جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الكيمياء
الدراسات الاولية

الكيمياء الفيزيائية- السنة الدراسية الثالثة
الفصل الدراسي الأول
العام الدراسي 2024-2025

***محاضرات كيمياء النانو***

أ.د.عباس عبد علي دريع الصالحي
sci.abbas.abid@uobabyoln.edu.iq

المحاضرة السادسة

## توصيف المواد النانوية Identification of nanomaterials

المقدمة

يُعد توصيف الجسيمات النانوية فرعًا من علم القياس النانوي يتعامل مع توصيف الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية أو قياسها وغالبًا ما تُصمم لخصائصها الفريدة. تختلف الجسيمات النانوية عن المواد الكيميائية التقليدية إذ لا يعد تركيبها الكيميائي وتركيزها مقاييس كافية لوصف كامل، لأنها تختلف في الخصائص الفيزيائية الأخرى مثل الحجم، والشكل، والخصائص السطحية، ودرجة التبلور وحالة التشتت.

تُوصف الجسيمات النانوية لأغراض مختلفة، تضمن دراسات علم السموم النانوي وتقييم التعرض في أماكن العمل لتقييم مخاطرها الصحية والأمنية، بالإضافة إلى التحكم في عملية التصنيع. هناك مجموعة واسعة من الأجهزة لقياس هذه الخصائص، بما فيها الطرق المجهرية والمطيافية وكذلك عدادات الجسيمات. تُوفر العديد من المنظمات معايير المقاييس والمواد المرجعية لتقنية النانو، رغم أنها ما تزال تخصصًا جديدًا.

علل لماذا :أن أخذ العينات والإجراءات المختبرية يمكن أن تؤدي إلى إخلال بحالة تشتت الجسيمات النانوية، أو انحياز توزيع خصائصها الأخرى. في السياقات البيئية!

1- لا يمكن للعديد من الطرق اكتشاف التركيزات المنخفضة للجسيمات النانوية التي قد تكون ذات تأثير سلبي.
2- تتداخل الخلفية العالية للجسيمات النانوية الطبيعية والعرضية مع اكتشاف الجسيمات النانوية المستهدفة المصممة هندسيًا، إذ يصعب تمييز الاثنين.
3- اختلاط الجسيمات النانوية مع جزيئات أكبر حجما مما يعقد طريقة التوصيف والقياس.

4- يمكن توصيف الجسيمات النانوية في مصفوفات معقدة من خلال بعض التطبيقات مثلا على ذلك وجودها في الماء، والتربة، والغذاء، والبوليمرات، والأحبار، ومخاليط معقدة من السوائل العضوية مثل مستحضرات التجميل أو الدم.

## طرق التوصيف Identification methods

يعتبر حجم الجسيمات هو أبعادها الخارجية، والتشتت المتعدد هو مقياس لمدى أحجام الجسيمات في العينة. إذا كان الجسيم ممدودًا أو غير منتظم الشكل، فسيختلف الحجم بين الأبعاد، رغم أن العديد من تقنيات القياس تنتج قطرًا كرويًا مكافئًا بناءً على الخاصية البديلة المقاسة.

يمكن حساب الحجم من الخواص الفيزيائية مثل سرعة الترسب ومعدل أو المعامل الانتشار والحركية الكهربائية. يمكن حساب الحجم أيضًا من الصور المجهرية باستخدام المعلمات المقاسة مثل قطر فيريت وقطر مارتن وأقطار مساحة الإسقاط، وغالبًا ما تستخدم طرق القياس المجهرية الإلكترونية لهذا الغرض في الجسيمات النانوية. قد تختلف قياسات الحجم بين الطرق لأنها تقيس جوانب مختلفة لأبعاد الجسيمات، أو لأنها توجد معدل التوزيعات على مجموعة متكاملة بشكل مختلف، أو قد يؤدي التحضير للطريقة أو تشغيلها إلى تغيير حجم الجسيمات الفعلي.

تشتمل تقنيات قياس حجم الجسيمات النانوية المحمولة جوًا، على تقنيات استطارة الضوء الديناميكي، وحيود الليزر، وتجزئة حقل التدفق، وتحليل تتبع الجسيمات، واستشراب استبعاد الحجم، والترسيب بالطرد المركزي ومجهر القوة الذرية.

بالنسبة للجسيمات النانوية المعلقة، تشتمل التقنيات على انتشار الضوء الديناميكي، وحيود الليزر، وتوزع مجال الانسياب، وتحليل تتبع الجسيمات، واستشراب استبعاد الحجم، والترسيب بالطرد المركزي ومجهر القوة الذرية. بالنسبة للمواد الجافة، تتضمن تقنيات قياس الحجم المجهر الإلكتروني ومجهر القوة الذرية وحيود الأشعة السينية. يُستخدم الحساب الارتجاعي من قياسات مساحة السطح عادةً، ولكن هذه القياسات عرضة للخطأ للمواد المسامية.

تشتمل الطرق الإضافية على الاستشراب الهيدروديناميي، واستطارة الضوء الساكن، واستطارة الضوء متعدد الزوايا، وقياس الكدر، وكشف التكسير المستحث بالليزر ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية؛ بالإضافة

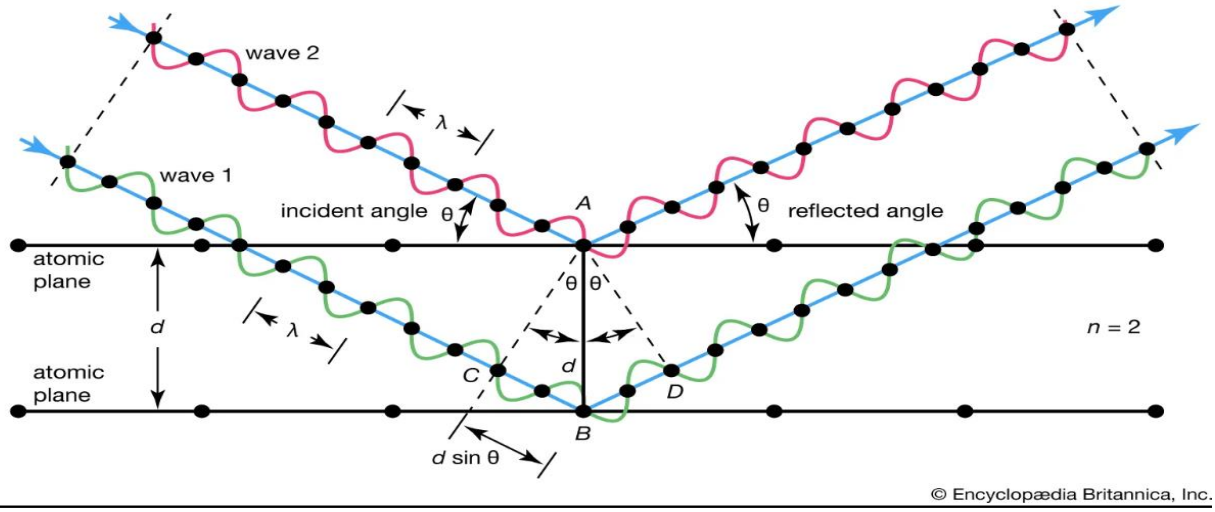
إلى المجهرية الضوئية لمسح المجال القريب، ومجهرية الماسح الليزري البؤري، والرحلان الكهربائي الشعري، والطرد المركزي الفائق، وترشيح الجريان التقاطعي، وتبعثر الأشعة السينية بزاوية صغيرة، وتحليل الحركة التفاضلية. يتجنب استخدام المجهر الإلكتروني الماسح البيئي التغييرات المورفولوجية الناتجة عن الفراغ المطلوب لمجهرية المسح الإلكتروني القياسية، على حساب الدقة.

**طريقة حيود الاشعة السينية** **Diffraction method of X-ray**

تعتبر هذه الطريقة من أقدم الطرق الطيفية التي يتم من خلالها تحديد طبيعة الشكل الحبيبي للمواد من كونها مواد بلورية او ذات اشكال غير بلورية (Crystal or Amorphas) إضافة الى إمكانية تقدير الحجوم الحبيبية لها. تعتمد هذه الطريقة على استخدام الاشعة السينية والتي تتمكن من اختراق المستويات البينية ما بين ذرات البلورات، حيث ان الحزمة الاليكترونية تعاني انحرافا في مساره (حيودا) عند نفاذه خلال المستويات البينية للمواد (هذا الانحراف يكون شبيها بانحراف الحزمة الضوئية او الاشعاع). يتم الاعتماد على كل من زوايا النفاذ والحيود لإيجاد الثوابت الفيزيائية والمعطيات اللازمة للحصول على مخطط طيفي خاص بكل مادة بهيئة حزم طيفية يمكن من خلاله التعرف على النمط التركيبي وكذلك الحجم الحبيبي وفق مجموعة من المعادلات والقوانين المعدة والمقترحة من قبل بعض العلماء في هذا المجال.

### 6-3 قانون براغ للحيود

الشكل 6-1 يوضح مخططا لألية حيود الاشعة السينية لبلورة النيكل كمثال على اجراء الحسابات والقياسات الناتجة من ذلك. ان حيود براك يتمثل بموجتين 1 و 2 ، متماثلتان في الطور مع بعضهما البعض حيث تلقي نظرة على الذرات $A$ و $B$ من بلورة لها مسافة فاصلة $d$ بين مستوياتها الذرية أو الشبكية. الزاوية المنعكسة θ، كما هو موضح في الشكل (6-1)، تساوي زاوية السقوط θ. شرط بقاء الموجتين في الطور بعد انعكاسهما كما أن طول المسار $CBD$ يكون عددا صحيحا ($n$) من الأطوال الموجية (λ) ، أو $n\lambda$. ولكن هندسيا $CB$ و $BD$ متساويان مع بعضهما البعض والمسافة d مضروبة في جيب الزاوية المنعكسة θ ، أو d sin θ. وهكذا فان $n\lambda = 2d \sin\theta$ ، وهو قانون براك.




الشكل 6-1. مخطط حيود الاشعة السينية على سطح بلورة النيكل.

كما يتضح من الشكل، عندما $n = 2$ ، هناك طول موجي واحد فقط على طول المسار $CB$ و ستكون الزاوية المنعكسة أصغر من تلك الساقطة. إن الموجات المنعكسة من خلال زاوية مقابلة ل $n = 1$ تكون من الرتبة الاولى للانعكاس، والزاوية المقابلة ل $n = 2$ هي من الرتبة الثانية وهكذا. بالنسبة لأي زاوية أخرى (المقابلة للكسر $n$) ، ستكون الموجات المنعكسة خارج الطور وسيحدث تداخل مدمر مما يؤدي إلى إبادتها(كلما ازدادت رتبة الانحراف كان التداخل الموجي هدام).

يسمح لحزمة أحادية اللون من الأشعة السينية بالسقوط على عينة، ويتم الكشف عن الأشعة السينية المنعكسة بواسطة كاشف. نمط حيود الأشعة السينية هو سمة من سمات المادة قيد الدراسة.

يتم تسجيل مخطط حيود الأشعة السينية للعينة على مقياس حيود الأشعة السينية الذي يعمل في الفولتية والتيار المعروفين باستخدام الأشعة السينية Cu Kα (λ = 0.15406 انكستروم) على نطاق 2θ من 10 إلى 100 درجة في خطوات 0.01 درجة في درجة حرارة الغرفة في حاملات عينات الكوارتز المفتوحة. تنتج المواد غير المتبلورة او غير المتجانسة من العينات ذروة عريضة (مشوه في بعض الأحيان)، بينما تنتج المواد البلورية النقية قمم حادة واضحة. يمكن تحديد درجة التبلور ($Xc$) عن طريق تحديد شدة الحزمة للمحتويات البلورية ($Ic$) وغير المتبلورة ($Ia$) في العينة وحسب المعادلة التالية:

$$X_c = \frac{I_c}{I_a + I_c} * 100$$

الحرف c من الكلمة crystalوالحرف a من الكلمة Amorphas

**أجهزة حيود الأشعة السينية (XRD) (طريقة المسحوق)**

تتكون أجهزة قياس حيود الأشعة السينية من ثلاثة عناصر أساسية:

1- أنبوب الأشعة السينية.
2- حامل العينة.
3- كاشف الأشعة السينية.

ان الية توليد الاشعة السينية في أنبوب أشعة الكاثود تعتمد على تسخين سلك من التنكستن او عنصر الرهوديوم الى حد التوهج (الاحمرار) الامر الذي يؤدي لإنتاج الإلكترونات والتي يتم تعجيلها طاقيا بوساطة فرق جهد كهربائي عال وذلك لتسريع الإلكترونات نحو الهدف المراد دراسته وقصف المادة المستهدفة بالإلكترونات.

عندما تمتلك الإلكترونات طاقة كافية لإزاحة إلكترونات الغلاف الداخلي للمادة المستهدفة، يتم إنتاج أطياف الأشعة السينية المميزة. تتكون هذه الأطياف من عدة مكونات، وأكثرها شيوعا هي Kα وKβ.

يتكون Kα ، جزئيا ، من Kα2وKα1 حيث ان Kα1 ذو طول موجي أقصر قليلا وضعف شدة Kα2. الأطوال الموجية المحددة هي سمة من سمات المادة المستهدفة (Cu ، Fe ، Mo ، Cr).

تتم عملية الترشيح، بواسطة محزز أو محلل الاطوال الموجية (موشور)، يعتبر النحاس هو المادة الأكثر شيوعا للحيود أحادي البلورة، مع إشعاع ذو طول موجي يصل الى CuKα = 1.5418Å. هذه الأشعة السينية متوازية وموجهة إلى العينة. أثناء تدوير العينة والكاشف فانه يتم تسجيل شدة الأشعة السينية المنعكسة. عندما تسلط الأشعة السينية الساقطة على العينة فانه يحدث تداخل بناء وتحدث ذروة في الشدة. يقوم الكاشف بتسجيل ومعالجة إشارة الأشعة السينية هذه وتحويل الإشارة إلى معدل عددي يتم إخراجه بعد ذلك إلى جهاز مثل الطابعة أو شاشة الكمبيوتر.

تتمثل هندسة مقياس حيود الأشعة السينية بأن العينة تدور في مسار حزمة الأشعة السينية المتوازية بزاوية θ بينما يتم تثبيت كاشف الأشعة السينية على ذراع لجمع الأشعة السينية المنحرفة وتدور بزاوية 2θ. يطلق على الأداة المستخدمة للحفاظ على الزاوية وتدوير العينة اسم مقياس الزوايا . بالنسبة لأنماط المسحوق النموذجية ، يتم جمع البيانات عند 2θ من ~ 5 ° إلى 80 ° ، الزوايا المحددة مسبقا في فحص الأشعة السينية.

**التطبيقات**

يستخدم حيود مسحوق الأشعة السينية على نطاق واسع لتحديد المواد البلورية غير المعروفة (مثل المعادن والمركبات غير العضوية). يعد تحديد المواد الصلبة غير المعروفة أمرا بالغ الأهمية للدراسات في الجيولوجيا والعلوم البيئية وعلوم المواد والهندسة والبيولوجيا.

تشمل التطبيقات التي يمكن التعرف عليها من خلال هذه التقنية ما يلي:

1. توصيف المواد البلورية وتحديد المعادن الدقيقة الحبيبات مثل الطين وطين الطبقة المختلطة التي يصعب تحديدها بصريا
2. تحديد أبعاد وحدة الخلية وتحديد الهياكل البلورية و قياس نقاء العينة
3. تقدير كميات محددة من المعادن (التحليل الكمي).
4. تميز عينات الأغشية الرقيقة من خلال تحديد عدم تطابق الشبكة بين الفيلم والركيزة واستنتاج الإجهاد.
5. تحديد كثافة الخلع وجودة الفيلم عن طريق قياسات منحنى التأرجح.
6. قياس الشبكات الفائقة في الهياكل الفوقية متعددة الطبقات.
7. تحديد سمك وخشونة وكثافة الفيلم باستخدام قياسات انعكاس الأشعة السينية لحدوث نظرة خاطفة
8. إجراء قياسات تركيبية مثل اتجاه الحبوب، في عينة متعددة البلورات

مميزات طريقة حيود مسحوق الأشعة السينية (XRD)؟

1. تقنية قوية وسريعة بزمن اقل من 20 دقيقة لتحديد معدن غير معروف ولا سيما المواد المتجانسة والأحادية الطور هي الأفضل لتحديد مادة مجهولة.
2. امتلاك حق الوصول إلى ملف مرجعي قياسي للمركبات غير العضوية (d-spacings ، hkls)
3. تتطلب توفر 0.1غرام من المواد التي يجب طحنها إلى مسحوق كحد ادنى.
4. يكون حد الكشف ~ 2٪ من العينة بالنسبة للمواد المختلطة.

5. عندما تكون الأنماط للأنظمة البلورية غير متساوية القياس فان الفهرسة تكون معقدة بالنسبة لتحديد وحدة الخلية البلورية.

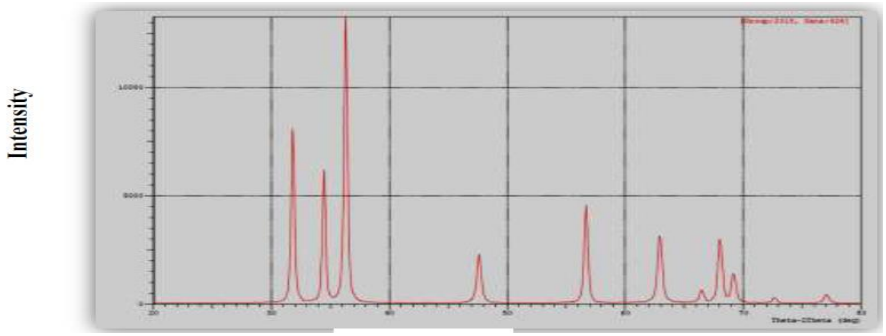
طريقة عمل جمع العينات وإعدادها لقياس حيود الاشعة السينية

1. كمية النموذج النقي لا تقل عن أعشار جرام (أو أكثر) من المادة .
2. تطحن العينة إلى مسحوق ناعم.
3. وضع النموذج للعينه في حامل العينة أو على سطح العينة.
4. تسوية المادة بشكل موحد على شريحة زجاجية ، وضمان سطح علوي مستو.
5. يجب توخي الحذر لإنشاء سطح علوي مسطح وتحقيق توزيع عشوائي لاتجاهات الشبكة ما لم يتم إنشاء مسحة موجهة.
6. يمكن إضافة كمية صغيرة من المعيار مع مواضع الذروة المعروفة (التي لا تتداخل مع العينة) واستخدامها لتصحيح مواضع الذروة.

قياس الحجم الحبيبي لمادة المسحوق النانوي

عند اكتمال مرحلة تهيئة العينة للمادة المجهولة المراد قياس حجمها الحبيبي وتثبيتها في الموضع المحدد(منصة النموذج وتشغيل الجهاز , عندئذ يبداء المصدر الاشعاعي والكشاف المستقبل بالدوران حول النموذج بعدة دورات وبزاويا ذات قياسات متدرجة تبداء من 5 ولغاية 80 درجة . يتم تحديد الحزم الناتجة والشدة النسبية لها ومنها يتم احتساب الحجم البلوري بعد تطبيق القيم في المعادلة شيرر.

مثال: اوجد الحجم الحبيبي بوحدة النانومتر لمسحوق أوكسيد الخارصين من خلال القيم الناتجة لأعلى ثلاث ذروات من طيف الاشعة السينية وحسب الجدول ادناه اذا علمت بان مقدار الطول الموجي للإشعاع مساوا الى 1.5406Å نانومتر ومقدار الثابت للحبيبات الكروية K=0.939 .




| ت | رقم الذروة | الزاوية $2\Theta^o$ | $I/I_1$ | ارتفاع منتصف اعلى الحزمة FWHM(deg) (B) | الشدة( I) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 3 | 26.3241 | 100 | 0.91600 | 90 |
| 2 | 11 | 42.5316 | 29 | 1.04000 | 30 |
| 3 | 9 | 35.2146 | 18 | 1.32000 | 22 |

الحل:

يتم الاعتماد على معادلة شيرر لإيجاد الحجم الحبيبي للمسحوق وكما يلي:

$L = \frac{K\lambda}{B.Cos\theta}$ يتم احتساب الحجم لكل ذروة ناتجة وحسب الجدول

$$L_1 = \frac{0.939 * 0.15406\text{nm}}{\left((0.91600 - 0.25) * \frac{3.14}{180}\right) * Cos(13.15125)} = 14.235nm * 100 = 1423.5nm$$

$$L_2 = \frac{0.939 * 0.15406\text{nm}}{\left((1.04000 - 0.25) * \frac{3.14}{180}\right) * Cos(21.25355)} = 12.262nm * 29 = 355.598nm$$

$$L_3 = \frac{0.939 * 0.15406\text{nm}}{\left((1.32000 - 0.25) * \frac{3.14}{180}\right) * Cos(17.6523)} = 7.282nm * 18 = 131.076nm$$

معدل الحجم الحبيبي يمكن ايجاده من العلاقة التالية $\frac{L1+L2+L3}{\frac{I}{I1}+\frac{I}{I2}+\frac{I}{I3}}$

معدل الحجم الحبيبي يساوي $\frac{1423.5nm+355.598nm+131.076nm}{100+29+18} = 12.994381nm$

مثال: اوجد الحجم الحبيبي بوحدة النانومتر لمسحوق أوكسيد السليكون من خلال القيم الناتجة لأعلى ثلاث ذروات من طيف الاشعة السينية وحسب الجدول ادناه اذا علمت بان مقدار الطول الموجي للإشعاع مساوا الى 1.5406Å نانومتر ومقدار الثابت للحبيبات الكروية K=0.939 .

| ت | رقم الذروة | الزاوية $2\Theta^o$ | $I/I_1$ | ارتفاع منتصف اعلى الحزمة FWHM(deg) (B) | الشدة( I) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 32.4521 | 100 | 0.9253 | 95 |
| 2 | 2 | 40.2347 | 40 | 1.5230 | 40 |
| 3 | 4 | 53.1287 | 35 | 1.2364 | 23 |

طريقة الحيود النيوتروني **Diffraction method of Neutrons**

وجد أن النيوترونات (الطاقة بوحدة الكترون فولت) يمكنها أن تنتج منظومة حيود عند سقوطها على بلورة معينة، وبالتالي يمكن قياس طاقات هذ النيوترونات. ويستخدم حيود النيوترونات لغرض تعيين توزيع الذرات في المادة الصلبة أو تعيين البناء المغناطيسي لها إذا كانت موادا مغناطيسية . يلزم في هذه الحالة الحصول على مصادر نيوترونات عالية الشدة وبالتالي تعتبر المفاعلات النووية مصادر نموذجية في تجارب الحيود. وهكذا نجد أن حيود النيوترونات يمثل وسيلة مكملة لحيود الأشعة السينية. يمكن تعيين طول موجة النيوترون باستخدام مبدأ دي بروغلي حيث نجد أن: $\lambda = \frac{h}{P}$ حيث ان الطول الموجي يساوي حاصل ثابت بلانك على الزخم . وفي حالة النيوترونات الحرارية نجدان سرعتها أصغر كثيراً من سرعة الضوء وبالتالي فإن طاقة حركتها (T) تعطى بالمعادلة التقليدية: $K_T = \frac{P^2}{2m}$

حيث P هي الزخم الخطي للحركة (السرعة في الكتلة للجسيم). و m هي كتلة النيوترون.

وينتج أن: $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mT}}$

وهكذا يمكن تقدير طول موجة النيوترون الحراري إذا تم معرفة مقدار الطاقة الحركية بوحدة الاليكترون فولت وحيث أن هذه الطاقة تساوي حوالي 0.025 فإن الطول الموجي يمكن ان يقدر(قيمة λ) بوحدة الأنكستروم Å.

ويمكن دراسة الحيود في ضوء قانون براغ حيث وجد أن شرط حدوث التداخل البناء يتحقق عندما

$$n\lambda = 2d.sin\theta$$

وتبين هذه المعادلة أنه كي يحدث حيود للنيوترونات عند سقوطها على بلورة فإن أطوال موجات هذه النيوترونات يجب أن تقع في حدود المسافة البينية للبلورة. وحيث أن هذه المسافة في كثير من البلورات تقع في حدود الانكستروم فإن هذه المعادلة توضح أن الحيود عن هذه البلورات يحدث للنيوترونات الحرارية. ومن ثم يمكن تقدير أطوال موجاتها.

يمكن استخدام حيود النيوترون لتحديد عامل البنية الثابتة للغازات أو السوائل أو المواد الصلبة غير المتبلورة . ومع ذلك، تهدف معظم التجارب إلى بنية المواد الصلبة البلورية، مما يجعل حيود النيوترون أداة مهمة في علم البلورات. يرتبط حيود النيوترون ارتباطًا وثيقًا بحيود مسحوق الأشعة السينية. في الواقع، يتم استخدام إصدار البلورة المفردة من التقنية بشكل أقل شيوعًا لأن مصادر النيوترون المتاحة حاليًا تتطلب عينات كبيرة نسبيًا ومن الصعب أو المستحيل الحصول على بلورات مفردة كبيرة لمعظم المواد.

أحد التطبيقات العملية لتشتت حيود النيوترونات المرنة هو أنه يمكن قياس ثابت الشبكة للمعادن والمواد البلورية الأخرى بدقة شديدة. يمكن أيضًا استخدام حيود النيوترون لإعطاء رؤية واضحة للهيكل ثلاثي الأبعاد لأي مادة تتعرض للحيود .