

ساخت سریع بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی منظم در فصل مشترک هوا-آب با مهندسی خواص سطحی آب و میکروکرات پلیمری

زهرا صادقی فرشی^۱، فرزانه بیات^۱، علیرضا امانی قدیم^۲، و کاظم جمشیدی قلعه^۱

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

۲. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز

پست الکترونیکی: f.bayat@azaruniv.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳/۰۴/۱۴۰۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۰۵/۰۶/۱۴۰۲)

چکیده:

در این مقاله، روش ساخت و خواص نوری بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی منظم در ابعاد سانتی متر، متشکل از میکروکرات تک‌پخشی پلی متیل متاکریلات (PMMA) با قطرهای ۱۰۳۹ و ۲۳۸ نانومتر، با استفاده از روش خودآرایی در فصل مشترک هوا-آب مطالعه شده است. در این روش، مخلوط معلق کلونیدی مخلوط کرات بزرگ و کوچک همراه با حلال اتانول به آرامی روی زیرلایه شیشه‌ای تزریق می‌شود. سپس، کرات کلونیدی به سرعت روی سطح آب پخش شده، یک تک لایه از میکروکرات پلیمری روی سطح آب تشکیل می‌شود که قابل انتقال بر روی زیرلایه‌های دیگر است. نکته چالش برانگیز در ساخت بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی، نفوذ منظم میکروکرات با قطر کوچک‌تر در فضای خالی بین میکروکرات بزرگ‌تر است. در این کار نشان داده شده است که استفاده از سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات (SDS) و یا تغییر pH آب با افزودن سدیم هیدروکسید (NaOH)، منجر به نفوذ منظم کرات کوچک می‌شود. غلظت و مقدار بهینه SDS و pH برای ساخت بلورهای منظم و بزرگ در سطح مشترک هوا-آب گزارش شده است. بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده، می‌توانند کاربردهای متعددی در زمینه‌های مختلف از جمله ساخت ادوات فوتونیک، حسگرهای زیستی/شیمیایی، کروماتوگرافی، دستگاه‌های زیست پزشکی، ابزارهای کشت سلولی و غیره داشته باشند. **واژه‌های کلیدی:** بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی، لایه نشانی در سطح مشترک هوا-آب، خودآرایی، میکروکرات پلیمری تک‌پخشی، نقص‌های ساختاری.

۱. مقدمه

زیادتی را به خود جلب کرده‌اند [۱]. بلورهای فوتونی، ساختارهای منظمی از دو یا چند ماده هستند که ثابت دی الکتریک متناوب و ثابت شبکه قابل مقایسه با طول موج نور مرئی (۳۸۰ تا ۷۵۰ نانومتر) دارند [۲]. رفتار نوری خاص بلورهای فوتونی حاصل تغییرات متناوب یا شبه متناوب ضریب شکست در مسیر انتشار نور است. تناوب ضریب شکست

بلورهای فوتونی^۱ که در سال ۱۹۸۷ توسط یابلونوویچ^۲ و جان^۳ نامگذاری شدند، به دلیل خواص فیزیکی منحصر به فرد مانند باند گاف فوتونی^۴، کاهش سرعت نور، یکسوسازی نوری، اثر منشور و اثر ضریب شکست منفی، در طی دهه‌های اخیر، توجه

¹ Photonic crystals (PCs)

² E. I. Yablunovich

³ S. John

⁴ Photonic bandgap (PBG)

می‌تواند در یک، دو و یا سه بعد باشد [۳]. بارزترین ویژگی بلورهای فوتونی گاف باند فوتونی است. به این معنی که انتشار فوتون‌ها در محدوده بسامدی خاص در بلورهای فوتونی ممنوع است [۴].

دسته‌ای از بلورهای فوتونی، بلورهای کلئیدی هستند. این بلورها متشکل از آرایه‌های متناوبی از میکرو/نانو ذرات کلئیدی هستند که از طریق خودآرایی و پیوندهای غیرشیمیایی، به طور منظم در کنار هم قرار می‌گیرند [۵]. یکی از انواع بلورهای کلئیدی، اوپال‌ها هستند که متشکل از میکروکرات کروی تک‌پخشی بوده و در شبکه مربعی و جوه پر (fcc)^۱، به صورت به هم فشرده قرار گرفته‌اند. دلیل نامگذاری این بلورهای فوتونی به عنوان اوپال، سنگ اوپال طبیعی است که از میکروکرات تک‌پخشی SiO₂، در شبکه fcc ساخته شده و به خاطر ظاهر جذاب و زیبایی آن در جواهرسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، ساختارهای دوبعدی متشکل از میکروکرات به هم فشرده در شبکه شش ضلعی یا هگزاگونال، بلورهای کلئیدی دوبعدی نامیده می‌شوند [۶] و [۷]. رنگ زیبای رنگین کمانی بلورهای کلئیدی یکی از ویژگی‌های آنها است که برای کاربردهای مختلف، مفید است [۸]. همچنین، از بلورهای کلئیدی دوبعدی به عنوان قالب برای ساخت نانو/میکروساختارهای متعدد برای کاربردهایی از قبیل حسگر pH، استفاده می‌شود [۹].

در ساخت بلورهای کلئیدی، سه نوع نیرو نقش اساسی دارند. نیروی اول، نیروی آنتروپیک است که به عنوان یک نیروی محرکه طبیعی باعث تشکیل آرایه‌های منظم می‌شود و در آن تک‌پخشی بودن و یا به عبارت دیگر، هم اندازه بودن ذرات کلئیدی ضروری است. دسته دوم نیروها عبارت‌اند از نیروهای دوربرد (مانند گرانش یا نیروی گریز از مرکز)، نیروی موینگی بین ذرات کلئیدی و کشش سطحی مایع که مسئول تراکم کلئیدی هستند. دسته سوم نیروهای ایجاد کننده دافعه، مانند نیروهای الکترواستاتیکی، هستند که با جلوگیری از تجمع، به پایداری محلول کلئیدی کمک می‌کنند [۵].

نیروهای موینگی، برهمکنش بین ذرات موجود در یک سیال است که به واسطه سطح سیال ایجاد می‌شود [۱۰]. نیروهای موینگی عرضی در اثر همپوشانی سطوح هلالی شکل مایع، در اطراف هر کدام از ذرات متصل به سطح مایع، ایجاد می‌شوند. نیروهای موینگی عرضی را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: نیروی موینگی شناوری^۲ و نیروی موینگی غوطه وری^۳.

هردوی این نیروها منجر به ایجاد جاذبه بین ذرات کلئیدی موجود در سطح سیال می‌شود. از طرفی، بار سطحی منفی ذرات کلئیدی منجر به نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات می‌شود. از این رو، دو نیروی دافعه الکترواستاتیکی و نیروی موینگی عرضی با هم به رقابت پرداخته و به تعادل می‌رسند. اگر نیروی موینگی بر دافعه الکترواستاتیکی غلبه کرده و ذرات به هم نزدیک شوند، نیروی جاذبه واندروالسی نیز به ورطه رقابت اضافه می‌شود [۱۱].

نیروی کشش سطحی یک مایع، حاصل برهمکنش بین مولکول‌های آن است. در مورد آب، هر مولکول آب از دو اتم هیدروژن تشکیل شده است که از طریق پیوند کووالانسی به یک اتم اکسیژن پیوند می‌خورند. به دلیل الکترونگاتیوی بالای اکسیژن، بخش قابل توجهی از بار منفی در سمت آن قرار دارد، در حالی که هیدروژن بار نسبتاً مثبتی را تحمل می‌کند. در نتیجه، یک جاذبه الکترواستاتیکی بین اتم هیدروژن در یک مولکول آب و اتم اکسیژن در مولکول دیگر ایجاد می‌شود. این پیوندها به عنوان پیوندهای هیدروژنی نامیده می‌شوند که باعث ایجاد نیروهای انسجامی قوی در بین مولکول‌های آب شده و در نهایت منجر به کشش سطحی بالای مشاهده شده در آب می‌شود. لذا، نیروی کشش سطحی آب با نیروی گرانشی وارد بر ذرات کلئیدی رقابت می‌کند. در نتیجه، کاهش کشش سطحی آب می‌تواند منجر به نفوذ بیشتر ذرات کلئیدی در سطح آب شود [۱۲].

خودآرایی میکرو/نانو ذرات کروی کلئیدی یک روش مؤثر برای ساخت بلورهای فوتونی است [۱۳]. با استفاده از روش‌های مبتنی بر خودآرایی، امکان ساخت ساختارهای بلوری مختلف وجود

¹ Face centered cubic (fcc)

² Flootation capillary force

³ Immersion capillary force

دارد. از کرات کلونیدی می‌توان برای ساخت بلورهای کلونیدی دوبعدی یکنواخت (متشکل از کره‌های تک‌پخشی)، دوتایی (متشکل از کره‌های تک‌پخشی با دو قطر متفاوت) و سه‌تایی (متشکل از کره‌های تک‌پخشی با سه قطر متفاوت) استفاده کرد [۱۴]. مخلوط معلق کلونیدی تک‌جزئی که تمامی کرات آنها هم اندازه است، ساختارهای کریستالی با پیچیدگی کمتر تولید می‌کنند [۱۵]. رشد بلورهای کلونیدی دوتایی^۱ به طور قابل توجهی دشوارتر از رشد بلورهای تک‌کلونیدی است؛ زیرا وجود ذرات کوچک نیاز به کنترل دقیق چندین پارامتر اضافی دارد [۱۶]. هنگامی که بلورهای کلونیدی از یک مخلوط معلق چند جزئی از ذرات کلونیدی (یعنی دوتایی یا سه‌تایی) تشکیل می‌شوند، می‌توانند مجموعه‌ای غنی از ساختارهای کریستالی را بسته به (۱) نوع ماده، (۲) نسبت ابعاد ذرات، (۳) نسبت غلظت ذرات و (۴) محیط پراکندگی ایجاد کنند [۱۴].

کلونیدی پلی استایرن با قطر ۷۵۰ نانومتر و کرات سیلیکا با قطر ۱۴۰ نانومتر با نسبت‌های مختلف استفاده کردند [۲۱]. در مطالعه‌ای دیگر، میزان نظم و یکنواختی بلورکلونیدی دوتایی ساخته شده با استفاده از سه ترکیب مجزا از میکروکرات مورد مطالعه قرار گرفت. در این کار، از میکروکرات سیلیکا، پلی استایرن کربوکسیله و پلی متیل متاکریلات استفاده شده است [۲۲]. همچنین، در گزارش دیگری بلور کلونیدی دوتایی، متشکل از کرات پلی استایرن با قطرهای ۵۰۰ و ۲۲۰ نانومتر با تمرکز بر روی نسبت‌های غلظت مختلف کرات مطالعه شده است [۲۳]. یانگ و همکاران به ساخت بلور کلونیدی دوتایی به روش لایه نشانی چرخشی با کرات پلی استایرن بزرگ با قطرهای ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ نانومتر و کرات پلی استایرن کوچک با قطر ۲۰۰ نانومتر با تنظیم نسبت قطر کرات کوچک و بزرگ و سرعت چرخش پرداختند [۲۴].

تغییر این پارامترها، تغییری در موقعیت باند گاف فوتونی و همچنین رنگ کریستال ایجاد می‌کند [۱۱ و ۱۷]. مطلوب‌ترین بلور فوتونی، بلوری است که باند گاف کامل فوتونی داشته باشد؛ بدین معنی که قادر به بازتاب ۱۰۰ درصد نور باشد. این امر نیازمند اختلاف بالای ضریب شکست عناصر سازنده بلور است. عدم دستیابی به باند گاف کامل با بلورهای تک‌کلونیدی، محققان را علاقمند به بلورهای کلونیدی دوتایی کرده است [۱۸].

به عنوان مثال، یو و همکاران در سال ۲۰۱۰ به مطالعه خودآرایی بلورهای کلونیدی دوتایی، در سطح مشترک هوا-آب، با کرات پلی استایرن بزرگ با قطرهای ۶۶۹ و ۸۸۷ نانومتر و کرات پلی استایرن کوچک با قطرهای ۱۳۰ و ۱۷۳ نانومتر پرداختند. در این کار، برای تغییر کشش سطحی، غلظت ۲ wt% سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات به آب اضافه شد [۱۹]. همچنین، مطالعاتی جهت بررسی نسبت غلظت و تعداد ذرات بزرگ و کوچک در ساخت بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی منظم در فصل مشترک هوا-آب انجام شده است [۲۰].

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. مواد

در این کار، متانول (CH₄O سیگما-آلدریچ)، آب مقطر، متیل متاکریلات (MMA سیگما-آلدریچ ۹۹٪)، پتاسیم پرسولفات (۹۹٪، آلدریچ)، سدیم هیدروکسید (NaOH سیگما-آلدریچ ۹۹٪)، سدیم دودسیل سولفات (C₁₂H₂₅NaO₄S سیگما-آلدریچ ۸۵٪) و اتانول (C₂H₅OH سیگما-آلدریچ ۹۹/۹۵٪) مورد استفاده قرار گرفتند.

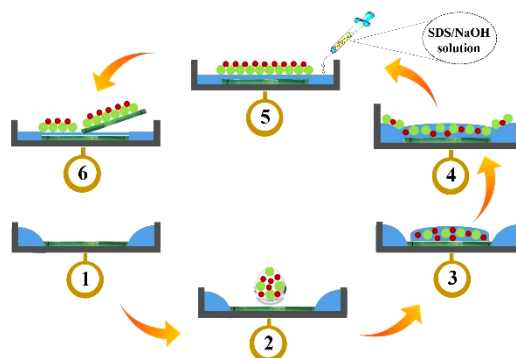
ملک پورکوپایی و همکاران خودآرایی بلورهای کلونیدی دوتایی در تراشه‌های میکروسیال را مورد مطالعه قرار دادند. آنها از کرات

¹ Binary colloidal crystals (BCCs)

با آب مقطر شسته می‌شوند. برای آب‌دوست کردن زیرلایه‌ها، لام‌های شیشه‌ای به مدت ۱ ساعت در محلول پیرانها^۱ (H_2SO_4 : $H_2O_2 = 3:1$)، در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شوند سپس، با آب مقطر شسته، به صورت افقی داخل پتری دیش قرار می‌دهیم. سپس ۲ میلی لیتر آب مقطر، مطابق طرحواره^۱ نمایش داده شده در شکل ۱، به پتری دیش اضافه می‌کنیم. با استفاده از سرنگ، آب قرار گرفته بر روی زیرلایه برداشته شده و بدین ترتیب، مطابق طرحواره، زیرلایه^۲ مرطوب با آب موجود در ظرف احاطه می‌شود. در گام بعدی، ۲۰۰ میکرولیتر از محلول کلونیدی با قطر کرات بزرگ با غلظت ۴ wt% و ۳۲ میکرولیتر از محلول کلونیدی با قطر کرات کوچک با غلظت ۴ wt% مخلوط می‌شوند. سپس، ۱۱۶ میکرولیتر اتانول خالص به محلول کلونیدی اضافه می‌شود. محلول کلونیدی مخلوط با حلال اتانول که به ترتیب با نسبت حجمی دو به یک مخلوط شده است، به آرامی روی لام شیشه‌ای تزریق می‌شود. در ادامه، کرات پلیمری بزرگ و کوچک به سرعت بر روی سطح آب ظاهر می‌شوند. برای تسهیل فرایند خودآرایی و نفوذ کرات کوچک در فضای خالی مابین کرات بزرگ، از دو روش استفاده می‌کنیم. در روش اول، ۶ میکرولیتر سورفکتانت SDS با غلظت‌های متفاوت در مرحله پنجم طرحواره^۱ شکل ۱، به آب اضافه می‌کنیم. در روش دوم، pH آب را با افزودن NaOH تغییر می‌دهیم. سپس، بلور کلونیدی دوتایی منظم در ابعاد سانتی‌متر در مرز مشترک هوا-آب تشکیل می‌شود. در نهایت، بلور کلونیدی دوتایی را به آرامی به زیرلایه^۲ شیشه‌ای دیگر منتقل می‌کنیم.

۳. بحث و بررسی نتایج

خودآرایی کرات کلونیدی در فصل مشترک هوا-آب یک رویکرد مؤثر و کارآمد برای ساخت بلورهای کلونیدی دوتایی است که مزایای زیادی دارد. این فرایند خودآرایی، تنها چند ثانیه طول می‌کشد که بسیار سریع‌تر از روش‌های دیگر است. همچنین، ساخت بلورهای کلونیدی دوتایی را با کمترین امکانات میسر می‌کند. در این روش، میکروکرات پلیمری بزرگ با تبخیر حلال روی سطح آب قرار گرفته و ذرات پلیمری کوچک فضای خالی



شکل ۱. طرحواره‌ای از ساخت بلورهای کلونیدی دوتایی در مرز مشترک هوا-آب.

۲.۲. سنتز کرات پلیمری پلی متیل متاکریلات

در ابتدا، کرات پلیمری PMMA با قطر ۱۰۳۹ (۲۳۸) نانومتر با استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیون آزاد ساخته شد. برای این کار، پلیمریزاسیون در یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی لیتری با همزن مغناطیسی ۱۵۰۰ دور در دقیقه تحت شارش گاز نیتروژن در دمای ۷۰ (۸۷) درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت (۳۰ دقیقه) انجام شد. به این صورت که، ابتدا ۵۰ (۵۹) میلی لیتر آب مقطر و ۱۲۶ میلی لیتر متانول به بالن اضافه می‌کنیم. سپس، با ورود گاز نیتروژن به بالن، محلول به مدت چند دقیقه هم‌زده می‌شود تا کاملاً اکسیژن‌زدایی شود. پس از تثبیت شدن تمام شرایط، ۵ (۱۸) میلی لیتر متیل متاکریلات به بالن اضافه می‌شود. در ادامه، بعد از گذشت ۵ دقیقه، ۰/۳۷۵ (۰/۱۷) گرم پتاسیم پرسولفات حل شده در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر را به عنوان آغازگر به بالن اضافه می‌کنیم و پلیمریزاسیون آغاز می‌شود. پس از اتمام زمان واکنش، مخلوط معلق کلونیدی شیرینی رنگ را از کاغذ صافی عبور داده و برای جداسازی پلیمر از مونومرهای باقی‌مانده، محلول را در لوله‌های فالكون ریخته، به مدت ۱۰ دقیقه، برای سه بار در دستگاه سانتیفریوژ، با سرعت ۵۵۰۰ دور در دقیقه، شستشو می‌دهیم.

۲.۳. ساخت بلورهای کلونیدی دوتایی

برای ساخت بلور کلونیدی دوتایی، ابتدا زیرلایه‌های مورد استفاده که از نوع لام شیشه‌ای هستند، با آب و صابون و سپس

^۱ Piranha

دارد، و بر اساس این ویژگی‌ها، قطر ذره با معادله استوکس-انیشتمین محاسبه می‌شود.

$$d_H = \frac{k_B T}{3\mu\eta D}$$

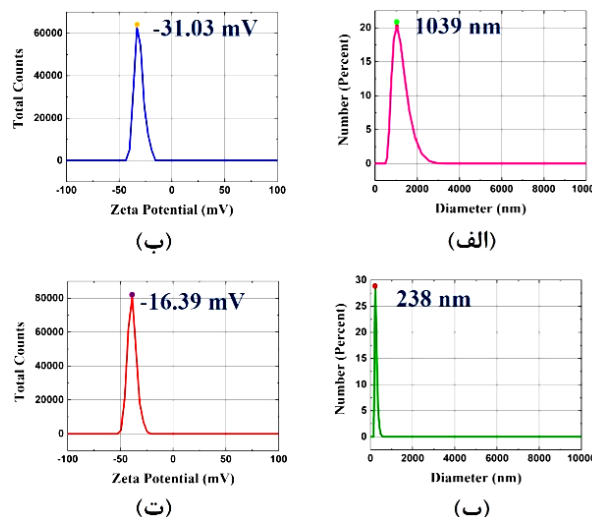
که D ضریب پخش انتقالی، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق و η و شکسانی است [۲۵].

توزیع ذرات موجود در مخلوط معلق کلئیدی که توسط پراکنندگی نور دینامیکی (DLS)^۱ گرفته شده در شکل ۲. الف و ۲. ب نشان داده شده است. مطابق نتایج تحلیل، ضریب چند پخشی ۰/۱ برای هر دو اندازه میکروکرات به دست آمده است که یکنواخت بودن توزیع اندازه ذرات را نیز تأیید می‌کند.

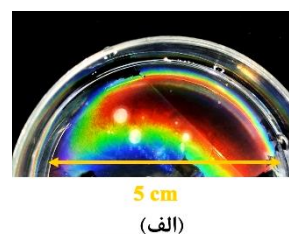
در این خودآرایی، نیروی موینگی عرضی بین ذرات کلئیدی، کشش سطحی آب، دافعه الکترواستاتیکی، گرانش و غیره با هم رقابت کرده و منجر به تشکیل بلورهای کلئیدی دوبعدی دوتایی منظم در مرز مشترک هوا-آب می‌شوند.

تشکیل بلور کلئیدی دوتایی منظم مستلزم این است که کرات پلیمری، پتانسیل زتای منفی بزرگی داشته باشند تا دافعه الکترواستاتیکی آنها افزایش یافته و مانع تجمع میکروکرات و ساخت بلورهای کلئیدی نامنظم شود. بدین ترتیب، امکان خودآرایی میکروکرات به صورت تک لایه فراهم می‌شود [۲۶]. پتانسیل زتای میکروکرات در محلول نهایی که بر روی زیرلایه تزریق می‌شود در شکل ۲. ب و ت نشان داده شده است. پتانسیل زتای میکروکرات بزرگ و کوچک به ترتیب $31/03$ mV و $16/39$ mV است.

شکل ۳. الف و ب به ترتیب تصویر بلور کلئیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده در سطح مشترک هوا-آب و پس از انتقال بر روی یک زیرلایه شیشه‌ای را نشان می‌دهد. وجود بازتاب رنگین کمائی، نشان دهنده تشکیل بلور کلئیدی دوبعدی دوتایی منظم و به هم فشرده است. همان‌طور که از این شکل پیداست، ابعاد نهایی بلورهای ساخته شده با این روش، در حدود سانتی‌متر است.

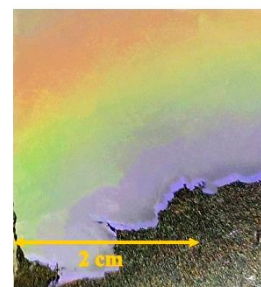


شکل ۲. نمودار پراکنندگی نور دینامیکی و پتانسیل زتای حاصل از کرات پلیمری بزرگ و کوچک.



5 cm

(الف)



5 cm

(ب)

شکل ۳. تصویر بلور کلئیدی دوبعدی دوتایی (الف) در سطح مشترک هوا-آب و (ب) بر روی زیرلایه شیشه‌ای.

بین میکروکرات پلیمری بزرگ را پر می‌کنند تا تک لایه‌های بلور کلئیدی دوتایی تشکیل شود. یکی از عوامل مؤثر در توزیع منظم و یکنواخت میکروکرات بر روی سطح آب، تک‌پخشی بودن آنها است. بدین معنی که هر دو گروه میکروکرات با قطرهای مختلف، باید توزیع اندازه یکنواخت داشته و عدد ضریب چندپخشی (PDI)^۱ در آنها، کوچک‌تر از ۱ باشد. این ضریب بستگی به اندازه کرات کلئیدی، شکل، غلظت و خصوصیات محلول کلئیدی

¹ Polydispersity index (PDI)

² Dynamic light scattering

موارد متعددی در تشکیل بلورهای کلوئیدی دوبعدی دوتایی منظم روی سطح آب، نقش دارد. به عنوان مثال، آب دوستی زیرلایه شیشه‌ای بسیار حائز اهمیت است. اگر این کار به درستی صورت نگرفته باشد، مخلوط معلق کلوئیدی نمی‌تواند به طور یکنواخت روی آن پخش شود. علاوه بر این، وجود اتانول در محلول کلوئیدی نقش مهمی به عنوان عامل پخش کننده میکروکرات ایفا می‌کند. بدون افزودن اتانول به مخلوط معلق کلوئیدی، هنگامی که مخلوط معلق کلوئیدی بر روی آب تزریق می‌شود، پخش کلوئیدها فقط در نتیجه حرکت براونی (حرکت کاتوره‌ای) است که برای خودآرایی بلور کلوئیدی دوبعدی دوتایی منظم کافی نیست. همچنین، مهندسی نیروی کشش سطحی آب، نیروی موینگی که کرات کوچک را متمایل به نفوذ در فضای خالی بین کرات بزرگ‌تر می‌کند، pH آب، خودآرایی بلور کلوئیدی دوبعدی دوتایی را در سطح مشترک هوا-آب تسهیل می‌کند. علاوه بر این، نسبت قطر و نسبت تعداد کرات بزرگ به کوچک در تعیین ساختار بلور کلوئیدی دوبعدی دوتایی نهایی اهمیت زیادی دارد. در نهایت، بلورهای ساخته شده را می‌توان به هر نوع بستر دلخواهی انتقال داد.

در این کار، به مهندسی کشش سطحی آب با افزودن غلظت‌های مختلف سورفکتانت و کنترل بار سطحی کرات و فاصله آنها با تغییر pH آب می‌پردازیم. بدون کنترل کشش سطحی و یا pH آب، کرات کلوئیدی بزرگ و کوچک روی سطح آب باقی نمی‌مانند و زمان کافی برای خودآرایی ذرات کلوئیدی فراهم نمی‌شود. در نتیجه، تنها کرات کلوئیدی باقی‌مانده روی سطح آب، منجر به تشکیل بلور کلوئیدی دوتایی نامنظم می‌شود. کنترل کشش سطحی آب با افزودن غلظت‌های مختلف سورفکتانت SDS انجام می‌گیرد. افزودن سورفکتانت SDS، با جدا کردن مولکول‌های آب از هم، منجر به کاهش کشش سطحی آب شده و از این‌رو نیروی گرانشی بر نیروی کشش سطحی غلبه کرده و نفوذ ذرات کلوئیدی در آب بیشتر می‌شود.

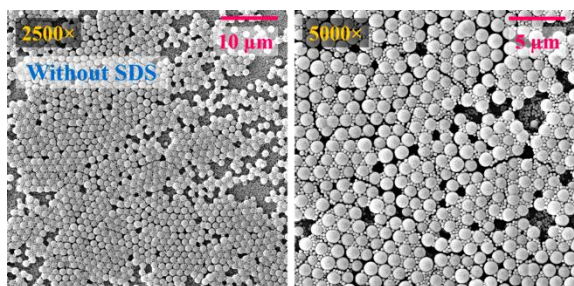
از طرفی، با توجه به این که مولکول‌های SDS آمفیفیلی (آب‌دوست (قطبی) و چربی‌دوست) هستند، می‌توانند به

سطوح کرات کلوئیدی جذب شده و بار سطحی منفی آنها را افزایش دهند. این امر، منجر به افزایش دافعه الکترواستاتیکی کرات می‌شود که با نیروهای جاذبه و اندروالی و موینگی مقابله می‌کند. در نتیجه، کاهش نیروی کشش سطحی آب و همچنین نیروی موینگی بین میکروکرات کلوئیدی، منجر به این می‌شود که ذرات کلوئیدی زمان کافی برای جایگیری منظم پیدا کنند. بنابراین، فرایند خودآرایی بلور کلوئیدی دوتایی تسهیل می‌یابد [۱۹ و ۲۷].

در این کار، ابتدا، ۶ میکرولیتر از غلظت‌های ۲، ۶، ۱۴ و ۱۸ درصد وزنی از SDS، پس از تزریق مخلوط معلق کلوئیدی از لبه‌های پتری دیش، به آب اضافه می‌شود.

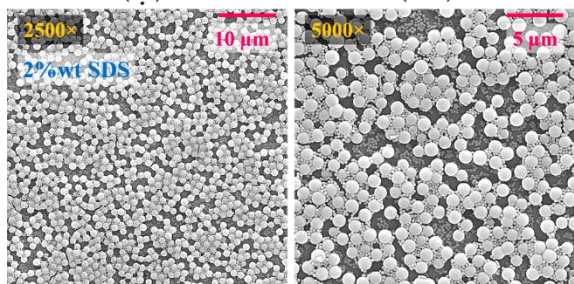
شکل ۴، طیف عبوری گرفته شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis از بلور کلوئیدی دوتایی ساخته شده بدون افزودن SDS و با افزودن غلظت‌های متفاوتی از SDS را نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ نوری عبوری از بلورهای کلوئیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده بدون افزودن SDS و با افزودن غلظت‌های متفاوتی از SDS در شکل ۵. الف- ث با بزرگنمایی $1000\times$ نمایش داده شده است. ناحیه‌های تیره‌تر و روشن‌تر به ترتیب، محل تجمع کرات بزرگ و کوچک را نشان می‌دهد. در نمونه‌های یکنواخت‌تر، رنگ تصویر یکنواخت‌تر بوده و تفکیک ناحیه‌های تیره و روشن واضح نیست. این بدین معنی است که کرات پلیمری کوچک‌تر به خوبی مابین کرات بزرگ‌تر نفوذ کرده‌اند. در نتیجه، همانطوری که از شکل ۵ پیداست، نمونه ساخته شده با غلظت ۶ wt% از SDS یکنواخت‌تر از سایر نمونه‌هاست.

همچنین، تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) بلور کلوئیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده بدون افزودن SDS و همراه با غلظت‌های مختلف SDS به ترتیب در شکل ۶. الف- د با بزرگنمایی‌های $5000\times$ و $2500\times$ قابل مشاهده است. این تصاویر نیز مؤید این هستند که یکنواختی نمونه ۶ wt% از SDS بیش از سایر نمونه‌ها است و جزیره‌های کلوئیدی منظم‌تر و بزرگ‌تری در آنها وجود دارد.



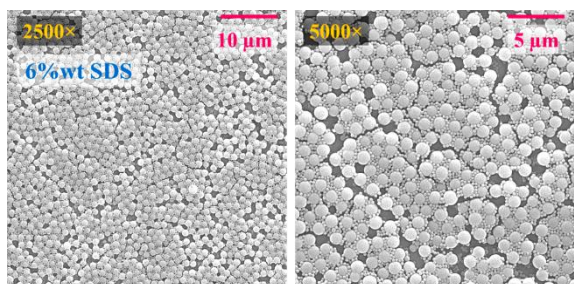
(ب)

(الف)



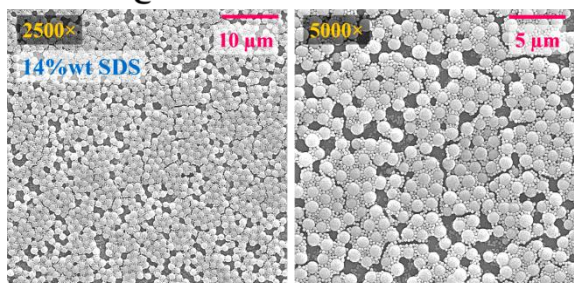
(ت)

(پ)



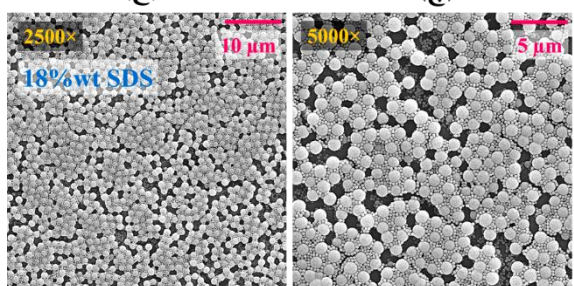
(ج)

(ث)



(ح)

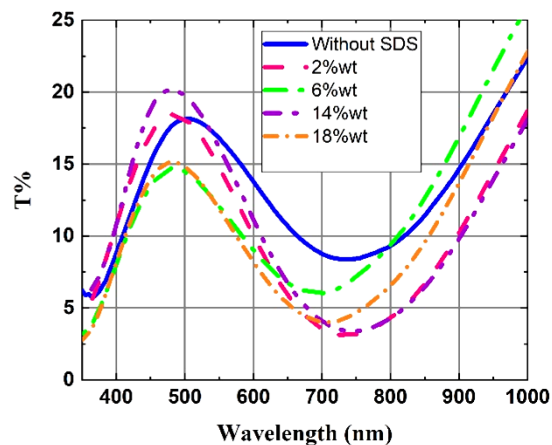
(چ)



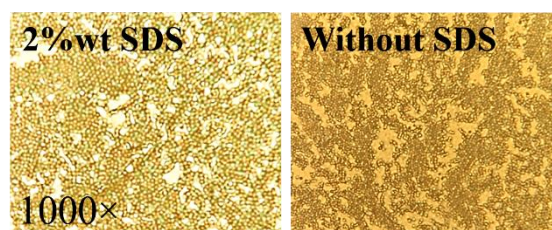
(د)

(خ)

شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی بدون افزودن SDS و همراه با غلظت‌های مختلف SDS با بزرگنمایی‌های ۲۵۰۰× و ۵۰۰۰×.

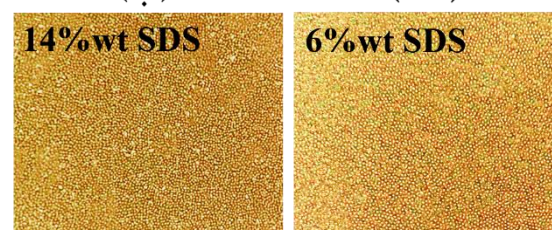


شکل ۴. طیف عبوری بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی گرفته شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis بدون افزودن و همراه با غلظت‌های مختلف SDS.



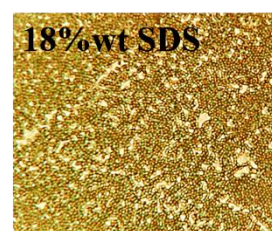
(ب)

(الف)



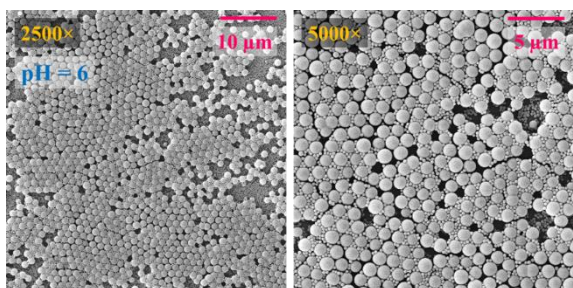
(ت)

(پ)



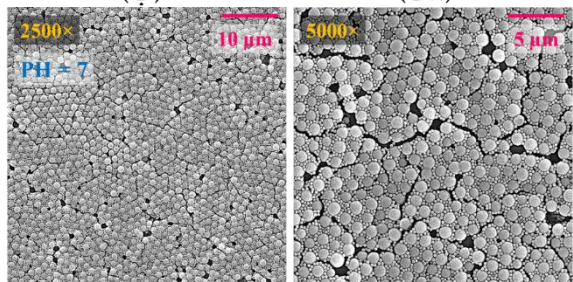
(ث)

شکل ۵. تصاویر گرفته شده از بلور کلونیدی دوتایی توسط میکروسکوپ نوری بدون افزودن SDS و همراه با غلظت‌های مختلف SDS با بزرگنمایی ۱۰۰۰×.



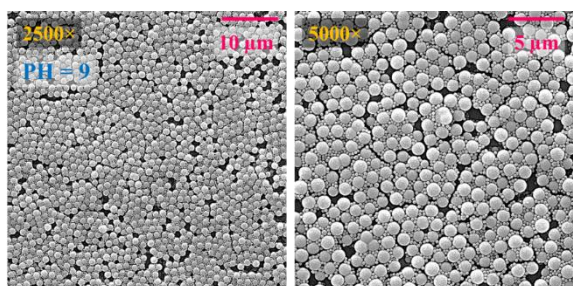
(ب)

(الف)



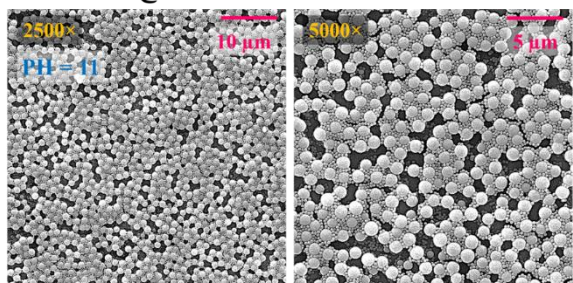
(ت)

(پ)



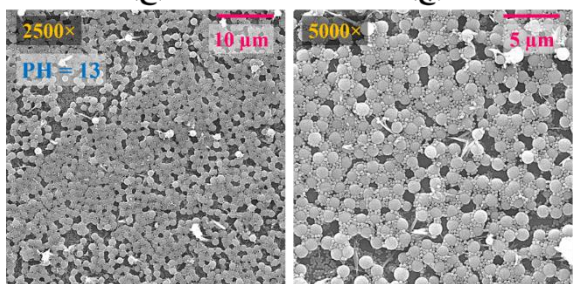
(ج)

(ث)



(ح)

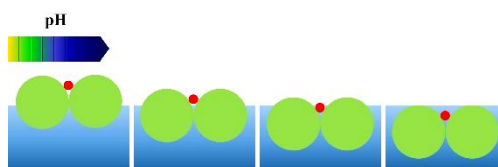
(چ)



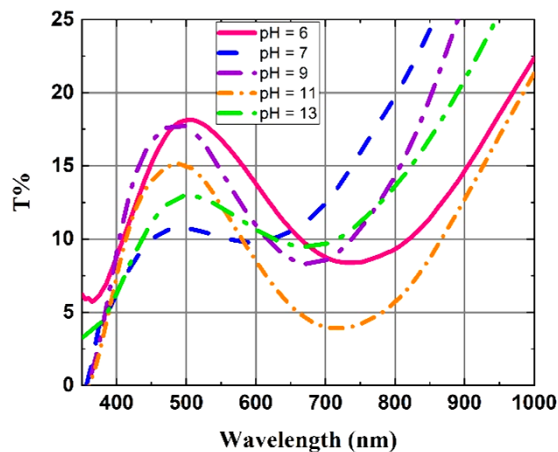
(د)

(خ)

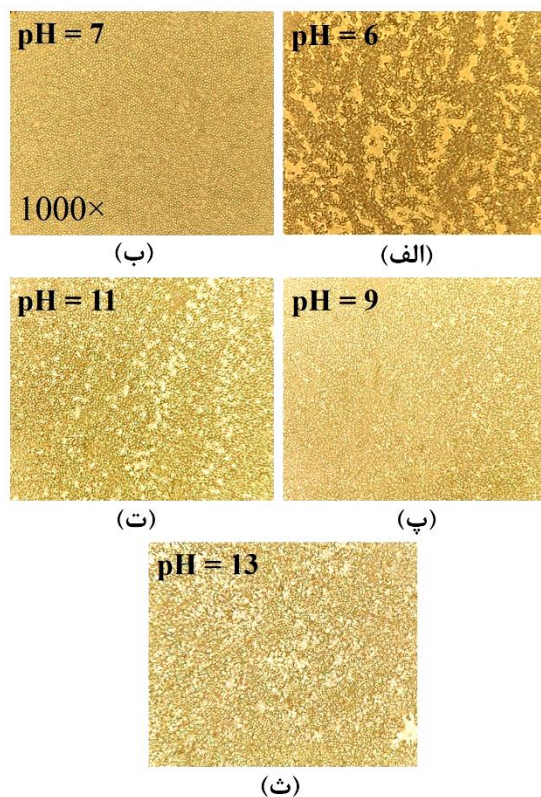
شکل ۱۰. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده در pH های مختلف آب با بزرگنمایی های ۲۵۰۰× و ۵۰۰۰×.



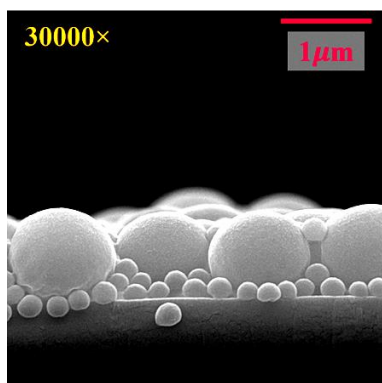
شکل ۷. طرحواره‌ای از قرار گیری کره کوچک بین دو کره بزرگ در سطح مشترک هوا-آب با افزایش pH آب.



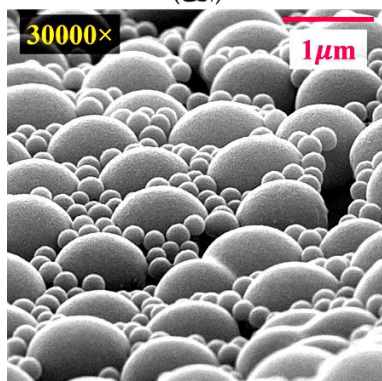
شکل ۸. طیف عبوری بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی گرفته شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis در pH های مختلف آب که در اثر افزودن NaOH به دست آمده است.



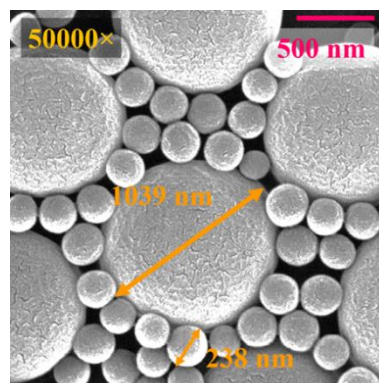
شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ نوری گرفته شده از بلور کلونیدی دوتایی ساخته شده در pH های مختلف آب با افزودن NaOH با بزرگنمایی ۱۰۰۰×.



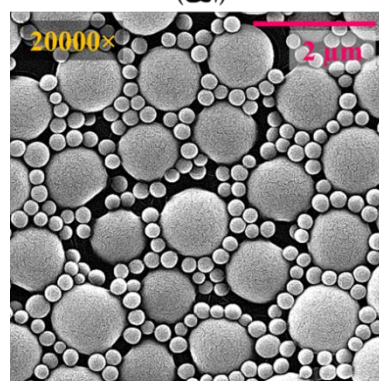
(الف)



(ب)



(الف)



(ب)

شکل ۱۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع عرضی از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده با بزرگنمایی‌های $30000\times$.

تصاویر میکروسکوپ نوری عبوری از بلورهای کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده در pH های مختلف آب، در شکل ۹. الف- ث با بزرگنمایی $1000\times$ نمایش داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست، در pH ۷، یکنواختی توزیع نقاط تیره و روشن بیش از سایر نمونه‌ها بوده و از این رو یکنواخت‌ترین نمونه است.

همچنین، تصاویر FESEM حاصل از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده در pH های مختلف آب شکل ۱۰. الف- د با بزرگنمایی‌های $5000\times$ و $2500\times$ قابل مشاهده است.

با مقایسه تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده توسط دو روش ذکر شده، بهترین روش برای ساخت بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی منظم، تغییر pH آب با استفاده از NaOH بوده و pH بهینه ۷ است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده

شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده با بزرگنمایی‌های $50000\times$ و $20000\times$.

از طرف دیگر، پارامتری که می‌تواند تأثیر بیشتری بر فرایند خودآرایی داشته باشد، تنظیم مقدار pH آب است. افزایش pH منجر به افزایش چگالی بار سطحی کرات می‌شود که در فرایند خودآرایی تأثیر می‌گذارد. pH بالا منجر به افزایش دافعه الکترواستاتیکی شده و نیروهای جاذبه و اندروالسی و موینگی خنثی می‌شوند. همچنین، زاویه تماس ذرات کلونیدی بزرگ کاهش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، میکروکرات بیشتر در آب غوطه‌ور می‌شوند. در نتیجه، حجم بینابینی برای قرارگیری کرات کوچک افزایش می‌یابد (شکل ۷) [۱۶]. مهندسی ضریب‌های مطرح شده، منجر به تشکیل بلورهای کلونیدی منظم‌تر می‌شود.

شکل ۸، طیف عبوری گرفته شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis از بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده در pH های مختلف آب که با افزودن NaOH انجام شده را نشان می‌دهد.

با نگاهی دوباره به طیف‌های UV-Vis برای نمونه‌های مختلف و مقایسه آنها، می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه‌هایی که نظم کمتری دارند و یا به عبارت دیگر نقص بیشتری در ساختار وجود دارد، یک مد عبوری تشدید یافته در ناحیه اطراف طول موج ۵۰۰ نانومتر ایجاد می‌شود. تحلیل دقیق دلیل ایجاد این مد تشدید یافته در طیف عبوری نیازمند مطالعات و شبیه‌سازی‌های دقیق است. با این حال، می‌توان وجود این مد تشدید را به تقویت میدان الکترومغناطیسی در نواحی خالی احاطه شده با میکروکرات و یا به عبارتی دیگر در نواحی نقص ساختاری، مرتبط دانست [۲۸].

pH بهینه ۷ با بزرگنمایی‌های $50000\times$ و $20000\times$ در شکل ۱۱. الف و ب قابل مشاهده است. همچنین، شکل ۱۲. الف و ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، مقطع عرضی بلور کلونیدی دوبعدی دوتایی ساخته شده با pH بهینه ۷، با بزرگنمایی $30000\times$ را نشان می‌دهد. در این شکل‌ها، نفوذ منظم کرات کوچک‌تر در فضای خالی بین کرات بزرگ مشاهده می‌شود. شایان ذکر است که فواصل ایجاد شده بین کرات در این تصاویر، ناشی از بزرگنمایی بالا و نزدیک شدن کاوندۀ دستگاه FESEM به نمونه‌ها در اثر انتقال حرارت به پلیمرها ایجاد شده است.

مراجع

1. J Yu, J Lei, L Wang, J Zhang, and Y Liu, *J. Alloys Compd.* **769** (2018) 740.
2. G I N Waterhouse and M R Waterland, *Polyhedron* **26** (2007) 356.
3. M M Abadla, K M Abohassan, and H S Ashour, *Phys. B: Condens. Matter* **601** (2021) 412436.
4. M Curti, G L Robledo, P C dos Santos Claro, J H Ubogui, and C B Mendive, *Mater. Res. Bull.* **101** (2018) 12.
5. H Li, J Robichaud, and Y Djaoued, *Biocompatible Hybrid Oxide Nanoparticles for Human Health*, (2019) 209.
6. E Armstrong, M Osiak, H Geaney, C Glynn, and C O'Dwyer, *CrystEngComm* **16** (2014) 10804.
7. G Collins, E Armstrong, D McNulty, S O'Hanlon, H Geaney, and C O'Dwyer, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17** (2016) 563.
8. H W Nho and T H Yoon, *Sci. Rep.* **7** (2017) 12424.
9. J Zhang, L Wang, D N Lamont, S S Velankar, and S A Asher, *Angew Chem Int Ed* **51** (2012) 6117.
10. P A Kralchevsky and N D Denkov, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6** (2001) 383.
11. F S Diba, A Boden, H Thissen, M Bhave, P Kingshott, and P-Y Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **261** (2018) 102.
12. A Luzar, S Svetina, and B Žekš, *Chem. Phys. Lett.* **96** (1983) 485.
13. A Emoto, E Uchida, and T Fukuda, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **396** (2012) 189.
14. L Wang, Y Wan, Y Li, Z Cai, H-L. Li, X S. Zhao, and Q Li, *Langmuir* **25** (2009) 6753.
15. M H Kim, S H Im, and O O Park, *Adv. Mater.* **17** (2005) 2501.
16. N Vogel, L de Viguier, U Jonas, C K Weiss, and K Landfester, *Adv. Funct. Mater.* **21** (2011) 3064.
17. Z Cai, Y J Liu, X Lu, and J Teng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** (2014) 10265.
18. Z Zhang, G Yi, P Li, X Zhang, Z Wan, X Wang, C Zhang, and Y Zhang, *J. Phys. Chem. B* **125** (2021) 6012.
19. J Yu, Q Yan, and D Shen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** (2010) 1922.
20. Z Dai, Y Li, G Duan, L Jia, and W Cai, *ACS nano* **6** (2012) 6706.
21. F Bian, L Sun, L Cai, Y Wang, Y Wang, and Y Zhao, *Small* **16** (2020) 1903931.
22. P Koegler, M Dunn, P-Y. Wang, H Thissen, and P Kingshott, *Crystals* **6** (2016) 84.
23. V Lotito and T Zambelli, *Nanomaterials* **9** (2019) 921.
24. C-L Luo, R -X. Yang, W -G. Yan, J Zhao, G -W Yang, and G -Z Jia, *Superlattices Microstruct.* **95** (2016) 33.
25. N Jose, G. Deshmukh, and M Ravindra, *Act. Sci. Nutr. Health.* **3** (2019) 50.
26. P -Y Wang, H Pingle, P Koegler, H Thissen, and P Kingshott, *J. Mater. Chem. B* **3** (2015) 2545.
27. N Vogel, S Goerres, K Landfester, and C K Weiss, *Macromol. Chem. Phys.* **212** (2011) 1719.
28. J Pariente, F Bayat, A Blanco, A García-Martín, C Pecharrmán, M Marqués, and C López, *Small* **19** (2023) 2302355.