



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم للبنات
قسم فيزياء الليزر

دراسة تأثير معلمات الليزر على توليد الجسيمات النانوية باستخدام طريقة
الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل: لنظام السبائك ونظام لب-قشرة الثنائي

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم للبنات - جامعة بابل، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
العلوم / فيزياء الليزر

من قبل الطالبة

هبة جبار المريوش

إشراف

أ.م.د. قصي محمد سلمان

أ.د. غالب عبد الوهاب الدهش

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Babylon

College of Science for Women

Department of Laser Physics



**Study the effect of laser parameters on
nanoparticle generation by using the pulse laser
ablation method in liquids: alloys and core-shell
binary system**

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science for Women , University
of Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science in Laser Physics

By

Hiba jabbar AL_Marioush

Supervised by

Prof. Dr. Galeb AL- Dahash

Assist. Prof. Dr. Qusai Salman

2023 A.D

1444 A.H

الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير جسيمات نانوية لكل من (Ag, Au), $Ag_{65}:Au_{35}$, ونظام (@ Au_{Core} Ag_{Shell})) باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل .

تم دراسة الامتصاصية لكل من (Ag, Au), $Ag_{65}:Au_{35}$, ونظام (@ Au_{Core} Ag_{Shell}) في الايثانول و Sodium Dodecyl Sulphate(SDS) وبأطوال موجية (355nm & 1064nm) , قد تم دراسة تأثير معدل تكرار النبضة (6,3,1Hz) على كفاءة الاستئصال وكذلك على الخصائص البصرية الخطية واللاخطية للعينات إذ تم ملاحظة في الخصائص البصرية الخطية تزداد الامتصاصية وتتأثر بشكل مباشر مع الزيادة الحاصلة في زيادة تركيز الجسيمات النانوية في المحلول الغروي مع زيادة معدل تكرار النبضة وتغيير الطول الموجي وكذلك نوع السائل , تم الحصول على (76%) امتصاصية Ag في سائل SDS عند الطول الموجي 1064nm.

حيث اظهرت النتائج بصورة عامة زيادة معامل الامتصاص الخطي بزيادة معدل تكرار النبضة لليزر للعينات المحضرة , وكذلك اكدت النتائج زيادة كفاءة الاستئصال عند استخدام الطول الموجي (1064nm) مقارنة مع (355nm). وأكدت الدراسة بان هنالك تأثير واضح للوسط المستعمل على الخصائص البصرية وكذلك على كفاءة الاستئصال .

أما الخصائص البصرية اللاخطية للجسيمات النانوية لكل من (Ag, Au), $Ag_{65}:Au_{35}$, ونظام (@ Au_{Core} Ag_{Shell}) تم دراستها باستخدام تقنية المسح البصري (Z-Scan) باستعمال ليزر مستمر ذو طول موجي (532nm), أظهرت النتائج عدم ظهور معامل امتصاص لاخطي ولجميع العينات إن سبب عدم ظهور معامل امتصاص لاخطي للمحاليل المحتوية على مواد نانوية هو اننا استخدمنا موجة ليزر مستمر (CW) وليست نبضيه وعلية فإنّ الاثارة ستكون حرارية فقط ولا تمتلك المواد النانوية امتصاص لاخطي . وأنّ ظهور معامل الانكسار اللاخطي هو تأثير المواد النانوية على المحاليل (معامل انكسار لاخطي للمحاليل).

اما نظام الفتحة المغلقة لتقنية المسح الضوئي (Z-scan) فبينت ان المحاليل الغروية لكل من (Ag, Au), $Ag_{65}:Au_{35}$, ونظام (@ Au_{Core} Ag_{Shell}) تمتلك سلوك عدم التبيير الذاتي (Self-defocusing) ومعامل انكسار لاخطي سالب عند استعمال الطول الموجي (532nm) , وأظهرت النتائج أنّ قيمة معامل الانكسار

اللاخطي يعتمد بشكل اساس على الزيادة الحاصلة في معدل تكرار النبضة والطول الموجي لليزر وتركيز الجسيمات النانوية في المحاليل الغروية المنتجة بالاستئصال الليزري , إذ إنّ قيمة معامل الانكسار اللاخطي تزداد بزيادة تركيز الجسيمات النانوية في المحاليل الغروية والمنتجة باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل وبتأثير تغير معدل تكرار النبضة , إذ كانت ($-4.15 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$) تمثل أفضل قيمة لمعامل الانكسار اللاخطي لعينات السبيكة $\text{Ag}_{65} : \text{Au}_{35}$ في الايثانول المحضرة بطول موجي (1064nm) وعند معدل تكرار النبضة (6Hz) , و ($-1.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$) تمثل أفضل قيمة لمعامل الانكسار اللاخطي لعينات $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في الايثانول المحضرة بطول موجي (1064nm) وعند معدل تكرار النبضة (6Hz).

Abstract

In this study, nanoparticles were prepared for (Ag, Au, Ag₆₅:Au₃₅, and (Au_{Core} @ Ag_{Shell})) system using the pulsed laser ablation technique in liquids.

The absorbance of (Ag, Au, Ag₆₅:Au₃₅, and (Au_{Core} @ Ag_{Shell})) system was studied in ethanol and Sodium Dodecyl Sulphate (SDS) at wavelengths (1064nm & 355nm). The effect of the pulse repetition rate (1.3, 6Hz) on the ablation efficiency as well as on the linear and nonlinear optical properties of the samples, as it was noted in the linear optical properties that the absorbance increases and is directly affected by the increase in the concentration of nanoparticles in the colloidal solution with the increase in the pulse repetition rate and the change of wavelength as well as the type of liquid, it was obtained (76%) Ag absorption in SDS liquid at 1064nm wavelength.

Where the results showed, in general, an increase in the linear absorption coefficient with an increase in the pulse repetition rate of the laser for the prepared samples, and the results also confirmed an increase in the ablation efficiency when using the wavelength (1064nm) compared to (355nm). The study confirmed that there is a clear effect of the medium used on the optical properties as well as on the efficiency eradication.

As for the nonlinear optical properties of nanoparticles for each of (Ag, Au, Ag₆₅:Au₃₅, and (Au_{Core} @ Ag_{Shell})) system, they were studied using the optical scanning technique (Z-Scan) using a continuous laser with a wavelength (532nm). Non-linear absorption for all samples The reason why a non-linear absorption coefficient did not appear for the solutions containing nanomaterials is that we used a continuous laser wave (CW) and not a pulse one, so the excitation will be thermal only and the nanomaterials do not have non-linear absorption. And that the appearance of the nonlinear refractive index is the effect of nanomaterials on solutions (nonlinear refractive index for solutions).

As for the closed aperture system of the Z-scan technique, it was shown that the colloidal solutions of (Ag, Au, Ag₆₅:Au₃₅, and the (Au_{Core} @ Ag_{Shell})) system) have self-defocusing behavior and a negative nonlinear refractive index when using wavelength (532nm), and the results showed that the value of the nonlinear

refractive index depends mainly on the increase in the pulse repetition rate, the wavelength of the laser, and the concentration of nanoparticles in the colloidal solutions produced by laser ablation, as the value of the nonlinear refractive index increases with the increase in the concentration of nanoparticles in the colloidal solutions And produced using pulsed laser ablation technology in liquids and the effect of changing the pulse repetition rate, as it was $(-4.15 * 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{W})$ representing the best value of the nonlinear refractive index for the $\text{Ag}_{65}:\text{Au}_{35}$ alloy samples in ethanol prepared at a wavelength (1064nm) and at the pulse repetition rate (6Hz), and $(-1.51*10^{-10} \text{ m}^2 / \text{W})$ represent the best value of the nonlinear refractive index for $\text{Au}_{\text{Core}} @ \text{Ag}_{\text{Shell}}$ samples in ethanol prepared at a wavelength (1064nm) and at a pulse repetition rate (6Hz).

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿إِلَّا رَحْمَةً مِنْ رَبِّكَ إِنَّ فَضْلَهُ كَانَ عَلَيْكَ كَهِبْرًا﴾

﴿87﴾ قُلْ لَئِنِ اجْتَمَعَتِ الْإِنْسُ وَالْجِنُّ عَلَىٰ أَنْ

يَأْتُوا بِمِثْلِ هَذَا الْقُرْآنِ لَا يَأْتُونَ بِمِثْلِهِ وَلَوْ

كَانَ بَعْضُهُمْ لِبَعْضٍ ظَهِيرًا ﴿88﴾

صدق الله العلي العظيم

[الإسراء: 87-88]

الاهداء

إلى من كلما طيبته عليه أنشرح صدري وزال وزري ودمعت عيني هوقا

للقياه رسول الرحمة محمد (صل الله عليه وآله وسلم)

إيماءة النجم للتائبين في المتاهات الى الحسين (عليه السلام)

من رباني و أكرمني وعلمني و ضحى لأجلي ومن احبني أكثر من نفسه

(ابي - امي)

عوني وسندي من بعد الله سبحانه وتعالى

(اخوتي - أخواتي)

الروح التي ادمى قلبي فراقها ابن عمي

(الدكتور راضي)

اهدي جمدي المتواضع هذا

الشكر والتقدير

الشكر لله رب العالمين , والحمد لله حمدا كثيرا دائما لا ينقطع ابدا فوق حمد الحامدين وشكر الشاكرين إلى أبد الأبدين , والصلاة والسلام على سيدنا محمد خاتم الانبياء والمرسلين , وآله الطيبين الأخيار الأبرار. اقدم شكري وفائق تقديري واحترامي إلى كل من الدكتور غالب عبد الوهاب الدمشق والدكتور قتيبي محمد سلمان (لكل ما قدموه لي من مساعدة معنوية وعلمية في انجاز هذا البحث وادعو الله - عز وجل - ان يوفقهم في مسيرتهم العلمية وينعم عليهم بالصحة ودوام العافية)

كما اقدم شكري وتقديري الى دكتور عدنان الاعرجي قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة بابل . كما اقدم شكري وتقديري الى قسم فيزياء الليزر بكل كادره والعاملين في مختبر الليزر المتقدم و(الاستاذ رافع طعمة) وإلى كادر مختبر الفوتونيك و بالأخص الدكتور احمد باقر والأستاذ حسان علي .

الشكر والتقدير والامتنان إلى عمادة كلية العلوم للبنات في جامعة بابل وذلك لمنحني هذه الفرصة في اكمال مشواري العلمي.

أخيرا وليس اخرا الشكر والتقدير إلى اساتذتي جميعهم في جميع مراحل حياتي الدراسية والشكر موصول لجميع زملائي و زميلاتي وفقهم الله جميعا في حياتهم العلمية .

الاختصارات

| | |
|----------------------|--|
| ASTM | American Society for Testing of Materials |
| Nms | Nanomaterials |
| 0D | Zero-dimensional nanomaterial's |
| 1D | One-dimensional nanomaterial's |
| 2D | Two-dimensional nanomaterial's |
| 3D | Three-dimensional nanomaterial's |
| NPs | Nanoparticles |
| PLAL | Pulsed Laser Ablation in Liquid |
| LAL | Laser Ablation in Liquid |
| NLP | Number of laser pulses |
| RRLP | Repetition Rate of the Laser Pulses |
| Au | Gold |
| Ag | Silver |
| DDW | Double Distilled Water |
| SPR | Surface Plasmon Resonance |
| UPW | Ultra-Pure Water |
| LASIS | Laser Ablation Synthesis in Solution |
| NMS | Metal Nanoparticles |
| SEM | Scanning Electron Microscope |
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| d_N | Diameter |
| LSPR | Localized Surface Plasmon Resonance |
| GNPs | Gold Nanoparticles |
| CRMs | Chemical Reduction Methods |
| FW | Fundamental wavelength |
| S.H.G | Second Harmonic Generation |
| T.H.G | Third Harmonic Generation |
| UV-Visible | Ultra violet-visible |
| SDS | Sodium Dodecyl Sulphate |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |

الرموز

| الرمز | المعنى | الوحدة |
|------------|-------------------------------|------------------------------------|
| ρ | الكثافة | Kg/m^3 |
| C_P | الحرارة النوعية | $\text{J/Kg} \cdot ^\circ\text{C}$ |
| K | معامل التوصيل الحراري | $\text{W/m}^2 \cdot \text{k}$ |
| T | درجة الحرارة | $^\circ\text{C}$ |
| I_0 | شدة الليزر | W/m^2 |
| z | عمق الاستئصال | cm |
| R | الانعكاسية | ----- |
| α | معامل الامتصاص | cm^{-1} |
| A | الامتصاصية | ----- |
| n_1 | عدد الذرات لكل وحدة حجم | cm^{-3} |
| T_1 | درجة حرارة السائل | $^\circ\text{C}$ |
| v | البخار | ----- |
| h_{lv} | الحرارة الكامنة للتبخر | J/gm |
| T_V | درجة حرارة التبخر | $^\circ\text{C}$ |
| m_a | الكتلة الذرية | $1.6605 \times 10^{-27} \text{Kg}$ |
| θ_s | معامل الالتصاق | ----- |
| α_o | معامل الامتصاص الخطي | cm^{-1} |
| T | النفاذية | ----- |
| I_T | شدة الإشعاع النافذ عبر المادة | W/m^2 |
| I_A | شدة الإشعاع الممتص | W/m^2 |
| I_R | شدة الإشعاع المنعكس | W/m^2 |
| L | سمك المادة | cm |
| λ | الطول الموجي | nm |

| | | |
|---------------------------------|---|--|
| ----- | معامل الانكسار الخطي | n |
| m/sec | سرعة الضوء في الفراغ | C |
| m/sec | سرعة الضوء في الوسط المادي | v |
| ----- | يوصف معامل الخمود | K_e |
| ----- | معامل الانكسار المعقد | n_c |
| ----- | ثابت العزل | ε |
| ----- | الجزء الحقيقي لثابت العزل | ε_r |
| ----- | الجزء الخيالي لثابت العزل | ε_i |
| ----- | الاستقطاب الخطي | \vec{P}_L |
| V/m | المجال الكهربائي | \vec{E} |
| | التأثرية الخطية من المرتبة الاولى | χ⁽¹⁾ |
| | ثابت العزل الكهربائي (السماحية في الفراغ) | ε₀ |
| | الاستقطاب من المرتبة الثانية والثالثة على التوالي | $\vec{P}_{NL}^{(3)}, \vec{P}_{NL}^{(2)}$ |
| cm/v | التأثرية اللاخطية من المرتبة الثانية | χ⁽²⁾ |
| cm ² /V ² | التأثرية اللاخطية من المرتبة الثالثة | χ⁽³⁾ |
| cm/W | معامل الامتصاص اللاخطي | β |
| | تناقص شدة الضوء مع عمق الانتشار في الوسط | $\frac{dI}{dZ}$ |
| | والحد الادنى من النفاذية التي يمكن الحصول عليها من الامتصاص العكسي المشبع (RSA) | T_{RSA} |
| cm ² | مساحة المقطع العرضي للمستوى الارضي | σ₁ |
| cm ² | مساحة المقطع العرضي للمستوى المتهيج | σ₂ |
| | النفاذية الخطية | T₀ |
| cm ² /W | معامل الانكسار اللاخطي للمادة | n₂ |
| cm ⁻¹ | متجه الموجة | k |

| | | |
|---------------|--|------------------|
| μm | نصف قطر تخصر الحزمة | w_0 |
| μm | نصف قطر الحزمة عند مسافات مختلفة من منطقة التخصر | w_z |
| rad | هو تغير بالطور | $\Delta\phi$ |
| rad | تغير الطور اللاخطي عند البؤرة | $\Delta\phi_o$ |
| cm | الطول الفعال للعينة | L_{eff} |
| W | القدرة | P |
| | النفذية الخطية للثقب | S |
| mm | نصف قطر الثقب | r_a |
| mm | نصف قطر حزمة الليزر عند الثقب | w_a |
| | التغير في النفذية بين اعلى واقل قيمة | ΔT_{p-v} |

المحتويات

| رقم الصفحة | الموضوع | التسلسل |
|-------------|--|------------|
| 1-20 | الفصل الأول | |
| 1 | المقدمة | 1-1 |
| 2 | خصائص المواد النانوية (properties of nanomaterial's) | 2-1 |
| 4 | تصنيف المواد النانوية (Classification of nanomaterial's) | 3-1 |
| 6 | الاستئصال بالليزر في السائل (Pulse Laser Ablation in Liquids (PLAL) | 4-1 |
| 8 | نظام السبيكة (Alloy System) | 5-1 |
| 9 | نظام اللب- قشرة (Core-Shell System) | 6-1 |
| 10 | نظام Metal-Metal Oxide Core-Shell Nanoparticles | |
| 11 | نظام Bimetallic Core-Shell Nanoparticles | |
| 12 | نظام Semiconductor Core-Shell Nanoparticles | |
| 13 | نظام Polymer-Coated Core-Shell Nanoparticles | |
| 14 | مراجعة تاريخية (Historical review) | 7-1 |
| 20 | اهداف البحث (Aims of the search) | 8-1 |

| الفصل الثاني – الجزء النظري | | |
|-----------------------------|--|--------------|
| 21 | المقدمة | 1-2 |
| 21 | الاستئصال بالليزر وتشكيل الجسيمات النانوية (Laser Ablation and Nanoparticle Formation) | 2-2 |
| 22 | التسخين والانصهار (Heating and Melting) | 1-2-2 |
| 23 | الغليان المتفجر (Explosive Boiling) | 2-2-2 |
| 24 | التبخير (Evaporation) | 3-2-2 |
| 24 | تشكيل البلازما (Plasma Formation) | 4-2-2 |
| 25 | التقشير الصلب (Solid Exfoliation) | 5-2-2 |
| 25 | الترذيذ الهيدروديناميكي (Hydrodynamic Sputtering) | 6-2-2 |
| 25 | تحرير الجسيمات (Particles Ejection) | 7-2-2 |
| 27 | العوامل المؤثرة على عملية الاستئصال الليزري | 3-2 |
| 27 | تأثير سمك الهدف الصلب | 1-3-2 |
| 28 | تأثير معلمات الليزر على كفاءة الاستئصال | 2-3-2 |
| 28 | تأثير الطول الموجي لليزر Effect of the laser | A |

| | | |
|----|--|-------|
| | (wavelength) | |
| 30 | Effect of the laser repetition rate تأثير معدل تكرار الليزر | B |
| 30 | Effect of the laser energy تأثير طاقة الليزر لوحدة المساحة (fluence) | C |
| 32 | (Liquid Environment) تأثير البيئة السائلة | 3-3-2 |
| 34 | (Linear Optical Properties) الخصائص البصرية الخطية | 4-2 |
| 35 | الثوابت البصرية | 5-2 |
| 38 | Nonlinear Optical الخصائص البصرية اللاخطية (Properties) | 6-2 |
| 39 | Absorption Nonlinear الامتصاص اللاخطي | 1-6-2 |
| 40 | Nonlinear refraction الانكسار اللاخطي | 2-6-2 |
| 41 | (Z-Scan Technique) Z-Scan تقنية المسح البصري | 7-2 |

| | | |
|-------|--|-------|
| 45-53 | الفصل الثالث – الجزء العملي | |
| 45 | المقدمة | 1-3 |
| 45 | مصدر الليزر ومنظومة واجهزة القياسات | 2-3 |
| 45 | مصدر الليزر (Laser sources) | 1-2-3 |
| 46 | المعدات المستخدمة في العمل | 2-2-3 |
| 46 | مقياس الطيف الضوئي (UV-Visible) | 1 |
| 47 | تقنية المسح الضوئي (Z-Scan) | 2 |
| 48 | الأجهزة التركيبية والمورفولوجية | 3-2-3 |
| 48 | المجهر الالكتروني النفاذ (TEM) | |
| 49 | المواد والمحاليل المستخدمة | 3-3 |
| 49 | المواد المستخدمة في هذا البحث | 1-3-3 |
| 50 | المذيبات | 2-3-3 |
| 52 | Nanoparticle formation عملية تكوين الجسيمات النانوية (process) | 4-3 |

| | | |
|--------|--|-------|
| 54-101 | الفصل الرابع – النتائج والمناقشة | |
| 54 | المقدمة | 1-4 |
| 54 | (Linear Optical Properties) الخصائص البصرية الخطية | 2-4 |
| 54 | Absorption Spectra أطيف الامتصاص | 1-2-4 |
| 54 | الفضة في (SDS) | A |
| 57 | الفضة في محلول الايثانول | B |

| | | |
|-----|--|-------|
| 60 | الذهب في (SDS) | C |
| 63 | الذهب في الايثانول | D |
| 65 | سبيكة $Au_{35} : Ag_{65}$ في (SDS) | E |
| 68 | سبيكة $Au_{35} : Ag_{65}$ في الايثانول | F |
| 71 | SDS في $Ag_{shell} @ Au_{core}$ | G |
| 74 | $Ag_{shell} @ Au_{core}$ في الايثانول | H |
| 84 | الخصائص البصرية اللاخطية (Non Linear Optical) (Properties) | 3-4 |
| 84 | المسح البصري باستخدام الفتحة المغلقة Close aperture z-scan | 1-3-4 |
| 84 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي Ag في SDS | A |
| 86 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي Ag في الايثانول | B |
| 88 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي Au في SDS | C |
| 90 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول | D |
| 91 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي لسبيكة $Au_{35} : Ag_{65}$ في SDS | E |
| 93 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي لسبيكة $Au_{35} : Ag_{65}$ في الايثانول | F |
| 95 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي لنظام Au@ Ag في SDS | G |
| 97 | معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي لنظام Au@ Ag في الايثانول | H |
| 100 | الاستنتاجات | |
| 101 | الاعمال المستقبلية | |
| 102 | المصادر | |

1-1: المقدمة (Introduction)

يتم تعريف تقنية النانو على أنها تقنية متقدمة قائمة على دراسة وفهم علم النانو والعلوم الأساسية مع توفير القدرة التكنولوجية لتخليق المواد النانوية والتحكم في هيكلها الداخلي عن طريق إعادة هيكلة وترتيب الذرات والجزيئات لضمان الحصول على منتجات مميزة وفريدة من نوعها ، يتم استخدام النانومتر كوحدة لقياس أطوال الأشياء الصغيرة جداً التي لا ترى الا تحت المجهر الالكتروني. تستعمل هذه الوحدة للتعبير عن أبعاد الاقطار والمقاييس وجزيئات المواد المعقدة والجسيمات المجهرية مثل البكتيريا والفيروسات، النانومتر هو جزء من ألف مليون (مليار) جزء لكل متر ، وبعبارة أخرى ، المتر الواحد يحتوي على مليار جزء من النانو متر[1]. ربما لم تحصل أي تقنية سابقة على قدر كبير من الاهتمام المتوقع مثل تقنية النانو ، التي هي بحق تكنولوجيا القرن الحادي والعشرين ، كانت المفتاح السحري للتقدم والنمو الاقتصادي .وأصبحت تقنية النانو في طليعة الحقول والمجالات الموجودة في الكيمياء والفيزياء والهندسة وعلم الاحياء ، وأعطت أمالاً كبيراً وواعدة للبناء على الأسس والمبادئ العلمية التي تتضمن تغييرات واسعة ومتقدمة في الاجهزة التكنولوجية وتطبيقاتها[2]. وأن التحول من الجسيمات المايكروية الى الجسيمات النانوية يحدث بسبب عدد من التغييرات في الخصائص الفيزيائية ، بما في ذلك زيادة في نسبة مساحة السطح إلى الحجم وزيادة في حجم الجسيمات المتحركة في مجال يسيطر على التأثيرات الكمية. وان المشكلة هنا هو التحكم في سلوك الذرة على سطح الجسيمات ، وهذا سيؤثر على الخصائص التركيبية للجسيمات ، وكذلك على تفاعل الجسيمات مع مواد مختلفة [3]. يشير الوصف الأقدم والأوسع لتقنية النانو إلى الهدف التكنولوجي الخاص بمعالجة الذرات والجزيئات بدقة لتصنيع منتجات macroscale ، والتي يشار إليها أيضا بتقنية النانو الجزيئية. تم تطوير وصف أكثر عمومية لتقنية النانو في وقت لاحق من قبل الجمعية الامريكية لاختبار المواد (American (ASTM (Society for Testing of Materials)، والتي تعرف تقنية النانو، بأنها معالجة المواد ذات بعد واحد على الأقل يتراوح من 1nm إلى 100nm يعكس هذا التعريف حقيقة أن التأثيرات الميكانيكية الكمومية مهمة في هذا النطاق للعالم الكمي ، ومن الشائع أن نرى تعدد "تقنيات النانو" للإشارة إلى مجموعة واسعة من الابحاث والتطبيقات ذات السمات المشتركة وهي الحجم. من الطبيعي جداً أن تقنية النانو يتم تعريفها بوساطة الحجم واسع جداً ، والتي تتضمن المجالات العلمية المتنوعة مثل علوم السطح ،الكيمياء العضوية ،الأحياء الجزيئية ،فيزياء أشباه الموصلات ،تخزين الطاقة، التصنيع الدقيق والهندسة الجزيئية [4] قد تكون تقنية النانو قادرة على إنشاء العديد من المواد والأجهزة الجديدة مع مجموعة واسعة من التطبيقات ، مثل طب النانو وتكنولوجيا النانو وإنتاج طاقة الكتلة الحيوية والمنتجات الاستهلاكية. من

ناحية أخرى ، تثير تقنية النانو العديد من القضايا نفسها التي تثيرها أي تقنية جديدة ، بما في ذلك مخاوف بشأن سمية المواد النانوية وتأثيرها على البيئة وتأثيراتها المحتملة على الاقتصاد العالمي [1].

2-1: خصائص المواد النانوية (properties of nanomaterial):

إنّ خصائص المواد تتغير بشكل ملحوظ جداً حسب مكوناتها النانوية فالمركبات المكونة من حبيبات في حجم النانو سواء أكانت سيراميك أم معادن تكون أقوى كثيراً من مثيلاتها في الحجم الأكبر، فعلى سبيل المثال المعدن ذو حجم حبيبات (grain size) (10nm) أكثر صلابة ب 7 مرات من المعدن ذو حجم الحبيبات العادي يقاس بمئات من النانو متر، وهذا التغيير الكبير بخصائص المواد في الحيز النانوي سببه الآتي [5,1]:-

1- الزيادة النسبية في المساحة السطحية : لبيان أهمية مساحة السطح في المواد النانوية نفرض أن لدينا مكعباً طول ضلعه 1cm، فحجم المكعب هو 1cm^3 و المساحة الكلية لأوجه المكعب تساوي 6cm^2 ، فعند تقسيم هذا المكعب لجزئيين سوف تزداد قيمة مساحة سطحه مع بقاء حجمه ثابتاً ، و عند تقسيم المكعب لمليون جزء فإنّ مساحة السطح لجميع المكعبات الصغيرة سوف تكون هائلة بالنسبة إلى حجمه مما يؤدي إلى أنّ الذرات تصبح أكثر على سطح المادة كلما قسمت المادة لأجزاء أدق ، وهذا يجعل المواد أكثر نشاطاً كيميائياً ويؤثر في قوتها أو خصائصها الكهربائية. وفي بعض الأحيان المواد النبيلة في الحيز الكبير تصبح أكثر نشاطاً عندما تنتج في الحيز النانوي، أي أنّه عندما تصغر الجسيمات المكونة للمادة فإن نسبة كبيرة جداً من الذرات تتواجد على السطح مقارنة بتلك التي في الداخل، فالجسيمات التي لها حجم (30nm) تتواجد 5% منها فقط على السطح، بينما الأخرى ذات حجم (10nm) (تتواجد 20% منها على السطح، وحجم (3nm) تتواجد منها 50% على السطح، وبما أن التفاعلات الكيميائية تحدث عند السطح فإن المواد النانوية أكثر نشاطاً من مثيلاتها في الحيز الأكبر [5,1].

2- التأثير الكمي: أن تأثير الكم يظهر بوضوح في هذه المواد ، يعطيها ميزة بأنّها لم تعد تخضع لقوانين الفيزياء الكلاسيكية لكون أبعادها صغيرة و التي تقترب من الأعداد الذرية ، لذا فإنّها تخضع لقوانين فيزياء الكم و الذي ينعكس على خصائصها. يزداد عدد الذرات الموجودة على سطح المادة بزيادة مساحة السطح للمادة و يؤدي هذا إلى زيادة تفاعل المادة و تصبح ذات نشاط كيميائي أعلى، إذ إنّ ذرات سطح أي مادة تكون هي المسؤولة عن التفاعلات الكيميائية مع الذرات الأخرى لامتلاكها إلكترونات غير مقيدة داخل المادة، و هذا ما يوضح فعالية و نشاط المواد النانوية عن حالتها الاعتيادية فتؤثر في خصائص المواد الكهربائية، المغناطيسية والبصرية [5,1].

وفيما يلي بعض خصائص المواد النانوية:-

● **الخصائص الفيزيائية** : تتأثر قيم درجات انصهار المادة بتصغير أبعاد حبيباتها، فدرجة انصهار فلز الذهب في حجمه الطبيعي التي تصل إلى 1064 درجة حرارة، تقل إلى 500 درجة بعد تصغير أقطار حبيباته إلى نحو (1.35nm) وتتضمن الخصائص التالية [6,1]:-

❖ **الخصائص الميكانيكية** : تأتي الخصائص الميكانيكية بالمرتبة الاولى للخصائص المستفيدة من تصغير حجم حبيبات المادة ووجود أعداد ضخمة من الذرات على أوجه سطحها الخارجي، إذ ترتفع درجة صلادة المواد الفلزية وسبائكها، وتزيد مقاومتها لمواجهة الاجهادات والأحمال الواقعة عليها، كما يتم إكساب المواد والسيراميك قدر كبير من المتانة والقابلية للتشكيل وتحمل إجهادات لم تكن تتوفر بها، وهذا يعنى تخليق أنواع جديدة من تلك المواد وبخصائص ميكانيكية جديدة [1].

❖ **الخصائص البصرية** : من المدهش والمثير أن لون الذهب الطبيعي - الأصفر الذهبي - يتغير إلى لون شفاف عند تصغير حبيباته إلى أقل من (20nm)، كما تتحول ألوانه من الاحمر إلى الوردي ثم الأرجواني مع زيادة تصغير أحجامها، وهذه الخاصية تمكننا الاستفادة منها في مجال الالكترونيات مثل صناعة شاشات عالية الدقة فائقة التباين ونقاء الألوان، وشاشات التلفاز والحاسبات والاجهزة الحديثة [6,1].

❖ **الخصائص المغناطيسية** : كلما صغرت حبيبات المواد وتضاعف وجود الذرات على أسطحها الخارجية، كلما ازدادت قوة وفاعلية قدرتها المغناطيسية، مما يمكننا من استعمالها في المولدات الكهربائية الضخمة، ومحركات السفن، وصناعة أجهزة التحليل فائقة الدقة، والتصوير بالرنين المغناطيسي [6,1].

❖ **الخصائص الكهربائية** : يؤدي تصغير أحجام حبيبات المواد إلى أقل من (100nm) إلى تزايد قدرتها على توصيل التيار الكهربائي، مما يمكننا من استخدام هذه المواد في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة والشرائح الإلكترونية [6,1].

❖ **الخصائص الكيميائية** : يزداد النشاط الكيميائي للمواد النانوية لوجود أعداد ضخمة من ذرات المادة على أوجه أسطحها الخارجية، إذ تعمل كمحفزات تتفاعل بقوة مع الغازات السامة، مما يرشحها لأن تؤدي الدور الأهم في الحد من التلوث البيئي، كما تعد خلايا الوقود أحد التطبيقات قليلة التكلفة للمحفزات النانوية Nanocatalysts ، ومن أهم مصادر الطاقة المتجددة الخلايا الشمسية [6,1].

● **الخصائص البيولوجية** : زيادة قدرة المواد النانوية على النفاذ واختراق الموانع والحواجز البيولوجية، وتحسين التلائم والتوافق البيولوجي، مما يسهل وصول الأدوية والعقاقير العلاجية للجزء المصاب عبر الأغشية والأوعية الدموية [1].

1-3: تصنيف المواد النانوية (Classification of nanomaterial):

تصنيف المواد والجسيمات النانوية على أساس أبعادها وتشكلها وحالتها وتركيبها الكيميائي يعتمد هذا التصنيف أيضاً على حجمها الذي يتراوح من 1nm إلى 100nm في بُعد واحد على الأقل. يتم تصنيف Nms إلى أربعة أنواع بناءً على حجمها وشكلها العام [6] , وكما موضح في الشكل (1-1): -

1- المواد النانوية ذات الأبعاد الصفرية (0D) Zero-dimensional nanomaterial

جميع أبعادها في المقياس النانوي ، أي بحجم أقل من 100nm. يتضمن مواد نانوية كروية ، ومكعبة ، ومضلعة ، وكرة مجوفة ، ، بالإضافة إلى النقاط الكمومية [8,7] .

2- المواد النانوية أحادية الأبعاد (1D) One-dimensional nanomaterial

هي مواد ذات بعد واحد ليس في المقياس النانوي بينما البعدان الآخران في المقياس النانوي. ويشمل خيوط أو ألياف معدنية ، وبوليمرية ، وسيراميك ، وأسلاك نانوية ، وألياف نانوية [8,7].

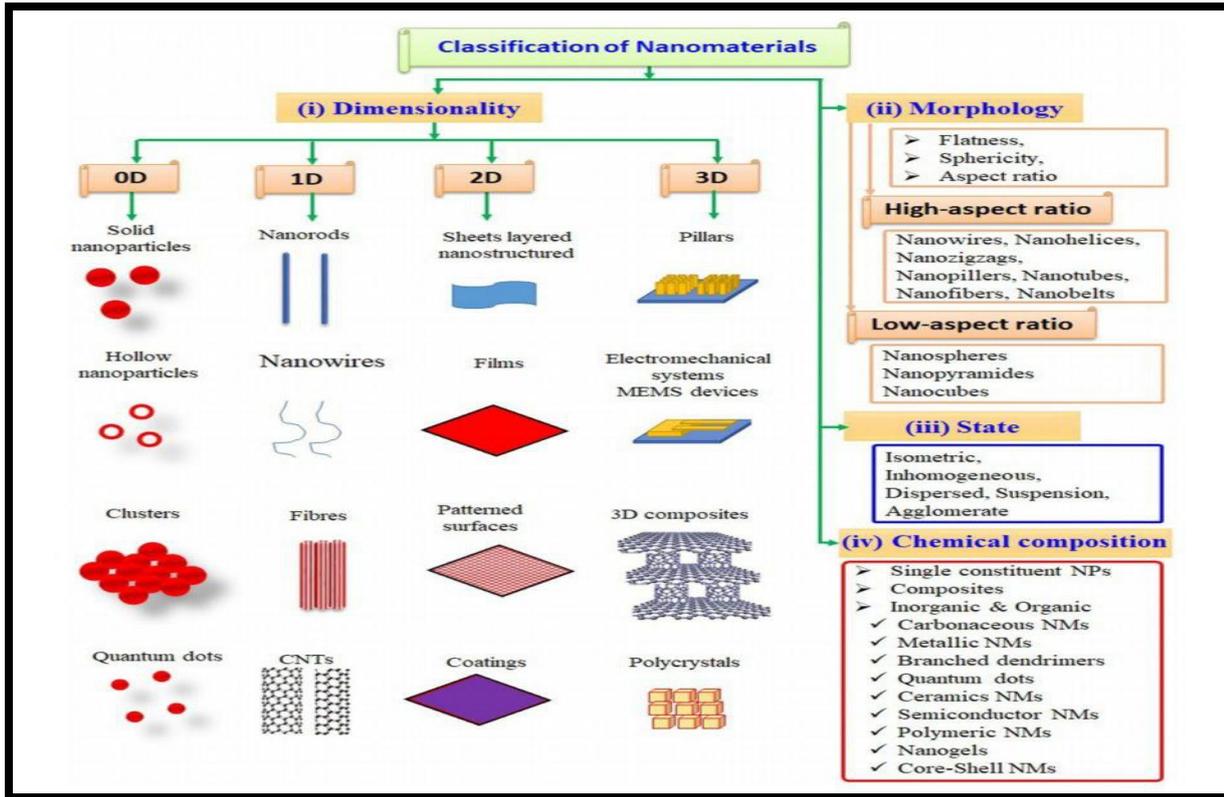
3 - المواد النانوية ثنائية الأبعاد (2D) Two-dimensional nanomaterial

تحتوي المواد النانوية ثنائية الأبعاد على بُعد واحد فقط في المقياس النانوي بينما الآخران ليسوا كذلك. ويشمل أغشية رقيقة ، وألواح نانوية ، وطلاء نانوي. [8,7].

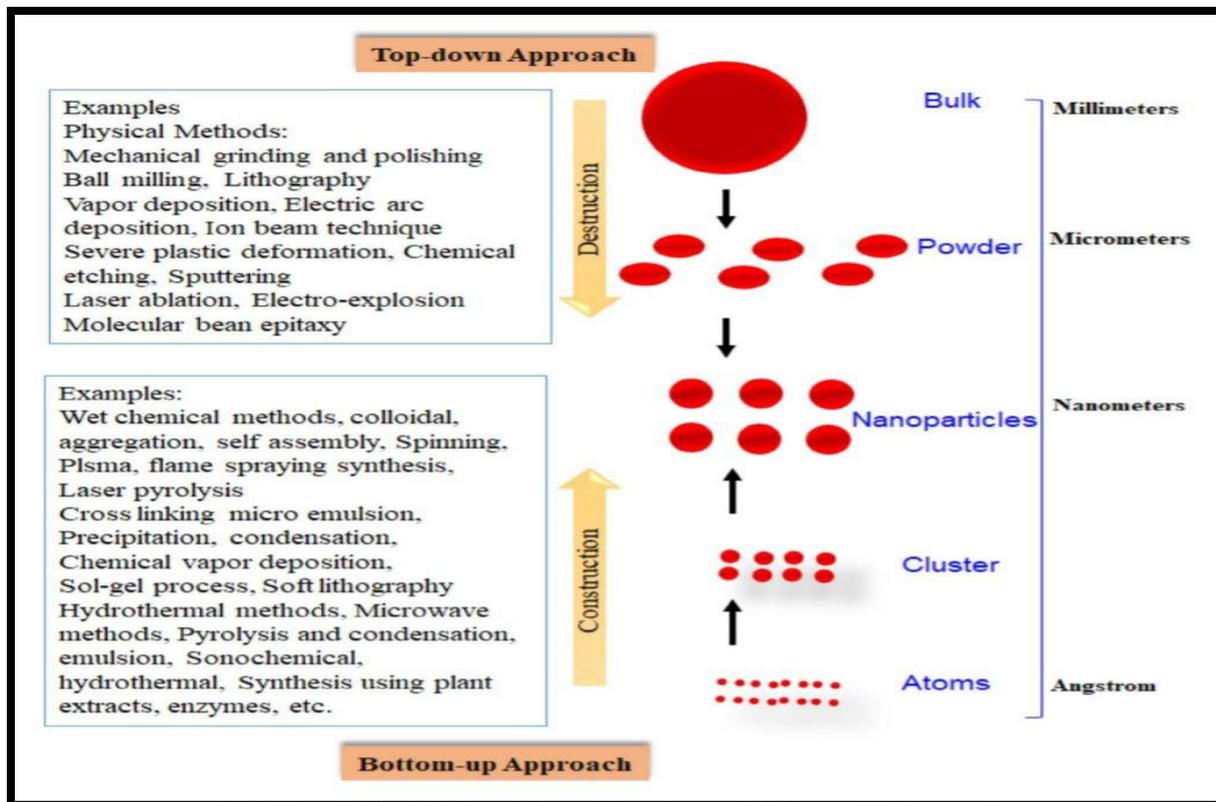
4- المواد النانوية ثلاثية الأبعاد (3D) Three-dimensional nanomaterial

المواد ثلاثية الأبعاد لها أبعاد مختلفة تتجاوز 100nm. ومن الامثلة عليها الكرات Spheres نانوية الأبعاد ، كما في الشكل (1-1) [8] .

يشتمل مورفولوجيا NPs على التسطیح والكروية ونسبة العرض إلى الارتفاع. يمكن تصنيف NPs على أنها متساوية القياس وغير متجانسة ، أو مبعثرة ومكتلة ، بناءً على تجانسها. يتم تحديد هذا التجميع من خلال الخصائص الكهرومغناطيسية والمغناطيسية للجسيمات النانوية (NPs) ، بالإضافة إلى شحنتها السطحية. علاوة على ذلك ، يتم تحديد تجميع (NPs) في سائل من خلال شكلها ووظيفتها ، مما يؤدي إلى مقاومة الماء أو محبة الماء. بعض أشكال NPs ، Nanorods, nanozigzags , Nanohooks , nanostars , nanocubes , nanohelices , and nanoplates [8] .



الشكل 1-1: توضيح تخطيطي لتصنيف المواد النانوية بناءً على معايير مختلفة [8].



الشكل 1-2: رسم تخطيطي لطرق تحضير المواد النانوية [8].

هنالك عدة طرق لتحضير المواد النانوية منها Top-Down و Bottom-up كما في الشكل (2-1) والذي يبين طرق تحضير المواد النانوية وسنقوم بدراسة طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل .

4-1 : الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (Pulse Laser Ablation in Liquids) (PLAL)

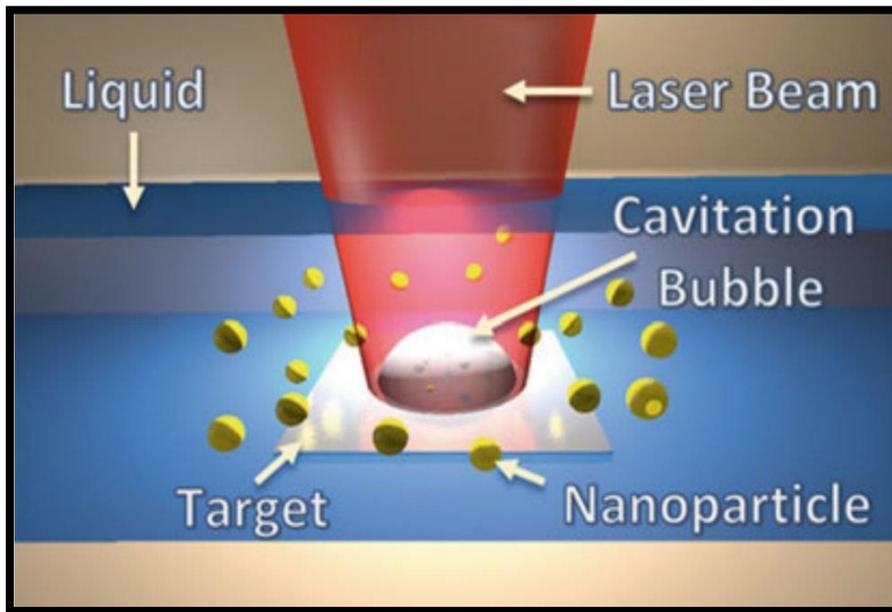
تم تطوير تقنية الاستئصال بالليزر النبضي لتصنيع المواد النانوية و التي من الممكن إجراؤها في بيئات مختلفة أما في الفراغ أو في بيئة سائلة . ومع هذا التطور تمكنت تقنية (PLAL) ان تكون ناجحة في تحضير المواد النانوية مما يؤدي الى تصنيع متنوع عن طريق اختيار المواد الصلبة و السوائل المناسبة مقارنة بالطرق الفيزيائية التقليدية الأخرى و الطرق الكيميائية. تكون تقنية (PLAL) أكثر فعالية، بالتمكن من اجتناب تكتل (aggregation) الجسيمات النانوية و ذلك باستعمال المشتتات و الاهتزاز بالموجات فوق الصوتية إضافة الى تغير قيمة الأس الهيدروجيني (PH) للمحلول. في هذه التقنية يتم استعمال ليزر نبضي لغرض استئصال الهدف المغمور في السائل عن طريق تركيز حزمة الليزر و تبخيرها على الهدف بواسطة عدسة لامة ذات بعد بؤري مناسب [9] .

تبدأ عملية الاستئصال عند امتصاص الهدف لطاقة نبضة الليزر العالية بعد اختراقها للسائل وصولاً للعينه. ان الطاقة التي تمتصها العينه تتحول من الفوتونات الى الإلكترونات ثم الى الشبيكة نتيجة ذلك ترتفع درجة حرارة سطح المادة مما يؤدي الى عملية تبخير سريعة ، عندها تتشكل البلازما , بسبب عملية التبخير و هي بدورها تتكون من أنواع مختلفة من الجسيمات كأن تكون ذرات أو الإلكترونات المتبخرة المؤينة و هي ذات طاقة حركية عالية (حدوث تفاعل كيميائي ضوئي نتيجة لانتشار الطاقة العالية لنبضة الليزر و الذي يعمل على انتزاع الذرات و الجزيئات من السطح فيؤدي الى حدوث تدرية بشكل سحابة بلازما (Plasma plume) محتوية على ذرات و أيونات. يبين الشكل (3-1) عملية (PLAL). ينتج عن التفاعلات الكيميائية الحاصلة بين جزيئات المادة الصلبة و الذائبة في السائل جسيمات نانوية (NPs) تتألف من ذرات كل من الهدف و السائل و التي تشكل معلقاً في السائل (Collide). هنالك عوامل مؤثرة عدة على عملية الاستئصال بالليزر منها: الطول الموجي لليزر، طاقة الليزر، نوع الوسط السائل، طول المسار البصري لحزمة الليزر داخل السائل، و نوع مادة الهدف [10].

لتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل عدة مميزات منها :

1. الاستئصال بالليزر في السائل (PLAL) هي تقنية تخليق مستمرة , تسمح بالتركيب القابل للتطوير للجسيمات النانوية ومصنع لتكوين وتخزين المواد النانوية الغروية المشتتة في السوائل.

2. يتم تنفيذ PLAL في بيئة مغلقة ، مما يضمن سلامة مهنية جيدة للمنفذين. أما عندما يتم إجراء الاستئصال بالليزر في الهواء ، يؤدي الى استنشاق الجسيمات المحمولة جواً في جسم الإنسان ، مما يشكل تهديدات على صحة الانسان ، ولا سيما أمراض الجهاز التنفسي نتيجة السمية للجسيمات.
3. PLAL هي تقنية "سهلة التعلم وسهلة الاستخدام" ، دون الحاجة إلى مدة طويلة من التدريب أو فترة طويلة من تراكم المعرفة. ببساطة ، مع حماية مناسبة للعين ، ومعرفة كيفية تشغيل وإيقاف نظام الليزر ، وكيفية العثور على نقطة التركيز البؤري تكون كافية لتطبيق PLAL.
4. PLAL هي طريقة سهلة لتكوين السبائك المعدنية والمواد النانوية المشوبة باستخدام أهداف سبيكة أو أقراص مختلطة مضغوطة. يسمح تغيير نسب المواد في الأهداف بالسيطرة على تركيبات السبيكة المعدة والجزيئات المشوبة.
5. تعد المواد النانوية المُصنَّعة من PLAL لبنات بناء ممتازة لهندسة الكيمياء السطحية بدءًا من نقطة الصفر لأن أسطح الجسيمات عارية من دون تغطية المواد الخافضة للتوتر السطحي أو الروابط .
- من الناحية النظرية ، يمكن تحقيق اقتران مرن بكفاءة اقتران بنسبة 100 % ، وهي نسبة أعلى بكثير من نظيراتها المركبة كيميائيًا ، و المواد النانوية المركبة PLAL ذات درجة نقاء عالية.
6. المواد النانوية المُصنَّعة من PLAL تكون عمومًا مشحونة سطحياً إما سالبة أو موجبة. يمكن ضبط كثافة الشحنة عن طريق إضافة تراكيز مختلفة من المواد الخافضة للتوتر السطحي والأيونات في الغرويات لتقوية أو تسوية الشحنات السطحية [11].



الشكل 3-1 : يوضح رسم تخطيطي لطريقة الاستئصال بالليزر في السوائل PLAL [11].

ويمكن تلخيص بعض من خصائص المواد النانوية الناتجة عن طريق الاستئصال بالليزر بعدة نقاط مختصرة على النحو التالي: -

- 1- المواد النانوية (NMs) التي تم انتاجها بالاستئصال الليزري هي مواد ذات بعد واحد على الأقل بمقياس نانومتر بين (100-1nm) [4].
- 2- لكي يتم رصد ورؤية الجسيمات النانوية يجب استخدام تقنيات مجهرية متقدمة وحديثة , وذلك لأنه لا يمكن رؤيتها بالمجهر البسيط أو بالعين المجردة [8].
- 3- ميزة نسبة السطح إلى الحجم تكون كبيرة مما يؤدي إلى استعمالها في أداء أفضل مثل الخلايا الشمسية ، وأجهزة استشعار الغاز [8,5].
- 4- تميزها بخصائص فريدة من نوعها وذلك لزيادة اعداد كبيرة حرة من الذرات أو الجزيئات على السطح [8,1].
- 5- قد تحتوي الجسيمات النانوية المعدنية على حالات طاقة مقيدة ببنية الانتقال الإلكتروني [8].
- 6- خصائص المواد النانوية الكيميائية والفيزيائية تتصف بالتميز والاختلاف تبعاً لحجمها وشكلها [8,1].
- 7- خاصية تعديل حجم الجسيمات النانوية ، إذ تمكنا من التحكم و ضبط خصائص الجسيمات النانوية المعدنية [8].
- 8- وتمتلك الجسيمات النانوية المعدنية ميزة خاصة بها من خلال استخدام المنتج الجديد منها بمجموعة واسعة من الوظائف [8].

5-1 : نظام السبيكة (Alloy System)

في الوقت الحالي ، تحظى السبائك النانوية باهتمام كبير نظرًا لظهور وظائفها التحفيزية الجديدة وتخزين الطاقة والوظائف البصرية التي تتجاوز تلك الموجودة في المعادن النقية [12]. يمكن تصنيع NPs للسبائك الثنائية عن طريق استئصال بالليزر لأهداف سبيكة ثنائية مناسبة. ويمكن تحضير أهداف كبيرة للاستئصال الليزري بتراكيب مختلفة عن طريق خلط مساحيق معدنين بنسب مناسبة واستخدام قوالب و بالضغط لتشكيل هدف مضغوط [13] ومع ذلك ، يتطلب هذا الإجراء استخدام الحرارة عدة مرات أثناء الضغط (الكبس) للمساحيق مما قد يغير الخصائص البلورية لمادة مسحوق البداية , وغالبًا ما يؤدي إلى تكوين أشكال غير منتظمة الشكل عن طريق الاستئصال بالليزر. وبالمقارنة مع البلورات النانوية أحادية المعدن ، جذبت الجسيمات النانوية ثنائية المعدن اهتمامًا واسعًا نظرًا لتحسن خصائصها الإلكترونية والبصرية , على وجه الخصوص ، يُظهر استقرارًا جيدًا ،

وطول موجة امتصاص واسع ، وقدرة على ضبط الخصائص البصرية مقارنة بالجسيمات النانوية أحادية المعدن المقابلة. إلى جانب ذلك ، نظرًا لخصائصها الممتازة ، تُعد طريقة فعالة لتطوير مواد جديدة للتطبيقات الصناعية ، كما أنّها ذات قيمة لتطوير علم وتكنولوجيا النانو. وأهم الأمثلة على الجسيمات النانوية المصنوعة من سبيكة ثنائية المعدن هي الذهب أو الفضة مع معادن نبيلة أخرى مثل $Au:Ag$ ، $Pt:Ag$ و $Pd:Ag$ و $Pt:Au$ و $Pd:Au$ و $Cu:Au$ و $Cu:Ag$ [14].

وايضاً يمكن أن يؤدي تكوين سبائك المعادن إلى مادة متعددة الوظائف من خلال الجمع بين خصائص كل جانب. على سبيل المثال ، من خلال خلط Au و Fe بنسب مناسبة لكل عنصر ، يمكن الحفاظ على كل من الميزات الفريدة لـ SPR لـ Au NPs والخصائص المغناطيسية الجيدة لـ Fe في سبائك $AuFe$ NPs ، والتي حفزت العديد من إمكانيات التطبيق في الاستجابات المحفزة والمغناطيسية الضوئية وأجهزة الاستشعار الحيوية [15]. إلى جانب تحسين الأداء ، فإن الجمع بين المعادن الانتقالية الأرخص ثمنًا مع المعادن النبيلة باهظة الثمن (مثل Pt و Au و Pd) لتشكيل السبائك له فائدة إضافية بتقليل التكلفة ، وذلك لخصائصها البصرية والإلكترونية ، يمكن بسهولة تتبع تكوين سبيكة $Ag:Au$ من تغير لون المحلول الغروي وأطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. يعد ظهور ذروة واحدة من SPR في طيف الأشعة فوق البنفسجية مؤشرًا واضحًا على تكوين السبيكة. يختلف موضع ذروة SPR خطيًا باختلاف تكوين السبيكة [16].

سبائك $Ag:Au$ مع معادن مثل Al يمكن أن تنتج مادة مركبة عالية الاستقرار ، بسبب خصائصها الكهربائية الفريدة ، والاستقرار الكيميائي ، والتوصيل الحراري ، فضلاً عن التمدد الحراري المنخفض. تكمن الاستجابة عمومًا في طيف الضوء المرئي نظرًا لتركيزها العالي من الإلكترونات الحرة التي تفضل الاستقطاب [12].

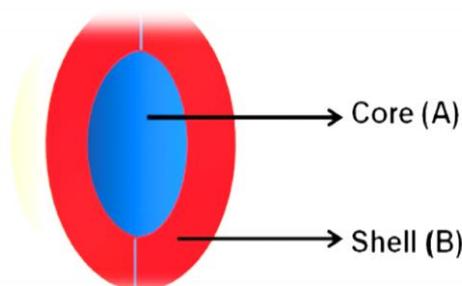
6-1 : نظام اللب- قشرة (Core-Shell System) :-

الجسيمات النانوية في نظام (اللب-القشرة) (core-shell) هي فئة خاصة من المواد ذات الهياكل النانوية التي حظيت بمزيد من الاهتمام في الآونة الأخيرة ، بسبب خصائصها الرائعة والاختيار الواسع للتطبيقات ، والتحفيز الضوئي ، وكيمياء المواد ، والبيولوجيا ، وتوصيل الأدوية ، وأجهزة الاستشعار وتطبيقات الأجهزة الإلكترونية الأخرى . من خلال تعديل سمك اللب (core) جنبًا إلى جنب مع مادة القشرة (shell) ، يمكن إنشاء مجموعة متنوعة من التراكيب النانوية لنظام (اللب – القشرة) بخصائص قابلة للضبط والتي يمكن أن تؤدي أدوارًا حيوية في العديد من التطورات والتحفيزية الضوئية وتعد بحلول مستدامة لمشاكل المعالجة البيئية الحالية. في الآونة الأخيرة ، تم تطوير نظام

الجسيمات النانوية اللب والقشرة باستخدام معادن Au و Ag و Pt و Pd و Zn و Ni وغيرها كنواة (اللب) و ZnO و TiO₂ و SiO₂ و Cu₂O و Fe₂O₃ و SnO₂ وغيرها [17].

في السنوات الماضية، كانت هناك جهود بحثية واسعة النطاق لتطوير الجسيمات النانوية الغروية لنظام (اللب-قشرة) ذات الخصائص الهيكلية والبصرية والسطحية وغيرها من الخصائص [18]. هذه المواد، تكون بأحجام مختلفة وأشكال مختلفة (كروية، شبيهة بالنجوم، أنبوبي) بسماكة القشرة واللب ويتشكل سطحي مختلف، تمتلك خصائص مختلفة [19].

ويُطلق على المصطلح المستخدم لوصف تخليق الجسيمات النانوية ذات الأشكال المحددة جيداً والخصائص المخصصة اسم "هندسة الجسيمات particle engineering"، ويتحقق هذا عن طريق تغليف اللب النانوي داخل غلاف مادة مفضلة كما في الشكل (1-4)، أو عن طريق طلاء نواة الجسيمات النانوية باستخدام مادة القشرة.



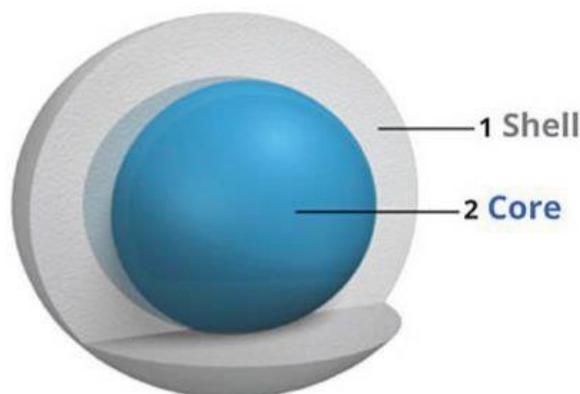
الشكل 1-4: رسم تخطيطي للبنية النانوية (Core shell) [7].

ان حماية القشرة ضرورية للغاية للأسباب المهمة التالية: (أ) يمكن للقشرة أن تغير شحنة السطح والتفاعل ووظائف اللب (Core) المعدني وبالتالي تعزيز استقرار المواد الغروية وتشتتها؛ (ب) باختيار مادة مناسبة لتشكيل القشرة (Shell)، يمكننا دمج الخصائص المغناطيسية والبصرية والمحفزة في المادة المركبة؛ (ج) تغليف اللب المعدني بقشرة تحميها على الدوام من التغيرات الفيزيائية والكيميائية؛ (د) تُظهر أنظمة (اللب - قشرة) (Core-Shell) خصائص فيزيائية وكيميائية محسنة مقارنة بنظيراتها المنفردة. يمكن تقسيم الجسيمات النانوية ذات أنظمة (اللب-قشرة) إلى أقسام فرعية اعتماداً على طبيعة اللب والقشرة إلى الآتي [18]:-

➤ نظام Metal-Metal Oxide Core-Shell Nanoparticles

لقد جذبت الهياكل النانوية المركبة المكونة من مادتين مختلفتين اهتمامًا كبيرًا، لأنها تمتلك خصائص مميزة من مواد مختلفة في كيان واحد، وبالتالي يمكنها تمكين استعمالات جديدة لهذه

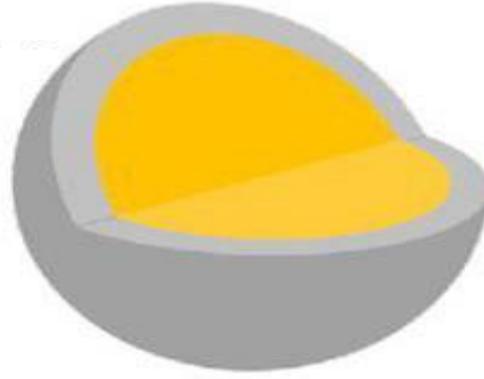
المواد في تطبيقات مختلفة والشكل (5-1) رسم تخطيطي لنظام Metal-Metal Oxide [20] وهذا النظام هو احد الأنظمة النانوية ذات نظام (اللب-قشرة) التي تمت دراستها على نطاق واسع. حيث تكون الكتل المعدنية النانوية لها لون كثيف ، يمكن ضبطه من خلال تغيير حجم الكتل. واحدة من المشاكل الرئيسية المرتبطة بمعالجتها هي التكتل (aggregation). ومن أجل تجنب التجميع ، تم تطوير منهجيات مختلفة ، أبرزها طلاءها بالسيليكا ، او التيتانيا ، او الزركونيا . وتم تطبيق نفس المنهجية على معادن مختلفة مثل Au و Ag و CdS [18].



الشكل (5-1) رسم تخطيطي لنظام Metal-Metal Oxide Core-Shell

➤ نظام Bimetallic Core-Shell Nanoparticles

تم تصنيع العديد من الجسيمات النانوية ثنائية المعدن اللب-قشرة (Bimetallic Core-Shell) في الماضي القريب بسبب اهميتها المتجددة . من الامثلة عليه تم توليف سبائك نظام (اللب-قشرة) من Au-Pt من خلال التخفيض المتزامن لحمض الكلورورريك وحمض الكلوروبلاتينيك (chloroauric acid and chloroplatinic acid) , وتم ايضا التوليف القائم على التشعيع والتوصيف البصري الخطي لـ Ag : Cd و Ag : Pb و Ag : In الجسيمات النانوية ذات core-shell , و توليف النظم النانوية Ag_{core}@Au_{shell} . جسيمات متناهية الصغر مصنوعة من سبيكة Ag-Au بحجم (25-17 nm). تم إجراء تركيب الجسيمات النانوية Au_{core}@Ag_{shell} والتي خصائصها الضوئية مثل التوهين الخطي (linear extinction) ودراسات استطارة Rayleigh scattering أظهر أن Co_{Core}@Ag_{Shell} يظهر سلوكًا بصريًا متميزًا عن سلوك المكونات الفردية والموضحة في الشكل (6-1). إن وجود معدن نبيل يحمي أيضًا قشرة Co من الأكسدة [18]. يستخدم PLAL لتحضير Au / Ag NPs ومركباتها. يمكن تغيير الحجم النهائي المتعلق بالجسيمات النانوية ذات أنظمة (اللب-قشرة) جنبًا إلى جنب مع خصائصها الضوئية , إما عن طريق تعديل حجم الجسيم اللب (core) أو سمك القشرة (shell) [21] .



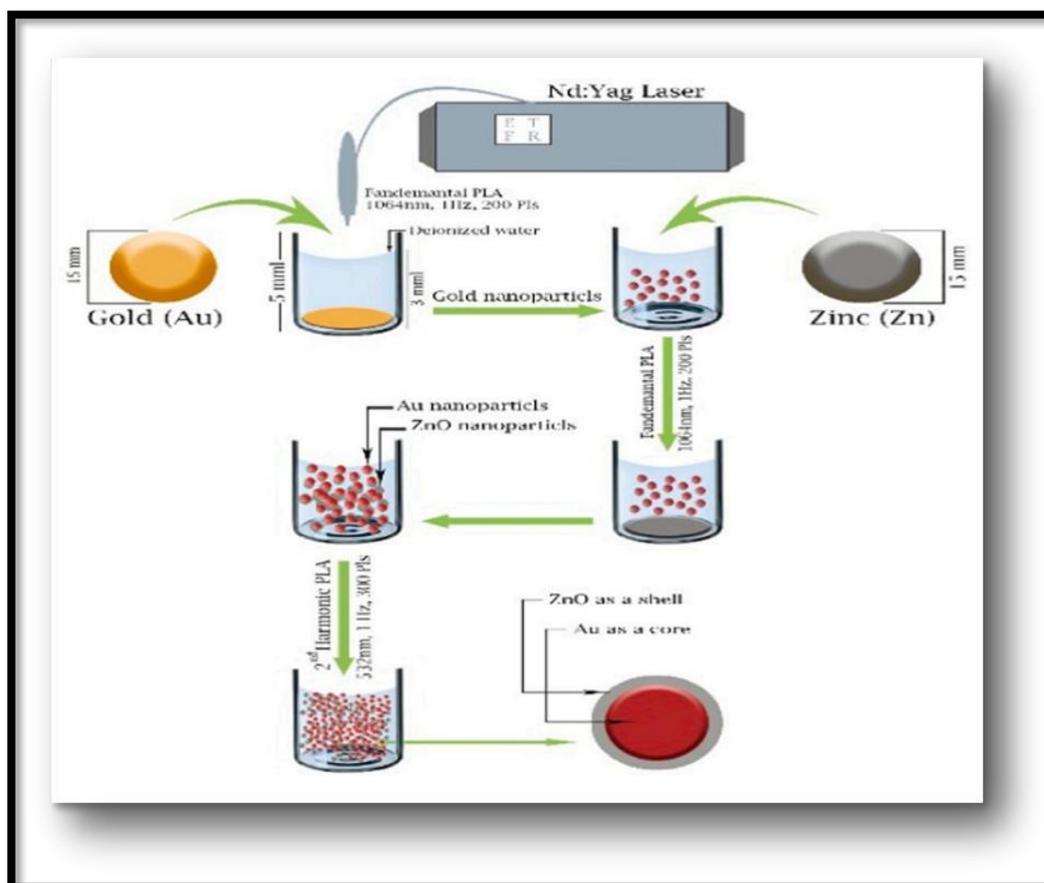
Au@Ag core-shell

الشكل (6-1) رسم تخطيطي لنظام Bimetallic Core-Shell

➤ نظام Semiconductor Core-Shell Nanoparticles

تحظى الجسيمات النانوية والمركبات النانوية باهتمام كبير في مختلف المجالات ، نظراً لخصائصها الكهربائية والمحفزة والبصرية الفريدة. إنَّها مهد لتشكل أنظمة(اللب- قشرة) معدن- أشباه الموصلات يختلف في الميزات عندما يقترن بخصائص المعدن وأشباه الموصلات. [22]. تعرض البلورات النانوية لأشباه الموصلات خصائص بصرية مثيرة للاهتمام تعتمد على الحجم بسبب حصر وظائف الموجة الإلكترونية. التحكم في سطحها هو مفتاح البلورات النانوية عالية الإضاءة. ويرجع ذلك إلى وجود عدد كبير من عيوب السطح الناتجة عن قياس عدم التماسك والروابط غير المشبعة وما إلى ذلك. تُظهر النقاط الكمومية المركبة من النوع أنظمة (اللب-قشرة) خصائص جديدة تجعلها جذابة للعلماء. لقد ثبت أن الإفراط في طلاء البلورات النانوية بمواد غير عضوية ذات فجوة طاقة عالية (photoluminescence quantum yield) تزيد من العائد الكومي ل (fluence) بسبب تخميل (Passivation) مواقع إعادة التركيب السطحي غير الإشعاعية. أيضاً ، تكون الجسيمات التي يتم تخميلها بمواد مركبة غير عضوية أكثر موثوقية (robust) وقوة من نظائرها العضوية المقابلة [108]. تم استخدام ليزر نبضي نانوثانية مع مجموعة من نقاط القوة لاستئصال صفائح الذهب والزنك في السائل لتصنيع Au: ZnO CSNPs حيث core:shell nanoparticles (CSNPs) . لقد تبين أنه من خلال ضبط طاقة نبضة الليزر وطول موجة الاستئصال المستهدف ، يمكن التحكم في شكل وحجم Au و ZnO و Au: ZnO CSNP. فيما يتعلق بتوازن الشحنة للمركبات النانوية ، حالة فيرمي من Au: ZnO يمكن إزاحة المركب النانوي لمعظم الفاعلية السلبية عن طريق لمس المعدن أو نصف اشباه الموصلات وعن طريق تغيير مستوى فيرمي الظاهر من مركب نانوي يعتمد

على حجم جسيمات النانوية للذهب. الشكل (7-1) يظهر خطوات تحضير Au: ZnO CSNPs [22].

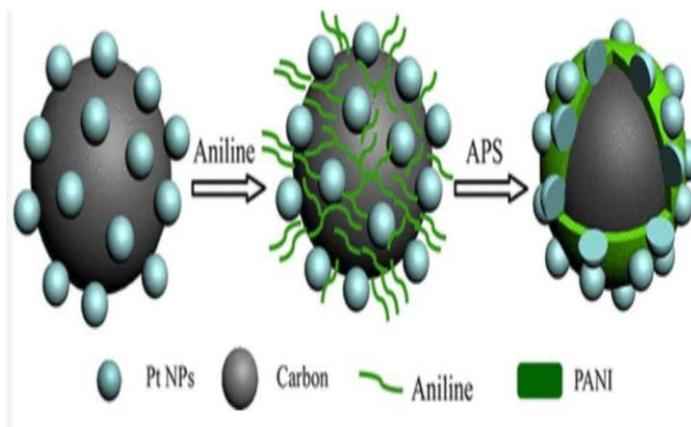


الشكل (7-1): يمثل خطوات تحضير Au: ZnO CSNPs [22].

➤ نظام Polymer-Coated Core-Shell Nanoparticles

تسمح الجسيمات النانوية ثنائية المعدن بخصائص جديدة ومتآزرة مقارنة بالمكافئات أحادية المعدن ، مما يؤدي غالباً إلى نتائج غير متوقعة [23]. للجسيمات النانوية ذات الغلاف النانوي المغلفة بالبوليمر تطبيقات مثيرة للاهتمام تتراوح من الحفز إلى الصناعة في صنع المواد المضافة والدهانات والأصباغ ومجموعة من المواد الأخرى [18]. تمت دراسة الجسيمات النانوية المصنوعة من الفضة والحديد المطلية بالبولي إيثيلين جلايكول [23]. ودرست الجسيمات النانوية المصنوعة من الحديد والذهب والقشرة كنظم نموذجية لفصل العناصر والديناميكا الحرارية للسبائك النانوية أثناء التركيب غير المتوازن للجسيمات النانوية عن طريق الاستئصال بالليزر في السائل. تمت دراسة وتصنيع محفز $Pt / C_{Core} @ PANI_{shell}$ مزخرف بالبوليانيلين (PANI) يُظهر نشاطاً محفزاً ومتانة محسنة مقارنةً بـ Pt / C غير المزخرف وكما في الشكل (8-1). والجسيمات النانوية

Au-Pd المغلفة بالبوليمر لها نشاط علاج السرطان ثنائي النسق من خلال الجمع بين التحسس الإشعاعي والعلاج الضوئي [23].



الشكل (8-1) مخطط لبنية نانوية Pt / C Core @ PANI Shell

7-1: مراجعة تاريخية (Historical review)

تهدف هذه المراجعة إلى تلخيص أحدث الأبحاث التي جذبت اهتمامًا كبيرًا خلال السنوات الماضية حول تحضير الجسيمات النانوية للمعادن النبيلة NPs باستخدام طريقة PLAL.

- في 2012 حضر الباحثون (Bing Xu *et.al*) [24] محلولاً غروياً من الجسيمات النانوية للفضة عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر تحت معدلات تكرار نبضة الليزر المختلفة. ميز حجم الجسيمات والتشكيلات والتحليل الطيفي للامتصاص للغرويات النانوية التي تم الحصول عليها بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية إلى المرئي (UV-Vis) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM). أظهرت النتائج أن متوسط قطر الجسيمات النانوية الفضية المحضرة بمعدل تكرار الليزر (10Hz) كان الأصغر ($D = 29.75\text{nm}$) ، كما أن توزيع حجم الجسيمات يتناقص مع زيادة معدل تكرار الليزر.
- في 2012 اقدم الباحثان (Rasoul Sarraf-Mamoory, A. Baladi) [25] على تصنيع جسيمات الألمنيوم النانوية عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي لهدف الألمنيوم في الإيثانول ، وهذا الوسط يمنعهم من الأكسدة. ودرسا تأثير الطول الموجي لليزر باستخدام أطوال موجية (1064nm و 355nm) لليزر Nd: YAG مع الطاقة الليزر (320 mJ/Pulse) في 10 دقائق. تشير النتائج إلى أن الطول الموجي العالي لليزر يؤدي إلى كفاءة عالية في الاستئصال وجسيمات نانوية كروية أدق ، إذ كانت غالبية الجسيمات النانوية في جميع العينات ذات حجم أصغر من 100nm ، ومعظمها حوالي (40-50nm) .

- في سنة 2013 (Reza Zamiri, *et.al.*) [26] أظهر الباحثون طريقة بسيطة ونظيفة لتجميع معقدات Zn / Ag و ZnO core@ Au shell oxide. تم استخدام تفاعل ضوء الليزر مع الشكل الغروي للجسيمات النانوية ZnO-Ag و ZnO-Au في هذه الطريقة. توصل الباحثون الى ان جميع العينات المعدة كانت ذات هياكل النانوية ذات انظمة (اللب- القشرة). أظهروا أيضاً أنه يمكن تعديل سمك طبقة الغلاف المحيطة باللب عن طريق ضبط وقت تشعيع الليزر.
- في 2013 (Maryam Mashayekh *et.al.*) [27] اعد الباحثون دراسة حول تأثير طاقة الليزر لوحدة المساحة (fluence) على إنتاج جزيئات الفضة النانوية المحضرة عن طريق الاستئصال النبضي بالليزر للصفحة المعدنية Ag في الأسيوتون. تُظهر أطياف الامتصاص ذروة امتصاص واضحة ومنفصلة بسبب انتقالات بين الحزم (Interband Transition) إلى جانب ذروة البلازمون السطحي. إذ ظهر ان امتصاص النطاق البيني يهيمن على امتصاص البلازمون مما أدى الى تقليل حجم الجسيمات. وأشارت توزيعات حجم الجسيمات من Ag النانوية إلى أنه في حالة الجسيمات النانوية المنتجة باستخدام ليزر طوله الموجي 1064nm ، مع زيادة طاقة الليزر لوحدة المساحة ، يزداد متوسط حجم الجسيمات النانوية ، لذلك فإن الاستئصال بالليزر لديه القدرة على تصنيع الجسيمات النانوية مع إمكانية التحكم بالحجم وفي التوزيع. تُظهر أطياف الفلورة في درجة حرارة الغرفة لجسيمات الفضة النانوية انبعثاً في الأشعة فوق البنفسجية المرئية بسبب إعادة تركيب ازواج الكترون- فجوة.
- في سنة 2014 قام الباحثون (Sahib N. Abdul Wahid, *et.al.*) [28] بدراسة الخصائص البصرية لجسيمات الفضة النانوية بعد تحضيرها باستخدام ليزر Nd-YAG النبضي عند ($\lambda=1064\text{nm}$). ثم أجريت قياسات طيف الامتصاص البصري في هيدروكسيد الصوديوم. كان شكل وحجم وتركيز AgNPs للفضة الغروية كروية بأقطار جسيمية تتراوح من 30nm إلى 50nm. أخيراً ، أجروا قياسات طيفية مثل انبعث البلازمون السطحي (SPE) لجسيمات الفضة النانوية المحضرة.
- في سنة 2014 (Maryam Mashayekh, Davoud Dorrani) [29] قام الباحثان بتصنيع الجسيمات النانوية Ag عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي في الأسيوتون ووضحت النتائج التجريبية للاستجابة الحرارية الضوئية اللاخطية للغرويات Ag التي تحتوي على أحجام مختلفة من جزيئات الفضة النانوية. وباستخدام تقنية z-scan ، قاما بدراسة سلوك معامل الانكسار الحراري اللاخطي للمحلول الغروي بتراكيز مختلفة من جسيمات الفضة النانوية. تشير ملاحظة التكوينات غير المتماثلة لبيانات المسح الضوئي Z-scan إلى أن الانكسار اللاخطي الذي يحدث في عينات Ag مرتبط بالعملية الحرارية الضوئية. يرجع هذا إلى الانكسار اللاخطي للعينات الناتجة عن تكوين العدسة الحرارية تحت إثارة CW منخفضة الطاقة. عندما تكون طاقة الليزر منخفضة ، فإن تأثير عدم التبئير الذاتي يهيمن عليه

تأثير رنين البلازمون السطحي. أوضحت النتائج أنه مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية في الأسيتون ، يزداد معامل الانكسار اللاخطي .

- في سنة 2015 قدم الباحثان (Abbasi M. and Dorrnian D.) [30] دراسة حول تأثير البيئة السائلة على البنية النانوية والتشكل والخصائص البصرية للجسيمات النانوية. لقد أعدا الجسيمات النانوية الكروية بطريقة الاستئصال النبضي بالليزر في وسط مائي ، إذ يؤدي استعمال الماء كبيئة سائلة إلى زيادة تراكم العناصر النانوية. أظهرت AI NPs المنتجة رنين البلازمون في النطاق الطيفي فوق البنفسجي حوالي (296-258nm). إنّ زيادة طاقة نبضة الليزر عن حد العتبة للمادة لن تقلل من الجسيمات النانوية المنتجة ، لأنّ الكمية الكبيرة من طاقة نبضة الليزر سيتم امتصاصها في البيئة السائلة.
- في 2015 (Krishna Podagatlapalli G,et.al) [31] اقدم الباحثون على عمل أهداف Ag-Au ثنائية المعدن بنسب مختلفة عن طريق خلط النسب المطلوبة من المعادن متنوعة بصهر الخليط وتبريده. وهكذا ، تم استخدام الخلائط المحضرة لعمل سبائك مستهدفة صغيرة ($10 \times 10\text{mm}^2$) لإجراء الاستئصال. لاحقا تم استئصال هذه الأهداف بنبضات ليزر ~40 fs في الأسيتون ، وبالتالي تم تصنيع المواد النانوية ثنائية المعدن Ag - Au NPs في تجربة واحدة، تم استنتاج أن نسبة معينة ، $\text{Ag}_{0.65}\text{Au}_{0.35}$ ، مسؤولة عن الحصول على تحسينات مهمة جداً (مقارنة بالنسب الأخرى) يُعزى هذا التحسين مبدئياً إلى تكوين مناطق موجبة الشحنة في Ag غنية NPs ، مما أدى إلى ارتباط كبير لجزيئات التحليل بسطح Ag - Au NPs.
- في سنة 2015 (Mahdieh,et.al) [32] استخدم الباحثون عملية الاستئصال بالليزر النبضي لإنتاج NPs مستخدمين مادتي الألمنيوم والتيتانيوم وبيئات سائلة مختلفة (الماء المقطر، الإيثانول ، الاستون) تم استخدام جهاز المطياف الامتصاصي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS) وجهاز (SEM) لوصف الجسيمات النانوية المنتجة أظهرت النتائج أنّ الوسط السائل له تأثير قوي على خصائص حجم الجسيمات النانوية المنتجة. من النتائج ، وجد أن استئصال كلا الهدفين المعدنيين في وسط الإيثانول يؤدي إلى تكوين جسيمات نانوية أصغر حجماً مع توزيعات حجم أضيق.
- في سنة 2016 (M A Valverde-Alva et.al) [33] قدم الباحثون دراسة حول تأثير معدل تكرار نبضات الليزر (RRLP) في المدى من (1-10Hz) في إنتاج جزيئات الفضة النانوية (Ag-NPs) عن طريق الاستئصال بالليزر في الإيثانول. تم استخدام نبضات ليزر بأمد نبضة (7ns) وطول موجي (1064nm) وطاقة (60mJ) لاستئصال هدف فضي ذات نقاوة عالية و بنسبة % 99.99 مغمور في (10ml) من الإيثانول. تم استخدام تحليل النفاذية والتحليل الطيفي للامتصاص الذري لدراسة تركيز الفضة في المحاليل الغروية. تمت دراسة عملية الاستئصال عن طريق قياس انتقال نبضات الليزر عبر

- المحلول الغروي. يتضح أنه بالنسبة لعدد ثابت من نبضات الليزر (number of laser pulses) ((NLP)) ، تزداد كفاءة الاجتثاث ، من حيث كتلة الفضة المقطعة لكل نبضة ليزر ، مع زيادة (RRLP).
- في 2016 قام الباحثون (Ahmed Obaid ,*et.al*) [34] بتحضير جزيئات الذهب النانوية بنجاح عن طريق الاستئصال بالليزر في الماء المقطر المزدوج (DDW) وبأطوال موجية ليزرية مختلفة. استنتج الباحثون انه إنتاج الجسيمات النانوية للمعادن بطول موجة ليزر يبلغ 1064nm تكون ذات كفاءة استئصال أكبر من كفاءة استئصال الليزر عند 532nm بسبب المساهمة في خصائص امتصاص الضوء للمواد المستهدفة , ومما يؤدي الى زيادة متوسط القطر وتوزيع الحجم مع انخفاض الطول الموجي.
 - في سنة 2017 قدم الباحثون (Ghaleb Al-Dahash *et.al*) [35] بحثا تم فيه تحضير نظام غروي نانوي ذو نظام (لب-قشرة) من Au-Ag باستخدام نبضات Nd – YAG laser بطول موجي (1064nm) وطاقة (40mJ) في DDDW. تمت دراسة الخصائص الهيكلية والطيفية باستخدام المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) و مقياس الطيف الضوئي (UV-Visibl)، إذ أظهرت صور TEM تشكيل نظام Core-Shell بوضوح. وكذلك أظهرت صور TEM الجسيمات النانوية من الذهب الغروي مع تكوين جسيمات بحجم النانو أقل من 10nm. وكذلك الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية أظهر تكوين أنظمة (Au_{Core}@Ag_{Shell}) و (Ag_{Core}@ Au_{Shell}) في الحالتين كليهما تحولت القمم (SPR) إلى (450nm) ، وإلى (470nm)، على التوالي ، وهذا يؤكد تداخل سطح التكوين (SPR) ، بين (Core) و (Shell).
 - في سنة 2018 درس الباحثان (L. Torrisia and A. Torris) [36] توليف جزيئات الذهب النانوية باستخدام الاستئصال بالليزر النبضي في الماء لما له من أهمية خاصة في العديد من المجالات العلمية. إنتاج الجسيمات النانوية في محلول باستخدام ليزر Nd: YAG يعتمد بشكل أساس على معلمات الليزر (أي حسب الطول الموجي وطاقة النبض والمدة) ، على ظروف التشعيع (عمق الهدف في الماء ، البعد البؤري ، معدل التكرار ، وقت التشعيع) ، وفي الوسط الذي يحدث فيه الاستئصال (الماء ، تركيز المحلول ، وجود المواد الخافضة للتوتر السطحي). يمكن العثور على الظروف المثلى من أجل التحكم في حجم الجسيمات وتوزيع الحجم وتأثير الاندماج، تم استخدام العديد من Au-NPs المعدة لإدخالها في البوليمرات ولتغيير خصائصها الفيزيائية (الصلابة ، التوصيل ، اللون ، امتصاص الضوء ، إلخ).
 - في سنة 2019 قدم الباحثون (Ali Khumaeni,*et.al*) [37] دراسة باستخدام طريقة الاستئصال النبضي بالليزر Nd: YAG Laser الذي يعمل بطاقة منخفضة تبلغ 30mJ لإنتاج جزيئات الذهب النانوية بنجاح في وسط سائل تمت دراسة تأثير معدل تكرار الليزر ، والوسائط السائلة في خصائص GNPs التي انتجت. استنتج الباحثون ان زيادة حجم جسيمات النانوية مع زيادة في معدل تكرار النبض ؛ وزيادة قطر الجسيمات من 12.3nm إلى 20.7nm مع زيادة معدل التكرار من 10Hz إلى 15Hz.

وعند استخدام وسائط سائلة مختلفة (الماء النقي والإيثانول) ، تغير أيضًا قطر الجسيمات النانوية ؛ كان متوسط القطر 12.3nm عند استخدام الماء النقي و 15nm للإيثانول. جميع GNPs التي تم إنتاجها في هذه الدراسة لها شكل كروي. تؤكد النتائج أن جزيئات الذهب النانوية ذات نقاء عالي يمكن إنتاجها بنجاح باستخدام تقنية PLAL.

● في سنة 2019 استخدم الباحثون (K.N. Krishnakanth ,*et.al*) [38] تقنية PLAL لتحضير NPs المركب Au و Ag₅₀Au₅₀ باستخدام تقنية الفموتوثانية (fs) الاستئصال بالليزر للهدف الأكبر (Au / Ag₅₀Au₅₀) المغمورة في السائل (الماء المقطر). غمرت الأهداف Au و Ag₅₀Au₅₀ (نقاء 99% ، سمك 1mm) في الماء المقطر (DW) وتم تشيعها بنبضات ليزر فائقة القصر fs يعمل عند 800nm ومعدل تكرار 1KHz كيلو هرتز مع مدة نبضة ~ 50fs. تم الحصول على جسيمات نانوية بمتوسط أقطار تتراوح من (15-30nm). أصبحت هذه المواد النانوية بسرعة متطلبًا لأجهزة التبديل الضوئية والتطبيقات البيولوجية.

● في سنة 2020 وصف الباحثون (Shiju E *et.al*) [39] تحسنًا ملحوظًا في سلوك الامتصاص اللاخطي وعملاً بصريًا محدودًا ممتازًا لركيزتين (Au @ graphite و Ag @ graphite) قاموا بإنشائه باستخدام عملية الاستئصال بالليزر النبضي لأهداف Au و Ag في التولوين. أظهرت الهياكل تحسنًا Au / Ag @ graphite بشكل كبير في سلوك الامتصاص لخطي ، وأظهرت كفاءة الحد البصري لهذه الأنظمة أنها متفوقة على العديد من المحددات البصرية الشائعة.

● في سنة 2021 نجح الباحثون (Nasser S Awwad Ayman M. Mostafa) [40] في تخليق Ag Au nanocomposite / بطريقتين بسيطة وفعالة تعتمد على الاستئصال بالليزر (Nd: YAG ، 1064nm ، 10Hz) من صفيحة Ag مغمورة في محلول من ملح Au. و Ag NPs مع تقنية المسح Z-Scan (Nd:YAG ، 532nm ، 10Hz). تم إجراء الاستجابة اللاخطية بفتحة عدسة مفتوحة ومغلقة بتقنية المسح الضوئي - Z. كانت الاستجابة اللاخطية لنظام (لب - قشرة) (Au @ Ag) المحضرة في النطاق بين Au NPs و Ag NPs. من الفحص البصري الخطي ظهر الطيف الناتج عن ذروة امتصاص ذات شدة حوالي 465nm. تم إثبات وجود هذه القيمة بين ذروة الامتصاص لـ Ag NPs و Au NPs ، مما يؤكد تكوين مواد ذات بنية نانوية ثنائية المعدن من رنين البلازمون السطحي لـ Ag-Au.

● في 2021 قام الباحثون (Shiju E. *et.al*) [41] بدراسة في الخصائص اللاخطية والبصرية للجسيمات النانوية (AgNPs) في الماء المقطر مع جزيئات الذهب النانوية (Au core @ Ag shell) (NS). قاموا بدراسة الامتصاص ، لاحظوا تحولًا كبيرًا في لـ SPR من 519nm إلى 411 nm عند تكوين طبقة سميكة Ag NP وحصول ازاحة حمراء قليلاً إلى 425 نانومتر عند زيادة سماكة الغلاف.

قاموا بقياس معامل الانكسار اللاخطي للجسيمات النانوية بواسطة المسح الضوئي Z-Scan. وظهرت النتائج عن معامل انكسار لاخطي سالب، وبزيادة سمك غلاف Ag، يمكن اقتراح هذا النظام المدروس كمرشح جيد لتطبيقات التحديد البصري.

- في سنة 2022 قام الباحثون (Hameed Naser *et.al*) [42] بدراسة حول استخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل بإنتاج المواد النانوية وتحسين رنين البلازمون السطحي (SPR) للمواد النانوية المصنوعة من سبائك الذهب والفضة Au-Ag. اثبتت الدراسة ان المعلمات (الطول الموجي لليزر، ووقت التعرض، ومدة نبضة الليزر، ومعدل التكرار، وكثافة طاقة الليزر) ووسط معاملات الاستئصال المحيطة (نسبة الخلط، والسائل) تؤثر على SPR وتكوين الجسيمات النانوية المصنوعة من سبائك الذهب والفضة. كانت المعلمات التي يمكن أن تؤثر على تركيب المواد النانوية المصنوعة من سبيكة Au-Ag هي وطول موجة الليزر، ومعدل تكرار النبضة.
- في 2022 قام الباحثون (Mohamed Ashour *et.al*) [43] بتحضير عينات من Au Nps باستخدام طريقة PLAL لإنتاج أحجام متنوعة من جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) أظهرت النتائج أنه على الرغم من أن الطول الموجي للإثارة كان بعيداً تماماً عن الطول الموجي لـ SPR في Au NPs، فقد أظهرت العينات سلوكاً قوياً لـ RSA زاد مع زيادة الطول الموجي. وايضا أظهرت المادة سلوك عدم التبئير الذاتي عند تطبيق تقنية Z-scan. أشارت هذه النتائج إلى أنه يمكن استخدام Au Nps لتطوير مواد المحدد البصري باستجابات تعتمد على الطول الموجي والطاقة.

1-8: اهداف الدراسة (Aims of the study) :-

- 1- تحضير جسيمات الفضة والذهب النانوية بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي وعلى هيئة سبائك ولب-قشرة .
- 2- دراسة تأثير معدل تكرار النبضات والطول الموجي لليزر المستخدم ونوع المحلول على آلية تكوين الجسيمات النانوية .
- 3 - دراسة الخصائص البصرية الخطية والملاخطية للعينات المحضرة .

1-2 : المقدمة (Introduction)

الاستئصال الليزري للمواد الصلبة في السائل فتحت آفاقاً فريدة من نوعها لتصنيع التراكيب النانوية وكنتيجة لهذا كان هناك نمو سريع للدراسات في تكوين التراكيب النانوية بواسطة هذه التقنية الجديدة في السنوات الاخيرة. تعد تقنية الاستئصال بالليزر في البيئة السائلة Laser ablation in liquid environment (LALE) - تقنية تجريبية مباشرة مع عدد قليل من المعلمات التي من السهولة التحكم فيها ، وهي قادرة على توفير ظروف ضغط ودرجة حرارة قصوى أثناء الاستئصال المستهدف دون الحاجة إلى أنظمة مخصصة لتوفير هذه المتغيرات. فضلاً على ذلك ، يمكننا القول أن LALE هي طريقة منخفضة التكلفة ، مع عدد خطوات قليلة وطريقة تخليق نظيفة ، والتي يمكن من خلالها تصنيع مجموعة متنوعة من المواد النانوية بإنتاجية عالية [43] . تكون الجسيمات النانوية الناتجة متبلورة إلى حد ما ، ويمكن الحصول عليها بطريقة سهلة و بخطوة واحدة من دون أي معالجة حرارية لاحقة بسبب الفعالية العالية للأجزاء المقشوقة، يمكن أن تشكل المحاليل الغروية النقية للجسيمات النانوية منتجا يتجمع في المحلول الغروي الذي تم الحصول عليه بطريقة سهلة جدا [44] .

2-2: الاستئصال بالليزر وتشكيل الجسيمات النانوية (Laser Ablation and Nanoparticle Formation)

الاستئصال بالليزر هو تقنية متطورة تطبق نبضات ليزر مفردة أو متعددة على أسطح العينة لإزالة المواد . تتضمن طريقة الاستئصال بالليزر توليد الجسيمات النانوية باستخدام حزمة ليزر ذات شدة عالية تسقط على المادة المستهدفة. أثناء عملية الاستئصال بالليزر ، يتبخر الهدف أو المادة الأولية بسبب الطاقة العالية لحزمة الليزر ، مما يؤدي إلى تكوين الجسيمات النانوية ، ويمكن اعتبار استعمال الاستئصال بالليزر لتوليد الجسيمات النانوية المعدنية النبيلة تقنية صديقة للبيئة ، إذ لا توجد حاجة لمواد خافضة للتوتر السطحي أو المواد الكيميائية الأخرى [45] .

تتمثل مزايا تقنية الاستئصال بالليزر في البساطة ، والنقاء العالي للجسيمات النانوية ، والقدرة على إنتاج مجموعة واسعة من المواد النانوية من خلال هذه التقنية مثل الجسيمات النانوية المعدنية ، ومادة كربونية متناهية الصغر، و مركب أكاسيد ، و سيراميك [46,47]. وإنتاج محاليل الجسيمات النانوية الغروية أحادية الانتشار يتم من دون استعمال المواد الخافضة للتوتر السطحي ، إذ يمكن ضبط خصائص الجسيمات النانوية ، مثل متوسط الحجم والتوزيع ، عن طريق ضبط معلمات الليزر ومنها كثافة طاقة الليزر لوحدة المساحة (fluence) ، وطول الموجي (wavelength) [48].

عند وصول نبضة الليزر الى سطح الهدف المعدني ، فإن بعض الطاقة تنعكس بوساطة سطح المعدن ، وأن الانعكاسية تعتمد على المادة و الطول الموجي لليزر [49] . الطاقة الممتصة من قبل المعدن تنتقل من الفوتون الضوئي الى الالكترتون ومن ثم الى الشبكة التي تقوم بنشر الطاقة في المادة [50]. والتي يمكن أن تنتج التسخين والتأين الضوئي للمنطقة المشععة [45] , بعد ذلك ، تسبب النبضات عالية الطاقة تفاعلات ضوئية كيميائية تزيل الذرات والجزيئات من سطح الهدف [50] ، بعدها يمكن أن تصل درجة حرارة سطح المعدن إلى درجات حرارة قريبة من درجة الحرارة الحرجة (درجة التبخر) وهذا يؤدي إلى عملية تبخر سريعة. ينتج عن التبخر بلازما ، والبلازما تتكون من ذرات والكترونات مؤينة.

وبتعاقب النبضات الليزرية فانه من الممكن أن يتم امتصاص بعض طاقة الليزر الساقطة بواسطة عمود البلازما ، لذلك سيصل جزء صغير من الطاقة إلى سطح المعدن .
تتمدد البلازما على شكل فقاعة ، يتم تسخينها عن طريق امتصاص الفوتونات المتتالية ، ثم تفجر الفقاعة ، بعدها يبرد بخار المادة والجسيمات المتناثرة في الوسط السائل ويبدأ في التكوين .
أما بالنسبة لبقية الطاقة ، فإنها تنتشر في المادة من خلال انتقال الحرارة. هناك العديد من المراحل خلال عملية الاستئصال بالليزر ويمكن مناقشتها على النحو التالي [50,49] :-

1-2-2 : التسخين والانصهار (Heating and Melting)

يعزز امتصاص حزمة الليزر بوساطة الجسيمات النانوية المعدنية عملية نقل الطاقة المتتالية. هذا التسلسل المتكرر هو تهيج واسترخاء الإلكترونات وتفاعلاتها مع الشبكة ، مثل استرخاء الإلكترون-فونون والتفاعل الحراري للفونون-فونون [52,51] .
يعتمد نقل الطاقة إلى الإلكترون في سطح الهدف المعدني على المدة الزمنية لحزمة الليزر عالية الطاقة مثل الفيمتوثانية والبيكو ثانية والنانو ثانية ، وهي المدة الزمنية للاستئصال بالليزر ، وهي عامل مهم لتخليق الجسيمات النانوية. وبالتالي ، يمكن لنبضات ليزر الفيمتو ثانية إطلاق الإلكترون من المادة المعدنية بشكل أسرع من التفاعل الحراري لظاهرة الإلكترون - الفوتون. ولكن ، نبضات الليزر ذات البيكو ثانية والنانو ثانية يمكنها نقل الطاقة على نطاق زمني أطول من نبضة ليزر الفيمتوثانية ، لذلك يمكن أن تظهر عمليات الاسترخاء الحراري للهدف [54,53] ، ويمكن ملاحظة الظواهر الحرارية أو الضوئية أثناء الاستئصال بالليزر للمواد المعدنية وكما موضح في الشكل (2-1). ومن ثم ، فإن استئصال الهدف المعدني سيبدأ بين (10 و 80) ps و ستنشك بلازما بعد 10 نانوثانية [57,56,55,53] ، وتظهر البلازما بعد ضعف مدة النبضة [56,55]. بعد ذلك ، يمكن أن تكون العمليات الديناميكية الحرارية مثل (الذوبان) والتبخر فعالة. تنتشر الحرارة بين الجسيمات المعدنية لمدة

زمنية أقصر بكثير من عرض النبضة ، كما هو معروف في حالة حزمة الليزر بنبضات النانو ثانية. يمكن لهذه الديناميكا الحرارية المباشرة التعامل مع زيادة درجة الحرارة التي يسببها الليزر [52,51] ، نتيجة لذلك ، يمكن لطاقة الليزر غير الكافية لتبخّر المادة أن ترفع درجة حرارتها عن طريق نقل الحرارة من خلال عملية التوصيل داخل المواد. وعليه فإن ، توزيع درجة الحرارة عرضة لمعادلة التوصيل الحراري الموضحة أدناه [50] :-

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T) + (1 - R) I_0 \alpha e^{-\alpha z} \dots \dots \dots (1 - 2)$$

إذ إنّ :

ρ : يمثل الكثافة وحدتها (Kg/m^3) . C_p : تمثل الحرارة النوعية وحدتها ($\text{J/Kg} \cdot ^\circ\text{C}$) .
 K : يمثل معامل التوصيل الحراري وحدتها ($\text{W/m}^2 \cdot \text{k}$) . T : تمثل درجة الحرارة وحدتها ($^\circ\text{C}$)
 وان الحد الثاني على الطرف الايمن من المعادلة (2 - 1) يمثل مصدر الليزر وهو طاقة الليزر الممتصة بواسطة المواد عند عمق (z) من السطح ، وحيث ان (R) هي انعكاسية السطح ،
 (I_0) شدة الليزر وحدته (w/cm^2) ، و (α) هو معامل الامتصاص وحدته (cm^{-1}) ، (إذ تم اعتبار معامل الخمود ثابتا) [58,50] .

2-2-2 : الغليان المتفجر (Explosive Boiling)

عندما يتم إسقاط نبضة ليزر ذات كثافة طاقة عالية على سطح الهدف ، يحدث تغيير جذري في شكل وحجم الحفرة المتكونة في المادة نتيجة الاستئصال الليزري كما موضح في الشكل (1-2)، إذ يتم قياس نسبة الاستئصال من عمق الحفرة ، ممّا يؤدي إلى تغيير مفاجئ عندما تكون كثافة قدرة الطاقة أكبر من القيمة الحرجة (حد العتبة).

تم دراسة هذه الطريقة باستعمال الديناميكا الحرارية الكلاسيكية، عندما يتم تسخين سطح المنطقة فوق حدود الثبات الديناميكي الحراري عن طريق التشعيع بحزمة ليزرية قصيرة النبضة ، تمر المادة بانتقال سريع من السائل الساخن إلى مزيج من قطرات البخار والسائل (المنصهر) . تؤكد النتائج التجريبية وجود عتبة (Threshold fluence) والعتبة تُعرّف على أنها بداية إطلاق القطرات ، بالإضافة إلى زيادة حادة في النسبة المئوية للاستئصال عند الحد الأدنى ، والتي يتم تفسيرها كدليل على الانتقال من التبخر الطبيعي إلى المرحلة المتفجرة [59,50] .

3-2-2: التبخير (Evaporation)

تولد الكتلة المتبخرة من الهدف عمود البلازما (plume) من البخار وتنتقل بعيداً عن السطح عند درجة حرارة وضغط مرتفعين كما في شكل (1-2). يتم تحديد معدل التبخر في الغالب من خلال درجة حرارة السطح. يتم الحصول على معدل التبخر (j_{ev}) من سطح سائل من خلال المعادلة الاتية [50]:

$$j_{ev} = n_l \left(\frac{k_B T_l}{2\pi m_a} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{h_{lv}}{k_B T_l} \right) - \theta_s n_v \left(\frac{k_B T_v}{2\pi m_a} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2 - 2)$$

إذ إن :

n_l : عدد الذرات لكل وحدة حجم .

T_l : درجة حرارة السائل .

n_v : عدد الذرات لوحدة الحجم في حالة البخار.

h_{lv} : يمثل الحرارة الكامنة للتبخر (J/gm).

T_v : تمثل درجة حرارة التبخر .

m_a : الكتلة الذرية (1.6605×10^{-27} Kg) .

K_B : تمثل ثابت بولتزمان (1.380×10^{-23} J k⁻¹) .

θ_s : تمثل معامل الالتصاق (sticking coefficient) (هي احتمالية عودة ذرات البخار الى سطح السائل وتكثفها).

الحد الاول من المعادلة (2 - 2) يمثل نسبة التبخر من سطح السائل و الحد الثاني يمثل معدل تكثيف الجزيئات العائدة الى سطح السائل.

4-2-2 : تشكيل البلازما (Plasma Formation)

عندما تسخن حزمة الليزر السطح المستهدف إلى درجات حرارة عالية، يتم استعمال غالبية الطاقة الممتصة لتبخير ذرات المادة المستهدفة، مما يؤدي إلى انخفاض الطاقة التي يتم توصيلها إلى الأجزاء الداخلية من المادة المستهدفة باتجاه عمق المادة المستهدفة . سيولد الجانب الأمامي من البلازما موجة صدمة (shock wave) تنتقل أسرع من سرعة الصوت كما في الشكل (1-2). ونتيجة لذلك، يكون بخار البلازما في حالة اختلال شديد في التوازن، إذ تصل كثافة الأيونات إلى (10¹⁶-10¹⁸) أيون / سم³.

الفترة النموذجية لإنتاج سحابة (plume) البلازما هي (10^{-7}) ثانية [62,61,50]. وأن البلازما تدوم لعشرات النانو ثانية [60,55]. يمكن أن تصل درجات الحرارة داخل البلازما إلى عدة آلاف من الدرجات الحرارة المطلقة الكلفن (K) وهذا يحدث في حالة تأين كل الذرات أو الجزيئات [62,61,50].

2-2-5: التقشير الصلب (Solid Exfoliation)

التقشير هو إزالة المواد الصلبة المكسورة المتكونة نتيجة العمليات الميكانيكية الضوئية (photomechanical) الناتجة عن التمدد الحراري الشديد الناجم عن إجهاد الليزر. هذا الشكل من الإزالة ضروري بشكل خاص للمواد الهشة المقاومة للصهر مثل المعادن أحادية البلورة مثل السيليكون أو الجرافيت أو الزجاج.

حيث مقدار الاجهادات التي تسببها حزمة الليزر تصبح مهمة تحت شروط حصر الاجهاد (Stress Confinement)، عندما تكون أمد نبضة الليزر أقل من الفترة المطلوبة للموازنة الميكانيكية لحجم الامتصاص. يمكن أيضاً استعمال شكل الحفرة لتحديد سطح العينة بعد عملية التقشير. [50].

2-2-6: التريذ الهيدروديناميكي (Hydrodynamic Sputtering)

يشير مصطلح "التريذ الهيدروديناميكي" الى العمليات التي تؤدي إلى إزالة وإطلاق قطرات ضخمة من المواد المنصهرة نتيجة لحركة السائل الناتجة عن التدرجات الحادة في درجات الحرارة واسترخاء الضغط الناجم عن الليزر. على الرغم من سهولة التعرف على الجسيمات المحررة في الحالة السائلة، إلا أن هناك العديد من الآليات المختلفة التي يمكن أن تتسبب في ترك سطح السائل، بما في ذلك التريذ الهيدروديناميكي الناتج عن دورة التسخين و التبريد لسطح المادة [64,63]، والتي كثيراً ما يتم رصدها في الاستئصال بالليزر.

عندما يكون تأثير (fluence) حزمة الليزر شديدا بما يكفي لإذابة السطح، فإن دورات التسخين والتبريد المتوالية للسطح تسبب نمواً مضطرباً، ينتج عن هذا تكوين ملامح سطحية تشبه الأصابع أو النتوءات التي (تشبه التلة) [65].

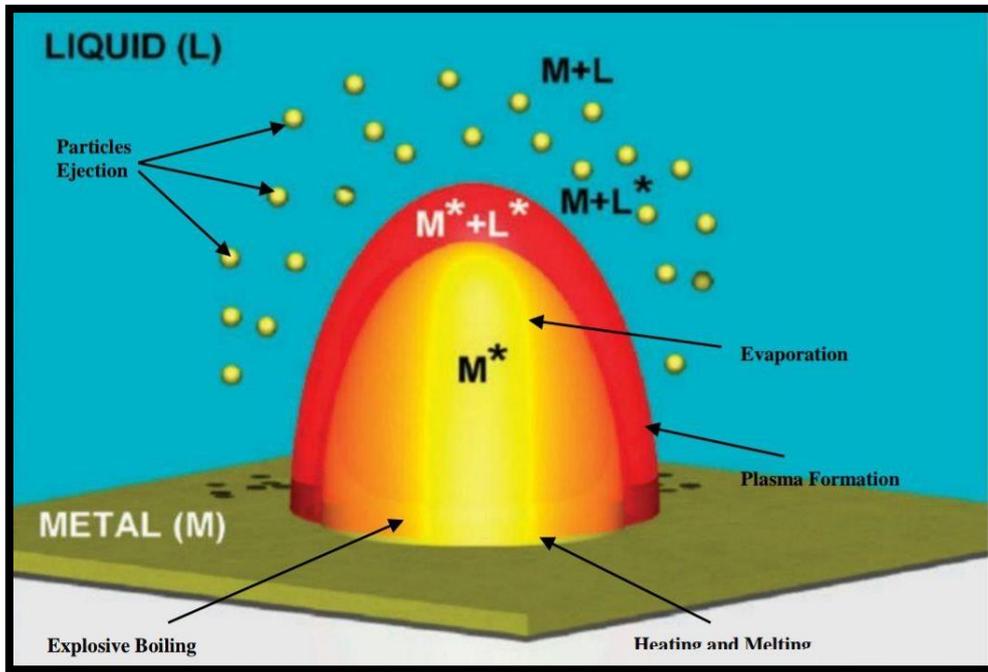
2-2-7: تحرير الجسيمات (Particles Ejection)

يشير الشكل الكروي للجسيمات إلى ان نشأتها كانت في حالة سائلة. تتكون الجسيمات الكبيرة نتيجة للحد الفاصل بين السائل و الصلب.

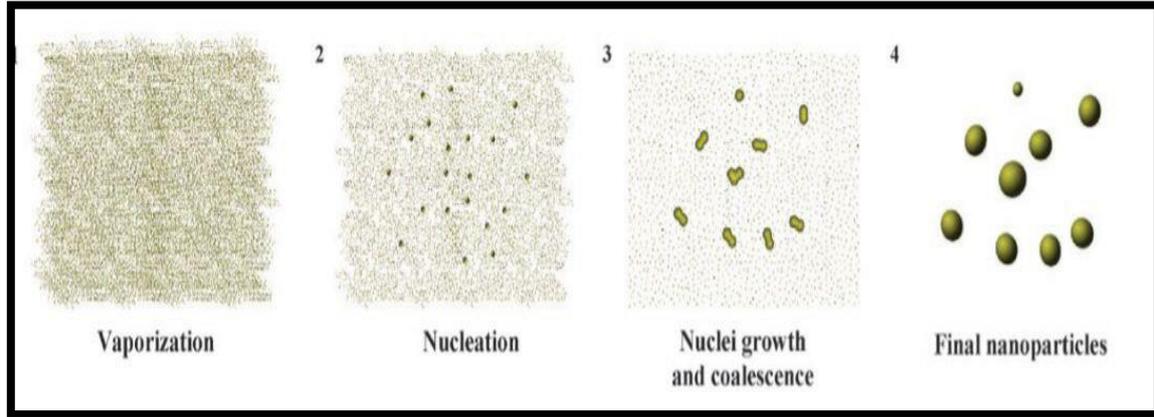
في نظام الإجهاد المنحصر (confinement stress) ، قد تتجاوز الاجهاد التي يسببها الليزر قوة الشد الديناميكية للمادة المستهدفة ، مما يعيق نشوء الحدود الفاصلة بين السائل والصلب. عند استخدام نبضة ليزر عالية الطاقة ، فإنها تنتج تسخينًا سريعًا وتبخيرًا للمادة المستهدفة ، بالإضافة إلى إنتاج موجة من الإجهاد الترموديناميكي ، مما قد يجبر التجويف الأمامي على إفراغ الطبقة السطحية . يؤدي هذا إلى انتشار ضغط الموجة عبر عمق المادة وضرب الطبقات السطحية الأخرى للهدف مع نشوء موجة التخلخل ، وربما تنتج الشقوق (cracks) مسببة تشظية ثانوية [66].

من ناحية أخرى ، فإن المادة المتبخرة تخلق سحابة بخار من المواد التي تنتشر في محيط السائل كما في الشكل (1-2). تتميز السحابة البخارية بضغط ودرجة حرارة مرتفعين ، خاصة في المراحل الأولى من تكوينها. وبالتالي ، فإن الضغط المرتفع سيخرج السائل من مركز منطقة التسخين بالليزر إلى سطح الهدف ، وبعد الذوبان ، سيتم تبريد المنطقة وستتكون الحفرة على هيئة فوهة بركان . عندما يكون الضغط مرتفعًا بدرجة كافية ، يكون الزخم الناتج أكبر من التوتر السطحي . وهذا يتسبب بارتفاع السائل إلى السطح وإطلاق القطرات [68,67,65] .

والاشكال الاتية (1-2) و (2-2) تمثل المراحل السابقة الذكر:-



الشكل (1-2) : رسم تخطيطي لعمود البلازما المتكون من الاستئصال بالليزر لهدف معدني. يمكن تحديد أربع مجموعات من الأنواع السائلة والمعدنية بسبب اختلاف درجات الحرارة والضغط والتركييب. (*) تشير إلى الحالات المثارة / المتأينة [69].



الشكل (2-2): يمثل مراحل تشكيل الجسيمات النانوية بواسطة الاستئصال الليزري في السوائل [69].

3-2 : العوامل المؤثرة على عملية الاستئصال الليزري

تتمثل مزايا تقنية PLAL في المعدات الرخيصة للتحكم في بيئة الاستئصال ، وبساطة الإجراء ، والحد الأدنى من الأنواع الكيميائية المطلوبة للتوليف مقارنة بالعملية الكيميائية التقليدية [70]. السمة الفريدة لاستئصال الليزر في السائل هي تكوين بلازما كثيفة تؤدي إلى ظروف عدم توازن موضعية وزمنية. وفقاً لذلك ، ليس فقط البيئة الكيميائية ولكن أيضاً المعلمات الفيزيائية بما في ذلك قدرة الليزر (laser power) وحجم البقعة (spot size) وطول الموجي (wavelength) ووقت الاستئصال (ablation time) تحدد خصائص الجسيمات النانوية الناتجة. في هذا الصدد ، سيكون من المفيد بالتأكيد التحقق من تأثير هذه المعلمات ليس فقط لإنتاج جسيمات نانوية عالية الجودة ولكن أيضاً من أجل الفهم العميق للعمليات الفيزيائية [71].

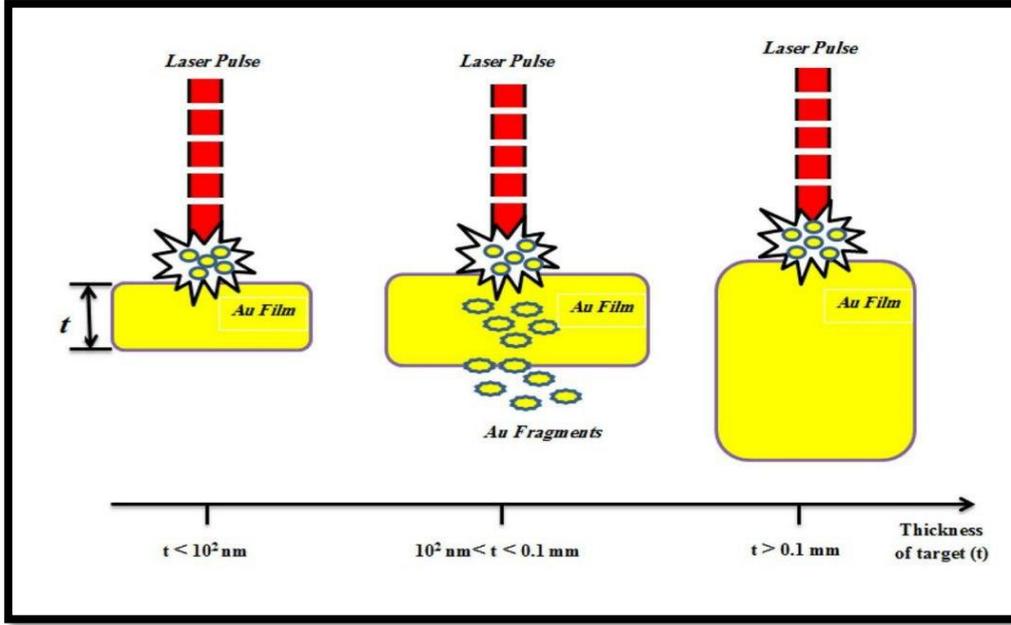
يبدأ الاستئصال بالليزر للهدف بامتصاص الفوتونات الواردة ، والتي يمكن أن تنتج التسخين والتأين الضوئي للمنطقة المشععة . بعد ذلك ، يمكن اقتلاع بعض المواد بعيداً عن الهدف كأبخرة أو قطرات سائلة أو شظايا صلبة أو كعمود بلازما متوسع [74,73,72].

1-3-2 : تأثير سمك الهدف الصلب

اختيار هدف صلب له تأثير مباشر على عملية تبادل الطاقة بين حزمة الليزر وسطح المادة الصلبة نفسها .

تعتمد قيم عتبة الطاقة الكهروضوئية (photoelectric energy threshold) على الحالة البلورية للمادة ، ووجود الإلكترونات الحرة في الطبقات الإلكترونية الأخيرة . عادة ، المعادن الانتقالية مثل الذهب (Au) والفضة (Ag) لها أعلى عتبة للطاقة (energy threshold) والمعادن القلوية لها أدنى

عتبة للطاقة [75]. لقد وجد أن متوسط حجم Au Nps زاد عن طريق تقليل سمك الهدف كما هو موضح في الشكل (2-3) [76] .



الشكل 2-3: يمثل ثلاثة أنظمة استئصال مختلفة عن طريق تقليل سمك الهدف (t): بالنسبة لـ $t < 10^2 \text{ nm}$ ، يتم تحويل جميع المناطق المشععة في Nps . بالنسبة إلى $10^2 \text{ nm} < t < 0.1 \text{ mm}$ ، يمكن التفتت الميكانيكي للهدف الأساسي وتجنب التحويل الكامل للكتلة المستهدفة المشععة إلى Nps . بالنسبة إلى $t > 0.1 \text{ mm}$ ، يتم منع التجزئة بواسطة المعدن الصلب [76].

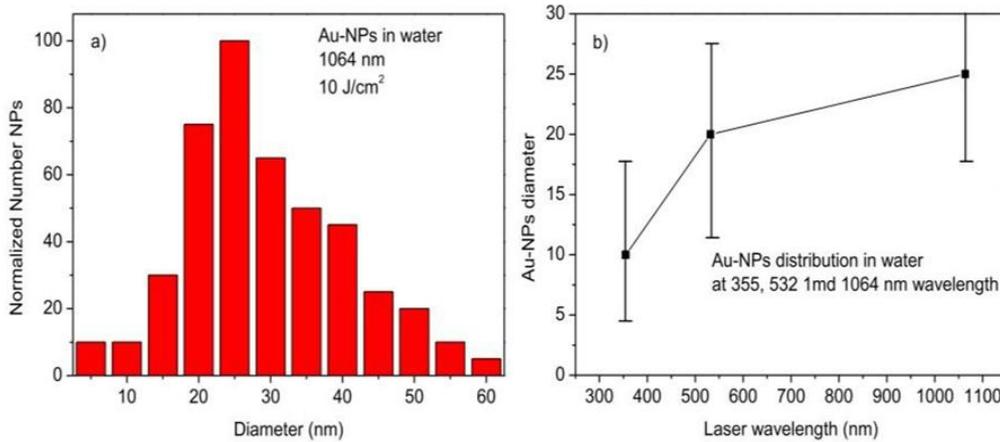
2-3-2: تأثير معاملات الليزر على كفاءة الاستئصال

A. تأثير الطول الموجي لليزر (Effect of the laser wavelength)

يعد تأثير الطول الموجي عاملاً مهماً جداً في اختلاف خصائص Nps الناتجة عن تقنية الاستئصال بالليزر [77]. وهذه الأهمية للطول الموجي تكمن بسبب أنّ الثوابت البصرية للمادة تعتمد على الطول الموجي ؛ وبالتالي ، يمكن للجسيمات النانوية المعدنية والأهداف المعدنية امتصاص طاقة حزمة الليزر عند طول موجي معين [78]. يحدث تداخل Nps المشكلة بالفعل مع نبضات الليزر الواردة في أكثر أنظمة LASIS شيوعاً ، لذلك يفضل استعمال الأطوال الموجية التي لا يمتصها NMS لتجنب التفاعل مع المنتجات . إذ عندما تمتص NP نبضات الليزر فقد تخضع لمزيد من التعديلات أثناء التخليق . يعتمد معامل امتصاص الهدف على الطول الموجي للنبضة ، عند الأطوال الموجية الأقصر تكون معاملات امتصاص المواد الصلبة أعلى . على سبيل المثال ، يتم امتصاص

الأشعة فوق البنفسجية بكفاءة عالية وبشكل موحد عن طريق انتقالات بين الحزم (Interband Transition) في الأهداف المعدنية ، مما يؤدي إلى استئصال منتظم وموحد لجميع المنطقة المشععة (irradiated area). على العكس من ذلك ، يتم امتصاص الأشعة تحت الحمراء القريبة (NIR) بشكل أكبر من قبل العيوب والشوائب في الهدف المعدني ، مما ينتج عنه تآكل تقريبي في المنطقة المشععة. يتم تحسين عمليات امتصاص الفوتونات المتعددة والتأين الضوئي بأطوال موجية قصيرة ، مع تأثيرها بدرجة الحرارة والضغط وحالة التأين للبلازما المنتجة. تتشكل الأنواع الأكثر تفاعلاً (reactive species) بوساطة الأشعة فوق البنفسجية . وقد تحدث تفاعلات كيميائية بين الأنواع المستهدفة وأنواع المحاليل التي لم يتم ملاحظتها مع نبضات (NIR) مع نبضات الأشعة فوق البنفسجية . تُعد الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية (UV) و(NIR) حالتين متعارضتين بينما يظهر الضوء المرئي خصائص وسيطة . تزداد كفاءة إنتاج الجسيمات النانوية بالاستئصال الليزري للذهب (Au) مع زيادة الطول الموجي لليزر ، وكما أنّ حجم الجسيمات النانوية الكروية يعتمد على الطول الموجي لليزر [79] .

بشكل عام ، يتم تقييم شكل وقطر Au-NP باستخدام المجهر الإلكتروني (صور SEM و TEM). الطول الموجي لليزر ليس واضحاً جداً ، لأنّ الجسيمات النانوية عموماً لها توزيع كبير الحجم والقيمة المتوسطة فقط هي أكثر تمثيلاً للاختلاف. القيم التي يمكن الحصول عليها تعمل بأطوال موجية مختلفة. يوضح الشكل (4-2) (a) توزيعاً نموذجياً تم الحصول عليه يتلاشى عند 1064nm ، بينما يوضح الشكل (4-2) (b) متوسط قطر Au-Nps مقابل الطول الموجي بالليزر الذي تم الحصول عليه عند الأطوال الموجية (355 و 532 و 1064 nm) ، وهو (10 ، 20 ، و 25) على التوالي [80].



الشكل (4-2): a- يمثل توزيع الجسيمات النانوية للذهب Au-Nps . b- يمثل متوسط القطر مقابل الطول الموجي لليزر [80].

B. تأثير معدل تكرار الليزر (Effect of the laser repetition rate)

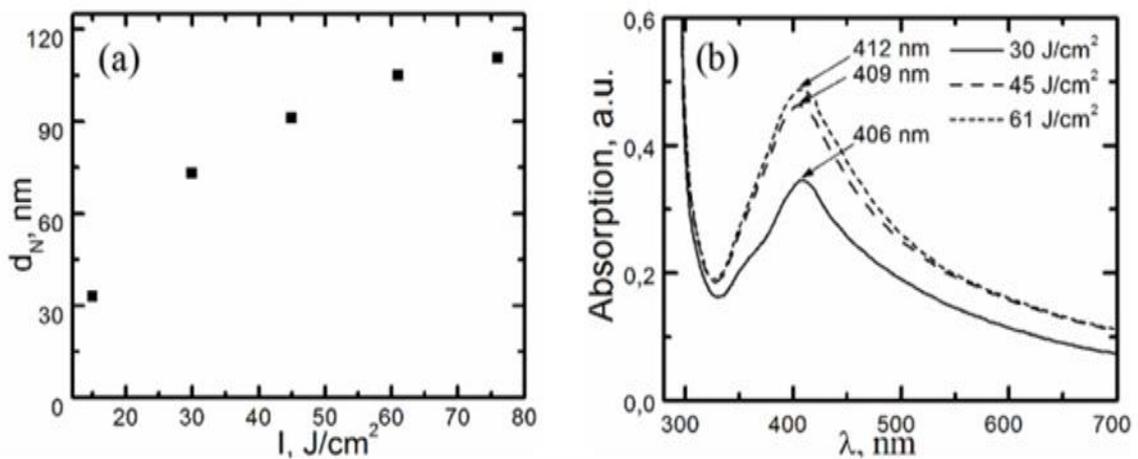
يرتبط معدل التكرار بعدد نبضات الليزر في الثانية الواحدة التي تصيب الهدف الصلب في السائل. تؤدي زيادة معدل تكرار الليزر إلى زيادة التركيز للـ Nps على مقربة من الفوهة (crater)، ويقل الانتشار بعيداً عن المنطقة المتأثرة بالاستئصال (ablated region)، وبالتالي يزداد التكتل (aggregation) والاندماج (coalescence) لـ Nps. تزداد إنتاجية Au-Nps لوحدة الوقت خطياً مع معدل تكرار الليزر. ومع ذلك، بالنسبة للفاصل الزمني بين نبضات الليزر المتتالية والتي تكون أطول من عمر فقاعات التجويف المتولدة في السائل، هناك قيود. في الواقع، عند طاقة الليزر لوحدة المساحة يتم إنشاء فقاعة في السائل بحجم (1-100 μm) [82,81]، وما يترتب على ذلك من استطارة شدة الليزر العالية، مما يقلل من طاقة الليزر التي تصل إلى الهدف الصلب وتقليل الكمية المنتجة من Au-Nps المتولدة في السائل. نظراً لأن عمر الفقاعة يتراوح عموماً بين 10 μs و 1ms [82,81] وهو ما يقابل ترددات بترتيب 10^3 - 10^5 Hz أي من خلال معدل تكرار الليزر يجب الحفاظ على أقل من هذه العتبة لتجنب انخفاض الإنتاج الفعال لـ Au-Nps. يعتبر هذا التأثير عاملاً مقيداً لاستئصال الليزر عند معدلات التكرار المرتفعة للهدف، ولكنه تقريباً غائب باستخدام معدلات التكرار المنخفضة بترتيب 1-100Hz، مما يعني أن نبضة ليزر واحدة أو 100 نبضة لها مكان في ثانية واحدة مع فاصل زمني بين 1s و 10ms.

C. تأثير طاقة الليزر لوحدة المساحة (Effect of the laser energy (fluence))

عندما يتم تركيز حزمة الليزر على الهدف المعدني، تتسبب طاقة الليزر في تسخين سطح المعدن، يليه التبخر، وتكوين العمود الحراري والتسخين، وتمدد العمود، وتكوين الجسيمات النانوية. تتكون البلازما من عمود البلازما (plasma plum) الذي يحتوي على إلكترونات وأيونات وأنواع محايدة بالإضافة إلى أنواع متهيجة (excited species). داخل السائل، يتوسع عمود البلازما (plum) مكوناً فقاعة هذه الفقاعة تصل إلى حد معين وتنفجر مطلقاً مجموعة متنوعة من (spores)، بما في ذلك الجسيمات النانوية. يعتمد حجم الفقاعة المتوسعة من عمود البلازما على طاقة الليزر. أثناء تمدد العمود (plum) تنخفض درجة الحرارة، وفي النهاية، ستخضع الذرات المتبخرة للتكثيف، مما يؤدي إلى تكوين جزيئات بحجم نانومتر [83]. تمت دراسة تأثير تدفق الليزر ووقت الاستئصال على محاليل الفضة الغروية عن طريق إزالة جزء صغير حوالي (10%) من المحاليل الغروية للتحليل بعد كل تجربة واستعادة حجم السائل عن طريق إضافة الحجم المناسب من الماء منزوع الأيونات. تم قياس اعتماد حجم الجسيمات النانوية

وأطياف الامتصاص على (fluence) الليزر ووقت الاستئصال. تم إجراء جميع التجارب في نفس المنطقة المستهدفة. نتيجة هذه التجارب تم ملاحظة طريقة استطارة الضوء الديناميكي (DLS) وان ذروة واحدة لوظيفة التوزيع الاحصائي بالكثافة لجميع الغرويات المدروسة التي استعملت لتحديد متوسط القطر d_N كموضع لقمة دالة توزيع العدد الاحصائي [85,84]. وقد تبين أن d_N لـ الجسيمات النانوية تزداد مع زيادة (fluence) الليزر وكما في الشكل (a) (5-2).

سمحت قياسات أطياف امتصاص المحاليل الغروية للفضة في الشكل (b) (5-2) بالكشف عن رنين البلازمون السطحي حول 400nm ، وهو أمر نموذجي بالنسبة رنين البلازمون السطحي (SPR) لجسيمات الفضة النانوية. يحافظ وجود ذروة SPR الفردية على أن شكل الجسيمات النانوية المُصنَّعة قريب من الشكل الكروي [86]. انخفاض الامتصاص يعتمد على كثافة وعدد الجسيمات المتحضرة بينما الحجم وتغيره يؤدي الى زحف في الطول الموجي [88,87]. علاوة على ذلك ، يمكن أن يُعزى ارتفاع شدة ذروة SPR إلى زيادة تركيز الجسيمات النانوية. لا تمثل آلية تكوين الجسيمات النانوية أثناء الاستئصال بالليزر تنويًا ونموًا للجسيمات في سحابة بلازما كثيفة فحسب ، وانما تمثل أيضًا طرد قطرات معدنية أو شظايا صلبة من الهدف ("الغليان المتفجر") [86]. هذا هو سبب زيادة احتمالية التكتل مع زيادة انسياب الليزر ، إذ أنه يزيد من عمق انصهار السطح المستهدف وكمية المادة المستهدفة التي تظهر في الوقت نفسه في السائل. نتيجة لذلك ، ان الحد الأقصى لـ SPR و مع انخفاض (fluence) الليزر يؤدي إلى تكوين جزيئات الفضة النانوية بأحجام أصغر [88,87].



شكل (5-2): (a) اعتماد متوسط القطر d_N على fluence الليزر لاستئصال الليزر خلال 60 ثانية ؛ (b) أطياف امتصاص غرواني الفضة الناتجة عن الاستئصال بالليزر خلال 60 ثانية لتأثير الليزر المختلف [89] .

2-3-3 : تأثير البيئة السائلة (Liquid Environment)

تؤثر الحركة النسبية وارتفاع الطبقة والطبيعة الفيزيائية والكيميائية للبيئة السائلة على إنتاج الجسيمات النانوية في LAL [94,93,92,91,90]. يعمل السائل المتدفق على نتيجة متجانسة LAL مقارنة ببيئة السوائل الساكنة حيث يمكن تحسين إنتاجية LAL عن طريق تغيير سرعة تدفق السائل. ومع ذلك، يجب القبول بتخفيف المحلول الغروي عند استخدام طريقة LAL بشكل مستمر. من المحتمل أن تكون الزيادة في الإنتاجية ناتجة عن الانتشار السريع لأشكال وأنواع الجسيمات النانوية بعيداً عن منطقة الاستئصال والانخفاض العام في تركيز الجسيمات النانوية عند منطقة الاستئصال، وبالتالي، يجب أن يكون تحسين الإنتاجية مشبعاً بمعدل تدفق معين. يؤثر ارتفاع الطبقة السائلة الموجودة حول الهدف أيضاً على إنتاج الجسيمات وعلى كفاءة الاستئصال.

لاحظ مجموعة من الباحثون أن أقصى معدل استئصال عند ارتفاع طبقة أقل من (2mm) [95]. وجد مجموعة ثانية من الباحثين أن ارتفاعاً مثالياً يكون عند (1.2mm) [96]. بشكل عام افترضت كلتا المجموعتين البحثيتين أن تأثير تقييد حجم السائل سبب لإنتاجية أعلى عند ارتفاعات طبقة سائلة منخفضة، [97].

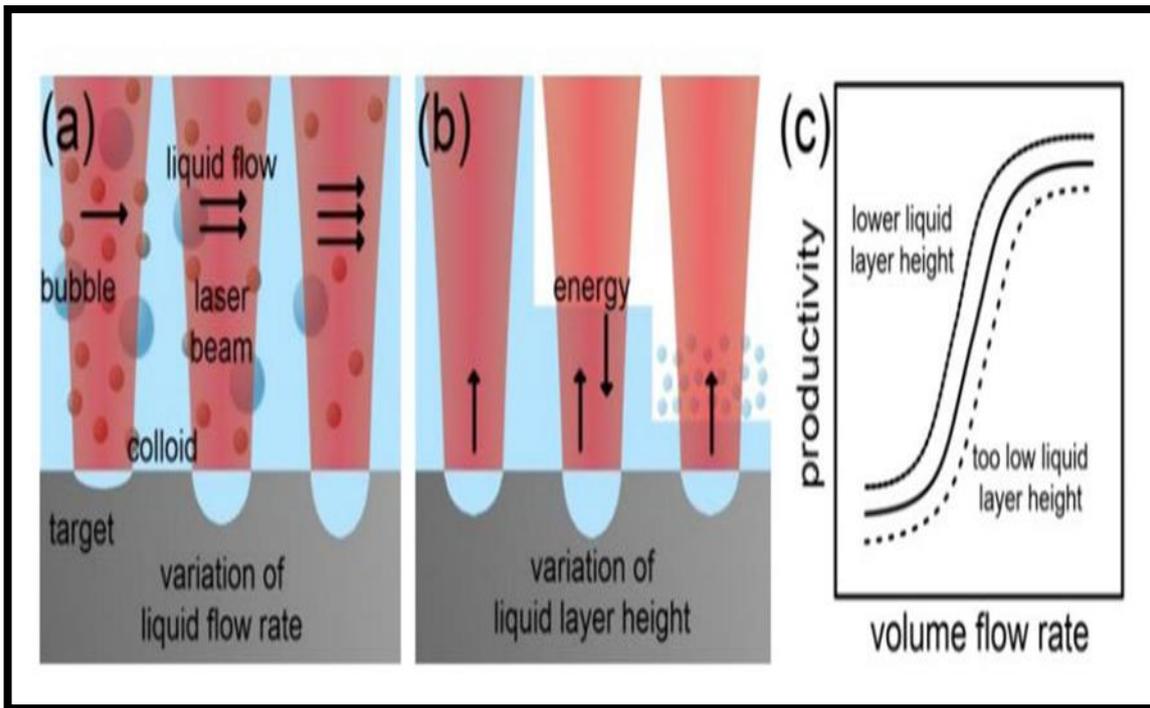
يجدر الإشارة إلى أهمية تعويض التغيير في انتشار الحزمة الناجم عن الانكسار في السطح الفاصل بين الهواء والسائل، عند تغيير ارتفاع الطبقة السائلة. يصف الباحثون أيضاً تأثير تقليل من إنتاج الجسيمات عند تبخر السائل عند أدنى مستوى حرج لارتفاع الطبقة السائلة. أدى هذا إلى معرفة ارتفاع الطبقة السائلة الأمثل [92].

تأثير الطبيعة الفيزيائية والكيميائية للسائل على إنتاجية LAL أكثر تعقيداً. من خلال ما وجده الباحثين عند دراسة معدل الاستئصال بالاستئصال النبضي بالأشعة تحت الحمراء للألمنيوم في محاليل الإيثانول والأسيتون و EG (إيثيلين جلايكول) عند (fluence) ثابت. وتبين لهم أن معدلات الاستئصال الإيثانول والأسيتون كانت متماثلة. ومع ذلك، انخفض معدل الاستئصال خلال LAL في EG بأكثر من 90% [94]. لوحظ زيادة في معدلات إنتاج الاستئصال (nanosecond-pulsed) IR, في الماء لمادة (palladium) في الإيثانول و 2-بروبانول، في حين انخفض الإنتاج في الأسيتون (بنسبة 15%) والماء (بنسبة 20%) والتولوين والنيكسان (بنسبة 85%). ظلت أسباب هذه الاختلافات في الإنتاج غير واضحة [93].

أجريت دراسة أخرى حول إنتاجية LAL في سوائل مختلفة عن طريق استئصال الحديد باستخدام نبضات ليزر فيمتوثانية بالأشعة تحت الحمراء. ومن المثير للاهتمام، أن الباحثين لاحظوا الحد الأمثل في الإنتاجية المرتبطة بالطاقة لجميع السوائل المختبرة (الماء، والميثانول، والإيثانول، والأسيتون

، والتولوين) و (fluence) مماثل ولكن بمعدلات استئصال مختلفة. مرة أخرى ، لوحظ أدنى معدل استئصال في التولوين ، 85% أقل من الماء, يجب أن يكون لمعدل التكرار المنخفض المطبق البالغ 1Hz جنباً إلى جنب مع طبقة سائلة منخفضة تبلغ 4mm تأثيرات تدريع أقل بواسطة الفقاعات المستمرة بالتكوين في السائل . ووجدوا أنّ حجم ووقت بقاء الفقاعات يعتمد على لزوجة السائل. وبالتالي ، فإنّ اللزوجة الأعلى تعزز الحماية وتقلل من معدل الاستئصال.

فضلاً على ذلك ، لم يتم العثور على فرق كبير في قطر البقعة الفعالة في الاستئصال وكمية طاقة الليزر المنعكسة. لكن الاختلافات في عمق اختراق حزمة الليزر في الهدف ، كما افترض الباحثين ، من غير المرجح أن تحدث في مدة نبضة قصيرة تبلغ 35 fs. باختصار ، يمكن تحسين إنتاجية LAL من خلال تطبيق تدفق سائل ، واختيار مستوى سائل منخفض ، وأداء LAL في الماء. في حالات محددة ، يغير الماء بشكل غير مرغوب فيه خصائص Nps ، على سبيل المثال ، عن طريق الأكسدة. تمثل المذيبات العضوية منخفضة اللزوجة مثل الإيثانول أو الأسيتون أفضل البدائل في مثل هذه الحالة. يوضح الشكل (6-2) تأثير سرعة التدفق وارتفاع الطبقة السائلة على إنتاجية LAL [93].



الشكل (6-2) نسبة تأثير معدل تدفق السائل (a) . وارتفاع الطبقة السائلة (b) على الإنتاجية في استئصال المعادن في السوائل بالليزر. يوضح الرسم البياني في (c) التأثيرات النسبية لارتفاعات الطبقة السائلة المختلفة على اعتماد الإنتاجية على معدل تدفق الحجم , ويتم قياس كلا المحورين خطيًا. يُظهر الخط المنقطع تأثير انخفاض وارتفاع الطبقة السائلة على الإنتاجية [98].

4-2 : الخصائص البصرية الخطية (Linear Optical Properties)

تحدث العديد من العمليات عندما يسقط الحزمة الكهرومغناطيسي على مادة ما ويتفاعل معها ، حيث يتم امتصاص جزء من الحزمة الكهرومغناطيسي بواسطة المادة ويشار إليه باسم الجزء الممتص (Absorbed Part (A)), وينفذ جزء (ويسمى هذا الجزء بالحزمة النافذة (Transmitted Part (T)) لأنه يمر عبر المادة ، اما الباقي من الحزمة الكهرومغناطيسي ينعكس عن سطح المادة ويسمى الجزء المنعكس (Reflected Part (R)), ويجب أن تساوي شدة (I_0) للحزمة الساقطة على المادة مجموع شدة الحزم النافذة والامتصة والمنعكسة ، والمشار إليها بـ (I_T و I_A و I_R) على التوالي والمعادلتين ادناه تمثل هذه العلاقة [99]:-

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \dots \dots \dots (3 - 2)$$

$$T + A + R = 1 \dots \dots \dots (4 - 2)$$

وان (T) تمثل النفاذية, و(A) الامتصاصية , (R) الانعكاسية ويمكن ادراج العمليات البصرية الخطية بالآتي [100,99] :-

A : الامتصاصية Absorptance

يتم تعريف الامتصاصية (A) على أنه نسبة شدة الحزمة الممتص (I_A) إلى الشدة الأولية للحزمة الساقط (I_0) , وهي كمية خالية من الوحدات وبالإمكان حسابها باستخدام المعادلة الآتية [101]:

$$A = I_A/I_0 \dots \dots \dots (5 - 2)$$

B : النفاذية Transmittance

يتم تعريف النفاذية (T) على أنها نسبة شدة الحزمة المتدفق عبر المادة (I_T) إلى الشدة الأولية للحزمة الوارد (I_0). إنها كمية خالية من الوحدة توفرها العلاقة الآتية [102] :-

$$T = I_T/I_0 \dots \dots \dots (6 - 2)$$

$$T = 10^{-A} \dots \dots \dots (7 - 2)$$

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots \dots \dots (8 - 2)$$

المعادلة (8-2) توضح بأنه عند زيادة الامتصاصية تقل النفاذية , أي أنّ العلاقة عكسية فيما بينهما .

C : الانعكاسية

تعريف الانعكاسية (R) للمادة على أنها نسبة شدة الحزمة المنعكس (I_R) عن سطحها في اتجاه معين إلى الشدة الأولية (I₀) للحزمة الساقط على نفس المادة ، ويتم توفيرها في المعادلة أدناه [102]

$$R = I_R / I_0 \dots \dots \dots (9 - 2)$$

5-2 : الثوابت البصرية :-

A.معامل الامتصاص الخطي : linear Absorption Coefficient

يتم تعريف معامل الامتصاص (α_0) على أنه نسبة الانخفاض في طاقة الحزمة الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويتأثر بطاقة الفوتون (hv) وخصائص المادة [103]. وكما هو معروف من قانون بير- لامبرت فإن معامل الامتصاص الخطي (α_0) هو:

$$\alpha_0 = 2.303 \frac{A}{L} \dots \dots \dots (10 - 2)$$

حيث إنّ (A) تمثل الامتصاص , و (L) يمثل سمك المادة . واما وحدة معامل الامتصاص الخطي فتكون (cm⁻¹) .

B . معامل الانكسار الخطي : linear Refractive index

سرعة الضوء في الفراغ ثابتة ومستقلة عن الطول الموجي . في المقابل ، تكون سرعة الضوء في وسط ما (المادة) أبطأ مما هي عليه في الفراغ ويتم تحديدها من خلال خصائص الوسط وطول موجة الضوء. يمكن استخدام معامل الانكسار (n) لمادة الوسط لتحديد صفاته، والذي يشير إلى نسبة سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعة الضوء في ذلك الوسط عند طول موجي معين [104].

$$n = c/v \dots\dots\dots (11 - 2)$$

c : سرعة الضوء في الفراغ .

v : سرعة الضوء بالوسط .

معامل الانكسار غير ثابت ويعتمد على طول الموجة الكهرومغناطيسية ، لأن معامل الانكسار للوسط ينمو بكثافة .

C . معامل الخمود : Extinction Coefficient

يوصف معامل الخمود (K_e) على أنه مقدار الطاقة التي تمتصها إلكترونات حزمة التكافؤ عندما تسقط موجة كهرومغناطيسية على المادة ، أي مقدار التوهين في طاقة الموجة الكهرومغناطيسية ، وتعتمد على مقدار الطول الموجي للأشعة الساقطة وعلى قيمة معامل الامتصاص (α_0) لكل مادة ويمكن حسابه باستخدام المعادلة أدناه ، والمرتبطة بمعامل الامتصاص (α_0) [101].

$$K_e = \frac{\alpha_0 \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (12 - 2)$$

λ : يمثل الطول الموجي وبوحدة (cm) ، α_0 : معامل الامتصاص وحدته (cm^{-1}) .

وان معادلة معامل الانكسار المعقد (Complex Refractive Index) (n_c) هي [105]:-

$$n_c = n - iK_e \dots\dots\dots (13 - 2)$$

n_c : معامل الانكسار المعقد , n : معامل الانكسار الحقيقي , K_e : معامل الخمود .ويمكن ان نقوم بحساب معامل الانكسار (n) بالصيغة [105]:-

$$n = \left(\frac{4R}{(R-1)^2} - K_e^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{(R+1)}{(R-1)} \dots \dots \dots (14-2)$$

R : تمثل الانعكاسية

D . ثابت العزل : Dielectric Constant

عندما يحدث التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط بسبب عملية امتصاص الطاقة فيها ينتج عن هذا التفاعل استقطاب ذلك الوسط ، وعادة ما يتم وصف هذا الاستقطاب بوساطة ثابت العزل الكهربائي المعقد (ϵ) للوسط ، والذي يتم تعريفه بالعلاقة التالية [105]:-

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i \dots \dots \dots (15-2)$$

ϵ_r : الجزء الحقيقي لثابت العزل , ϵ_i : الجزء الخيالي لثابت العزل

وباستخدام العلاقة التي تربط ثابت العزل بمعامل الانكسار المعقد والتي تنص على :-

$$\epsilon = n_c^2 \dots \dots \dots (16-2)$$

وعند تعويض المعادلة (13-2) في معادلة (16-2) وما ينتج يتم تعويضه في معادلة (15-2) عندها يتم الحصول على :-

$$(n - i K_e)^2 = \epsilon_r - i\epsilon_i \dots \dots \dots (17-2)$$

وعند حل هذه المعادلة نحصل على :-

$$\epsilon_r = n^2 - K_e^2 \dots \dots \dots (18-2)$$

$$\epsilon_i = 2nK_e \dots \dots \dots (19-2)$$

6-2 : الخصائص البصرية اللاخطية (Nonlinear Optical Properties)

لقد أولت التطورات التكنولوجية السريعة في البصريات اهتمامًا كبيرًا بتطوير المواد البصرية غير الخطية (NLO) مع تطبيقات ملحوظة في المحددات البصرية والمفاتيح البصرية . البصريات اللاخطية حققت بكيفية تفاعل الضوء عالي الشدة مثل الليزر مع المادة. وكما هو معروف أن حزمة الليزر عالي الشدة كافٍ لتغيير الخصائص البصرية للمادة وعادة ما يكون التفاعل البصري للمادة يتناسب مع سعة المجال الكهربائي , مما يؤدي هذا إلى تأثيرات لاخطية تتكون من الانكسار اللاخطي (التبئير الذاتي Self -Focusing) و (عدم التبئير الذاتي Self- Defocusing) و الامتصاص المشبع (Saturable Absorption) والاستقطاب (Polarization) وتوليد التوافقي العالي (High-Harmonic Generation) [106].

عند تعرض المادة لحزمة ليزر سيتسبب في تذبذب ذرات (شحنات) المادة في حال إن المادة تملك سلوك بصري خطي ، يكون تذبذب الشحنات توافقيًا مع الحزمة الساقط ، أي أنه له نفس التردد حيث يتناسب إزاحة الشحنات مع قيمة المجال الكهربائي للحزمة الساقطة. ونتيجة لهذا التفاعل ، قد ينبعث حزمة بنفس تردد الحزمة الساقط ، أو يمكن تحويل الطاقة التي تمتصها المادة عن طريق العمليات التي تمنع الطاقة من انبعاث الحزمة ، مثل التحول إلى حرارة في المادة أو أي عمليات تحويل الطاقة الأخر . في هذه الحالة ، يتم إعطاء الاستقطاب الخطي المحتث بالمعادلة التالية [107]:

$$\vec{P}_L = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \dots \dots \dots (20 - 2)$$

\vec{P}_L : الاستقطاب الخطي . \vec{E} : المجال الكهربائي . $\chi^{(1)}$: التأثرية الخطية من المرتبة الأولى (linear susceptibility) . ϵ_0 : ثابت العزل الكهربائي (السماحية في الفراغ) . (permittivity of free space) .
وعند وجود خصائص لاخطية للمادة فالمعادلة تصبح على النحو الآتي :-

$$\vec{P} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL} = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}^{(2)} + \vec{P}_{NL}^{(3)} \dots \dots \dots (21 - 2)$$

$\vec{P}_{NL}^{(2)}$, $\vec{P}_{NL}^{(3)}$: يمثلان الاستقطاب من المرتبة الثانية والثالثة على التوالي.

وايضا يمكن التعبير عن الاستقطاب المحتث كما في المعادلة التالية [106]:-

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \left\{ \chi \vec{E}(t) + \chi^2 \vec{E}^{(2)}(t) + \chi^3 \vec{E}^{(3)}(t) + \dots \right\} \dots (22 - 2)$$

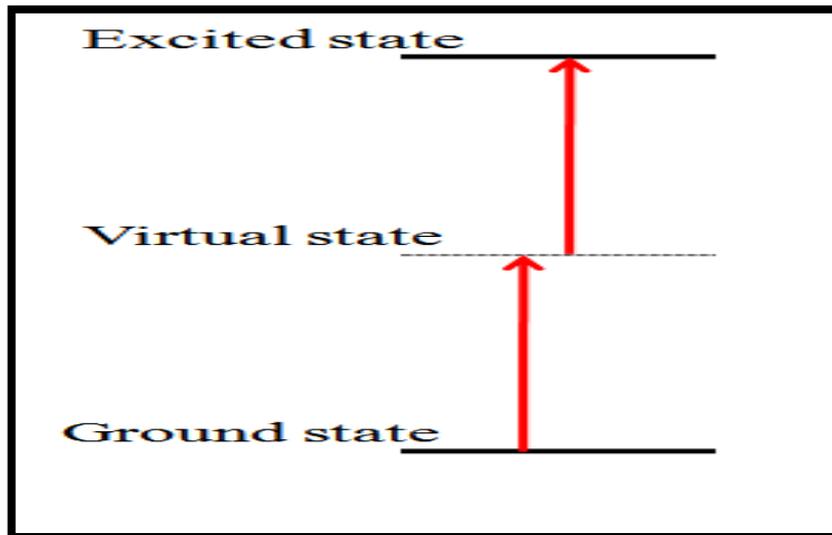
وان χ^2, χ^3 هي التأثيرية اللاخطية من المرتبة الثانية والثالثة على التوالي .

1-6-2 : الامتصاص اللاخطي Nonlinear Absorption

هذا النوع من الامتصاص يحدث عندما تتعرض مادة ما إلى ليزر عالي الشدة. واعطي هذه التسمية , لأنها مرتبطة بمربع الشدة أو تتناسب مع شدة المراتب الأعلى ، ولأنها متعلقة بالتغير في نفاذية مادة ما كدالة للشدة الواقعة عليها ، إذ قد ينتج عن الامتصاص اللاخطي مجموعة متنوعة من التأثيرات ، منها [108] :-

(a) امتصاص متعدد الفوتون Multi-Photon Absorption

امتصاص الفوتون المتعدد هي طريقة بصرية تحدث عندما يتم امتصاص اكثر من فوتون واحد اي اثنان او ثلاث فما فوق في نفس الوقت تمتص من قبل الالكترن للانتقال ما بين المستويات حيث يكون فرق الطاقة بين المستويين مساوي لمجموع طاقة الفوتونات الممتصة من قبل الالكترن ويعتمد هذا النوع من الامتصاص على شدة الضوء الساقط وخصائص المادة البصرية [109] والشكل ادناه يوضح آلية امتصاص فوتونين .



الشكل (8-2) : يبين امتصاص فوتونين .

عندما تسقط موجة مستوية على مادة ذات سلوك لاخطي فان شدة الضوء داخل المادة يحدث لها تغيير بالاعتماد على المسافة (z) التي تم قطعها من قبل الموجة داخل المادة وبحسب المعادلة ادناه [110]

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha_0 + \beta I)I \dots \dots \dots (23 - 2)$$

β : معامل الامتصاص اللاخطي , α_0 : معامل الامتصاص الخطي .

$\frac{dI}{dz}$: هو تناقص شدة الضوء مع عمق الانتشار في الوسط .

(b) الامتصاص العكسي المشبع (RSA) (Reverse Saturable Absorption)

عندما تتجاوز مساحة المقطع العرضي للمستوى المثييج (σ_2) مساحة المقطع العرضي للمستوى الأرضي (σ_1)، عندها يحدث امتصاص عكسي مشبع [108]. والحد الأدنى من النفاذية التي يمكن الحصول عليها من (RSA) [111] .

$$T_{RSA} = (T_0)^{\sigma_1/\sigma_2} \dots \dots \dots (24 - 2)$$

T_0 : النفاذية الخطية .

(c) امتصاص الناقل الحر Free carrier absorption

يكون حدوث هذه الآلية في أشباه الموصلات وذلك بامتصاص المادة لفوتون يؤدي ذلك لانتقال حامل الحر (الكثرون , فجوة) من مستوى مثييج الى مستوى طاقي مثييج آخر, مما يسبب في تغيير شدة الضوء خلال المادة [110]

2-6-2 : الانكسار اللاخطي Nonlinear refraction

ان الانكسار اللاخطي يعتبر من أكثر التأثيرات البصرية اللاخطية الواعدة الاستخدام في العديد من التطبيقات الضوئية و الالكتروبصرية , ويمكن ان يعرف بانه نسبة التغير الحاصل في معامل الانكسار للمادة تحت تأثير شدة حزمة الليزر , وبالإمكان الدلالة على الانكسار الكلي من خلال المعادلة ادناه [112]:-

$$n(I) = n_0 + n_2 I \dots \dots \dots (25 - 2)$$

n_0 : معامل الانكسار الخطي للمادة . n_2 : معامل الانكسار اللاخطي للمادة .

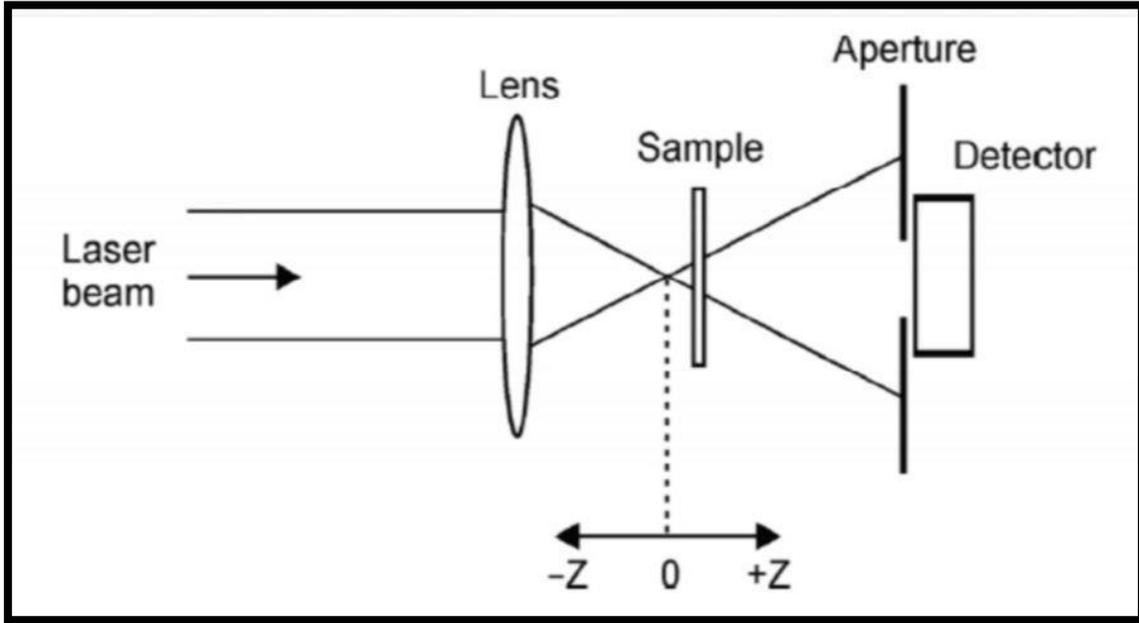
I : شدة الضوء الساقط .

و التغير الحاصل في معامل انكسار المادة بوجود تأثير شدة حزمة ليزر عالية يمكن أن ينتج العديد من التأثيرات منها التبيير الذاتي (Self -Focusing) أو عدم التبيير الذاتي (Self -defocusing) , وبزيادة معامل انكسار المادة سيقبل البعد البؤري الفعال للعدسة وزيادة في معامل الانكسار اللاخطي [113] , أي عندما يكون معامل الانكسار اللاخطي سالب , فالبعد البؤري يكون سالب , أي يحدث تأثير عدم التبيير الذاتي . ولما يكون معامل الانكسار اللاخطي موجب فان البعد البؤري الفعال يكون موجب وهو تأثير التبيير الذاتي [114].

7-2 : تقنية المسح البصري (Z-Scan Technique)

نظرًا لارتباط المواد ذات الخصائص البصرية اللاخطية في الاستخدامات البصرية ، والبصريات الإلكترونية ، وأجهزة الاستجابة السريعة ، والاتصالات ، وتطبيقات آخر ، فقد اتخذ البحث عن خصائصها اللاخطية مكانة بارزة واهتمامًا خاصًا. كما تم استخدام المواد اللاخطية في التطبيقات البيولوجية والطبية في السنوات الأخيرة. يتم تمثيل الصفات اللاخطية للمواد المستخدمة في هذه التطبيقات من خلال معامل الانكسار اللاخطي ومعامل الامتصاص اللاخطي. تتحقق تقنية المسح الضوئي (Z-scan) من هذه الميزات. تم اكتشاف هذه التقنية في القرن الماضي [115]. تُستخدم تقنية المسح الضوئي (Z-scan) لقياس الخصائص اللاخطية للمواد عن طريق تسجيل شدة حزمة الليزر النافذ والمركّز(المبئر) باستخدام عدسة من خلال فتحة ذات مساحة محددة أثناء تحريك العينة المراد دراستها على جانبي البؤرة [115]. الشكل ادناه يبين تقنية المسح البصري وبأبسط صورة .

وكما بينا سابقاً العمل يتم بمسح العينة ضوئياً عبر المنطقة البؤرية للحزمة الكأوسيه المركزة فإن مرور حزمة الليزر عبر وسط لاخطي ستعمل على تغيير شدتها أثناء حركة العينة على طول محور (Z) وذلك لان العينة تواجه شدة ليزر مختلفة بالاعتماد على الموضع (Z) بالنسبة إلى البؤرة (Z=0) , بعدها نقوم بحساب النفاذية من خلال العينة كدالة للموقع (Z) للعينة. هنالك طريقتين من تقنية المسح البصري الأولى طريقة الفتحة المغلقة للكشف عن الانكسار اللاخطي (n2) وطريقة الفتحة المفتوحة للكشف عن الامتصاص اللاخطي (β) [116]. وللتمييز ما بين الطريقتين هو ان طريقة الفتحة المغلقة يتم فيها استخدام فتحة صغيرة توضع قبل الكاشف لتمر من خلالها جزء من حزمة الليزر .



الشكل (9-2) : تخطيط بسيط لعملية المسح البصري [115].

ان تقنية المسح البصري لاقت القبول السريع من قبل العلماء والباحثين كأسلوب قياسي لتحديد التغيرات اللاخطية في معاملي الامتصاص اللاخطي والانكسار اللاخطي كلا على حدا , وسبب هذا القبول هو بساطة التقنية وبساطة التفسير , في غالبية التجارب .

تعطى ازاحة الطور اللاخطي للقيمة $(\Delta\phi_0)$ على المحور عند البؤرة بالمعادلة الآتية [117]:-

$$\Delta\phi_0 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1 - S)^{0.25}} \dots \dots \dots (26 - 2)$$

ΔT_{p-v} : التغير في النفاذية الطبيعية بين القمة والقعر وتساوي $|T_p - T_v|$ [117]

S : النفاذية الخطية للفتحة ويعطى بالعلاقة :-

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right) \dots \dots \dots (27 - 2)$$

r_a : نصف قطر الفتحة . w_a : نصف قطر حزمة الليزر عند الفتحة.

يتم حساب معامل الانكسار اللاخطي (n_2) من فرق القمة إلى القعر للنفاذية الطبيعية بالعلاقة التالية [117]:-

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_o}{(I_o L_{eff} k)} \dots \dots \dots (28 - 2)$$

I_o : الشدة الضوئية الساقطة , k : متجه الموجة ويساوي $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ : الطول الموجي .

L_{eff} : الطول الفعال للعينة ويمكن ايجاده من خلال المعادلة الآتية :-

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_o L}}{\alpha_o} \dots \dots \dots (29 - 2)$$

α_o : معامل الامتصاص الخطي وتم ايجاد قيمته بالمعادلة (10-2), L : سمك العينة .

واما الشدة عند نقطة البؤرة (I_o) نستخدم المعادلة التالية لإيجاد قيمتها [117] :-

$$I_o = \frac{2P_{peak}}{\pi w_o^2} \dots \dots \dots (30 - 2)$$

w_o^2 : مربع نصف قطر حزمة الليزر عند البؤرة , P : قدرة الليزر.

ولحساب معامل الامتصاص اللاخطي (β) نستخدم منحنى النفاذية [118] :-

$$\beta = \frac{2\sqrt{2}}{I_o L_{eff}} \Delta T \dots \dots \dots (31 - 2)$$

ΔT : هي القمة الواحدة أو القعر الواحد عند منحنى (Z-Scan) ذي الفتحة المفتوحة .

❖ أما محاسن تقنية المسح البصري (Z-scan) :-

- عملية ترصيفها سهلة نوعا ما .
- تستخدم تقنية المسح البصري لدراسة اللاخطية لمراتب عليا .
- سهولة التحليل للبيانات وبسرعة .
- بساطة وحساسية هذه التقنية لقياس معاملي الامتصاص اللاخطي والانكسار اللاخطي .
- وباستخدامها يمكن تحديد الاجزاء التخيلية والحقيقية لل $\chi^{(3)}$.
- لإيجاد قيمة ونوع معاملي الانكسار والامتصاص اللاخطيين يمكن استخدام هذه التقنية [119].

❖ بالنسبة لمساوي تقنية المسح البصري (Z-scan) :-

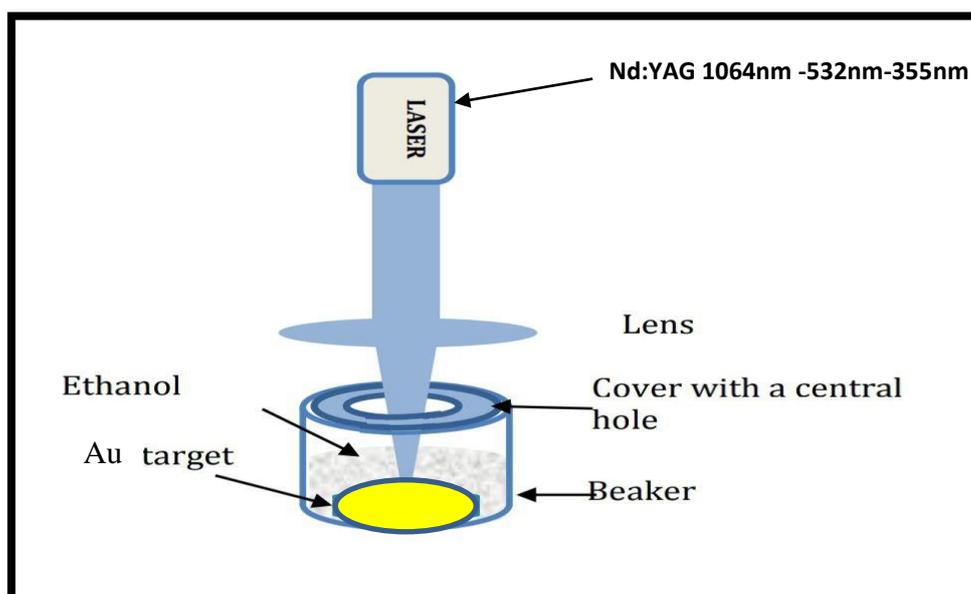
- تتطلب القياسات الدقيقة استخدام حزمة كأوسي (TEM_{00}) ويكون ذات جودة عالية.
- إذا لم تكن الحزمة كأوسيه ، فيجب أن يكون التحليل مختلفاً .
- قد تنحرف الحزمة عن فتحة المجال البعيد بسبب انحرافات العينة وإمالة العينة أثناء المسح البصري ولهذا يجب ثبوت العينة أثناء المسح .
- تتطلب إضافة حزمة ثانية والتي تكون بتردد مختلف وبمحاذاة دقيقة للحزمتين [120].

1-3: المقدمة (Introduction)

تعد أبحاث الجسيمات النانوية المعدنية مجالاً واعداً للدراسات العلمية بسبب النطاق الواسع والمتنوع من التطبيقات المحتملة والمتاحة ، من المجالات البيولوجية إلى المجالات الصناعية, لهذا سنقوم بوصف الإجراءات والأجهزة المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية المعدنية ، وطرق القياس ، وتأثيرات ظروف التحضير (معدل تكرار النبض ، وعدد النبضات ، وطول موجي لليزر) على الخصائص البصرية الخطية وتقنية (Z-scan) لفحص الاستجابة الضوئية اللاخطية عند الطول الموجي 532nm للجسيمات النانوية المحضرة بوساطة تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل.

2-3: مصدر الليزر ومنظومة واجهزة القياسات**1-2-3: مصدر الليزر (Laser sources)**

يشتمل النظام على مصدر ليزر (نوع نظام ليزر Q-switched Nd: YAG (HUAFEI) ، $\lambda = 1064\text{nm}$ ، مزوداً بالجيل التوافقي الثالث (355nm) الذي تم استخدامه لعملية الاستئصال بالليزر ، أقصى طاقة له (1000mJ) لكل نبضة وعرض النبضة (10ns) ، ومعدل التكرار (1,3,6 Hz) ، وقطر الشعاع الفعال (0.8mm) ، ويستعمل في الاستئصال بالليزر ، والعدسة المستخدمة ذات البعد البؤري (20cm) ، وذلك لتحقيق مستوى عالي من تدفق الليزر ، ويمثل الشكل (1-3) مخطط لعملية الاستئصال الليزري بالسوائل.

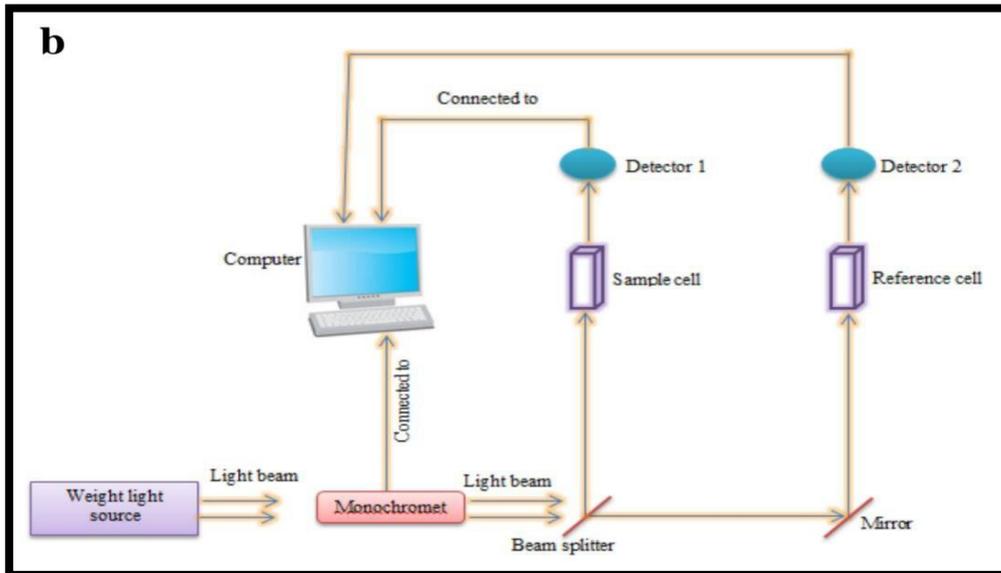
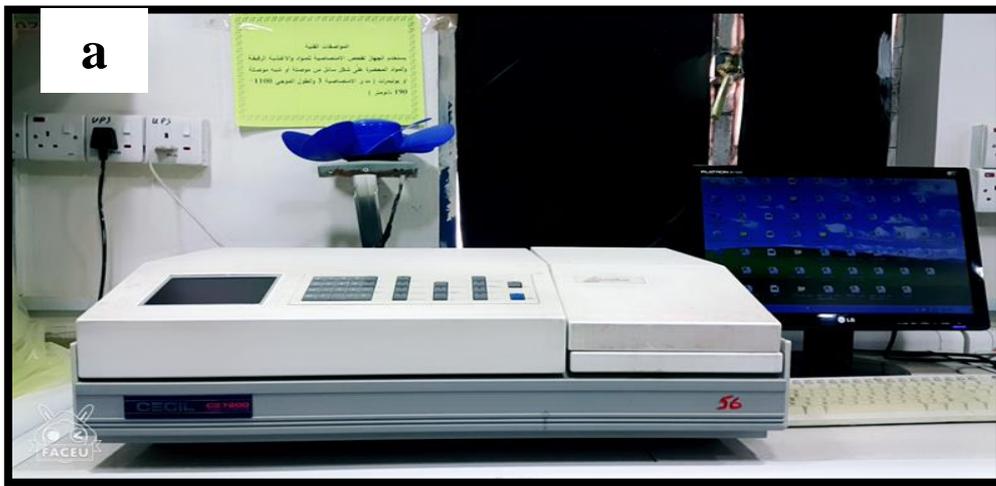


الشكل (1-3) : مخطط لعملية الاستئصال الليزري في السوائل .

2-2-3: المعدات المستخدمة في العمل

1. مقياس الطيف الضوئي (UV-VIS spectrophotometer) :-

تم قياس أطيف الامتصاص لمحاليل (NPs) باستخدام مطياف (UV-Visible) ، من شركة ((CECIL CE -7200(ENGLAND)) ، بمدى فحص (190nm-1100nm) وكما هو موضح في الشكل (a,b2-3) ، تم قياس جميع الأطيف بدرجة حرارة الغرفة باستخدام خلية كوارتز بمسار بصري (1cm). وقد اعدت جميع النماذج في (مختبر الليزر المتقدم / كلية العلوم للبنات / جامعة بابل).



الشكل (2-3) a: مقياس الطيف الضوئي (UV-Visible).

b - مخطط مبدأ العمل

يتكون جهاز الطيف الضوئي من مصدرين للتهييج هما:

(a) مصبا الديوتيريوم (Deuterium Lamp) والذي يعمل على تغطية المنطقة الطيفية التي تقع في مدى الطول الموجي (190-360 nm).

(b) مصباح التنكستن (Tungsten Lamp) والذي يغطي المنطقة الطيفية التي تقع في مدى الطول الموجي (360-900nm)

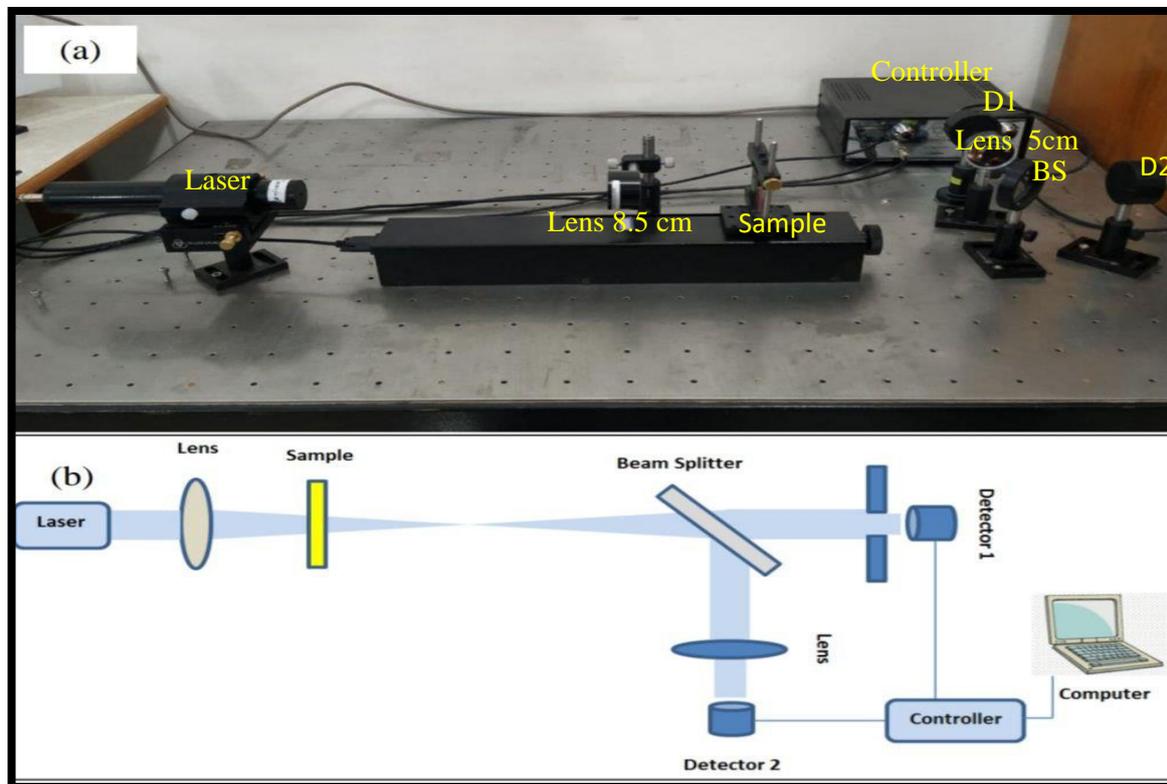
يحتوي الجهاز على موحد طول موجي (Monochrometer) والذي يعمل على انتقاء الطول الموجي المناسب الذي بإمكانه تهييج العينة قيد الفحص , ويضم الجهاز أيضا مقسم حزمة (Beam-Splitter) لتنصيف الضوء المار الى جزأين بحيث يمر الجزء الاول خلال النموذج (Sample) والجزء الاخر يمر عبر العينة المرجعية (Reference) وبعدها الى كواشف لتسليم الضوء النافذ من النموذج والآخر من العينة المرجعية والتي تكون مرتبطة بجهاز الكمبيوتر ويتم تحديد الامتصاصية من خلال برنامج حاسوبي حيث يعمل على طرح قيمة النفاذية للعينة المرجعية من قيمة النفاذية للنموذج لكي يتيح لنا الحصول على ناتج الامتصاصية للعينة .

2. تقنية المسح الضوئي (Z-Scan):-

للكشف عن النفاذية الضوئية اللاخطية استخدمت منظومة المسح الضوئي (Z-Scan) والذي تظهر اجزائه في شكل (3-3 a,b). تم تجهيز هذا النظام من قبل شركة (MAHFANAVAR) ويتكون من:

1. أجهزة الليزر ذات الأطوال الموجية المختلفة ، وجميعها تعمل بشكل مستمر (CW).
2. موهنات بصرية مختلفة للتحكم في شدة حزمة الليزر المتجهة باتجاه العينة .
3. عدسات بصرية ذات بعد بؤري (5cm,8.5cm).
4. منصف حزمة ليزر لتقسيم الحزمة ما بين أجهزة الكشف.
5. يكون الكاشف الأول خارج منصف الحزمة مباشرة ومجهز بفتحة 1mm لاكتشاف الانكسار اللاخطي وجهاز الكشف اللاحق متحيز للكشف عن الامتصاص اللاخطي.
6. عدسة أمام كاشف الامتصاص اللاخطي لتجميع حزمة الليزر الموجهة عليها.
7. أسلاك توصيل لنقل الإشارات من أجهزة الكشف إلى جهاز التحكم (وتوصيله بدوره بكابل USB) بجهاز الكمبيوتر.
8. يحتوي جهاز التحكم (Controller) على منفذين للتوصيل بالكاشفات و (Regulator) نتحكم من خلاله في زيادة أو تقليل الحساسية و كسب الكاشفات حسب نفاذية العينة .

قبل البدء في العمل ، نضع العينة ونجعل العينة تتحرك قبل وبعد التركيز من خلالها حتى نعرف مقدار اتساع الحزمة بسبب عدم استقامة العينة وأيضاً من المفاتيح لزيادة أو تقليل كسب الليزر حتى نتمكن من الحصول على النفاذية اللاخطية الصحيحة.



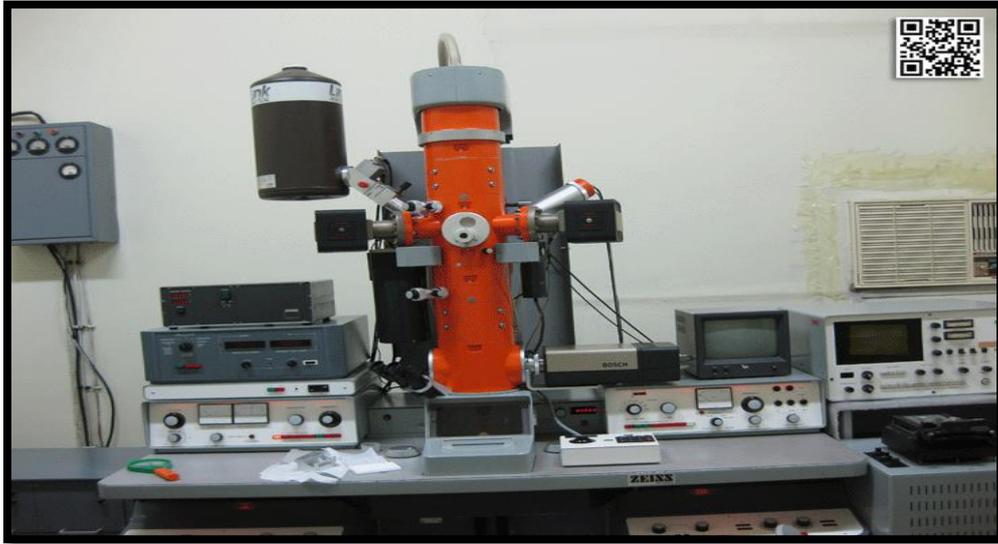
الشكل (3-3): (a) منظومة المسح البصري (Z-Scan)

(b) الرسم التخطيطي للمنظومة.

3-2-3 : الأجهزة التركيبية والمورفولوجية

المجهر الإلكتروني النفاذ (TEM) :-

تم وصف عينات (NPs) باستخدام المجهر الإلكتروني النفاذ (TEM) (موديل: Zeiss-EM10C) ، تم تحضيره في (المعمل المركزي في جامعة الفردوسي - إيران) ، وتستغرق عملية الفحص ساعتين لعينة واحدة ، حيث تستغرق عملية تحضير العينة ساعة واحدة ، ويتم وضع قطرة من محلول (NPs) على شبكة نحاسية مغطاة بغشاء كربون غير متبلور. تم تجفيف القطرة باستخدام مصباح الأشعة تحت الحمراء (Philips ، 100W) حتى يتبخر كل المذيب. ثم احمل شبكات الكربون لفحصها. والذي يعمل بجهد تسريع يبلغ (100KV) وبعد أقصى تكبير (25000x-63000x) شكل (4-3) يوضح صورة الجهاز.



الشكل (3-4) : المجهر الالكتروني النافذ (TEM).

3-3: المواد والمحاليل المستخدمة :-

1-3-3: المواد المستخدمة في هذا البحث

تم استخدام قطع من معدني الفضة والذهب عالية النقاوة (99.9%) ، وكان وزن القطعة الذهبية (5) غرامات كما في الشكل (3-5) والذي يوضح صورة فوتوغرافية لمعدن الذهب من كلا الجانبين ، ووزن القطعة الفضية (3) غرامات ، والجدول (3-1) يوضح بعض خصائص معدني الذهب والفضة، والتي استخدمت كهدف معدني. وتم صهر معدني الذهب والفضة بمقادير محددة للحصول على سبيكة $Ag_{65}: Au_{35}$.



الشكل (3-5) : يمثل صورة فوتوغرافية لمعدن الذهب من كلا الجانبين .

| جدول (1-3) : خواص المعادن [123,122,121] | | |
|---|----------|----------|
| المعادن | Au الذهب | الفضة Ag |
| العدد الذري | 79 | 47 |
| درجة حرارة الانصهار (درجة مئوية) | 1064 | 961.78 |
| درجة حرارة الغليان (درجة مئوية) | 2850 | 2162 |
| التركيب البلوري | FCC | FCC |

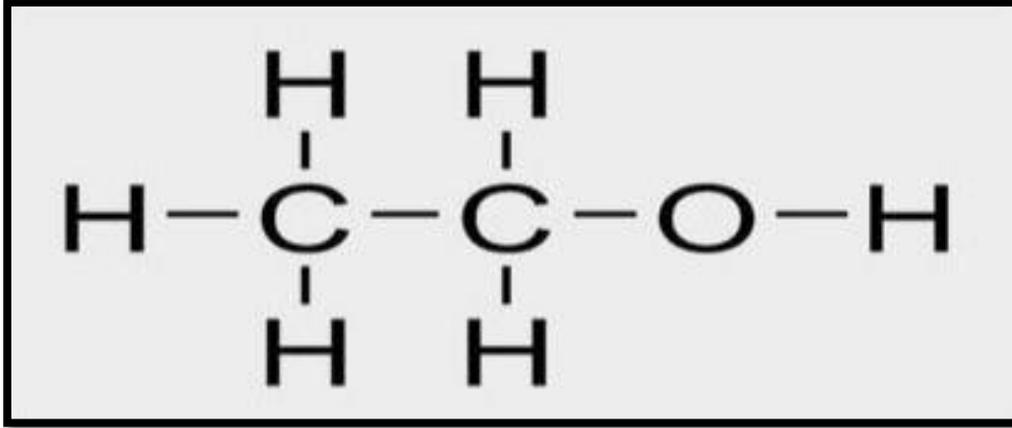
2-3-3: المذيبات

➤ الإيثانول Ethanol

وهو مركب كيميائي عضوي وصيغته الكيميائية (C₂H₆O) والشكل (3-6) يوضح التركيب الجزيئي للإيثانول ، ويسمى أيضاً كحول الإيثيل (Ethyl Alcohol) ، سائل متطاير ، قابل للاشتعال ، عديم اللون له رائحة مميزة طفيفة. ينتج الإيثانول بشكل طبيعي عن طريق تخمير السكريات بواسطة الخمائر أو عن طريق العمليات البتروكيمياوية مثل ترطيب الإيثيلين . له تطبيقات طبية كمطهر ومعقم . يتم استخدامه كمذيب قطبي كيميائي وكذلك يستخدم في تخليق المركبات العضوية، الجدول (2-3) يوضح مواصفات الإيثانول .

الإيثانول مذيب متعدد الاستخدامات ، قابل للامتزاج بالماء ، لأنه يحتوي على روابط هيدروجينية مع الماء. مع العديد من المذيبات العضوية ، تنتج خواصه الفيزيائية من الخاصية المميزة لها في تكوين روابط هيدروجينية بين جزيئاتها لأنها تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل التي تعمل على زيادة تماسك الروابط [125,124] .

| جدول (2-3) : مواصفات الإيثانول | |
|--------------------------------|--|
| 80 | درجة الغليان (درجة مئوية) |
| 46.07 | الوزن الجزيئي (غرام / مول) |
| 0.78945 | الكثافة الجزيئية (غرام / سم ³) |



الشكل (3-6) : التركيب الجزيئي للإيثانول [140].

➤ **كبريتات دوديسيل الصوديوم (Sodium Dodecyl Sulphate) (SDS)**

تم تحضير المحلول المائي لكبريتات دوديسيل الصوديوم (SDS) ذات الوزن الجزيئي (MW = 289 gm / ml) وله الصيغة الكيميائية (C₁₂H₂₅SO₄Na) عالي النقاء. جهز محلول (SDS) بنسبة (10 %) بإضافة نسب محددة من مسحوق (SDS) النقي إلى نسب الماء المقطر في دورق زجاجي ، ورج جيداً للحصول على تركيز (10%) مول من محلول SDS ، باستخدام المعادلة (1-3) [126] :-

$$M = \frac{g}{gf.w.L} \dots \dots \dots (1 - 3)$$

M: التركيز (مولاري) ، g : الوزن (غرام) ، gf.w : الوزن الجزيئي (غرام / مول) ، L : الحجم (لتر) .

وتم تحضير التركيز (10%) مولاري ، الاقل من التركيز (0.25) مولاري ، استخدم معادلة التخفيف (2-3) [126] :-

$$V_S M_S = V_R M_R \dots \dots \dots (2 - 3)$$

حيث ان :

V_S : الحجم المراد اخذه من التركيز الاعلى .

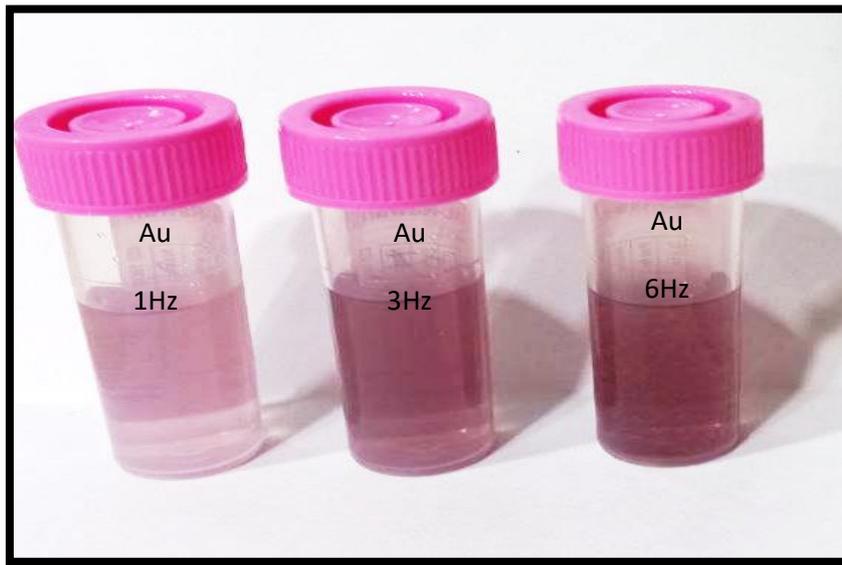
M_S : التركيز الاعلى .

V_R : الحجم المطلوب تحضيره .

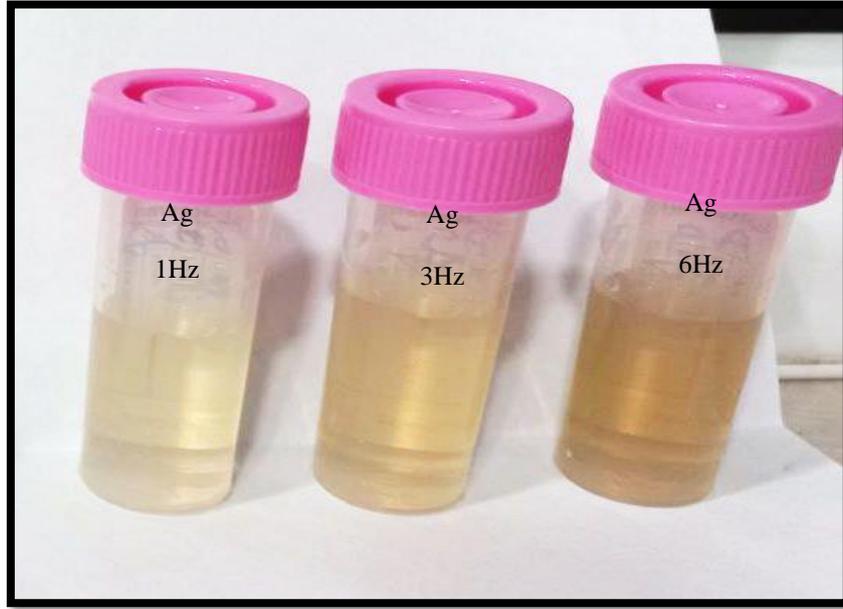
M_R : التركيز المطلوب .

3 - 4 : عملية تكوين الجسيمات النانوية (Nanoparticle formation process)

تم استخدام نبضات الليزر (Q-Switch Nd-YAG) في طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل للمواد الذهب والفضة ونظام السبائك ونظام Core-Shell في محلولي (الإيثانول و SDS) . يبلغ الطول الموجي لليزر (λ) (355nm ، 1064nm) ، بمعدل تكرار (1,3,6Hz) ، وعرض نبضة (10ns) ، وطاقة (80mJ) بمعدل عدد نبضات (200p) . يتم صقل السبائك والذهب والفضة وشطفها بمحلول الإيثانول أو الميثانول قبل وضعها في قاع خلية الكوارتز ، والتي تحتوي على (4ml) من محلول SDS أول مرة ومحلول الإيثانول عند تبديل المحلول بالمرّة الثانية، باستخدام ملقط كيميائي .



الشكل (7-3) : عينات جسيمات الذهب النانوية المحضرة في محلول SDS.



الشكل (8-3) : عينات جسيمات الفضة النانوية المحضرة في محلول SDS .

يوضح الشكلان (7-3) و (8-3) أعلاه عينات من جزيئات النانوية لمعدني الذهب والفضة المحضرة في محلول (SDS) بتركيز (10%) وعند معدل تكرار (1,3,6Hz) .

و حضرت التراكيب النانوية $Au_{core} @ Ag_{shell}$ باستخدام ليزر Nd-YAG Q-Switch. تم استخدام الطول الموجي الأساسي (1064nm) والتوافقية الثالثة (355nm) ، بمعدل تكرار (1,3,6Hz) ، وبعرض نبضة (10ns) ، وبطاقة (80mJ). إذ يتم وضع قطعة من الذهب في قاع وعاء زجاجي ، تحتوي على (4ml) من الإيثانول أو محلول SDS، ويتم قصفها بالليزر بعدد (200p)، ثم نضع القطعة الفضية داخل محلول الغروي لـ Au ، ويتم قصفها بالليزر بعدد (100p) ، وعندها يتم الحصول على جسيمات النانوية لل $Au_{core} @ Ag_{shell}$.

تم فحص محاليل العينات النانوية الغروية باستخدام مقياس الطيف الضوئي (UV-Visible) لفحص الخصائص الخطية ، وتقنية (Z-scan) لفحص الاستجابة الضوئية اللاخطية ، والمجهر الإلكتروني النفاذ (TEM) لفحص الجسيمات النانوية ومعرفة شكل وحجم هذه الجسيمات .

1-4: المقدمة (Introduction)

يتضمن هذا الفصل عرض النتائج ومناقشتها التي تم الحصول عليها للخصائص البصرية الخطية واللاخطية لنماذج المحاليل الغروية للذهب و الفضة و سبيكة $Ag_{65}:Au_{35}$ و $Au_{Core}@Ag_{Shell}$ وتشمل هذه النتائج الامتصاصية و معامل الامتصاص والنفاذية بمعدل تكرار النبضات (Pulse repetition rate) مختلف واطوال موجية مختلفة وبمحاليل مختلفة ومن خلال استخدام طريقة Z-scan للحصول على معامل الانكسار اللاخطي ، يتضمن هذا الفصل الأشكال والجدول التي سيتم استخدامها في مناقشة النتائج التي تم الحصول عليها من أجل النماذج المذكورة انفاً.

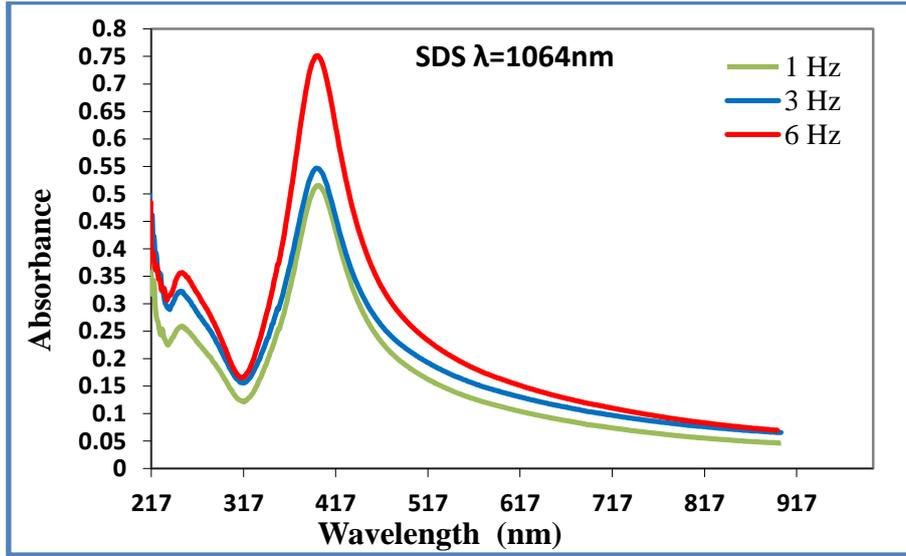
2-4: الخصائص البصرية الخطية (Linear Optical Properties)

تمت دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية – الأشعة فوق البنفسجية لنماذج المحاليل الغروية للذهب والفضة وسبيكة $Au_{35} : Ag_{65}$ ونظام $Au_{Core}@Ag_{Shell}$ المذابة في محلول الايثانول ومحلول SDS .

A : الفضة في (SDS).

تمت دراسة طيف امتصاص الأشعة المرئية – الأشعة فوق البنفسجية لجسيمات الفضة النانوية في محلول SDS و المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل و المذكورة ضمن الفقرة (4-3)، وأثناء الاستئصال بالليزر لهدف الفضة في SDS، تغير لون المحاليل من عديم اللون إلى أصفر فاتح ، أصفر ، وأخيراً بني فاتح كما في الشكل (3-8) ومن المثير للاهتمام أنّ لون المحلول يتغير بشكل أسرع مع الزيادة الحاصلة في معدل التكرار النبضة عند (6Hz) مما هو عليه في (3Hz) فالأقل (1Hz) ونفس طاقة الليزر (80mJ). وكلما كان اللون أغمق زاد تركيز Ag-NPs [127] .

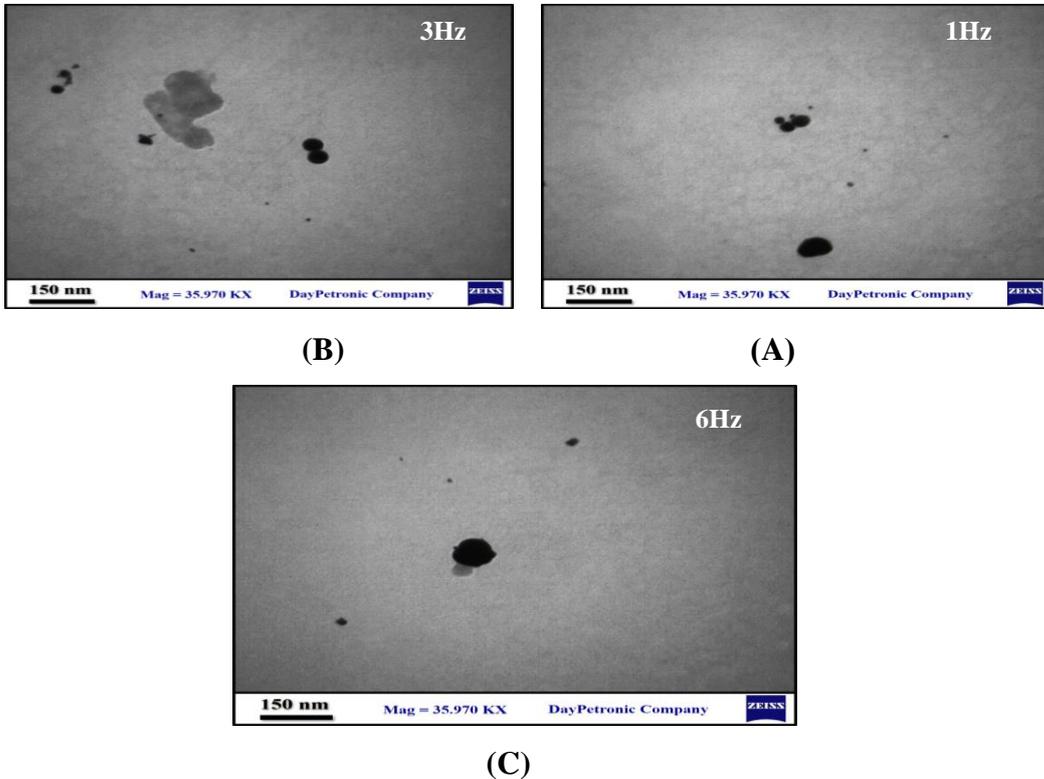
الشكل (4-1) يمثل طيف الامتصاص لمحلول الفضة الغروي في SDS ذات تركيز 10% والمحضر بالطول الموجي (1064nm) لحزمة الليزر وبطاقة (80mJ) وبعده نبضات (200p)، إذ أظهر الطيف قمتان الاولى تمثل (SPR) وبقيم (396,396,398nm) إذ نلاحظ تغير شدة الامتصاص مع تغير معدل تكرار النبضة (6,3,1Hz) من (52%) عند التردد (1Hz) الى (76%) عند تردد (6Hz)، مما يؤدي الى تنقية الحجم الحبيبي للجسيمات النانوية وبنفس الوقت الى زيادة تركيزها في المحلول ونلاحظ حدوث ازاحة زرقاء (Blue Shift) لقيمة (SPR) للفضة وبمعدل حجمي 31.25 nm واكثر والتي تؤديها صور TEM كما في الشكل (4-2)، وإن وجود قمم امتصاص حادة وضيقة في الأطياف يظهر التوحيد في توزيع حجم البنية النانوية.



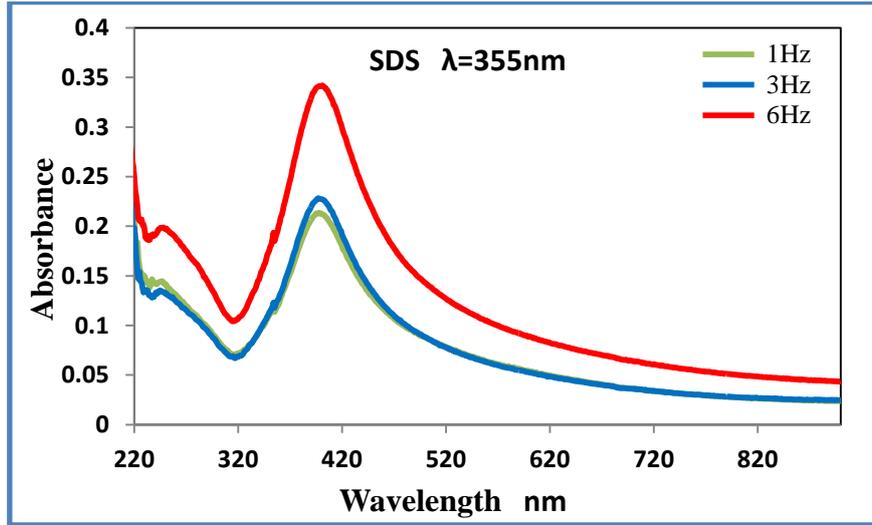
الشكل (1-4) : طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Ag في SDS بتركيز 10% , عند استخدام المعلمات التالية

(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =1064 nm),(P =200 pulse)

اما القمة الثانية فتمثل الانتقالات بين الحزم (Interband Transitions) وبقيم (250,248,245nm) إذ نلاحظ سلوكها يبين زيادة احتمالية الانتقال بزيادة معدل تكرار النبضة (6,3,1Hz), إذ إن معدل تكرار النبضة الاعلى يحفز على زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم وكذلك يشير الى زيادة كفاءة الاستئصال وهذا يتفق مع المصدر [128].



الشكل (2-4) صورة TEM لمحلول NP_s Ag في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200) ,(E= 80 mJ) ,(λ = 1064 nm)



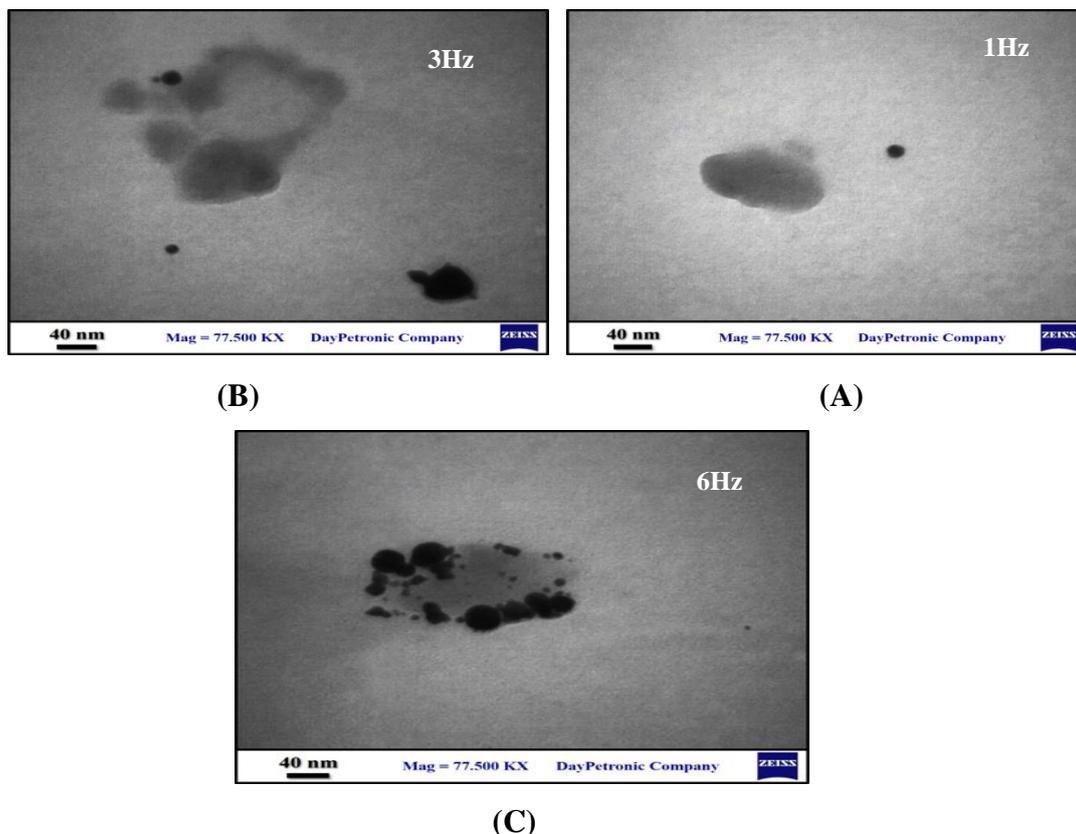
الشكل (3-4) : طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Ag في SDS بتركيز 10% , عند استخدام المعلمات التالية

(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =355 nm),(P =200 pulse)

أما الشكل (3-4) يمثل طيف امتصاص لنفس ظروف التحضير ولكن بطول موجة ليزر (355nm) إذ نلاحظ نفس السلوك السابق عند الطول الموجي (1064nm) سوى اختلاف في موقع قيم (SPR) إذ أصبحت (400nm) بدلا من (396nm) عند معدل تكرار النبضة (3Hz) ، وأن الجسيمات النانوية الموجودة في المحلول كروية وكما موضح في صور TEM في الشكل (4-4)، واختلاف في موقع قيم (Interband) إذ أصبحت (245nm) بدلا من (250nm) عند معدل تكرار (6Hz) وكما موضح في الجدول (1-4) إذ يبين بعض الخصائص البصرية الخطية لمحلول الفضة النانوي عند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm) ويتضح منه زيادة معامل الامتصاص الخطي وايضاً زيادة الامتصاصية، ومما يلاحظ أنّ (FWHM) عند الطول الموجي (355nm) اكبر مما هو عند الطول الموجي (1064nm) وهذا يدل بشكل واضح ان الحجم الحبيبي المنتج بطول موجي (355nm) للليزر يكون أصغر مما هو في طول موجة الليزر (1064nm) وكما موضح في صور TEM في الشكل (4-4) وهذا قد اتفق مع المصدر [83].

الشكل (4-4) يوضح صورة TEM لمحلول Ag NPs الغروية في SDS ذات التركيز 10% , وعند الطول الموجي (355nm) , لليزر (Nd :YAG) , تم انتاج NP_s ذات حجم نانوي صغير وبمعدل حجمي (18nm) هذا ناتج من تحضير الجسيمات الفضة النانوية عند معدل تكرار النبضة العالي يؤدي الى تقليل فرصة حصول (coalescences) ومما يؤدي الى تكون جسيمات نانوية كروية صغيرة , وذلك لأنّ الوقت بين النبضة والنبضة التي تليها ليس طويلا بما يكفي لتبريد المادة الى درجة حرارتها الاولى لذلك يبدأ التسخين بالنبضة التالية عند درجة حرارة اعلى من درجة حرارة المنطقة المحيطة . يتضح مما

سبق انه كلما كان معدل تكرار النبضة اكبر كلما كانت كمية الطاقة المترسبة في المادة الهدف اكبر وبالتالي الاستئصال اكبر وهذا يتفق مع المصدر [127].



الشكل (4-4) صورة TEM لمحلول Ag NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200),(E= 80 mJ),($\lambda = 355 \text{ nm}$).

يوضح الجدول (1-4) الخصائص البصرية الخطية لجسيمات الفضة النانوية في محلول SDS ذات تركيز 10% وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200P وعند الطولين الموجيين (355 & 1064 nm):-

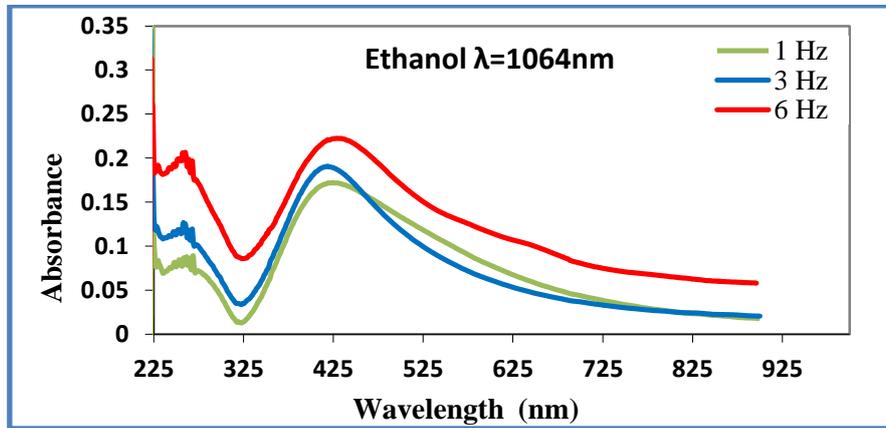
| 355 (nm) | | | | | | 1064 (nm) | | | | | | λ Pulse nm P.R.R. (Hz) |
|------------|------------------------|------------|----------------------|------------|------------------------------|-------------|------------------------|------------|----------------------|------------|------------------------------|-----------------------------------|
| E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} (nm) | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} (nm) | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | |
| 3.1 | 245 | 0.212 | 400 | 72 | 0.183 | 3.11 | 245 | 0.522 | 398 | 70 | 0.046 | 1 |
| 3.1 | 245 | 0.227 | 400 | 75 | 0.189 | 3.13 | 248 | 0.554 | 396 | 72 | 0.065 | 3 |
| 3.1 | 245 | 0.341 | 400 | 80 | 0.298 | 3.13 | 250 | 0.761 | 396 | 75 | 0.069 | 6 |

B: الفضة في محلول الايثانول .

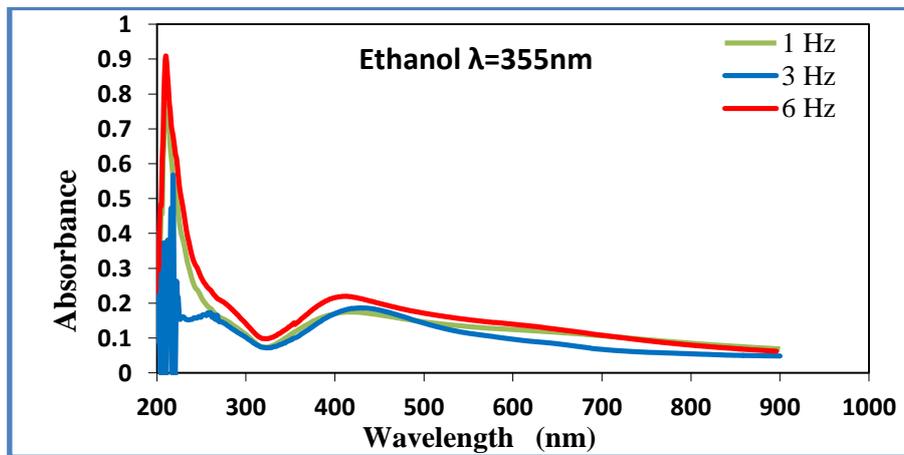
الشكل (4-5) يوضح أطياف الامتصاص لمحلول الفضة الغروي المحضر باستئصال معدن الفضة الذي غمر في (4ml) من محلول الايثانول عالي النقاوة (99.9%) , وباستعمال الطول الموجي (1064nm) , وطاقة ليزر (80mJ) ,وبعدد نبضات (200p) ومن الشكل يمكن أن نرى ان هنالك قمتان واضحتان

الأولى تمثل قمم (SPR) وبقية (430,420,420nm) مع تغيير معدل تكرار الليزر (6,3,1Hz) ومن الملاحظ ان شدة الامتصاص للجسيمات الفضة النانوية ازدادت من (25%) الى (32%) عند معدل تكرار النبضة الاعلى (6Hz), وهذه النتيجة تفسر على ان اعلى امتصاصية للـ NP_s الفضة تكون عند (6Hz) وبنفس الوقت اشارت النتائج الى زيادة في تركيز الجسيمات النانوية في المحلول ويمكن ملاحظة حدوث ازاحة حمراء (Red Shift) لقيم (SPR) للفضة مما يؤكد حصول عملية (coalescences) وهذا يتفق مع المصدر [24].

اما القمة الثانية فتبين الانتقالات بين الحزم (Interband Transitions) وبقية (250,250,250)nm من خلال سلوكها يتبين الزيادة الحاصلة في الانتقال بزيادة معدل تكرار النبضة إذ ان معدل التكرار الاعلى يحفز على زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم وأيضاً يشير الى الزيادة الحاصلة في كفاءة الاستئصال , وهذا قد اتفق مع المصدر [128].



الشكل (5-4) طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Ag في الايثانول , عند استخدام المعلمات التالية (P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =1064 nm),(P =200 pulse)



الشكل (6-4) طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Ag في الايثانول , عند استخدام المعلمات التالية (P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =355 nm),(P =200 pulse)

الشكل (4-6) يبين طيف الامتصاص البصري للمحلول الناتج عن الاستئصال بالليزر لصفحة Ag في الايثانول وبطول موجي (355nm) لليزر (Nd:YAG) النبضي. من الملاحظ عند استخدام الطول الموجي (355nm), سوف يؤدي الى حصول سلوك متشابه عند استخدام الطول الموجي (1064nm), إذ بزيادة معدل تكرار النبضة يزداد تركيز الجسيمات النانوية ويزداد حجمها , وحيث ان ارتفاع وعرض قم SPR يعتمد على معدل تكرار النبضة والطول الموجي ,اي بزيادة معدل التكرار تزداد شدة الامتصاص ويقل عرض حزمة SPR مما يدل على حدوث السلوك نفسه ولكن بنسب متفاوتة بين الطولين الموجيين , سوى اختلاف في موقع قيم (SPR) إذ أصبحت (415nm) بدلا من (420nm) عند معدل تكرار النبضة (1Hz) وايضاً اختلاف في موقع قيم (Interband) إذ أصبحت (210nm) بدلا من (250nm) , وكما موضح في الجدول (4-2) والذي يبين الخصائص البصرية الخطية لمحلول الفضة النانوي عند الطولين الموجيين (355 nm & 1064 nm) ويبين مقدار معامل الامتصاص المحسوب للجسيمات الفضة النانوية عند الطول الموجي المقابل لقيمة الامتصاص باستخدام المعادلة (2-10). نلاحظ من الجدول زيادة مقدار هذا المعامل بزيادة تركيز الجسيمات النانوية نتيجة زيادة معدل تكرار النبضة . ومن الجدول يمكن ملاحظة تأثير آخر يجب أخذه في الاعتبار وهو أن كفاءة الاستئصال تعتمد بشدة على الطول الموجي لليزر حيث كانت قيمة قم Interband Transition للعينات المحضرة عن طريق الاستئصال بالليزر عند طول موجة ليزر (1064nm) أعلى من تلك المحضرة عند طول موجة ليزر (355nm) بنفس قيم المعلمات الثابتة انه الذكر.

عند النظر الى الشكلين (4-5) و (4-6) نلاحظ حدوث تداخل ما بين أطراف الامتصاص عند 1Hz و 3Hz وهذا التداخل ناتج عن ان محلول الايثانول منخفض القطبية مما ادى ان يسبب تفاعلات ثنائي القطب -ثنائي القطب (dipole-dipole) وتشكيل طبقة كهربائية مزدوجة ضعيفة اي توزيع غير متماثل للشحنة على سطح الجسيمات النانوية , وهذا يتفق مع المصدر [129] .

يوضح الجدول (4-2) الخصائص البصرية الخطية لجسيمات الفضة النانوية في محلول الايثانول وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200P وعند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm):-

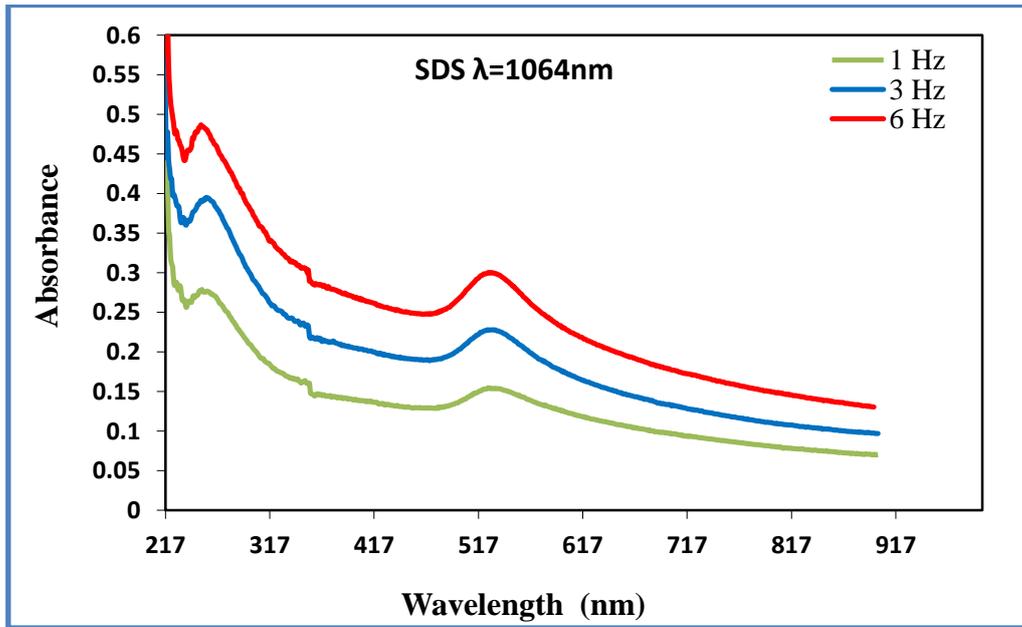
| 355 (nm) | | | | | | 1064 (nm) | | | | | | λ Pulse (nm) P.R.R. (Hz) |
|------------|------------------------|------------|--------------------|-----------|------------------------------|-------------|------------------------|------------|--------------------|-----------|------------------------------|-------------------------------------|
| E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} nm | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} nm | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | |
| 2.98 | 210 | 0.174 | 415 | 135 | 0.118 | 2.95 | 250 | 0.254 | 420 | 115 | 0.01 | 1 |
| 2.88 | 219 | 0.186 | 430 | 145 | 0.100 | 2.95 | 250 | 0.281 | 420 | 132 | 0.02 | 3 |
| 2.02 | 210 | 0.219 | 410 | 175 | 0.138 | 2.88 | 250 | 0.329 | 430 | 165 | 0.05 | 6 |

بالإمكان استنتاج أن المحلول الغروي لجسيمات Ag النانوية المحضرة باستخدام SDS كان أكثر تجانساً و ثباتاً من المحلول المحضر باستخدام الايثانول .

C: الذهب في (SDS).

تم استخدام مطياف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Vis Spectrum) كأداة تحليلية في تحليل جسيمات الذهب النانوية وذلك لان الالكترونات الحرة في الجسيمات النانوية المعدنية أدت إلى نشوء قمم امتصاص رنين البلازمون السطحي, أظهر الطيف (UV-Vis) امتصاص جسيمات الذهب النانوية في نطاق الطيف بين الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية , بسبب رنين البلازمون السطحي (SPR) وهذا يثبت تكوين Au NPS. يعتمد موضع الذروة (SPR) على (حجم وشكل الجسيم).

الشكل (7-4) يمثل طيف الامتصاص لمحلول الذهب الغروي في SDS ذات تركيز 10% والمحضر باستخدام الطول الموجي (1064nm) لحزمة الليزر وبطاقة (80mJ) وبعده نبضات (200p), حيث اظهر الطيف قمتان الاولى تمثل (SPR) وبقية (530,529,529)nm من ذلك تم ملاحظة تغير شدة

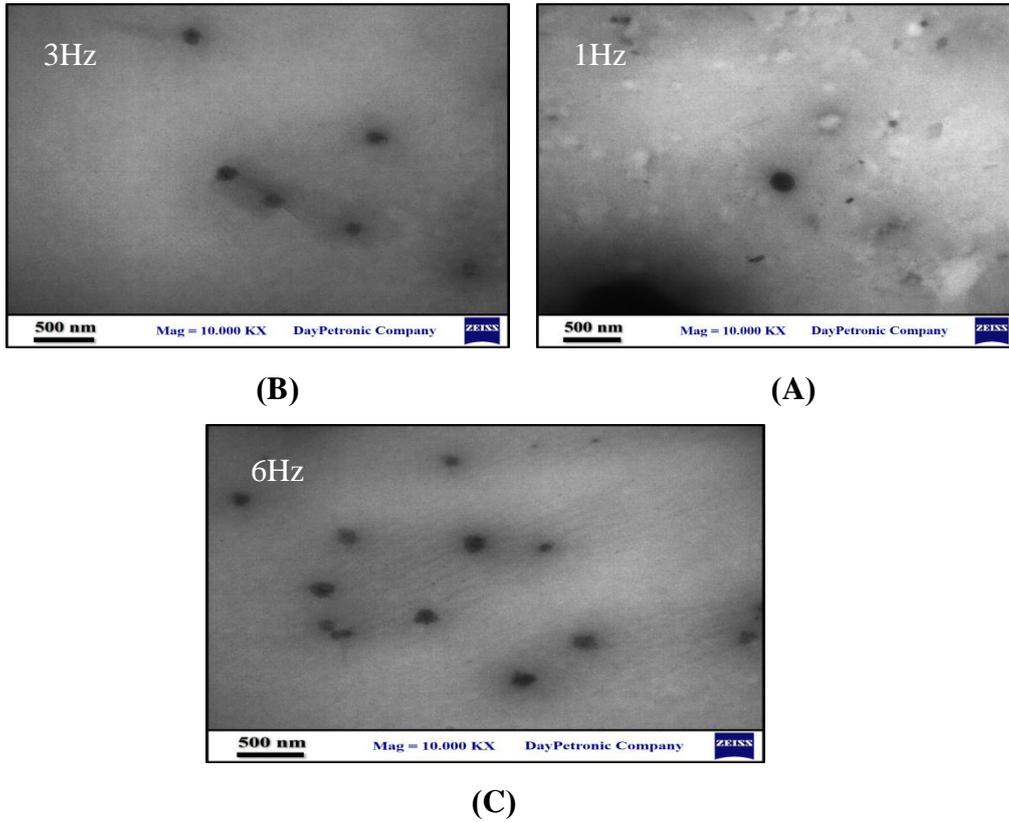


الشكل (7-4) طيف الامتصاصية لـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Au في SDS بتركيز 10% , عند استخدام المعلمات التالية

(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =1064 nm),(P =200 pulse)

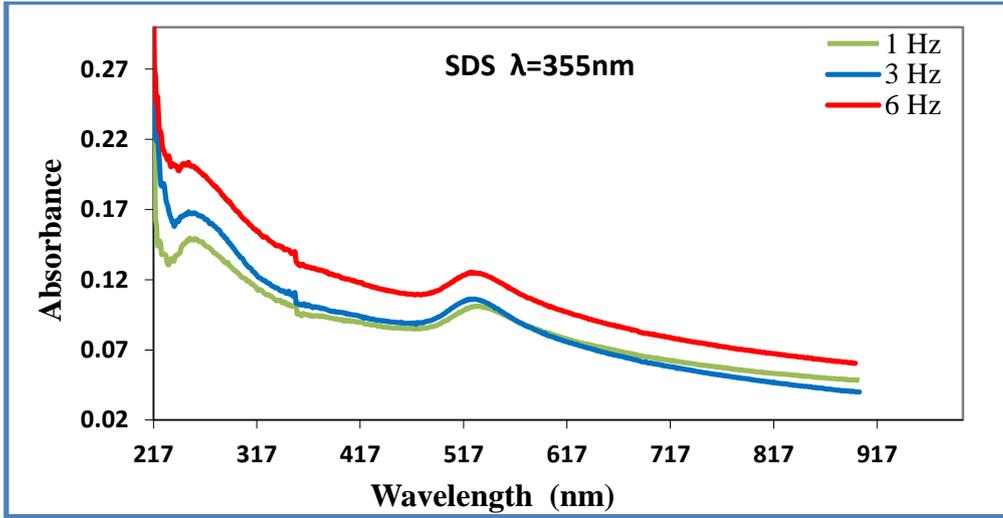
الامتصاص مع تغير معدل تكرار النبضة (6,3,1Hz) , إذ أصبحت قيمه من (15%) عند (1Hz) الى (30%) عند تردد (6Hz), والسبب في ذلك ان الزيادة الحاصلة في معدل تكرار النبضة ادت الى تنقية الحجم الحبيبي للجسيمات النانوية مع الزيادة الحاصلة في تركيزها في المحلول و بنفس الوقت نلاحظ حدوث ازاحة حمراء (Red Shift) لقيمة (SPR) للذهب وتم انتاج NP_s وبمعدل حجمي (50nm) هذا

نتج عن تحضير الجسيمات الذهب النانوية عند معدل تكرار النبضة العالي مما يؤكد حصول عملية (coalescences) والتي تؤيدها صور TEM كما في الشكل (4-8) يوضح صورة TEM لمحلول الذهب الغروي في SDS ذات التركيز 10%، وعند الطول الموجي 1064nm والتي تبين زيادة تركيز الجسيمات النانوية مع الزيادة في معدل التكرار، وهذا يتفق مع المصدر [37]. أما القمة الثانية توضح الانتقالات بين الحزم (Interband Transitions) إذ نلاحظ سلوكها يبين زيادة احتمالية الانتقال بزيادة معدل تكرار النبضة، إذ إن معدل تكرار النبضة الأعلى يحفز على زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم وكذلك يشير إلى زيادة كفاءة الاستئصال وهذا يتفق مع المصدر [128].



الشكل (4-8) صورة TEM لمحلول Au NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200), (E= 80 mJ), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).

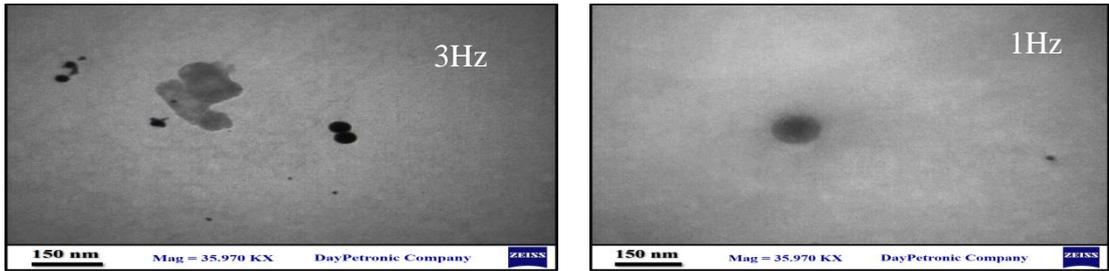
الشكل (4-9) يبين طيف امتصاص محلول الذهب الغروي في محلول SDS بتركيز 10% وبظروف التحضير نفسها بمعدل تكرار النبضة (1,3,6Hz) ولكن لطول موجة ليزر (355nm) حيث نلاحظ سلوكاً مشابهاً لها عند الطول الموجي (1064nm) ما عدا اختلاف في الامتصاصية إذ أصبحت القيم (15%) بدلاً من (30%) عند معدل تكرار (6Hz) وايضاً اختلاف في موقع قيم (Interband) إذ أصبحت (245nm) بدلاً من (250nm) عند (1Hz) وكما موضح في الجدول (4-3) وبين بعض الخصائص البصرية الخطية لمحلول الذهب النانوي عند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm)



الشكل (9-4) : طيف الامتصاصية لـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Au في SDS بتركيز 10% , عند استخدام المعلمات التالية

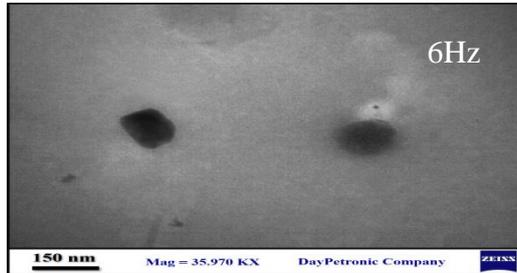
(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =355 nm),(P =200 pulse)

ويتضح منه ان ذروة قمم الامتصاص لعينات الذهب المنتجة عند طول الموجي (355nm) ذات قيمة اقل من تلك التي تم انتاجها عند (1064nm) ويعزى ذلك الى ان كثافة وتركيز الجسيمات للعينات المحضرة عند الطول الموجي (1064nm) هي الامثل ويتضح من الجدول ايضا زيادة في معامل الامتصاص الخطي, مما يدل على زيادة الحجم وبالتالي زيادة الامتصاصية , وأن (FWHM) عند الطول الموجي(355nm) اكبر مما هو عند الطول الموجي (1064nm) وهذا يدل بشكل واضح ان الحجم الحبيبي المنتج بطول موجي (355nm) لليزر يكون أصغر مما هو بطول موجة الليزر (1064nm)



(B)

(A)



(C)

الشكل (10-4) صورة TEM لمحلول NP_s Au في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200) ,(E= 80 mJ) ,(λ = 355 nm) .

وكما موضح في صور TEM في الشكل (4-10) بحدود (30nm) وهذا بدوره يشير الى انه كلما قل الحجم النانوي كلما زاد التناغم بين حزمة الليزر والمادة وكلما أزداد FWHM وبالتالي زيادة الامتصاصية, وهذا يتفق مع المصدر [34]. الشكل (4C-10) يوضح تكون نوعين من اشكال الجسيمات النانوية احدهما على شكل كروي والآخر شبه مكعب. الشكل المكعب قد نتج عن تكتلات (aggregation) للجسيمات النانوية مما يؤدي الى نمو طور جديد .

يتضح مما سبق ان الطول الموجي (1064nm) والذي هو ضمن مدى الاشعة تحت الحمراء (IR) يكون اكثر كفاءة بالاستئصال , وذلك لأنه يعاني امتصاص اقل من قبل الجسيمات النانوية المتكونة وجسيمات السائل مقارنة مع الاطوال الموجية القصيرة (355nm) وايضا نستنتج كلما كان معدل تكرار النبضة اكبر كلما كانت كمية الطاقة المترسبة في المادة الهدف أكبر وبالتالي الاستئصال أكبر, وهذا يتفق مع المصدر [128].

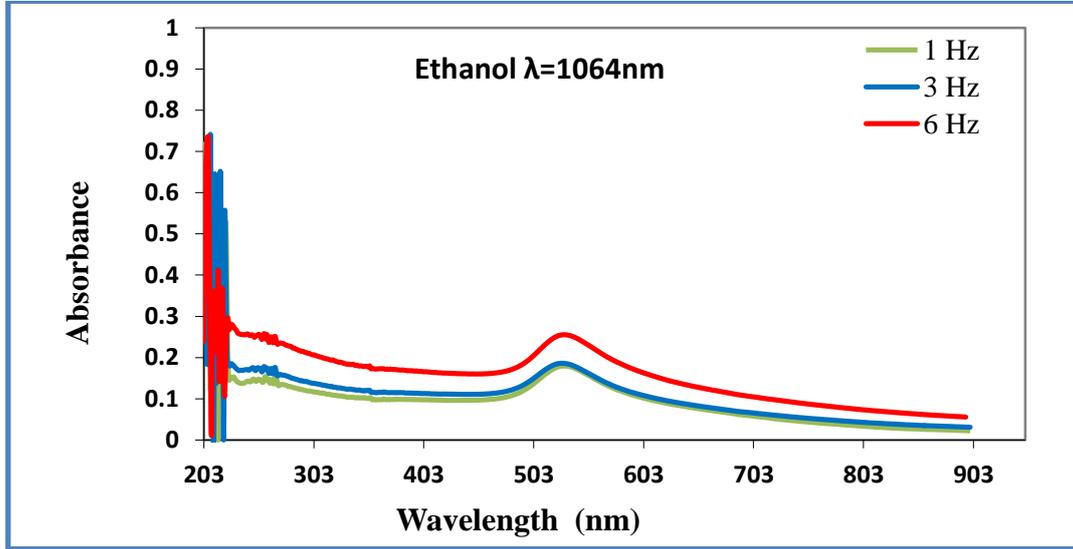
يوضح الجدول (4-3) الخصائص البصرية الخطية لجسيمات الذهب النانوية في محلول SDS وبتركيز 10% وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200p وعند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm):-

| 355 (nm) | | | | | | 1064 (nm) | | | | | | λ Pulse (nm) P.R.R. (Hz) |
|------------|------------------------|------------|--------------------|-----------|------------------------------|-------------|------------------------|------------|--------------------|-----------|------------------------------|-------------------------------------|
| E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} nm | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | E_g ev | λ Interband nm | Absorbance | λ_{max} nm | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | |
| 2.34 | 245 | 0.128 | 529 | 50 | 0.09 | 2.34 | 250 | 0.154 | 529 | 50 | 0.07 | 1 |
| 2.33 | 250 | 0.134 | 530 | 62 | 0.10 | 2.34 | 250 | 0.227 | 529 | 60 | 0.09 | 3 |
| 2.33 | 250 | 0.158 | 530 | 65 | 0.13 | 2.34 | 250 | 0.301 | 530 | 60 | 0.13 | 6 |

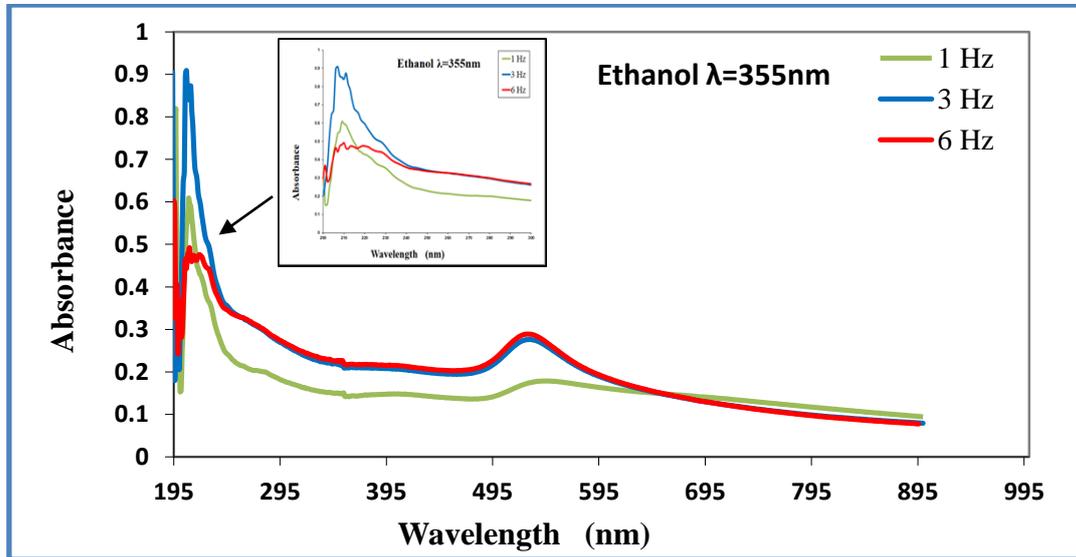
D: الذهب في الايثانول .

يوضح الشكل (4-11) أطيف الامتصاص البصري لمحلول الذهب النانوي في الايثانول المحضرة بالطول الموجي (1064nm) لحزمة ليزر والمحضرة كما في الفقرة (3-4). يُظهر الطيف قمتان الاولى تمثل (SPR) وبقيم (530,530,530)nm من ذلك تم ملاحظة تغير شدة الامتصاص مع تغير معدل تكرار النبضة (1,3,6Hz) , إذ اصبحت قيمه من (17%) عند (1Hz) الى (28%) عند تردد (6Hz), والسبب في ذلك أنّ الزيادة الحاصلة في معدل تكرار النبضة ادت الى تنقية الحجم الحبيبي للجسيمات النانوية مع الزيادة الحاصلة في تركيزها في المحلول وهذا يتفق مع المصدر [37]. القمة الثانية توضح الانتقالات بين الحزم (Interband Transitions) تظهر ذروة امتصاص للقمة الثانية عند (205nm), (209, 211) وذلك بتغير في معدل التكرار (6,3,1Hz) على الترتيب . إنّ سلوكها هذا يوضح زيادة

احتمالية الانتقال بزيادة معدل تكرار النبضة حيث ان معدل تكرار النبضة الاعلى حفز على زيادة مساحة مقطع احتمالية الانتقال بين الحزم وكذلك يشير الى زيادة كفاءة الاستئصال .
أظهرت النتائج أن شدة ذروة الامتصاص تتناقص مع تقليل معدل التكرار. وجود قمة بلازمون ذات السطح الواحد يعني أن الجسيمات النانوية المتكونة كروية تقريباً.



الشكل (11-4) : طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول , عند استخدام المعلمات التالية (P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =1064 nm),(P =200 pulse)



الشكل (12-4) : طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول , عند استخدام المعلمات التالية (P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =355 nm),(P =200 pulse)

يتم عرض أطيف امتصاص محلول جسيمات الذهب النانوية في الايثانول في الشكل (12-4) وظروف التحضير نفسها سابقة الذكر ولكن لطول موجي (355nm) , إذ أظهرت النتائج التجريبية السلوك السابق نفسه عند الطول الموجي (1064nm) ما عدا الاختلاف في مواقع ذروة الامتصاص والتي أصبحت

Surface (528,530,535nm) تدل على حدوث أزاحه زرقاء (Blue Shift) وترجع بدورها إلى Plasmon Resonances لل Au-NPs , وايضاً اختلاف في موقع قيم (Interband) إذ اصبحت (210,209,209nm) , ويمكننا القول إن ارتفاع معدل تكرار نبضات الليزر يؤدي إلى انخفاض حجم الجسيمات. إن السبب في انخفاض حجم الجسيمات مع زيادة معدلات تكرار نبضة الليزر, يعزى الى أنه عند معدلات التكرار الأعلى , سيتفاعل عدد أكبر من NPs المتولدة من الهدف مع حزمة الليزر. بسبب هذا التفاعل , يتم تجزئة NPs إلى أحجام أصغر , مما يؤدي إلى إنتاج جزيئات أصغر بمعدلات تكرار أعلى (تنقية الحجم الحبيبي) .

يوضح الجدول (4-4) الخصائص البصرية الخطية لجسيمات الذهب النانوية في محلول الايثانول وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200P وعند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm):-

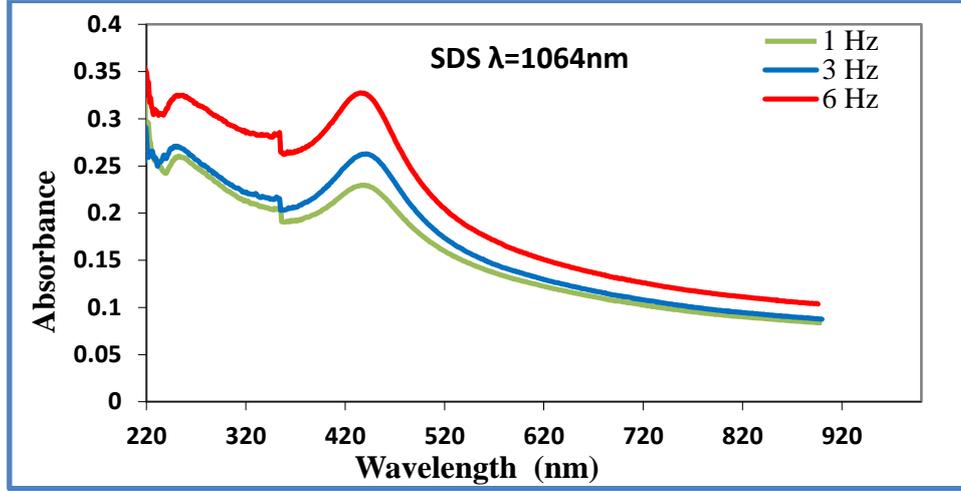
| 355 (nm) | | | | | | 1064 (nm) | | | | | | λ Pulse (nm) |
|------------|---------------------|------------|--------------------|------------|------------------------------|-------------|---------------------|------------|--------------------|------------|------------------------------|----------------------|
| E_g ev | λ Interband | absorbance | λ_{max} nm | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | E_g ev | λ Interband | absorbance | λ_{max} nm | FWHM (nm) | α (cm ⁻¹) | |
| 2.31 | 209 | 0.176 | 535 | 80 | 0.14 | 2.33 | 205 | 0.179 | 530 | 45 | 0.02 | 1 |
| 2.33 | 209 | 0.186 | 530 | 65 | 0.20 | 2.33 | 209 | 0.209 | 530 | 55 | 0.03 | 3 |
| 2.34 | 210 | 0.259 | 528 | 70 | 0.21 | 2.33 | 211 | 0.288 | 530 | 65 | 0.05 | 6 |

من الجدول أعلاه أشارت قيم فجوة الطاقة E_g تأثراً بالتغيير في معدل تكرار النبضة وهذا واضح بصورة جلية على بنية وتشكل Au Nps المحضرة , وإن صغر حجم Nps دل على فجوة طاقة اوسع وهذا ناتج عن التغييرات في كثافة حزمة التوصيل ل Au Nps , ومع صغر حجم الجسيمات النانوية تم توسيع التباعد بين مستويات الطاقة الالكترونية بسبب تأثير الحصر الكمي ويتم دعم هذه النتيجة من خلال الازاحة الزرقاء (Blue Shift) لل (SPR) ل Au Nps عند الطول الموجي 355nm, وهذا يتفق مع المصدر [130] .

E: سبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في (SDS).

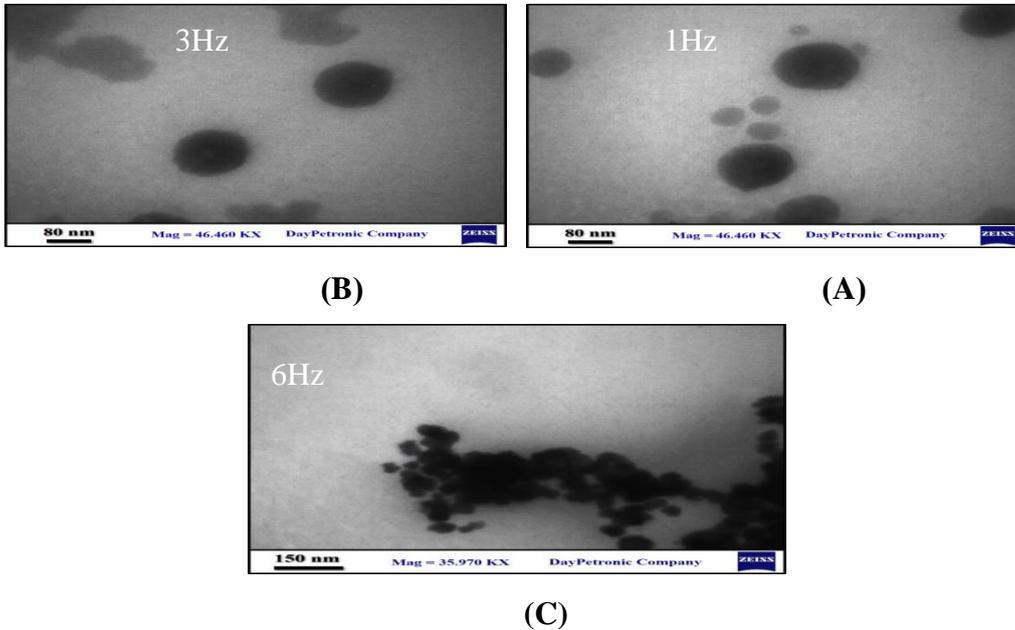
يوضح الشكل (4-13) قمم أطياف الامتصاص لسبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في محلول SDS بتركيز 10% كانت قيم (SPR) كالتالي (440, 440, 440nm), عند استخدام الطول الموجي (1064nm), وبمعدل تكرار (6,3,1 Hz) على الترتيب مع قيم SPR مما أدى الى زيادة تركيز الجسيمات النانوية مع زيادة معدل تكرار النبضة, وحصول تجمعات من الحبيبات النانوية وذلك بسبب زيادة معدل تكرار الليزر, مما يؤدي إلى زيادة احتمالية حصول اعادة التحام وتمدد الجسيمات النانوية (coalescences) و يؤدي الى فرصة تكون بعض الحبيبات الكبيرة . تكون الجسيمات النانوية الكروية وبمعدل حجمي (56nm) والتي تؤيده صور TEM في الشكل (4-14) وان حصول عملية (coalescences) تكون مصاحبة لها عملية

(agglomerated) فهاتان العمليتان تتنافسان فيما بينهما وتطغى احدهما على الاخرى حسب ظروف التحضير ولمختلف المواد .



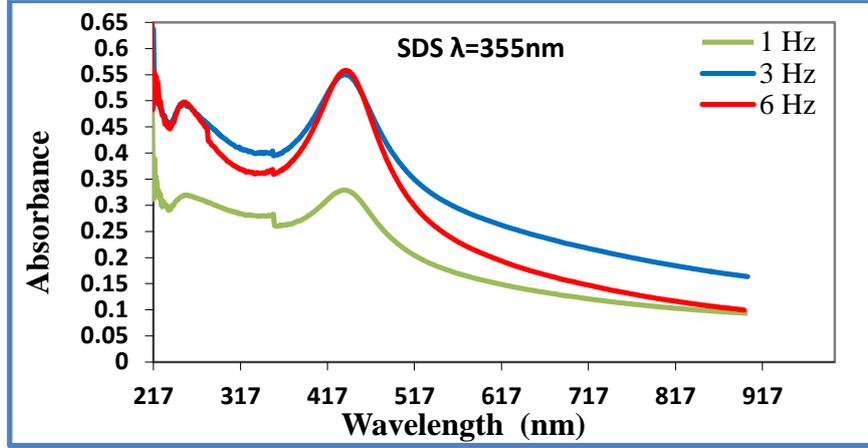
الشكل (13-4) : طيف الامتصاصية للـ NP_s للمحلول النانوي الغروي لسبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في SDS بتركيز 10% , عند استخدام المعلمات التالية
(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(λ =1064 nm),(P =200 pulse)

والقمة الثانية توضح عملية الانتقال بين الحزم وبقيم (250,240,250nm) حيث بزيادة معدل تكرار النبضة تزداد احتمالية الانتقال , مما يؤدي الى زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم , وايضا تشير الى زيادة كفاءة الاستئصال.



الشكل (14-4) صورة TEM لمحلول السبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200) ,(E= 80 mJ) ,(λ = 1064 nm) .
ومن الشكل (14-4C) نلاحظ الجسيمات في حالات نمو متقدمة , وذلك بسبب زيادة معدل تكرار النبضة من (6,3,1Hz) وبالتالي زيادة الطاقة الواصلة للهدف مما تسمح للحبيبات الصغيرة بان تتجمع

(agglomerated) يؤدي ذلك الى زيادة احتمالية حصول اعادة التحام وتمدد الجسيمات النانوية (coalescences) و يؤدي الى تكون بعض الحبيبات الكبيرة المتماسة بعضها مع بعض .



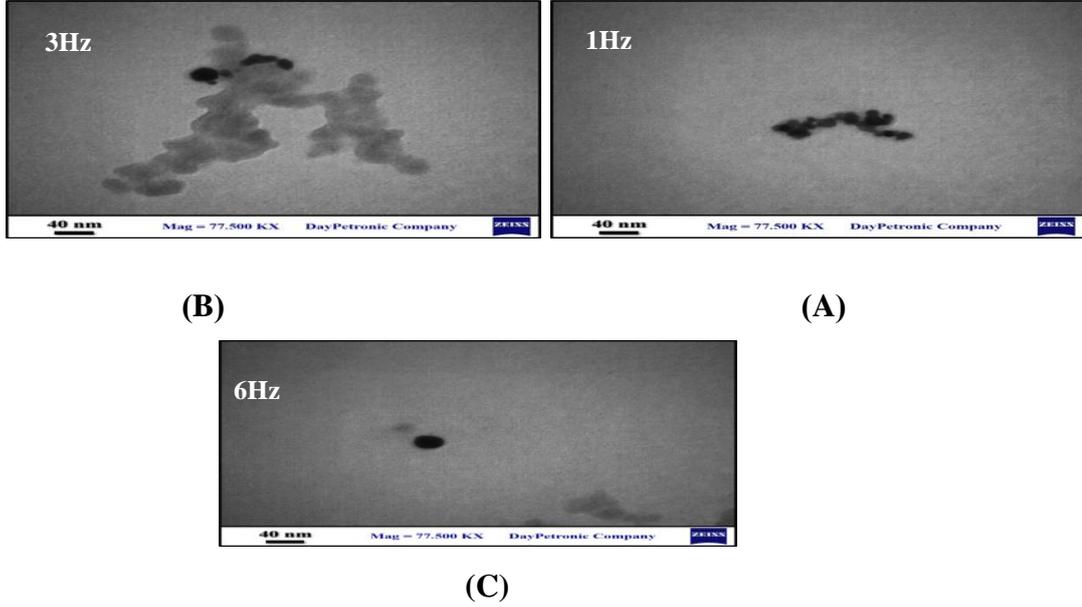
الشكل (4-15) : طيف الامتصاصية لـ NP_s للمحلول النانوي الغروي لسبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في SDS بتركيز 10% عند استخدام المعلمات التالية
(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ),(λ =355 nm),(P =200 pulse)

يظهر الشكل (4-15) أطيف الامتصاص للمحلول النانوي التي تم الحصول عليها من سبيكة $Ag_{65}:Au_{35}$, وبطول موجي 355nm, حيث امتاكت سلوكا مشابها عند استخدام الطول الموجي (1064nm) ونفس ظروف التحضير , وان موضع رنين البلازمون السطحي (LSPR) لسبيكة $Ag_{65}:Au_{35}$ قد تم ظهوره نتيجة حالة التهجين (hybridization) الحاصلة لل SPR للذهب والفضة , وان احتمالية حدوث حالة التهجين ازدادت نتيجة تساوي ثوابت الشبيكة لكل من الذهب $a=4.08A^0$ والفضة $a=4.09A^0$ تقريبا مما يسهل عملية اندماج وتجانس التركيب الشبكي لكليهما.

وان قمم (SPR) تكون ذروتها عند أطوال موجية تقريبا (437, 435, 435nm) مع الزيادة الحاصلة لمعدل التكرار (6,3,1Hz) على الترتيب , أظهرت مقارنة بين أطيف الامتصاص لـ NP_s الغروية للسبيكة ثنائية المعدن أن الحد الأقصى لرنين البلازمون السطحي للسبيكة يظهر بين الحد الأقصى للرنين للفضة النقية والذهب الخالص تقريبا ما بين 400nm-525nm وهذا يتفق والمصدر [31] . والقمة الثانية توضح عملية الانتقال بين الحزم وبقم (250,250,250nm) إذ بزيادة معدل تكرار النبضة تزداد احتمالية الانتقال , مما يؤدي الى زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم , وايضا تشير الى زيادة كفاءة الاستئصال.

الشكل (4-16) يوضح صورة TEM لمحلول السبيكة الغروية في SDS ذات التركيز 10% , وعند الطول الموجي (355nm) , المحضرة كما في الفقرة (3-4), تم انتاج NP_s ذات حجم نانوي صغير وبمعدل حجمي (21nm) هذا ناتج عن تحضير الجسيمات النانوية للسبيكة عند معدل تكرار النبضة

العالي يؤدي الى تقليل فرصة حصول (coalescences) وتكون جسيمات كروية صغيرة , وهذا يدل على تأثير عملية (agglomerated) .



الشكل (16-4) صورة TEM لمحلول السبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات $(\lambda = 355 \text{ nm})$, $(E = 80 \text{ mJ})$, $(\text{pulse}=200)$.

F: سبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في الايثانول .

الشكل (17-4B) يبين أطياف الامتصاصية للـ $Ag_{65} : Au_{35}$ في محلول الايثانول , وعند استعمال الطول الموجي (1064nm). أظهر الطيف قمتان الاولى تمثل (SPR) وبقيم (445,450,445nm) عند زيادة معدل التكرار الليزر (6,3,1Hz) وتزاح نحو الاطوال الموجية في المدى (Vis) ويؤكد هذا من خلال الجدول (5-4) والذي يبين بعض من الخصائص البصرية الخطية لمحلول السبيكة عند الطول الموجي (1064nm) ولكن في محلولين مختلفين هما (SDS & Ethanol) إذ نلاحظ انه بزيادة معدل التكرار لليزر تزداد الامتصاصية وخصوصا عند استخدام محلول SDS مقارنة بمحلول الايثانول العضوي , ويعود ذلك إلى أنه بتداخل نبضات الليزر مع فقاعة التجويف و تؤدي زيادة معدل التكرار الى زيادة تركيز الجسيمات النانوية وعلى مقربة من الفوهة , وهذا يساعد على تقليل وقت انتشار NPs بعيدا عن المنطقة المنصهرة (الفوهة) ويمكن ان يساعد هذا التأثير في تجميع (aggregation) واندماج (coalescence) للجسيمات النانوية .وبما أنّ محلول الايثانول مذيّب منخفض القطبية فإنّ NPs ستتراكم في الايثانول وبكثافة عالية , لذلك قل تركيز الجسيمات النانوية عند استخدام محلول الايثانول مقارنة عند استخدام محلول SDS وبالتالي قلت الامتصاصية .

واما القمة الثانية توضح عملية الانتقال بين الحزم كما في الفقرات السابقة وبقيم (210,209,209nm) إذ بزيادة معدل تكرار النبضة تزداد احتمالية الانتقال, ومن الجدول (5-4) نلاحظ حدوث ازاحة حمراء

(Red Shift) لقيمة القمة الثانية عند استخدام محلول الايثانول إذ عند (6Hz) كانت ذات قيمة اعلى مما هي عليه عند (1Hz) ومن الشكل (17-4B) نلاحظ أن NPs غير منتظم الشكل ومشتت في الحجم ، بسبب ذروة قمم SPR العريضة .

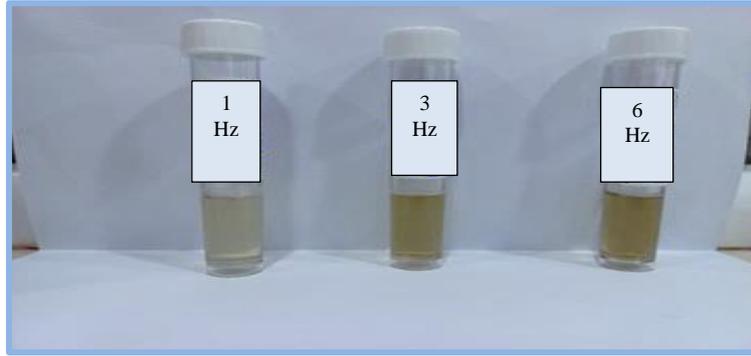
أثناء الاستئصال بالليزر للهدف السبيكة $Ag_{65}:Au_{35}$ ، تغير لون المحاليل من عديم اللون إلى أصفر فاتح ، أصفر ، وأخيراً بني فاتح كما في الشكل (17-4A) ، وذلك لأن نسبة الفضة Ag في السبيكة كانت اكبر من نسبة الذهب Au ومن المثير للاهتمام أن لون المحلول يتغير بشكل أسرع مع الزيادة الحاصلة في معدل التكرار النبضة عند (6Hz) مما هو عليه في (3Hz) فالأقل (1Hz) عند نفس طاقة الليزر (80mJ) وبظروف التحضير نفسها. وكلما كان اللون أغمق ، زاد تركيز NPs في المحلول و زيادة تركيز المحلول وبالتالي زيادة الامتصاصية .

واما الشكل (17-4C) يبين طيف الامتصاص البصري للمحلول الناجم عن الاستئصال بالليزر لسبيكة $Ag_{65}:Au_{35}$ في الايثانول وبطول موجي (355nm), من الملاحظ عند استخدام الطول الموجي (355nm), لليزر (Nd:YAG) النبضي, كانت قيم SPR (440, 440, 440nm) على التوالي بما يقابل من تغيير في معدل تكرار (6,3,1Hz) وهذا يؤكد حصول نفس السلوك عند استخدام الطول الموجي (1064nm), إذ بزيادة معدل تكرار النبضة يزداد تركيز الجسيمات النانوية ويزداد حجمها , اي بزيادة معدل التكرار تزداد شدة الامتصاص ويقل عرض حزمة SPR مما يدل على حدوث نفس السلوك ولكن بنسب متفاوتة بين الطولين الموجيين ,

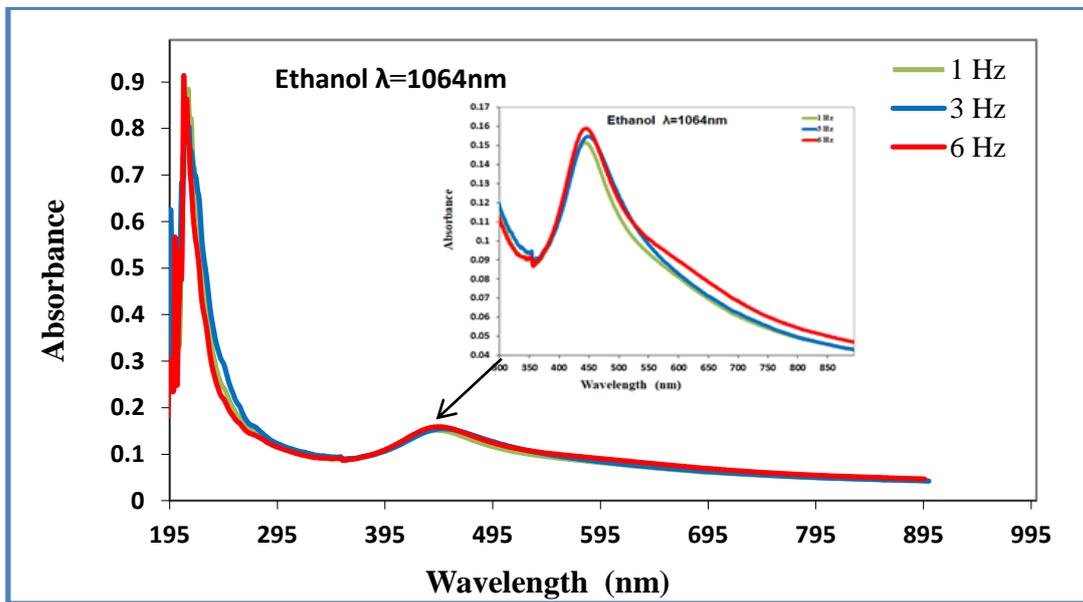
وكما موضح في الجدول (6-4) والذي يبين بعض الخصائص البصرية الخطية لمحلول السبيكة النانوي عند المحلولين (SDS & Ethanol) ويبين مقدار معامل الامتصاص المحسوب للجسيمات النانوية للسبيكة عند الطول الموجي المقابل لقمة الامتصاص باستخدام المعادلة (10-2). نلاحظ من الجدول زيادة مقدار هذا المعامل بزيادة تركيز الجسيمات النانوية نتيجة زيادة معدل تكرار النبضة .

ادى الاستئصال بمحلول الايثانول الى ادنى قيمة لقمم SPR مما كانت عليه عند استخدام محلول SDS كما موضح من الجدول (6-4) وهذا بدوره يدل على انخفاض قيم الامتصاصية في هذا الوسط , ويمكن أن يعزى ذلك إلى تحلل الايثانول اثناء عملية الاستئصال مما يعزز تكوين غازات دائمة .قد تعمل الفقاعات الغازية في محلول الايثانول جنباً الى جنب مع البلازما المستأصلة والجسيمات النانوية المتكونة كعقبة امام مسار حزمة الليزر مما يقلل من كمية الطاقة الواصلة الى الهدف , وهذا قد اتفق مع المصدر [81].

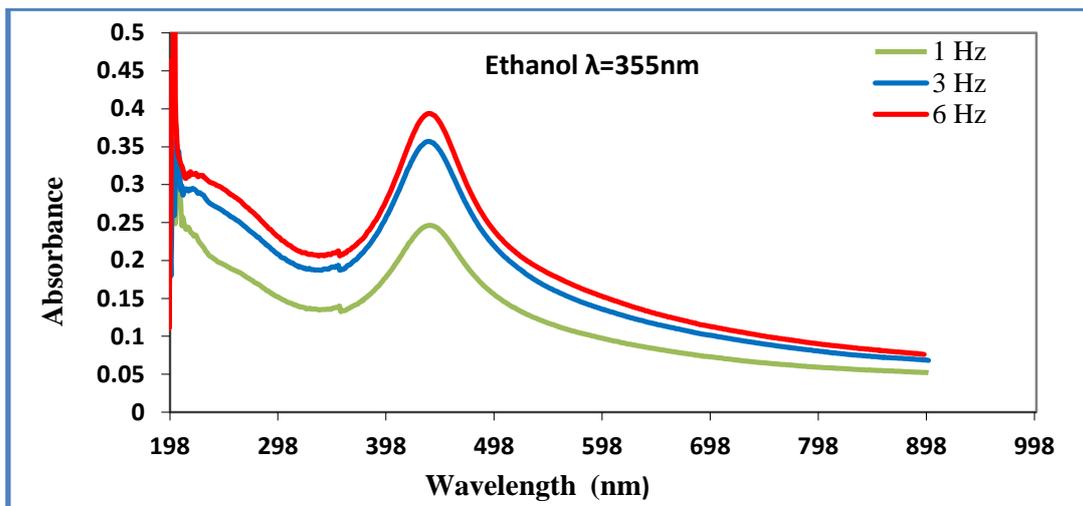
(A) صورة فوتوغرافية للمحلول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$.



(B) $\lambda=1064\text{nm}$



(C) $\lambda=355\text{nm}$



الشكل (17-4) : طيف الامتصاصية لـ NP_s للمحلول النانوي الغروي لسبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ في الايثانول, عند استخدام المعلمات التالية

(P.R.R.=1,3,6 Hz)(E = 80 mJ) ,(P =200 pulse),

يوضح الجدول (4-5) الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ بطول موجي $1064nm$ وبطاقة ليزر $80mJ$ وعدد نبضات $200p$ وعند المحلولين (SDS & Ethanol):-

| SDS | | | | | | Ethanol | | | | | | Sol. P.R.R. (Hz) |
|-------------|------------------------------|------------|-------------------------|--------------|---------------------------|-------------|------------------------------|------------|-------------------------|--------------|---------------------------|------------------------|
| E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} (nm) | FWHM (nm) | α (cm^{-1}) | E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} (nm) | FWHM (nm) | α (cm^{-1}) | |
| 2.81 | 250 | 0.230 | 440 | 40 | 0.083 | 2.78 | 209 | 0.151 | 445 | 80 | 0.042 | 1 |
| 2.81 | 240 | 0.262 | 440 | 70 | 0.087 | 2.77 | 209 | 0.159 | 450 | 90 | 0.042 | 3 |
| 2.81 | 250 | 0.396 | 440 | 50 | 0.103 | 2.75 | 210 | 0.158 | 445 | 95 | 0.046 | 6 |

ومن الجدول (4-6) يمكن ملاحظة أن كفاءة الاستئصال تعتمد وبشدة على نوع المحلول ولزوجته وكثافته حيث كانت قيم قمم (Interband Transition) المحضر باستخدام SDS أعلى من تلك المحضرة عند استخدام محلول Ethanol بنفس قيم المعلمات الثابتة انه الذكر. بالإمكان استنتاج أن المحلول الغروي لجسيمات السبيكة النانوية المحضرة باستخدام SDS كان أكثر ثباتاً من المحلول المحضر باستخدام الايثانول .

يوضح الجدول (4-6) الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ بطول موجي $355nm$ وبطاقة ليزر $80mJ$ وعدد نبضات $200p$ وعند المحلولين (SDS & Ethanol):-

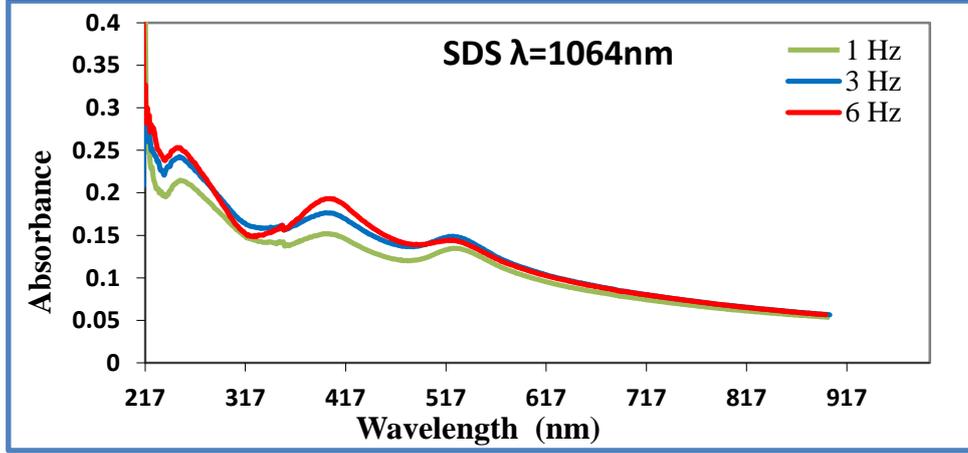
| SDS | | | | | | Ethanol | | | | | | Sol. P.R.R. (Hz) |
|-------------|------------------------------|------------|-------------------------|--------------|---------------------------|-------------|------------------------------|------------|-------------------------|--------------|---------------------------|------------------------|
| E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} (nm) | FWHM (nm) | α (cm^{-1}) | E_g ev | λ Interband nm | absorbance | λ_{max} (nm) | FWHM (nm) | α (cm^{-1}) | |
| 2.85 | 250 | 0.330 | 435 | 50 | 0.26 | 2.81 | 209 | 0.249 | 440 | 55 | 0.13 | 1 |
| 2.85 | 250 | 0.550 | 435 | 60 | 0.35 | 2.81 | 212 | 0.359 | 440 | 70 | 0.18 | 3 |
| 2.85 | 250 | 0.559 | 437 | 70 | 0.39 | 2.81 | 215 | 0.395 | 440 | 70 | 0.20 | 6 |

G: $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS .

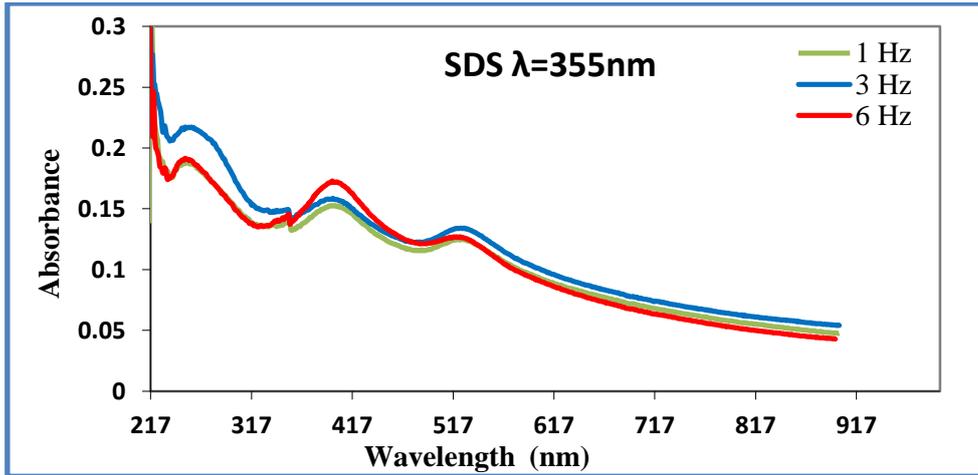
حضرت الهياكل النانوية $Au_{core} @ Ag_{shell}$, كما هو موضح في الفقرة (3-4). وان ما يميز نظام اللب-قشرة هو ظهور قمتين بارزتين , بسبب SPR إلى جانب قمة الثالثة العائدة Interband Transition. الشكل (4A-18) يمثل اطياف الامتصاص للجسيمات النانوية لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ عند الطول الموجي $1064nm$, محلول SDS بتركيز 10%. يُظهر الطيف ثلاث قمم الاولى تمثل (λ_1)

وبقيم (521,525,525nm) مما يؤكد على حدوث ازاحة زرقاء (Blue Shift) نحو الاطوال الموجية الاقل مع الزيادة الحاصلة في معدل تكرار النبضة (6,3,1 Hz).

(A) $\lambda=1064\text{nm}$



(B) $\lambda=355\text{nm}$



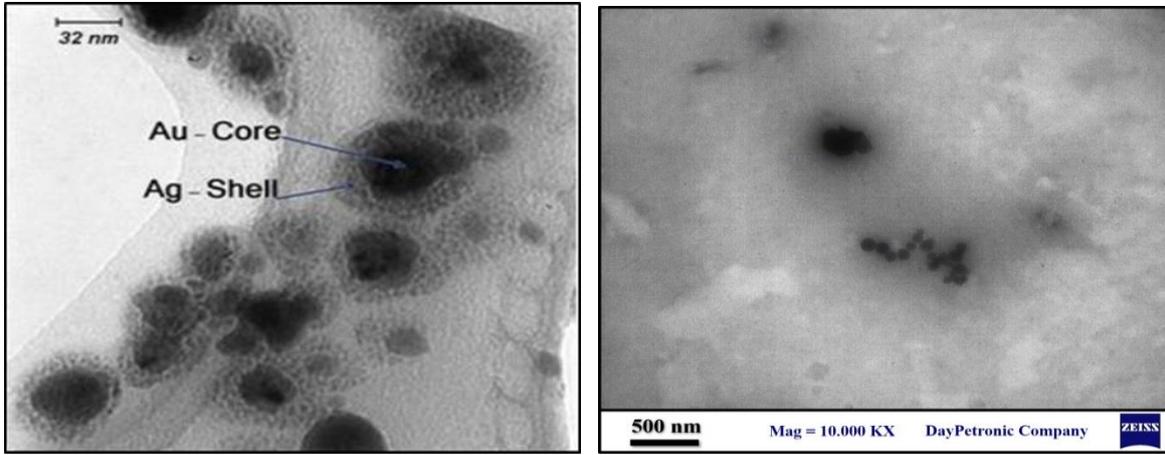
الشكل (18-4) : طيف الامتصاصية للـ NP_S للمحلول النانوي الغروي $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في SDS بتركيز 10% عند استخدام المعلمات التالية

(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(P =300 pulse),

والثانية تمثل (λ_2) وقيم (400,400,400nm) والتي تقابل زيادة معدل التكرار الليزر (6,3,1Hz) فان قيم الامتصاصية (λ_1 & λ_2) تزداد مع الزيادة في معدل تكرار النبضة مما يؤكد ذلك من خلال الجدول (7-4) والذي يبين بعض من الخصائص البصرية الخطية لمحلول لنظام ($\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$) عند الطول الموجي (1064nm) ولكن في محلولين مختلفين هما (SDS & Ethanol) حيث نلاحظ انه بزيادة معدل التكرار الليزر تزداد الامتصاصية , وذلك لزيادة عدد الجسيمات النانوية وزيادة المساحة السطحية للجسيمات وخصوصا عند استخدام محلول الايثانول مقارنة بمحلول SDS , وسبب ذلك يعود الى

اختلاف المحلولين من حيث اللزوجة والكثافة , لذلك قل تركيز الجسيمات النانوية عند استخدام محلول SDS مقارنة عند استخدام محلول الايثانول وبالتالي قلت الامتصاصية .ومن قيم (SPR) (λ_2 & λ_1) نلاحظ ان للقشرة (Ag_{shell}) تأثيراً بارزاً اكثر من اللب (Au_{core}) وبالتالي يطغى القشرة على اللب , وهذا يتفق مع المصدر [35].

واما القمة الثالثة (λ_3) توضح عملية الانتقال بين الحزم كما في الفقرات السابقة وبقيم (250,250,250nm), إذ بزيادة معدل تكرار النبضة تزداد احتمالية الانتقال مما يؤدي الى زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم , وايضا تشير الى زيادة كفاءة الاستئصال . إن صور TEM في شكل (4-19) وبحدود حجم حبيبي (45nm). كانت هناك صعوبة في التمييز بين Ag و Au من صور TEM لأن كليهما يمتلك معلمات شبكية متماثلة.



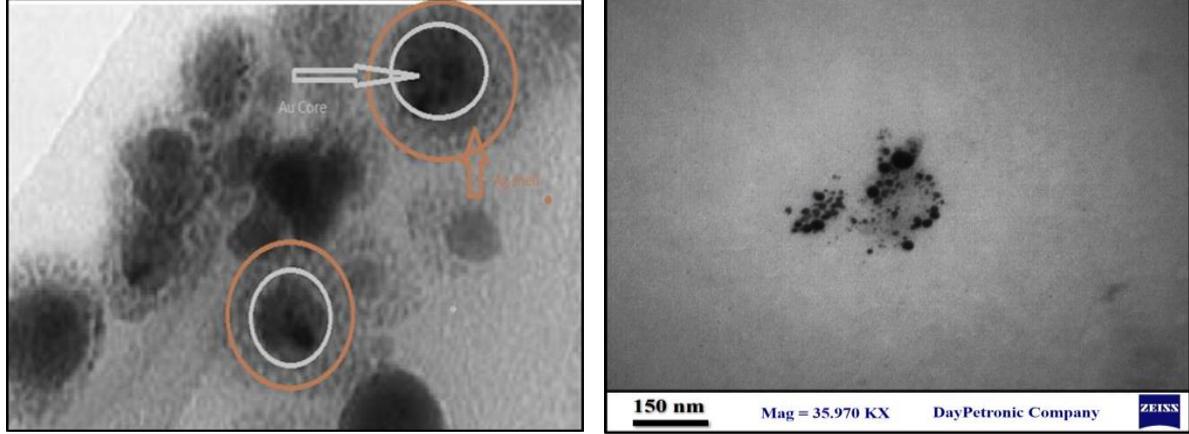
(B)

(A)

الشكل (4-19) صورة TEM لمحلول النانوي الغروي لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$), ($\text{pulse} = 300$).

الشكل (4B-18) يبين طيف امتصاص محلول الغروي لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في محلول SDS بتركيز 10% وبظروف التحضير نفسها ومعدل تكرار النبضة (1,3,6Hz) ولكن بطول موجة ليزر (355nm) , إذ نلاحظ نفس السلوك السابق عند الطول الموجي (1064nm) ما عدا اختلاف في قيم الامتصاصية لقمة (λ_2 & λ_1) , إذ اصبحت (13% , 18%) بدلا من (19% , 26%) عند معدل تكرار (6Hz) وكما موضح في الجدول (4-8) والذي يمثل الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ بطول موجي 355nm وعند المحلولين (SDS & Ethanol) ويتضح من الجدول زيادة في معامل الامتصاص الخطي مع زيادة في معدل تكرار النبضة وحدث (Red Shift) ازاحة حمراء نحو الاطوال الموجية الاكبر لقيم (λ_1) وأزاحه زرقاء لل (λ_2) فهذا يؤدي الى ان تزداد شدة الامتصاصية, ذلك بسبب زيادة في نسبة التتوي بالتالي الحصول على حبيبات اصغر

وكما موضح في صور TEM في الشكل (4-20) وبحدود (26nm). و ان (FWHM2) عند الطول الموجي (355nm) ذات قيمة كبيرة وهذا يدل بشكل واضح ان الحجم الحبيبي المنتج بطول موجي (355nm) لليزر يكون صغير عند زيادة معدل تكرار النبضة .



(B)

(A)

الشكل (4-20) صورة TEM لمحلول النانوي الغروي لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات
(pulse=300), (E= 80 mJ), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$).

H: $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في الايثانول .

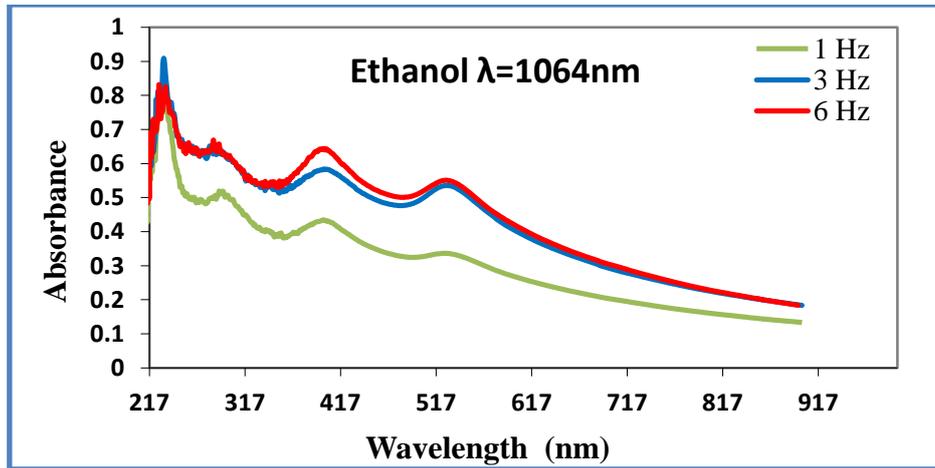
تم تحضير التراكيب النانوية $Au_{core} @ Ag_{shell}$ باستخدام ليزر Nd:YAG Q-Switch. تم استخدام الطول الموجي الأساسي (1064nm) والتوافقية الثالثة (355nm) ، بمعدل تكرار النبضة (1,3,6 Hz) ، وكما في الفقرة (3-4)، يمكن أن نرى من الشكل (4A-21) ثلاث قمم واضحة الأولى (λ_1) ذات قيم (530, 530, 530nm) مع تغيير معدل تكرار نبضة الليزر (6,3,1 Hz) ومن الملاحظ ان شدة الامتصاص للجسيمات النانوية لنظام ($Au_{core} @ Ag_{shell}$) زادت من (50%) الى (83%) عند معدل تكرار النبضة الاعلى (6Hz)، والقيمة الثانية (λ_2) ذات قيم (400, 400, 400nm) مع تغيير معدل تكرار نبضة الليزر (6,3,1Hz) ومن الملاحظ ان شدة الامتصاص للجسيمات النانوية لنظام ($Au_{core} @ Ag_{shell}$) زادت من (65%) الى (97%) عند معدل تكرار النبضة الاعلى (6Hz) وهذه النتيجة تفسر على ان اعلى امتصاصية للـ NP_s تكون عند (6Hz) مما يؤكد ذلك من خلال الجدول (4-7) والذي يبين بعض من الخصائص البصرية الخطية لمحلول لنظام ($Au_{core} @ Ag_{shell}$) عند الطول الموجي (1064nm) ولكن في محلولين مختلفين هما (SDS & Ethanol) إذ نلاحظ انه بزيادة معدل التكرار لليزر تزداد الامتصاصية وذلك لزيادة عدد الجسيمات النانوية وزيادة المساحة السطحية للجسيمات وخصوصا عند استخدام محلول الايثانول مقارنة بمحلول SDS ، ويعود هذا الاختلاف ما بين المحلولين الى اختلاف خصائص الايثانول عن محلول SDS من حيث القطبية واللزوجة

والكثافة والواصر الهيدروجينية بين المذيبين . كما يمكن ملاحظة الزيادة الحاصلة لمقدار معامل الامتصاص (α) المحسوب للجسيمات $Au_{core} @ Ag_{shell}$ النانوية عند الطول الموجي المقابل لقمة الامتصاص باستخدام المعادلة (10-2).

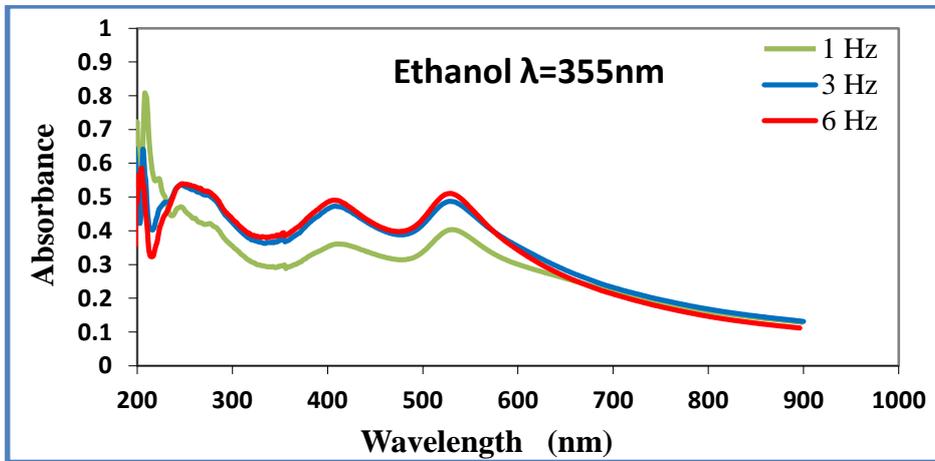
ويمكن ملاحظة ان القشرة Ag كانت ذات تأثير واضح اكثر من اللب Au, حيث تتسع ذروة رنين البلازمون السطحي (λ_2) وتزداد شدتها مع زيادة سمك القشرة الفضة نلاحظ ان للقشرة (Ag_{shell}) تأثيراً بارزاً اكثر من اللب (Au_{core}) وبالتالي يطغى القشرة على اللب, وهذا يتفق مع المصدر [35].

واما القمة الثالثة (λ_3) تمثل عملية الانتقال بين الحزم وبقيم (234,230,230nm) ومن خلال سلوكها يتبين الزيادة الحاصلة في الانتقال بزيادة معدل تكرار النبضة إذ إن معدل التكرار الاعلى يحفز على زيادة مساحة مقطع الانتقال بين الحزم وايضا يشير الى الزيادة الحاصلة في كفاءة الاستئصال وهذا قد اتفق مع المصدر [19].

(A) $\lambda=1064\text{nm}$



(B) $\lambda=355\text{nm}$



الشكل (21-4) : طيف الامتصاصية لـ NP_s للمحلول النانوي الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في الايثانول, عند استخدام المعلمات التالية

(P.R.R.=1,3,6 Hz),(E = 80 mJ) ,(P =300 pulse),

الشكل (21-4B) يبين طيف امتصاص محلول الغروي لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في محلول الايثانول وبنفس ظروف التحضير ولكن لطول موجة ليزر (355nm) وكما بينا في الفقرة (3-4) إذ نلاحظ نفس السلوك السابق عند الطول الموجي (1064nm) ما عدا اختلاف في قيم الامتصاصية للقمم (λ_2 & λ_1) حيث اصبحت (48%,50%) بدلا من (97%,83%) عند معدل تكرار (6Hz) وكما موضح في الجدول (8-4) بعض الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ بطول موجي 355nm وعند المحلولين (SDS & Ethanol) ويتضح من الجدول زيادة في معامل الامتصاص الخطي مع زيادة في معدل تكرار النبضة وحدث (Blue Shift) ازاحة زرقاء لقمم (λ_2) نحو الاطوال الموجية القصيرة فهذا يؤدي الى ان تزداد شدة الامتصاصية مما يدل على زيادة في تركيز الجسيمات النانوية , ذلك يسبب زيادة في نسبة التثوي بالتالي الحصول على حبيبات اصغر , وأيضاً تم ملاحظة انه بزيادة معدل التكرار لليزر تزداد الامتصاصية وخصوصا عند استخدام محلول الايثانول العضوي بالمقارنة باستخدام محلول SDS , ويعود هذا الاختلاف ما بين المحلولين الى اختلاف خصائص الايثانول عن محلول SDS من حيث القطبية واللزوجة والكثافة والواصر الهيدروجينية بين المذيبين . وعند حدوث عملية الاستئصال والتي كانت مصحوبة بذوبان السطح المستهدف مع تبخر اقل وحدث امتصاص تلقائي لفوتون الليزر الساقط من قبل الجسيمات النانوية مما يؤدي الى تكوين جسيمات اصغر نتيجة لتفتت الجسيمات الاكبر و ان (FWHM1) عند الطول الموجي(355nm) باستخدام محلول الايثانول ذات قيم كبيرة وهذا يدل بشكل واضح ان الحجم الحبيبي المنتج بطول موجي (355nm) يكون صغير عند زيادة معدل تكرار النبضة .

في واقع الحال نستنتج مما سبق أنّ كلما كان معدل تكرار النبضة اكبر كلما كانت كمية الطاقة المترسبة بالمادة (Target) اكبر وبالتالي الاستئصال أكبر , وزيادة الامتصاصية يعزى الى سببين اساسيين هما

1- صغر حجم الجسيمات النانوية .

2- زيادة تركيز الجسيمات النانوية .

كلما صغرت الحجم النانوية يؤدي الى زيادة المساحة السطحية نسبة الى حجمها وبالتالي تزداد

الامتصاصية بشكل كبير على ان يكون مصحوباً بإزاحة زرقاء (Blue Shift) .

وايضا كلما زادت تركيز المواد النانوية في المحلول زادت الامتصاصية , بسبب زيادة عدد الجسيمات في حجم المحلول .

وعند امتصاص حزمة الليزر ذي الطول الموجي القصير من قبل المادة عندها أصبحت فجوة الطاقة أوسع وهذا يدل على الحاجة الى طاقة ممتصة أعلى للانتقال الالكتروني من حزمة التكافؤ (VB) الى حزمة التوصل (CB) .

يوضح الجدول (7-4) الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ بطول موجي 1064nm وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 300p وعند المحلولين (SDS & Ethanol):-

| E_g ev | λ_1 nm | Absorbance | FWHM1 (nm) | α_1 (cm^{-1}) | E_g ev | λ_2 (nm) | absorbance | FWHM2 (nm) | α_2 (cm^{-1}) | λ_3 Interband | P.R.R. Hz | Solutions |
|-------------|-------------------|------------|----------------|-----------------------------|-------------|---------------------|------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|--------------|-----------|
| 2.33 | 530 | 0.509 | 30 | 0.032 | 3.1 | 400 | 0.657 | 33 | 0.047 | 230 | 1 | Ethanol |
| 2.33 | 530 | 0.812 | 41 | 0.045 | 3.1 | 400 | 0.884 | 40 | 0.058 | 230 | 3 | |
| 2.33 | 530 | 0.835 | 42 | 0.046 | 3.1 | 400 | 0.978 | 40 | 0.069 | 234 | 6 | |
| E_g ev | λ_1 nm | Absorbance | FWHM1 (nm) | α_1 (cm^{-1}) | E_g ev | λ_2 (nm) | absorbance | FWHM2 (nm) | α_2 (cm^{-1}) | λ_3 Interband | P.R.R. Hz | Solutions |
| 2.36 | 525 | 0.183 | 30 | 0.013 | 3.1 | 400 | 0.240 | 53 | 0.014 | 250 | 1 | SDS |
| 2.36 | 525 | 0.203 | 30 | 0.012 | 3.1 | 400 | 0.207 | 44 | 0.017 | 250 | 3 | |
| 2.38 | 521 | 0.199 | 36 | 0.014 | 3.1 | 400 | 0.265 | 39 | 0.018 | 250 | 6 | |

يوضح الجدول (8-4) الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ بطول موجي 355nm وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 300p وعند المحلولين (SDS & Ethanol):-

| E_g ev | λ_1 nm | absorbance | FWHM1 (nm) | α_1 (cm^{-1}) | E_g ev | λ_2 (nm) | absorbance | FWHM2 (nm) | α_2 (cm^{-1}) | λ_3 Interband | P.R.R. Hz | Solutions |
|-------------|-------------------|------------|----------------|-----------------------------|-------------|---------------------|------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|--------------|-----------|
| 2.3 | 530 | 0.402 | 50 | 0.665 | 3.02 | 410 | 0.360 | 30 | 0.34 | 245 | 1 | Ethanol |
| 2.3 | 530 | 0.486 | 45 | 0.458 | 3.03 | 408 | 0.472 | 30 | 0.45 | 244 | 3 | |
| 2.3 | 530 | 0.509 | 40 | 0.480 | 3.06 | 404 | 0.488 | 60 | 0.46 | 244 | 6 | |
| E_g ev | λ_1 nm | absorbance | FWHM1 (nm) | α_1 (cm^{-1}) | E_g ev | λ_2 (nm) | absorbance | FWHM2 (nm) | α_2 (cm^{-1}) | λ_3 Interband | P.R.R. Hz | Solutions |
| 2.36 | 525 | 0.137 | 34 | 0.12 | 3.1 | 398 | 0.175 | 42 | 0.14 | 250 | 1 | SDS |
| 2.36 | 525 | 0.148 | 37 | 0.36 | 3.1 | 400 | 0.174 | 43 | 0.15 | 250 | 3 | |
| 2.38 | 520 | 0.139 | 20 | 0.12 | 3.1 | 400 | 0.189 | 40 | 0.16 | 250 | 6 | |

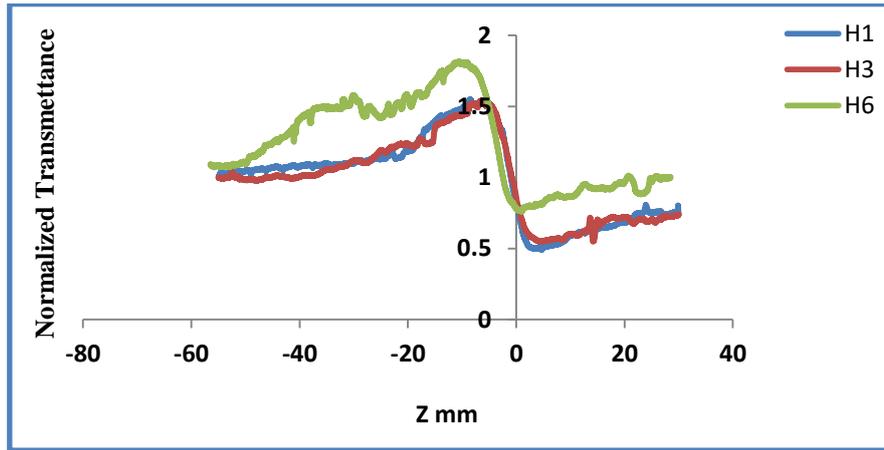
4 – 3 : الخصائص البصرية اللاخطية (Non Linear Optical Properties)

في هذه الفقرة سيتم عرض و مناقشة نتائج الخصائص اللاخطية للمحاليل النانوية الغروية للذهب والفضة ونظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ ونظام السبيكة $Au_{35} : Ag_{65}$. حيث تم دراسة تأثير تغيير معدل تكرار النبضة وزيادة تركيز الجسيمات النانوية و المحلول المستخدم على الخصائص اللاخطية للمحاليل النانوية الغروية سابقة الذكر. وأن هذه المحاليل لم يظهر لها اي معامل امتصاص لاخطي (β) عند الطول الموجي (532nm), والخصائص اللاخطية التي تم دراستها في هذا العمل هي الانكسار اللاخطي وباستخدام تقنية المسح الضوئي (Z-Scan) والتي تم ذكرها سابقا في الفقرة (2-7), وبما ان الخصائص اللاخطية تحتاج شدة عالية لذلك قمنا باستخدام حزمة الليزر والتي تمتلك ميزات خاصة منها الشدة الضوء العالية ومن خلال تسليطها على المحاليل الغروية نستخرج الخصائص اللاخطية لتلك المحاليل , ويجدر الاشارة إلى أننا استخدمنا في الجداول رموز تعريفية للإشارة الى العينات التي تم تحضيرها بالاستئصال بالليزر عند $H1 = 1Hz$, وعند $H3 = 3Hz$ و $H6 = 6Hz$. وايضا تم ملاحظة اننا لم نحصل على معامل امتصاص لاخطي لجميع العينات المحضرة إن سبب عدم ظهور معامل امتصاص لاخطي للمحاليل المحتوية على مواد نانوية هو اننا استخدمنا موجة ليزر مستمر (CW) وليست نبضية وعلية فإن الاثارة ستكون حرارية فقط ولا تمتلك المواد النانوية امتصاص لاخطي . وأن ظهور معامل الانكسار اللاخطي هو تأثير المواد النانوية على المحاليل (معامل انكسار لاخطي للمحاليل).

4-3-1: المسح البصري باستخدام الفتحة المغلقة (Close aperture z-scan)

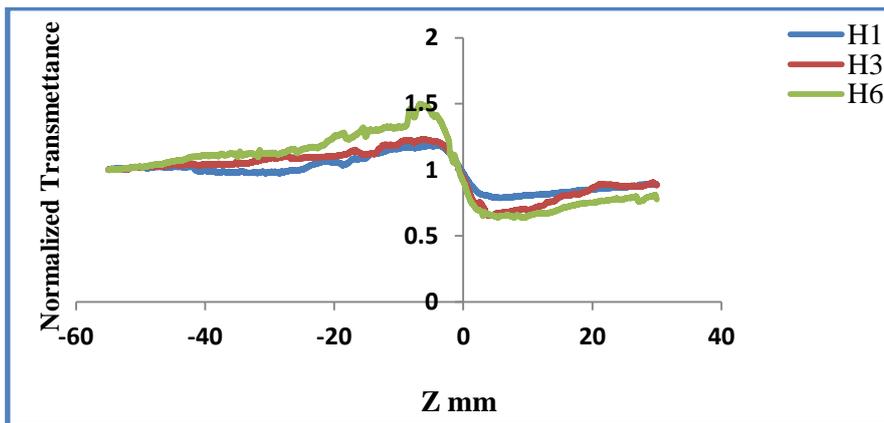
A: معامل الانكسار اللاخطي لمحلول Ag النانوي الغروي في SDS .

نظراً لما تمتلكه المحاليل الفضة النانوية من الخصائص الضوئية اللاخطية الكبيرة من الدرجة الثالثة الناتجة عن رنين البلازمون السطحي (SPR) وتأثير الحجم الكمي , فإن الجسيمات النانوية المعدنية تجذب اهتماماً كبيراً كمواد واعدة لجميع أجهزة معالجة الإشارات الضوئية . الشكل (4-22) يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول الفضة Ag النانوي الغروي (والمحضر بطول موجي 1064nm) في محلول SDS ذات التركيز 10%) تحت تأثير الطول الموجي 532nm وقدرة مقدارها (34.33mW) للعينات H1 و H3 , اما بالنسبة للعيينة H6 كانت القدرة (34mW) وتم استخدام عدسة مبدرة ببعده بؤري (8.5cm), تظهر نتائج Z-Scan للعينات النانوية الغروية سلوك عدم التبئير الذاتي (Self-defocusing) وقمة غير متماثلة متبوعة بقعر وهي نموذجية لسلبية معامل الانكسار للخواص اللاخطية , وان الفرق بين قمة وقعر المنحني اللاخطي للنفاذية يزداد بزيادة تركيز الجسيمات النانوية المنتجة وهذا يتفق مع المصدر [29].



الشكل (22-4) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $\lambda = 1064 \text{ nm}$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

يبين الشكل (23-4) النفاذية اللاخطية لمحلول الفضة Ag النانوي (والمحضرة بطول موجي 355nm) في SDS ذات التركيز 10% تحت تأثير الطول الموجي 532nm وقدرة مقدارها (34mW) للعينات H1 و H3 , اما بالنسبة للعينة H6 كانت القدرة (34.33mW) وتم استخدام عدسة مبردة بعدد بؤري (8.5cm) وكانت زيادة واضحة في منحنى النفاذية للعينة H6 مقارنة بالعينات الباقية وذلك بسبب التركيز العالي للجسيمات النانوية في محلول الفضة Ag النانوي المنتجة بالاستئصال الليزري وبمعدل تكرار النبضة (6 Hz) , نلاحظ من نتائج Z-Scan للعينات النانوية الغروية سلوك عدم التبئير الذاتي (Self-defocusing) وقمة غير متماثلة متبوعة بقعر وهي نموذجية على ان معامل الانكسار للخواص اللاخطية يكون سالب الاشارة مقدار هذا المعامل للمحاليل النانوية الغروية للفضة مبين في الجدول (9-4) .



الشكل (23-4) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $\lambda = 355 \text{ nm}$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

الجدول (9-4) يبين مقارنة ما بين قيم المعلمات اللاخطية للمحاليل الفضة النانوية في SDS والتي تم انتاجها باستخدام الطولين الموجيين (355nm & 1064nm) نلاحظ ان العينات التي حضرت عند

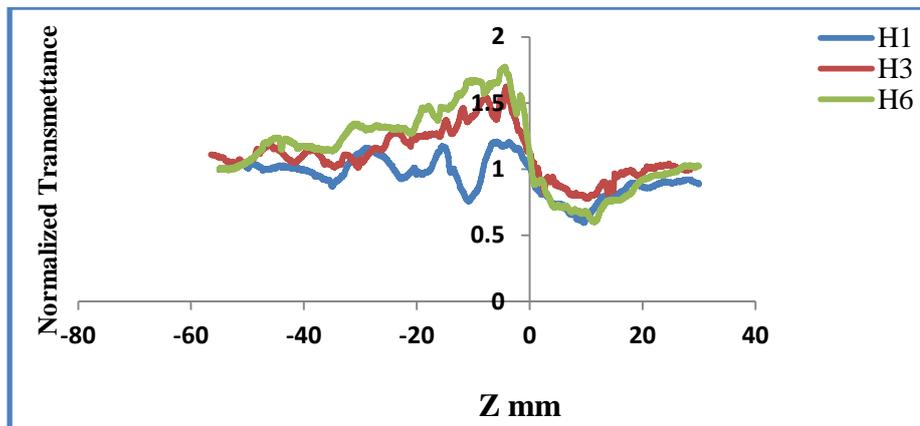
الطول الموجي 1064nm تمتلك معامل انكسار لاخطي اكبر من تلك العينات التي تم تحضيرها باستخدام الطول الموجي 355nm, تم حساب قيم معامل الانكسار اللاخطي من خلال المعادلة (28-2) .

يوضح الجدول (9-4) الخصائص اللاخطية لمحللول النانوي الغروي للفضة في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ (nm) |
|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 17.90374851 | 17.90374851 | 18.07752018 | 18.07752018 | 18.07752018 | 17.90374851 | I_0 (MW/m ²) |
| 0.101693862 | 0.101101736 | 0.101031853 | 0.103703719 | 0.102531853 | 0.101336782 | L_{eff} (mm) |
| 0.58309 | 0.411128 | 0.865 | 1.05970149 | 1.057769 | 0.99247 | ΔT |
| $-4.85 \cdot 10^{-12}$ | $-6.88 \cdot 10^{-12}$ | $-1.132 \cdot 10^{-11}$ | $-1.108 \cdot 10^{-11}$ | $-1.241 \cdot 10^{-11}$ | $-1.246 \cdot 10^{-11}$ | n_2 (m ² /W) |

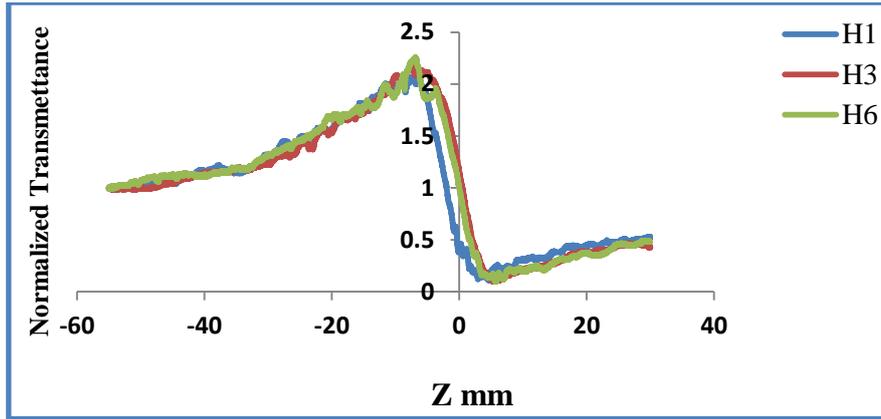
B: معامل الانكسار اللاخطي لمحللول Ag النانوي الغروي في الايثانول .

يبين الشكل (24-4) منحنى النفاذية الطبيعية لقياسات المسح Z-Scan كدالة للمسافة Z وذلك بتركيز الحزمة الغاوسية عند قدرة الليزر (12mW) وبطول موجي 532nm وبعده ذات بعد بؤري (8.5 cm) للعينات الغروية الثلاثة (المحضرة بطول موجي (1064nm) في الايثانول عالي النقاوة) وبشدة ليزر (6.318970061 MW/m²) , اظهرت نتائج المسح Z للعينات الغروية سلوك عدم التنبير الذاتي (Self-defocusing) وذروة (قمة) يتبعها وادي (قعر) وهذا يشير جنبا الى جنب مع حقيقة ان حزمة الليزر هي مستمرة (CW) الى ان معامل الانكسار اللاخطي هو سالب الاشارة وايضا هو بصري حراري مقدار هذا المعامل للمحاليل الفضة النانوية ميبين في الجدول (10-4) .



الشكل (24-4) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحللول النانوي الغروي Ag في الايثانول المحضر عند ($\lambda = 1064$ nm), في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

الشكل (4-25) يبين المنحني البياني للمسح على المحور الثالث وفي حالة الفتحة المغلقة لمحلول الفضة النانوية (والمحضرة بطول موجي (355nm) في الايثانول), اظهرت النتائج أنّ للعينات النانوية سلكت سلوكاً مشابهاً لسلوك العينات المحضرة بطول موجي (1064nm) ومقدار قيم معامل الانكسار اللاخطي للمحاليل الفضة النانوية مبين في الجدول (4-10), يظهر أنّ معامل الانكسار اللاخطي قد ظهر بشكل واضح في العينة H6 والتي تمتلك تركيز عالي للجسيمات النانوية مقارنة بالعينات H3 و H1 والتي تمتلك تركيز نانوي اقل .



الشكل (4-25) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

و يمكن الملاحظة من الشكل أنّ سلوك العينات عند الطول الموجي (532nm) تبيّن أنّ الاستجابة اللاخطية للمادة تزداد بشكل واضح بزيادة التركيز الجسيمات النانوية وإن هذا بسبب قيمة الامتصاص الخطي لهذه المادة عند الطول الموجي (532nm) يكون قليل جدا كما يمكن ملاحظته من الشكل (4-6) و هذا يشير الى أنّ استجابة اللاخطية للمحاليل النانوية للفضة في الايثانول وبحالة الفتحة المغلقة لا تتأثر بالامتصاص الخطي للمادة.

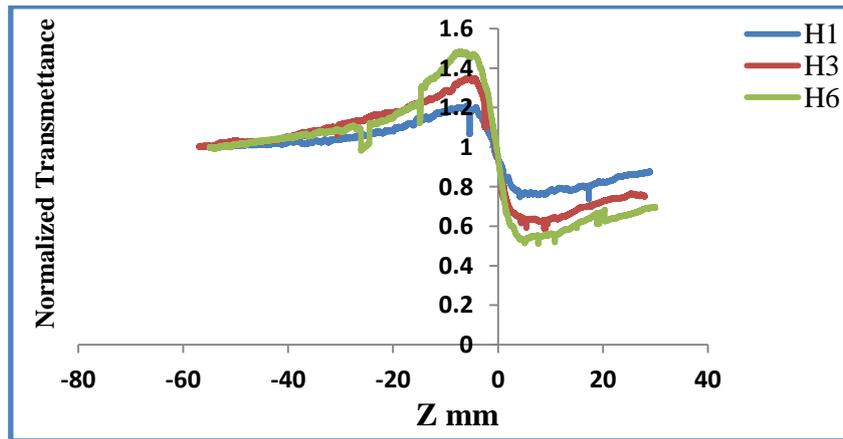
يوضح الجدول (4-10) الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للفضة في محلول الايثانول و عند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ (nm) |
|-------------------------|------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|----------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 10.00504 | 10.00504 | 18.9569102 | 6.31897006 | 6.318970061 | 6.318970061 | I_0 (MW/m ²) |
| 0.10095376 | 0.100854837 | 0.10071048 | 0.10109289 | 0.100940855 | 0.100910485 | L_{eff} (mm) |
| 2.07767 | 1.96 | 2.16346154 | 1.176056338 | 0.846560847 | 0.61878453 | ΔT |
| $-2.425 \cdot 10^{-11}$ | $-4.17 \cdot 10^{-11}$ | -4.4210^{-11} | $-2.0688 \cdot 10^{-11}$ | -2.8294610^{-11} | $-3.9401 \cdot 10^{-11}$ | n_2 (m ² /W) |

تزداد قيم معامل الانكسار اللاخطي مع زيادة تركيز Ag NPs إلى جزيئات أكبر مع زيادة معدل تكرار النبضة ، بالإضافة إلى ذلك ، يمكن أن تكون الزيادة في معامل الانكسار اللاخطي نتيجة لتأثيرات تجميع الجسيمات النانوية عندما يزداد تركيز الجسيمات النانوية في محلول Ag الغروي وتعتمد قيم معامل الانكسار اللاخطي على التفاعل بين الضوء والمادة الذي يحدث عندما يسقط ليزر عالي الشدة بدرجة كافية على عينة ، وبالتالي يمكن للتفاعل أن يغير الخصائص البصرية للوسط ، وهذا ما قد تم ملاحظته من خلال الجدول (4-10) والذي يوضح مقارنة ما بين الخصائص اللاخطية لمحلول الفضة النانوي .

C: معامل الانكسار اللاخطي لمحلول Au النانوي الغروي في SDS .

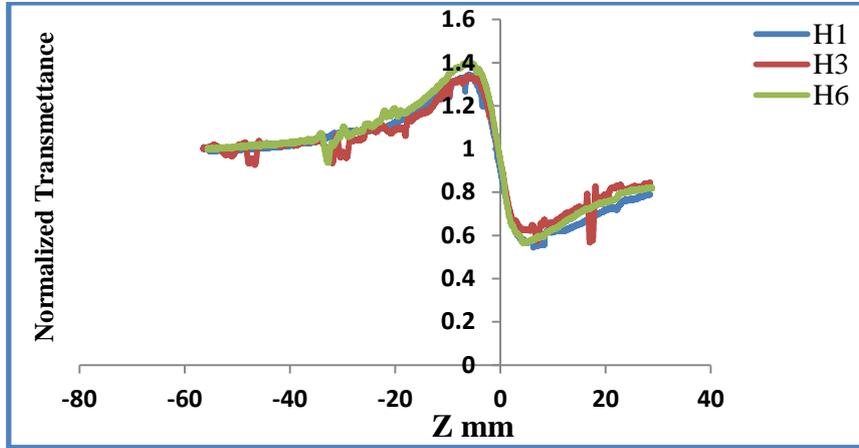
يظهر الشكل (4-26) الاعداد التجريبي لمنحني Z-Scan ذو الفتحة المغلقة لمحاليل الذهب النانوية (المحضرة بطول موجي (1064nm) في SDS بتركيز 10%) وعند الشدة (MW/m^2) هذه (20.77361407) وبقدرة (39.45 mW) , تميزت منحنيات النفاذية الطبيعية في الشكل (4-26) هذه بقمة ما قبل البؤرة متبوعة بقعر ما بعد البؤرة , مما يدل على ان n_2 سالب , يمكن أن يعزى تأثير عدم التبئير الذاتي الموضح في منحنى Z-Scan الى اللاخطية الحرارية الناتجة عن امتصاص الاشعاع عند الطول الموجي 532nm , والذي ينتج عن الامتصاص الموضعي لحزمة مركزة بإحكام تنتشر من خلال العينة (الوسط الممتص) ينتج عنه توزيع مكاني لدرجة الحرارة في محلول العينة وبالتالي تباين مكاني لمعامل الانكسار اللاخطي والذي يعمل كعدسة حرارية , مما يؤدي إلى تشويه الطور لاشعاع الانتشار , وهذا يتفق مع المصدر [43] .



الشكل (4-26) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول Au النانوي الغروي في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) , في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

الشكل (4-27) يبين منحنى النفاذية الطبيعية لقياسات المسح Z-Scan كدالة للمسافة Z وذلك بتركيز الحزمة الكاوسية عند قدرة الليزر (12mW) وبطول موجي 532nm وبنفس العدسة لعينات الذهب

النانوية (والمحضرة بطول موجي (355nm) في محلول SDS بتركيز 10%) وبشدة ليزر (20.77361407MW/m²) , اظهرت نتائج المسح Z للعينات سلوكاً مشابهاً لسلوك العينات المحضرة عند (1064nm) ويمكن ملاحظة ذلك من خلال الجدول (4-11) .



الشكل (4-27) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند (λ=355 nm), في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

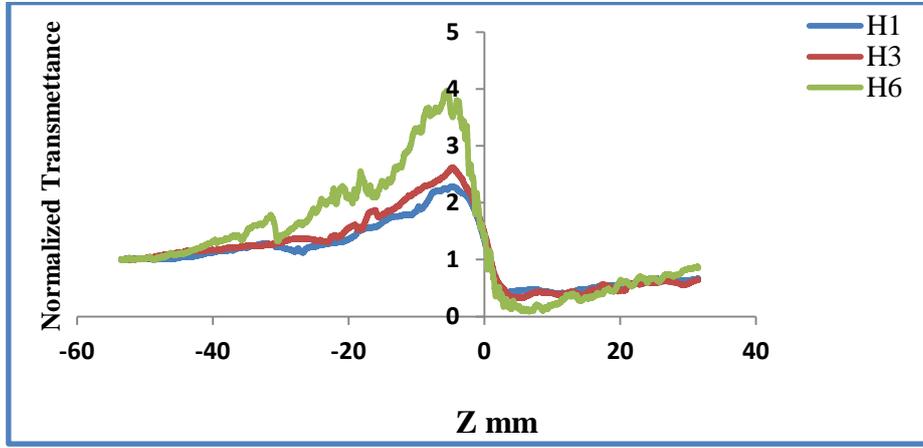
الجدول (4-11) يمثل مقارنة ما بين قيم المعلمات اللاخطية للمحاليل الذهب النانوية في SDS والتي تم انتاجها بالاستئصال الليزر وعند الطولين الموجيين (355nm & 1064nm) , نلاحظ أنّ العينات التي حضرت عند الطول الموجي 1064nm تمتلك معامل انكسار لاخطي اكبر من تلك العينات التي تم تحضيرها باستخدام الطول الموجي 355nm, حيث يتناسب معامل الانكسار الحراري اللاخطي للمادة مع معامل الامتصاص الخطي عند الطول الموجي لليزر المطبق. تشير هذه النتائج إلى أنه عند الطول الموجي لليزر المطبق بالقرب من ذروة الجسيمات النانوية SPR يمكن تحسين الامتصاص الخطي ، وهذا قد يؤدي إلى انكسار حراري لاخطي كبير في الوسط . تم حساب قيم الشدة عند نقطة التبئير I₀ من خلال المعادلة (2-30) .

يوضح الجدول (4-11) الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للذهب في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ(nm) |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 20.77361407 | 20.77361407 | 20.77361407 | 20.77361407 | 20.77361407 | 20.77361407 | I ₀ (MW/m ²) |
| 0.100602407 | 0.100506704 | 0.100481539 | 0.101479413 | 0.101353764 | 0.101113185 | L _{eff} (mm) |
| 0.84 | 0.80285 | 0.77129 | 0.972341 | 0.77009 | 0.475555 | ΔT |
| -7.865*10 ⁻¹² | -8.1886*10 ⁻¹² | -8.575*10 ⁻¹² | -4.843*10 ⁻¹² | -7.856*10 ⁻¹² | -9.9373*10 ⁻¹² | n ₂ (m ² /W) |

D: معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول .

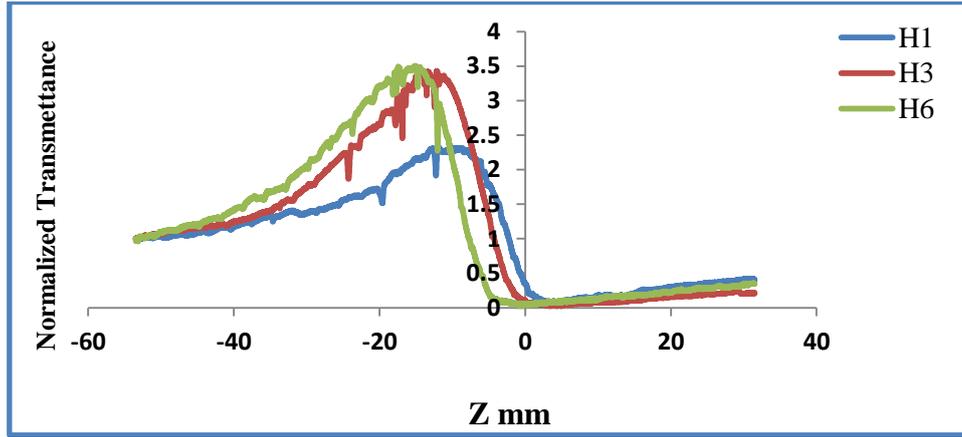
الشكل (4-28) والذي يمثل النفاذية اللاخطية لمحلول الغروي للذهب (المحضر بطول موجي 1064nm) في الايثانول) تم استخدام ليزر Q-switching Nd: YAG كمصدر للضوء وبطول موجي 532nm. تم تحريك العينة في اتجاه سقوط الضوء بالقرب من النقطة البؤرية للعدسة مع البعد البؤري (8.5 cm), وعند قدرة (12mW) والتي تمثل حد العتبة للعينة لظهور صفاتها البصرية اللاخطية , وبشدة ليزر ($6.318970061 \text{ MW/m}^2$) ولجميع العينات الثلاثة, أظهرت الذروة متبوعة بالوادي ويشير الانكسار اللاخطي السلبي إلى طبيعة عدم التبئير الذاتي ($n_2 < 0$). من المعروف أنّ اللاخطية الحرارية تسهم بشكل رئيس في الانكسار اللاخطي السالب للمادة. من خلال الشكل تم ملاحظة أن هذه العينات لها تأثيرات لاخطية كبيرة, وهذا يتفق مع المصدر [43].



الشكل (4-28) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

يُظهر الشكل (4-29) التحقيق في الفتحة المغلقة للعينات الذهب النانوية في محلول الايثانول ولكن المحضرة باستخدام الطول الموجي 355nm , إذ نلاحظ سلوك مشابه عند العينات المحضرة بالاستئصال الليزر بطول موجي (1064nm) ولكن هنالك اختلاف في موضع القمة والقعر في منحنى النفاذية , والاختلاف في الشدة المستخدمة , مما أدى الى الاختلاف في معامل الانكسار اللاخطي وكما موضح في الجدول (4-12).

حسابات قيم معامل الانكسار اللاخطي المدرجة في الجدول (4-12) تبين أنّ القيم لمعامل الانكسار اللاخطي تزداد بزيادة التركيز. هذا اولا بسبب زيادة تركيز الجسيمات النانوية في المحلول و أيضاً بسبب أنّ الطول الفعال داخل العينة L_{eff} يقل بزيادة معامل الامتصاص الخطي مما يؤدي الى أنّ معامل الانكسار اللاخطي يزداد بزيادة التركيز. وتم حساب L_{eff} من المعادلة (2-29) .



الشكل (4-29) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

يوضح الجدول (4-12) الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للذهب في محلول الايثانول وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

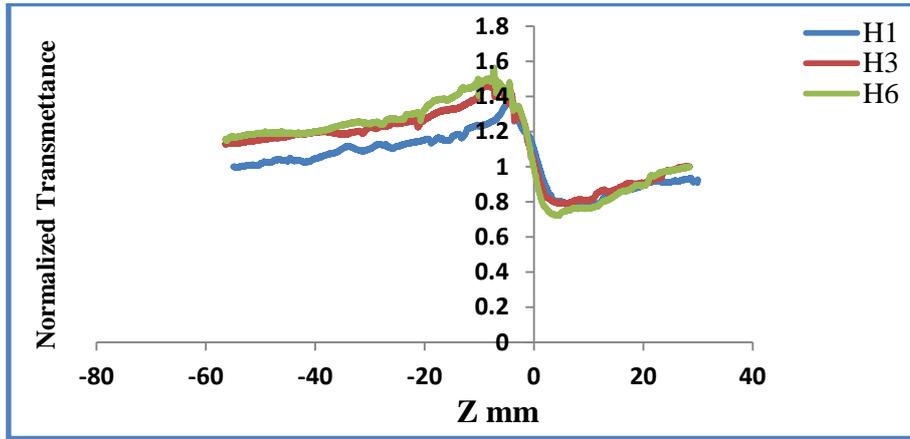
| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ (nm) |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 10.00503593 | 10.00503593 | 18.95691018 | 6.318970061 | 6.318970061 | 6.318970061 | I_0 (MW/m ²) |
| 0.101423348 | 0.101357141 | 0.100885185 | 0.100859894 | 0.100885185 | 0.100250314 | L_{eff} (mm) |
| 3.474747475 | 3.407407407 | 2.299145299 | 2.289473684 | 1.904347826 | 0.846560847 | ΔT |
| $-2.832 \cdot 10^{-11}$ | $-7.283 \cdot 10^{-11}$ | $-7.4321 \cdot 10^{-11}$ | $-2.808 \cdot 10^{-11}$ | $-6.373 \cdot 10^{-11}$ | $-7.658 \cdot 10^{-11}$ | n_2 (m ² /W) |

E: معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي لسبيكة $\text{Ag}_{65} : \text{Au}_{35}$ في SDS .

يمكن تحديد الخصائص اللاخطية للمواد مثل معامل الانكسار اللاخطي (n_2) ، ومعامل الامتصاص اللاخطي (β) بتقنية المسح الضوئي Z. يمكن تنفيذ هذه التقنية من خلال وجود الفتحة أو عدم وجودها. يمثل وجود الفتحة دراسة المسح Z ذات الفتحة المغلقة .

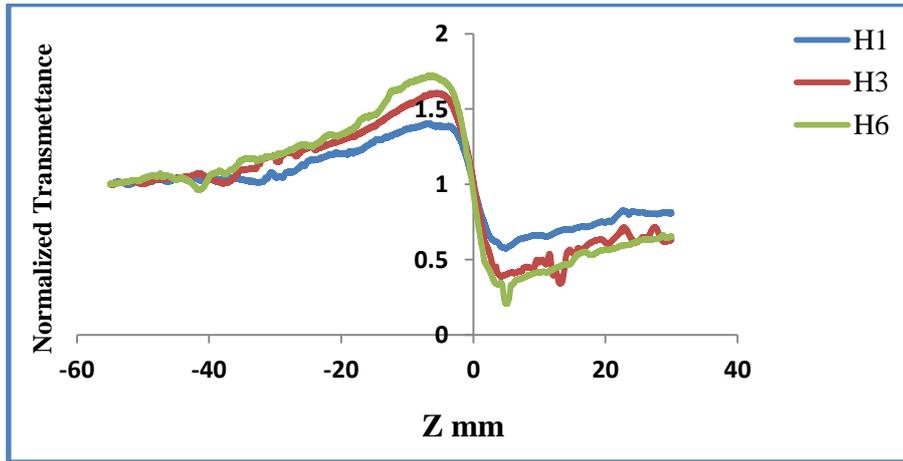
الشكلان (4-30) و(4-31) يظهران الكشف عن أي تغييرات مهمة في نفاذية الإشارة المعيارية مقابل المسافة المتحركة للعينة فيما يتعلق بنقطة التركيز لحزمة الليزر المركز. تمثل هذه المنطقة النظام اللاخطي للعينة ، من البيانات التي تم جمعها لقياس Z-scan ذو الفتحة المغلقة ، يمكن حساب النفاذية الطبيعية بين القمة والقعر ، والتي تم تمثيلها على أنها $\Delta T p - v$ الفرق ما بين القمة والقعر في معامل الانكسار غير الخطي (n_2)، الشكل (4-30) يمثل النفاذية المعيارية لمحاليل النانوية الغروية لسبيكة $\text{Ag}_{65} : \text{Au}_{35}$ (والمحضرة بطول موجي (1064nm) في محلول SDS بتركيز 10%) عند الطول

الموجي 532nm عند شدة عالية تم زيادة قدرة الليزر المستخدم لزيادة الشدة الضوئية حيث بلغت الشدة عند بؤرة هذه العدسة (18.64622749MW/m^2) , وبقدرة (35.41mW) يتضح لنا كلما كان تركيز الجسيمات النانوية في المحلول كبيرا كلما كان شكل منحنى النفاذية واضحا وذات قيم اعلى بالنسبة للقمة والقعر كما في العينة H6 عن باقي العينات التي تمتلك اقل تركيز للجسيمات النانوية كما في العينتين H3 و H1 , تظهر نتائج Z-Scan للعينات النانوية الغروية سلوك عدم التبئير الذاتي (Self-defocusing) وقمة غير متماثلة متبوعة بقعر وهي نموذجية لسلبية معامل الانكسار للخواص اللاخطية.



الشكل (4-30) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $\text{Ag}_{65} : \text{Au}_{35}$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند

المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .



الشكل (4-31) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $\text{Ag}_{65} : \text{Au}_{35}$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند

المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

من الشكل (4-31) يتم اختبار الخصائص اللاخطية للمحاليل النانوية الغروية للسبيكة (المحضرة بطول موجي 355nm) في SDS بتركيز 10% عند الطول الموجي 532nm , وبقدرة (35.41mW) عند

شدة عالية تم زيادة قدرة الليزر المستخدم لزيادة الشدة الضوئية حيث بلغت الشدة عند بؤرة هذه العدسة $(18.64622749 \text{ MW/m}^2)$ ، هذه العينات اظهرت سلوك العينات المحضرة نفسها بطول موجي (1064 nm) ، وتم ملاحظة على الرغم من استخدام هذا المقدار من الشدة فان العينات تبقى محافظة على صفة الانكسار اللاخطي .

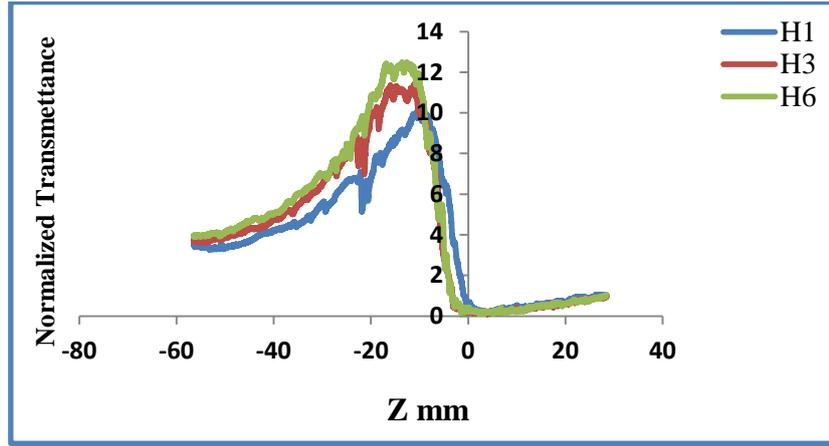
يوضح الجدول (4-13) الخصائص اللاخطية لمحلل النانوي الغروي للسبيكة في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | $\lambda(\text{nm})$ |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 18.64622749 | 18.64622749 | 18.64622749 | 18.64622749 | 18.64622749 | 18.64622749 | $I_0 (\text{MW/m}^2)$ |
| 0.101622312 | 0.102733713 | 0.10279593 | 0.101633485 | 0.101301165 | 0.101117204 | $L_{eff} (\text{mm})$ |
| 0.833034111 | 1.266666667 | 1.518581081 | 0.600739372 | 0.682828283 | 0.84375 | ΔT |
| $-9.500 \cdot 10^{-12}$ | $-1.4538 \cdot 10^{-11}$ | $-1.7385 \cdot 10^{-11}$ | $-6.839 \cdot 10^{-12}$ | $-7.778 \cdot 10^{-12}$ | $-9.625 \cdot 10^{-12}$ | $n_2 (\text{m}^2/\text{W})$ |

من الجدول (4-13) والذي يمثل مقارنة الخصائص البصرية اللاخطية لمحاليل النانوية الغروية للسبيكة في محلول SDS تم ملاحظة ان قيم ΔT بالنسبة للعينات المحضرة عند الطول الموجي 1064 nm اقل من قيم العينات التي تم تحضيرها باستخدام الطول 355 nm ، وهذا يؤثر على قيمة أتساع ازاحة الطور اللاخطي للقيمة $\Delta\phi_0$ ، ويتم حساب قيم ازاحة الطور اللاخطي من المعادلة (2-26) .

F: معامل الانكسار اللاخطي لمحلل النانوي الغروي لسبيكة $\text{Au}_{35} : \text{Ag}_{65}$ في الايثانول .

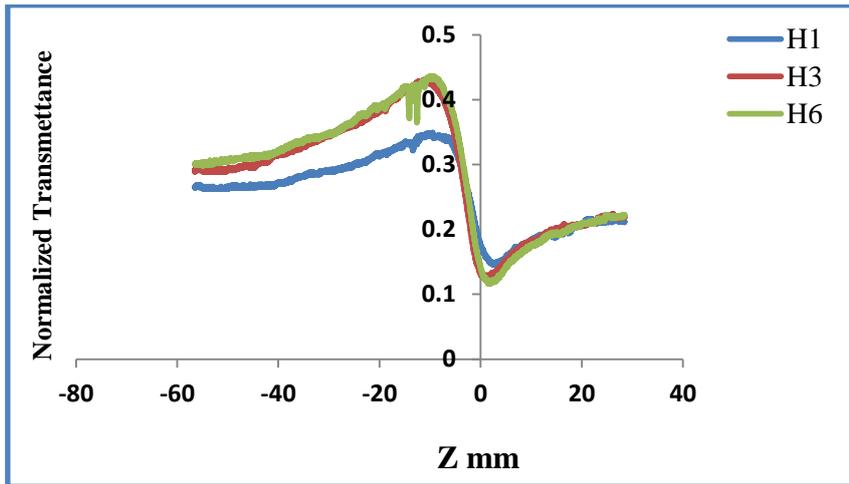
يوضح الشكل (4-32) النفاذية الطبيعية بطول موجي 532 nm لمحاليل الغروية لسبيكة $\text{Au}_{35} : \text{Ag}_{65}$ (المحضرة بطول موجي (1064 nm) في الايثانول) كدالة لموضع العينة و بقدرة (12 mW) وشدة $(6.318970061 \text{ MW/m}^2)$. تميزت منحنيات النفاذية الطبيعية للعينات بقمة ما قبل البؤرة متبوعة بوادي بعد البؤرة. يشير تكوين قمة و وادي هذا إلى أن معامل الانكسار اللاخطي للمحلل سلبي ($n_2 < 0$) سلوك (عدم التبئير الذاتي) وكما في الجدول (4-14) . تشير الطبيعة غير المتماثلة المرصودة لقياسات Z-scan جنباً إلى جنب مع حقيقة أن حزمة الليزر المستخدم في التجربة هو وضع المستمر CW ، جنباً إلى جنب مع تكوين قمة وقعر إلى أن معامل الانكسار اللاخطي الملاحظ هو من أصل حراري قد يُعزى معامل الانكسار اللاخطي لجميع العينات ، في هذه الحالة ، إلى لاخطية حرارية ناتجة عن تكوين العدسة الحرارية في الوسط حول الجسيمات النانوية المعدنية بسبب النقل الفعال للحرارة من الجسيمات النانوية إلى الوسط.



الشكل (4-32): يوضح النفاذية اللاخطية لمحللول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

اما الشكل (4-33) يوضح النفاذية المعيارية اللاخطية لمحاليل النانوية الغروية للسبيكة (المحضرة بطول موجي 355 nm) في الايثانول) عند طول موجي 532 nm بقدرة (34 mW) وبشدة $(17.90374851 \text{ MW/m}^2)$ اظهرت النتائج نفس سلوك للمحاليل الغروية المحضرة بطول (1064 nm) ماعدا تغيير موضع القمة والقعر.

من عينات الجسيمات النانوية للسبيكة $Ag_{65} : Au_{35}$ المحضرة بالاستئصال الليزر في الايثانول تم فحصها ولكل العينات ، وجد أن معامل الانكسار اللاخطي للعينات أعلى عند الجسيمات النانوية المحضرة عند طول الموجي 1064 nm مما هو عليه للجسيمات النانوية المحضرة عند طول الموجي 355 nm قد تنشأ هذه الاختلافات من اختلاف أحجام الجسيمات النانوية .



الشكل (4-33): يوضح النفاذية اللاخطية لمحللول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

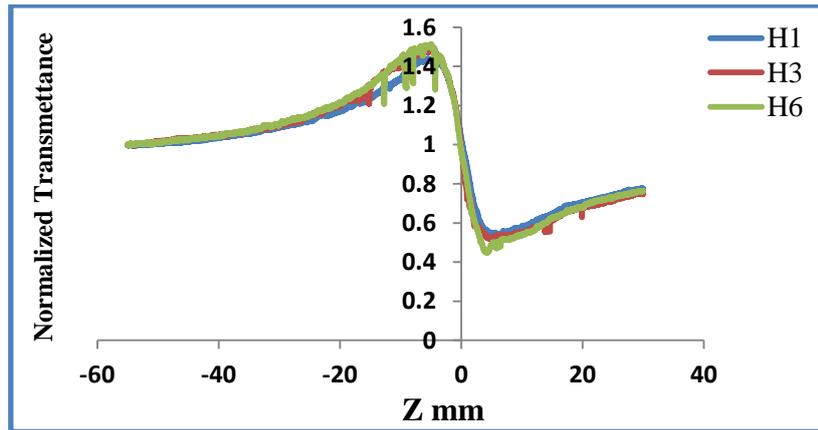
يوضح الجدول (4-14) الخصائص اللاخطية لمحللول النانوي الغروي للسبيكة في محللول الايثانول وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ (nm) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 17.90374851 | 17.90374851 | 17.90374851 | 6.318970061 | 6.318970061 | 6.318970061 | $(MW/m^2) I_0$ |
| 0.101955074 | 0.10176036 | 0.101194417 | 0.100768916 | 0.100728516 | 0.100753764 | L_{eff} (mm) |
| 0.31875 | 0.305050505 | 0.203327172 | 12.35483871 | 11.32352941 | 9.866666667 | ΔT |
| $-2.409 \cdot 10^{-12}$ | $-3.6252 \cdot 10^{-12}$ | $-3.7916 \cdot 10^{-12}$ | $-3.316 \cdot 10^{-10}$ | $-3.804 \cdot 10^{-10}$ | $-4.153 \cdot 10^{-10}$ | n_2 (m^2/W) |

المقارنة بين قيم معامل الامتصاص اللاخطي في الجدولين (4-13) و (4-14) تشير الى ان القيم لمعامل الانكسار اللاخطي للعينات يزداد عند استخدام شدة ضوئية اقل. هذا ممكن ان يكون بسبب انه عند الشدات الضوئية العالية فإن اللاخطية للعينات تصل الى حد الاشباع او انه عند الشدة الضوئية العالية فان حزمة الليزر لا تتبثر بشكل مماثل لبورتها عند الشدة الضوئية القليلة.

G : معامل الانكسار اللاخطي لمحللول النانوي الغروي لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS

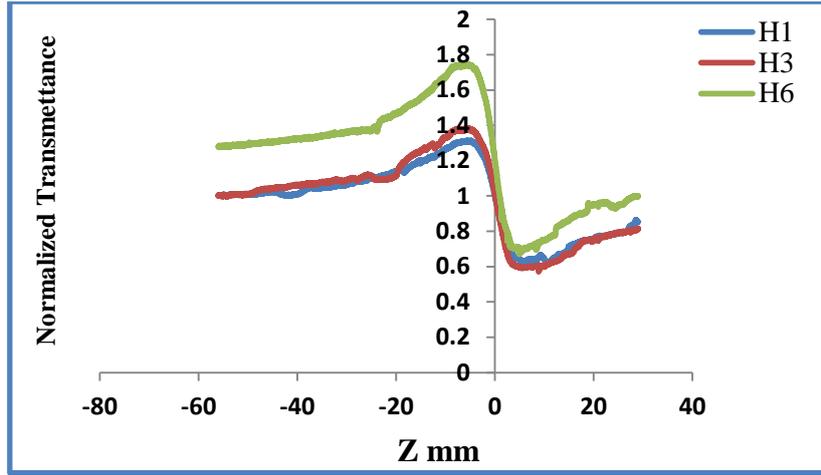
تم إجراء تقنية المسح الضوئي Z باستخدام ليزر Nd:YAG المستمر (CW) وبطول موجي للتوافقية الثانية 532nm وقد تم تركيز حزمة الليزر باستخدام عدسة ذات طول بؤري (8.5 cm) لتركيز شعاع الليزر , يمكن نقل العينة على طول المحور Z بواسطة مرحلة ترجمة آلية يتم التحكم فيها بواسطة الكمبيوتر.



الشكل (4-34) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحللول النانوي الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda=1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

يظهر الشكل (4-34) الاعداد التجريبي لمنحني Z-Scan ذو الفتحة المغلقة لمحاليل النانوية الغروية لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ (المحضرة بطول موجي (1064nm) في SDS) وبشدة (20.77361407

(MW/m^2) وبقدرة (39.45 mW) وبطول موجي (532nm). تظهر نتائج Z-Scan للعينات النانوية الغروية سلوك عدم التبيير الذاتي (Self-defocusing) وقمة غير متمثلة متبوعة بقعر وهي نموذجية لسلبية معامل الانكسار للاخطية وهذا ما تم ملاحظته من الشكل (4-34) وان الفرق بين قمة وقعر المنحني اللاخطي للنفاذية يزداد بزيادة تركيز الجسيمات النانوية المنتجة, وهذا يتفق مع المصدر [41].



الشكل (4-35) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحللول النانوي الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

اما بالنسبة للشكل (4-35) يوضح النفاذية المعيارية للاخطية لمحاليل النانوية الغروية لنظام $@ Ag_{shell}$ (المحضرة بطول موجي (355nm) في SDS), والشدة ($18.64622749 \text{ MW/m}^2$) وبقدرة (35.41mW) , عند طول موجي (532nm) اظهرت النتائج سلوك مشابه العينات المحضرة بطول موجي (1064nm) ولكن اختلاف في موضع وقيم القمة والقعر.

عند استخدام الشدتين الضوئيتين الى ($18.64622749 - 20.77361407 \text{ MW/m}^2$) فإن العينات تبقى محافظة على الاستجابة اللاخطية بمعامل انكسار لاخطي سالب القيمة و لجميع العينات.

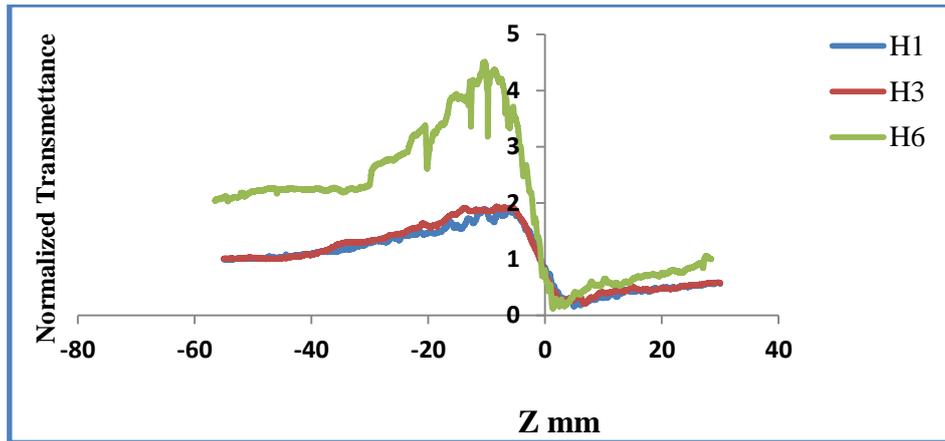
الجدول (4-15) يحتوي قيم معامل الانكسار اللاخطي للعينات $Au_{core} @ Ag_{shell}$ المذابة في SDS. بالرغم من استعمال شدة ضوئية عالية نسبيا الا ان نقصان الاستجابة اللاخطية عند التركيز العالي للجسيمات النانوية عند العينة H6 تبقى ظاهرة على جميع العينات .

يوضح الجدول (4-15) الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ (nm) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 18.64622749 | 18.64622749 | 18.64622749 | 20.77361407 | 20.77361407 | 20.77361407 | I_0 (MW/m ²) |
| 0.103034892 | 0.100733565 | 0.100829556 | 0.100925668 | 0.100864951 | 0.102335676 | L_{eff} (mm) Peak 1 |
| 0.101862779 | 0.10062257 | 0.100632654 | 0.100713372 | 0.100723468 | 0.101873029 | L_{eff} (mm) Peak 2 |
| 0.81132 | 0.693925 | 1.078078 | 0.936937 | 1.06576 | 0.986607 | ΔT |
| -9.223×10^{-12} | -7.8858×10^{-12} | -1.2252×10^{-11} | -9.578×10^{-12} | -1.089×10^{-11} | -1.008×10^{-11} | n_2 (m ² /W) |

H: معامل الانكسار اللاخطي لمحلول النانوي الغروي لنظام $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في الايثانول .

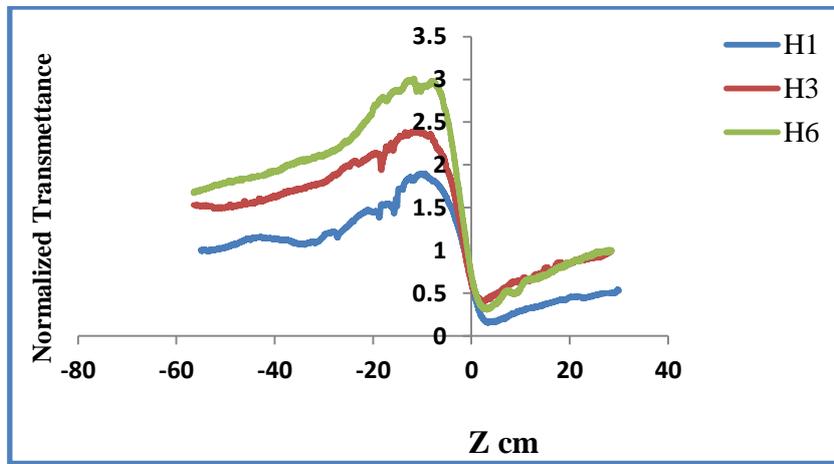
الشكل (4-36) يمثل الاعداد التجريبي لمنحني Z-Scan ذو الفتحة المغلقة لمحاليل النانوية الغروية لنظام $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ (المحضرة بطول موجي (1064nm) في الايثانول) وبشدة (6.318970061 MW/m²) وبقدرة (25.26mW) وبتول موجي (532nm). وجد السلوك كان عدم التبيير الذاتي وأن معامل الانكسار غير الخطي سالب, إذ إنّ المنحني يبدأ من جهة اليسار بقمة متبوعة بقعر مقدار هذا المعامل للعينات من المحلول الغروي مبين في الجدول (4-16).



الشكل (4-36) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

اما بالنسبة للشكل (4-37) يوضح النفاذية المعيارية اللاخطية لمحاليل النانوية الغروية لنظام $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ (المحضرة بطول موجي (355nm) في الايثانول), والشدة (2.106323354MW/m²)

وبقدرة (4mW) , عند طول موجي (532nm) اظهرت النتائج نفس سلوك العينات المحضرة بطول موجي (1064nm) ولكن اختلاف في موضع وقيم القمة والقعر.
 من الواضح من الشكل (37-4) إن تركيز الجسيمات النانوية تأثير قليل على معامل الانكسار اللاخطي لكن في الحقيقة إن تركيز الجسيمات النانوية له تأثير أكبر في الشكل (36-4) .
 وعند المقارنة بين الاشكال (34-4) و(35-4) و (36-4) و(37-4) نلاحظ منحنى الفتحة المغلقة للمحاليل النانوية الغروية $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS مختلف عن منحنى المحاليل النانوية الغروية $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في الايثانول .



الشكل (37-4) : يوضح النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm .

يوضح الجدول (16-4) الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Ag_{shell} @ Au_{core}$ في محلول الايثانول وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532 نانومتر

| 355(nm) | | | 1064(nm) | | | λ (nm) |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| H1 | H3 | H6 | H1 | H3 | H6 | P.R.R. (Hz) |
| 2.106323354 | 2.106323354 | 2.106323354 | 6.318970061 | 6.318970061 | 6.318970061 | I_0 (MW/m ²) |
| 0.102413055 | 0.102052616 | 0.102516347 | 0.102139996 | 0.103191134 | 0.102936101 | L_{eff} (mm) Peak 1 |
| 0.102325364 | 0.103399946 | 0.102438865 | 0.101683636 | 0.102759631 | 0.102681904 | L_{eff} (mm) Peak 2 |
| 2.70212766 | 2.008547009 | 1.744444444 | 1.768518519 | 1.73 | 4.391304348 | ΔT |
| $-1.7800 \cdot 10^{-10}$ | $-2.041 \cdot 10^{-10}$ | $-2.7549 \cdot 10^{-10}$ | $-6.015 \cdot 10^{-11}$ | $-5.957 \cdot 10^{-11}$ | $-1.511 \cdot 10^{-10}$ | n_2 (m ² /W) |

الجدول (4-16) اعلاه يحتوي قيم معامل الانكسار اللاخطي لمحاليل $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في الايثانول عند الطول الموجي (532nm). وعند المقارنة ما بين الجدولين (4-16) و(4-15) يتبين لنا الاختلاف الواضح في قيم معامل الانكسار اللاخطي للعينات في المحلول SDS والعينات في محلول الايثانول وقد يعود ذلك الى طبيعة المحلول وما يملك من صفات من كثافة ولزوجة وايضا الاواصر الهيدروجينية وهذه الصفات تؤثر بحد ذاتها على تكوين وانتاج الجسيمات النانوية وتركيزها.

نلاحظ من المقارنة بين قيم معامل الانكسار في الجدولين (4-16) و (4-15) إنّ المحاليل لنظام $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في الايثانول تمتلك معامل انكسار لاخطي أكبر من قيم معامل الانكسار اللاخطي لمحاليل $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في SDS لنفس التركيز H6 وباستخدام نفس الطول الموجي 532nm. من هذه النتيجة يمكن استنتاج أنه في حالة الحاجة لاستغلال معامل الانكسار اللاخطي لمحاليل $@ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في تطبيق معين فانه يفضل استخدام المحاليل لنظام $\text{Au}_{\text{core}} @ \text{Ag}_{\text{shell}}$ في الايثانول .

الاستنتاجات:-

1. من الممكن السيطرة على حجم الجسيمات النانوية ومدى استقرارها بواسطة اختيار معلمات الليزر المناسبة مثل (الطول الموجي ومعدل تكرار النبضة). والتنوع في استخدام المواد , واستخدام اوساط متعددة (السائل المحيط) .
2. الاستئصال الليزري لمعدن الفضة اظهر افضل امتصاصية (76%) عند الطول الموجي 1064nm, وبمعدل تكرار النبضة (6Hz) في محلول SDS ذات التركيز 10% وبجسم حبيبي زادت عن (31.25nm) ، وهذا يعود لطبيعة جزيئات محلول SDS التي تمنع التكتلات , وتساعد على استقراره الجسيمات النانوية .
3. تبين من خلال تحليل الخصائص الهيكلية والمورفولوجيا لعينات $Ag_{65} : Au_{35}$, $Au_{core} @ Ag_{shell}$, $AuNP$, $Ag NPs$ أن العينات تمتلك اشكال كروية وشبه كروية تقريبا وتتنوع في اقطارها , حيث من الممكن استخدامها في بكفاءة كمضادات للبكتيريا والتي تفوقت على نظيراتها أحادية المعدن, للجسيمات النانوية Au المغلفة بالبوليمر لها نشاط علاج السرطان ثنائي النسق من خلال الجمع بين التحسس الإشعاعي والعلاج الضوئي.
4. نستنتج في كل النتائج ان زيادة الامتصاصية يعزى إلى سببين أساسيين هما صغر حجم الجسيمات النانوية و زيادة تركيز الجسيمات النانوية .
5. نستنتج كلما صغرت الحجم النانوية يؤدي الى زيادة المساحة السطحية نسبة الى حجمها وبالتالي تزداد الامتصاصية بشكل كبير, وكلما زادت تركيز المواد النانوية في المحلول زادت الامتصاصية , بسبب زيادة عدد الجسيمات في حجم المحلول .
6. من خلال الخصائص اللاخطية و لجميع العينات لم يتم الحصول على معامل امتصاص لاخطي .
7. إن منحنيات الانكسار اللاخطية لجميع المحاليل النانوي للذهب والفضة وللسبيكة ولنظام core-shell والمذابة في الايثانول و SDS عند الطول الموجي 532nm تملك سلوك عدم التبئير الذاتي اي معامل انكسار لاخطي سالب الاشارة و. وكذلك تتأثر قيمة معامل الانكسار بعملية الامتصاص الخطي وبالأخص عند زيادة التركيز الجسيمات النانوية.
8. تم الاستنتاج إنَّ المحاليل لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في الايثانول تمتلك معامل انكسار لاخطي أكبر من قيم معامل الانكسار اللاخطي لمحاليل $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في SDS لنفس التركيز H6, لذلك يمكن استخدام معامل الانكسار اللاخطي لمحاليل $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في تطبيق معين مثل محددات بصرية فانه يفضل استخدام المحاليل لنظام $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في الايثانول .

الاعمال المستقبلية :-

1. دراسة الخصائص البصرية الخطية واللاخطية لمحلول سبيكة Ag:Au وبنسب تطعيم مختلفة Au_x-Ag_{1-x} وفي اوساط مختلفة وبتراكيز مختلفة وبظروف فيزيائية مختلفة .
2. اختبار الاستجابة اللاخطية لهذه المحاليل عند الاطوال الموجية مختلفة.
3. دراسة الخصائص البصرية للمحاليل وتطعيمها بالبوليمر .
4. اختيار انواع اخرى من المحاليل تمتلك خواص لاخطية واختيارها للعمل كمحدد بصري .

قائمة الأشكال

| رقم الشكل | رقم الصفحة | عنوان الشكل | رقم الشكل |
|-----------|------------|---|-----------|
| 1-1 | 5 | خطيب لتصنيف المواد النانوية بناءً على معايير مختلفة | 5 |
| 2-1 | 5 | رسم تخطيطي لطرق تحضير المواد النانوية | 5 |
| 3-1 | 7 | رسم تخطيطي لطريقة الاستئصال بالليزر في السوائل PLAL | 7 |
| 4-1 | 10 | رسم تخطيطي للبنية النانوية (Core shell) | 10 |
| 5-1 | 11 | رسم تخطيطي لنظام Metal-Metal Oxide Core-Shell | 11 |
| 6-1 | 12 | رسم تخطيطي لنظام Bimetallic Core-Shell | 12 |
| 7-1 | 13 | خطوات تحضير Au: ZnO CSNPs | 13 |
| 8-1 | 14 | مخطط لبنية نانوية Pt / C Core @ PANI Shell | 14 |
| 1-2 | 26 | رسم تخطيطي لعمود البلازما المتكون من الاستئصال بالليزر لهدف معدني. يمكن تحديد أربع مجموعات من الأنواع السائلة والمعدنية بسبب اختلاف درجات الحرارة والضغط والتركيب | 26 |
| 2-2 | 27 | مراحل تشكيل الجسيمات النانوية بواسطة الاستئصال الليزري في السوائل | 27 |
| 3-2 | 28 | ثلاثة أنظمة استئصال مختلفة عن طريق تقليل سمك الهدف | 28 |
| 4-2 | 29 | a- توزيع الجسيمات النانوية للذهب . b - Au-NPs - يمثل متوسط القطر مقابل الطول الموجي لليزر | 29 |
| 5-2 | 31 | (a) اعتماد متوسط القطر d_N على fluence الليزر لاستئصال الليزر خلال 60 ثانية؛ (b) أطيف امتصاص غرواني الفضة الناتجة عن الاستئصال بالليزر خلال 60 ثانية لتأثير الليزر المختلف | 31 |
| 6-2 | 33 | نسبة تأثير معدل تدفق السائل (a). وارتفاع الطبقة السائلة (b) على الإنتاجية في استئصال المعادن في السوائل بالليزر. يوضح الرسم البياني في (c) التأثيرات النسبية لارتفاعات الطبقة السائلة المختلفة على اعتماد الإنتاجية على معدل تدفق الحجم. ويتم قياس كلا المحورين خطياً. يُظهر الخط المتقطع تأثير انخفاض وارتفاع الطبقة السائلة على الإنتاجية | 33 |
| 8-2 | 39 | يبين امتصاص فوتونين | 39 |
| 9-2 | 42 | تخطيط بسيط لعملية المسح البصري | 42 |
| 1-3 | 45 | مخطط لعملية الاستئصال الليزري في السوائل | 45 |
| 2-3 | 46 | a - مقياس الطيف الضوئي (UV-Visible). b - مخطط مبدأ العمل | 46 |
| 3-3 | 48 | (a) منظومة المسح البصري (Z-Scan) (b) الرسم التخطيطي للمنظومة. | 48 |
| 4-3 | 49 | المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) | 49 |
| 5-3 | 49 | صورة فوتوغرافية لمعدن الذهب من كلا الجانبين | 49 |
| 6-3 | 51 | التركيب الجزيئي للإيثانول | 51 |
| 7-3 | 52 | عينات الجسيمات النانوية الذهبية المحضرة في محلول SDS | 52 |
| 8-3 | 53 | عينات جسيمات الفضة النانوية المحضرة في محلول SDS | 53 |

| | | |
|----|--|------|
| 55 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Ag في SDS ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($P = 200 \text{ pulse}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 1-4 |
| 55 | صورة TEM لمحلل Ag NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) | 2-4 |
| 56 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Ag في SDS بتركيز 10%, عند استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 355 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 3-4 |
| 57 | صورة TEM لمحلل Ag NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 355 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) | 4-4 |
| 58 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Ag في الايثانول استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 5-4 |
| 58 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Ag في الايثانول , استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 355 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 6-4 |
| 60 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Au في SDS بتركيز 10%, عند استخدام المعلمات التالية (pulse=200), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 7-4 |
| 61 | صورة TEM لمحلل Au NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) | 8-4 |
| 62 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Au في SDS بتركيز 10%, عند استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 355 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 9-4 |
| 62 | صورة TEM لمحلل Au NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات (pulse=200), ($\lambda = 355 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) | 10-4 |
| 64 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Au في الايثانول عند استخدام المعلمات التالية (pulse=200), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 11-4 |
| 64 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي Au في الايثانول عند استخدام المعلمات التالية (pulse=200), ($\lambda = 355 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 12-4 |
| 66 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلل النانوي الغروي لسبيكة : Au ₃₅ Ag ₆₅ في SDS بتركيز 10%, عند استخدام المعلمات التالية (pulse=200), ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), ($E = 80 \text{ mJ}$) , ((P.R.R.=1,3,6 Hz | 13-4 |
| 66 | صورة TEM لمحلل السبيكة : Au ₃₅ : Ag ₆₅ في SDS ذات | 14-4 |

| | | |
|----|--|------|
| | تركيز 10% (pulse=200), $E=80\text{ mJ}$, $(\lambda = 1064\text{ nm})$, طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلول النانوي الغروي لسبيكة Au_{35} | |
| 67 | في Ag_{65} SDS بتركيز 10%, عند استخدام المعلمات $\lambda = 355\text{ nm}$, $(P = 200\text{ pulse})$, $E = 80\text{ mJ}$) P.R.R.=1,3,6 Hz | 15-4 |
| 68 | صورة TEM لمحلول السبيكة $\text{Au}_{35} : \text{Ag}_{65}$ NPs في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات $(\lambda = 355\text{ nm})$, $E=80\text{ mJ}$), (pulse=200) | 16-4 |
| 70 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلول النانوي الغروي لسبيكة Au_{35} في Ag_{65} الايثانول, عند استخدام المعلمات التالية $(P = 200\text{ pulse})$, $E = 80\text{ mJ}$) (P.R.R.=1,3,6 Hz) | 17-4 |
| 72 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلول النانوي الغروي $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في SDS بتركيز 10%, عند استخدام المعلمات التالية $(P = 300\text{ pulse})$, $E = 80\text{ mJ}$) (P.R.R.=1,3,6 Hz) | 18-4 |
| 73 | صورة TEM لمحلول النانوي الغروي لنظام $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات $(\lambda = 1064\text{ nm})$, $E=80\text{ mJ}$), (pulse=200) | 19-4 |
| 74 | صورة TEM لمحلول النانوي الغروي لنظام $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في SDS ذات تركيز 10% وعند استخدام المعلمات $(\lambda = 1064\text{ nm})$, $E=80\text{ mJ}$), (pulse=200) | 20-4 |
| 75 | طيف الامتصاصية للـ NPS للمحلول النانوي الغروي $\text{Ag}_{\text{shell}} @ \text{Au}_{\text{core}}$ في الايثانول, عند استخدام المعلمات التالية $(P = 300\text{ pulse})$, $E = 80\text{ mJ}$) (P.R.R.=1,3,6 Hz) | 21-4 |
| 85 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 1064\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm | 22-4 |
| 85 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 355\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 23-4 |
| 86 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 24-4 |
| 87 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Ag في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 25-4 |
| 88 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 1064\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 26-4 |
| 89 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 355\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 27-4 |
| 90 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 28-4 |
| 91 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي Au في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355\text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 29-4 |

| | | |
|----|--|------|
| 92 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 30-4 |
| 92 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 31-4 |
| 94 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532nm | 32-4 |
| 94 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Ag_{65} : Au_{35}$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm | 33-4 |
| 95 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au @ Ag$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm | 34-4 |
| 96 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au @ Ag$ في SDS ذات تركيز 10% المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm | 35-4 |
| 97 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au @ Ag$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 1064 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm | 36-4 |
| 98 | النفاذية اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au @ Ag$ في الايثانول المحضر عند $(\lambda = 355 \text{ nm})$, في حالة الفتحة المغلقة باستخدام طول موجي 532 nm | 37-4 |

قائمة الجداول

| رقم الصفحة | العنوان | رقم الجدول |
|---------------|---|---------------|
| 50 | خواص المعادن | 1-3 |
| 50 | مواصفات الايثانول | 2-3 |
| 57 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية الفضية في محلول SDS ذات تركيز 10% وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200P وعند الطولين الموجيين (355 & 1064 nm) | 1-4 |
| 59 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية الفضية في محلول الايثانول وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200P وعند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm) | 2-4 |
| 63 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية الذهبية في محلول SDS وبتركيز 10% وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200p وعند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm) | 3-4 |
| 65 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية الذهبية في محلول الايثانول وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200P وعند الطولين الموجيين (1064 & 355 nm) | 4-4 |
| 71 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي : Ag ₆₅ Au ₃₅ بطول موجي 1064nm وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200p وعند المحلولين (SDS & Ethanol) | 5-4 |
| 71 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي : Ag ₆₅ Au ₃₅ بطول موجي 355nm وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 200p وعند المحلولين (SDS & Ethanol) | 6-4 |
| 77 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي Ag _{shell} @ Au _{core} بطول موجي 1064nm وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 300p وعند المحلولين (SDS & Ethanol) | 7-4 |
| 77 | الخصائص البصرية الخطية للجسيمات النانوية للمحلول الغروي Ag _{shell} @ Au _{core} بطول موجي 355nm وبطاقة ليزر 80mJ وعدد نبضات 300p وعند المحلولين (SDS & Ethanol) | 8-4 |
| 86 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للفضة في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 9-4 |
| 87 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للفضة في محلول الايثانول و عند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 10-4 |
| 89 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للذهب في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 11-4 |

| | | |
|----|---|------|
| 91 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للذهب في محلول الايثانول وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 12-4 |
| 93 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للسبيكة في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 13-4 |
| 95 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي للسبيكة في محلول الايثانول وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 14-4 |
| 97 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في محلول SDS ذات تركيز 10% وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 15-4 |
| 99 | الخصائص اللاخطية لمحلول النانوي الغروي $Au_{core} @ Ag_{shell}$ في محلول الايثانول وعند الفتحة المغلقة باستخدام 532nm | 16-4 |

المصادر

- [1] نهى علوي ابو بكر الحبشي , مكتبة الملك فهد الوطنية ((ماهي تقنية النانو)) رقم الايداع رقم الايداع [1] (1430 – 2707)
- [2] Rao, Chintamani Nagesa Ramachandra, Achim Müller, and Anthony K. Cheetham, eds. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [3] Alaqad, Khalid, and Tawfik A. Saleh. "Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs." *J. Environ. Anal. Toxicol* 6, no. 4 (2016): 525-2161.
- [4] Saleh, Tawfik A. "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities." *Environmental Technology & Innovation* 20 (2020): 101067.
- [5] Furusho, Hitoshi, Katsuhisa Kitano, Satoshi Hamaguchi, and Yukio Nagasaki. "Preparation of stable water-dispersible PEGylated gold nanoparticles assisted by nonequilibrium atmospheric-pressure plasma jets." *Chemistry of Materials* 21, no. 15 (2009): 3526-3535.
- [6] Gleiter, Herbert. "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure." *Acta materialia* 48, no. 1 (2000): 1-29.
- [7] Pokropivny, V. V., and V. V. Skorokhod. "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science." *Materials Science and Engineering: C* 27, no. 5-8 (2007): 990-993.
- [8] Saleh, Tawfik A. "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities." *Environmental Technology & Innovation* 20 (2020): 101067.
- [9] Naik, Bhanudas, V. S. Prasad, and Narendra Nath Ghosh. "A simple aqueous solution based chemical methodology for synthesis of Ag nanoparticles

dispersed on mesoporous silicate matrix." *Powder technology* 199, no. 2 (2010): 197-201.

[10] Amendola, Vincenzo, and Moreno Meneghetti. "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, no. 9 (2013): 3027-3046.

[11] Zhang, Dongshi, and Hiroyuki Wada. "Laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis and applications." *Handbook of Laser Micro-and Nano-Engineering* (2020): 1-35.

[12] Abu-Safe, Husam H., Razan Al-Esseili, Husam El-Nasser, Mirsaeid Sarollahi, Malak Refaei, Mohammad Zamani-Alavijeh, Hameed Naseem, and Morgan E. Ware. "Au–Ag–Al Nano-Alloy Thin Films as an Advanced Material for Photonic Applications: XPS Analysis, Linear and Nonlinear Optical Properties Under CW Regime." *Crystal Research and Technology* 55, no. 6 (2020): 1900228.

[13] Zhang, Jianming, Daniel Nii Oko, Sébastien Garbarino, Régis Imbeault, Mohamed Chaker, Ana C. Tavares, Daniel Guay, and Dongling Ma. "Preparation of PtAu alloy colloids by laser ablation in solution and their characterization." *The Journal of Physical Chemistry C* 116, no. 24 (2012): 13413-13420.

[14] Zhong, Jiasong, and Weidong Xiang. "Sol-gel synthesis and third-order nonlinear optical properties of Cu₃.8Ni nanoparticles doped glass." *Journal of Non-Crystalline Solids* 462 (2017): 17-22.

[15] Amendola, Vincenzo, Stefano Scaramuzza, Lucio Litti, Moreno Meneghetti, Gaia Zuccolotto, Antonio Rosato, Elena Nicolato et al. "Magneto-plasmonic Au-Fe alloy nanoparticles designed for multimodal SERS-MRI-CT imaging." *Small* 10, no. 12 (2014): 2476-2486.

- [16] Podagatlapalli, G. Krishna, Syed Hamad, and S. Venugopal Rao. "Trace-level detection of secondary explosives using hybrid silver–gold nanoparticles and nanostructures achieved with femtosecond laser ablation." *The Journal of Physical Chemistry C* 119, no. 29 (2015): 16972-16983.
- [17] Mondal, Kunal, and Ashutosh Sharma. "Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal–metal oxide core–shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process." *RSC advances* 6, no. 87 (2016): 83589-83612.
- [18] Pradeep, T. *Nano: the essentials: understanding nanoscience and nanotechnology*. McGraw-Hill Education, 2007.
- [19] Mihailescu, Ion N., and Anna Paola Caricato, eds. "Pulsed Laser Ablation: Advances and Applications in Nanoparticles and Nanostructuring Thin Films." (2018).
- [20] Crane, Cameron C., Ryan H. Manso, Jun Li, Mourad Benamara, Jing Tao, Yimei Zhu, Feng Wang, and Jingyi Chen. "A Metal-on-Metal Growth Approach to Metal–Metal Oxide Core–Shell Nanostructures with Plasmonic Properties." *The Journal of Physical Chemistry C* 124, no. 31 (2020): 17191-17203.
- [21] Abed, Mayada A., Falah AH Mutlak, Ala F. Ahmed, Uday M. Nayef, Sarah K. Abdulridha, and Majid S. Jabir. "Synthesis of Ag/Au (core/shell) nanoparticles by laser ablation in liquid and study of their toxicity on blood human components." In *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1795, no. 1, p. 012013. IOP Publishing, 2021.
- [22] Rashid, Taha M., Uday M. Nayef, Majid S. Jabir, and Falah A-H. Mutlak. "Synthesis and characterization of Au: ZnO (core: shell) nanoparticles via laser ablation." *Optik* 244 (2021): 167569.
- [23] Amendola, Vincenzo, Andrea Guadagnini, Stefano Agnoli, Denis Badocco, Paolo Pastore, Giulio Fracasso, Marco Gerosa, Federica Vurro, Alice Busato,

and Pasquina Marzola. "Polymer-coated silver-iron nanoparticles as efficient and biodegradable MRI contrast agents." *Journal of Colloid and Interface Science* 596 (2021): 332-341.

[24] Xu, Bing, Ren Guo Song, Chao Wang, and Wang Zhao He. "Effect of laser repetition rate on silver nanoparticles colloid." In *Advanced Materials Research*, vol. 538, pp. 1888-1891. Trans Tech Publications Ltd, 2012.

[25] Baladi, A., and R. Sarraf Mamoory. "Effect of laser wavelength and ablation time on pulsed laser ablation synthesis of Al nanoparticles in ethanol." In *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, vol. 5, pp. 58-65. World Scientific Publishing Company, 2012.

[26] Zamiri, Reza, Azmi Zakaria, Rahele Jorfi, Golnoosh Zamiri, Masoumeh Shokati Mojdehi, Hossein Abbastabar Ahangar, and Ali Khorsand Zak. "Laser assisted fabrication of ZnO/Ag and ZnO/Au core/shell nanocomposites." *Applied Physics A* 111, no. 2 (2013): 487-493.

[27] Solati, Elmira, Maryam Mashayekh, and Davoud Dorrnian. "Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation." *Applied Physics A* 112, no. 3 (2013): 689-694.

[28] Wahid, Sahib N. Abdul. "Study The Structural and Optical Properties of Silver Nanoparticles Prepared By Using Pulsed Laser Nd-YAG." *Al-Qadisiyah Journal Of Pure Science* 19, no. 4 (2014): 34-41.

[29] Mashayekh, Maryam, and Davoud Dorrnian. "Size-dependent nonlinear optical properties and thermal lens in silver nanoparticles." *Optik* 125, no. 19 (2014): 5612-5617.

[30] Abbasi, M., and D. Dorrnian. "Effect of laser fluence on the characteristics of Al nanoparticles produced by laser ablation in deionized water." *Optics and Spectroscopy* 118, no. 3 (2015): 472-481.

- [31] Podagatlapalli, G. Krishna, Syed Hamad, and S. Venugopal Rao. "Trace-level detection of secondary explosives using hybrid silver–gold nanoparticles and nanostructures achieved with femtosecond laser ablation." *The Journal of Physical Chemistry C* 119, no. 29 (2015): 16972-16983.
- [32] Mahdieh, Mohammad Hossein, and Behzad Fattahi. "Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence." *Applied surface science* 329 (2015): 47-57.
- [33] Valverde-Alva, M. A., T. García-Fernández, E. Esparza-Alegría, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, M. B. de la Mora, C. E. Márquez-Herrera, and JL Sánchez Llamazares. "Laser ablation efficiency during the production of Ag nanoparticles in ethanol at a low pulse repetition rate (1–10 Hz)." *Laser Physics Letters* 13, no. 10 (2016): 106002.
- [34] Habieb, Azhar A., Ahmad O. Soary, and Kahtan A. Mmohammed. "Effect of laser wavelength on the fabrication of gold nanoparticles by laser ablation." *IMPACT: International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences (IMPACT: IJRANSS)* 4, no. 4 (2016): 125-130.
- [35] Al-Dahash, Ghaleb, Nagham M. Obaid, and Hassan A. Majeed. "Core–Shell Properties of Au@ Ag and Ag@ Au Colloidal system Prepared by Laser Ablation." Vol.10 No.2, pp 823-828, 2017
- [36] Torrisi, L., and A. Torrisi. "Laser ablation parameters influencing gold nanoparticle synthesis in water." *Radiation Effects and Defects in solids* 173, no. 9-10 (2018): 729-739.
- [37] Khumaeni, Ali, Heri Sutanto, and Wahyu Setia Budi. "The Role of Laser Irradiance, Pulse Repetition Rate, and Liquid Media in the Synthesis of Gold Nanoparticles by the Laser Ablation Method using an Nd: YAG Laser 1064 nm at Low Energy." Vol 10, No 5 (2019)

- [38] Krishnakanth, K. N., Byram Chandu, M. S. S. Bharathi, Sai Santhosh Kumar Raavi, and S. Venugopal Rao. "Ultrafast excited state dynamics and femtosecond nonlinear optical properties of laser fabricated Au and Ag₅₀Au₅₀ nanoparticles." *Optical Materials* 95 (2019): 109239.
- [39] Shiju, E., Siji Narendran NK, and K. Chandrasekharan. "Enhanced nonlinear absorption and efficient power limiting action of Au/Ag@ graphite core-shell nanostructure synthesized by laser ablation." *Nano Express* 1, no. 3 (2020): 030026.
- [40] Mostafa, Ayman M., Eman A. Mwafy, Nasser S. Awwad, and Hala A. Ibrahim. "Au@ Ag core/shell nanoparticles prepared by laser-assisted method for optical limiting applications." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32, no. 11 (2021): 14728-14739.
- [41] Shiju, E., T. Abhijith, and KJJoML Chandrasekharan. "Nonlinear optical behavior of Au@ Ag core-shell nanostructures." *Journal of Molecular Liquids* 333 (2021): 115935.
- [42] Naser, Hameed, Z. Hassan, Sabah M. Mohammad, Haider Mohammed Shanshool, and Nabeel Z. Al-Hazeem. "Parameters Influencing the Absorbance of Gold-Silver Alloy Nanomaterials Using the Pulsed Laser Ablation in Liquid (PLAL) Approach: A Review." *Brazilian Journal of Physics* 52, no. 3 (2022): 100.
- [43] Ashour, Mohamed, Hameed G. Faris, Hanan Ahmed, Samar Mamdouh, Kavintheran Thambiratnam, and Tarek Mohamed. "Using Femtosecond Laser Pulses to Explore the Nonlinear Optical Properties of Au NP Colloids That Were Synthesized by Laser Ablation." *Nanomaterials* 12, no. 17 (2022): 2980.
- [44] Sugioka, Koji, Michel Meunier, and Alberto Piqué, eds. *Laser precision microfabrication*. Vol. 135. Springer, 2010.

- [45] Amendola, Vincenzo, and Moreno Meneghetti. "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles." *Physical chemistry chemical physics* 11, no. 20 (2009): 3805-3821.
- [46] Ismail, Raid A., Mayyadah H. Mohsin, Abdulrahman K. Ali, Khaleel I. Hassoon, and Sule Erten-Ela. "Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 119 (2020): 113997.
- [47] Duque, Johan S., Brayan M. Madrigal, Henry Riascos, and Yenny P. Avila. "Colloidal metal oxide nanoparticles prepared by laser ablation technique and their antibacterial test." *Colloids and Interfaces* 3, no. 1 (2019): 25.
- [48] Park, Hanbit, D. Amaranatha Reddy, Yujin Kim, Seunghee Lee, Rory Ma, and Tae Kyu Kim. "Synthesis of ultra-small palladium nanoparticles deposited on CdS nanorods by pulsed laser ablation in liquid: role of metal nanocrystal size in the photocatalytic hydrogen production." *Chemistry—A European Journal* 23, no. 53 (2017): 13112-13119.
- [49] Zhigilei, Leonid V., Zhibin Lin, and Dmitriy S. Ivanov. "Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion." *The Journal of Physical Chemistry C* 113, no. 27 (2009): 11892-11906.
- [50] Liu, Chunyi. A study of particle generation during laser ablation with applications. University of California, Berkeley, 2005.
- [51] Blázquez Sánchez, David. "The surface plasmon resonance of supported noble metal nanoparticles: characterization, laser tailoring, and SERS application." PhD diss., 2007.
- [52] Zimmer, Klaus. "Analytical solution of the laser-induced temperature distribution across internal material interfaces." *International journal of heat and mass transfer* 52, no. 1-2 (2009): 497-503.

- [53] Hu, Shengliang, Jun Liu, Jinlong Yang, Yanzhong Wang, and Shirui Cao. "Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots." *Journal of Nanoparticle Research* 13, no. 12 (2011): 7247-7252.
- [54] Amendola, Vincenzo, Stefano Polizzi, and Moreno Meneghetti. "Free silver nanoparticles synthesized by laser ablation in organic solvents and their easy functionalization." *Langmuir* 23, no. 12 (2007): 6766-6770.
- [55] Sakka, Tetsuo, Shuji Iwanaga, Yukio H. Ogata, Akira Matsunawa, and Tadashi Takemoto. "Laser ablation at solid–liquid interfaces: An approach from optical emission spectra." *The Journal of Chemical Physics* 112, no. 19 (2000): 8645-8653.
- [56] Sylvestre, J-P., Andrei V. Kabashin, E. Sacher, and M. Meunier. "Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution." *Applied Physics A* 80, no. 4 (2005): 753-758.
- [57] Mafuné, Fumitaka, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, Tamotsu Kondow, and Hisahiro Sawabe. "Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant." *The Journal of Physical Chemistry B* 105, no. 22 (2001): 5114-5120.
- [58] Chan, Wai-Lun, Robert S. Averback, David G. Cahill, and Alexei Lagoutchev. "Dynamics of femtosecond laser-induced melting of silver." *physical review B* 78, no. 21 (2008): 214107.
- [59] Ctvrtnickova, T., L. Cabalin, J. Laserna, V. Kanicky, and G. Nicolas. "Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy." *Applied surface science* 255, no. 10 (2009): 5329-5333.
- [60] Yang, G. W. "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals." *Progress in materials Science* 52, no. 4 (2007): 648-698.

- [61] Li, Y. T., J. Zhang, H. Teng, K. Li, X. Y. Peng, Z. Jin, X. Lu, Z. Y. Zheng, and Q. Z. Yu. "Blast waves produced by interactions of femtosecond laser pulses with water." *Physical Review E* 67, no. 5 (2003): 056403.
- [62] Gacek, Sobieslaw, and Xinwei Wang. "Dynamics evolution of shock waves in laser–material interaction." *Applied Physics A* 94, no. 3 (2009): 675-690.
- [63] Kelly, Roger, and Joshua E. Rothenberg. "Laser sputtering: part III. The mechanism of the sputtering of metals low energy densities." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 7 (1985): 755-763.
- [64] Webb, R. L., J. T. Dickinson, and G. J. Exarhos. "Characterization of particulates accompanying laser ablation of NaNO₃." *Applied spectroscopy* 51, no. 5 (1997): 707-717.
- [65] Povarnitsyn, M. E., T. E. Itina, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov. "Suppression of ablation in femtosecond double-pulse experiments." *Physical review letters* 103, no. 19 (2009): 195002.
- [66] Zhakhovskii, V. V., N. A. Inogamov, Yu V. Petrov, S. I. Ashitkov, and K. Nishihara. "Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials." *Applied Surface Science* 255, no. 24 (2009): 9592-9596.
- [67] Chehrghani, A., and M. J. Torkamany. "Nonlinear optical properties of laser synthesized Pt nanoparticles: saturable and reverse saturable absorption." *Laser Physics* 24, no. 1 (2013): 015901.
- [68] Xia, Qiangfei, and Stephen Y. Chou. "Applications of excimer laser in nanofabrication." *Applied Physics A* 98, no. 1 (2010): 9-59.
- [69] Amendola, Vincenzo, and Moreno Meneghetti. "Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles." *Physical chemistry chemical physics* 11, no. 20 (2009): 3805-3821.

- [70] Sasaki, Takeshi, Yoshiki Shimizu, and Naoto Koshizaki. "Preparation of metal oxide-based nanomaterials using nanosecond pulsed laser ablation in liquids." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 182, no. 3 (2006): 335-341.
- [71] Cho, Jeong-Moon, Jae-Kyu Song, and Seung-Min Park. "Characterization of ZnO nanoparticles grown by laser ablation of a Zn target in neat water." *Bulletin of the Korean Chemical Society* 30, no. 7 (2009): 1616-1618.
- [72] Bajaj, Geetika, Ankur Chaudhary, Hera Naaz, Brijesh Kumar, and R. K. Soni. "Laser ablation synthesis of Zn/ZnO core-shell nanoparticles." In *2007 International Workshop on Physics of Semiconductor Devices*, pp. 940-942. IEEE, 2007.
- [73] Zhigilei, Leonid V., Prasad BS Kodali, and Barbara J. Garrison. "A microscopic view of laser ablation." *The Journal of Physical Chemistry B* 102, no. 16 (1998): 2845-2853.
- [74] Fabbro, R., J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont. "Physical study of laser-produced plasma in confined geometry." *Journal of applied physics* 68, no. 2 (1990): 775-784.
- [75] Scaramuzza, Stefano, Mirco Zerbetto, and Vincenzo Amendola. "Synthesis of gold nanoparticles in liquid environment by laser ablation with geometrically confined configurations: insights to improve size control and productivity." *The Journal of Physical Chemistry C* 120, no. 17 (2016): 9453-9463.
- [76] Naser, Hameed, Haider Mohammed Shanshool, and Khalil Ibraheem Imhan. "Parameters Affecting the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Pulsed Laser Ablation in Liquid." *Brazilian Journal of Physics* 51, no. 3 (2021): 878-898.
- [77] Imam, Hisham, Khaled Elsayed, Mohamed A. Ahmed, and Rania Ramdan. "Effect of experimental parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation." (2012).

- [78]Kamat, Prashant V., Mark Flumiani, and Gregory V. Hartland. "Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation." *The Journal of Physical Chemistry B* 102, no. 17 (1998): 3123-3128.
- [79] Patra, Nandini, K. Akash, S. Shiva, Rohit Gagrani, H. Sai Pranesh Rao, V. R. Anirudh, I. A. Palani, and Vipul Singh. "Parametric investigations on the influence of nano-second Nd³⁺: YAG laser wavelength and fluence in synthesizing NiTi nano-particles using liquid assisted laser ablation technique." *Applied Surface Science* 366 (2016): 104-111.
- [80]Torrissi, L., and A. Torrissi. "Laser ablation parameters influencing gold nanoparticle synthesis in water." *Radiation Effects and Defects in solids* 173, no. 9-10 (2018): 729-739.
- [81] Amendola, Vincenzo, and Moreno Meneghetti. "What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, no. 9 (2013): 3027-3046.
- [82] Tinne, Nadine, Brigitte Kaune, Alexander Krüger, and Tammo Ripken. "Interaction mechanisms of cavitation bubbles induced by spatially and temporally separated fs-laser pulses." *PLoS One* 9, no. 12 (2014): e114437.
- [83] Mafuné, Fumitaka, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, Tamotsu Kondow, and Hisahiro Sawabe. "Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution." *The Journal of Physical Chemistry B* 104, no. 39 (2000): 9111-9117.
- [84] Bizi-Bandoki, Pavel, Stéphane Benayoun, Stéphane Valette, Bernard Beaugiraud, and E. Audouard. "Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment." *Applied Surface Science* 257, no. 12 (2011): 5213-5218.

- [85] Khlebtsov, B. N., and N. G. Khlebtsov. "On the measurement of gold nanoparticle sizes by the dynamic light scattering method." *Colloid Journal* 73, no. 1 (2011): 118-127.
- [86] Tyurnina, Anastasiya E., Vladimir Ya Shur, Roman V. Kozin, Dmitry K. Kuznetsov, and Evgeny A. Mingaliev. "Synthesis of stable silver colloids by laser ablation in water." In *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2013*, vol. 9065, p. 90650D. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [87] Simakin, A. V., V. V. Voronov, N. A. Kirichenko, and G. A. Shafeev. "Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment." *Applied Physics A* 79, no. 4 (2004): 1127-1132.
- [88] Zamiri, Reza, B. Z. Azmi, Hossein Abbastabar Ahangar, Golnoosh Zamiri, M. Shahril Husin, and Z. A. Wahab. "Preparation and characterization of silver nanoparticles in natural polymers using laser ablation." *Bulletin of Materials Science* 35, no. 5 (2012): 727-731.
- [89] Tyurnina, Anastasiya E., Vladimir Ya Shur, Roman V. Kozin, Dmitry K. Kuznetsov, and Evgeny A. Mingaliev. "Synthesis of stable silver colloids by laser ablation in water." In *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies 2013*, vol. 9065, p. 90650D. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [90] Barcikowski, Stephan, Ana Menéndez-Manjón, Boris Chichkov, Marijus Brikas, and Gediminas Račiukaitis. "Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow." *Applied Physics Letters* 91, no. 8 (2007): 083113.
- [91] Resano-Garcia, Amandine, Yann Battie, A. Koch, A. En Naciri, and N. Chaoui. "Influence of the laser light absorption by the colloid on the properties of silver nanoparticles produced by laser ablation in stirred and stationary liquid." *Journal of Applied Physics* 117, no. 11 (2015): 113103.

- [92] Jiang, Y., P. Liu, Y. Liang, H. B. Li, and G. W. Yang. "Promoting the yield of nanoparticles from laser ablation in liquid." *Applied Physics A* 105, no. 4 (2011): 903-907.
- [93] Kalus, Mark-Robert, Niko Bärsch, René Streubel, Emine Gökce, Stephan Barcikowski, and Bilal Gökce. "How persistent microbubbles shield nanoparticle productivity in laser synthesis of colloids—quantification of their volume, dwell dynamics, and gas composition." *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, no. 10 (2017): 7112-7123.
- [94] Baladi, Arash, and Rasoul Sarraf Mamoory. "Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles." *Applied Surface Science* 256, no. 24 (2010): 7559-7564.
- [95] Al-Mamun, Sharif Abdullah, Reiko Nakajima, and Takamasa Ishigaki. "Effect of liquid level and laser power on the formation of spherical alumina nanoparticles by nanosecond laser ablation of alumina target." *Thin Solid Films* 523 (2012): 46-51.
- [96] De Giacomo, A., M. Dell'Aglio, A. Santagata, R. Gaudiuso, O. De Pascale, P. Wagener, G. C. Messina, G. Compagnini, and S. Barcikowski. "Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, no. 9 (2013): 3083-3092.
- [97] Menéndez-Manjón, Ana, Philipp Wagener, and Stephan Barcikowski. "Transfer-matrix method for efficient ablation by pulsed laser ablation and nanoparticle generation in liquids." *The Journal of Physical Chemistry C* 115, no. 12 (2011): 5108-5114.
- [98] Fazio, Enza, Bilal Gökce, Alessandro De Giacomo, Moreno Meneghetti, Giuseppe Compagnini, Matteo Tommasini, Friedrich Waag et al. "Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: concepts and applications." *Nanomaterials* 10, no. 11 (2020): 2317.

- [99] Ghazi, Hanan Kaayem. "An Investigation Linear and Nonlinear Optical Properties of PVA Doped with Ag NPs Created by Nd-YAG Pulse Laser." PhD diss., Ministry of Higher Education, 2018.
- [100] Hemerik, Marcel. *Design of a mid-infrared cavity ring down spectrometer*. Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [101] Omar, M. Ali. *Elementary solid state physics: principles and applications*. Pearson Education India, 1975.
- [102] Pankove, Jacques I. "Solid state physical electronics series." *Optical Processes in Semiconductors*. Prentice-Hall, Inc (1971).
- [103] Parikh, Vastupal M. *Absorption spectroscopy of organic molecules*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company, 1974.
- [104] Hollas, J. Michael. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [105] Yahya, K. "Characterization of Pure and Dopant TiO₂ Thin Films for Gas Sensors Applications,"." PhD diss., Ph. D Thesis, University of Technology Department of Applied Science, 1-147, 2010.
- [106] Boyd, Robert W. *Nonlinear optics*. Academic press, 2020.
- [107] Menzel, Ralf. *Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [108] Sutherland, Richard L. *Handbook of nonlinear optics*. CRC press, 2003.
- [109] Pramodini, S. "Third-order optical Nonlinearity and optical Power limiting of organic Materials under cw laser Illumination." PhD diss., Manipal Institute of Technology, Manipal, 2015.
- [110] Kiasaleh, Kamran. "Performance of coherent DPSK free-space optical communication systems in K-distributed turbulence." *IEEE transactions on communications* 54, no. 4 (2006): 604-607.
- [111] Blau, W., H. Byrne, W. M. Dennis, and J. M. Kelly. "Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins." *Optics Communications* 56, no. 1 (1985): 25-29.

- [112] Sadigh, M. Khadem, M. S. Zakerhamidi, B. Rezaei, and K. Milanchian. "Environment effects on the nonlinear absorption properties of Methylene blue under different power of excitation beam." *Journal of Molecular Liquids* 229 (2017): 548-554.
- [113] Cumberbatch, E. "Self-focusing in non-linear optics." *IMA Journal of Applied Mathematics* 6, no. 3 (1970): 250-262.
- [114] Van Stryland, Eric W., and Mansoor Sheik-Bahae. "Z-scan measurements of optical nonlinearities." *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear materials* 18, no. 3 (1998): 655-692.
- [115] Sheik-Bahae, Mansoor, Ali A. Said, T-H. Wei, David J. Hagan, and Eric W. Van Stryland. "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam." *IEEE journal of quantum electronics* 26, no. 4 (1990): 760-769.
- [116] Neethling, Pieter H. "Determining non-linear optical properties using the Z-scan technique." PhD diss., Stellenbosch: University of Stellenbosch, 2005.
- [117] Dhinaa, A. N., and P. K. Palanisamy. "Z-Scan technique: To measure the total protein and albumin in blood." *J. Biomed. Sci. Eng* 3, no. 03 (2010): 285-290.
- [118] Sheik-Bahae, Mansoor, and Michael P. Hasselbeck. "OSA handbook of optics IV." *Third Order Optical Nonlinearities* (2000).
- [119] Yunus, Esmail Shahriariand W. Mahmood Mat. "Single beam Z-scan measurements of nonlinear refraction and nonlinear absorption coefficients in silver nano-fluid." *Am. J. Engg. & Applied Sci* 3, no. 1 (2010): 98-101.
- [120] Manshad, R. K. H., and Qusay MA Hassan. "Optical limiting properties of magenta doped PMMA under CW laser illumination." *Adv. Appl. Sci. Res.* 3, no. 6 (2012): 3696-3702.
- [121] Kelly, P. F. (2015). *Properties of Materials*. CRC Press. p. 355. ISBN 978-1-4822-0624-1
- [122] "Standard Atomic Weights: Gold". CIAAW. 2017.

- [123] Watt, Susan. *Silver*. Marshall Cavendish, 2003.
- [124] Lide, David R., ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. CRC press, 2004.
- [125] Charles, J. Pouchert. "The Aldrich library of infrared spectra." *Aldrich chemical* 1975 (1975): 291-292.
- [126] A. K. Yousif , " Chaeacterization of ZnO grown on different substrates using PLD" , Ph.D dissertation , University of Technology , Baghdad , Iraq ,(2010).
- [127] Darroudi, Majid, Mansor B. Ahmad, Reza Zamiri, Abdul Halim Abdullah, Nor Azowa Ibrahim, Kamyar Shameli, and M. Shahril Husin. "Preparation and characterization of gelatin mediated silver nanoparticles by laser ablation." *Journal of Alloys and Compounds* 509, no. 4 (2011): 1301-1304.
- [128] Mat Isa, Siti Zaleha, Rafidah Zainon, and Mahbubunnabi Tamal. "State of the Art in Gold Nanoparticle Synthesisation via Pulsed Laser Ablation in Liquid and Its Characterisation for Molecular Imaging: A Review." *Materials* 15, no. 3 (2022): 875.
- [129] Tilaki, R. M., A. Iraj Zad, and S. M. Mahdavi. "Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media." *Applied Physics A* 84 (2006): 215-219.
- [130] Alluhaybi, H. A., S. K. Ghoshal, WN Wan Shamsuri, B. O. Alsobhi, A. A. Salim, and G. Krishnan. "Pulsed laser ablation in liquid assisted growth of gold nanoparticles: Evaluation of structural and optical features." *Nano-Structures & Nano-Objects* 19 (2019): 100355.