

# חיישני ריח מולקולריים: רכיבים חשמליים היברידיים-אנאורגניים

אייל קפואה\*

לפני כמאה שנה. יתרה מזאת, רק לפני כשלושים שנה מחשב ביתי היה בגדר דבר נדיר ביותר, ואילו היום בכל בית ישנם מספר מכשירים טכנולוגיים מתקדמים, המאפשרים לנו לקבל מידע מגוון ורחב מכל קצוות העולם. אנו חבים, במידה רבה, שינויים אלה לאותם רכיבים חשמליים מזעריים, בהם נמנים: הנגדים, הקבלים, הדיודות ועוד. הסיפור הפרטי שלנו מתחיל בתקופת מלחמת העולם הראשונה, כאשר הומצא רכיב חשמלי חדשני אשר איפשר לשלוט על זרם האלקטרונים ברכיב. רכיב זה, הידוע כ'שפופרת הוואקום', איפשר מאוחר יותר את פיתוח המחשבים הראשונים, כמו זה העומד היום בפרוזדור המחלקה למדעי המתמטיקה והמחשבים במכון ויצמן. שפופרות הוואקום נעלמו מהעולם עם המצאתו של רכיב חשמלי קטן נוסף בשנות החמישים, על ידי ויליאם שוקלי

מאמר זה סוקר פיתוח חדשני של מערכת חיישני ריח מולקולריים הפועלת כ'אף מלאכותי'. מערכת זו מסוגלת להבחין בנוכחות של כמויות מזעריות של חומרים רבים, לרבות חומרים שאינם ניתנים לגילוי בשום אמצעי אחר ל'אף מלאכותי' מסוג זה ישנם יישומים בתחומים רבים, לדוגמה: בתעשיות המזון, הקוסמטיקה, הבריאות, הסביבה והביטחון.

## התפתחות טכנולוגית

מאז גילויה של תופעת זרימת האלקטרונים בסיבים מתכתיים לפני כמאה וחמישים שנה, והטמעת יישומיה בחיי היום יום, אנו עדים לשינויים גלובליים וטכנולוגיים בכל רחבי תבל. אורח חיינו היום שונה בתכליתו מאורח החיים

\* ד"ר אייל קפואה, המחלקה לפיסיקה כימית במכון ויצמן למדע

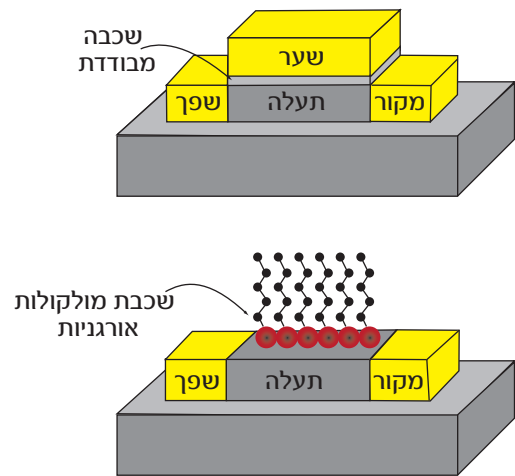
עיכול שכבות ננומטריות, חוטים מתכתיים זעירים ועוד. תהליך ייצור הטרנזיסטורים נעשה בחדרים נקיים. רמת הנקיון בחדר נקבעת על פי מספר חלקיקים שגודלם כחצי מיקרון בנפח אוויר של מטר מעוקב. כיום מייצרים אותם בחדרים נקיים במיוחד אשר רמתם מגיעה לרמת החלקיק הבודד במטר מעוקב.

בשנים האחרונות קיימת מגמת ריבוי מספר הרכיבים על המשטח על ידי מזעור גודלם למספר ננומטרים בודדים. למשל, במעבד מחשב מודרני בעל ארבע ליבות ישנם כשני ביליון טרנזיסטורים. טרנזיסטורים אלו דחוסים בצפיפות רבה בשטח של סנטימטר מרובע, כאשר המרחק בין הדקי המקור והשפך מגיע לכ-45 ננומטרים (45 מיליוניות המילימטר). ברכיבים אלה עובייה של השכבה המבודדת את הדק השער מהתעלה המוליכה הינו ארבע שכבות אטומיות בלבד. כתוצאה מהגדלת מספר הרכיבים ליחידת שטח ניתן להגביר את יכולת החישוב ואת כמות הזיכרון, ובסופו של דבר, להוזיל אף את עלותם.

## אלקטרוניקה מולוקולרית

בשל מגבלות טכנולוגיות אשר מקשות על המשך יכולות מזעור הרכיבים בשיטת הליתוגרפיה האופטית, וכן לנוכח המגבלות הפיסיקליות הקשורות בהתנהגותם החשמלית של הרכיבים, מופנה מאמץ רב בשנים האחרונות דווקא לכיוון אחר - לפיתוח מערכות אלקטרוניות המבוססות על מגוון של חומרים כימיים חדשים, ביניהם גם מולקולות אורגניות. השימוש במולקולות אורגניות פותח עולם ומלואו של אפשרויות ויישומים. גודלן הטיפוסי הוא כאחד ננומטר ותכונותיהן החשמליות דומות לאלה של מוליכים למחצה. בעבודת המחקר שלנו, הנעשית בקבוצתו של פרופ' רון נעמן במחלקה לפיסיקה כימית במכון ויצמן, אנו פועלים לפיתוח מערכות משולבות אורגניות-אנאורגניות. אין אנו מנסים להעביר זרם של אלקטרונים דרך המולקולות או לפתח רכיבים אורגניים גרידא. מחקרנו עוסק בשילוב בין

(William Shockley) וגורדון טיל (Gordon Teal), המכונה 'טרנזיסטור'. מקור השם "טרנזיסטור" הוא בתכונותיו החשמליות - רכיב שהתנגדותו החשמלית ניתנת לשינוי (trans+resistor). בבסיסו הוא עשוי מחומר מוליך למחצה (semiconductor), לרוב מגביש של סיליקון, ומשלושה הדקים מתכתיים: מקור (source), שפך (drain) ושער (gate) (ראה איור 1).



איור 1: מבנה הטרנזיסטור (למעלה) ומבנה ה-MOCSEER (למטה). בטרנזיסטור, הדק השער מבודד מן התעלה המוליכה ומשרה שדה חשמלי עליה. באופן זה הוא מבקר את זרימת האלקטרונים בתעלה. ב-MOCSEER, השכבה המולקולרית מבקרת את הולכת התעלה.

זרם אלקטרונים עובר אך ורק בין המקור והשפך דרך המוליך למחצה, המכונה 'תעלה'. הדק השער ממוקם מעל לתעלה המוליכה, בין הדקי המקור והשפך, ומבודד חשמלית מן התעלה על ידי שכבה מבודדת דקה. השראת השדה החשמלי של השער על התעלה המוליכה מאפשר לבקר את זרימת האלקטרונים בתעלה. באופן זה התנגדותו החשמלית של הרכיב משתנה. היום משתמשים בטרנזיסטורים אלה למטרות מיתוג (כבוי/דלוק), להגברה (למשל במערכות שמע), לחישובים לוגיים (במעבדי המחשב), וליחידות זיכרון (לדוגמה disk on key-ה).

רכיבים אלו מיוצרים בשיטת הליתוגרפיה האופטית המלווה בנידוף שכבות אטומיות באופן מבוקר על פני משטחים,

קיומם של ענני האלקטרונים העוטפים את האטומים במולקולות. אלו קובעים את מומנט הדיפול בהתאם לקבוצות הכימיות השונות. במבנה המולקולרי שלנו, בו המולקולות הבודדות מתארגנות כמרבד מולקולרי צפוף (כ- $10^{14}$  מולקולות לסנטימטר מרובע), ייתכן שדה חשמלי גדול מאוד, הן בתוך השכבה המולקולרית (כמו בקבל לוחות), והן מחוץ לשכבה. די בשינוי של אחוז בודד בפיזור מטעני השכבה האורגנית הצפופה כדי לבצע שינוי ניכר של  $10^{12}$  אלקטרונים לסנטימטר על פני שטח הרכיב. שינויים אלו גורמים בהכרח לשינויים ניכרים בזרמי הרכיב החשמלי המצוי מתחת, בהגברת או בהחלשת הזרם, תלוי בכיוון השינוי בשדה החשמלי. לכן, על מנת שרכיב ה-MOCSEr יהיה רגיש לשינויים המולקולריים המתרחשים על פני השטח, זרימת האלקטרונים בתעלת הרכיב חייבת להיות קרובה מאוד לפני השטח.

## שימוש באלקטרוניקה מולקולרית לפיתוח גלאים

בעשור האחרון נערכו ניסויים רבים אשר הצביעו על אופן פעילותו של רכיב זה. בעבודות אלו נבחנו השפעתן של המולקולות על הרכיב הן באופן פסיבי (כלומר, אפיון השפעת מולקולות הספוחות על מאפייניו החשמליים של הרכיב) והן באופן דינמי (דהיינו, גלאי אקטיבי). על פי רוב, פני שטח הרכיב כוסו במולקולות אורגניות שונות כאשר קבוצת הזנב משתנה.

במחקר שלנו, אנו מנסים לבחון את מנגנון פעולתו של הרכיב כגלאי דינמי על ידי בחינת תגובותיו למולקולות נדיפות, כאשר פני שטח הרכיב מכוסים בשכבות חד-מולקולריות שונות. במערכת הגלאים שפיתחנו, השכבות החד-מולקולריות קשורות קוולנטית לפני השטח, ואילו המולקולות המנודפות אינן נקשרות קוולנטית לרכיב אלא עוברות אינטראקציות זמניות וחלשות עם השכבה החד-מולקולרית. הן מגיעות אל פני השטח, משנות את

רכיבים עדכניים דמויי טרנזיסטורים, המיוצרים באמצעות שיטות הליתוגרפיה הקונבנציונליות, ובין מולקולות אורגניות מגוונות. זאת על מנת לקבל רכיבים חשמליים בעלי תכונות חשמליות חדשות. אנו מכנים את רכיבים חשמליים חדשים אלו בשם:

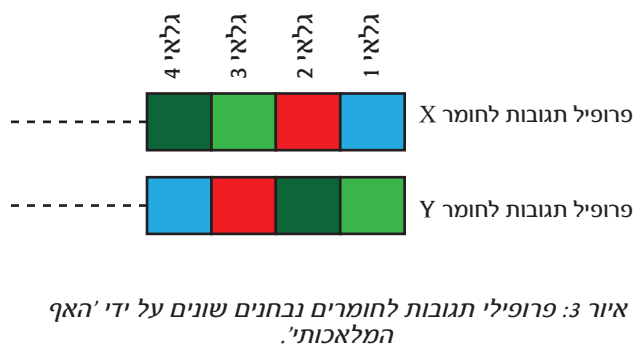
(MOlecularly Controlled SEmiconductor Resistor)  
MOCSEr

נגד מוליך-למחצה הנשלט על ידי תכונות מולקולריות<sup>1,2</sup>. הם דומים מאוד לאותם טרנזיסטורים שתוארו בתחילת המאמר, אולם בניגוד לטרנזיסטור המקובל, ברכיב החשמלי החדש מגע השער הוסר מעל פני הרכיב. באופן זה פני השטח חשופים. הרכיב החשמלי החדש, על כן, הוא בבסיסו נגד ולא טרנזיסטור (ראה איור 1).

כדי להכין את הרכיב אנו משתמשים בחומרים מוליכים למחצה מסוגים שונים, כגון: סיליקון (Si) וגליום ארסניד (GaAs). את פני שטח שלו אנו מצפים במולקולות שונות בעלות קבוצות פונקציונליות מגוונות על מנת לקבל שכבה מסודרת חד-מולקולרית (Monolayer)<sup>3</sup>. כל מולקולה בשכבה זו מכילה שלושה רכיבים: קבוצת זנב, ליבת המולקולה וקבוצת ראש מקשרת. לרוב, קבוצת הראש המקשרת נבחרת על פי סוג המוליך למחצה וזאת בכדי לאפשר קישור כימי לפני השטח באמצעות קשרים קוולנטיים. למשל, בסיליקון נהוג להשתמש בקבוצות השייכות למשפחת הסילוקסאנים, ואילו במקרה של גליום ארסניד ניתן להשתמש במשפחת הפוספונאטים, בתיוולים ועוד. ליבת המולקולה היא לרוב שרשרת אליפטית פחמימנית אשר מספר הפחמנים בה משתנה. קבוצת הזנב יכולה להיות מגוונת מאוד, למשל: קבוצה מתילית, הידרוקסילית, קרבוקסילית, אמינית וכו'. בשל הזיקה הכימית של קבוצת הראש לפני שטח הרכיב והתארגנות המולקולות בצורה מסודרת וחד-שכבתית, באופן הדומה למרבד דשא, אנו מכנים מבנה כימי והתארגנות עצמית זו כ-Self Assembled Monolayer.

פעילותו של ה-MOCSEr לא הייתה אפשרית אלמלא

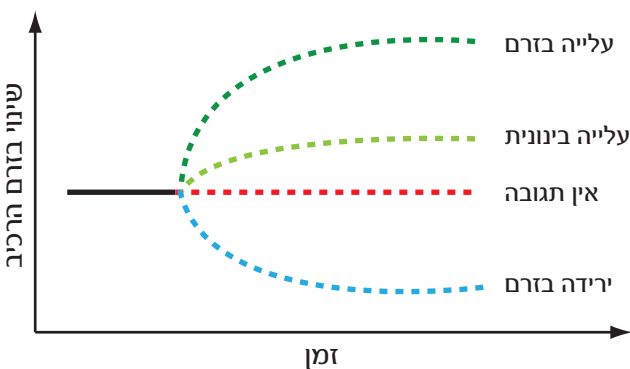
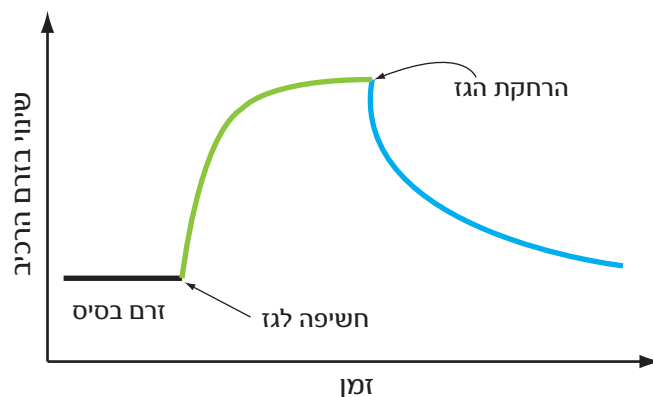
שונה, ניתן להפוך את מערך הרכיבים למערכת גלאים המסוגלת להבחין בצורה מדויקת בחומר מסוים (ראה איור 3). כל גלאי וגלאי במערכת זו מגיב לאותו חומר מסוים באופן השונה מעט מיתר הגלאים. במקרה זה, זיהוי החומר באמצעות המערכת נעשית על ידי בדיקת התגובה של מספר גלאים. קביעת סוג החומר מתבצעת על ידי בחינה של סך כל תגובות הגלאים והתאמתם לפרופיל תגובות קבוע המאפיין את סוג החומר. בשל הדמיון למערכת האף הביולוגי בטבע, בה מצויים רצפטורי ריח רבים (כ-2000 רצפטורים מסוגים שונים) המריחים בקביעות את הסביבה, המערכת החיישנית המלאכותית שפיתחנו מכונה בשפתנו 'אף מלאכותי'. אמנם, האף המלאכותי מחקה את פעילות מערכת האף הביולוגי אך יצוין, כי מוחנו מפענח בקלילות את פרופיל התגובות ומזהה את סוג ה'ריח' במהירות, ואילו לאף המלאכותי שלנו נחוץ כוח מחשובי ברמה גבוהה על מנת להגיע להבחנה דומה.



כמה חומרים ניתן לחוש באמצעות האף המלאכותי? התשובה תלויה בגודל מערך הרכיבים. בהנחה שכל רכיב במערך מגיב באופן בינארי (כלומר, 'כן מגיב'/'לא מגיב'), מערך המכיל  $n$  רכיבים עשוי לגלות  $2^n - 1$  חומרים שונים. כאשר הרכיב מגיב באופן אנלוגי ולא דיגיטלי (או בינארי), מערך בגודל זה מסוגל לחוש הרבה יותר חומרים.

באפים מלאכותיים כאלה ניתן להשתמש לכל מטרה בה נחוצה לנו הבחנת ריחות למטרת בקרת איכות או בקרת

הפוטנציאל האלקטרוכימי שלו, וכתוצאה מכך חלים שינויי פוטנציאל ברכיב כולו. שינויים אלו נמדדים באמצעות שינוי זרם האלקטרונים העובר בתעלת הרכיב (ראה איור 2). בניגוד למולקולות המצויות בשכבה החד-מולקולרית, המולקולות המנודפות מגיעות באוריינטציות שונות אל המשטח ועל כן מומנט הדיפול בשכבה זו אינו מסודר יחד עם זאת, למולקולות מנודפות אלה ישנה השפעה ניכרת כפי שנמדד ברגישות רבה על ידי ה-MOCSEER.



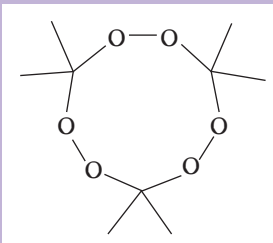
איור 2: פעילותו הדינמית של הגלאי בעת חשיפתו למולקולות גז. למעלה, תגובה אופיינית של הרכיב לחומר מנודף כלשהו. למטה, תגובות אפשריות שונות של הגלאי הבודד למולקולות שונות.

## האף האלקטרוני

ה-MOCSEER כרכיב בודד פועל כגלאי מולקולרי רגיש ביותר שמסוגל להגיב למגוון רחב של מולקולות, והוא אינו מוגבל לחומר מסוים. על ידי הכפלת הרכיב הבודד למערך של רכיבים, כאשר כל רכיב מכוסה בשכבה חד-מולקולרית

תהליכים. הם מביאים עמם מדידים אובייקטיביים של 'ריח' (בסביבה הפתוחה) או 'טעם' (בסביבה הלחה), הן בתעשיות המזון, הקוסמטיקה, הבריאות, הסביבה והביטחון. במחקרנו הצגנו יכולות משמעותיות של האף המלאכותי לזיהוי חומר הנפץ TATP (triacetone triperoxide, ראה מסגרת).<sup>5</sup> חומר זה נחשב היום לחומר נפץ "שקוף", המקשה על גופי הביטחון בגילוי. האף המלאכותי יכול לסייע ולאתר חומר זה. יודגש, כי את מערך הגלאים באף המלאכותי יש לתכנן באופן שיתאים למטרה המבוקשת. לדוגמה, אף מלאכותי המיועד לשימוש על ידי כוחות הביטחון יורכב מרכיבים מתאימים לגילוי חומרי נפץ, ואילו אף שמטרתו לשרת פקחי איכות סביבה יורכב מרכיבים אחרים.

### טריאצטון טריפרוקסיד (TATP)



איור 4: מבנה מולקולת ה-TATP.

TATP הינו חומר נפץ השייך למשפחת הפרוקסידים. חומר זה התגלה לראשונה ב-1895 על ידי Richard Wolfenstein, כאשר הוא ערבב מי-חמצן ואצטון בסביבה חומצית. החומר נראה כאבקה גבישית לבנה והינו בעל לחץ אדים גבוה ביחס לחומרי נפץ אחרים ( $8 \times 10^{-2}$  Torr עבור TATP לעומת  $6 \times 10^{-6}$  Torr עבור TNT).

מולקולת ה-TATP אינה יציבה ורגישה מאוד לשינויי לחץ, חום, חיכוך וטעינות אלקטרוסטטיות. בעת פיצוץ, המולקולה מתפרקת תוך שנייה לשלוש מולקולות של אצטון ולמולקולה אחת של אוזון. פיצוץ זה נחשב לפיצוץ אנטרופי ואינו מלווה בהיווצרות חום. כיום, ה-TATP נחשב לחומר הנפץ המועדף ביותר

על טרוריסטים, מכמה סיבות: הוא קל מאוד להכנה, ניתן להכינו אפילו בסביבה ביתית, עוצמת הפיצוץ גבוהה (כ-80% מעוצמת TNT) וקשה מאוד לגלותו. הקושי לגלותו נובע כאמור ממרכיביו הפשוטים אשר נפוצים בכמויות רבות בציבור - מי-חמצן ואצטון.

בשנים האחרונות גברו המקרים בהם טרוריסטים השתמשו בחומר נפץ זה, כשהם נושאים אותו על גופם. להלן מספר מקרים ידועים בהם השתמשו ב-TATP:

- 22 לדצמבר 2001, חבר בארגון אל-קעידה נשא חומר נפץ זה בנעליו בעת טיסה במטוס חברת אמריקן איירליינס - הטרוריסט נכשל בהפלת המטוס.
- 7 יולי 2005, מספר מחבלים השתמשו בחומר זה בפיגוע טרור במוקדים שונים הומי אדם ברחבי לונדון - כ-50 איש נהרגו.
- 25 לדצמבר 2009, מחבל הקשור לארגון אל-קעידה נשא בתחתוניו TATP בעת טיסה במטוס של חברת נורת'ווסט איירליינס מעל שמי דטרויט. הוא נחבל בניסיון פיגוע זה ולא הצליח להפיל את המטוס.



## סיכום

כיום, אנו בתחילתה של הדרך ונחוץ מחקר נוסף על מנת להבין ולפתח את מערכות הגלאים המולקולריים שהוצגו במאמר זה. זאת על מנת לבנות גלאים מדויקים יותר, חכמים יותר וקטנים יותר לשירות האדם וצרכיו. גלאים כאלו ורכיבים אחרים ממשיכים לקדם את המערכות הטכנולוגיות ברמות הגנומטריות. להתגשותם לרכיבים מסחריים ולגישותם לקהל הרחב תהיה השפעה כללית אדירה על איכות חיינו.

## רשימת ביבליוגרפיה:

- 1 A. Vilan, R. Ussyshkin, K. Gartsman, D. Cahen, R. Naaman, A. Shanzer, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3307-3309.
- 2 K. Gartsman, D. Cahen, A. Kadyshevitch, J. Libman, T. Moav, R. Naaman, A. Shanzer, V. Umansky, A. Vilan, Chem. Phys. Lett. 283 (1998) 301-306.
- 3 A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press (1991).
- 4 L. Buck, R. Axel, Cell 65 (1991) 175-187.
- 5 E. Capua, R. Cao, C. N. Sukenik, R. Naaman, Sens. Actuators B 140 (2009) 122-127.

