

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

گروه علمی شیمی

عنوان

سنتز و بررسی رفتار نوری نقاط کوانتومی CdSe-TGCA و اصلاح سطح آنها توسط بیوپلیمر پلی (آکرلیک اسید) پیوند زده شده بر پلی ساکاریدهای ثعلب و سدیم آلزینات

نگارش:

ایمان رستمی

استاد راهنما:

دکتر قاسم رضانژاد بردجی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش آلی)

پاییز ۱۳۹۰

تقدیم بابوسہ بردستان پدرم:

به او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی سخاوت، سکوت، مهربانی یا...

تقدیم به مادر عزیزتر از جانم:

سگ صبور زندگیم، پناه خستگی هایم که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

تقدیر و سپاس:

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

این پایان نامه، ثمره راهنمایی علمی و همیاری عزیزانی است که بی شک بدون هدایت و حمایت مطلوب و دلسوزانه ایشان، انجام چنین امری میسر نمی شد. بدین وسیله بر خود واجب می دانم مراتب قدردانی و سپاس خویش را ابراز نمایم.

از استاد بزرگوار جناب آقای دکتر قاسم رضانژاد برای تمامی کمک ها و راهنمای هایشان کمال تشکر را دارم و آرزوی موفقیت و سلامت برای ایشان می کنم.

در پایان از خانم هوشیار و تمام هم آزمایشگاهی های خوبم که مرا در اجرای این پژوهش یاری نمودند، صمیمانه تشکر نموده و برای آنان آرزوی توفیق و سلامتی دارم.

چکیده:

هدف از اجرای این پروژه، سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید پوشیده شده توسط تیوگلیکولیک اسید به روش هیدروترمال و تبادل لیگاند آن با کوپلیمر پلی (آکریلیک اسید) پیوند زده شده بر پلی ساکاریدهای زنجیری مانند ثعلب و یا سدیم آلژینات به منظور بهبود خواص نوری، افزایش پایداری و سازگاری بیولوژیکی نانو ذرات کادمیوم سلنید می باشد.

در این پروژه خواص نوری نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید قبل و بعد از پوشش دهی توسط بیوپلیمر، توسط دستگاه طیف نگار فوتولومینسنس بررسی شد و نتایج به دست آمده نشان داد که بعد از فرآیند تبادل لیگاند نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید، علاوه بر افزایش پایداری این نانو ذرات، شدت نشر فلورسنسی آنها نیز افزایش می یابد. همچنین آزمایش هایی برای بررسی اثر غلظت نقاط کوانتومی در حلال آبی و تاثیر آن بر پایداری و نشر فلورسنسی نقاط کوانتومی انجام شد.

به منظور ارائه شواهد بیشتر برای وقوع فرآیند تبادل لیگاند از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) برای تایید اندازه و ساختار نانو ذرات کادمیوم سلنید در بستر بیوپلیمر لیگاند شده به آن استفاده شده است. همچنین از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و آنالیز TGA برای اثبات حضور بیوپلیمر در اطراف نقاط کوانتومی، بهره برده شده است.

کلمات کلیدی:

نقاط کوانتومی، فلورسنس، بیوپلیمر، تبادل لیگاند، اصلاح سطح.

فهرست مطالب

۱	فصل ۱: نانو فناوری
۲	۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر نانو فناوری
۲	۲-۱-۱- نانو بیوتکنولوژی
۳	۳-۱-۱- اهمیت نسبت سطح به حجم در نانو ذرات
۳	۴-۱-۱- اهمیت و مشخصات کلیدی اندازه نانو
۴	۵-۱-۱- مزایای کاهش مقیاس در اندازه نانو
۵	۲-۱- مکانیک کوانتوم
۱۱	۳-۱- خواص کریستال‌های نیمه هادی
۱۱	۱-۳-۱- رسانندگی نیمه هادی‌ها
۱۱	۱-۱-۳-۱- نیمه هادی‌های ذاتی
۱۲	۲-۱-۳-۱- نیمه هادی‌های ناخالص
۱۳	۲-۳-۱- فرآیندهای فوتو القا شده
۱۳	۱-۲-۳-۱- فوتو رخشانی
۱۴	۲-۲-۳-۱- فلورسنس
۱۴	۳-۲-۳-۱- فسفرسنس
۱۵	۳-۳-۳-۱- کریستال‌های نیمه هادی در ابعاد نانو و خواص آنها
۱۷	۴-۳-۱- کاربردهای نانو کریستال‌ها
۱۸	۱-۴-۳-۱- استفاده از نانو ذرات در آشکارسازی اشعه ایکس
۲۱	۵-۳-۱- محدودیت‌ها یا مرزهای کوانتومی در کریستال‌های نیمه رسانا
۲۲	۱-۵-۳-۱- چاه کوانتومی
۲۳	۲-۵-۳-۱- سیم کوانتومی
۲۳	۳-۵-۳-۱- نقطه کوانتومی
۲۳	۱-۴-۱- دیباچه‌ایی از نقطه کوانتومی
۲۴	۲-۴-۱- ساختار و ویژگی‌های نقاط کوانتومی
۲۵	۳-۴-۱- نگرشی بر مکانیک کوانتومی نقاط کوانتومی
۲۷	۵-۴-۱- تصویربرداری نانو زیستی
۳۱	۶-۴-۱- مشخصات نشر نوری نقاط کوانتومی
۳۱	۱-۶-۴-۱- شکل طیف نوری
۳۲	۳-۶-۴-۱- استحکام نوری
۳۲	۴-۶-۴-۱- طول عمر فلورسنس

۳۲	۷-۴-۱- اندازه نقاط کوانتومی
۳۲	۱-۵-۱- انواع روش‌های ساخت نانو ذرات نیمه رسانا
۳۳	۱-۱-۵-۱- روش‌های بالا به پایین یا فیزیکی
۳۳	۲-۱-۵-۱- روش‌های پایین به بالا یا شیمیایی
۳۴	۱-۳-۵-۱- سنتز نانو ذرات نیمه رسانا در محیط آبی
۳۵	۲-۳-۵-۱- سنتز نانو ذرات نیمه رسانا در محیط آلی
۳۶	۱-۶-۱- نقطه کوانتومی کادمیوم سلنید
۳۷	۲-۶-۱- ساختار نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید
۳۷	۳-۶-۱- روش ساخت نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید
۳۸	۴-۶-۱- سنتز نانو کریستال‌های کادمیوم سلنید در محیط‌های آبی - بازی
۳۹	۵-۶-۱- سنتز نانو کریستال‌های کادمیوم سلنید در حلال‌های آلی
۴۱	۶-۶-۱- سنتز نانو کریستال‌های کادمیوم سلنید با پوشش معدنی
۴۲	۷-۶-۱- کاربردهای نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید
۴۳	۸-۶-۱- سمیت نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید
۴۴	۷-۱- بیوپلیمرها
۴۴	۱-۷-۱- انواع بیوپلیمرها
۴۵	۱-۱-۷-۱- بیوپلیمرهای پایه طبیعی
۴۵	۲-۷-۱- پلی ساکاریدها
۴۶	۱-۲-۷-۱- آلزینات
۴۷	۴-۷-۱- سنتز بیوپلیمرها
۴۹	فصل ۲: بخش تجربی
۵۰	۱-۲- مواد اولیه مورد استفاده برای انجام آزمایش
۵۰	۲-۲- آنالیزهای دستگاهی
۵۱	۳-۲- اصول کلی برای آماده‌سازی نمونه‌ها
۵۱	۴-۲- شرح فعالیت‌های تجربی برای ساخت نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید
۵۱	۱-۴-۲- روش تهیه محلول سدیم هیدروژن سلنید
۵۲	۲-۴-۲- روش تهیه محلول کادمیوم تیوگلیکولات
۵۲	۳-۴-۲- سنتز و رشد نانو ذرات کادمیوم سلنید در واسطه آبی
۵۵	۵-۲- سنتز بیوپلیمر پوشاننده نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید
۵۵	۱-۵-۲- سنتز بیوپلیمر پلی (آکرلیک اسید) پیوند زده شده بر ثعلب
۵۶	۲-۵-۲- سنتز بیوپلیمر پلی (آکرلیک اسید) پیوند زده شده بر سدیم آلزینات
۵۶	۶-۲- جایگزینی تیوگلیکولیک اسید پوشاننده سطح نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید توسط بیوپلیمر
۵۶	۶-۲- آبگیری و خشک کردن نمونه‌های سنتز شده
۵۷	فصل ۳: بحث و نتیجه‌گیری

- ۵۸ ۳-۱-۱- مسیر سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید به روش ترموشیمیایی
- ۵۹ ۳-۱-۲- بهینه‌سازی در سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید در محیط آبی
- ۶۰ ۳-۲-۱- استفاده از لیگاند پلیمری پلی(آکرلیک اسید) پیوند زده شده بر پلی ساکاریدهای زنجیره‌ای برای اصلاح سطح نانو ذرات کادمیوم سلنید
- ۶۱ ۳-۲-۲- بهینه‌سازی در سنتز بیوپلیمر پلی(آکرلیک اسید) پیوند زده شده بر ثعلب
- ۶۲ ۳-۲-۳- بررسی رفتار نوری نقاط کوانتومی CdSe-TGCA قبل و بعد از فرآیند تبادل لیگاند با بیوپلیمر Salep-g-PAA
- ۶۳ ۳-۲-۴- تفسیر طیف FT-IR نقاط کوانتومی CdSe-TGCA قبل و بعد از فرآیند تبادل لیگاند با بیوپلیمر Salep-g-PAA
- ۶۴ ۳-۲-۵- تفسیر آنالیز TGA و DTG بیوپلیمر Salep-g-PAA و ترکیب CdSe-Salep-g-PAA بعد از فرآیند تبادل لیگاند
- ۶۷ ۳-۲-۶- بررسی تصاویر SEM و TEM نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید پوشیده شده توسط بیوپلیمر Salep-g-PAA
- ۶۸ ۳-۳-۱- بررسی سینتیکی رفتار نوری نقاط کوانتومی CdSe-TGCA در غلظت‌های مختلف در واسطه آبی
- ۷۳ ۳-۳-۲- بهینه‌سازی در سنتز بیوپلیمر NaAlg-g-PAA لیگاند شده بر سطح نقاط کوانتومی کادیوم سلنید
- ۷۵ ۳-۳-۳- بررسی سینتیکی رفتار نوری نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید لیگاند شده توسط بیوپلیمر NaAlg-g-PAA در غلظت‌های مختلف
- ۷۹ ۳-۳-۴- طیف نشری و جذبی بیوپلیمر NaAlg-g-PAA
- ۸۱ ۳-۳-۵- بررسی سینتیکی رفتار نوری نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید پوشیده شده توسط سدیم آلزینات
- ۸۲ ۳-۳-۶- طیف نشری و جذبی پلی ساکارید سدیم آلزینات
- ۸۴ ۳-۳-۷- بررسی سینتیکی رفتار نوری نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید لیگاند شده توسط پلیمر پلی(آکرلیک اسید)
- ۸۶ ۳-۳-۸- طیف نشری و جذبی پلیمر پلی(آکرلیک اسید)
- ۸۷ ۳-۳-۹- تفسیر طیف FT-IR نقاط کوانتومی CdSe-TGCA قبل و بعد از فرآیند تبادل لیگاند با بیوپلیمر NaAlg-g-PAA
- ۸۸ ۳-۳-۱۰- تفسیر آنالیز TGA و DTG بیوپلیمر NaAlg-g-PAA و ترکیب CdSe-NaAlg-g-PAA بعد از فرآیند تبادل لیگاند
- ۹۰ ۳-۲-۱۱- بررسی تصاویر SEM و TEM نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید پوشیده شده توسط بیوپلیمر NaAlg-g-PAA
- ۹۱ ۳-۴- نتیجه گیری
- ۹۲ مراجع

فصل ۱

نـانـو فـنـاـورـی

۱- مقدمه‌ای بر نانوفناوری

اولین بار گزارشاتی توسط ریچارد فین‌من^۱ درباره علم نانوفناوری طی یک سخنرانی معروف در سال ۱۹۰۹ با عنوان "اتاق روی یک دکمه" مطرح شد [۱ و ۲]. او در این سخنرانی در مورد احتمال وجود پتانسیل‌ها و قابلیت‌های خاص مواد در این اندازه از جمله، ایجاد خطوط خوردگی به پهنای چند اتم توسط پرتوی الکترونی، مدارهای نانومتری در کامپیوترهای پر قدرت و وجود نانو ساختارها در سیستم‌های بیولوژیکی صحبت کرد. طبق تعاریف امروزی "نانوفناوری شناخت و کنترل مواد در ابعاد ۱-۱۰۰ نانومتر است، ابعادی که در آن پدیده‌های منحصر به فردی امکان کاربردهای جدید را پیدا می‌کنند".

۱-۱- نانوبیوتکنولوژی

در حال حاضر محققان به طور فزاینده‌ای سعی در بهبود بخشیدن به محدوده علمی خودشان در زمینه نانوبیوتکنولوژی دارند که تا یک دهه قبل غیر قابل تصور بود.

نتیجه ترکیب علم نانو و بیوتکنولوژی این نوید را می‌دهد که انقلابی در جنبه‌های مختلف زیست‌شناسی و علم داروسازی پدید آید. مانند بسیاری از زمینه‌های علمی، لازم است یک پایه محکم و روش‌های تجزیه پذیر در این باب داشته باشیم. در رشته‌ای مانند نانوبیوتکنولوژی پیش-بینی نقطه پایان کار مشکل است. امروزه علم نانوبیوتکنولوژی سعی دارد به پیشرفت‌های قابل توجهی در زمینه‌های زیستی دست پیدا کند، از جمله می‌توان به سنتز مواد جدید، تصویربرداری سلولی متحرک و اندازه‌گیری‌های بیولوژیکی اشاره کرد. به عنوان شاهدهی برای صحت تحقیقات علمی که به نانوبیوتکنولوژی مربوط می‌شوند، هر یک از این زمینه‌ها می‌توانند به سرعت پیشرفت زمینه‌های دیگر کمک شایانی کنند. مواد جدید توانایی تصویربرداری از فرآیندهای سلولی را برای مدت طولانی دارند که باعث افزایش توان عملیاتی، غربال کردن سلول‌های بنیادی، کشف داروها، نگهداری داروها و تشخیص کاربردهایشان می‌شود.

برای اینکه یک درک کلی از اندازه نسبی یک نانومتر داشته باشیم به چند مثال اشاره می‌کنیم: مولکول گلوکز با قطر ۱ نانومتر، ۵۰۰۰۰ بار کوچکتر از ضخامت یک تار موی انسان با ضخامت ۰/۰۵ میلی‌متر است، یا یک نقطه کوانتومی با قطر ۲۰ نانومتر، ۱۰۰۰۰۰۰۰ بار کوچکتر از قطر یک سکه ۱ سنتی با قطر ۱/۹ سانتی‌متر می‌باشد [۳].

^۱Richard Feynman

به نظر می‌رسد هر روز محصولات جدیدی از کاربردهای نانویوتکنولوژی در جهان به دست می‌آید. امید است که حجم ارائه گزارشات مربوط به این علم توسط دانشمندان رشته‌های مربوطه افزایش یابد.

۱-۱-۱- اهمیت نسبت سطح به حجم در نانوذرات

در مورد ذرات ریزتر، مساحتی که یک واحد حجم نانوذرات اشغال می‌کند، بیشتر از مساحتی است که همان حجم از ذرات میکرونی اشغال می‌کنند. بنابراین تعداد ذراتی که در هر واحد مساحت مربع در یک سیستم نانو در دسترس هستند بسیار بیشتر از یک سیستم با اندازه بزرگتر (میکرون) است. مساحت سطحی تقسیم بر حجم نمونه مساوی نسبت مساحت سطح به حجم است. این عامل مهمی است که میزان فعالیت یک سیستم نانوذره‌ای را تعیین می‌کند [۴]. در یک نمونه هر چه نسبت سطح به حجم بیشتر باشد میزان فعالیت بیشتر است (فعالیت‌های کاتالیزوری یا دارو رسانی) [۵]. این نکته در مورد نانوذرات طلا، تیتانیوم، اکسید روی و پالادیوم اثبات شده است [۶].

۱-۲-۱- اهمیت و مشخصات کلیدی اندازه نانو

دنیای نانو تقریباً از نظر کلیه عملکردها با دنیای ماکرو متفاوت است. دنیای نانو برخلاف دنیای ماکرو در برابر قوانین گرانش و اینرسی ایمن است. نانوماشین‌ها و نانوذرات به خاطر عدم تبعیت از فیزیک اینرسی و گرانش نیوتن دارای ویژگی‌های خارق‌العاده‌ای می‌باشند. برای مثال، مدل باکتریایی که توسط پورسل شرح داده شد، یک مثال کلاسیک از عدم تبعیت دنیای نانو از قوانین اینرسی است. سلول باکتریایی برای شنا در آب از یک تاژک استفاده می‌کند و بدون هر نوع اینرسی می‌تواند ناگهان متوقف شود. تا به حال انتظار ما برای دیدن یک اثر اینرسی قبل از توقف، یعنی دیدن اینکه باز هم حرکت کند تا متوقف شود، برآورده نشده است. وقتی بدانیم اثرات اینرسی در آن اندازه ناچیز بوده و برای ما قابل مشاهده نیست، این مسئله حل می‌شود.

جنبه جالب بعدی، اثر ناچیز گرانش بر نانوذرات است. در دنیای نانو، جاذبه و دافعه ذره‌ای برجسته‌تر از نیروهای گرانشی است. قطرات آب آویزان از سقف مثال خوبی برای نشان دادن جاذبه بالا میان ذرات در مقایسه با کشش گرانش سیستم‌های با اندازه کوچک محسوب می‌شوند. بیشتر ناتوانی فیزیک کلاسیک در تحت پوشش قرار دادن نانوسیستم‌ها، مربوط به پدیده‌هایی است که در دنیای کوانتوم رخ می‌دهند؛ دنیایی که عملکرد سیستم‌های نانوذره‌ای را بهتر توضیح می‌دهد.

یک سیستم نانوذره‌ای، بسته به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی خود می‌تواند به شرایط محیطی مثل دما، نور مرئی (Vis)، فرابنفش (UV)، فرسرخ (IR) و غیره حساس باشد [۷]. در عین حال برخی فاکتورهای عمومی وجود دارند که بر بیشتر سیستم‌های نانوذره‌ای تاثیر می‌گذارند؛ از جمله: pH، بار سطح (نیروهای جاذبه و دافعه)، نیروهای ارتعاشی، گریز از مرکز، به هم زنده و غیره، که به آسانی و به میزان کافی روی یک سیستم نانوذره‌ای تاثیر دارند. جنبه قابل توجه و مهم سیستم نانوذرات دانه‌ای بودن اتمی است. سیستم در ابعاد اتمی به صورت دانه‌ای است و نمی‌توان توقع داشت بین ذرات متفاوت، سطوح یا مرزهای مشترک صاف وجود داشته باشد. برهمکنش میان اتم‌ها، شکل، اندازه و جهت‌گیری نانوذرات را تعیین می‌کند. همه مشخصاتی که عنوان شد، روی خاصیت خودتجمعی^۱ سیستم‌های نانوذره‌ای تاثیر دارند، یعنی همان خاصیتی که بیشتر در پروتئین‌ها و زیست سیستم‌های طبیعی دیده می‌شود [۸ و ۹].

اندازه‌گیری‌ها و شناسایی سیستم‌های نانوفناوری، فرآیندهایی هستند که در طی تکامل سیستم بسیار مهم هستند. قابل ذکر است که، سیستم نانوذره که برای کاربردهای زیستی مورد توجه است، در فاز جامد معلق در مایع هستند تا حیات آنها در محیط آبی مطالعه شود. این بدان خاطر است که سلول‌های بدن انسان دارای محیط آبی عظیمی هستند که سیستم نانوذره بایستی با آن محیط برهم‌کنش داشته باشد [۷].

همان طور که قبلاً گفته شد، قوانین مکانیک کوانتوم در مورد برهمکنش نانوذرات با محیط صدق می‌کنند. در سیستم‌های نانوذره‌ای معمولاً پیوند کووالانس میان ذرات دست نخورده می‌ماند و شکل هندسی ذرات را تعیین می‌کند. موانع وابسته به طرز استقرار اجزای اتم در فضا، برهم‌کنش الکترواستاتیک ذرات و پیوندهای هیدروژنی، عواملی هستند که تا حد معینی روی برهمکنش میان ذرات تاثیر می‌گذارند. بنابراین در سیستم نانوذره‌ای که مورد مطالعه است، می‌بایست همه عوامل فوق مشخص باشد تا درک و مدل‌سازی شود.

۱-۳- مزایای کاهش مقیاس در اندازه نانو

مزایای اصلی کاهش مقیاس به اندازه نانو در کارهای زیستی، در این بخش شرح داده می‌شود و همین مزایا در دارورسانی نیز بسیار اهمیت دارد [۱۰].

نانوذرات قادرند در بافت سیستم‌های بیگانه‌خوار تک‌هسته‌ای^۲ (MPS) انباشته شوند، همچنین از طریق رگ‌ها و عروق در حاشیه تومور انباشته می‌شوند (برای دارو رسانی و تصویر برداری).

^۱Self Association

^۲Mononuclear Phagocytosis System

همان طور که در قبل اشاره شد، مفهوم دارو رسانی هدفمند تنها در حیطه نانو صدق می‌کند. انتخاب یک نانومدل کاربردی برای دارورسانی هدفمند می‌بایست با توجه به چندین مزیت صورت بگیرد، که از آن جمله می‌توان به پایداری دارو در انتقال هدفمند، جلوگیری از فاگوسیتوز، انتقال آسان دارو به اپیتلیوم، نسبت بالای سطح به حجم و در نتیجه عملکرد بهتر و رهایش مناسب دارو در جایگاه‌های هدف اشاره نمود [۱۱ و ۱۲]. ایجاد نانوذره چندکاره به منظور کاربردهای داخل بدنی، تشخیص نشانگرهای مولکولی بیماری‌ها در مراحل ابتدایی، انتقال هدفمند داروها، کاهش اثرات جانبی مضر و جدا کردن و احاطه نمودن ضایعات قبل از رسیدن آنها به یک مرحله کشنده، بدون آنکه کیفیت حیات نقص پیدا کند یا حداقل تغییر در کیفیت حیات رخ دهد، تحقیق می‌شود [۱۳ و ۱۴].

۲-۱- مکانیک کوانتوم

ناتوانی فیزیک کلاسیک در توجیه خصوصیات یک ماده در مقیاس اتمی منجر به آن شد که مکانیک کوانتوم وارد عرصه شود. مفاهیم پایه مکانیک کوانتوم توسط نیلز بور توسعه یافت، کسی که در سال ۱۹۱۳ عنوان کرد: در یک اتم آزاد، حالات انرژی الکترون‌ها به صورت گسسته می‌شود که به مدارها یا لایه‌های اتم مربوط است.

بنده به انرژی برانگیختگی، الکترون‌ها قادرند از یک سطح انرژی به سطح دیگر انرژی انتقال یابند و سپس به حالت پایه خود که پایدارترین حالت آنهاست، برگردند.

نیلز بور سطوح انرژی اتم هیدروژن را که به مدل اتمی بور معروف است، مدل‌سازی و پیش-بینی کرد. این مدل یکی از اساسی‌ترین تئوری‌های کوانتوم است که می‌تواند به معماهای گوناگون فیزیک با دقت و صحتی پاسخ دهد که تئوری موج کلاسیک قادر به آن نبود. مدل اتمی بور ساده-ترین و معتبرترین مدل مکانیک کوانتوم است.

با ترکیب انرژی مدار الکترونی کلاسیک و اندازه‌گیری گشتاور زاویه‌ای، روش بور شعاع و انرژی مدار الکترونی را نشان می‌دهد.

برای رسیدن به شعاع بور اتم هیدروژن، به الکترونی به جرم m در مداری به شعاع r نسبت به هسته توجه کنید.

$$(1-1) \quad \text{انرژی جنبشی الکترون} = \frac{mv^2}{2}$$

گشتاور زاویه‌ای الکترون نسبت به هسته:

$$L = mvr \sin \theta \quad (2-1)$$

برای یک مدار حلقه‌ای $\theta = 90$ ، نیز $\sin 90 = 1$ است.

بنابراین گشتاور زاویه‌ای الکترون

$$L = mvr \quad (3-1)$$

انرژی جنبشی بر حسب گشتاور زاویه‌ای بیان می‌شود:

$$\frac{(mvr)^2}{2mr^2} \quad (4-1)$$

طبق معادله طول موج دی‌برولی،

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5-1)$$

جایی که: $\lambda =$ طول موج (m)، $h =$ ثابت پلانک (6.626×10^{-34} ژول ثانیه)، $p =$ گشتاور $\frac{Kg \cdot m}{Sec}$

بنابراین:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (6-1)$$

طبق شرایط موجی موجود، محیط دایره مدار یک ذره (الکترون) برابر تعداد کل دفعات طول موج مربوطه است.

$$2\pi r = n\lambda_n \quad (7-1)$$

در اینجا r شعاع مدار، n تعداد کل مدار مربوطه (مدار n ام از هسته)، و λ طول موج مدار n ام است.

با قرار دادن معادله (۶-۱) در (۳-۱) داریم:

$$L = mvr = \frac{hr}{\lambda} \quad (۸-۱)$$

با قرار دادن معادله (۷-۱) در (۸-۱) داریم:

$$L = mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (۹-۱)$$

که به گشتاور زاویه‌ای کوانتیده معروف است.

با کاربرد کوانتس گشتاور زاویه‌ای، انرژی جنبشی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{n^2 h^2}{n\pi^2 m r^2} \quad (۱۰-۱)$$

معادله فوق با قرار دادن (۹-۱) در (۴-۱) به دست می‌آید.

انرژی کلی مدار کلاسیک اتم هیدروژن برابر است با انرژی پتانسیل الکترون + انرژی جنبشی الکترون

$$U = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (۱۱-۱) \text{ انرژی پتانسیل}$$

$$T = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (۱۲-۱) \text{ انرژی جنبشی}$$

$$T + U = -\frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (۱۳-۱) \text{ انرژی کل}$$

زمانیکه (۱-۴)، (۱-۱۰) و (۱-۱۲) در معادله انرژی جنبشی قرار می‌گیرند:

$$\text{انرژی جنبشی} = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mvr)^2}{2mr^2} = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 mr^2} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (۱-۱۴)$$

جایگزینی $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{Z\pi m e^2} = \frac{n^2 a_0}{Z}$ در معادله انرژی کل، می‌دهد:

$$E = -\frac{Z^2 m e^4}{8n^2 h^2 \epsilon_0} = \frac{13/6 Z^2}{n^2} eV \quad (۱-۱۵)$$

شعاع بور ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$) به عنوان کمترین فاصله از هسته که در آن یک الکترون تنها در یک مدار گردش می‌کند و در پایین‌ترین حالت انرژی است، تعریف می‌شود.

طبق معادله طول موج دی برولی،

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (۵-۱)$$

جایی که λ طول موج بر حسب (m)، h ثابت پلانک $= 6.626 \times 10^{-34}$ ژول ثانیه، $p =$ گشتاور

$$\frac{\text{Kg.m}}{\text{Sec}}$$

طبق شرایط موجی ثابت، محیط مدار یک ذره (الکترون) مساوی تعداد کل برابر طول موج مربوطه است.

از روی $p = h/\lambda$ و $\lambda = 2\pi r$ می‌توان گفت:

$$p = \frac{h}{2\pi r} \quad (۱۶-۱)$$

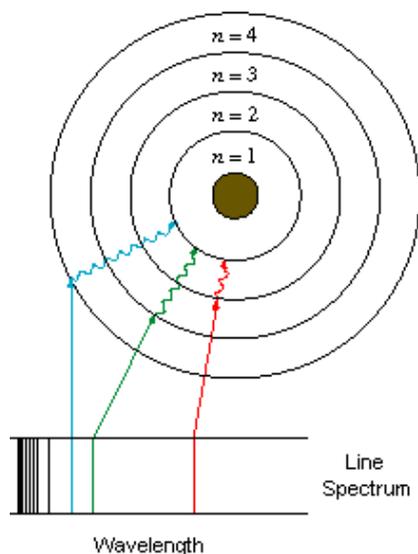
بنابراین:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{p^2}{r.m} = \frac{(h/2\pi)^2}{mr^3} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 h^2} \quad (17-1)$$

برای ساده‌تر شدن شعاع بور داریم:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 h^2}{mq^2} \quad (18-1)$$

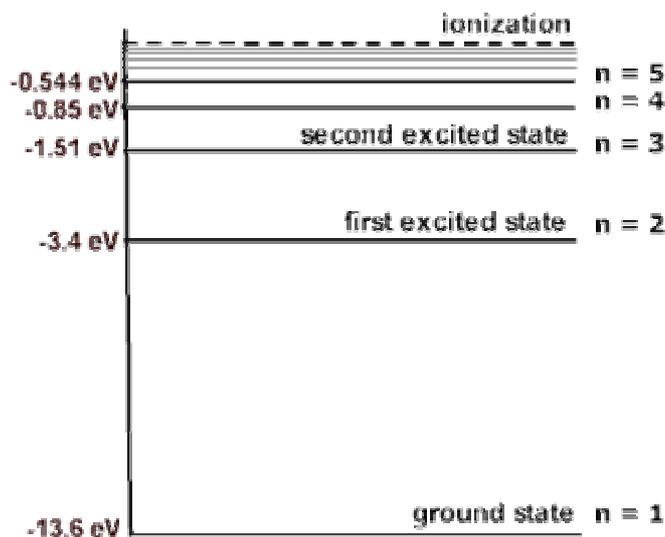
مدل بور با این فرض است که انرژی ذرات در یک اتم به مقادیر گسسته معینی محدود است، یعنی سطوح انرژی کوانتیده هستند. این بدان معناست که تنها مدارهای معین با شعاع‌های معین وجود دارند و در عین حال امکان حضور مدارهای حد واسط وجود ندارد.



شکل (۱-۱) مدل اتمی بور

در مدل هیدروژن بور، تعداد n به عنوان عدد کوانتومی است و مقادیر صحیح مثبت مختلفی مثل ... و $n = 1, 2, 3$ و هر عدد با یک "حالت انرژی" یا "سطح انرژی" منطبق است. شکل ۱-۲ سطوح متفاوت انرژی را نشان می‌دهد [۱۵].

پایین‌ترین سطح انرژی به حالت پایه معروف است؛ حالت‌های انرژی متوالی بالاتر، به ترتیب حالت برانگیخته اول، حالت برانگیخته دوم و غیره نام دارند. وقتی حالت (سطح) انرژی فراتر از "پتانسیل یونیزاسیون" می‌شود، الکترون به اتم متصل نمی‌ماند و یک کوانتوم را تشکیل می‌دهد. "پتانسیل یونیزاسیون" یک اتم هیدروژن 13.6 eV است.



شکل (۱-۲) سطح انرژی کوانتیده هیدروژن

از روی مدل بور می‌توان عنوان کرد که یک اتم قادر است تنها بسته‌های انرژی گسسته را جذب یا گسیل کند. طبق معادله زیر می‌توان این انرژی را محاسبه کرد [۱۶].

$$E = h\nu \quad (1-19)$$

و از آنجا که $\nu = c/\lambda$ ، در نتیجه:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1-20)$$

جایی که: E انرژی لازم برای برانگیختگی، h ثابت پلانک، ν فرکانس (Sec^{-1})، C سرعت نور (m Sec^{-1}) و λ طول موج (m) است.

۱-۳-۳- خواص کریستال‌های نیمه‌هادی

خواص کریستال‌های نیمه‌هادی معمولاً به رسانندگی، ویژگی‌های نوری، اندازه و کاربرد آنها اشاره دارد.

۱-۳-۱- رسانندگی نیمه‌هادی‌ها

به طور کلی نیمه‌هادی‌ها به دو دسته نیمه‌هادی‌های ذاتی^۱ و نیمه‌هادی‌های ناخالص^۲ تقسیم می‌شوند. نیمه‌هادی‌های ناخالص خود به دو دسته بخشنده^۳ و پذیرنده^۴ طبقه‌بندی می‌شوند. در ادامه به معرفی هر یک از آنها پرداخته می‌شود.

۱-۳-۱-۱- نیمه‌هادی‌های ذاتی

این نیمه‌هادی‌ها خالص‌اند و خواص تمام کریستال فقط توسط خود اتم‌های نیمه‌هادی تعیین می‌شود. در دمای صفر کلونین هر گذار الکترون از یک اتم به اتم دیگر (پیوند کووالانسی) با گذار معکوس آن همراه است و اعمال میدان خارجی حرکتی جهت‌دار نمی‌کند. نوار ظرفیت کاملاً پر و نوار رسانش خالی است. با افزایش دما، ارتعاش‌های گرمایی شبکه کریستال انرژی بیشتری به الکترون‌ها داده و آنها پیوند کووالانسی را شکسته و آزاد می‌شوند. انرژی لازم برای گذار الکترون از نوار ظرفیت به رسانش شکاف انرژی^۵ نام دارد.

الکترونی که به فضای میانی می‌رود و رسانش می‌شود، در دستگاه پیوندهای ظرفیت کریستال یک حفره باقی می‌گذارد. یکی از الکترون‌های لایه ظرفیت اتم همسایه می‌تواند حفره را پر کند. اگر میدان خارجی اعمال شود، حرکت الکترون و رسانش در جهت پر کردن حفره هم در جهت میدان و هم در جهت معکوس خواهد بود. رسانندگی الکتریکی مطابق رابطه ۱-۲۱ تعریف می‌شود.

$$\sigma = en_i u_n + ep_i u_p \quad (1-21)$$

¹Intrinsic

²Doped

³Donor

⁴Acceptor

⁵Band Gap

که در آن چگالی تعداد الکترون‌ها در نیمه‌هادی‌های ذاتی، u_n تحرک الکترون‌ها، p_i تراکم حفره-ها و u_p تحرک حفره‌ها می‌باشد. رسانندگی نیمه‌هادی‌ها علاوه بر دما به عوامل خارجی دیگری مثل تاباندن نور یا بمباران سریع الکترونی نیز بستگی دارد.

۱-۳-۱-۲- نیمه‌هادی‌های ناخالص

حضور اتم‌های ناخالص در نیمه‌هادی ذاتی تغییراتی در طیف انرژی کریستال ایجاد می‌کند. الکترون‌های نیمه‌هادی ذاتی فقط در ناحیه نوار مجاز (نوار ظرفیت یا نوار رسانش) می‌توانند قرار گیرند و حضور آنها در نوار ممنوع (بین دو نوار ظرفیت و رسانش) قابل قبول نیست، اما سطح انرژی الکترون‌های بعضی از اتم‌های ناخالص ممکن است در نوار ممنوع قرار گیرد. بنابراین ترازهای ناخالص مجاز اضافی در نوار ممنوع طیف انرژی بین سر نوار ظرفیت (E_v) و ته نوار رسانش (E_c) ظاهر می‌شود. ناخالصی در نیمه‌هادی‌ها به دو دسته تقسیم می‌شود:

الف) ناخالصی‌های بخشنده

در نیمه‌هادی الکترونی نوع n رسانش توسط الکترون‌های آزاد صورت می‌گیرد. به عنوان مثال در یک نیمه‌هادی الکترونی نوع n اتم‌های آرسنیک پنج ظرفیتی به عنوان ناخالصی و کریستال ژرمانیوم نیمه‌هادی ذاتی (چهار ظرفیتی) می‌باشند. از پنج الکترون ظرفیت آرسنیک، چهار الکترون در تشکیل پیوند کووالانسی با چهار اتم همسایه ژرمانیوم شرکت می‌کند. این چهار الکترون در مثل چهار پیوند ژرمانیوم هستند و انرژی پیوند الکترونی در آنها یکسان است. ولیکن، الکترون پنجم در پیوندی شرکت نکرده و به آرسنیک تعلق دارد، اما برهمکنش این الکترون و هسته آرسنیک، مانند برهمکنش بین دو بار واقع در دی‌الکتریک، طبق رابطه نیروی کولون، بسیار ضعیف می‌باشد. گذردهی خلاء ژرمانیوم برابر $\epsilon = 16$ است. بنابراین نیروی کنش بین بنیان اتمی آرسنیک و الکترون پنجم ۱۶ برابر ضعیف‌تر و انرژی پیوندشان ۲۵۰ برابر کمتر می‌شود و انرژی مورد نیاز برای جدا کردن آن از اتم و وارد کردن در نوار رسانش فقط $0/01$ الکترون ولت است. پس یک تراز مجاز اضافی در طیف انرژی کریستال ایجاد شده که با افزایش دما الکترون‌های پنجم از اتم‌های آرسنیک با انرژی تفکیک (E_d) با اندازه $0/01$ الکترون ولت به نوار رسانش می‌روند. اما حفره‌های ایجاد شده در شبکه کریستال تابنده هیچ سهمی در رسانندگی کریستال ندارند. چون در نوار ظرفیت ایجاد نشده‌اند و در پیوندهای کووالانسی کریستال سهمی نبوده‌اند و رسانش فقط توسط الکترون‌های آزاد انجام می‌شود.

ب) ناخالصی‌های پذیرنده

در نیمه‌هادی الکترونی نوع p رسانش توسط حفره‌ها صورت می‌گیرد. به عنوان مثال اگر به جای ارسنیک از ایندیوم سه ظرفیتی استفاده شود، در شبکه کریستال ژرمانیوم یک پیوند دوگانه برقرار می‌شود و یک جای خالی نزدیک نوار ظرفیت ژرمانیوم ایجاد می‌شود که می‌تواند به راحتی یک نوار الکترون از نوار ظرفیت جدا کند و به این ترتیب یک حفره در نوار ظرفیت فوتورسانش ایجاد می‌شود.

این فرآیند شامل تغییری است که در اثر تابش (فروسرخ، مرئی یا فرابنفش) در رسانندگی نیمه‌هادی ایجاد می‌شود. وقتی نیمه‌هادی تحت تابش قرار می‌گیرد، رسانندگی¹ آن به علت افزایش تراکم حامل‌های آزاد (n) زیاد می‌شود. تحرک (u) حامل‌های غیر تعادلی عملاً به اندازه تحرک حامل‌های تعادلی است.

۱-۳-۲- فرآیندهای فوتو القا شده

در تولید حامل‌های متحرک اضافی بر اثر نور سه مکانیزم اصلی وجود دارد:

- ۱- کوانتوم‌های نور با الکترون‌های تراز ناخالصی بخشنده برهمکنش کرده و آنها را به نوار رسانش منتقل می‌کند، در نتیجه تراکم الکترون‌های رسانش زیاد می‌شود.
- ۲- کوانتوم‌های نور الکترون‌های نوار ظرفیت را برانگیخته و به ترازهای پذیرنده منتقل می‌کند، در نتیجه در نوار ظرفیت حفره‌های آزاد ایجاد می‌شود و رسانندگی حفره‌ها در نیمه‌هادی افزایش می‌یابد.
- ۳- کوانتوم‌های نور، الکترون‌ها را مستقیماً از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌برند و به طور همزمان حفره‌های متحرک و الکترون‌های متحرک ایجاد می‌شود.

۱-۳-۲-۱- فوتو رخشانی^۲

فوتو رخشانی از جذب انرژی غیر گرمایی و انتقال اتم‌ها از حالت پایه به حالت برانگیخته ناشی می‌شود. اتم می‌تواند برای مدت بسیار کوتاهی برانگیخته بماند و با آزاد کردن انرژی که قبلاً جذب کرده به حالت پایه برگردد. به طور کلی دو نوع فوتو رخشانی وجود دارد که فلورسنس و فسفورسنس نام دارند.

¹ $\sigma = neu$

²Luminescence