الفصل الثاني

المادة النانوية

آيات كونية في الهندسة النانوية

obeikandl.com

obeikandl.com

الفصل الثاني

المادة النانوية

آيات كونية في الهندسة النانوية

1- مقدمة

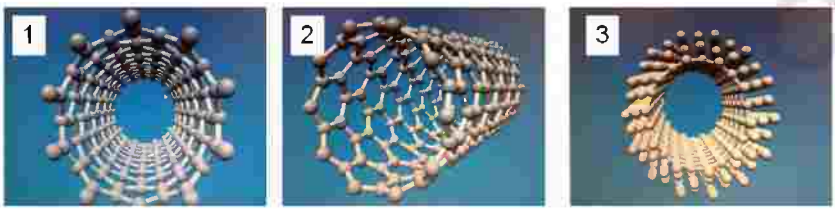
لا شك أن التحكم في المادة وخواصها سمح للإنسان بأن يحقق كثيراً من الإنجازات الحضارية التي شهدها القرنان الماضيان؛ فالقدرة على تحضير مواد حديدية مثل الفولاذ ومواد فلزية مختلفة بخواص محددة سمح بتطوير صناعة السيارات والطائرات، وإن التحكم في المواد شبه الموصلة مثل السليكون مكن الإنسان من تطوير صناعة الإلكترونيات في القرن العشرين. سنة 1959، اقترح الفيزيائي فاينمان Feynman في محاضرة شهيرة إمكانية تحضير مواد كيميائية لم تعرف من قبل، وتملك الخواص التي نحتاج إليها في تطبيقات معينة، وذكر بأسلوبه الساخر إمكانية تخزين مكتبة ضخمة في

تكون سلكاً يزيد طوله قليلاً على النانومتر الواحد. وهكذا، فإن سلكاً طوله 100 نانومتر يحوي ما يقارب 300 ذرة. وإذا اعتبرنا قطعة صغيرة من مادة صلبة ما بحجم نانومتر مكعب واحد، فإننا نتوقع أن تكون حاوية لما يقارب 30 ذرة فقط. يتضح لنا إذاً من هذه الحسابات البسيطة أن الجسيمات النانوية تتكون من عدد محدود من الذرات يقاس بالعشرات أو المئات فقط. وقد يكون مفيداً أن نلاحظ أن قطعة مادة صلبة صغيرة مثل قطعة السكر التي نضعها في فنجان القهوة تحتوي على ما يقارب عدد أفوجادرو (6×1023) من الذرات... أي العدد 6 متبوعاً بثلاثة وعشرين صفراً. وعليه، فإننا لا نستغرب أن تختلف خواص الجسيمات النانوية الكربونية مثلاً اختلافاً جذريًّا عن خواص قطعة الفحم التي نوقدها ناراً لطهي الطعام.

تتخذ الجسيمات النانوية أشكالاً مختلفة. فسنة 1985 تم اكتشاف أشكال كروية من الكربون من قبل ثلاثة باحثين بجامعة رايس الأمريكية، هم: روبرت كورل، وهارولد كروتو، وريتشارد سمالي Robert Curl, Harold Kroto and Richard Smalley. أحد هذه الأشكال يتكون من 60 ذرة كربون (C60) مترابطة ببعضها وموزعة على شكل كرة القدم تماماً كما هو مبين في (الشكل2.1) نال هؤلاء العلماء الثلاثة جائزة نوبل للكيمياء نتيجة لهذا الاكتشاف سنة 1996.

(الشكل2.1) جسيم كربون (C60) تتوزع الذرات فيه على شكل كرة القدم بقطر قدره 1.018 نانومتر.

يمكنك أن تلاحظ أن ذرات الكربون موزعة على زوايا أشكال سداسية (وعددها 20) وخماسية (وعددها 12). أطلق أصحاب الاكتشاف على هذه الأشكال الكربونية اسم (الفوليرين Fullerenes) وهي كلمة مشتقة من اسم المهندس المعماري الأمريكي بوكمنستير فولر Buckminster Fuller الذي صمم في مدينة منتريال Montreal سنة 1967 بناية كروية تحتوي على أشكال سداسية وخماسية. ونظراً لشكلها الكروي، يطلق عليها أحياناً اسم Buckyball. ذرات الكربون ليست وحدها التي تترابط فيما بينها لتكون أشكالاً كروية. فمادة السليكون Silicon والمركب CdSe (كادميوم سلينايد Cadmium Selenide) ومواد أخرى تم تحضيرها فعلاً في أشكال كروية ذات أبعاد نانوية. ولكن المادة النانوية التي كان اكتشافها البداية الحقيقية للبحث المتزايد في خواص المادة النانوية هي نانو أنابيب الكربون التي اكتشفها الباحث الياباني إيجيما Ijima سنة 1991 كما سبق ذكره. هناك أشكال مختلفة لأنابيب الكربون النانوية؛ منها ما هو (وحيد الجدار single wall nanotube SWNT) ويمكن تصوره بوصفه مكونة من طبقة واحدة من الذرات تلف حول نفسها، بحيث يجتمع طرفاها فتكون أنبوباً. ومنها ما هو (متعدد الجدران Multiple wall nanotubes MWNT) ويتكون من أنابيب عدة ذات أقطار مختلفة يلف بعضها بعضاً (الشكل 2.2).

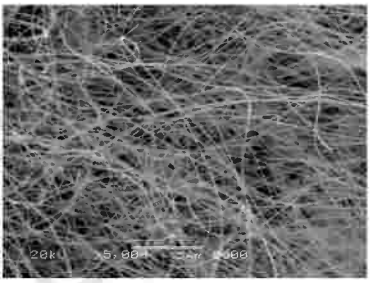


(الشكل 2.2) نموذج لنانوأنبوب يتكون من ذرات الكربون.
لاحظ أن النانوأنبوبين 1 و 2 مكونان من طبقة واحدة، بينما الأنبوب المبين في الصورة 3 مكون من ثلاث طبقات.

حظيت أنابيب الكربون منذ اكتشافها، بدراسات مكثفة؛ نظراً لخواصها المميزة التي ترشحها لتطبيقات متنوعة تشمل الإلكترونيات والطب والطاقة وغيرها. يمكنك أن تدرك أهمية هذه الأنابيب بتصفح شبكة الإنترنيت، حيث تجد أن المحرك (جوجل) يشير إلى ما يزيد على مليون مرجع ذي علاقة بنانوأنابيب الكربون. يقول إيجيما: إن اكتشاف الكربون C60 دفعه سنة 1987 إلى العودة إلى اهتمامه القديم بالكربون خلال دراسته من أجل الحصول على شهادة الدكتوراه بجامعة أريزونا الأمريكية. وكان يستخدم تقنية التفريغ الشراري Arc discharge لتحضير عيناته. تعتمد هذه التقنية على تبخير الكربون بتطبيق جهد كهربائي يسمح بمرور تيار عالٍ بين قطبين متلامسين من مادة الكربون. يتم ذلك في محيط من غاز الهيليوم. يؤدي مرور التيار الكهربائي إلى توليد شرارة يصحبها تبخر ذرات الكربون نتيجة ارتفاع درجة الحرارة التي قد تبلغ 3000oC. وكان معروفاً أن هذه الطريقة تسمح بإنتاج الفوليرين بجوار القطب السالب. ويقول إيجيما: إنه كان يحاول إنتاج الكربون الكروي وكربون (بصلي الشكل Onion shape) الذي كان قد شاهده بالمجهر الإلكتروني، وكتب عنه خلال دراساته الأولى بأمريكا. ولكنه عثر في هذه المرة على كربون ذي أشكال (إبرية Needle shapes) وهو يفحص عينات بواسطة المجهر الإلكتروني النافذ. وتبين أنها أنابيب ذات أطوال مختلفة يتراوح قطرها من 3 إلى 30 نانومتر.

تزايد اهتمام الباحثين بتحضير مواد نانوية مختلفة ودراسة خواصها. ربما كان أكسيد الزنك ZnO من المواد التي استقطبت اهتمام الباحثين خلال السنوات الأخيرة؛ نظراً لاستخدامها في تطبيقات كثيرة منها ما هو في مجال الإلكترونيات والخلايا الشمسية وغيرها. وقد استطاع الباحثون أن يحضروا

هذه المادة الخزفية في أشكال مختلفة منها الأسلاك والصفائح والإبر وغيرها. يبين الشكل 2.3 أسلاكاً نانوية من أكسيد الزنك تم تحضيرها عن طريق أكسدة صفيحة من الزنك في فرن عند درجة حرارة تبلغ C°600 درجة مئوية. ويمكن للقارئ المهتم الحصول على المزيد من التفصيل بالرجوع إلى المرجع (1).



(الشكل 2.3) صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح لأسلاك أكسيد الزنك يبلغ قطرها 100nm. (المؤلف)

ومما تجدر الإشارة إليه أن الجسيمات النانوية ليست من صنع الباحثين في المختبرات فقط. فقد اكتشف العلماء في السنوات الأخيرة أن كثيراً من المخلوقات الصغيرة حولنا مثل الفراشة المحلقة في السماء والصدفة المغمورة في أعماق البحار تلقننا دروساً مهمة في التصميم النانوي. نتحدث عن هذه الأمثلة وعن بعض الخواص المميزة للمواد النانوية في الفقرة الآتية.

3. خواص المادة النانوية

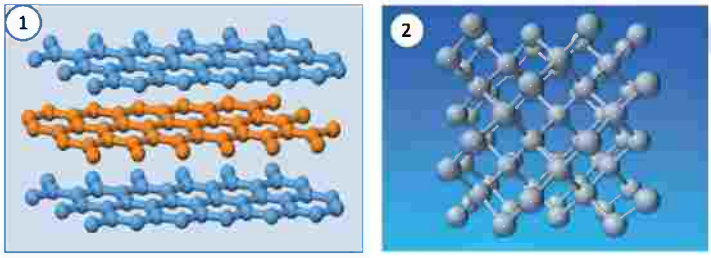
أكدت التجارب أن خواص المادة تتغير كثيراً حين تتقلص أبعادها حتى تصبح نانوية. هذه الحقيقة من أهم الاكتشافات التي شجعت على تطوير تطبيقات جديدة كما سنرى. لنضرب مثلاً... نحن نعرف جيداً خواص الذهب،

بدءاً من لونه الأصفر ومروراً على لمعانه وقلة تفاعله مع الهواء المحيط به ما يجعله لا يفقد لمعانه مع مرور الزمن. ولكن هل يمكننا أن نجزم أن الذهب سوف يحتفظ بهذه الخواص إن نحن شكلنا جسيماً نانويًّا يتكون من ذرات قليلة من الذهب؟ والتساؤل نفسه يمكن طرحه بالنسبة إلى أنابيب الكربون النانوية... هل تكون خواصها أقرب إلى خواص قطعة الفحم أم إلى خواص مادة الماس (مادة الماس مكونة كذلك من ذرات الكربون، مثل الفحم، ولكن ببنية مختلفة)؟ قد يبدو هذا السؤال غريباً للوهلة الأولى. والسبب في ذلك هو أننا نعتمد في استنتاجاتنا على تجربتنا اليومية للإجابة عن مثل هذا السؤال.

نحن لا نرى الأجسام النانوية بأعيننا المجردة، ولم يطور العلماء التقنيات التي تسمح بمشاهدة الذرات إلا في نهاية القرن الماضي. ولكننا نعرف منذ تطوير الفيزياء الحديثة في بداية القرن العشرين أن عالم الذرات، وما يحيط بها من إلكترونات لا يخضع لقوانين الفيزياء التقليدية التي تتحكم في معظم الظواهر التي نشاهدها حولنا. فقوانين ما يسمى بميكانيكا الكم، هي التي تتحكم في عالم الذرات والجزيئات. ومشكلتنا مع قوانين ميكانيك الكم هي عدم توافقها في كثير من الأحيان مع تفكيرنا الأولي؛ لأن هذا الأخير يعتمد أساساً على ما نشاهده بأعيننا في تجاربنا اليومية، وليس على ما يجري في عالم الذرات المغيب عن أنظارنا. نحن نعرف بحكم تجربتنا اليومية أن قطعة الحديد، مثلاً، تصدأ عند تعرضها للهواء عكس قطعة الذهب. ونعتقد ضمنيًّا أن قدرة جسم فلزي ما على مقاومة الصدأ هي خاصية مميزة للذرات المكونة له. ونكاد نجزم خطأ أن قطعة الذهب لا تصدأ مهما كان حجمها؛ لأن من الخواص المميزة لذرات الذهب عدم تفاعلها مع ذرات الأكسجين الموجودة في الهواء المحيط بها. ومثل ذلك يمكن قوله بالنسبة إلى الخواص الكهربائية.

فنحن نعرف أن أسلاك النحاس عالية التوصيل والألياف الزجاجية عازلة للكهرباء؛ ونتوقع أن يكون الأمر كذلك، كبر قطر الأسلاك النحاسية والألياف الزجاجية أو صغر. ونعرف أنه من السهل جدًّا كسر قطعة زجاجية، بينما يستحيل كسر قطعة من الألماس بأيدينا. ومن ثم، يتبادر إلى أذهاننا من هذه المشاهدات أن مقاومة الصدأ وتوصيل الكهرباء وصلادة الأجسام تتعلق أساساً بطبيعة العناصر المكونة لها.

لكن الحقيقة تخالف هذا الاستنتاج. طبيعة الذرات لا تحدد وحدها خواص الأجسام. هناك مثال يسير يبين لنا هذا بوضوح. خذ الماس والفحم مثلاً. كلاهما يتكون من ذرات الكربون. لكن هناك فرقاً شاسعاً بين خواص المادتين، (وبين سعرهما كذلك!). فمادة الماس أشد الجوامد صلادة، ولذلك تستخدم على غلائها في عملية حفر آبار البترول. أما الفحم فهو مادة رخيصة وهشة يسهل كسرها، وتستخدم وقوداً لطهي الطعام! والسر وراء اختلاف خواص الفحم والماس يكمن أساساً في اختلاف كيفية ارتباط ذرات الكربون ببعضها في المادتين ليس إلا! ففي الماس، كل ذرة مرتبطة بأربع ذرات مجاورة لها، بحيث تكون شكلاً رباعيًّا كما هو مبين في الشكل 2.4 أما في الفحم، فكل ذرة كربون مرتبطة بثلاث ذرات مجاورة لها توجد كلها في المستوى نفسه.

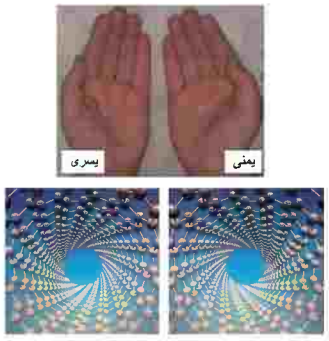


(الشكل 2.4) ترابط ذرات الكربون في الفحم في الشكل 1 وفي الماس الشكل 2.
في الماس، ترتبط كل ذرة كربون بأربع ذرات مجاورة. أما الفحم، فيتكون من طبقات ضعيفة الترابط

لاحظ أن الفحم يحتوي على مستويات ذرية ضعيفة الترابط فيما بينها يمكنها أن تنزلق فوق بعضها تحت تأثير قوة خارجية، وهو ما يفسر استخدام الفحم بوصفه مادة مخففة لـ(الاحتكاك Lubricant).

عنصر الكربون عجيب الشأن وذو أهمية كبيرة فعلاً. فعلم الكيمياء العضوية كله مبني حوله، وقد يكون فحماً، وقد يكون ماساً... ترى ما هي خواصه حين يكون في شكل الأنابيب النانوية مثل تلك المبينة في الشكل 2.2. من المميزات المدهشة لأنابيب الكربون النانوية تنوع خواصها وتأثرها ببنيتها، وبما يسمى (كيرالية الأنبوب chirality Tube) الشكل 2.5.

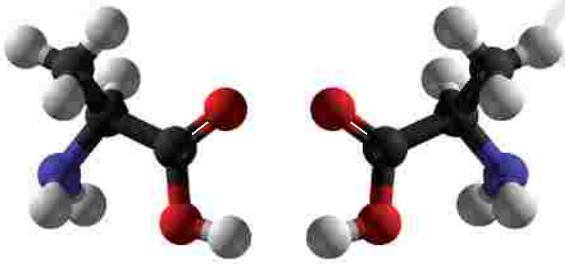
لكيرالية الأنابيب النانوية تعريف دقيق لا نريد استعماله هنا؛ لأن ذلك لا يعين على تيسير العرض، بل على العكس تماماً. ولكن يمكن ذكر التعريف العام للكيرالية الذي استعمله الكيميائيون منذ زمن بعيد في وصفهم للجزيئيات. يقال عن شكل: إنه (كيرالي) إذا كانت صورته المعكوسة على مرآة لا تنطبق عليه. أسهل مثال على ذلك شكل الكفين. إذا حاولت أن تضع اليد اليمنى فوق اليسرى تجد أنهما لا تنطبقان. الشكل 2.5.



(الشكل 2.5) النانو أنبوب 2 على اليمين هو صورة معكوسة لنانو أنبوب 1 على اليسار.
لكن إذا حاولت أن تضع الشكلين فوق بعضهما تجد أنهما لا ينطبقان، وكذلك الأمر بالنسبة إلى اليد اليسرى واليمنى.

أطلق العالم البريطاني لورد كلفين Lord Kelvin سنة 1890 كلمة chirality على هذه الخاصية التي تميز اليد. فالكلمة مشتقة من كلمة (kheir) اليونانية التي تعني (يد)، أي إن chirality تتعلق بخاصية اليد أو ما يمكن وصفه بـ(اليدوية handedness). قد يكون مركب كربوني (أيمن) أو (أيسر) وتختلف خواص الشكلين اختلافاً كبيراً على الرغم من أنهما يتكونان من الذرات نفسها. مثال ذلك جزيء (الألينين alanine C3H7NO2) المبين في الشكل 2.6. فالشكل (الأيسر L–Alanine) هو أحد الأحمضة الأمينية الاثنين والعشرين التي تتكون منها البروتينات. أما الشكل (الأيمن) فيسمى (د- ألينين D–Alamine). من الاكتشافات التي تثير اهتمام العلماء هو وجود الشكل (الأيسر L-Alanine) فقط في الكائنات الحية. يعني ذلك أن الخلايا الحية تملك القدرة على التفريق بين الشكلين الأيسر والأيمن للجزيئات، وتنتج واحداً منهما فقط، ذلك الذي يحتاج إليه الجسم الحي، علماً بأن التجارب التي تجرى في المختبر تسمح بإنتاج الشكلين بالنسبة نفسها تقريباً (50٪).

$(C_3H_7NO_2)$



L-Alanine D-Alanine

(الشكل 2.6) جزيء ألينين في شكليه (الأيسر L-alanine) و(الأيمن D-alanine)

وقد اكتشف العلماء أن الشكلين الأيمن والأيسر للجزيء الواحد لهما خواص مختلفة تماماً. فمثلاً الشكل (الأيسر) لجزيء (الليمونين Limonene) يعطي رائحة الليمون، بينما يعطي شكله (الأيمن) رائحة البرتقال! والشأن كذلك بالنسبة إلى الجزيئات التي تجعلنا نميز طعم الأشياء... الشكلان الأيسر والأيمن للجزيء نفسه يعطي أحدهما الطعم الحلو، ويعطي الآخر الطعم المر... يعني ذلك أن أنف الإنسان وفمه مجهزان بكاشفات نانوية Nanonodetectors هي عبارة عن (مستقبلات receptors) تفرق بين الشكلين للجزيء الواحد قبل أن يتمكن العلم من اكتشافهما! مثال آخر في مجال الطب يتعلق بجزيء (الثاليدومايد thalidomide) الذي استخدم من سنة 1957 حتى سنة 1961 دواءً للنساء الحوامل، لمقاومة بعض مضاعفات الحمل مثل كثرة التقيؤ. سريعاً ما تبين أن للدواء آثاراً كارثية، حيث تسبب في ميلاد عدد كبير من الأطفال بتشوهات مختلفة. والسبب كان عدم استقرار الجزيء داخل جسم المريض، حيث يتحول بسرعة إلى خليط من الشكلين الأعسر والأيمن علماً بأن أحدهما فقط يساعد على التقليل من مضاعفات الحمل، بينما يسبب الآخر التشوهات التي تصيب الجنين. نتج عن جهل الأطباء لهذه الحقيقة آلاف الضحايا، وأدى بالدول إلى سن قوانين أكثر صرامة لتقيد استخدام الأدوية الجديدة قبل التأكد من خلوها من آثار جانبية خطيرة.

النتيجة المهمة التي نريد إبرازها من خلال هذا العرض للأمثلة السابقة هي أن خواص المادة في أيسر صورها مثل الجزيئات molecules لا تحددها طبيعة الذرات المكونة لها فقط، بل كذلك طريقة ترابط هذه الذرات فيما بينها والشكل الإجمالي للجزيئات. وعليه، فلا غرابة أن يكتشف الباحثون أن بعض خواص أنابيب الكربون النانوية تتأثر بصفة كبيرة جدًّا بشكلها وكيراليتها تحديداً، إضافة إلى قطرها. فقد تبين أن لهذه الأنابيب مواصفات

المواد الموصلة مثل الفلزات، وقد تتحول إلى مادة شبه موصلة بتغيير قطرها وكيراليتها! هذه حقيقة بالغة الأهمية؛ لأننا تعودنا على تصنيف المواد إلى مواد موصلة مثل الذهب والفضة والنحاس وغيرها ومواد عازلة مثل الزجاج والخشب وأخرى شبه موصلة مثل السليكون والجرمانيوم. فنعتقد خطأ أنها موصلة أو عازلة لذاتها وطبيعة ذراتها فحسب.

ولكن ما أهمية هذه الملحوظات وتوابعها العملية؟ للإجابة عن هذا التساؤل لا بد من التذكير بأن المواد شبه الموصلة هي التي سمحت بتطوير تكنولوجيا الحاسوب وإحداث الثورة المعلوماتية. والسبب الرئيس في ذلك يكمن في قدرتنا على تغيير خواصها الكهربائية إلى حد بعيد. فإضافة كمية قليلة من ذرات الفسفور -مثلاً- تسمح بزيادة توصيلية مادة السليكون آلاف المرات! وتسمى العملية بـ(الإشابة Doping). وعليه، فقد طورت تقنيات مختلفة لإشابة المواد الشبه موصلة. ولذلك يبدو مهمًّا جدًّا من الناحية التطبيقية أن نكون قادرين على التأثير في خواص أنابيب الكربون النانوية عن طريق التحكم في شكلها وحجمها ويدويتها دون اللجوء إلى إشابتها، حيث بينت بعض البحوث أن توصيلية أنابيب الكربون النانوية الأحادية الجدار single wall carbon nanotube تفوق بكثير توصيلية سلك من الكربون العادي أي ذي قطر كبير. ويمكن تمرير تيار كهربائي خلال هذه الأنابيب بكثافة عالية جدًّا تبلغ 10 ملايين أمبير في السنتيمتر المربع 107A/cm2 وهو تيار لا يمكن تمريره في أي من الموصلات الفلزية المعروفة حتى الآن.

سبق أن ذكرنا في الفصل الثاني كيف وظفت الخواص الكهربائية لأنابيب الكربون النانوية من أجل استخدامها لأداء دور الترانزيستور. نعرض فيما يأتي بعض التطبيقات الأخرى لأنابيب الكربون النانوية.

في مجال (مركبات البوليمر الموصلة conducting polymers composites) عادة ما تتحسن التوصيلية الكهربائية بإضافة نسبة كبيرة لا تقل عن 16٪ من الكربون الأسود (black carbon) الذي يتكون من جسيمات ذات قطر يقاس بعشرات أو مئات النانومترات. هذه النسبة ضرورية للحصول على توصيلية كهربائية، ويطلق عليها اسم (عتبة التواصل percolation threshold) هذه العتبة التي تمثل الحد الأدنى لتكوين مسارات للتوصيل الكهربائي تتكون من حبيبات كربون متصلة ببعضها وسط مادة البوليمر العازلة. يمكن تخفيض هذه النسبة (العتبة) من الكربون أكثر من مئة مرة باستخدام أنابيب الكربون النانوية؛ لأن طولها كبير جدًّا بالنسبة إلى قطرها؛ لذا يمكنها تشكيل مسارات التوصيل الكهربائي، ولو كانت نسبتها في مادة البوليمر صغيرة [4-3] وليست الخواص الكهربائية وحدها التي تبرر الاهتمام البالغ الذي حظيت به أنابيب الكربون النانوية منذ اكتشافها سنة 1991، فهي تمتاز بصلادة كبيرة تفوق صلادة الفولاذ. ونعني بالصلادة القدرة على مقاومة التشوه تحت تأثير قوى خارجية. القطعة المطاطية، مثلاً، تتمدد كثيراً تحت تأثير قوة خارجية مقارنة بقطعة نحاسية. أما أنابيب الكربون النانوية فهي أقوى من الفولاذ، وتقارب صلادة الألماس. هذه الخواص المدهشة جعلت البعض يعتقد أنه يمكن تصميم حبال من نانو أنابيب الكربون تستخدم في المستقبل لربط الأرض بالقمر ونقل البشر في رحلات مثلما ينتقلون بالمصعد بين أدوار العمارات. خيال المتحمسين من المفكرين لا يكاد يعرف حدوداً!

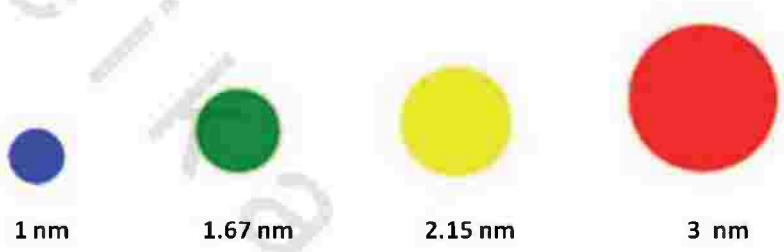
إضافة إلى الخواص الكهربائية والميكانيكية المدهشة تتمتع أنابيب الكربون النانوية بـ(توصيل حراري thermal conductivity) تفوق توصيلية كل

المواد المعروفة حتى الآن! ولذلك توجد دراسات عدة عما يسمى بـ(السوائل النانوية nanofluids) وهو مصطلح لا يعبر عن طبيعة هذه السوائل، حيث إنها مجرد سوائل يضاف إليها جسيمات نانوية مثل أنابيب الكربون النانوية لزيادة توصيلها الحراري. وهناك دراسات تشير إلى إمكانية مضاعفة الانتقال الحراري 400 مرة! وعليه يمكن أن نفكر في تصميم أجهزة تبريد مركزية أكثر فاعلية دون اللجوء إلى مضخات أكبر. وهناك من تحدث عن إمكانية تبريد المخ بأكثر فاعلية خلال العمليات الجراحية، وهو ما من شأنه أن يزيد في نسبة نجاح هذه العمليات.

الحديث عن أنابيب الكربون النانوية وخواصها يمكن أن يطول. هناك أمثلة أخرى كثيرة تبين لنا الحقيقة التى نريد التوصل إليها وتوضيحها في هذا الفصل، وهي أن للمادة النانوية خواص مميزة تختلف عن خواصها حين تكون في شكلها المعتاد. وأيسر مثال يمكن تقديمه لتوضيح ذلك هو لون حبيبات الذهب النانوية، حيث إنها تأخذ لوناً يميل إلى الحمرة بدلاً من اللون الأصفر المعهود للذهب (الشكل 2.7).

(الشكل 2.7) ثلاثة محاليل تحوي حبيبات ذهب نانوية يبلغ قطرها 30، 60 و90 نانومتر في العلب 1، 2 و3 على التوالي. لاحظ تغير اللون بتغير حجم الحبيبات.

هناك مثال آخر أكثر غرابة... فمادة السيلكون تبدو معتمة أي غير مضيئة، وتبقى كذلك حتى لو وضعت تحت تحريض خارجي مثل إسقاط ضوء فوق بنفسجي عليها. ولكنها إذا كانت في شكل مسحوق دقيق مكون من حبيبات نانوية الأبعاد، وسُلط عليها ضوء فوق بنفسجي فإنها تتألق، وتشع ألواناً مختلفة: أنظر (الشكل 2.8).



(الشكل 2.8) حبيبات السيلكون النانوية في شكل محاليل تتألق بألوان مختلفة.
يتغير اللون بتغير قطر الحبيبات كما هو مبين.

حبيبات السليكون ليست وحدها التي تتألق بألوان الطيف المختلفة، حيث إن هناك حبيبات نانوية من مواد أخرى تُظهر التألق نفسه، ومنها المركب شبه الموصل المكون من عنصري الكادميوم والسلينيوم CdSe ومركبات أخرى كثيرة.

4 - دروس كونية في الهندسة النانوية

يتبين مما عرضناه حتى الآن أن المادة النانوية بمختلف أشكالها من جسيمات كروية وأنابيب لها خواص مميزة متنوعة. فحبيبات السليكون النانوية تتألق بألوان مختلفة أنابيب الكربون النانوية تفوق المادة الفولاذية

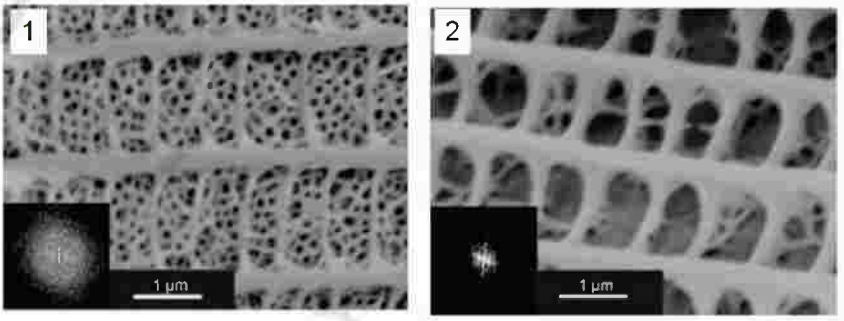
في صلادتها، وقد تُظهر لنا خواص الموصلات الكهربائية تارة وخواص شبه الموصلات تارة أخرى! يعني هذا أن خواص المادة الصلبة لا تحددها طبيعة العناصر المكونة لها وحدها، ولكن كيفية ارتباط الذرات ببعضها، وكذلك المسافات التي تفصل بينها، لها أثر كبير على خواص المادة. فقد تأكد أن خواص الجسيمات النانوية المكونة من عدد محدود من الذرات قد تختلف جذريًّا عن خواص قطعة تحوي عدداً ضخماً مثل عدد آفوجادرو من الذرات! هذه الخلاصة هي من أهم الاكتشافات في مجال المواد النانوية؛ لأنها فتحت أمام الباحثين مجالات من التطبيقات لا نكاد نتصور حدودها. فما دمنا أصبحنا قادرين على التحكم في الذرات ونقلها من مكان إلى مكان، فليس مستبعداً أن نتمكن في المستقبل من تحضير مواد نانوية ترتبط الذرات فيها بالشكل الذي نريده، بحيث تكون للمادة الخواص التي نحتاج إليها. هذا هو حلم علماء النانوتكنولوجيا ومهندسيها منذ أن عرض الفكرة الفيزيائي فاينمان. و هو ما يمكننا أن نسميه بالهندسة النانوية nanoengineering.

ولكن هذا لا يزال حتى الآن حلماً صعب المنال. في الحقيقة، ما زلنا غير قادرين على التنبؤ الدقيق بكل خواص الجسيمات النانوية... والطريف في الموضوع أن الدراسة النظرية لجسم نانوي يتكون من مئات الذرات أو آلافها أصعب بكثير من دراسة جسم بلوري ذي أبعاد سنتيمترية يحوي عدد آفوجادرو من الذرات! والسبب الأساس في ذلك هو أن التوزيع المنتظم للذرات في الأجسام البلورية يسهل كثيراً الدراسات النظرية. لكن هذا شأن فيزيائيي الجوامد، ولسنا معنيين هنا، بالخوض فيه. في الفقرة الآتية، ننظر في أشياء لا تبدو نانوية من خلال النظر إليها بالعين المجردة، ولكن الفحص المجهري يبين لنا أن بنيتها المجهرية صممت بدقة نانوية. وقد كشفت الدراسات عن العلاقة بين بنية هذه المواد ومختلف خواصها.

أول مثال يتعلق بحقيقة الألوان الساطعة التي تبديها لنا بعض أنواع الفراشات! لا شك أن جميعنا سبق له أن نظر في يوم من الأيام إلى الألون الزاهية للفراشات، وهي تطير في سماء الربيع. لكن ربما قليل منا تساءل عن سر هذه الألوان؛ لأننا ألفنا مشاهدة كثير من المخلوقات الملونة حولنا. نحن نعرف أن ألوان النباتات والأزهار عموماً ناتجة عن مواد (صبغية pigments) تملك خاصية (الامتصاص الانتقائي selective absorption) للضوء الساقط عليها. فهي لا تتألق، أي لا تشع ضوءاً بنفسها، ولكن تمتص ألواناً، وتعكس أخرى حسب تركيبتها الكيميائية. لذا فهي لا تنتج ألواناً أخرى غير التى تسقط عليها كما تفعل حبيبات السليكون Si وسلينايد الكادميوم CdSe التي سبق الحديث عنها. ولكن انظر إلى صورة الفراشات المبينة في الشكل 2.9 . التقطنا هذه الصور خلال زيارة لحديقة الفراشات بالعاصمة الماليزية، كوالا لامبور، في صيف 2008. يمكن أن نلاحظ اللمعان الشديد للون الأزرق في أجنحة بعض هذه الفراشات التي تعرف باسم (مورفو ريثينور Morpho Rhetenor). ولوحظ أن هذا اللمعان قد تتغير شدته إذا نظرنا إلى الفراشة من زوايا مختلفة، بل قد يتغير اللون تماماً. هذه الملاحظات تدل على أن ألوان هذه الفراشات ليست ناتجة عن الامتصاص الانتقائي للضوء من المادة المكونة للأجنحة. فلا غرابة في أن تستقطب هذه الفراشة اهتمام العلماء، وخاصة الفيزيائيين منهم.

(الشكل 2.9) فراشات من النوع (مورفو ريثينور Morpho Rhetenor) باللون الأزرق وأخرى ذات ألوان مختلفة بحديقة الفراشات، كوالا لامبور، ماليزيا. (المؤلف)

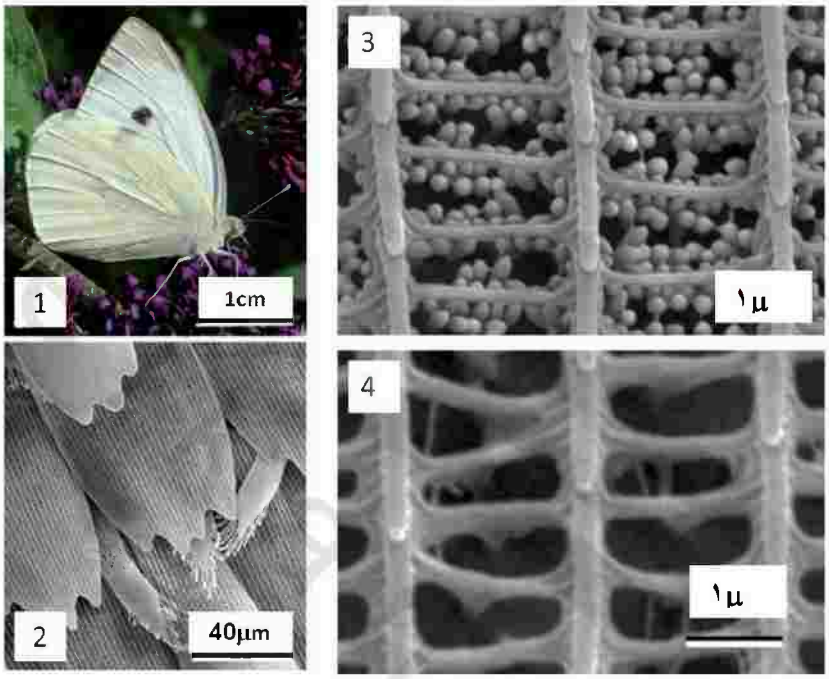
كشفت الدراسات المجهرية أن أجنحة الفراشات ذات تصميم في غاية الدقة والتعقيد، كما يبينه الشكلان 2.10 و2.11.



(الشكل 2.10) صورتان بالمجهر الإلكتروني الماسح تبين البنية النانوية لجناح فراشة أزرق اللون (الصورة 1) وبني اللون (الصورة 2).

بترخيص من:
Reprinted with the permission of: L. P. Biro et al. Phys. Rev. E 67, (2003) 021907.
Copyright (2010) by the American Physical Society.

واعتماداً على هذه التصاميم قام الباحثون بدراسة تشتت الضوء الساقط عليها، واستطاعوا تأكيد العلاقة بين البنية المجهرية للأجنحة ولونها. ثبت أن لون الفراشة ناتج عن وجود ثقوب ذات أبعاد مختلفة في بنية الأجنحة. ويتغير لون الفراشة من الأزرق إلى البني بتغير أبعاد هذه الثقوب. وكشفت الدراسات التي أجريت على بعض أنواع الفراشات وجوداً مكثفاً لحبيبات نانوية الحجم داخل الثقوب (انظر الشكل 2.11). وتتكون هذه الحبيبات من المادة الصبغية (pigment) المعروفة باسم (تيرين pterin) دون نطق الحرف الأول من الكلمة p).



(الشكل 2.11) فراشة بيضاء من نوع Pieris brassicae، (الصورة 2) تبين البنية المجهرية لجناح فراشة بيضاء من نوع P. rapae. المجهر الإلكتروني يكشف التفاصيل الدقيقة لبنية بقعة بيضاء في الجناح (الصورة 3) وأخرى سوداء (الصورة 4). لاحظ وجود حبيبات نانوية الحجم في (الصورة 3) التي تتسبب في تشتيت الضوء الساقط عليها وإنتاج اللون الأبيض، وخلو (الصورة 4) من هذه الحبيبات، وهو ما يفسر سواد جناح الفراشة.

بترخيص دون مقابل من صاحب البحث D.G Stavenga والناشر (Copyrights Royal Society 2008).

تمتص هذه المادة بقوة الأشعة فوق البنفسجية، وتعكس أشعة المجال المرئي من الأزرق إلى الأحمر. ويعتقد أن هذه الحبيبات النانوية تزيد في شدة الضوء المنعكس، وعليه فإن البقع السوداء مرتبطة بانعدام انعكاس الضوء نتيجة لوجود ثقوب كبيرة الحجم خالية من الحبيبات النانوية (انظر الشكل 2.11، الصورة 2).

ويبـدو أن البنية المجهرية للأجنحة تختلف بين الفراشـة الأنثى والذكر، بحيث يتم التعارف بين الجنسين اعتماداً على الضوء المنعكس على أجنحة كل منهما!

وقد أطلق العلماء على هذه الألوان التي تنتج عن البنية المجهرية للأشياء اسم (الألوان البنيوية structural colors) وتم أخيراً نشر كتاب يعنى بهذا الموضوع.

تبدو بنية أجنحة الفراشة مثالاً رائعاً لما يمكننا تعلمه من دروس في الهندسة النانوية Nanoengineeering. والمثير للعجب أن الفراشة الصغيرة تقدم لنا أكثر مـن درس في الهندسـة النانوية، حيث بينت الدراسـات أن بنية عينها شـكلت كذلك بدقة نانوية. يبين الفحص بالمجهر الإلكتروني أن سطح عين بعض أنواع الفراشات ليس مسـتوياً بل يحوي قضباناً موزعة بصفة منتظمة يتراوح علوها بين 50 و250 نانومتر. وقد بينت هذه الدراسات أن وجود هذه القضبان النانوية يقلل من انعكاس الضـوء السـاقط على عين الفراشة، فتزيد كمية الضوء الذي ينفذ إلى داخل العين، فيساعدها ذلك على الرؤية بالليل.

سـوف نرى في الفصـل الخامس أن انعكاس الضـوء على سـطح الخلايا الشمسية هو أحد الأسباب وراء تدني مردوديتها. وقد بينت البحوث أنه يمكن تحسين فاعلية الخلايا الشمسية بهندسة سطحها على شكل عين الفراشة.

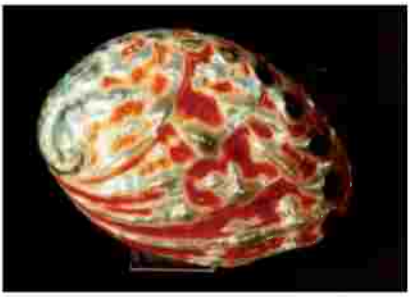
من المؤكد أن هناك مخلوقات أخرى يمكنها أن تلقننا دروسـاً مهمة إذا ما نحن انتبهنا إليها، وأحسـنا فحصـها. ويبين تاريخ تطـور العلوم والتكنولوجيا أن كثـيراً من الاكتشـافات كانـت نتيجة لإمعان الإنسـان في الطبيعة حوله وما فيها من كائنات ومخلوقات. فليس مصادفة أن يكون للطائرة جناحان كما هو حـال الطيـور المختلفة. ويعتقد العلماء أن تقليـد (الطبيعة) والتمعن في كيفية عملها هو من أحسـن الطـرق لتطوير التكنولوجيا. فنحـن لا نفهم جيداً حتى

الآن الآليات التي تسمح للنبات بتحويل الطاقة الشمسية بفاعلية كبيرة في وقت نحن في أمس الحاجة إلى تصميم خلايا شمسية ذات فعالية كافية لمواجهة أزمة الطاقة التي تلوح في الأفق، وتهدد مصير البشرية كلها! نعرض فيما يأتي مثالي الصدفة والعظام؛ لنرى من خلالهما كيف يمكن تصنيع أجسام شديدة الصلادة باستخدام مادة هشة مثل قطعة الطباشير!

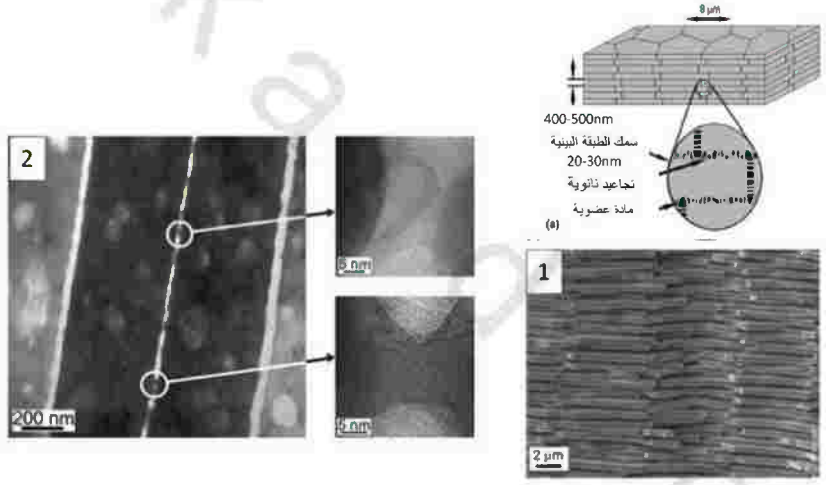
تتكون قوقعة الصدفة أساساً من مادة كربونات الكلسيوم Calcium carbonate $CaCO_3$ وهي المادة نفسها التي تتكون منها قطعة الطباشير. يبدو هذا مدهشاً تماماً، لأننا نعرف كم هي كبيرة صلادة قوقعة الصدفة مقارنة بقطعة الطباشير... فما هو السر وراء ذلك يا ترى؟

يساعدنا في هذا السياق الفحص المجهري للقوقعة على كشف هذا السر الدفين. يبين (الشكل 2.13) صورة للبنية المجهرية لقوقعة الصدفة توضح أنها ليست طبقة واحدة، بل تتكون من قطع صغيرة متراصة. ونلاحظ أن عرض هذه القطع يتراوح بين 5 و 8 مايكرومترات، ويبلغ سمكها نصف ميكرومتر تقريباً. يربط القطع ببعضها طبقة رقيقة جدًّا من مادة عضوية تؤدي وظيفة صمغ، ولا يتجاوز سمكها عشرة نانومترات كما هو مبين في (الشكل 2.13). عكف عدد من الباحثين على دراسة هذه البنية وعلاقتها بصلادة قوقعة الصدفة.

تؤكد هذه الدراسات أن قوة الصدفة ترجع إلى عوامل كثيرة، منها بنية القوقعة وخواص المادة المكونة لها وخواص المادة العضوية التي تربط بين القطع الصغيرة المتراصة. ويبدو أن هذه المادة العضوية تؤدي دوراً أساسيًّا حيث تتشوه بسهولة، وتسمح لقطع القوقعة بأن تتحرك تحت تأثير قوة خارجية دون أن تنكسر أو تفقد تماسكها.



(الشكل 2.12) قوقعة الصدفة



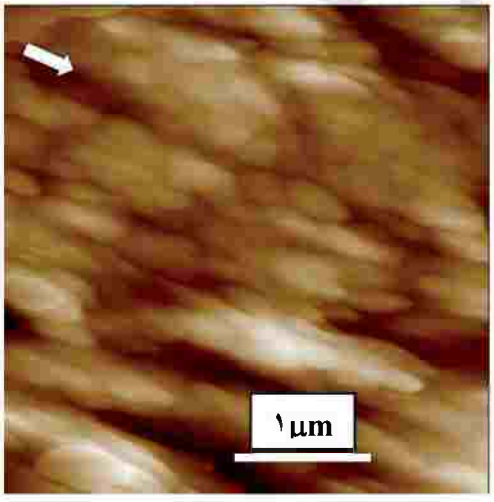
(الشكل 2.13) البنية المجهرية لمقطع من قوقعة الصدفة

لاحظ أن تراص القطع الصغيرة تربطها طبقة عضوية نانوية السمك (10nm) في شكل منتظم.

المرجع 19: بترخيص دون مقابل من المجلة (Journal of Materials Research) وأصحاب البحث.

ليست قوقعة الصدفة وحدها التي تستمد قوتها من بنيتها المجهرية الدقيقة، فالعظام التي تحمل جسد الإنسان مثال آخر نود الوقوف عنده. يوضح (الشكل 2.14) صورة للسطح الداخلي لقطعة من عظم فخذ خروف التقطناها بواسطة

مجهر القوة الذرية (انظر الملحق للتعرف على كيفة عمل هذا المجهر). تتكون مادة العظام من ثلاثة عناصر أساسية، هي: الكالسيوم (Ca) بنسبة تقارب 40٪ و عنصر الفسفور (P) بنسبة تقارب 20٪ ويكون عنصر الأكسجين النسبة المتبقية. تبين الصورة بوضوح أن العظم مثل قوقعة الصدفة، لا يتكون من طبقة متجانسة بل يشمل حبيبات نانوية الأبعاد. ويمكنك أن تلاحظ أن الحبيبات ليست متساوية الأبعاد في مختلف الاتجاهات، بل تبدو ممتدة قليلاً في اتجاه معين كما يشير إليه السهم على الصورة. ولذلك فإنه يسهل إحداث تشقق في العظم في هذا الاتجاه، ولكن يصعب جدًّا كسره في الاتجاه العمودي عليه. من المهم أن تلاحظ كذلك المساحة الصغيرة الممسوحة في الصورة، حيث تبلغ 2x2 مايكروميتر مربع فقط، ويعني ذلك أن الحبيبات التي نراها في الصورة لا يزيد طولها عن 200 نانومتر تقريباً في اتجاه امتدادها، ويبلغ سمكها 50 نانومتر تقريباً.



(الشكل 2.14) صورة بمجهر القوة الذرية (AFM) لقطعة عظم تبين تكوينه من حبيبات نانوية الأبعاد (المؤلف)

لا بد أن نشـير إلى أن الفيزيائيين الباحثين في علم المواد الصلبة يعرفون منذ منتصـف القرن العشـرين أن (المواد المتعددة التبلور polycrystalline materials) -أي التي تتكون من حبيبات ملتصقة ببعضها بعضاً مثل قوقعة الصدفة والعظام- تزيـد صـلادتها حين تتقلص أبعاد الحبيبـات فيها. تعرف هذه الحقيقة باسـم قانون (هول وبيتش Hall-Petch) وهما عالمان بريطانيان. اسـتعمل علماء التعدين ومهندسـوه هذا القانون منذ القرن الماضـي لتحسـين صـلادة المواد الفولاذية. تعرف هذه الطريقة باسـم الصـقل أو التكرير الحبيبـي (grain refining). ولكن بعض التجـارب الحديثـة والدراسـات النظرية للمـواد النانوية تؤكـد أن تعزيز الصـلادة قد يتوقف عندما تتقلص أبعاد الحبيبـات كثيراً، وتبلغ قيمة (حرجة) تقارب في أغلب الحالات 20 نانومتر.

يتضـح من هذا العرض أنه يمكننا أن نتعلم كثيراً من الدراسـة المعمقة لما يحيطنا من مخلوقات. يحاول الباحثون الاستفادة من درس الصدفة والعظام لتصـميم مواد وتحضيرها بمواصـفات مميزة يمكن استخدامها في الجراحة مسـتقبلاً. ونجح فريق بحث في كاليفورنيا الأمريكية أن يحضر سبيكة مركبة مـن مادة فلزيـة وأخرى خزفيـة metal ceramic composite تشـبه بنيتها بنية الصدفة. ونشـأ فرع علمي جديد يسـمى (بايوميميتيكس biomimetic) يعتمد أساسـاً علـى (محاكاة المنظومـات الحية). وهـو مجال يمتاز بنشـاط بحثي مكثف، حيث يقدر سـوق (هندسة الأنسـجة والأعضاء) في المستقبل بما يزيد على 5 بلايين دولار أمريكي.

هـذه بعض الأمثلة التي تبين أن مجـال التطبيقات للمادة النانوية واسـع؛ وسوف نتناول بعضها في الفصول المقبلة. وقد لخصنا للقارئ المهتم في الملحق الثاني بعض التقنيات المستعملة في المختبرات لتحضير المواد النانوية.

ماذا تعلمنا في هذا الفصل؟

(1) تتخذ المادة النانوية أشكالاً مختلفة، منها الجسيمات الكروية والأسلاك النانوية والأنابيب وغيرها.

(2) للمادة النانوية خواص مميزة قد تختلف كثيراً عن خواص المادة نفسها في شكلها المعتاد. مثال لذلك مادة السيلكون العتمة في شكلها العادي، ولكنها تتألق حين تصبح نانوية الأبعاد. وأنابيب الكربون النانوية تكون موصلة أو شبه موصلة حسب بنيتها، وتتمتع بصلادة فريدة تفوق صلادة الفولاذ آلاف المرات.

(3) البنية المجهرية النانوية تفسر ألوان الفراشات وصلادة قوقعة الصدفة والعظام... وبإمكاننا تعلم كثير من دروس الهندسة النانوية من خلال إمعان النظر في المخلوقات التي تحيط بنا.

obeikandl.com

مراجع الفصل الثاني

(1) N. Tabet, M. Faiz and A. L. Oteibi , "Growth of ZnO Nanostructures on Zinc and Pt substrates", Int. J. Nanoscience 6, 1, (2007) 23.

(2) http://www.lbl.gov/Science-Articles/Research-Review/Magazine/2001/Fall/features/02Nanotubes.html, accessed on 29 Sept, 2008.

(3) J. Robertson, Materials today, Oct. 2004. pp 4652-.

(4) Sandler, J. K. W., et al., Polymer, 44, (2003) 5893.

(5) M.-F. Yu et al., Phys. Rev. Lett. 84, (2000) 5552.

(6) J. Hone, M. Whitney, A. Zettle, Synthetic Metals, 103 (1999) 2498.

(7) GOLD NANOPARTICLE BIOSENSORS Jessica Winter Rev. 3 052007/23/ http://www.nsec.ohio-state.edu/teacher_workshop/Gold_Nanoparticles.pdf.

(8) Z.Yamani, S. Ashhab, A. Nayfeh, W. H. Thompson, and M. Nayfeh, "Red to green rainbow photoluminescence from unoxidized silicon nanocrystallites" , , J. Appl. Phys. 83, (1998) 7.

M. Nayfeh, J.I Therrien, and Z. Yamani. Nayfeh, " Silicon nanoparticle and method for producing the same". PCT Int. Appl. (2001), 50.

(9) B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Matoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 94639475-.

(10) V.I. Klimov, Los Alamos Science Number 28, 2003.

(11) Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R and Wootton R J, Quantified interference and diffraction in singleMorpho butterfly scales Proc Roy Soc B, 266, (1999) 1403.

(12) Luca Plattner, "Optical properties of the scales of Morpho rhetenor butterflies: theoretical and experimental investigation of the back-scattering of light in the visible spectrum", J. R. Soc. Interface (2004)1,49–59.

(13) K.Kert´esz, G.Moln´ar, Z.V´ertesy, A.A.Ko´os, Z.E.Horv´ath, G.I.M´ark, L.Tapaszt´o, Zs.B´alint, I.Tam´aska, O.Deparis, J.P.Vigneron, L.P.Bir´o, "Photonic band gap materials in butterfly scales: A possible source of "blueprints" Materials Science and Engineering B 149 (2008) 259–265.

(14) L. P. Biro´, Zs. Ba´lint, K. Kerte´sz,1 Z. Ve´rtesy, G. I. Ma´rk, Z. E. Horva´th, J. Bala´zs, D. "Me´hn, I. Kiricsi, V. Lousse, and J.-P. Vigneron, "Role of Photonic crystal type structures in the thermal regulation of a Lycaenid butterfly sister species pair" Phys. Rev. E 67, (2003) 021907.

(15) D. G. Stavenga, S. Stowe, K. Siebke , J. Zeil and K. Arikawa, "Butterfly wing colours: scale beads make white pierid wings brighter" Proc. R. Soc. Lond B. (2004) 271, 15771584-.

(16) M.A, Giraldo and D.G Stavenga, "Sexual dichroism and pigment localization in the wing scales of Pieris rapae butterflies" Proc Biol Sci. 7; 274 (1606), (2007) 97–102.

(17) "Structural Colors in the realm of Nature" Shuichi Kinoshita world scientific Publishing, ISBN 9783-783-270-981-

(18) "Light on the moth-eye corneal nipple array of butterflies» D.G Stavenga, S Foletti, G Palasantzas, and K Arikawa, Proc Biol Sci. 273(1587) (2006) 661–667.

(19) F. Barthelat, C-M. Li, C. Comi and H. D. Espinosa , "Mechanical properties of nacre constituents and their impact on mechanical performance" , J. Mater. Res., Vol. 21, No. 8, (2006), 19771986-

(20) «F. Barthelat,1, H. Tang, P.D. Zavattieri, C.-M. Li, H.D. Espinosa, On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure J. of the Mechanics and Physics of Solids 55(2007) 306–337.

(21) J. Schiøtz arXiv:cond-mat/0109320 v1 18 Sep 2001.

(22) S. Deville; E. Saiz; R.K. Nalla, A.P .Tomsia "Freezing as a Path to Build Complex Composites" Science 311, 5760 (2006) 515518-.

(23) Sunho Oh, Namsik Oh, Mark Appleford, Joo L. Ong, "Bioceramics for Tissue Engineering Applications – A Review» American Journal of Biochemistry and Biotechnology 2 (2): (2006) 4956-.

obeikandl.com