فهرست

فصل اول:سلنیم و نانو سلنیم	۱
۱-۱سلنیم و تاریخچه آن	۲
۱-۲ فراوانی و توزیع سلینم	۲
۱- ۳ خواص سلنیم و نانو سلنیم	۳
۱-۳-۱ خواص فیزیکی	۴
۱-۳-۲خواص شیمیایی	۶
۱-۴ کاربردهای سلنیم و نانو سلنیم	۷
۱-۴-۱الکتریکی و اپتیکی	۷
۱-۴-۱-۱یکسوسازها	۷
۱-۴-۱-۲-سلول فتوولتاتیک	۷
۱-۴-۱-۳زیروگرافی	۸
۱-۴-۲ سرامیک و شیشه	۸
۱-۴-۳متالوژی	۹
۱-۴-۴مس و آلیاژهای مس	۹

۱-۴-۵ سرب و آلیاژهای سرب ۹

۱-۴-۶آبکاری با کروم ۹

۱-۴-۷شیمی آلی و داروسازی ۱۰

۱-۴-۸پزشکی و تغذیه ۱۰

۱-۴-۹لاستیک ۱۱

۱-۴-۱۰روغن های روان کننده ۱۱

۱-۵روش های تهیه نانو سلنیم ۱۲

۱-۶ جنبه های اقتصادی ۱۲

۱-۷سلنیم از دیدگاه زیست محیطی و بازیافت ۱۳

۱-۸ فاکتورهای سلامتی و ایمنی ۱۴

فصل دوم : روش های محاسباتی ۱۵

۲-۱ دینامیک مولکولی ab initio ۱۶

۲-۲ اهمیت دینامیک مولکولی ۱۶

۲-۳ دینامیک مولکولی کلاسیک ۱۸

۲-۴ دینامیک Ehrenfest ۲۳

۲-۵ دینامیک Born – Oppenheimer ۲۴

۲-۶ دینامیک Car –Parinello ۲۶

۲-۶-۱ لاگرانژی Car –Parrinello در معادله های حرکت ۲۶

۲-۶-۲ نقطه نظر شیمی کوانتومی ۲۸

۲-۷روشهای ساختار مولکولی

۲-۷-۱ مقدمه ۲۹

۲-۷-۲ نظریه تابعی چگالی ۲۹

۲-۷-۳ نظریه Hohenberg – kohn ۲۹

۲-۸ مجموعه پایه

۲-۸-۱توابع اسلیتری و گاووسی ۳۰

۲-۹ نظریه بلوخ و مجموعه پایه موج تخت ۳۱

۲-۹-۱ نظریه بلاخ ۳۲

۲-۹-۲نمونه برداری از نقاط k ۳۳

۲-۹-۳ موج تخت ۳۴

۲-۱۰تکنیک های پایه اعمال باکد CPMD

۲-۱۰-۱شبه پتانسیل ۳۶

۲-۱۰-۲ شبه پتانسیل آغازین ۳۸

۲-۱۰-۳ شرایط مرزی متناوب ۳۹

فصل سوم : بررسی خواص جامدات ۴۱

۳-۱ طیف انرژی در جامدات ۴۲

۳-۲ نوارهای انرژی ۴۴

۳-۳ ساختار نواری بلورها

۳-۳-۱ منطقه بریلوئن ۴۶

۳-۳-۲ نظریه ساختارهای نواری در بلور ۴۶

۳-۴ تعداد حالت ها درنوار ۴۷

۳-۵ محاسبات نوار های انرژی ۴۸

۳-۶ فلزات ، عایق ها نیمه هادی ها ۴۹

۳-۷ چگالی حالت ها ۵۱

فصل چهارم:نتایج و بررسی ۵۵

۴-۱ مقدمه ۵۶

۴-۲ محاسبه مکانیک کوانتومی و روش کار ۵۶

۴-۳ بهینه سازی ساختار ۵۸

بخش اول

۴-۴ ساختار نواری ۶۰

۴-۵ دانسیته حالت ۶۲

۴-۶ مقایسه دانسیته حالت و ساختار پیوندی نانوسیم سلنیم با بالک و ساختار هگزا گونال سلنیم ۶۶

بخش دوم

۴-۷ مطالعه مشخصات انتقال الکترونی ۶۷

۴-۸ روش کار ۶۹

۴-۹ منحنی جریان – ولتاژ و بررسی هدایت تعادلی و یکسوکنندگی ۷۰

۴-۱۰ طیف عبور ۷۳

۴-۱۱ هامیلتونی خودسازگار تصویرشده مولکولی ۷۶

۴-۱۲ چگالی حالتهای انرژی ۸۰

۴-۱۳ نمودار جریان-ولتاژ و هدایت-ولتاژ نانوسیم در میان الکترودهای سلنیم ۸۳

فهرست جداول و نمودارها

جدول ۱-۱ ثابت های فیزیکی سلنیم ۵

شکل ۲-۱ دینامیک مولکولیcar-parrinello ۱۷

شکل ۲-۲ طرح کلی پتانسیل کل الکترونی و شبه پتانسیل و توابع موج مربوط به آنها ۳۶

شکل ۳-۱ ساختار نواری ۴۵

شکل ۳-۲ توزیع الکترونها در نوارها در فلز ، عایق و نیمه هادی ۵۰

شکل ۳-۳ لایه های هم مرکز در فضای k که بر روی محاسبه چگالی حالت ها استفاده می شود ۵۱

شکل ۳-۴ چگالی حالت ها ۵۳

شکل ۴-۱ نانوسیم تک دیواره و دو دیواره ۵۷

شکل۴-۲ طیف مادون قرمز نانوسیم سلینم تک دیواره ۵۹

شکل ۴-۳ ساختار هگزاگوناگونی ۶۰

شکل ۴-۴ ساختار پیوندی نانوسیم تک دیواره ۶۱

شکل ۴-۵ ساختار پیوندی نانوسیم دو دیواره ۶۱

شکل ۴-۶ دانستیه حالت تک دیواره و دو دیواره ۶۳

شکل ۴-۷ اوربیتال مولکولیHOMO وLUMO ۶۳

شکل ۴-۸ دانسیته حالت تصویر شده نانوسیم سلنیم تک دیواره(کل ، اوربیتال s,p) ۶۴

شکل ۴-۹ دانسیته حالت تصویر شده نانوسیم سلنیم دو دیواره(کل ، اوربیتال (s,p ۶۴

شکل ۴-۱۰ ساختار پیوندی se bulk و سلنیم هگزاگونال ۶۶

شکل ۴-۱۱ نانوسیم سلنیم در میان الکترود طلا ۶۹

شکل۴-۱۲ نمودار جریان – ولتاژ و هدایت الکترونی ۷۱

شکل ۴-۱۳ نمودار یکسوکنندگی ۷۲

شکل ۴-۱۴ نمایش احتمال عبور الکترون از سیم وابسته به انرژی الکترون ۷۳

شکل ۴-۱۵ نمودار طیف عبور در ولتاژهای ۰، ۲/۴، ۲/۴- ۷۴

شکل ۴-۱۶ اوربیتالهای HOMO ,HOMO-1, LUMO, LUMO+1 در ولتاژ صفر ولت ۷۷

شکل ۴-۱۷ اوربیتالهای HOMO ,HOMO-1, LUMO, LUMO+1 در ولتاژ ۲/۴ ولت ۷۸

شکل ۴-۱۸ اوربیتالهای HOMO ,HOMO-1, LUMO, LUMO+1 در ولتاژ ۲/۴- ولت ۷۹

شکل ۴-۱۹ نمودار چگالی حالت در ولتاژهای ۰، ۲/۴، ۲/۴- ۸۱

شکل ۴-۲۰ نمودار چگالی حالت تصویرشده در ولتاژهای ۰، ۲/۴، ۲/۴- ۸۲

شکل ۴-۲۱ ساختار نانوسیم سلنیم در مطالعه انتقال الکترونی ۸۳

شکل ۴-۲۲نمودار جریان- ولتاژ و هدایت- ولتاژ نانوسیم در میان الکترود سلنیم ۸۴

چکیده:

در این پروژه سعی بر بررسی ساختارهای نانوسیم سلنیم تک دیواره که شامل ۲۱ اتم که به صورت رشته‌های سه‌تایی سلنیم بگونه‌ای که یک رشته در مرکز و ۶ رشته در اطراف آن است و نانوسیم سلنیم دودیواره که شامل ۱۲ رشته در اطراف تک دیواره است، پرداخته شد. در بخش اول که بر مبنای دینامیک مولکولی آغازین در چار چوب نظریه تابعی چگالی و شبه پتانسیل موج تخت انجام شد، سعی بر مطالعه خواص الکترونی نانوسیم ها از جمله ساختارهای نواری، چگالی حالت، هدایت آن و بررسی اوربیتال‌های مولکولی و تفسیر گاف‌های انرژی (فاصله تراز LUMO-HOMO) شد که بیانگر نیمه رسانا بودن وخواص الکترونی جالب است. با بدست آوردن ساختارنواری برای نانوسیم سلنیم تک دیواره و دودیواره و مقایسه گاف‌های انرژیشان با یکدیگر، مشاهده شد که با افزایش قطر لایه‌ها، فاصله تراز HOMO-LUMO کاهش می‌یابد در حالی که طبیعت پیوندها تغییر نمی‌یابد و هر دو نیمه رسانا باقی می‌مانند. هنگامی که نانوسیم‌ها با سلنیم بالک و هگزاگونال مقایسه می‌شود،مشاهده می‌کنیم که برخلاف نانوسیم‌ها که بردار k در جهت z درحرکت است،در اینجا در جهتهای متفاوت و متنوع مورد بررسی قرارگرفته می‌شود و با حرکت از سمت سلنیم هگزاگونال به سمت نانوسیم و بالک، کاهش گاف انرژی را مشاهده می‌کنیم.در بخش دوم کار که برمبنای نظریه تابعی چگالی ترکیب شده با تابع گرین است، به مطالعه مشخصات انتقال الکترونی نانوسیم سلنیم را در میان الکترودهای طلا از جمله بررسی هدایت تعادلی و یکسوکنندگی آن پرداخته شد که نشانگر هدایت بسیار بالا و یکسوکنندگی جزئی است که برای اثبات درستی نتایج هامیلتونی خودسازگار تصویر شده مولکولی، طیف عبور، دانسیته حالت و دانسیته حالت تصویرشده را بدست آوردیم که نشان بر درستی نتایج حاصله بود. در این قسمت بدلیل حجم زیاد و سنگین محاسبات برای دودیواره،کلیه محاسبات تنها برای نانوسیم سلنیم تک دیواره مورد بررسی قرارگرفته می‌شود. و در انتهای کار نانوسیم را در میان الکترودهای خود سلنیم قرار دادیم که رفتار نمایی مشاهده شده نشان از هدایت بالا آن است.

مقدمه

اخیراً تلاش‌های زیادی برای سنتز نانوذرات سلنیم و از آن جمله نانوساختارهای یک بعدی (نظیر نانوسیم ها، نانومیله یا نانولوله ها) به دلیل استفاده فراوانی که به صورت اجزاء فعال یا واسطه در تهیه وسایل الکتریکی، الکتروشیمیایی، الکترواپتیکی و الکترومکانیکی در مقیاس نانو صورت گرفته است.

ثابت شده است که نانوذرات نیمه رسانا، به دلیل کاربردهای تکنولوژیکی در دستگاه الکترونیک بسیار مهم هستند. در میان همه نیمه رساناها، سلنیم به دلیل خواص منحصر بفرد و کاربردهای جالب و متنوع یکی از مهمترین عناصر می باشد.

در بخش اول این پروژه سعی بر مطالعه خواص الکترونی نانوسیم های سلنیم از جمله ساختار های نواری، چگالی حالت، هدایت آن و بررسی اوربیتال های مولکول و تفسیر گاف های انرژی (فاصله تراز LUMO HOMO,) شد .تمام خواص بر مبنای دینامیک مولکولی ab initio در چار چوب نظریه تابعی چگالی و شبه پتانسیل موج تخت با استفاده از نرم افزار CPMD انجام شد.

در بخش دوم به بررسی نانوسیم سلنیم بعنوان سیم مولکولی و مطالعه دانسیته حالت، هدایت تعادلی و یکسوکنندگی آن پرداخته شد. محاسبات انجام شده بر مبنای نظریه تابعی چگالی و تابع گرین با استفاده از نرم افزار virtual nanolab صورت گرفت.

فصل اول پروژه درباره سلنیم و نانوسلنیم، خواص منحصر بفرد و کاربرد های آن بحث می شود و در فصل دوم کار با روش های محاسباتی به کار گرفته شده در بدست آوردن خواص موردنظر آشنا می شویم . در فصل سوم مروری بر مطالعه خواص الکترونی از جمله چگالی حالت ، ساختار پیوندی است ، تا در نهایت در فصل چهارم نتایج بدست آمده گزارش و مورد بررسی و تحلیل قرار می گیرند.

فصل اول

سلنیم و نانو سلنیم

۱-۱ سلنیم و تاریخچه آن

سلنیم دارای عدد اتمی ۳۴ و جرم اتمی ۷۸/۹۶ است. بین دو عنصر گوگرد و تلوریم در گروه ۱۶ (VI A) و بین آرسنیک و برم در دوره چهارم جدول تناوبی قرار گرفته است. از لحاظ شیمیایی به گوگرد شباهت زیادی دارد. سلنیم در چندین آلوتروپی مختلف موجود است و ترکیبات آلی ومعدنی زیادی را تشکیل می دهد[۱]. در سال ۱۸۱۷ بوسیله شیمیدان سوئدی J.J.Berzelins (کاشف Si , Ce, Th) و J.G.Gohn (کاشف Mn) کشف شد. آنها مشاهده کردند از سوختن پیریت، رسوب قرمز رنگی باقی می ماند و نشان دادند این رسوب ماده‌ای فرار بوده که به راحتی به عنصری جدید احیا می شود[۲]. نام سلنیم مشتق از کلمه selene به معنای الهه ماده است[۱].

۱-۲ فراوانی و توزیع سلنیم

سلنیم در رده بندی فراوانی عناصر پوسته زمین در جایگاه شصت و ششم قرار دارد و از جمله عناصر کمیاب محسوب می‌شود. سلنیم در حدود ppm ۰/۰۵ از پوسته زمین را تشکیل می‌دهد و از لحاظ فراوانی به عناصر نقره و جیوه با فراوانی ppm ۰/۰۸ و پالادیم با فراوانی ppm ۰/۰۱۵ شباهت دارد. سلنیم معمولاً همراه گوگرد یافت می شود و بسیاری از ترکیبات معدنی آن همراه با سولفیدهای فلزاتی مانند Cu ,Ag ,Au ,Zn ,Cd ,Hg Fe ,Co ,Ni ,Pb ,As ,Bi تشکیل می شوند.گاهی این ترکیبات به صورت اکسید شده هستند مانند سلنولیت، $(M=Ni, Cu, Pb)MeSeO_3$, $2H_2O$ و SeO_2 [۲].

مقدار سلنیم تخمین زده شده در آب اقیانوس ها حدود ppb ۰/۵ است که نسبت کوچکی از آن با سائیدگی تدریجی به دریا منتقل می شود. گونه های عمده دریا SeO_2 هستند. سلنیم به فرم تغلیظ شده در خاک‌های نواحی خشک امریکای شمالی، از مکزیک تا چمنزارهای کانادا، در غرب اقیانوس آرام در کالیفرنیا و بویژه در داکوتای شمالی و مناطق خاصی از کلمبیا، ایرلند، جمهوری خلق چین وجود دارد.

سلنیم در زغال سنگ با غلظت ppm ۱۲-۰/۵ به صورت همراه با پیریت وجود دارد. نفت خام نواحی مختلف نیز شامل مقادیر متفاوتی ازاین عنصر، معمولاً کمتر از ۰/۵ppm است. مناطقی نیز مانند مناطق آتشفشانی وجود دارند که خاک آنها دارای مقادیر بسیار کمی سلنیم است. این پدیده به دلیل گرمای زیاد است که باعث می‌شود سلنیم تبخیر شود و در نتیجه خاک این مناطق عاری از سلنیم می‌شود. مناطق با کمبود Se عوارض منفی بر سلامتی انسان ها و حیوانات دارد.برخی گیاهان برای رشدشان به غلظت بالای سلنیم احتیاج دارند که شامل ۲۴ گونه است. این گیاهان بوی بد دارند که بستگی به میزان سلنیم موجود در آنها دارد. این گیاهان و گیاهانی که غلظت بالایی سلنیم دارند، برای انسان و حیوانات سمی هستند[۲].

۱-۳ خواص سلنیم و نانوسلنیم

اخیراً تلاش های زیادی برای سنتز نانوذرات سلنیم و از آن جمله نانوساختار های یک بعدی (نظیر نانوسیم‌ها، نانومیله یا نانولوله‌ها) به دلیل استفاده فراوانی که به صورت اجزاء فعال یا واسطه در تهیه وسایل الکتریکی، الکترواپتیکی، الکتروشیمیایی و الکترومکانیکی در مقیاس نانو می شود، صورت گرفته است[۳].

ثابت شده است که نانو ذرات نیمه رسانا به دلیل کاربردهای تکنولوژیکی در دستگاه‌های الکترونیک بسیار مهم هستند[۴]، در میان همه نیمه رساناها سلنیم به دلیل کاربردهای متنوع یکی از مهمترین عناصر است[۵،۴].

سلنیم نیمه رسانایی با شکاف نواری غیر مستقیم ۱/۸۵ eV است و نقطه ذوب نسبتاً پایینی (۴۹۰k~)دارد[۶]. فعالیت کاتالیزوری در برابر واکنش اکسایش و آب پوشی آلی،کایرالیته ذاتی، ضریب شکست و ضریب شکست مضاعف بالا دارد [۶،۷] همچنین خواص طیفی جالبی به صورت اثر فتوولتاتیک[۴]، خاصیت فتو الکتریکی[۸]فتو کاتد اکتیوی بالا [۱۱-۶]، پیزوالکتریسیته بالا ، ترموالکتریسیته و عکس العمل اپتیکی غیرخطی از خود نشان میدهد[۷،۶]. در اینجا خواص سلنیم را تحت عناوین خواص فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار میدهیم.

۱-۳-۱ خواص فیزیکی

سلنیم دارای ایزوتوپ پایدار با جرم های اتمی ۷۴، ۷۶، ۷۷، ۷۸، ۸۰ و۸۲ است که به ترتیب با نسبت‌های فراوانی ۰/۸۷، ۹/۰۲، ۷/۵۸، ۲۳/۵۲، ۴۹۴/۸۲، ۹/۱۹ درصد موجودهستند. تعدادی ایزوتوپ مصنوعی نیز بوسیلهٔ فعال سازی نوترونی تهیه شده است. یکی از این ایزوتوپها با جرم اتمی ۷۵ است که به روش انتشار γ تهیه شده و یک ابزار تشخیصی در پزشکی است. سلنیم دارای چندین دگرشکل است، اولین نوع آن سلنیم بی شکل است [۱]، فرم پایدار در دمای معمولی سلنیم خاکستری یا هگزاگونال است[۱۳،۸] که متراکم ترین نوع است و ظاهری نیمه فلزی دارد. سلنیم کریستالیزه شده در شبکه هگزاگونال با پارامترهای شبکه‌ای c=۰/۴۵۹۴ و a=۰/۴۳۶۶ است.

هدایت الکتریکی که سلنیم خاکستری را برای کاربردهای فتوالکتریکی و فتوشیمیایی مناسب می سازد، در تاریکی کم است، اما در حضور نور چند صد برابر می شود. سلنیم قرمز کریستالی که دارای دو فرم مونوکلینیک است در اثر تبخیر و خروج دی سولفید کربن از سلنیم قرمز غیر متبلور، ایجاد می شود. سلول واحد α- مونو کلینیک به ابعاد nm a=۰/۹۰۵۴ , b=۰/۹۰۸۳, c=۱/۱۰۶ و β=۹۰/۸۱° از چهار حلقه چین خورده ۸ تایی سلنیم Se_8 ایجاد شده است.

فرم β-مونوکلینیک با پارامترهای شبکه‌ایnm a=۱/۲۸۵ , b=۰/۸۰۷, c=۰/۳۹۱ و β= ۹۳/۱۳° نیز از حلقه های چین خورده ۸ تایی سلنیم ایجادشده است[۱].

دگرشکل بعدی، سلنیم بی شکل به فرم سیاه و قرمز است. سلنیم بی شکل سیاه، شیشه ای است و با سرد کردن سریع سلنیم مایع حاصل می شود. سلنیم قرمز بی شکل کلوئیدی بوده و یا واکنش احیایی ایجاد می‌شود. گرما و یا کاتالیزورها فرم های بی شکل و هردو کریستال مونوکلینیک را به سلنیم خاکستری تبدیل می‌کند.

بخار سلنیم نیز در طبیعت به اشکال گوناگونی موجود است، بیشترین گونه ها از لحاظ فراوانی Se_2 و Se_5 و Se_6 و Se_7 و Se_8 هستند. نوع Se_2 یک گونه مهم در ۹۰۰°C در حالیکه در ۲۰۰۰°C بخار سلنیم عمدتاً مونواتمی است. برخی ثابت های فیزیکی سلنیم در جدول ۱-۱ آمده است[۱].

جدول۱-۱:ثابت‌های فیزیکی سلنیم

Property	Value
melting point, °C	217
boiling point, °C	ca 685
heat of fusion, trigonal liquid, kJ/mol[b]	5.2–5.4
heat of vaporization, kJ/mol[b]	59.7
heat of combustion, at 298 K, kJ/mol[b]	−225.1
heat capacity, J/(gK)[b]	
trigonal	24.52
vitreous	25.627
liquid	29.288
thermal conductivity, W/(m·K)	248.1
thermal expansion coefficient[c], °C^{-1}	3.24×10^{-5}–7.5×10^{-5}
viscosity, mPa·s(= cP)	
at 220°C	221
360°C	70
density, g/cm^3	
trigonal at 298 K	4.819
monoclinic	4.4
liquid at 490 K	4.05
vitreous	4.285
standard reduction potential, V	
$Se + 2\,e^- \rightarrow Se^{2-}$	−0.78
$Se + 2\,H^+ + 2e \rightarrow H_2Se\,(aq)$	−0.36
surface tension, liquid, mN/m(=dyn/cm)	
at 220°C	105.5
310°C	95.2
electronegativity, Pauling scale	2.4

۱-۳-۲ خواص شیمیایی

خواص شیمیایی سلنیم حد واسط دو عنصر گوگرد و تلوریم است، یعنی سلنیم با فلزات فعال، برای تشکیل ترکیبات یونی نظیر یون سلنید Se^{2-} واکنش داده و از آنها الکترون می‌گیرد. سلنیم با بیشتر مواد تشکیل ترکیبات کووالان می‌دهد. حالت های اکسایش سلنیم در بعضی ترکیبات دراینجا آورده شده است. ۲- در دی سدیم سلنید Na_2Se، ۱-در دی سدیم دی سلنید Na_2Se_2، ۰ در Se_8، ۱+ در دی سلنیم دی کلرید Se_2Cl_2 ، ۲+ در دی سلنیم کلرید $SeCl_2$ ، ۴+ در سدیم سلینت Na_2SeO_3 ، ۶+ در سدیم سلنات Na_2SeO_2.

سلنیم با فلزات و خیلی از غیر فلزات بطور مستقیم یا در محلول آبی ترکیب می‌شود. سلنیم برای تشکیل هالیدها با فلوئور و کلر به شدت ترکیب می‌شود و به مقدار کمتر با برم و ید واکنش می‌دهد. سلنیم با فلوئورید هیدروژن خالص یا کلرید هیدروژن واکنش نمی‌دهد، اما یدید هیدروژن را تجزیه کرده و علاوه بر تشکیل سلنید هیدروژن، ید آزاد می کند.

سلنیم با اکسیژن ترکیب شده و تعدادی اکسید مختلف تولید می‌کند که پایدارترین آنها دی اکسید سلنیم SeO_2 است. سلنیم کریستالی با آب حتی در$180^{\circ}C$ هم واکنش نمی دهد.

سلنیم در مخلوط نیتریک، هیدروکلریک اسید، اسید نیتریک غلیظ و اسید سولفوریک غلیظ حل می‌شود. آن همچنین در اوزون، محلول های دی کرومات فلزات قلیایی، پر منگنات ها، کلرات ها و کلسیم هیپوکلریت اکسید می شود. سلنیم در محلول های قلیایی قوی حل شده، سلنید و سلنیت حاصل می‌کند. سلنیم با سیانید فلزات قلیایی (MCN) ، سلنوسیانات ها ($MSeCN$) راتشکیل می دهد.

سلنیم در همه نسبت‌ها با گوگرد و تلوریم مخلوط می‌شود و یک سری پیوسته از آلیاژهای فلزی مرکب را تشکیل می دهد. اکسیدان‌های قوی، دی اکسید سلنیم و مشتقات آن را به حالت اکسایش ۶+ تبدیل می‌کند. با وجود اکسیدکنندگی ترکیبات سلنیم ۶+، این ترکیبات کمتر فعال هستند و به سختی احیا می شوند. سلنیم همچنین ترکیبات آلی زیادی را تشکیل می دهد[۱].

۱-۴ کاربردهای سلنیم و نانوسلنیم

با توجه به خواص ذکر شده در قسمت قبل، این خواص سلنیم را برای کاربردهایی نظیر تولید فتوسل ها[۸]، یکسوسازها [۱][۱۵-۴،۱،۱۱]، کاتالیست[۱۲]، زیروگرافی [۲] [۱۲-۴،۱۷]، سلولهای فتوولتاتیک[۱،۱۶،۱۷]، سلولهای خورشیدی[۱۴-۴،۱۰]و تشخیص‌های پزشکی[۱۱،۹]مناسب می‌سازد. سلنیم تمایل به شیشه‌ای شدن [۳] نیز نشان می‌دهد[۱۸و۴]. به دلیل اثرات آنتی اکسیدی[۹،۸،۱۸] و پرواکسیدی[۹،۸]که سلنیم دارد، مانع از صدمه زدن رادیکال های آزاد به سلول‌ها و بافت‌های بدن می‌شود[۱۴]. بنابراین، عنصری ضروری برای حفظ سلامت بشر است[۲۸،۲۱،۲۰،۱۵،۱۴،۶].علاوه بر این عنصری ضروری برای حفظ سلامت حیوانات پستاندار[۹،۲۱] و رشد گیاهان[۲۱]است، اما مرز کوچکی بین کمترین سطح قابل قبول وسمیت آن وجود دارد[۹]. در اینجا برخی کاربردهای سلنیم را مورد بررسی قرار می دهیم.

۱-۴-۱ الکتریکی و اپتیکی

استفاده های الکتریکی و اپتیکی سلنیم بر مبنای خواص نیمه رسانایی و حساسیت نوری سلنیم می باشد[۱].

۱-۴-۱-۱ یکسوسازها، یکسوساز سلنیم ساختار لایه ای به صورت Al-Ni-Se- CdBi است. صفحه پایه از فولاد یا آلومینیوم است که فیلمی ازبیسموت یا نیکل به ضخامت µm ۱ روی آن قرار گرفته است. لایهٔ بعد به ضخامت µm ۵۰-۶۰ سلنیم دوپه شده با هالوژن است، که روی نیکل یا بیسموت قرار می‌گیرد. سپس سلنیم با آلیاژ کادمیم به وسیلهٔ اسپری کردن پوشانده می‌شود[۱].

۱-۴-۱-۲سلول فتوولتاتیک، پایه سلول فتوولتاتیک همانند یکسوساز است اما به جای آلیاژ کادمیم کدر، الکترود متقابل شفاف قرار گرفته است [۱].

[1] -Rectifiers
[2] - xerography
[3] - glass farming tedency

۱-۴-۱-۳زیروگرافی، دستگاههای فتوکپی و چاپگرهای لیزری از سلنیم و آلیاژهای آن استفاده می‌کنند. در این ماشین‌ها سلنیم به صورت یک لایه به قطرμm ۵۰ و بااستفاده از تبخیر حرارتی سلنیم فوق خالص تحت خلاء در استوانه‌ای آلومینیومی یا روی نواری فلزی ته نشین می‌شود. امروزه این لایه سلنیمی با آلیاژهایی از سلنیم به همراه آرسینک، کلر و تلوریم با هدف بهبود به طول عمر مفید، افزایش هدایت نوری وبهینه سازی مقاومت آنها نسبت به سائیدگی جایگزین می‌شود. در نتیجه این تغییرات، این ماشین‌ها با سرعت‌های خیلی بالا کار کرده و می‌توانند قبل از جایگزینی و تعویض صدها و هزاران صفحه خروجی را تحویل دهند.

سلنیم همچنین در دستگاه های زیروراديوگرافی به کار می‌رود. این دستگاه در گذشته برای ماموگرافی استفاده می‌شد وتصویرهای آن با اشعه x برروی کاغذ شکل می‌گرفت، در انواع جدیدتر امروزی بوسیله صفحه مسطح سلنیمی و به طریقه نوری ایجاد شده وفیلم‌های سنتیx-Ray به کار گرفته نمی‌شود[۱].

۱-۴-۲ سرامیک و شیشه

سلنیم برای از بین بردن رنگ سبز جزئی شیشه که به واسطهٔ حضور ناخالصی آهن است مصرف می‌شود، همچنین برای ایجاد رنگ خاکستری و برنز درشیشه‌هایی که در معماری و اتومبیل‌سازی مصرف می‌شوند، کاربرد دارد.

سلنیم ترکیب شده با کادمیم سولفید در نسبت‌های مختلف برای تولید شیشه های نارنجی تا قرمز یاقوتی بکارمی‌رود. برای ایجاد شیشه‌های صورتی رنگ نیز از سلنیم استفاده می‌شود. برای ایجاد رنگ ارغوانی سلنیم به همراه اکسید نئودینیم، برای رنگ سیاه از سلنیم و اکسید آهن یا اکسید کبالت استفاده می‌شود. سلنیم و سیلیسیم با هم استفاده می شوند تا درکنار مادهٔ مومی شیشه رنگی تولید کنند مثلاً با اگزالات فروس به رنگ کهربایی، با اکسید بیسموت به رنگ یاقوت زرد و با اکسید کرم به رنگ زمردی درمی‌آید.

رنگ دانهٔ سلنیم درکاربردهای سرامیکی به صورت کپسول شده در سیلیکات زیرکونیوم، به منظور ایجاد درخشندگی و مقاومت در برابر خوردگی، تحت شرایط پخت به کار می‌رود. شیشه های کالکوژنید سلنیم امواج

مادون قرمز را به خوبی عبور می‌دهند و به همین دلیل در ساخت لنزها (ZnSe ,CdSe) و در کاربردهای لیزری کاربرد دارند. علاوه بر این در فیبرهای نوری و در ذخیره‌سازی اطلاعات از آنها استفاده می‌شود[۱].

۱-۴-۳ متالوژی

سلنیم به منظور بهبود خواص در آلیاژهای فلزات آهنی و غیرآهنی به کار می‌رود. در فلزات آهنی، سلنیم با غلظت های کم باعث کاهش کشش سطحی فولاد مذاب می‌شود. در انواع فولادها مقادیر کم سلنیم به عنوان یک اکسیژن‌زدای ملایم باعث تشکیل کریستالهای دارای کمترین اختلاف در خواص هدایتی می‌شود. اضافه کردن کمتر از ۰/۲٪ سلنیم به فولاد ضد زنگ آلیاژهای ریخته‌گری، ازتخلخل وابسته به هیدروژن جلوگیری می کند[۱].

۱-۴-۴ مس و آلیاژهای مس

افزایش سلنیم به مس مایع به علت فعالیت سطحی آن، باعث تشکیل یک لایهٔ مونومولکولی در سطح فلز می‌شود. مس سلنیم دارشده خصوصیات ویژه و مناسبی برای لحیم کردن و جوشکاری پیدا می‌کند[۱].

۱-۴-۵ سرب و آلیاژهای سرب

کاربرد سلنیم برای کاهش کشش سطحی سرب نیز گزارش شده است. اضافه۰/۱٪ سلنیم و تلوریم به لحیم و جوش، روانی و سیالیت آن را بهبود می بخشد. افزایش ۰/۰۲٪ سلنیم به آلیاژ سرب همراه با ۲/۵٪ آنتیموان، یک ریخته‌گری دقیق و خوب را در پی دارد. همچنین باطری های مشبک تولید شده از آلیاژ اخیر، باطری‌هایی مقاوم، بی نیاز از تعمیر، بدون اتلاف الکترولیت و با پایداری اجرایی بالا هستند[۱].

۱-۴-۶ آبکاری با کروم

سدیم سلنات با سلنیک اسید برای بهبود محافظت از خوردگی، زنگ زدگی، سوراخ شدن و تاول زدگی سطوح آبکاری شده به حمام‌های آبکاری کروم افزوده می‌شود.

۱-۴-۷ شیمی آلی و داروسازی

دی‌اکسید سلنیم به عنوان یک اکسید کننده و کاتالیست در شیمی آلی و داروسازی کاربرد دارد و در ساخت کورتیزون و نیکوتینیک اسید (نیاسین) استفاده شده است.

سلنیم معمولاً در شناسایی های کجدال [1] به عنوان کاتالیست استفاده می شود تا هضم مواد حاوی نیتروژن را تسریع کند[۱].

۱-۴-۸ پزشکی و تغذیه

برای چندین سال سوسپانسیون بافری شدهٔ سلنیم سولفید به نام selsun blue، برای کنترل آماس پوست سر به بازار عرضه شد. همچنین شامپوی سلنیم سولفید حاوی یک کمپلکس کاتیونی فلزی نیز تهیه شده است. کمبود سلنیم در رژیم غذایی انسانها در ناحیه وسیعی از شمال شرق تا جنوب غربی چین شایع است که این مسئله باعث شیوع دو بیماری کشان [2]و کاشین بک [3] شده است. این دوبیماری مختص کودکان هستند. داده‌های آزمایشی و تحقیقات گسترده از محافظتی عامل سلنیم بر انواع سرطان شامل سرطان سینه و رودهٔ بزرگ را توجیه می‌کند.

ترکیبات آلی و معدنی سلنیم، حاوی سلنو پروتئین برای جبران کمبود سلنیم در تغذیهٔ بشر و حیوانات خونگرم استفاده می‌شود. سلنوپروتئین همچنین باعث کنترل فشار خون بالا در مرغ و خروس و سایر حیوانات، کاهش استرس های عصبی و بهبود سریع شکاف های ناشی از جراحی، پارگی ها و بهبود نسوج سوختهٔ انسان می‌شود. قرص هایی شامل چند میکروگرم سلنیم به صورت سدیم سلنیت و همچنین خمیر مایهٔ سلنیزه شده در چندین کشور از جمله آمریکا و اروپا فروخته می‌شود[۱].

[1]- kjekdal
[2] -keshan
[3] -kashin -back

۱-۴-۹ لاستیک

در صنعت لاستیک ترکیبات فلزی سلنیم و سلناک (سلنیم دی اتیل دی تیو کربامات) به همراه کائوچوی طبیعی و کائوچوی استیرن – بوتادین (SBR) برای افزایش سرعت و لکائیزاسیون و بهبود خواص مکانیکی استفاده می-شوند. سلناک همچنین به عنوان یک تسریع کننده در لاستیک بوتیل و به عنوان یک فعال‌کننده برای دیگر گونه های تسریع‌کننده مانند تیازول ها کاربرد دارد.

ترکیبات مفید سلنیم به صورت آنتی اکسیدان‌ها، پایدار کننده‌های UV، افزودنی‌های پلیمریزاسیون که در بهبود چسبندگی فیبر های پلی اسیدی بکار می‌روند، عوامل پیوندی و فعال کننده های کربن سیاه کاربرد دارند[۱].

۱-۴-۱۰ روغن های روان کننده

در روغن های روان کننده و گریسها برای تحمل فشار بالا از سلنیم استفاده می‌شود و دی آلکیل سلنید ها باعث بازدارندگی از اکسیدشدن روغن‌ها می‌شوند. نمک‌های باریم، کلسیم و روی سلنیک اسیدها (R Se(O)OH) وقتی Rیک آلکیل رادیکال با تعداد ۱۰ تا ۴۰ کربن باشد باعث بهبود خواص پاک کنندگی روغن روان کننده می-شوند[۱].