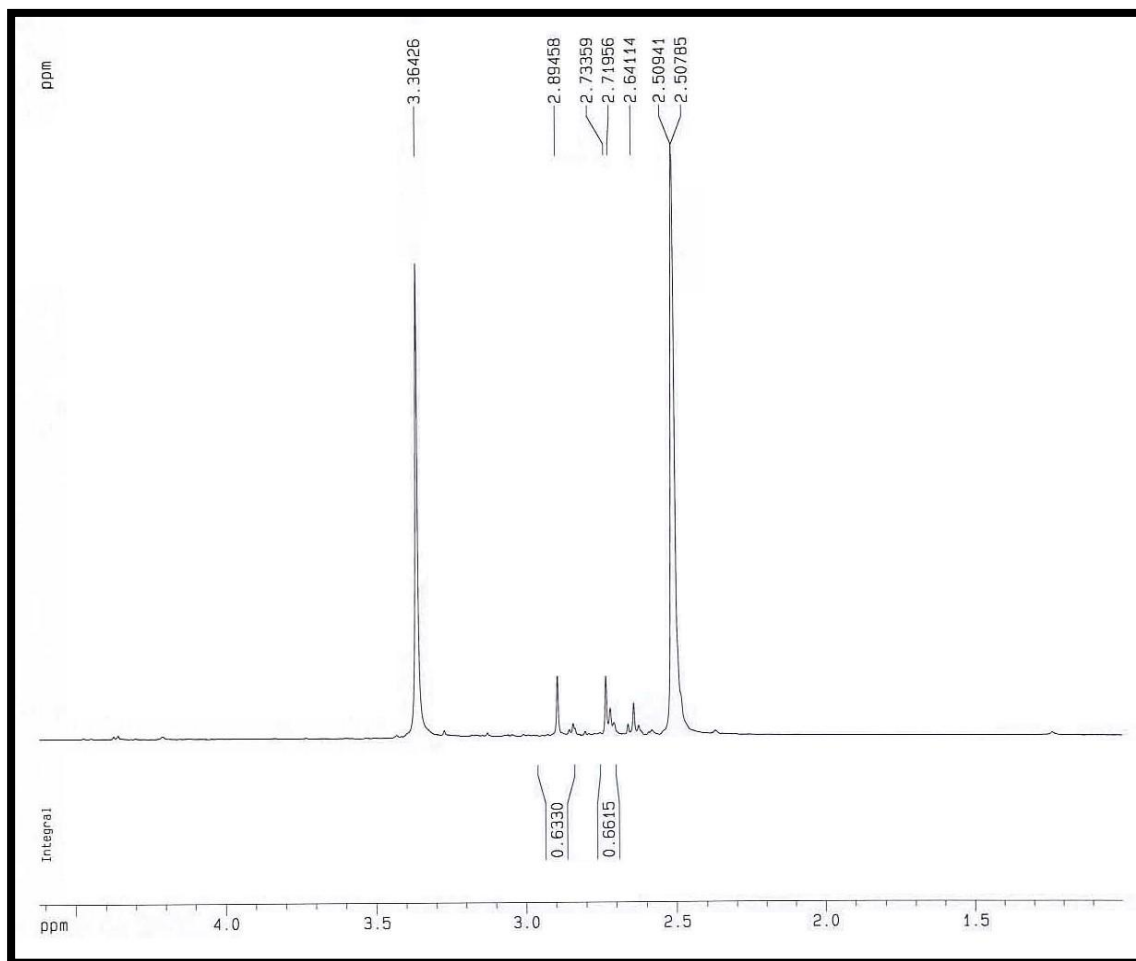


ت-۸- طیف  $^1\text{H-NMR}$  پیش ماده ی نمونه ی (۵) (نانو لوله ی آمیدی) در حلال  $\text{DMSO}$  : ناحیه

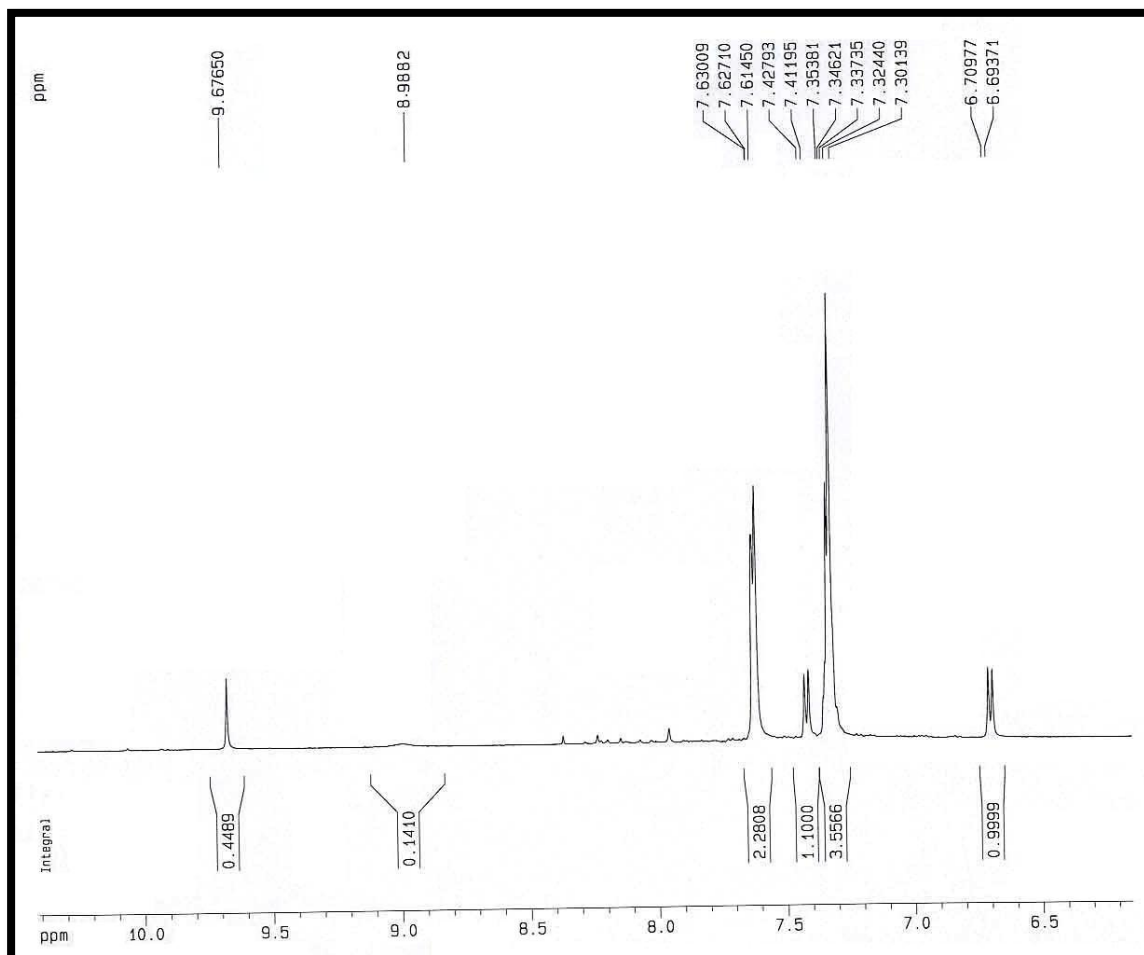
ی آروماتیک



ت-۹- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۵) در حلال DMSO : ناحیه ی کلی

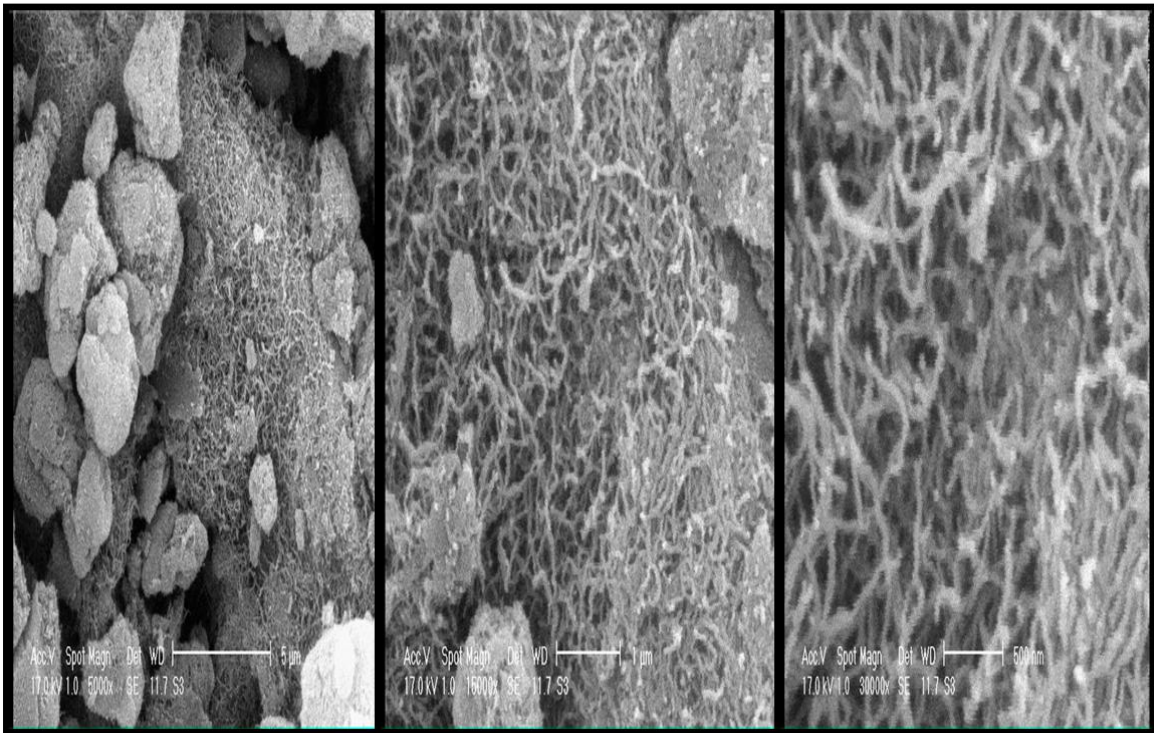


ت-۱۰- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۵) در حلال DMSO : ناحیه ی آلیفاتیک



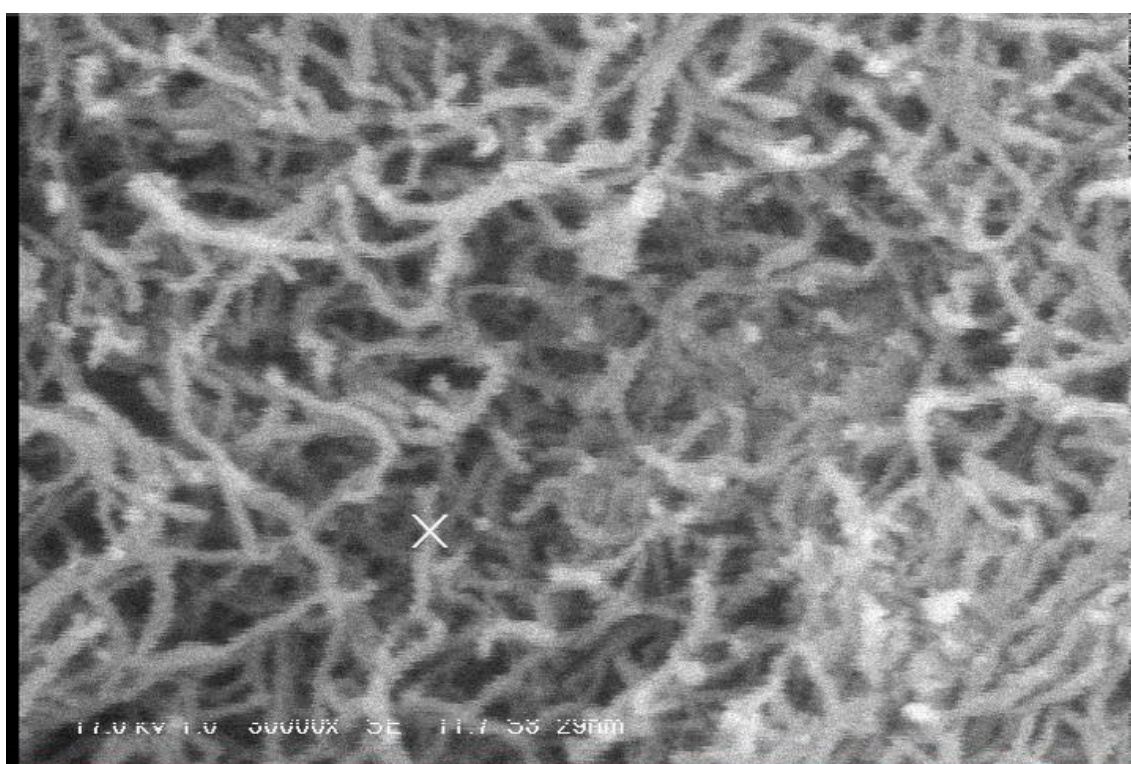
ت-۱۱- طیف  $^1\text{H-NMR}$  نمونه ی (۵) در حلال DMSO : ناحیه ی آروماتیک

## ث) تصاویر SEM

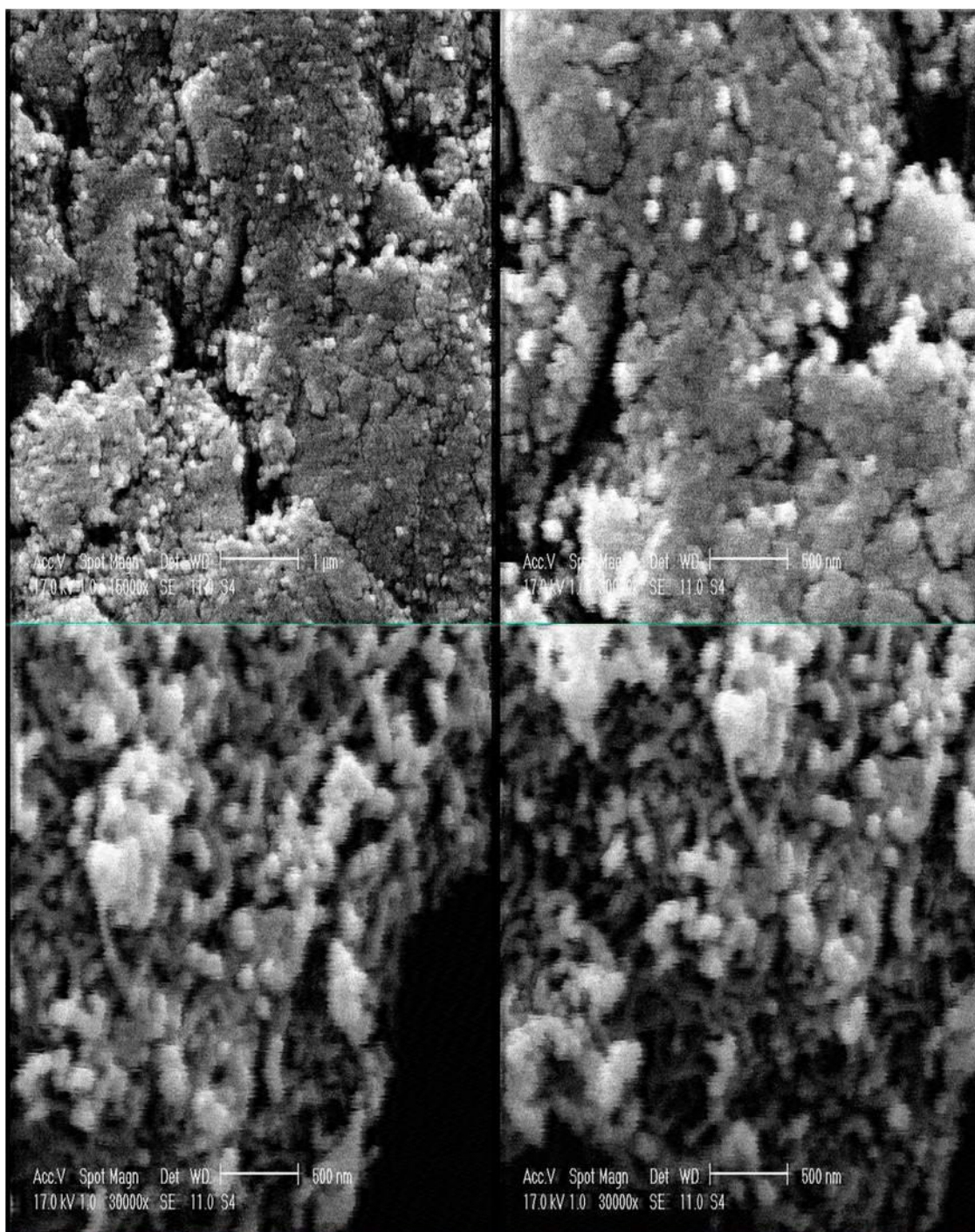


ث-۱- تصاویر SEM نانولوله ی اسیدی (۵)

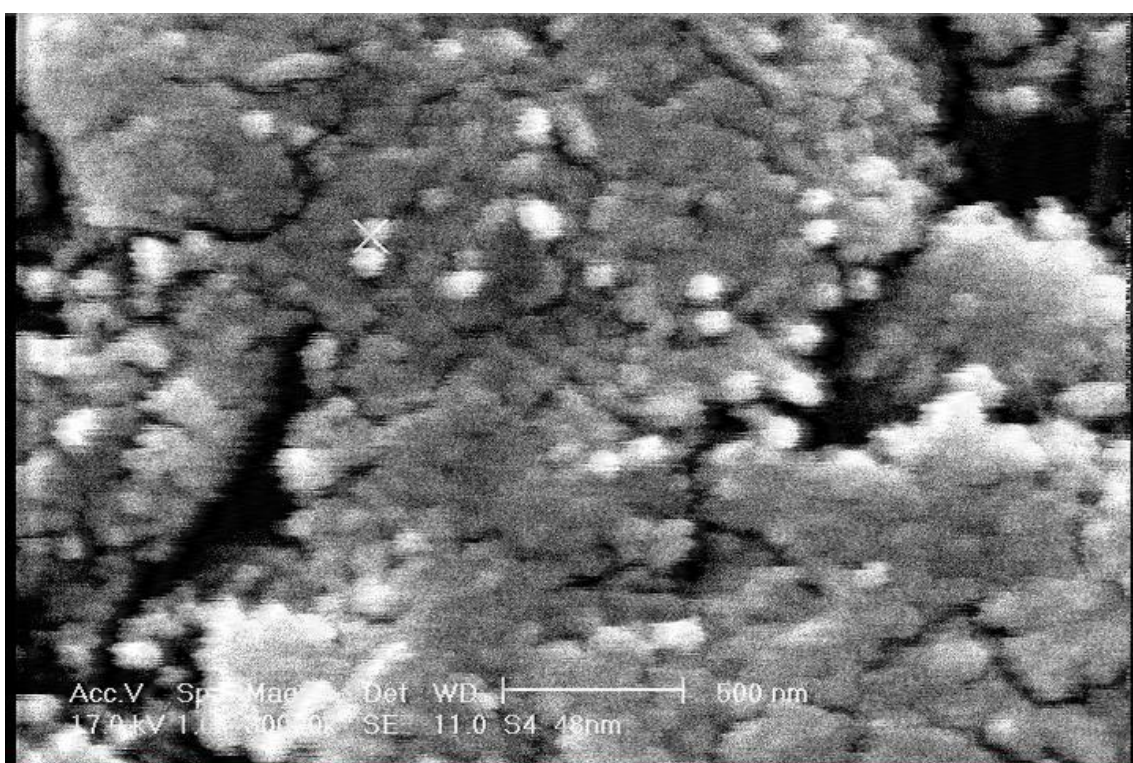




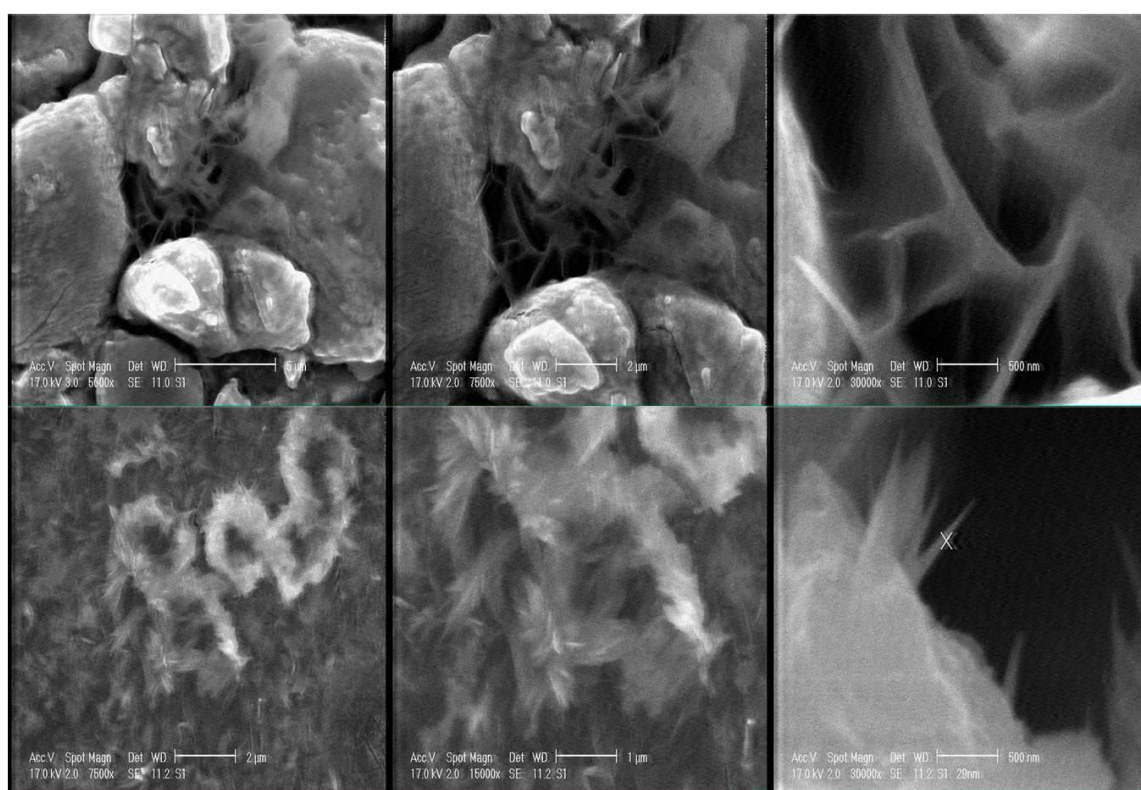
ث-۲- تصویر SEM نانو لوله ی اسیدی (۵)



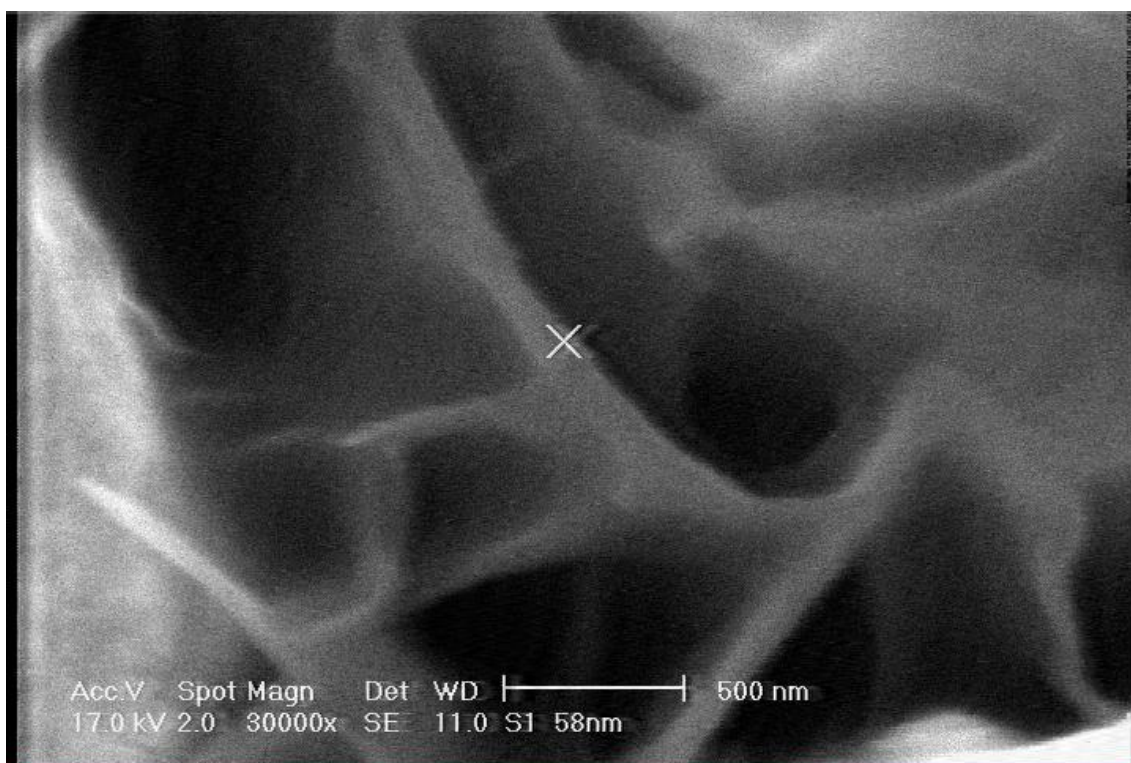
ث-۳- تصاویر SEM نانولوله ی آمیدی (۵)



ث-۴- تصویر SEM نانولوله ی آمیدی (۵)



ث-۵- تصاویر SEM نمونه ی نهایی (۵)



ث-۶- تصویر SEM نمونه ی نهایی (۵)

## فهرست منابع

- [1] Drexler, K. E.; Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, Anchor Pub; California; USA; 1986, pp: 6-7.
- [2] Gribbin, J.; Richard Feynman: A Life in Science, Dutton Pub; USA; 1997, pp:170-171.
- [3] Stephenson, N.; The Diamond Age, Bantam Spectra Pub; USA; 1995, pp: 455-512.
- ۴- رنجبر، ز.، کاربردهای فناوری مواد نانو در صنایع پوششی، نشریه ی بسیار، تهران، ۱۳۸۳، شماره ی ۳۷.
- [5] Jahan, M. P.; Rahman, M.; Modeling and Experimental Investigation on the Effect of Nanopowder-mixed Dielectric in Micro-electro Discharge Machining of Tungsten Carbide; Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers; Part B: Journal of Engineering Manufacture; 2010, vol: 224, pp: 1725-1739.
- [6] El-Sayed, I. H.; Huang, X.; El-Sayed, M. A.; Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of Anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer; Nano Letters; 2005, vol: 5, pp: 829-834.
- [7] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview; Journal of Composite Materials; 2006, vol: 40, pp: 1511-1575.
- [8] Mark, J. E.; Some Novel Polymeric Nanocomposites; Accounts of Chemical Research; 2006, vol: 39, pp: 881-888.
- [9] Choi, S. M.; Awaji, H.; Nanocomposites: A New Material Design Concept; Science and Technology of Advanced Materials; 2005, vol: 6, pp: 2-10.
- [10] William, w.; Designing and Engineering Metal-based Nanocomposites for Nanotechnological Applications; University of Huston; Texas; USA; 2009.
- [11] Guo, P.; Lee, T. J.; Viral Nano Motors for Packaging of Ds DNA and Ds RNA; Molecular Microbiology; 2007, vol: 64, pp: 886-906.
- [12] Wu, Y.; Xiang, J.; Yang, Chen.; Single-crystal Metallic Nanowires and Metal/semiconductor Nanowire Hetero Structures; Nature; 2004, vol: 430, pp: 61-65.
- [13] Qui, Y.; Wei, Q.; Park, H.; Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species; 2001, vol: 293, pp: 1289-1292.
- [14] Woolard, L.; Trew, J.; Polla, L.; Editorial Nanosensors for Defense and Security; Sensors Journal; 2008, vol: 8, pp: 641-646.
- [15] Javey, A.; Wang, Q.; Ural, A.; Carbon Nanotube Transistor Arrays for Multistage Complementary Logic and Ring Oscillators; Nano Letters; 2002, vol: 2, pp: 929-932.
- [16] Islam, N.; Miyazaki, K.; An Empirical Analysis of Nanotechnology Research Domains; Technovation; 2010, vol: 30, pp: 229-237.

[17] Zhou, L.; Deng, H.; Zheng, L.; Analysis of Three Different Types of Fullerene Derivatives by Laser Desorption/Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry with New Matrices; Analytical Chemistry; 2005, vol: 19, pp: 3523-3530.

۱۸- کیانی، الف.، پتانسیل نانوتیوبهای کربن در بهبود خواص، خلوص و قیمت، نشریه ی بسپار، تهران، ۱۳۸۶، شماره ی ۶۸.

[19] Park, s.; Ruoff, R. S.; Chemical Methods for the Production of Graphenes; Nature Nanotechnology; 2009, vol: 4, pp: 217-224.

[20] Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S; A Review on the Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites; Progress in Polymer Science; 2010, vol: 36, pp: 638-670.

[21] Brookes, C. A.; Brookes, J. A.; Diamond in Perspective: A Review of Mechanical Properties of Natural Diamond; Diamond and Related Materials; 1991, vol: 1, pp: 13-17.

[22] Pardo-Guerra, J. P.; Aguayo, F.; Nanotechnology and the International Regime on Chemical and Biological Weapons; Nanotechnology Law and Business; 2005, vol: 2, p: 55.

[23] Belluci, S.; Balasubramanian, C.; Borin, P.; CNT Composites for Aerospace Applications; Nanotechnology; 2006, vol: 1, pp: 129-133.

[24] Kavetsky, R.; The Navy's Program in Nanoscience and Nanotechnology: A Look Ahead; Office of US Naval Research; Governmental Report; 2010.

[25] Farokhzad, O. C.; Langer, R.; Impact of Nanotechnology on Drug Delivery; American Chemical Society (Nano Letters); 2009, vol: 3, pp: 16-20.

[26] Presting, H.; Konig, U.; Future Nanotechnology Developments for Automotive Applications; Part C: Materials Science and Engineering; 2003, vol: 23, pp: 737-741.

[27] Varhese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. A.; Long Vertically Aligned Titania Nanotubes on Transparent Conducting Oxide for Highly Efficient Solar Cells; Nature Nanotechnology; 2009, vol: 4, pp: 592-597.

[28] Joseph, T.; Morrison, M.; Nanotechnology in Agriculture and Food; Nanoforum.org; European Nanotechnology Gateway; 2006.

[29] Lahann, J.; Environmental Nanotechnology: Nanomaterials Clean up; Nature Nanotechnology; 2008, vol: 3, pp: 320-321.

[30] Qian, L.; Hinstroza, J. P.; Application of Nanotechnology for High Performance Textiles; Journal of Textile and Apparel, Technology and Management; 2004, vol: 4, pp: 1-7.

[31] Sekhon, B. S.; Food Nanotechnology: An Overview; Journal of Nanotechnology, Science and Applications; 2010, vol: 3, pp: 1-15.

[32] Yildirim, T.; Gulseren, O.; Kilic, C.; Pressure-induced Interlinking of Carbon Nanotubes; Part B: Physical Review; 2000, vol: 62, pp: 12648-12651.

[33] Quyang, Y.; Cong, L. M.; Chen, L.; Raman Study on Single-walled Carbon Nanotubes and Multi-walled Carbon Nanotubes with Different Laser Excitation Energies; Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures; 2008, vol: 40, pp: 2386-2389.

[34] Yao, Z.; Zhu, c.; Cheng, M.; Mechanical Properties of Carbon Nanotube by Molecular Dynamics Simulation; Computational Materials Science; 2001, vol: 22, pp: 180-184.

[35] Joselevich, E.; Dai, H.; Liu, J.; Carbon Nanotubes Synthesis and Organization; Topics in Applied Physics; 2008, vol: 111, pp: 101-164.

[36] Gao, G.; Cagin, T.; Goddard, W. A.; Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single-walled Carbon Nanotubes; Nanotechnology; 1998, vol: 9, pp: 184-191.

[37] Torrens, F.; Periodic Properties of Carbon Nanotubes Based on the Chiral Vector; Internet Electronic Journal of Molecular Design; 2005, vol: 4, pp: 59-81.

[38] Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Carbon Nanotube Field-effect Transistors and Logic Circuits; Design Automation Conference; 39<sup>th</sup> proceedings; 2002, pp: 94-98.

۳۹- میری، س. الف. م.، نانو لوله های کربنی و روشهای ساخت آنها، انتشارات دانشگاه امام حسین (ع)، تهران، ۱۳۸۵، چاپ اول، صفحه ۲۴.

۴۰- همان، صفحه ۲۵.

۴۱- همان، صفحه ۲۶.

۴۲- همان، صفحه ۲۷.

[43] Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes; Accounts of Chemical Research; 2002, vol: 35, pp: 1105-1113.

[44] Srivastava, D.; Wei, C.; Cho, K.; Nanomechanics of Carbon Nanotubes and Composites; Applied Mechanics Reviews; 2003, vol: 56, pp: 215-231.

[45] Fennimore, A. M.; Yuzvinsky, T. D.; Han, W. Q.; Rotational Actuators Based on Carbon Nanotubes; Nature; 2003, vol: 424, pp: 408-410.

[46] Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube Above Room Temperature; Nano Letters; 2005, vol: 6, pp: 96-100.

[47] Avouris, P.; Carbon nanotube electronics; Chemical Physics; 2002, vol: 281, pp: 429-445.

[48] Avouris, P.; Molecular Electronics with Carbon Nanotubes; Accounts of Chemical Research; 2002, vol: 35, pp: 1026-1034.

[49] Barazzouk, S.; Hotchandani, S.; Vinodgopal, K.; Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation; Part B: Journal of Physical Chemistry; 2004, vol: 108, pp: 17015-17018.

[50] Jung, S.; Lee, C.; Kulkarni, A.; Single-walled Carbon Nanotube Sensor Monitoring the Dissociation of Argon Gas; Journal of Nanoscience and Nanotechnology; 2008, vol: 8, pp: 5118-5122.



- [51] Luo, H.; Shi, Z.; Li, N.; Investigation of the Electrochemical and Electrocatalytic Behavior of Single-Wall Carbon Nanotube Film on a Glassy Carbon Electrode; *Analytical Chemistry*; 2001, vol: 73, pp: 915-920.
- [52] Ajiki, H.; Ando, T.; Aharonov—Bohm Effect on Magnetic Properties of Carbon Nanotubes; *Physica B: Condensed Matter*; 1996, vol: 216, pp: 358-361.
- [53] Yan, F.; Zhang, C.; Cott, D.; High-density Growth of Horizontally Aligned Carbon Nanotubes for Interconnects; *Physica Status Solidi (B)*; 2010, vol: 247, pp: 2669-2672.
- [54] Star, A.; Lu, Y.; Bradley, K.; Nanotube Optoelectronic Memory Devices; *Nano Letters*; 2004, vol: 4, pp: 1587–1591.
- [55] Moradian, R.; Fathalian, A.; Investigation of Superconductivity in the Single-walled Carbon Nanotubes; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; 2008, vol: 69, pp: 2589-2593.
- [56] Yu, M. F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load; *Science*; 2000, vol: 287, pp: 637-640.
- [57] Edwards, B. C.; Design and Deployment of a Space Elevator; *Acta Astronautica*; 2000, vol: 47, pp: 735-744.
- [58] Bahr, J. L.; Yang, J.; Kosynkin, D. V.; Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode; *Journal of American Chemical Society*; 2001, vol: 123, pp: 6536-6542.
- [59] Govindaraj, A.; Satishkumar, B. C.; Nath, M.; Metal Nanowires and Intercalated Metal Layers in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles; *Chemistry of Materials*; 1999, vol: 12, pp: 202-205.
- [60] Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates; *Nano Letters*; 2001, vol: 1, pp: 453-456.
- [61] Hecht, D. S.; Hu, L.; Irvin, G.; Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures; *Advanced Materials*; 2011, vol: 23; pp: 1482-1513.
- [62] Toth, G.; Maklin, J.; Halonen, N.; Carbon-Nanotube-Based Electrical Brush Contacts; *Advanced Materials*; 2009, vol: 21, pp: 1-5.
- [63] Tseng, S. H.; Tai, N. H.; Hsu, W. K.; Ignition of Carbon Nanotubes Using a Photoflash; *Carbon*; 2007, vol: 45, pp: 958-964.
- [64] Kongkanand, A.; Dominguez, R. M.; Kamat, P. V.; Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photoelectrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons; *Nano Letters*; 2007, vol: 7, pp: 676-680.
- [65] Ye, J. S.; Cui, H. F.; Liu, X.; Preparation and Characterization of Aligned Carbon Nanotube – Ruthenium Oxide Nanocomposites for Supercapacitors; 2005, vol: 1, pp: 560-565.
- [66] Kim, J. M.; Choi, W. B.; Lee, N. S.; Field Emission from Carbon Nanotubes for Displays; *Diamond and Related Materials*; 2000, vol: 9, pp: 1184-1189.
- [67] Javey, A.; Guo, J.; Farmer, D. B.; Self-Aligned Ballistic Molecular Transistors and Electrically Parallel Nanotube Arrays; *Nano Letters*; 2004, vol: 7, pp: 1319-1322.
- [68] Guan, T.; Yao, M.; *Journal of Aerosol Science*; Use of Carbon Nanotube Filter in Removing Bioaerosols; 2010, vol: 41, pp: 611-620.

- [69] Liu, Z.; Tabakman, S. M.; Preparation of Carbon Nanotube Bioconjugates for Biomedical Applications; *Nature Protocols*; 2009, vol: 4, pp: 1372-1381.
- [70] Kar, S.; Bindal, R. C.; Prabhakar, S.; Potential of Carbon Nanotubes in Water Purification: An Approach towards the Development of an Integrated Membrane System; *International Journal of Nuclear Desalination*; 2008, vol: 3, pp: 143-150.
- [71] Kneipp, J.; Kneipp, H.; Wittig, B.; Novel Optical Nanosensors for Probing and Imaging Live Cells; *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*; 2009, vol: 6, pp: 214-226.
- [72] Wang, M. S.; Wang, J. Y.; Chen, Q.; Fabrication and Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Interconnections; *Advanced Functional Materials*; 2005, vol: 15, pp: 1825-1831.
- [73] Yang, W.; Thoradason, P.; Gooding, J. J.; Carbon Nanotubes for Biological and Biomedical Applications; *Nanotechnology*; 2007, vol: 18, pp: 412001-412013.
- [74] Yasuda, A.; Kawase, N.; Mizutani, W.; Carbon-Nanotube Formation Mechanism Based on in Situ TEM Observations; Part B: *Journal of Physical Chemistry*; 2002, vol: 106, pp: 13294-13298.
- [75] Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M.; Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes; *Nature*; 1992, vol: 358, pp: 220-222.
- [76] Journet, C.; Bernier, P.; Production of Carbon Nanotubes; *Applied Physics A: Materials Science & Processing*; 1998, vol: 67, pp: 1-9.
- [77] Scott, C. D.; Arepalli, S.; Nicolaev, P.; Growth Mechanisms for Single-wall Carbon Nanotubes in a Laser-ablation Process; *Applied Physics A: Materials Science & Processing*; 2001, vol: 72, pp: 573-580.
- [78] Eklund, P. C.; Pradhan, B. K.; Kim, U. J.; Large-scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser; *Nano Letters*; 2002, vol: 2, pp: 561-566.
- [79] Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass; *Science*; 1998, vol: 282, pp: 1105-1107.
- [80] Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Wang, D. Z.; Growth of a Single Freestanding Multiwall Carbon Nanotube on each Nanonickel dot; *Applied Physics Letters*; 1999, vol: 75, pp: 1086-1088.
- [81] Zheng, B.; Li, Y.; Liu, J.; CVD Synthesis and Purification of Single-walled Carbon Nanotubes on Aerogel-supported Catalyst; *Applied Physics A: Materials Science and Processing*; 2002, vol: 74, pp: 345-348.
- [82] Murr, L. E.; Bang, J. J.; Esquivel, E. V.; Carbon Nanotubes, Nanocrystal Forms and Complex Nanoparticles Aggregates in Common Fuel-gas Combustion Sources and the Ambient Air; *Journal of Nanoparticle Research*; 2004, vol: 6, pp: 241-251.
- [83] Djordjevic, V.; Djustebek, J.; Cveticanin, J.; Methods of Purification and Characterization of Carbon Nanotubes; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*; 2006, vol: 8, pp: 1631-1634.

- [84] Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Smalley, R. E.; Purification and Characterization of Single-wall Carbon Nanotubes; Part B: Journal of Physical Chemistry; 2001, vol: 105, pp: 1157-1161.
- [85] Harutyunyan, A. R.; Pradhan, B. K.; Chang, J.; Purification of Single-wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles; Part B: Journal of Physical Chemistry; 2002, vol: 106, pp: 8671–8675.
- [86] Rinzler, A. G.; Liu, J.; Dai, H.; Large Scale Purification of Single-wall Carbon Nanotubes: Process, Product and Characterization; Applied Physics A: Materials Science & Processing; 1998, vol: 67, pp: 29-37.
- [87] Georgakilas, V.; Voulgaris, D.; Vazquez, E.; Purification of HiPCO Carbon Nanotubes via Organic Functionalization; Journal of American Chemical Society; 2002, vol: 124, pp: 14318–14319.
- [88] Shelimov, K. B.; Esenaliev, R. O.; Rinzler, A. G.; Purification of Single-wall Carbon Nanotubes by Ultrasonically Assisted Filtration; Chemical Physics Letters; 1998, vol: 282, pp: 429-434.
- [89] Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, B. E.; Purification and Characterization of Single-wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-phase Decomposition of CO (HiPco Process); Part B: Journal of Physical Chemistry; 2001, vol: 105, pp: 8297–8301.
- [90] Thien-Nga, L.; Hernadi, K.; Ljubovic, E.; Mechanical Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes from Catalytic Particles; 2002, Nano Letters; vol: 2, pp: 1349 – 1352.
- [91] Huffman, C. B.; Smalley, R. E.; Magnetic Purification and Spectral Dependence on pH of Surfactant Suspended Single Wall Carbon Nanotubes; Rice University; Huston; Texas; USA; 2003.
- [92] Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Microfiltration; Part B: Journal of Physical Chemistry; 1997, vol: 101, pp: 8839–8842.
- [93] Michael, J. O'Connell; et al.; Purification of Single-walled Carbon Nanotubes by means of an Ultracentrifuge; Science; 2002, vol: 297, pp: 593-596.
- [94] Niyogi, S.; Hu, H.; Hamon, M. A.; Chromatographic Purification of Soluble Single-walled Carbon Nanotubes; Journal of American Chemical Society; 2001, vol: 123
- [95] Luong, J. H.; Male, K. B.; Mahmoud, K. A.; Purification, functionalization, and bioconjugation of carbon; nanotubes; Methods in Molecular Biology; 2011, vol: 751, pp: 505-537.
- [96] Holzinger, M.; et al.; A New Purification Method for Single-wall Carbon Nanotubes (SWCNTs); Applied Physics A: Materials Science & Processing; 2000, vol: 70, pp: 599-602.
- [97] Sun, Y. P.; Fu, K.; Lin, Y.; Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications; Accounts of Chemical Research; 2002, vol: 35, pp: 1096-1104.
- [98] Shim, M.; Kam, N. W. S.; Chen, R. J.; Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition; Nano Letters; 2002, vol: 2, pp: 285-288.
- [99] Zhu, J.; et al.; Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization; Nano Letters; 2003, vol: 3, pp: 1107-1113.
- [100] Simon, F.; Pfeiffer, R.; Kuzmany, H.; Recent Advances in the Internal Functionalization of Carbon Nanotubes: Synthesis, Optical and Magnetic Resonance Studies; Cornell University; Ithaca; New York; USA; 2007.
- [101] Karousis, N.; Economopoulos, S. P.; Izumi, Y.; Microwave assisted covalent functionalization of C<sub>60</sub>@SWCNT peapods; Chemical Communications; 2010, vol: 46, pp: 9110-9112.

- [102] Guldi, D. M.; Martin, N.; Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes (Chapter 5); Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications; Wiley-VCH Pub; Germany; 2010.
- [103] Chen, J.; et al.; Noncovalent Engineering of Carbon Nanotube Surfaces by Rigid, Functional Conjugated Polymers; Journal of American Chemical Society; 2002, vol: 124, pp: 9034–9035.
- [104] Chen, R. J.; Bangsaruntip, S.; Drouvalakis, K. A.; Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Highly Specific Electronic Biosensors; 2003, vol: 100, pp: 4984-4989.
- [105] Zhang, M.; Su, L.; Mao, L.; Surfactant Functionalization of Carbon Nanotubes (CNTs) for Layer-by-layer Assembling of CNT Multi-layer Films and Fabrication of Gold Nanoparticle/CNT Nanohybrid; Carbon; 2006, vol: 44, pp: 276-283.
- [106] Dyke, C. A.; Tour, J. M.; Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications; Part A: Journal of Physical Chemistry; 2004, vol: 108, pp: 11151–11159.
- [107] Charlier, J. C.; Defects in Carbon Nanotubes; Accounts of Chemical Research; 2002, vol: 35, pp: 1063–1069.
- [108] Wang, C.; et al.; Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes by Carboxyl Groups on Stone-Wales Defects: A Density Functional Theory Study; Part B: Journal of Physical Chemistry; 2006, vol: 110, pp: 10266–10271.
- [109] Lu, X.; Chen, Z.; Schleyer, P. V. R.; Are Stone–Wales Defect Sites Always More Reactive Than Perfect Sites in the Sidewalls of Single-Wall Carbon Nanotubes?; 2004, vol: 127, pp: 20-21.
- [110] Saini, R. K.; et al.; Covalent Sidewall Functionalization of Single Wall Carbon Nanotubes; Journal of American Chemical Society; 2003; vol: 125, pp: 3617–3621.
- [111] Dai, H.; Carbon nanotubes: Opportunities and Challenges; Surface Science; 2002, vol: 500, pp: 218-241.
- [112] Wang, Y.; Wei, F.; Luo, G.; The Large-scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized-bed Reactor; Chemical Physics Letters; 2002, vol: 364, pp: 568-572.
- [113] Yuan, D.; Liu, J.; Purification of Semiconducting Nanotubes; Small: Nano Micro; 2007, vol: 3, pp: 366-367.
- [114] Hou, P. X.; Liu, C.; Cheng, H. M.; Purification of Carbon Nanotubes; Carbon; 2008, vol: 46, pp: 2003-2025.
- [115] Shi, D. L.; et al.; The Effect of Nanotube Waviness and Agglomeration on the Elastic Property of Carbon Nanotube-reinforced Composites; Journal of Engineering Materials and Technology; 2004, vol: 126, pp: 250-258.
- [116] Sauter, C.; Emini, M. A.; Schuchmann, H. P.; Influence of Hydrostatic Pressure and Sound Amplitude on the Ultrasound Induced Dispersion and De-agglomeration of Nanoparticles; Ultrasonics Sonochemistry; 2008, vol: 15, pp: 517-523.
- [117] Panagiotou, T.; Bernard, J. M.; Mesite, S. V.; De-agglomeration and Dispersion of Carbon Nanotubes Using Micro Fluidizer TM High Shear Fluid Processors; Nanotechnology; 2008, vol: 1, pp: 39-42.
- [118] Vaisman, L.; Wagner, H. D.; Marom, G.; The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes; Advances in Colloid and Interface Science; 2006, vol: 128, pp: 37-46.

- [119] Zhou, W.; et al.; Single-walled Carbon Nanotubes in Super Acid: X-ray and Calorimetric Evidence for Partly Ordered H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Part B: Physical Review; 2005, vol: 72, pp: 45440-45445.
- [120] Ding, L.; et al.; Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes; Nano Letters; 2009, vol: 9, pp: 800-805.
- [121] Electromagnetic spectrum; Wikipedia: The free encyclopedia; 2007.
- [122] Konigsberg, M.; Emission and absorption spectra and the phenomenon of color vision; Biochemical Education; 1999, vol: 27, pp: 174-176.
- [123] Herzberg, G.; Atomic Spectra and Atomic Structure; Dower Pub; New York; USA; 1994, pp: 5-225.
- [124] Banwell, C. N.; Mc Cash, E. M.; Fundamentals of Molecular Spectroscopy; Mc Graw-Hill Pub; New York, USA; 1994, pp: 10-18.
- [125] Lennard-Jones, J.; The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency: The Determination of Molecular Orbitals; Proceedings the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences; 1949, vol: 198, pp: 1052-1065.
- [126] Meier, H.; Gerold, J.; Kolshorn, H.; Extension of Conjugation Leading to Bathochromic or Hypsochromic: Effects in OPV Series; Chemistry - A European Journal; 2004, vol: 10, pp: 360-370.
- [127] Schwartz, B. J.; Conjugated Polymers: What makes a chromophore?; Nature Materials; 2008, vol: 7, pp: 427-428.
- [128] Jiang, L. P.; et al.; Study on the Auxochrome of the Electronic Spectrum of Organic Compounds and its Effect mechanism; US National Library of Medicine; 2003, vol: 23, pp: 17-21.
- [129] Pigment; Wikipedia: The free encyclopedia; 2011.
- [130] Morabito, K.; et al.; Dyes and Pigments; Elsevier; 2011, vol: 92, pp: 509-788.
- [131] Zollinger, H.; Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments; Wiley-VCH Pub; Germany; 2004, pp: 200-205.
- [132] The Difference between Organic and Inorganic Pigments; 2011, <http://www.dyespigments.com>.
- [133] Chung, K. T.; Cerniglia, C. E.; Mutagenicity of Azo Dyes: Structure-activity Relationships; Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology; 1992, vol: 227, pp: 201-220.
- [134] Hunger, K.; et al.; Azo Dyes; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Pub; Germany; 2000, pp: 12-20.
- [135] Mason, F. A.; Proceedings of the Society: Peter Griess; Journal of the Society of Dyers and Colourists; 1930, vol: 46, pp: 33-39.
- [136] Zollinger, H.; Diazotization of Amines and Dediazonation of Diazonium Ions; Patai's Chemistry of Functional Groups; 2009, pp: 26-38.
- [137] Bergstrom, F. W.; Buehler, J. S.; The Direct Diazotization of Nitrobenzene; Journal of American Chemical Society; 1942, vol: 64, pp: 19-21.
- [138] Breig, K.; et al.; Process for the continuous indirect diazotization of aromatic amines; US Patent Document; 1980, Patent Code: Re19645-3117954-3423391.

- [139] Friedman, L.; Bayless, J. H.; Aprotic diazotization of aliphatic amines. Hydrocarbon products and reaction parameters; 1969, vol: 91, pp: 1790-1794.
- [140] Noroozi-Pesian, N.; Khalafy, J.; Malekpoor, Z.; Diazotization of Aniline Derivatives and Diazo Couplings in the Presence of p-Toluenesulfonic Acid by Grinding; Progress in Color, Colorants and Coatings; 2009, vol: 2, pp: 61-70.
- [141] Penton, J. R.; Zollinger, H.; Mechanisms of Diazo Coupling Reactions: Part XXX; N-Diazo Coupling of P-Chloroaniline in Acetonitrile: Rate-Limiting Proton Transfer; Helvetica Chimica Acta; 2004, vol: 64, pp: 1717-1727.
- [142] Kelemen, J.; Azo-Hydrazone Tautomerism in Azo Dyes: I. A Comparative Study of 1-Phenylazo-2-Naphthol and 1-Phenylazo-2-Naphthylamine Derivatives by Electronic Spectroscopy; Dyes and Pigments; 1981, vol: 2, pp: 73-91.
- [143] Atherton, E.; Peters, R. H.; Some Further Investigations into the Fading Rates of Monoazo Dyes; Journal of the Society of Dyers and Colourists; 1952, vol: 68, pp: 64-66.
- [144] Yildiz, E.; Boztepe, H.; Synthesis of Novel Acidic Mono Azo Dyes and an Investigation of Their Use in the Textile Industry; Turkish Journal of Chemistry; 2002, vol: 26, pp: 897-903.
- [145] Astolfi, D. L.; Matville JR, C.; Synthesis of methyl orange - using ionic liquids; Tetrahedron Letters; 2003, vol: 44, pp: 9223-9224.
- [146] Chambers, R.; Vital Staining With Methyl Red; Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine; 1930, vol: 27, pp: 809-811.
- [147] Gooch, J. W.; Para Red; Encyclopedic Dictionary of Polymers; Part: 16; pp: 695-712; Springer Pub; London; England; 2007.
- [148] Pereira, L.; et al.; Enzymatic Biotransformation of the Azo Dye Sudan Orange G with Bacterial Cot A-Laccase; Journal of Biotechnology; 2009, vol: 139, pp: 68-77.
- [149] Yamaki, S. B.; et al.; Morphological and Structural Characteristics of Diazo Dyes at the Air-water Interface: In situ Brewster Angle Microscopy and Polarized UV/Vis Analysis; Journal of Colloid and Interface Science; Journal of Colloid and Interface Science; 2005, vol: 283, pp: 464-471.
- [150] Chudgar, R. J.; Oakes, J.; Dyes, Azo; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley-VCH Pub; Germany; 2003, pp: 501-502.
- [151] Oladoja, N. A.; Akinlabi, A. K.; Congo Red Biosorption on Palm Kernel Seed Coat; Industrial and Engineering Chemistry Research; 2009, vol: 48, pp: 6188-6196.
- [152] Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Ghanbary, F.; A Kinetic Model for the Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process; Journal of Hazardous Materials; 2007, vol: 48, pp: 98-102.
- [153] Tang, P.; Feng, Y.; Li, D.; Fabrication and Properties of Acid Yellow 49 Dye-intercalated Layered Double Hydroxides Film on an Alumina-coated Aluminum Substrate; Dyes and Pigments; 2011, vol: 91, pp: 120-125.

[154] Lagvilava, I.; A One-pot Synthesis of Some Novel Tetrakis Azo Disperse Dyes Bearing Twenty-membered Macrocyclic Poly(Azo Methine); Collection of Czechoslovak Chemical Communications; 2009, vol: 74, pp: 409-418.

۱۵۵- اسکوگ، د.، وست، د.، اصول تجزیه دستگاهی، ترجمه زیلا آزاد و سایر همکاران، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۷۲، چاپ سوم، صفحه ی ۸ تا ۱۲۵.

۱۵۶- پاوایا، د.، لمپن، گ.، کریز، ج.، نگرشی بر طیف سنجی، ترجمه دکتر برهمن موثق، انتشارات علمی و فنی، تهران، ۱۳۷۱، چاپ چهارم، صفحه ی ۲۹۷ تا ۳۵۵.

۱۵۷- سویر، د. تی.، هایمن، وی. آر.، دستور کار آزمایشگاه تجزیه دستگاهی، ترجمه عبدالرضا سلاجقه و همکاران، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۸۰، چاپ اول، صفحه ی ۲۰۳ تا ۲۲۲.

۱۵۸- توماس، ن. س.، تاریخ پیدایش طیف سنجی، ترجمه ذوالفقار رضوانی، مجله شیمی، مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۷۳، شماره ی یک، صفحه ی ۳۰ تا ۳۱.

[159] Kennedy, D. F.; Messerle, B. A.; Rumble, S. A.; Application of UV-Vis Spectroscopy to High Throughput Screening of Hydroamination Catalysts; New Journal of Chemistry; 2009, vol: 33, pp: 818-824.

[160] Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Preparation and UV / visible Spectra of Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>; Chemical Physics Letters; vol: 1991, vol: 177, pp: 394-398.

[161] Diaz, M. S.; Freile, M. L.; Gutierrez, M. I.; Solvent Effect on the UV/Vis Absorption and Fluorescence Spectroscopic Properties of Berberine; Photochemical and Photobiological Sciences; 2009, vol: 8, pp: 970-974.

[162] Gunzler, H.; Gremlich, H. U.; IR Spectroscopy: An Introduction; Wiley-VCH Pub; Germany; 2002, pp: 5-15.

[163] Kim, Y. S.; Hochstrasser, M.; Applications of 2D IR Spectroscopy to Peptides, Proteins, and Hydrogen-Bond Dynamics; Part B: Journal of Physical Chemistry; 2009, vol: 113, pp: 8231-8251.

[164] Dragnea, B.; Near Field Scanning Optical Microscopy: Chemical Imaging; Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology; Marcel Dekker Pub; New York; USA; 2004.

[165] Hayazawa, N.; et al.; Near-field Raman Imaging of Organic Molecules by an Apertureless Metallic probe Scanning Optical Microscope; Journal of Chemical Physics; 2002, vol: 117, pp: 1296-1302.

[166] Roy, D.; et al.; Characterisation of Carbon Nano-onions Using Raman Spectroscopy; Chemical Physics Letters; 2003, vol: 373, pp: 52-56.

[167] Michaels, A. M.; Jiang, J.; Brus, L.; Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules; Part B: Journal of Physical Chemistry; 2000, vol: 104, pp: 11965-11971.

[168] Jacobsen, N. E.; NMR Spectroscopy Explained: Simplified Theory, Applications and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology; Wiley-VCH Pub; Germany; 2007, pp: 18-30.

- [169] Gunther, H.; NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry; Wiley-VCH Pub; Germany; 1995, pp: 453-458.
- [170] Nuclear Magnetic Resonance (NMR); Wikipedia; The free encyclopedia.
- [171] Breitmaier, E.; Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry: A Practical Guide, Third Revised Edition; Wiley-VCH Pub; Germany; 2003, pp: 201-213.
- [172] Pawley, J.; Low Voltage Scanning Electron Microscopy; Journal of Microscopy; 1984, vol: 136, pp: 45-68.
- [173] Wetzig, K.; Menzel, S.; Laser Experiments in a Scanning Electron Microscope; Microchimica Acta, 1992, vol: 107, pp: 311-318.
- [174] Wan Ismail, W. Z.; Reducing charging effects in scanning electron microscope images by Rayleigh contrast stretching method (RCS); Scanning; 2011, vol: 33, pp: 233-251.
- [175] Polok-Rubiniac, M.; Dobrzanski, L. A.; Adamiak, M.; Comparison of the PVD coatings; Archives of Materials Science and Engineering; 2009, vol: 38, pp: 118-125.
- [176] Kaech, A.; Introduction to Electron Microscopy Instrumentation; Center for Microscopy and Image Analysis; University of Zurich; Switzerland; 2011.
- [177] Kulshrestha, N.; et al.; Healing of Broken Multiwalled Carbon Nanotubes Using Very Low Energy Electrons in SEM: A Route Toward Complete Recovery; ACS Nano; 2011, vol: 5, pp: 1724-1730.
- [178] Laskin, A.; Cowin, J. P.; Automated Single-particle SEM/EDX Analysis of Submicrometer Particles down to 0.1  $\mu\text{m}$ ; Analytical Chemistry; 2001, vol: 73, pp: 1023-1029.