



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iran National Standards Organization



استاندارد ملی ایران
۱۳۷۳۱
تجدیدنظر اول
۱۴۰۱

INSO
13731
1st Revision
2022

Identical with
ISO/TS 10867:
2019

فناوری نانو - مشخصه یابی نانولوله های کربنی
تک دیواره با استفاده از طیفسنجی
فوتولومینسانس فروسرخ نزدیک



دارای محتوای رنگی

**Nanotechnologies- Characterization of
single-wall carbon nanotubes using near
infrared photoluminescence spectroscopy**

ICS: 07.120

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@inso.gov.ir

وبگاه: <http://www.inso.gov.ir>

Iran National Standards Organization (INSO)

No. 2592 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@inso.gov.ir

Website: <http://www.inso.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، وظیفه تعیین، تدوین، به روزرسانی و نشر استانداردهای ملی را بر عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو - مشخصه یابی نانولوله های کربنی تک دیواره با استفاده از طیف سنجی فوتولومینسانس فرسرخ نزدیک»

رئیس:

عضو هیئت علمی - پژوهشگاه صنعت نفت

آقابزرگ، حمیدرضا
(دکتری شیمی)

دبیر:

کارشناس - سازمان ملی استاندارد ایران

شاکری، روشنگر
(کارشناسی ارشد فیزیک اتمی - مولکولی)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس - گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

اسلامی پور، الهه
(کارشناسی ارشد زیست شناسی)

کارشناس - سازمان ملی استاندارد ایران

بحری کاظم پور، زهرا
(کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - بیوتکنولوژی)

کارشناس مسئول - سازمان ملی استاندارد ایران

ترک قشقایی نژاد، سیمین
(کارشناسی شیمی)

مشاور - گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

مدیر تحقیق و توسعه - شرکت آرال تجهیز آزما

صادق حسنی، صدیقه
(دکتری شیمی تجزیه - الکتروشیمی)

مدیر فنی آزمایشگاه - دانشگاه صنعتی شریف

قرایلو، داوود
(کارشناسی ارشد فناوری نانو)

ویراستار:

مشاور - گروه استاندارد و ارزیابی محصولات ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

سیفی، مهوش
(کارشناسی ارشد مدیریت دولتی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
و	پیش‌گفتار
ز	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول کاف نواری فوتولومینسانس SWCNTs
۲	۱-۴ ساختار SWCNTs
۴	۲-۴ ساختار نواری و قله‌های PL
۵	۳-۴ اثرهای اکسیتون
۶	۵ دستگاه NIR-PL
۶	۱-۵ طیف‌سنج NIR-PL
۷	۲-۵ منبع نور
۷	۶ روش‌های آماده‌سازی نمونه
۷	۱-۶ آماده‌سازی پراکنه برای اندازه‌گیری
۸	۲-۶ آماده‌سازی پراکنه فیلم جامد برای اندازه‌گیری
۹	۷ روش‌های اجرایی اندازه‌گیری
۱۰	۸ تحلیل داده‌ها و تفسیر نتایج
۱۰	۱-۸ قوانین تجربی برای ارزیابی ساختاری
۱۱	۲-۸ تعیین شاخص‌های دستوار SWCNTs نیم‌رسانا در یک نمونه
۱۱	۹ عدم قطعیت
۱۲	۱۰ گزارش آزمون
۱۳	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) مطالعات موردی
۲۰	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با استفاده از طیف‌سنجی فوتولومینسانس فرسرخ نزدیک» که نخستین بار در سال ۱۳۹۰ تدوین و منتشر شد، بر اساس پیشنهادهای دریافتی و بررسی و تأیید کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در یکصد و نوزدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۴۰۱/۰۶/۳۰ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ‌شده در دی ماه ۱۳۹۶، به‌عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران براساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۷۳۱: سال ۱۳۹۰ می‌شود.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO/TS 10867: 2019, Nanotechnologies- Characterization of single-wall carbon nanotubes using near infrared photoluminescence spectroscopy

مقدمه

با دستیابی به کاف نواری فوتولومینسانس (PL)^۱ در نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs)^۲ روش مفیدی برای مشخصه‌یابی خواص منحصر به فرد الکترونیکی القاشده به واسطه ابعاد کوچک آنها، ارائه شده است. این روش در این استاندارد توضیح داده شده است.

1- Photoluminescence
2- Single-Wall Carbon Nanotubes

فناوری نانو- مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با استفاده از طیف‌سنجی فوتولومینسانس فرسرخ نزدیک

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه رهنمودهایی برای مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs) با استفاده از طیف‌سنجی فوتولومینسانس (نوردرخشایی) فرسرخ نزدیک (NIR)^۱ است. این استاندارد یک روش اندازه‌گیری برای تعیین شاخص‌های دستوار^۲ نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در یک نمونه و شدت‌های فوتولومینسانس نسبی یکپارچه^۳ آن‌ها را ارائه می‌دهد. این روش را می‌توان برای برآورد غلظت‌های جرمی نسبی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در نمونه‌ای که شدت‌های فوتولومینسانس نسبی یکپارچه اندازه‌گیری شده آن‌ها و سطح مقطع فوتولومینسانس آن‌ها شناخته شده‌است، گسترش داد.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آن‌ها ارجاع داده شده‌است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می‌شوند. در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده‌است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است. استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO/TS 80004-4, Nanotechnologies- Vocabulary- Part 4: Nanostructured materials

یادآوری- استاندارد ملی ایران شماره ۴-۱۸۳۹۲: سال ۱۳۹۳، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۴: مواد نانوساختاریافته، با استفاده از استاندارد ISO 80004-4: 2011 تدوین شده‌است.

2-2 ISO/TS 80004-6, Nanotechnologies- Vocabulary- Part 6: Nano-object characterization

یادآوری- استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۶-۸۰۰۰۴: سال ۱۴۰۱، فناوری نانو- واژه‌نامه- قسمت ۶: مشخصه‌یابی نانوشیء، با استفاده از استاندارد ISO 80004-6: 2021 تدوین شده‌است.

1- Near Infrared
2- Chiral
3- Integrated

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، علاوه بر اصطلاحات و تعاریف ارائه شده در استانداردهای ISO/TS 80004-4 و ISO/TS 80004-6 اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به کار می‌رود.^۱

۱-۳

دستوارگی

chirality

نماد برداری که برای توصیف ساختار یک نانولوله کربنی تک‌دیواره (SWCNT) استفاده می‌شود.

۲-۳

شاخص‌های دستوار

chiral indices

دو عدد صحیح که بردار دستوار نانولوله کربنی تک‌دیواره (SWCNT) را تعیین می‌کنند.

۳-۳

غلظت جرمی نسبی

relative mass concentration

غلظت جرمی گونه‌های نانولوله کربنی نسبت به غلظت جرمی متداول‌ترین گونه‌ها است.

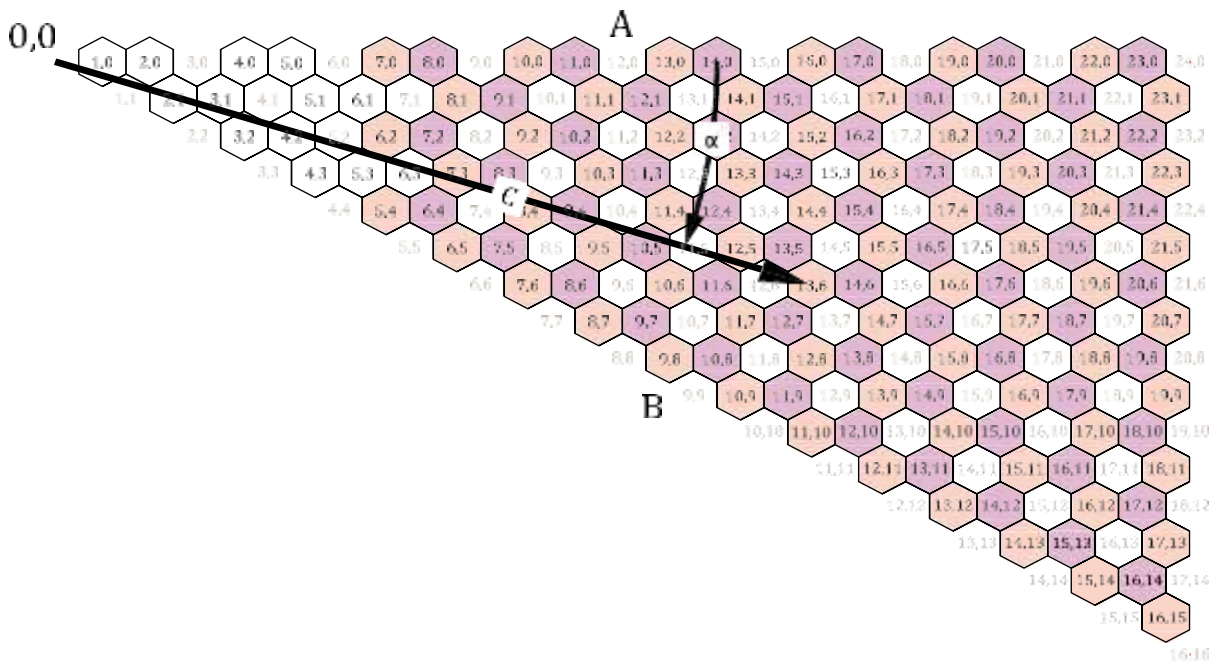
۴ اصول کاف نواری فوتولومینسانس SWCNTs

۱-۴ ساختار SWCNTs

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره از یک لایه گرافنی استوانه‌ای تشکیل شده است. شکل هندسی خاص SWCNTs برحسب یک بردار دستوار شامل طول (محیط لوله) و یک زاویه دستوار α (از 0° تا 30°) تعریف می‌شود. به عبارت دیگر، ساختار SWCNTs با شاخص‌های دستوار (n, m) تعریف می‌شود. شکل ۱ ورقه گرافن شاخص‌دار شده با بردار دستوار را برای تعیین ساختار نانولوله نشان می‌دهد و اینکه چگونه بردار شروع شده از نقطه $(0, 0)$ تا نقطه (n, m) نوع نانولوله را تعیین می‌کند [1]. زاویه دستوار، زاویه اندازه‌گیری شده بین ساختار زیگزاگ ($\alpha = 0^\circ$) و بردار دستوار است. هنگامی که زاویه دستوار بین 0° تا 30° باشد، یک ساختار

۱- اصطلاحات و تعاریف به‌کاررفته در استانداردهای IEC و ISO در وبگاه‌های <http://www.electropedia.org/> و <http://www.iso.org/obp> قابل دسترسی است.

دستوار ایجاد می‌شود. نانولوله کربنی تک‌دیواره که دارای بیشینه زاویه دستوار، 30° است، SWCNT صندلی^۱ نامیده می‌شود.



راهنما:

A ساختار زیگزایی

B ساختار صندلی

C بردار دستوار

یادآوری - زاویه دستوار α و بردار دستوار نشان داده شده‌است. شاخص‌های خاکستری رنگ برای نانولوله‌هایی است که فوتولومینسانس نیستند.

شکل ۱- ورقه گرافن شاخص‌دار شده با بردار دستوار برای تعیین ساختار نانولوله

طول بردار دستوار برابر با محیط لوله یا حاصل ضرب π در قطر لوله d_t است. قطر لوله d_t بر حسب (n, m) به دست می‌آید همان‌طور که در فرمول (۱) نشان داده شده‌است:

$$d_t = L/\pi = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (1)$$

که در آن:

d_t قطر SWCNT است؛

L طول بردار دستوار است،

a_{C-C} فاصله نزدیکترین همسایه بین جفت اتم‌های کربن (۰٫۱۴۴ nm) است؛

m یکی از شاخص‌های دستوار است؛

n شاخص دیگر دستوار است.

زاویه دستوار α برحسب (n, m) مطابق با فرمول (۲) تعریف می‌شود:

$$\alpha = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(2n + m)] \quad (2)$$

که در آن:

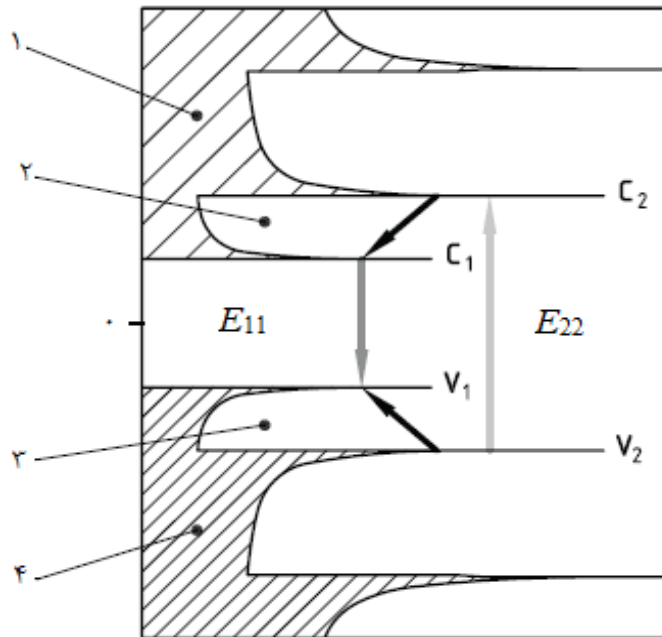
α زاویه دستوار است؛

m یکی از شاخص‌های دستوار است؛

n شاخص دیگر دستوار است.

۲-۴ ساختار نواری و قله‌های PL

چگالی الکترونی^۱ SWCNTs شبه تک‌بعدی^۲ دارای حالت‌های هستند که به‌طور تقریبی همان‌طور که در شکل ۲، نشان داده شده‌است، با قله‌های تیز و نوار^۳ مانند V_1 و V_2 (در نوار ظرفیت) و C_1 و C_2 (در نوار رسانش) است.



راهنما:

۱	نوار رسانش	۳	آسایش غیرتابشی الکترون
۲	آسایش ^۴ غیرتابشی الکترون	۴	نوار ظرفیت

شکل ۲- توصیف کیفی چگالی الکترونی حالت‌ها برای SWCNTs [2]

- 1- Electronic density
- 2- Quasi-one-dimensional
- 3- Van Hove
- 4- Relaxation

انرژی جذب E_{22} و انرژی گسیل فلورسنت E_{11} نیز همانند موقعیت‌های قله‌های ون هوو برای SWCNTs خاص، به ساختار (و بردار دستوار) بستگی دارد. بنابراین، موقعیت‌های قله‌های طیفی متناظر با E_{22} و E_{11} مشخصه ساختار هر SWCNT است و می‌تواند به‌عنوان یک روش اندازه‌گیری برای تعیین جزء SWCNTs در مخلوطی ناشناخته استفاده شود. فرمول (۳) طول‌موج قله را به انرژی گذار مرتبط می‌کند:

$$E = hc/\lambda = hc\bar{\nu} \quad (3)$$

که در آن:

E انرژی گذار؛

c سرعت نور؛

h ثابت پلانک؛

$\bar{\nu}$ موقعیت قله برحسب یکای عدد موج (cm^{-1});

λ طول‌موج فوتون جذب یا گسیل شده‌است.

ساختارهایی که اختلاف $(n - m)$ آن‌ها مضربی از سه است [برای مثال $(۳,۰)$ ، $(۴,۱)$ یا $(۶,۳)$] و ساختارهایی که $n = m$ است، فلورسانس نمی‌شوند زیرا نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با $(n - m)$ برابر با مضربی از سه، شبه‌فلزهایی با یک کاف نواری در گستره meV هستند و ساختارهایی که $n = m$ دارند، فلز هستند (بدون کاف نواری). ساختارهای باقی‌مانده، نیم‌رساناهایی با کاف نواری در حدود $۰,۵ \text{ eV}$ تا ۱ eV ($1 \text{ eV} = 1,60217653(14) \times 10^{-19} \text{ J}$) هستند و می‌توانند در شرایط خاص آماده‌سازی نمونه، فلورسانس شوند.

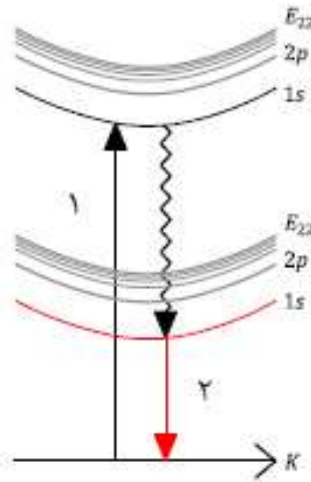
یادآوری - نمونه‌های SWCNT آماده‌شده حاوی ساختارهای مارپیچی چپگرد و راستگرد هستند. موقعیت قله‌های ذاتی سیگنال‌های PL اساساً برای این همپارهای آینه‌ای (قرینه‌پار) یکسان است، اگرچه می‌توانند به‌طور متفاوتی به‌وسیله مواد جذب‌شده تحت‌تأثیر قرار گیرند. همچنین، سطح مقطع آن‌ها نسبت به نور قطبیده می‌تواند متفاوت باشد.

۳-۴ اثرهای اکسیتون

برانگیختگی‌های جفت الکترون-حفره که باعث ایجاد PL می‌شود، با اکسیتون‌ها بهتر توصیف می‌شوند. اکسیتون‌ها نتیجه برهم‌کنش کولنی هستند که برای SWCNTs بسیار مهم هستند و به‌طور قابل‌توجهی بر طیف انرژی (برای مثال با نوارهای جانبی فونون^۲ و چندراهه‌های^۳ اکسیتونی حالت‌های برانگیخته‌شده) و استحکام گذارهای نوری تأثیر می‌گذارد. انرژی پیوند اکسیتون برای SWCNTs با قطر $۰,۸ \text{ nm}$ در یک

1- Enantiomer
2- Phonon
3- Manifolds

ماتریس بسپاری و یک محلول سطح فعال 0.42 eV برآورد شد [3]. این مقدار به طور قابل توجهی به محیط نانولوله بستگی دارد. ساختار نوار اکسیتون در شکل ۳، نشان داده شده است.



راهنما:

- ۱ جذب
۲ گسیل

شکل ۳- توصیف کیفی ساختار نوار اکسیتون SWCNTs

۵ دستگاه NIR-PL

۱-۵ طیف سنج NIR-PL

برای SWCNTs تولید شده به روش نهشت شیمیایی بخار (CVD)^۱ با توزیع قطر معمول از 0.6 nm تا 1.3 nm ، یک آشکارساز NIR که گستره طیفی از 800 nm تا 1600 nm را پوشش می دهد برای آشکارسازی PL نانولوله های کربنی تک دیواره کافی است. اگرچه، برای آشکارسازی سیگنال PL یک نانولوله کربنی با قطر بزرگتر که با روش های تبخیر لیزری و قوس الکتریکی تولید شده است، معمولاً گستره طیفی 1200 nm تا 2000 nm لازم است.

یادآوری ۱- نمونه هایی از مواد آشکارساز InGaAs و InP/InGaAs هستند.

یادآوری ۲- لازم است توان تفکیک طیفی که در یک تک فام سنج^۲ روبشی، تابعی پیچیده از میان گذر^۳ تک فام سازها^۴، افزایش پله ای و پهنای شکاف است، طوری تنظیم شود تا قله های SWCNT مورد نظر در نمونه مشخص شود. به طور کلی، مقادیر میان گذر نزدیک به 10 nm نشان داده شده است که برای بیشتر تعلیقه های سطح فعال SWCNTs کافی است. با سامانه های آشکارساز NIR چند مجرایی، توان تفکیک 5 nm توصیه می شود.

- 1- Chemical Vapor Deposition
- 2- Monochrometer
- 3- Bandpass
- 4- Monochromators

۲-۵ منبع نور

منابع برانگیختگی مانند لامپ‌های زنون یا تنگستن تک‌فام، لیزرهای پیوسته تیتانیوم-یاقوت کبود، لیزرهای دیودی با طول‌موج ثابت یا لیزرهای نور سفید در دسترس هستند.

یادآوری - طول‌موج‌های مناسب لیزرهای دیودی را می‌توان متناسب با توزیع دستوارگی نمونه SWCNT انتخاب کرد (شکل الف-۲ و شکل الف-۴ مشاهده شود).

۶ روش‌های آماده‌سازی نمونه

۱-۶ آماده‌سازی پراکنه برای اندازه‌گیری

برای آماده‌سازی پراکنه مایع SWCNTs، روش اجرایی زیر توصیه می‌شود.

الف - از D_2O به‌عنوان محیط پراکنش استفاده کنید که نور را در گستره وسیعی از فرابنفش-مرئی (UV-Vis) تا 1800 nm عبور می‌دهد.

یادآوری ۱- آب، ماده مناسبی نیست زیرا به شدت نور را در طول‌موج‌های 1400 nm و طول‌موج‌های بلندتر جذب می‌کند.

یادآوری ۲- حلال‌های آلی مانند تولوئن نیز می‌توانند برای محیط پراکنش استفاده شوند [4][5].

ب - از سطح‌فعال‌های محلول در آب که ترجیحاً آنیونی باشند، مانند سدیم دی‌اکسی کلات (SDC)^۱ (خلوص < ۹۶٪)، سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۲ (خلوص < ۹۵٪)، سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS)^۳ (خلوص < ۹۵٪) یا سدیم کلات (SC)^۴ (خلوص < ۹۸٪) به‌عنوان پراکنش‌یار^۵ استفاده کنید.

یادآوری ۳- تحقیقات اخیر استفاده از سدیم دی‌اکسی کلات (SDC) را بیش از سایر پراکنش‌یارها پیشنهاد می‌کند [6].

یادآوری ۴- برای کاربردهای زیست‌شناختی، DNA و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)^۶ ترجیحاً به‌عنوان پراکنش‌یارها استفاده می‌شوند [7][8].

پ - یک محلول D_2O از یک پراکنش‌یار، با غلظت تقریباً ۱٪ کسر جرمی آماده کنید.

ت - مقدار کمی (تقریباً ۱ mg) از نمونه حاوی SWCNTs را به محلول پراکنش‌یار که تقریباً ۲۰ ml است، اضافه کنید.

-
- 1- Sodium DeoxyCholate
 - 2- Sodium Dodecyl Sulfate
 - 3- Sodium DodecylBenzene Sulfonate
 - 4- Sodium Cholate
 - 5- Dispersant
 - 6- PolyEthylene Glycol

ث- برای تسهیل فرایند و به‌دست آوردن پراکنه SWCNT همگن، مخلوط را با استفاده از همگن‌ساز فراصوت، آماده کنید.

یادآوری ۵- مثالی از شرایط آماده‌سازی با صوت در پیوست الف ارائه شده‌است.

یادآوری ۶- حتی پس از مراحل آماده‌سازی با صوت، مقدار قابل‌توجهی از SWCNTs دسته‌شده می‌تواند در محلول ریشال^۱ وجود داشته باشد.

یادآوری ۷- دمای مخلوط را با قراردادن ظرف در یک حمام یخ در طول آماده‌سازی با صوت، پایین نگه‌دارید.

ج- برای جدا کردن SWCNTs دسته‌شده از SWCNTs جداشده، پراکنه را اولتراسانتریفیوژ (فراگریزانه)^۲ کنید و از مواد روماند^۳ برای اندازه‌گیری PL استفاده کنید.

یادآوری ۸- مثالی از شرایط اولتراسانتریفیوژ (فراگریزی) در پیوست الف ارائه شده‌است.

یادآوری ۹- مقادیر زیادی از SWCNTs دسته‌شده در اثر سانتریفیوژ (گریزانه) ناکافی نمونه از هم جدا نمی‌شوند. از سوی دیگر، سانتریفیوژ اضافی باعث کاهش شدید غلظت SWCNTs در محلول می‌شود.

چ- اگر چگالی نوری (OD)^۴ در طول موج برانگیختگی حجم پروب^۵ پس از فراصوت و سانتریفیوژ بالاتر از ۰٫۱ باشد، با محلول سطح‌فعال رقیق کنید تا چگالی نوری کمتر از ۰٫۱ شود.

یادآوری ۱۰- چگالی نوری برحسب cm^{-1} است.

ح- با افزودن مقدار مناسب NaOH، میزان PH محلول را در حدود ۸ تنظیم کنید [9].

۲-۶ آماده‌سازی پراکنه فیلم جامد برای اندازه‌گیری

هنگامی که سیگنال‌های PL بیش از ۱۸۰۰ nm لازم است (برای مثال هنگامی که SWCNTs تولیدشده با روش قوس الکتریکی اندازه قطری بزرگتر از حدود ۱٫۴ nm دارند)، نمونه را با روش زیر آماده کنید.

الف- به‌دنبال همان روش‌های اجرایی از جمله فراصوت و اولتراسانتریفیوژ که در ۶-۱ توضیح داده شده‌است از آب به‌عنوان محیط پراکنش برای به‌دست آوردن ماده روماند استفاده کنید.

ب- ماده روماند را با همان حجم محلول آب-ژلاتین که از استخوان گاو که به‌طور قلیایی فرآوری شده‌است با غلظت ۱۰٪ کسر جرمی مخلوط کنید. در این‌جا، از ژلاتین به‌عنوان عامل تشکیل‌دهنده فیلم استفاده می‌شود [۱۰].

پ- محلول مخلوط‌شده را بر روی یک بستره کوارتز در شرایط محیطی بریزید و اجازه دهید تا خشک شود (۱۰ ساعت یا بیشتر). این کار منجر به تشکیل یک فیلم نوری یکنواخت می‌شود که در آن SWCNTs به‌طور همگن پراکنده می‌شوند.

1- Micelle
2- Ultracentrifuge
3- Supernatant
4- Optical Density
5- Probe volume

۷ روش‌های اجرایی اندازه‌گیری

طیف PL نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره باید به صورت زیر اندازه‌گیری شود (شکل الف-۱ و شکل الف-۳ مشاهده شود).

الف- منبع نور، طیف‌سنج و آشکارساز را روشن کنید و تا رسیدن به حالت پایداری صبر کنید.

ب- عوامل دستگامی وابسته به طول موج و شدت‌های برانگیختگی را کالیبره کنید. برای کالیبراسیون سامانه PL، توصیه می‌شود که از یک منبع نوری که مقادیر طول موج قابل‌ردیابی در دستگام بین‌المللی یکاها (SI) را ارائه می‌دهد برای تصحیح سیگنال آشکارساز گسیلی دستگام استفاده شود و برای تصحیح سیگنال آشکارساز مرجع برانگیختگی دستگام از یک آشکارساز کالیبره شده استفاده شود.

یادآوری- مقادیر مرجع طول موج را می‌توان در مرجع [28] یافت.

پ- نمونه SWCNT را مطابق راهنمای طیف‌سنج در موقعیت صحیح قرار دهید. برای این که این روش به خوبی عمل کند، آگاهی قبلی درباره گستره قطر SWCNT لازم است. طول موج‌های برانگیختگی باید با نمونه مورد بررسی مطابقت داده شود.

توصیه می‌شود سلول نمونه نسبت به طول موج برانگیختگی و گسیل شفاف باشد.

ت- طیف PL را اندازه‌گیری کنید. توصیه می‌شود طول موج‌های برانگیختگی طوری انتخاب شود تا برانگیختگی در گستره انواع گونه‌های SWCNT برای آنالیز در نمونه ایجاد کند. یک مجموعه متراکم از طول موج‌های برانگیختگی ممکن است برای تولید یک نقشه دوبعدی برانگیختگی-گسیل کامل استفاده شود یا از سوی دیگر مجموعه‌ای پراکنده (غیرمتراکم) از طول موج‌های برانگیختگی ممکن است برای تولید طیف‌های گسیل استفاده شود که می‌توان با استفاده از شناخت موقعیت قله‌های SWCNT آنالیز کرد [2][9][11][12][13].

ث- توصیه می‌شود چندین نمونه محلول با غلظت‌های مختلف نیز اندازه‌گیری شود تا از خطی بودن اطمینان حاصل شود و بررسی شود که نمونه در طول دوره اندازه‌گیری آسیب نبیند.

ج- برای به دست آوردن یک نقشه برانگیختگی-گسیل تصحیح‌شده یا مجموعه‌ای تصحیح‌شده از طیف‌های گسیل همبسته با طول موج برانگیختگی، داده‌ها را جمع‌آوری کنید.

برای نقشه دوبعدی برانگیختگی-گسیل توصیه می‌شود که یکاهای مقیاس عمودی مشخص شوند.

۸ تحلیل داده‌ها و تفسیر نتایج

۸-۱ قوانین تجربی برای ارزیابی ساختاری

برای تحلیل طیف از تعداد زیادی SWCNTs در تعلیق آبی^۱ SDS، مقررات تجربی مربوط به موقعیت قله به ساختار (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نشان داده‌شده در فرمول‌های (۴) و (۵) اعمال می‌شود [2][9][11]:

$$\bar{\nu}_{11} = \frac{1 \times 10^7}{157,5 + 1066,9d_t} + \frac{A_1 \cos 3\alpha}{d_t^2} \quad (4)$$

که در آن:

$\bar{\nu}_{11}$ موقعیت قله گسیل است، برحسب یکای عدد موج (cm^{-1}) بیان می‌شود؛
 d_t قطر SWCNTs برحسب یکای نانومتر (nm) بیان می‌شود؛
 A_1 برای حالت‌های (n-m) های (۳, ۱) و (۳, ۲) به ترتیب 710 cm^{-1} و 369 cm^{-1} است؛
 α زاویه دستوار ($^\circ$) است.

و

$$\bar{\nu}_{22} = \frac{1 \times 10^7}{145,6 + 575,7d_t} + \frac{A_2 \cos 3\alpha}{d_t^2} \quad (5)$$

که در آن:

$\bar{\nu}_{22}$ موقعیت قله جذب است، برحسب یکای عدد موج (cm^{-1}) بیان می‌شود؛
 d_t قطر SWCNTs برحسب یکای نانومتر (nm) بیان می‌شود؛
 A_2 برای حالت‌های (n-m) های (۳, ۱) و (۳, ۲) به ترتیب 1375 cm^{-1} و 1475 cm^{-1} است؛
 α زاویه دستوار ($^\circ$) است.

خطاهای استفاده از این فرمول‌ها کم و در همه موارد از 65 cm^{-1} کمتر است که بسیار کمتر از عرض خط طیفی 150 cm^{-1} تا 200 cm^{-1} است [2][9][11].

یادآوری ۱- پارامترهای A_1 و A_2 برای پیش‌بینی مقادیر آزمایشگاهی براساس برازش نیمه تجربی هستند [2]. این مقادیر به نوع SWCNTs بستگی دارد [2].

یادآوری ۲- موقعیت‌های قله طیفی نسبت به حلال [14]، پوشش سطح‌فعال [15] و وضعیت پر شدن SWCNTs بسیار حساس هستند [16][17].

یادآوری ۳- اخیراً نقش جامع‌تری برای انرژی گذار نوری برای SWCNTs معلق در خلأ گزارش شده‌است [13].

۸-۲ تعیین شاخص‌های دستوار SWCNTs نیم‌رسانا در یک نمونه

سیگنال‌های PL از نانولوله‌های (n, m) با شروع طیف‌های گسیلی که برای حساسیت وابسته به طول‌موج سامانه آشکارسازی و شدت برانگیختگی وابسته به طول‌موج در نمونه تصحیح‌شده است، به‌دست می‌آیند. برای هر گونه‌ای، شدت گسیل E_{11} در بیشینه برانگیختگی E_{22} آن در سراسر قله‌های طیفی باید یکپارچه شود. اگر در خصیصه‌های گسیل هم‌پوشانی وجود داشته باشد، بزرگی مؤلفه‌های جداگانه باید با شبیه‌سازی منحنی گسیل (نتایج) آزمایشگاهی به‌عنوان مجموع قله‌ها که هر کدام یک تابع ویت^۱ با پارامترهای پهنا و شکل مناسب هستند، به‌دست آید.

هر سیگنال PL از (n, m) آزمایشگاهی که به‌عنوان یک ناحیه در نقشه‌برداری PL بیان می‌شود، حاصل ضرب غلظت جرمی نسبی گونه‌های (n, m) نانولوله کربنی تک‌دیواره در سطح‌مقطع PL برای آن گونه (n, m) است. سطح مقطع PL حاصل ضرب سطح‌مقطع جذب E_{22} و بازده کوانتومی PL است. با این فرض که سطح مقطع جذب و بازده کوانتومی PL برای هر (n, m) ثابت است، بنابراین غلظت‌های جرمی نسبی گونه‌های (n, m) را می‌توان با تقسیم سیگنال‌های آزمایشگاهی (n, m) بر سطح‌مقطع PL متناظر آن به‌دست آورد. توزیع اندازه قطر از غلظت جرمی نسبی هر نمونه (n, m) نانولوله کربنی تک‌دیواره به‌دست می‌آید. هر دو این مقادیر به‌وسیله اثرات بیرونی (مانند دوپه شدن^۲) با بازده کوانتومی PL که به‌طور خاص متغیر است، اصلاح می‌شوند. این موارد باید هنگام تعیین توزیع (n, m) براساس شدت PL در نظر گرفته شوند.

یادآوری ۱- مقادیر درست سطح‌مقطع PL برای همه نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (n, m) هنوز مشخص نشده‌است. نتایج آزمایشگاهی و نظری برای برخی از SWCNTs در دسترس است [8][18][19]. نشان دادن شدت‌های PL به جای غلظت جرمی موردپذیرش است زیرا اطلاعات سطح‌مقطع PL در منابع علمی محدود است.

یادآوری ۲- سطح مقطع PL متغیر است. دوپه شدن، آسیب و سایر اثرات می‌تواند باعث تغییرات بسیار بزرگ (در مرتبه بزرگی) در شدت PL شود.

۹ عدم قطعیت

در حال حاضر، مشخصه‌یابی NIR-PL نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره با ریسک عدم قطعیت‌هایی همراه است که ناشی از:

الف- تخصیص نادرست یک نوارکناری^۳ به یک گونه (n, m) ؛

ب- وجود دسته‌های SWCNT در نمونه؛

پ- وجود نانولوله‌های کربنی دودیواره در نمونه؛

یادآوری- گسیل از نانولوله‌های کربنی دودیواره در حال حاضر بحث‌برانگیز است [20].

1- Voigt
2- Doping
3- Sideband

- ت- جذب PL به وسیله محیط تعلیق کننده؛
- ث- خودجذبی PL به وسیله SWCNTs؛
- ج- تبدیل افزایشی PL نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره [21]؛
- چ- پراکنش یار و حلال‌هایی که می‌توانند شدت PL را تغییر دهند؛
- ح- دوپه‌شدن و نقص‌های SWCNTs [22] [23]؛
- خ- ناخالصی‌های فلورسنت؛
- د- رابطه بین کسر جرمی، طول، چگالی نوری و شدت فوتولومینسانس SWCNT که هنوز تحت بررسی است [24]؛
- ذ- پایداری و همگنی پراکنه؛
- ر- pH پراکنه.

۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حاوی اطلاعاتی باشد که در استاندارد ISO/IEC 17025 لازم است و با موارد زیر تکمیل شده است (به پیوست الف مشاهده شود):

- الف- تمام اطلاعات لازم برای فرآیندهای آماده‌سازی با صوت^۱ و اولتراسانتریفیوژ؛
- ب- pH پراکنه؛
- پ- نوع دستگاه مورد استفاده؛
- ت- موقعیت‌های قله گسیل و جذب برای هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در نمونه؛
- ث- شدت‌های PL یکپارچه برای هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در نمونه؛
- ج- بحث عدم قطعیت از جمله هرگونه اطلاعات درباره محیط شیمیایی/فیزیکی که می‌تواند باعث تغییر در شدت PL شود.

پیوست الف (آگاهی دهنده)

مطالعات موردی

الف- ۱ کلیات

تعیین انواع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در چندین نمونه SWCNT و شدت‌های فوتولومینسانس نسبی یکپارچه آن‌ها براساس آنالیز PL به‌دست آمده‌است. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره مورد بررسی با سنتز تف‌کافتی (پیرولیتی)^۱ تزریق مستقیم (DIPS)^۲ که یکی از روش‌های CVD [25] است و روش تبخیر لیزر تپی (PLV) [26] تولید شده‌است. جزئیات روش‌های اجرایی آزمایشگاهی برای هر روش تولید SWCNTs توضیح داده شده‌است.

الف- ۲ نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره سنتز شده با روش DIPS

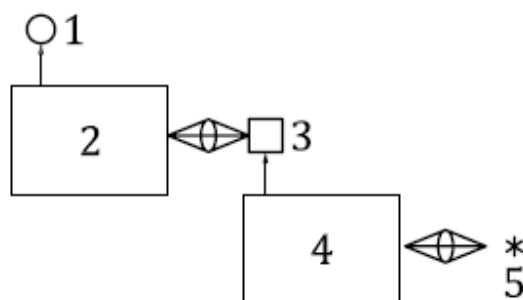
الف- ۱-۲ آماده‌سازی نمونه

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، رشدیافته به روش DIPS (حدود ۱ mg) که در حدود ۱۵ ml از D₂O حاوی ۱٪ (کسر جرمی) SDBS با استفاده از یک همگن‌ساز فراصوت مجهز به سوزن با آلیاژ تیتانیوم (قطر نوک ۱۳ mm) پراکنده شود. یک فراصوت تپی (روشن: ۱ s، خاموش: ۲ s) با قدرت ۲۰۰ W به مدت ۳۰ دقیقه اعمال شود. از ویال^۳ ۲۰ ml به‌عنوان یک ظرف نمونه استفاده شود. سپس هر ۱۲۷۶۰۰ g محلول به مدت ۲/۵ ساعت با همزن چرخشی، سانتریفیوژ شده و از مواد روماند روی سطح استفاده شود.

الف- ۲-۲ اندازه‌گیری‌های PL

فوتولومینسانس با یک طیف‌سنج فلوئورسانس^۴ مجهز به یک لامپ زنون و یک فزون‌ساز فوتونی^۵ اندازه‌گیری می‌شود (شکل الف-۱ مشاهده شود). پهنای عبور نور عبوری و مراحل روبش به ترتیب ۵ nm و ۱۰ nm بودند که این پارامترها برای برانگیختگی و گسیل به‌کار گرفته شده بودند.

1- Pyrolytic
2- Direct Injection Pyrolytic Synthesis
3- Vial
4- Spectrofluorometer
5- Photomultiplier



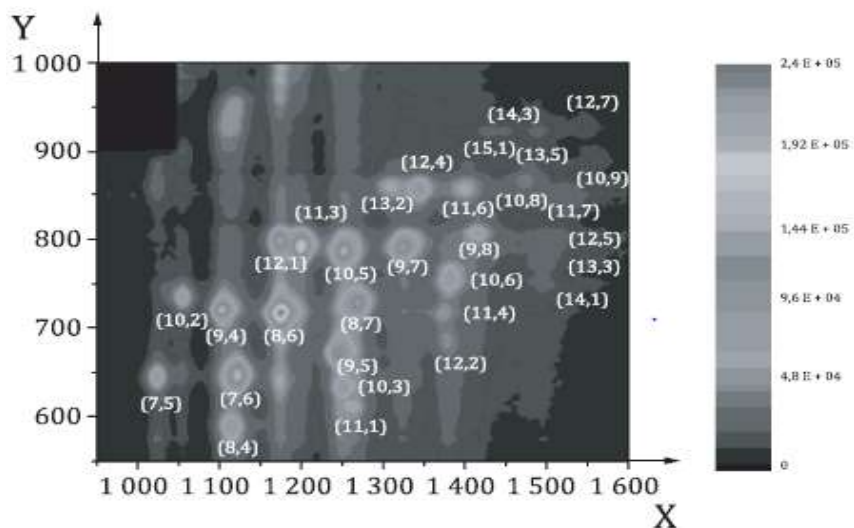
راهنما:

۱	فزون ساز فوتونی	۴	تکفام ساز برانگیختگی
۲	تکفام ساز گسیل	۵	لامپ زنون
۳	سلول نمونه		

شکل الف - ۱- نمایش طرحواره از چیدمان دستگاه‌های آزمایشگاهی

هر قله PL در نقشه دوبعدی برانگیختگی/گسیل PL را می‌توان به شاخص‌های مجزای دستوار (n, m) طبق فرمول‌های ۸-۱ نسبت داد. برای مثال، شکل الف-۲ یک نمودار کانتور (مرزی)^۱ دو بعدی معمول از نقشه‌های فوتولومینسانس فرسرخ نزدیک DIPS-SWCNTs/SDBS/D₂O را نشان می‌دهد. موقعیت‌های قله PL که به‌طور آزمایشگاهی اندازه‌گیری می‌شوند، با موقعیت‌هایی مقایسه می‌شوند که به‌طور تجربی تعیین شده‌است که با یک (n, m) معین مطابقت دارند [11]. همان‌طور که در شکل الف-۲ نشان داده شده‌است، شناسایی (n, m) نشان داده شده با یک قله PL زمانی می‌تواند انجام شود که تفاوت بین موقعیت‌های قله آزمایشگاهی و تجربی کمتر از 65 cm^{-1} باشد.

یادآوری - داده‌های تجربی تعیین شده قله‌های گسیل و جذب برای ۲۲۰ نانولوله کربنی تک‌دیواره (n, m) در محلول ریشال SDS در مرجع [۱۱] ارائه شده‌است.



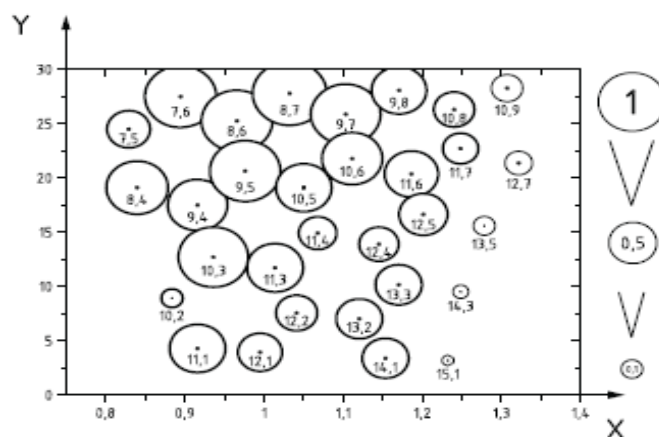
راهنما:

X طول موج گسیل، برحسب nm
Y طول موج برانگیختگی، برحسب nm

شکل الف-۲- نمودار کانتور دوبعدی نقشه‌های فوتولومینسانس فروسرخ نزدیک
DIPS-SWCNTs/SDBS/D₂O [27]

الف-۲-۳ شدت‌های PL یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا

شکل الف-۳ شدت‌های PL نسبی یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا را در DIPS-SWCNTs نشان می‌دهد (شکل الف-۲ مشاهده شود) که برحسب توابعی از قطر و زاویه دستوار لوله‌ها ترسیم شده‌است که اندازه هر دایره نشان‌دهنده شدت PL نسبی یکپارچه است. شدت‌های PL نسبی یکپارچه به‌دست آمده از همه انواع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در جدول الف-۱ ارائه شده‌است.



راهنما:

X قطر، برحسب nm
Y زاویه دستوار، برحسب nm

یادآوری- مساحت دایره‌ها متناسب با شدت‌های PL نسبی یکپارچه از نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا است.

شکل الف-۳- شدت‌های PL نسبی یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در
DIPS-SWCNTs/SDBS/D₂O [27]

جدول الف-۱- شدت‌های PL نسبی یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در [27] DIPS-SWCNT

(n, m)	قطر (nm)	زاویه دستوار (درجه)	موقعیت قله گسیل (nm)	موقعیت قله جذب (nm)	شدت PL یکپارچه نسبت به گونه‌های با بالاترین شدت
(۷, ۵)	۰٫۸۲۹	۲۴٫۵۰	۱۰۲۴	۶۴۵	۰٫۵۵ ± ۰٫۰۳
(۸, ۴)	۰٫۸۴۰	۱۹٫۱۱	۱۱۱۴	۵۸۹	۰٫۷۱ ± ۰٫۰۴
(۱۰, ۲)	۰٫۸۸۴	۸٫۹۵	۱۰۵۵	۷۳۵	۰٫۴۶ ± ۰٫۰۳
(۷, ۶)	۰٫۸۹۵	۲۷٫۴۶	۱۱۲۱	۶۴۷	۰٫۹۶ ± ۰٫۰۸
(۱۱, ۱)	۰٫۹۱۶	۴٫۳۱	۱۲۶۴	۶۱۱	۰٫۳۲ ± ۰٫۰۳
(۹, ۴)	۰٫۹۱۶	۱۷٫۴۸	۱۱۰۴	۷۲۱	۰٫۹۸ ± ۰٫۰۸
(۱۰, ۳)	۰٫۹۳۶	۱۲٫۷۳	۱۲۵۱	۶۳۳	۰٫۵۴ ± ۰٫۰۶
(۸, ۶)	۰٫۹۶۶	۲۵٫۲۸	۱۱۷۵	۷۱۷	۱٫۰۰ ± ۰٫۰۶
(۹, ۵)	۰٫۹۷۶	۲۰٫۶۳	۱۲۴۶	۶۷۲	۰٫۵۸ ± ۰٫۰۷
(۱۲, ۱)	۰٫۹۹۵	۳٫۹۶	۱۱۷۳	۷۹۷	۰٫۶۶ ± ۰٫۰۶
(۱۱, ۳)	۱٫۰۱۴	۱۱٫۷۴	۱۱۹۹	۷۹۵	۰٫۷۵ ± ۰٫۰۵
(۸, ۷)	۱٫۰۳۲	۲۷٫۸۰	۱۲۶۷	۷۲۸	۰٫۶۶ ± ۰٫۰۵
(۱۲, ۲)	۱٫۰۴۱	۷٫۵۹	۱۳۷۹	۶۸۷	۰٫۱۴ ± ۰٫۰۲
(۱۰, ۵)	۱٫۰۵۰	۱۹٫۱۱	۱۲۵۲	۷۸۷	۰٫۶۱ ± ۰٫۰۳
(۹, ۷)	۱٫۱۰۳	۲۵٫۸۷	۱۳۲۴	۷۹۱	۰٫۵۱ ± ۰٫۰۳
(۱۰, ۶)	۱٫۱۱۱	۲۱٫۷۹	۱۳۸۲	۷۵۶	۰٫۳۱ ± ۰٫۰۲
(۱۳, ۲)	۱٫۱۲۰	۷٫۰۵	۱۳۱۰	۸۵۷	۰٫۳۶ ± ۰٫۰۵
(۱۲, ۴)	۱٫۱۴۵	۱۳٫۹۰	۱۳۴۳	۸۵۵	۰٫۳۴ ± ۰٫۰۴
(۹, ۸)	۱٫۱۷۰	۲۸٫۰۵	۱۴۱۴	۸۰۶	۰٫۱۴ ± ۰٫۰۳
(۱۱, ۶)	۱٫۱۸۶	۲۰٫۳۶	۱۳۹۹	۸۵۵	۰٫۳۰ ± ۰٫۰۲
(۱۲, ۵)	۱٫۲۰۱	۱۶٫۶۳	۱۵۰۱	۷۹۷	۰٫۱۵ ± ۰٫۰۱
(۱۵, ۱)	۱٫۲۳۲	۳٫۲۰	۱۴۲۷	۹۲۳	۰٫۰۲۲ ± ۰٫۰۰۳
(۱۰, ۸)	۱٫۲۴۰	۲۶٫۳۳	۱۴۷۴	۸۶۵	۰٫۱۵ ± ۰٫۰۱
(۱۴, ۳)	۱٫۲۴۸	۹٫۵۲	۱۴۴۸	۹۲۳	۰٫۰۲۶ ± ۰٫۰۰۷
(۱۳, ۵)	۱٫۲۷۸	۱۵٫۶۱	۱۴۸۹	۹۲۳	۰٫۰۵۲ ± ۰٫۰۰۹
(۱۰, ۹)	۱٫۳۰۷	۲۸٫۲۶	۱۵۵۸	۸۸۶	۰٫۰۷۲ ± ۰٫۰۰۷
(۱۲, ۷)	۱٫۳۲۱	۲۱٫۳۶	۱۵۴۴	۹۲۷	۰٫۰۶۴ ± ۰٫۰۱۱

یادآوری- خطاهای تکرارپذیری شدت PL یکپارچه نسبت به گونه‌های با بالاترین شدت نشان داده شده‌است.

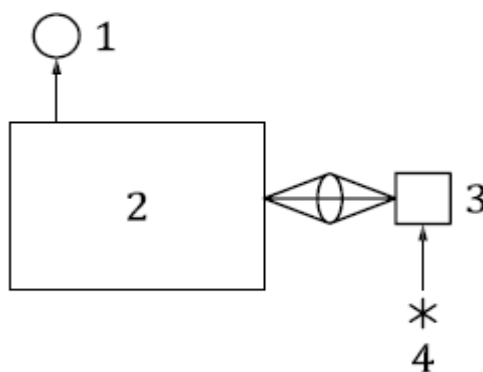
الف-۳ نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره سنتز شده به روش PLV

الف-۳-۱ آماده‌سازی نمونه

نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، رشد یافته به روش PLV (حدود ۱ mg) که در حدود ۱۵ ml از D_2O حاوی ۱٪ (کسر جرمی) SDBS با استفاده از یک همگن‌ساز فراصوت مجهز به سوزن با آلیاژ تیتانیوم (قطر نوک ۱۳ mm) پراکنده شود. یک فراصوت تپی (روشن: ۱ s، خاموش: ۲ s) با قدرت ۲۰۰ W به مدت ۳۰ دقیقه اعمال شود. از ویال ۲۰ ml به‌عنوان یک ظرف نمونه استفاده شود. سپس، هر ۱۲۷۶۰۰ g محلول به مدت ۲/۵ ساعت با همزن چرخشی، سانتریفیوژ شده و از مواد روماند روی سطح استفاده شود.

الف-۳-۲ اندازه‌گیری‌های فوتولومینسانس

فوتولومینسانس با یک سامانه اندازه‌گیری PL ساخته شده بر پایه طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با برانگیختگی لیزر تیتانیوم-یاقوت کبود و آشکارساز InGaAs اندازه‌گیری می‌شود (شکل الف-۴ مشاهده شود). آشکارسازهای استاندارد InGaAs دارای طول موج قطعی در حدود ۱۶۵۰ nm هستند و برای این نوع نمونه مناسب نیستند. توصیه می‌شود یک سامانه NIR-PL توسعه یافته استفاده شود [10][16][20].



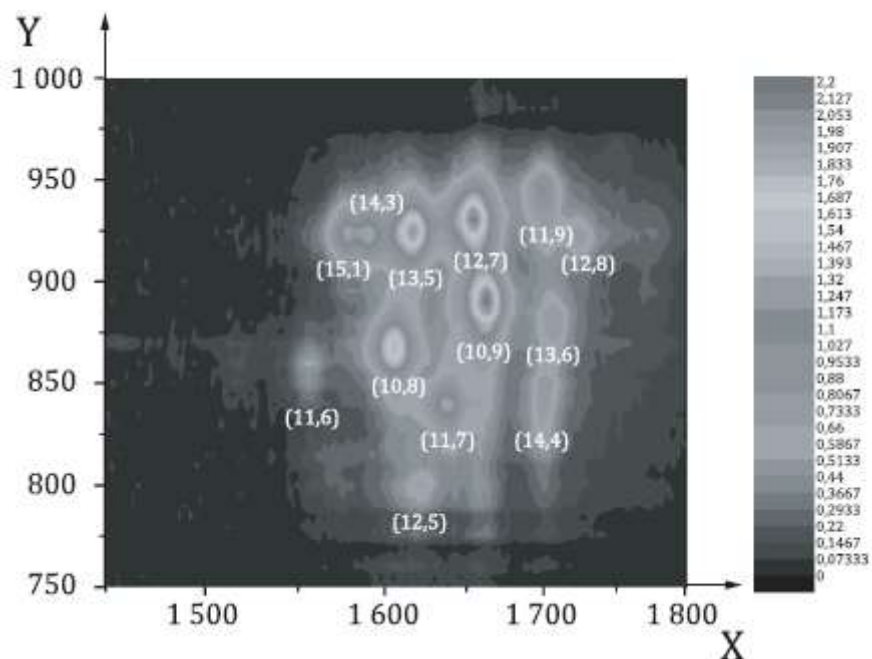
راه‌نما:

۱	آشکارساز
۲	طیف‌سنج FTIR
۳	سلول نمونه
۴	لیزر تیتانیوم-یاقوت کبود

شکل الف-۴ - نمایش طرحواره از چیدمان دستگاه‌های آزمایشگاهی

هر قله PL در نقشه دوبعدی برانگیختگی/گسیل PL را می‌توان به شاخص‌های مجزای دستوار (n, m) طبق فرمول‌های ۸-۱ نسبت داد. برای مثال، شکل الف-۵ یک نمودار کانتور (مرزی) دو بعدی معمول از نقشه‌های فوتولومینسانس فروسرخ نزدیک PLV-SWCNTs/SDBS/ D_2O را نشان می‌دهد. موقعیت‌های قله PL که به‌طور آزمایشگاهی اندازه‌گیری می‌شوند، با موقعیت‌هایی مقایسه می‌شوند که به‌طور تجربی تعیین شده‌است که با یک (n, m) تعیین شده مطابقت دارند [11]. همان‌طور که در شکل الف-۵ نشان داده شده‌است، شناسایی (n, m) نشان داده شده با یک قله PL زمانی می‌تواند انجام شود که تفاوت بین موقعیت‌های قله آزمایشگاهی و تجربی کمتر از 65 cm^{-1} باشد.

یادآوری - داده‌های تجربی تعیین شده قله‌های گسیل و جذب برای ۲۲۰ نانولوله کربنی تک‌دیواره (n, m) در محلول ریشال SDS در مرجع [۱۱] ارائه شده‌است.



راهنما:

X طول موج گسیل، برحسب nm

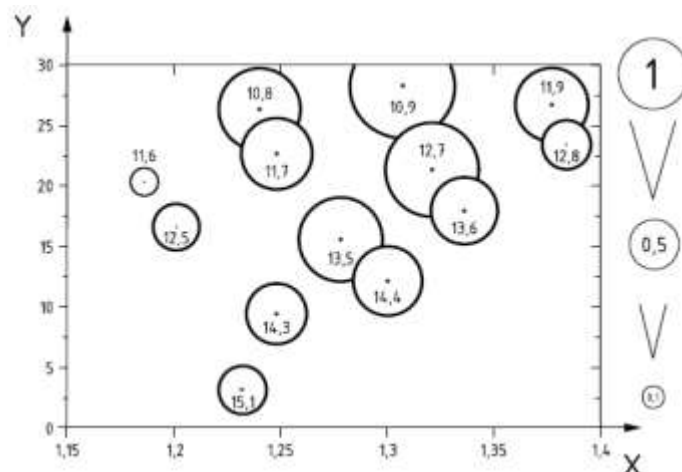
Y طول موج برانگیختگی، برحسب nm

یادآوری - شدت سیگنال به صورت نوار رنگی (یکای دلخواه) نشان داده می‌شود.

شکل الف-۵ - نمودار کانتور دوبعدی نقشه‌های فوتولومینسانس فرسرخ نزدیک
PLV-SWCNTs/SDBS/D₂O [20]

الف-۳-۳ شدت‌های PL یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا

شکل الف-۶ شدت‌های PL نسبی یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا را در PLV-SWCNTs نشان می‌دهد (شکل الف-۵ مشاهده شود) که برحسب توابعی از قطر و زاویه دستوار لوله‌ها ترسیم شده‌است و اندازه هر دایره نشان‌دهنده شدت نسبی یکپارچه PL است. شدت‌های PL نسبی یکپارچه به دست آمده از همه انواع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در جدول الف-۲ ارائه شده‌است.



راهنما:

X قطر، بر حسب nm

Y زاویه دستوار، بر حسب درجه

یادآوری - مساحت دایره‌ها متناسب با شدت PL یکپارچه از نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا است.

شکل الف-۶- شدت‌های PL نسبی یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در

PLV-SWCNTs/SDBS/D₂O [20]

جدول الف-۲- شدت‌های نسبی PL یکپارچه هر نوع (n, m) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نیم‌رسانا در

PLV-SWCNTs [20]

شدت PL یکپارچه نسبت به گونه‌های با بالاترین شدت	موقعیت قله جذب (nm)	موقعیت قله گسیل (nm)	زاویه دستوار (درجه)	قطر (nm)	(n, m)
0.087 ± 0.004	۸۶۰	۱۴۰۱	۲۰٫۳۶	۱٫۱۸۶	(۱۱، ۶)
0.32 ± 0.02	۷۹۵	۱۵۰۱	۱۶٫۶۳	۱٫۲۰۱	(۱۲، ۵)
0.38 ± 0.03	۹۲۲	۱۴۳۱	۳٫۲۰	۱٫۲۳۲	(۱۵، ۱)
0.88 ± 0.02	۸۷۱	۱۴۷۷	۲۶٫۳۳	۱٫۲۴۰	(۱۰، ۸)
0.42 ± 0.06	۹۲۲	۱۴۵۳	۹٫۵۲	۱٫۲۴۸	(۱۴، ۳)
0.49 ± 0.02	۸۳۸	۱۵۱۹	۲۲٫۶۹	۱٫۲۴۸	(۱۱، ۷)
0.78 ± 0.04	۹۲۴	۱۴۹۳	۱۵٫۶۱	۱٫۲۷۸	(۱۳، ۵)
0.42 ± 0.05	۸۴۴	۱۶۲۷	۱۲٫۲۲	۱٫۳۰۰	(۱۴، ۴)
1.00 ± 0.03	۸۹۱	۱۵۶۳	۲۸٫۲۶	۱٫۳۰۷	(۱۰، ۹)
0.99 ± 0.08	۹۳۰	۱۵۵۱	۲۱٫۳۶	۱٫۳۲۱	(۱۲، ۷)
0.30 ± 0.02	۸۷۶	۱۶۳۹	۱۷٫۹۹	۱٫۳۳۶	(۱۳، ۶)
0.43 ± 0.02	۹۴۹	۱۶۲۴	۲۶٫۷۰	۱٫۳۷۷	(۱۱، ۹)
0.27 ± 0.03	۹۱۹	۱۶۶۴	۲۳٫۴۱	۱٫۳۸۴	(۱۲، ۸)

یادآوری - خطاهای تکرارپذیری شدت PL یکپارچه نسبت به گونه‌های با بالاترین شدت نشان داده شده‌است.

کتابنامه

- [1] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London. 1998. pp. 37–39. ISBN 1-86094-223-7
- [2] Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E., Weisman R.B. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. 2002, 298(5602), pp. 2361–2366
- [3] Wang F., Dukovic G., Brus L.E., Heinz T.F. The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science*. 2005, 308(5723), pp. 838–841
- [4] Nish A., Hwang J.-Y., Doig J., Nicholas R.J. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nature Nanotechnol.* 2007, 2, pp. 640–646
- [5] Chen F., Wang B., Chen Y., Li L.-J. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers. *Nano Lett.* 2007, 7(10), pp. 3013–3017
- [6] Decker J.E., Hight Walker A.R., Bosnick K., Clifford C.A., Dai L., Fagan J., Hooker S., Jakubek Z.J., Kingston C., Makar J., Mansfield E., Postek M.T., Simard B., Sturgeon R., Wise S., Vladar A.E., Yang L., Zeisler R. Sample preparation protocols for realization of reproducible characterization of single-wall carbon nanotubes. *Metrologia*. 2009, 46(6), pp. 682
- [7] Zheng M., Jagota A., Semke E.D., Diner B.A., McLean R.S., Lustig S.R., Richardson R.E., Tassi N.G. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nat. Mater.* 2003, 2(5), pp. 338–342
- [8] Kam N.W.S., O’Connell M., Wisdom J.A., Dai H. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005, 102(33), pp. 11600–11605
- [9] Weisman R.B. Fluorescence Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes. In: Rotkin S.V., Subramoney S. (Eds.) *Applied Physics of Carbon Nanotubes: Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices*. Springer, Berlin. 2005, pp. 183–202
- [10] Iakoubovskii K., Minami N., Kazaoui S., Ueno T., Miyata Y., Yanagi K., Kataura H., Ohshima S., Saito T., *J. Phys. Chem. B*. 2006, 110(35), pp. 17420–17424
- [11] Weisman R.B., Bachilo S.M. Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot. *Nano Letters*. 2003, 3(9), pp. 1235–1238
- [12] Tsyboulski D.A., Rocha J.-D.R., Bachilo S.M., Cognet L., Weisman R.B. Structure-Dependent Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2007, 7(10), pp. 3080–3085
- [13] Liu K., Deslippe J., Xiao F., Capaz R.B., Hong X., Aloni S., Zettl A., Wang W., Bai X., Louie S.G., Wang E., Wang F. An atlas of carbon nanotube optical transitions. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7(5), pp. 325–329
- [14] Ohno Y., Maruyama S., Mizutani T. Environmental Effects on Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes. In: Marulanda J.M. (ed.) *Carbon Nanotubes*. IntechOpen, 2010. DOI: 10.5772/39421

- [15] Okazaki T., Saito T., Matsuura K., Ohshima S., Yumura M., Iijima S. Photoluminescence Mapping of “As-Grown” Single-Walled Carbon Nanotubes: A Comparison with Micelle-Encapsulated Nanotube Solutions. *Nano Letters*. 2005, 5(12), pp. 2618–2623
- [16] Okazaki T., Okubo S., Nakanishi T., Joung S.-K., Saito T., Otani M., Okada S., Bandow S., Iijima S. Optical Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130 (12), pp. 4122–4128
- [17] Cambré S., Wenseleers W. Separation and Diameter-Sorting of Empty (End-Capped) and Water-Filled (Open) Carbon Nanotubes by Density Gradient Ultracentrifugation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50(12), pp. 2764–2856
- [18] Reich S., Thomsen C., Robertson J. Exciton resonances quench the photoluminescence of zigzag carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95(7), 077402
- [19] Oyama Y., Saito R., Sato K., Jiang J., Samsonidze G.G., Grüneis A., Miyauchi Y., Maruyama S., Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*. 2006, 44(5), pp. 873–879
- [20] Okazaki T., Bandow S., Tamura G., Fujita Y., Iakoubovskii K., Kazaoui S., Minami N., Saito T., Suenaga K., Iijima S. Photoluminescence quenching in peapod-derived double-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 2006, 74, 153404–
- [21] Akizuki N., Aota S., Mouri S., Matsuda K., Miyauchi Y. Efficient near-infrared up-conversion photoluminescence in carbon nanotubes. *Nat. Commun.* 2015, 6(8920). DOI: 10.1038/ncomms9920
- [22] Ghosh S., Bachilo S.M., Simonette R.A., Beckingham K.M., Weisman R.B. Oxygen doping modifies near-infrared band gaps in fluorescent single-walled carbon nanotubes. *Science*. 2010, 330(6011), pp. 1656–1659
- [23] Piao Y., Meany B., Powell L.R., Valley N., Kwon H., Schatz G.C., Wang Y. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects. *Nat. Chem.* 2013, 5(10), pp. 840–845
- [24] Fagan J.A., Simpson J.R., Bauer B.J., Lacerda S.H., Becker M.L., Chun J., Migler K.B., Walker A.R., Hobbie E.K. Length-dependent optical effects in single-wall carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129(34), pp. 10607–10612
- [25] Saito T., Ohshima S., Xu W.-C., Ago H., Yumura M., Iijima S. Size Control of Metal Nanoparticle Catalysts for the Gas-Phase Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2005, 109(21), pp. 10647–10652
- [26] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 243(1–2), p. 49–54
- [27] Okazaki T., Saito T., Matsuura K., Ohshima S., Yumura M., Oyama Y., Saito R., Iijima S. Photoluminescence and population analysis of single-walled carbon nanotubes produced by CVD and pulsed-laser vaporization methods. *Chem. Phys. Lett.* 2006, 420, p. 286–290
- [28] Sansonetti J.E., Martin W.C. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. American Institute of Physics, 2005. DOI: 10.1063/1.1800011. Available from: <https://www.nist.gov/pml/handbook-basic-atomic-spectroscopic-data>