جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل – كلية العلوم
قسم الفيزياء

دراسة أدوات تشخيص الخصائص الفيزيائية – الكيميائية للمواد النانوية

مشروع بحث مقدم الى مجلس كلية العلوم _ قسم الفيزياء
كجزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علم الفيزياء

من قبل الطالب

علي سعدي جواد عبد الكاظم

بأشراف

أ. م. د. حسين حاكم عبد بريسم

1445هـ **2024م**

بسم الله الرحمن الرحيم

قال تعالى :

(فَاصْبِرْ كَمَا صَبَرَ أُولُو الْعَزْمِ مِنَ الرُّسُلِ وَلَا تَسْتَعْجِل لَّهُمْ كَأَنَّهُمْ يَوْمَ يَرَوْنَ مَا يُوعَدُونَ لَمْ يَلْبَثُوا إِلَّا سَاعَةً مِّن نَّهَارٍ بَلَاغٌ فَهَلْ يُهْلَكُ إِلَّا الْقَوْمُ الْفَاسِقُونَ)

صدق الله العلي العظيم

﴿ سورة الأحقاف ، آية :- 35 ﴾

اقرار المشرف

أشهد إن إعداد البحث الموسوم بعنوان { **دراسة أدوات تشخيص الخصائص الفيزيائية – الكيميائية للمواد النانوية** } من قبل الطالب **(علي سعدي جواد عبد الكاظم)** . قد جرى تحت اشرافي في قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بابل كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في علوم الفيزياء .

التوقيع :-

المشرف :- **حسين حاكم عبد بريسم**

المرتبة العلمية :- **استاذ مساعد**

التاريخ :- / / **2024**

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءاً على التوصيات المتوفرة ارشح هذا البحث للمناقشة

التوقيع :-

اسم رئيس القسم الفيزياء :- **سميرة عدنان مهدي**

المرتبة العلمية :- **استاذ مساعد**

التاريخ :- / / **2024**

العنوان :- جامعة بابل_ كلية العلوم / قسم الفيزياء

الأهداء

بعد سنين من المشوار الدراسي ها نحن نعانق نهاية المطاف لم يكن الامر سهلا كان دائما مكللا بخطوات الصعاب والعثرات الا انها لم تزدنا الا اصرارا

الى من كلله الله بالهيبة والوقار

الى من علمني العطاء بدون انتظار

الى من احمل اسمه بكل افتخار ... والدي العزيز

الى ملاكي في الحياة

الى معنى الحنان والتفاني

الى بسمة الحياة وسر الوجود ... والدتي الغالية

لم نكن نصل ما وصلنا اليه لولا دعم احبتنا

شكرا لأساتذتنا لولاكم ما كنا ما نحن عليه الان

الباحث

الشكر والعرفان

لا يسعنا بعد الانتهاء من إعداد هذا البحث إلا أن أتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى استاذي الفاضل

الدكتور حسين حاكم عبد بريسم

الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث , حيث قدم لي كل النصح والإرشاد طيلة فترة الإعداد فله مني كل الشكر والتقدير .

كما لا يفوتني أن أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى كل دكاترة

قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بابل .

لهم مني كل الشكر و التقدير .

الباحث

الخلاصة :

عند تصنيع المواد بحجم النانو فإن التركيب الفيزيائي والتركيز الكيميائي للمواد الخام المستخدمة في التصنيع تلعب دوراً مهماً في خصائص المادة النانوية الناتجة، وهذا خلافاً لما يحدث عند تصنيع المواد العادية، وتتركب المواد عادة من مجموعة من الحبيبات والتي تحتوي على عدد من الذرات وقد تكون هذه الحبيبات مرئية أو غير مرئية للعين المجردة بناءً على حجمها، ويمكن ملاحظتها بواسطة الميكروسكوب، ففي هذه المواد يتفاوت حجم الحبيبات من مئات الميكرومترات إلى سنتيمترات، أما في المواد النانوية فإن حجم الحبيبات يكون في حدود 1 - 100 نانومتر.

هناك طريقتان لتصنيع حجم نانوي من المادة، إحداهما من الأعلى للأسفل (top-down)، حيث تبدأ هذه الطريقة بحجم محسوس من المادة محل الدراسة وتُصغّر شيئاً فشيئاً حتى الوصول إلى المقياس النانوي. ومن التقنيات المستخدمة في ذلك الحفر الضوئي، القطع، الكحت والطحن. وقد استخدمت هذه التقنيات للوصول إلى مركبات إلكترونية مجهرية كشرائح الكمبيوتر وغيرها، وأصغر حجم أمكن الوصول إليه في حدود 100 نانومتر ولازال البحث مستمراً في الحصول على أحجام أصغر من ذلك. أما الطريقة الأخرى فهي من الأسفل للأعلى (bottom-up)، حيث تبدأ هذه الطريقة بجزيئات منفردة كأصغر وحدة وتُجمَع في تركيب أكبر، وغالباً ما تكون هذه الطرق كيميائية، وتتميَز بصغر حجم النواتج (نانومتر واحد)، قلة هدر للمادة الأصلية والحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة.

يمكن فحص ودراسة خصائص المواد النانوية والتأكد من تركيبها باستخدام عدد من الأجهزة والتقنيات العلمية من أهمها: المجهر الإلكتروني الإنفاذي (TEM)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مجهر القوى الذرية (AFM) مع العوازل، وحيود الأشعة السينية (XRD) .... الخ.

جدول المحتويات

ت	العنوان	رقم الصفحة
	الخلاصة .	
الفصل الاول : مقدمة عامة		
1-1	مقدمة عامة .	1
2-1	تصنيف ادوات التشخيص	2
3-1	الهدف من البحث	5
الفصل الثاني أدوات تشخيص الخصائص الفيزيائية – الكيميائية		
1-2	مقدمة Introduction	7
2-2	حجم الدقائق / توزيع الحجم Particle Size / Size Distribution	8
1-2-2	تقنيات المايكروسكوب Microscopy Techniques	10
2-2-2	طريقة تشتت الضوء الديناميكي (DLS)	11
3-2-2	الترسيب بواسطة الطرد المركزي Centrifugal Sedimentation	13
3-2	التجمع والتكتل Aggregation and Agglomeration	13
4-2	شكل الدقائق النانوية Nanoparticles Shape	16
5-2	المساحة السطحية للدقائق النانوية Nanoparticles Surface Area	18
6-2	كيمياء السطح Surface Chemistry	19
7-2	شحنة السطح Surface Charge	20
8-2	الذوبانية و قابلية التشتت للدقائق النانوية	22
	المصادر	27-24

الفصل الاول

مقدمة عامة

الفصل الاول

1-1 مقدمة عامة

إن عملية تشخيص و توصيف التراكيب الصغيرة أو المواد ذات الحجم الصغير عند المقياس النانومتري تتطلب عادةً إستخدام أدوات تشخيص متقدمة. تتطلب عملية تشخيص المواد النانوية والتراكيب النانوية تطوير ومعينة لطرق التشخيص التقليدية ترقية المستخدمة لتشخيص المواد التقليدية ذات الحجم الكبير الغير نانوي. على سبيل المثال :[1]

1. حيود الأشعة السينية (XRD) تستخدم بشكل واسع لتحديد العوامل التالية للدقائق النانوية الأسلاك النانوية والأغشية الرقيقة :
   - حجم الحُبيبة البلورية .
   - التراكيب البلورية .
   - ثوابت الصفة المميزة للبلورات .

2. إستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM), المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) مع حيود الإلكترون بشكل واسع في تشخيص وتوصيف الدقائق النانوية وذلك للحصول على فكرة حول حجم ، شكل والعيوب الموجودة في المواد النانوية .
3. يُستخدم المطياف الضوئي لتحديد حجم نقاط الكم الأشباه الموصلات .
4. يُعتبر مجهر المجس الماسح (SPM) تقنية تشخيص حديثة نسبياً ولاقت تطبيق واسع في مجال النانوتكنولوجي . ويمكن تصنيف مجهر المجس الماسح (SPM) الى صنفين تتضمن :
   - ❖ المجهر النفقي الماسح (STM) .
   - ❖ مجهر القوة الذرية (AFM) .

و رُغم أن كل من (STM) و (AFM) هي : تقنيات تصوير السطح الحقيقي (الفعلي) التي تستخدم للحصول على صور السمات السطحية لموضع السطح مع التفاصيل الذرية (درجة الوضوح أو الدقة الذرية) في جميع الأبعاد الثلاثة ، إلا أنه بعد ضم الأجزاء الملحقة المصممة بشكل مناسب مع STM و AFM فيمكن إستخدامها في تطبيقات واسعة أُخرى مثل : التسنين أو الثلم النانوي ، الطباعة الحجرية النانوية ونماذج التجمع الذاتي . ويمكن دراسة جميع سطوح المواد الصلبة تقريباً سواء كانت صلدة أو طرية ، موصلة كهربائياً أو غير موصلة بإستخدام STM / AFM . كما يمكن دراسة السطوح في الوسط الغازي مثل الهواء أو الفراغ أو السائل. [2]

ولا تتطلب عملية التشخيص والتوصيف للتراكيب النانوية القائمة بذاتها على حدة فقط حساسية ودقة عالية بل درجة وضوح أيضاً عند المستوى الذري. وهنالك العديد من التقنيات المايكروسكوبية التي تلعب دوراً أساسياً في عملية تشخيص وتوصيف المواد ذات التركيب النانوي و التراكيب النانوية .

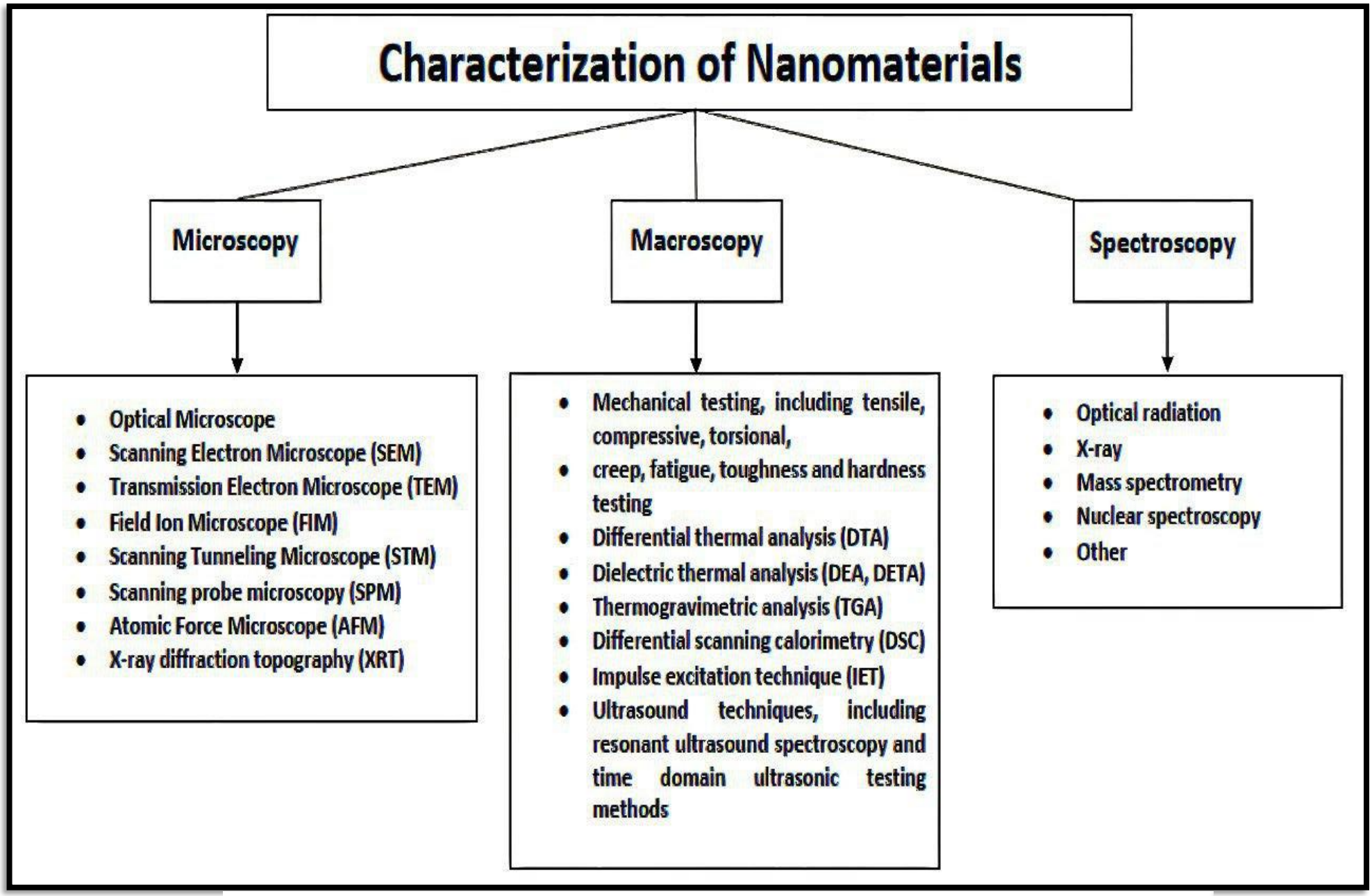
و يبدو أن نمنمة (تصغير الحجم الأجهزة لايُعتبر التحدي الوحيد ، فهنالك العديد من الظواهر الجديدة مثل الخواص الفيزيائية و قوى المدى القصير التي لا تلعب دوراً محسوساً أو عند مستوى التشخيص العياني ملحوظاً ولكن يمكن أن يكون لها تأثير مهم و كبير عند مستوى المقياس النانوي . [3]

2-1 تصنيف ادوات التشخيص

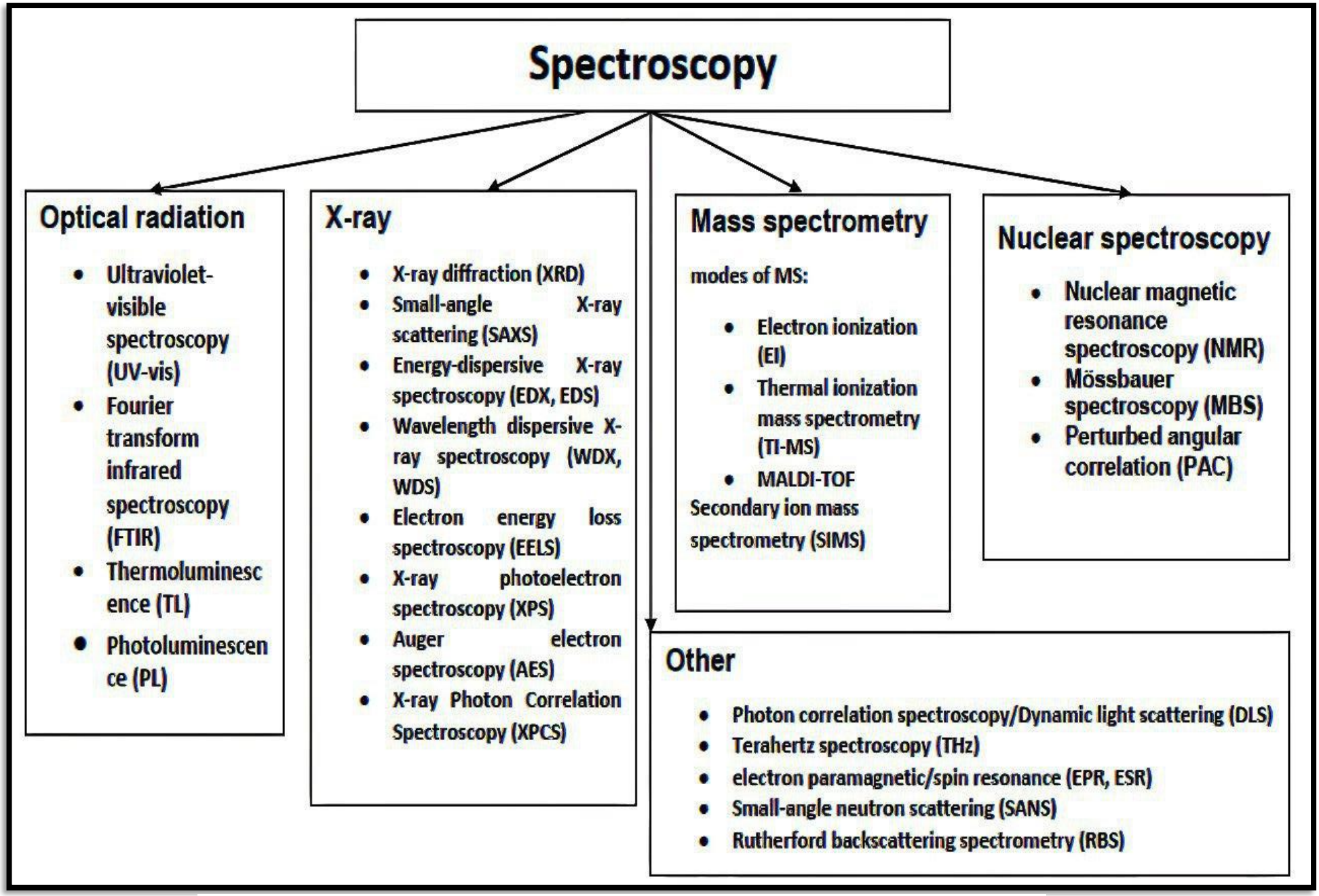
وبشكل عام ، يمكن تصنيف أدوات تشخيص و توصيف المواد النانوية الى ثلاثة أصناف تتضمن :

1. التشخيص المجهري
2. التشخيص المطيافي
3. التشخيص العياني

كما مبين في الشكل (1-1) [4] , وكل صنف من هذه الأصناف يمكن أن يُقسم الى أقسام فرعية ، على سبيل المثال ، يمكن تصنيف التشخيص المطيافي الى الإشعاع الضوئي ، الأشعة السينية X - rays ، المطياف الكتلي... الخ كما مبين في الشكل (1-2) . [5]



الشكل(1-1) أدوات تشخيص و توصيف المواد النانوية Nanomaterials Characterization Tools



الشكل(2-1) تصنيف التشخيص المطيافي Spectroscopy Characterization

3-1 الهدف من البحث

الفصل الثاني

أدوات تشخيص الخصائص الفيزيائية – الكيميائية

الفصل الثاني

أدوات تشخيص الخصائص الفيزيائية – الكيميائية

1-2 مقدمة Introduction

من المعلوم أن المواد النانوية لها خواص فيزيائية كيميائية مختلفة تماماً عن المواد التقليدية الكبيرة الحجم التي لها نفس التركيب الكيمياوي خفض حجم (أي التركيب الكيمياوي مماثل للتركيب الكيمياوي للمواد النانوية) . والدقائق الى المقياس النانوي ، فإنه في أغلب الأحيان تتغير الخصائص الأساسية للمادة مؤدية بذلك الى الحصول على خواص جديدة ومختلفة تماماً عن الخواص القديمة عند حجم الحجم الغير نانوي) على سبيل المثال : الدقائق الكبير المواد التي كانت معتمة وغنية بالألوان تصبح شفّافة. المواد العازلة تصبح موصلة. إنخفاض درجة حرارة الإنصهار للدقائق النانوية بشكل واضح عندما ينخفض حجمها تحت الحجم . 100 nm وعندما ينخفض حجم الدقائق فإن نسبة الذرات الموجودة في السطح نسبةً الى الذرات الموجودة في داخل الدقائق تزداد . لذا ، الأجسام النانوية لها مساحة سطحية لكل وحدة كتلة كبيرة

جداً و أعلى بكثير من الدقائق الكبيرة. إن الزيادة في نسبة المساحة السطحية الى الحجم يؤدي الى الزيادة في الطاقة السطحية للدقائق و هذا يجعلها أكثر فعالية . وجدير بالذكر ، أن أهم التحديات الرئيسية في تحديد الخطورة الناتجة من المواد النانوية هو تنوعها الواسع انظر الشكل (2-1) ليس فقط من حيث الحجوم المختلفة بل أيضاً : الأشكال المختلفة التراكيب الكيمياوية المختلفة كيمياء السطح المختلفة شحنة السطح المختلفة و المشكلة الإضافية هي إمكانية أو إحتمالية وجود الشوائب ، على سبيل المثال ، عند إجراء أي تقييم بيولوجي للمادة النانوية فإنه من المهم جداً معرفة وبشكل تام ماهي المادة المطلوب إختبارها . [6]

وبشكل عام ، يمكن تصنيف الخواص الفيزيائية الكيميائية للمواد النانوية الى ثلاثة مجاميع رئيسية وهذه المجاميع الرئيسية الثلاثة يمكن أن تُجيب على الأسئلة الأساسية (الجوهرية) المرتبطة (المتعلقة) بعملية تشخيص المواد النانوية : [7]

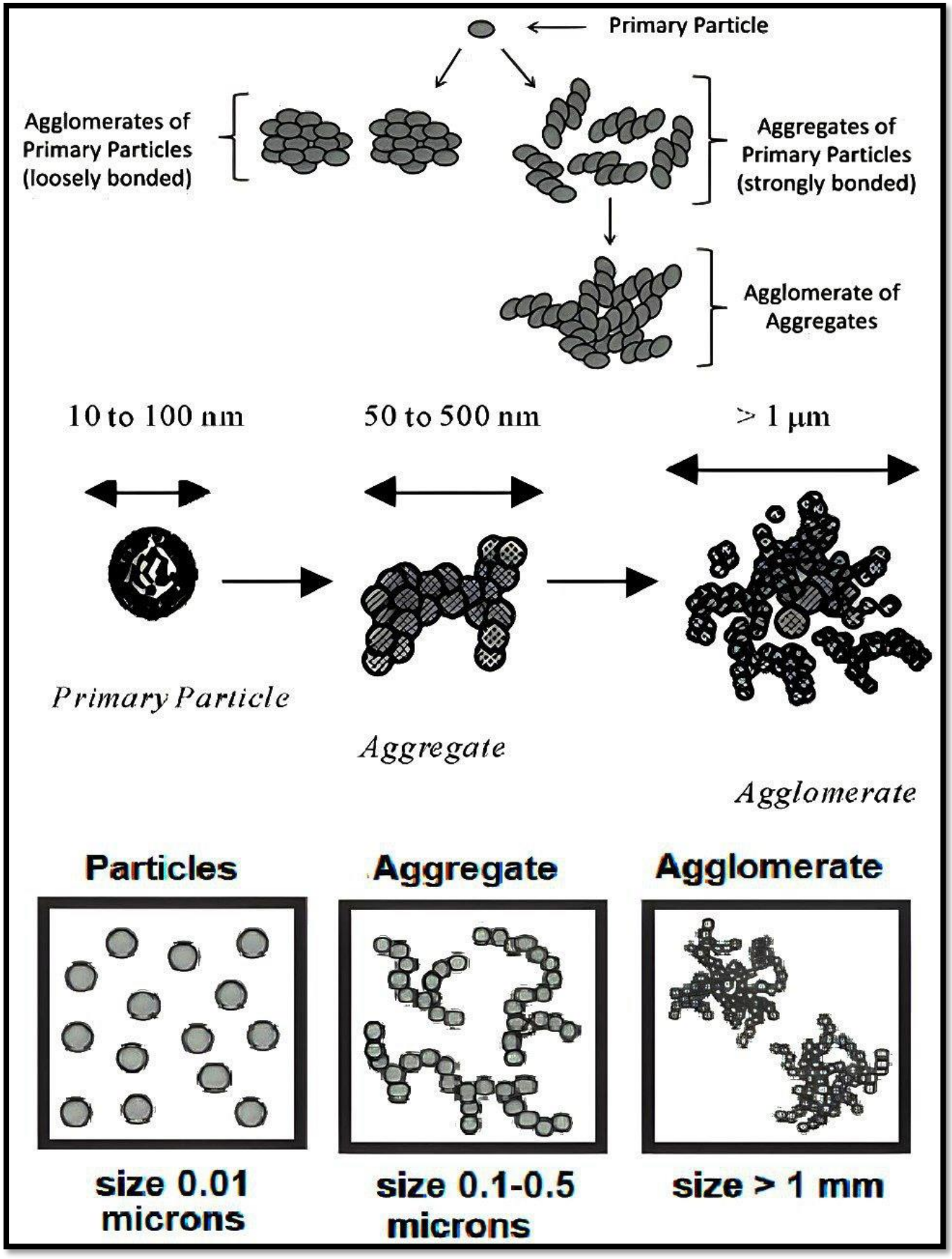
2-2 حجم الدقائق / توزيع الحجم Particle Size / Size Distribution

بصورة عامة ، يلعب حجم الدقائق دوراً أساسياً في خواص المواد النانوية Properties . لذا ، فإن تحديد العوامل التالية يُعتبر من المهام الأساسية في علم و تكنولوجيا المواد النانوية : [8]

1) أبعاد الأجسام النانوية Nano - objects Dimensions
2) تكتلات الأجسام النانوية Nano - objects Agglomerates
3) تجمعات الأجسام النانوية Nano - objects

ويُرمز الى تكتلات و تجمعات الأجسام النانوية بالرمز (NOAAs) (انظر الشكل (2-2)) ومن الضروري ليس فقط حساب ومعرفة حجم الدقائق بل أيضاً توزيع حجم الدقائق. وكلا العاملين لهما تأثير كبير على الخواص المختلفة لتكتلات و تجمعات الأجسام النانوية : [8,9]

- المقاومة الميكانيكية Mechanical Strength
- الكثافة Density
- الفعالية الكيميائية Chemical Activity
- الخواص الكهربائية Electrical Properties
- الخواص الحرارية



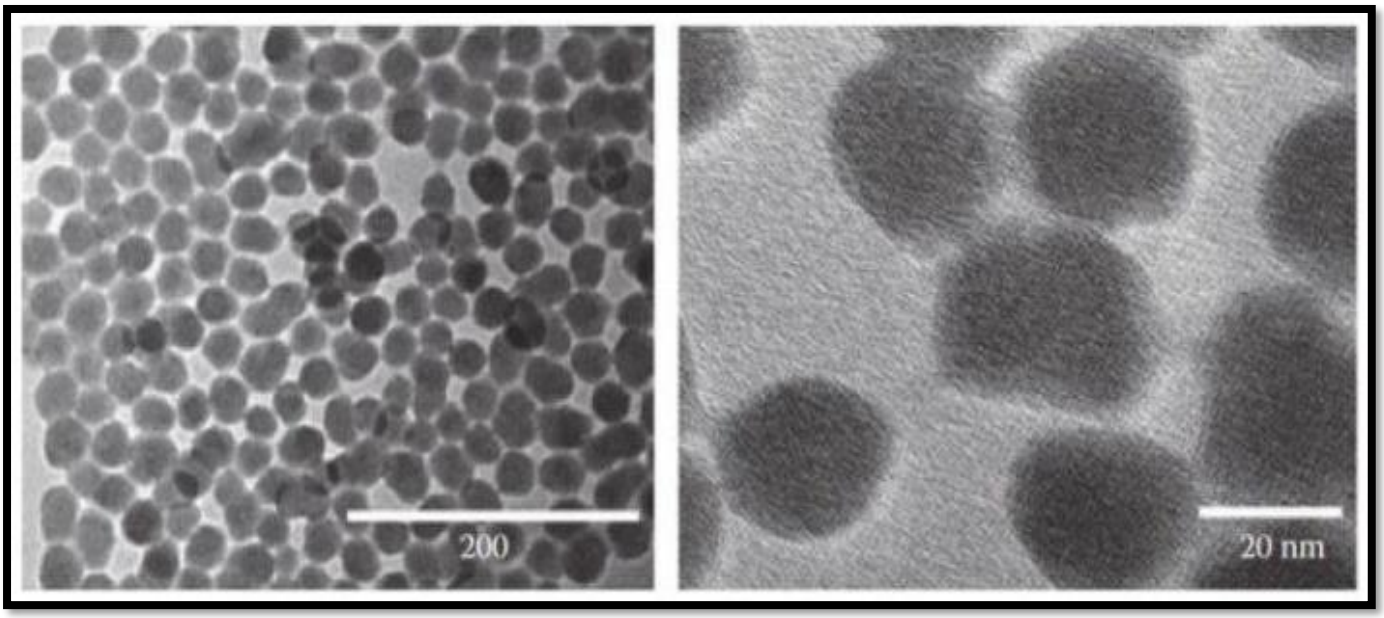
الشكل (2-2) الدقائق الرئيسية والدقائق الثانوية (التجمعات والتكتلات) . [9]

يمكن تحديد حجم الدقائق Particle Size و توزيع حجمها Size Distribution باستخدام العديد من التقنيات و الأجهزة :

1-2-2 تقنيات المايكروسكوب Microscopy Techniques

يمكن إستخدام تقنيات المايكروسكوب لدراسة مدى واسع من المواد و التوزيع الواسع لحجومها . وتتضمن هذه التقنيات على سبيل المثال ، إستخدام المجاهر الضوئية Optical Light Microscopes ، مجاهر الإلكترون الماسح (SEM) Scanning Electron Microscopes ومجاهر الإلكترون النافذ (TEM) Transmission Electron Microscopes . ويُحدّد إختيار الجهاز أو التقنية بصورة رئيسية بواسطة مدى الحجم للدقائق ، قوة التكبير والدقة أو درجة الوضوح المطلوبة . ويمكن التعامل بسهولة مع المجاهر الضوئية مقارنةً مع المجاهر الإلكترونية إلا أنها محدّدة من حيث قوة التكبير و درجة الوضوح (الدقة). ويمكن من أنواعها خلال المجهر الضوئي تحليل الدقائق بجميع و من ضمنها الألياف عند مدى الحجم الذي يتراوح مابين (0.2 um to 5 mm) أما بالنسبة الى المجهر الإلكتروني الماسح SEM ، فيمكن إستخدامه عند قوة تكبير ودقة أعلى حيث يكون مناسباً للدقائق عند مدى الحجم الذي يتراوح مابين (0.01-1000 um) . ويعتمد الحد الأدنى على نوعية الجهاز المستخدم . [10]

أخيراً ، يمكن إستخدام المجهر الإلكتروني النافذ TEM عند مدى الحجم (10 - 0.001) مع دقة موضعية (درجة وضوح موضعية) . وله القابلية على تصوير مسافات الشبكة البلورية . وعلى أية حال ، تقنيات المجهر الإلكتروني لاتزودنا بتقييم إحصائي ومقارنةً ومع تقنيات قياس الحجم الأخرى ، فإنها تكون عادةً بطيئة ، عالية الكلفة يمكنها فحص فقط كمية صغيرة جداً من الدقائق في كل مرة . ورغم ذلك ، إذا كانت تكتلات و تجمعات الأجسام النانوية NOAAS تمثل العينة بأكملها ، فإن هذه الطرق تقنيات المجاهر يمكن أن تزودنا بمعلومات مفيدة أضف الى ذلك ، فإن عملية تحضير العينة لأغراض التحليل المجهري على سبيل المثال ، تخفيف العينة أو طريقة تجفيف العينة يمكن أن تؤدي الى تكون بعض العيوب نتيجة عمليات التحضير والتي تؤثر بدورها على نتائج القياسات. [11]

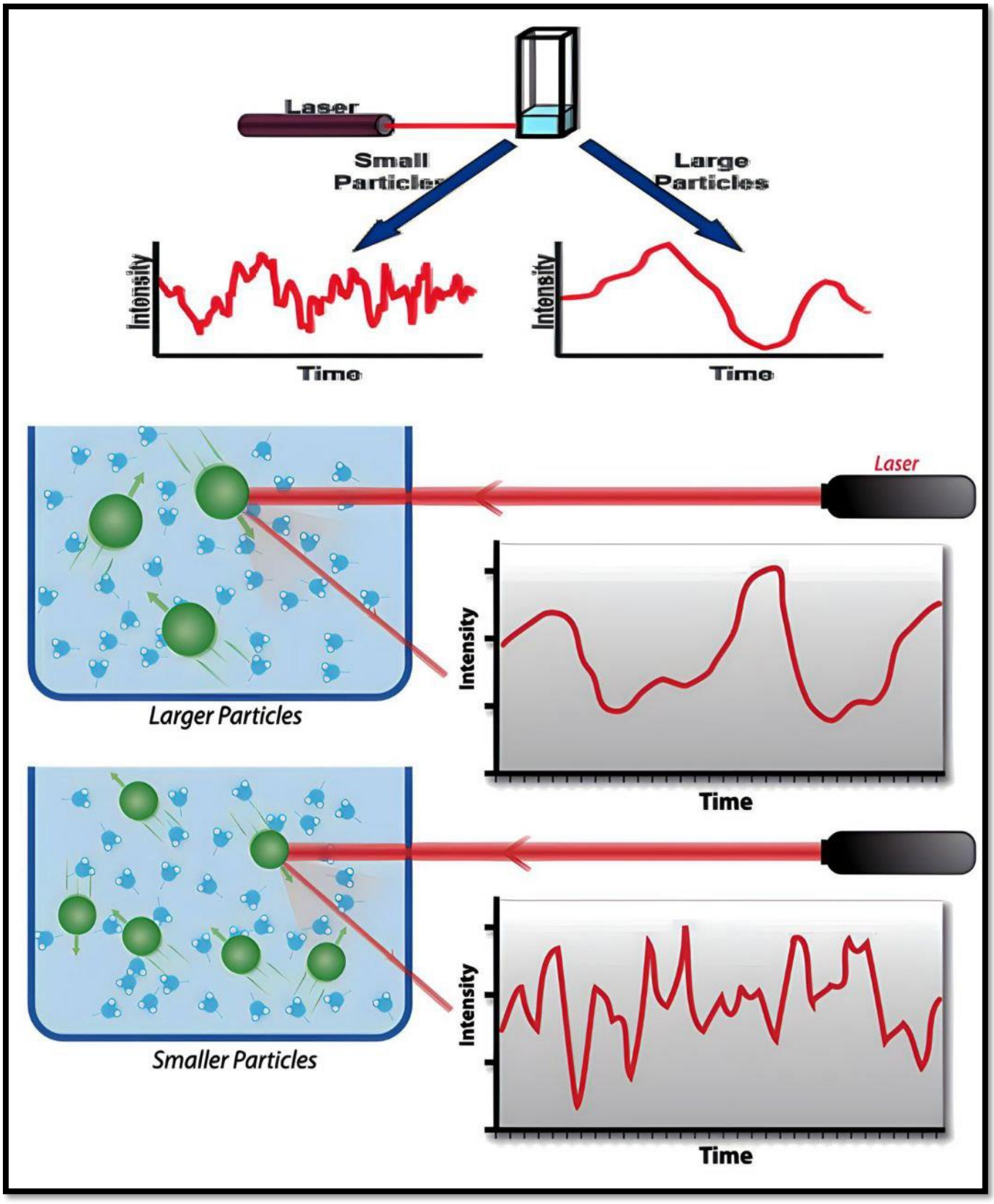


الشكل (2-3) يبين تقنية TEM لتحديد حجم القائق النانوية للسيليكا [12].

2-2-2 طريقة تشتت الضوء الديناميكي (DLS)

طريقة أُخرى يمكن إستخدامها لتحديد حجم الدقائق / توزيع الحجم وفقاً للعلاقة مابين سلوك الدقائق وحجمها. وبالنسبة للأجسام النانوية التي تُعامل كأجسام كروية تُستخدم هذه الطريقة (طريقة تشتّت الضوء الديناميكية DLS) بشكل رئيسي عندما تواجه حزمة الضوء الأحادي الطول الموجي Beam of Monochromatic Light محلولاً حاوياً على دقائق ، فإن الضوء سوف يتشتت في جميع الإتجاهات كدالة لحجم و شكل هذه الدقائق Size and Shape of Particles كما مبين في الشكل (2-4) . و يتم عادةً في تجربة DLS توجيه حزمة الليزر بإتجاه تشتّت الدقائق Nanoparticle Dispersion و التذبذبات Fluctuations في شدة الضوء المشتت Scattered Light يتم مراقبتها من خلال كاشف الفوتون Photon Detector و من ثم يتم تحديد العلاقة مابين الشدة Intensity و حجم الكرة الإفتراضي Hypothetical Sphere Size . [13]

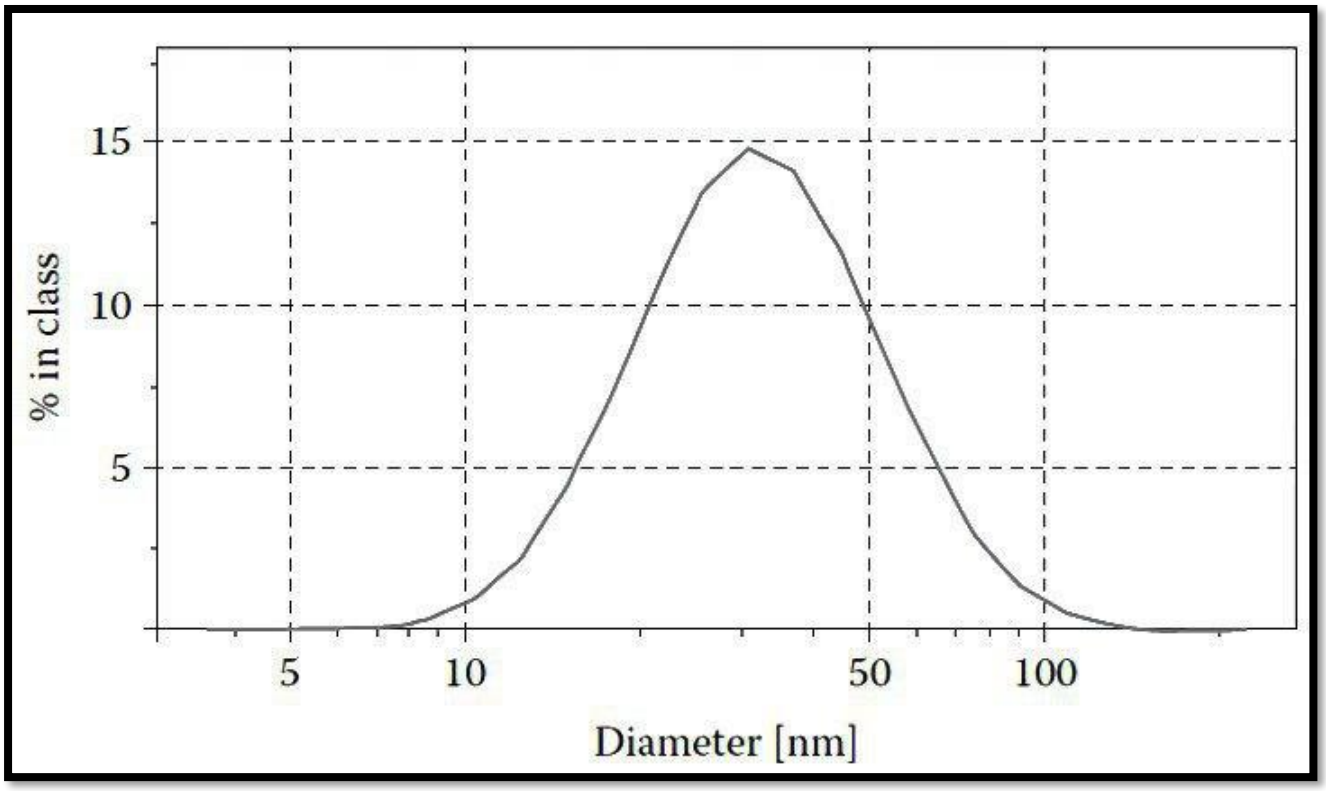
وبشكل عام ، كلما كان تشتّت الدقائق كبيراً كلما كان توزيع الحجم واسعاً.



الشكل (2-4) تقنية تشتت الضوء الديناميكي (DLS) . [14]

3-2-2 الترسيب بواسطة الطرد المركزي Centrifugal Sedimentation

تقنية أخرى لحساب توزيع حجم الدقائق للمادة المشتتة في السائل . ويمكن من خلالها قياس . ويمكن من خلالها قياس حجم الدقائق في المدى (m5-0.1) . وتعتمد طرق الترسيب بواسطة الطرد المركزي على معدل سرعة NOAAS (تجمعات تكتلات الأجسام النانوية) . ويعتمد حساب حجم الدقائق على قانون. وهذه الطريقة لها بعض العيوب والأخطاء الممنكة مقارنةً مع طريقة DLS . وعلى أية حال ، فإن تركيز القياس يكون منخفض جداً لذا ، فإن التخفيف الكبير يكون ضرورياً (انظر الشكل 2-5) . [15]



الشكل (2-5) توزيع الحجم وفقا للشدة لدقائق السيليكا النانوية . [16]

3-2 التجمع والتكتل Aggregation and Agglomeration

وفقاً للمواصفة ISO / TS 1,27687 : 2008 ، يُشير مفهوم التجمعات Aggregates الى الدقائق الرئيسية Primary Particles المندمجة (الملتحمة) Bonded or Fused مجموعة كثيفة من الدقائق Dense Cluster of Particles أو المرتبطة بواسطة أواصر قوية Strong Bonds و لها مساحة سطحية خارجية External Surface Area أصغر بكثير من مجموع المساحات السطحية المحسوبة

Calculated Surface Areas للمكونات المنفردة Individual Components . والقوى المثبتة Holding Forces للتجمع معاً هي قوى قوية شديدة ، على سبيل المثال ، أواصر تساهمية Covalent Bonds . [17]

ومن ناحية أخرى ، فإن التكتلات Agglomerates مجموعة أقل كثافة من الدقائق Less Dense Cluster of Particles, هي عبارة عن :

1) دقائق Particles
2) أو تجمعات Aggregates
3) أو خليط من الإثنين Mixture of Two مرتبطة بواسطة أواصر ضعيفة أو مرتخية إرتباط (ضعيف) .

والقوة المستخدمة لتثبيت التكتلات معاً Holding Forces هي قوى ضعيفة Weak Force على سبيل المثال ، قوى فاندر والز .التكتلات ويُطلق أيضاً على التجمعات Aggregates و Agglomerates إسم الدقائق الثانوية بينما يُطلق على الدقائق الأحادية (الغير متجمّعة أو الغير متكتلة) إسم الدقائق الرئيسية .

إن حالة التجمع التكتل Aggregation / Agglomeration تُشير الى عدد الدقائق الثانوية Secondary Particles مقارنةً مع العدد الكلي للدقائق الرئيسية Total Number of Primary Particles في الوسط العالق Suspension Medium بالإضافة الى عدد الدقائق الرئيسية Primary Particles في التجمع / التكل Aggregation / Agglomeration . [18]

إن إحتمالية بقاء الذرة المشتتة أحادية Single - dispersed Particle أو تكون التجمع التكتل Aggregation / Agglomeration يعتمد بشكل رئيسي على إحتمالية :

- ❖ التصادمات ما بين دقيقة نانوية و دقيقة نانوية أُخرى .
- ❖ الطاقة الميكانيكية أو الحرارية النسبية Relative Mechanical or Thermal Energy للدقائق عندما يحدث التفاعل ما بينها .

إن عملية تشتّت الأجسام النانوية Dispersion of Nano - objects لا تتم فقط من خلال السيطرة على المسافة مابين الدقائق بل أيضاً من خلال التوازن Balance ما بين الدقائق Particles ومحيطها

Surroundings . لذا ، الإضطرابات البسيطة light Perturbations في خواص وسط التشتت Dispersing Medium مثل : [18]

1) درجة الحرارة Temperature

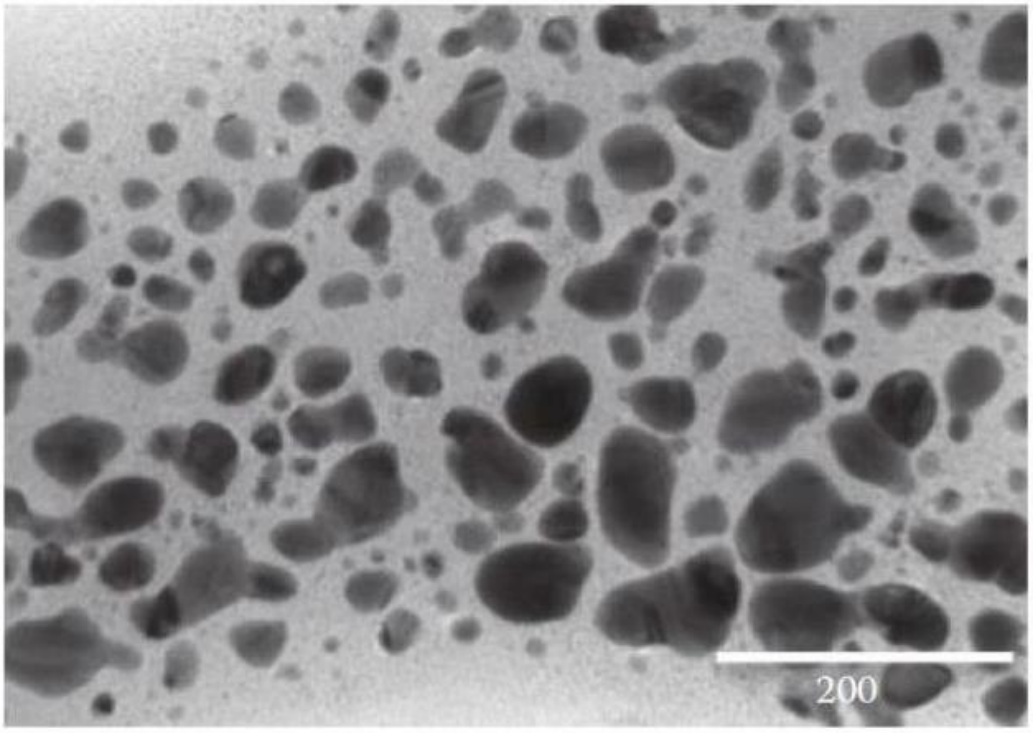
2) الأس الهيدروجيني PH

3) المقاومة الأيونية Ionic Strength

4) أو وجود الجزيئات البيولوجية Biological Molecules

يمكن أن يؤدي الى تغيّر كبير في النظام بأكمله (برمته) . من هنا ، تُعتبر الظروف التي يتم عندها تحضير العينة Sample Preparation عاملاً أساسياً و حاسماً Crucial Factor للحصول على النتائج المعوّل عليها Reliable Results .

وبشكل عام ، الطرق المستخدمة لتحديد حالة التكتل و التجمع هي بشكل رئيسي نفس التقنيات المستخدمة لقياس حجم الدقائق الرئيسية Primary Particles . و يجب أخذ الحيطة والحذر خلال عملية تحضير العينة Sample Preparation و التحليل وذلك لتجنّب العيوب الناتجة من عملية التحضير Artifacts و بشكل خاص عند إستخدام الطريقة التي تزودنا بصور ثنائية الأبعاد (2D) مثل SEM انظر الشكل(2-6) .



الشكل(2-6) تجمع دقائق الفضة النانوية . [19]

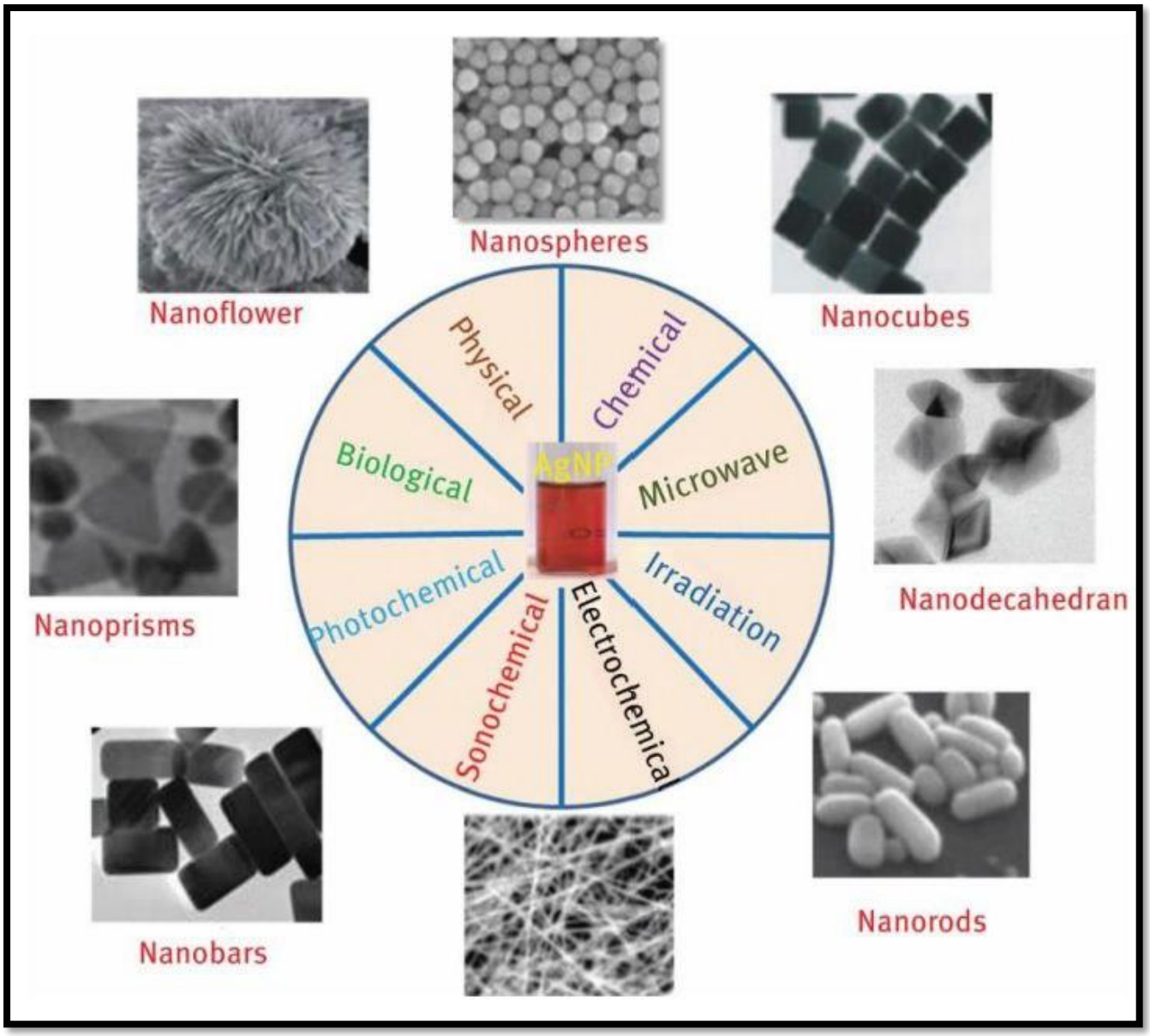
و جدير بالذكر ، بأن غياب المعلومات حول حالة تشتّت الدقائق Dispersion State ربما تؤدي الى الحصول على تفسيرات خاطئة للنتائج التجريبية و بالتالي الحصول على معلومات خاطئة . أضف الى ذلك ، أن حالة التجمع Aggregate أو التكتل Agglomerate رُبما تؤدي الى تغيّرات كبيرة في سلوك المواد النانوية Nanomaterials Behavior ، على سبيل المثال ، ربما تؤدي الى تغيّرات خطيرة في جُرعة الأجسام النانوية الفعالة Effective Dose of Nano - objects و بالتالي تُغيّر من سلوكها المطلوب في الجسم الحي . [20]

4-2 شكل الدقائق النانوية Nanoparticles Shape

إن الدقائق النانوية الهندسية Engineered Nanoparticles ذات التركيب الكيمياوي المتطابق Identical Composition يمكن أن تنتيج بمدى واسع من الأشكال Shapes مثل الكرات Sphere ، الألياف Fibers ، و الصفائح كل شكل من هذه الأشكال له خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة Plates . ويُحدد شكل الدقائق بشكل رئيسي بواسطة تناظر مكونات حبيباته البلورية وبواسطة القيمة الدنيا للطاقة الحرة Free Energy للسطح وللداخل Bulk and Surface . إن خواص الدقائق النانوية Nanoparticles مثل : [21]

- معدل الإنحلال Dissolution Rate
- سلوك التجمع Aggregation Behavior
- درجة توفر المواقع الفعالة بين المواقع الأخرى Availability of Reactive Sites

ترتبط بشكل مباشر مع شكل الدقائق النانوية Nanoparticles . ويمكن تشخيص الدقائق النانوية بشكل رئيسي من خلال تحليل صور SEM TEM SM Images . الشكل (2-7) يبين الأشكال المختلفة للدقائق النانوية Nanoparticles Shapes . [22]



الشكل (2-7) يبين الأشكال المختلفة للدقائق النانوية Nanoparticles Shapes . [22]

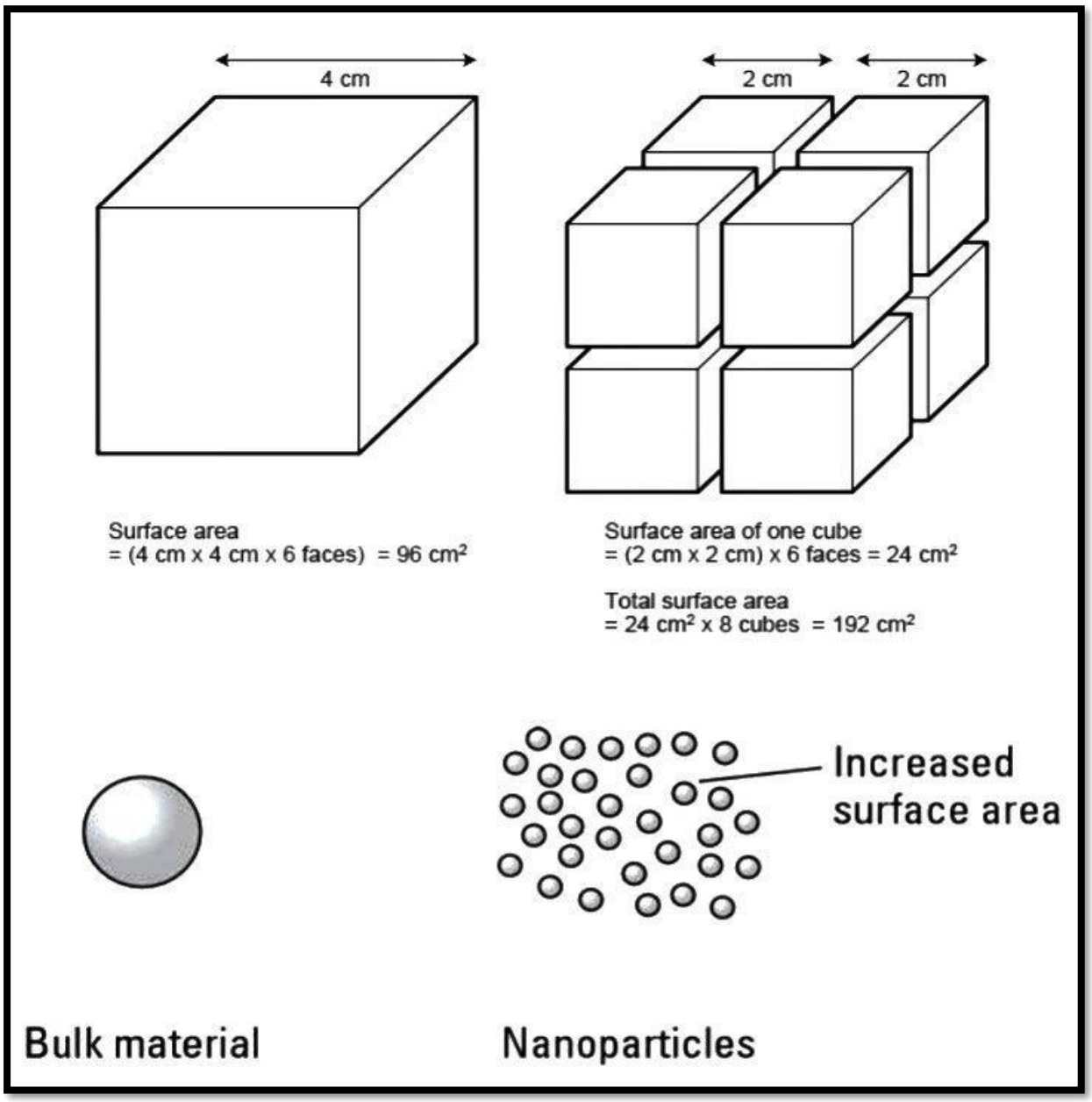
وعلى أية حال ، لابد من أخذ الحيطة والحذر خلال عملية تحضير وتحليل العينة لغرض تجنّب النتائج الخاطئة Misleading Results نتيجة تأثيرات الإتجاه Orientation Effects والعيوب الناتجة من وجود التجمعات Aggregates والمواد الملوثة Contaminants . ولوحظ بأن المواد النانوية ذات الأشكال المختلفة ولها تركيب كيمياوي متطابق (مماثل أي لها نفس التركيب الكيمياوي) تؤدي الى الحصول على خواص مختلفة على سبيل المثال ، يمكن أن نحصل على إستجابة بيولوجية مختلفة .**[23]**

5-2 المساحة السطحية للدقائق النانوية Nanoparticles Surface Area

تشير المساحة السطحية Surface Area للدقائق النانوية الى كمية السطح الممكن الوصول إليه في العينة Accessible Surface عندما تتعرض الى أطوار الإمتزاز الغازية أو السائلة انظر الشكل (2-8) . ويُعبّر عن المساحة السطحية من خلال : [24]

1) مساحة السطح النوعي الكتلي (m^2 / g)

2) أو مساحة السطح النوعي الحجمي (m^2 / cm^3) Area .



الشكل (2-8) مفهوم المساحة السطحية في دقائق النانوية . [25]

أي أن الكمية الكلية للمساحة Total Quantity of Area يتم قياسها ، إما من خلال كتلة العينة Sample Mass أو حجم العينة Sample Volume (ISO / TR 13014 : 2012) . و تُقاس المساحة السطحية للمادة النانوية Surface Area of Nanomaterial في أغلب الأحيان من خلال الإمتزاز الفيزيائي للغاز الخامل Physical Adsorption of Inert Gas عادة النتروجين Nitrogen بإستخدام طريقة (BET) (1938) Brunauer , Emmett and Teller . و على أية حال ، قياسات طريقة BET للمساحة السطحية تُنفّذ فقط على المساحيق الجافة Dry Powders و هو المحدد الرئيسي لهذه الطريقة . أضف الى ذلك ، تحليل المساحة السطحية Analysis of Surface Area للعديد من المواد النانوية Nanomaterials مثل : [26]

- Systems Hydrated Polymeric Nanoparticle
- Micro and Nanoemulsion
- Nanoliposomes
- Dendrimers

لا يمكن تنفيذها بالشكل المطلوب نتيجة العيوب Artifacts الناتجة من عملية تجفيف العينة أو صعوبة إستعادة العينة . [27]

6-2 كيمياء السطح Surface Chemistry

بشكل عام ، التركيب الكيمياوي للطبقات الخارجية للمادة النانوية يُحدّد بشكل كبير طاقتها وفعاليتها الكيميائية . إن كيمياء السطح Surface Chemistry لها أهمية كبيرة وترتبط إرتباط مباشر مع العوامل التالية : [28]

1) تكتل المادة النانوية Nanomaterial Agglomeration
2) تجمع المادة النانوية Nanomaterial Aggregation
3) التفاعل مع الوسط المحيط Interaction with its Surroundings

و من خلال السيطرة على كيمياء السطح للمواد النانوية ، فإنه يمكن الحصول على الطلاء السطحي أو الوظيفة السطحية للمادة النانوية -Well controlled Surface Coating Functionalities المناسبة للعديد من مجالات التطبيق . إن الدقائق النانوية Nanoparticles رُبما يكون لها زيادة مطردة في التكيف مع عملية المداواة Therapy ، الإيصال الدوائي Medicine Delivery ، و التشخيص Diagnostics . و على أية حال ، فإن عملية تحديد هوية وكمية المجاميع الوظيفية Functional Groups المرتبطة بسطح الدقائق النانوية يعتبر التحدي الأكبر لأنها تُطلى بكمية صغيرة جداً من الجزيئات الصغيرة Small Molecules . [29]

أما أهم التقنيات المستخدمة في تحديد التركيب الكيمياوي للسطح Surface Composition و الترتيب الذري لسطح الدقائق النانوية Nanoparticles Atomic Arrangements فهي :

- Auger Electron Spectroscopy
- XPS
- SIMS

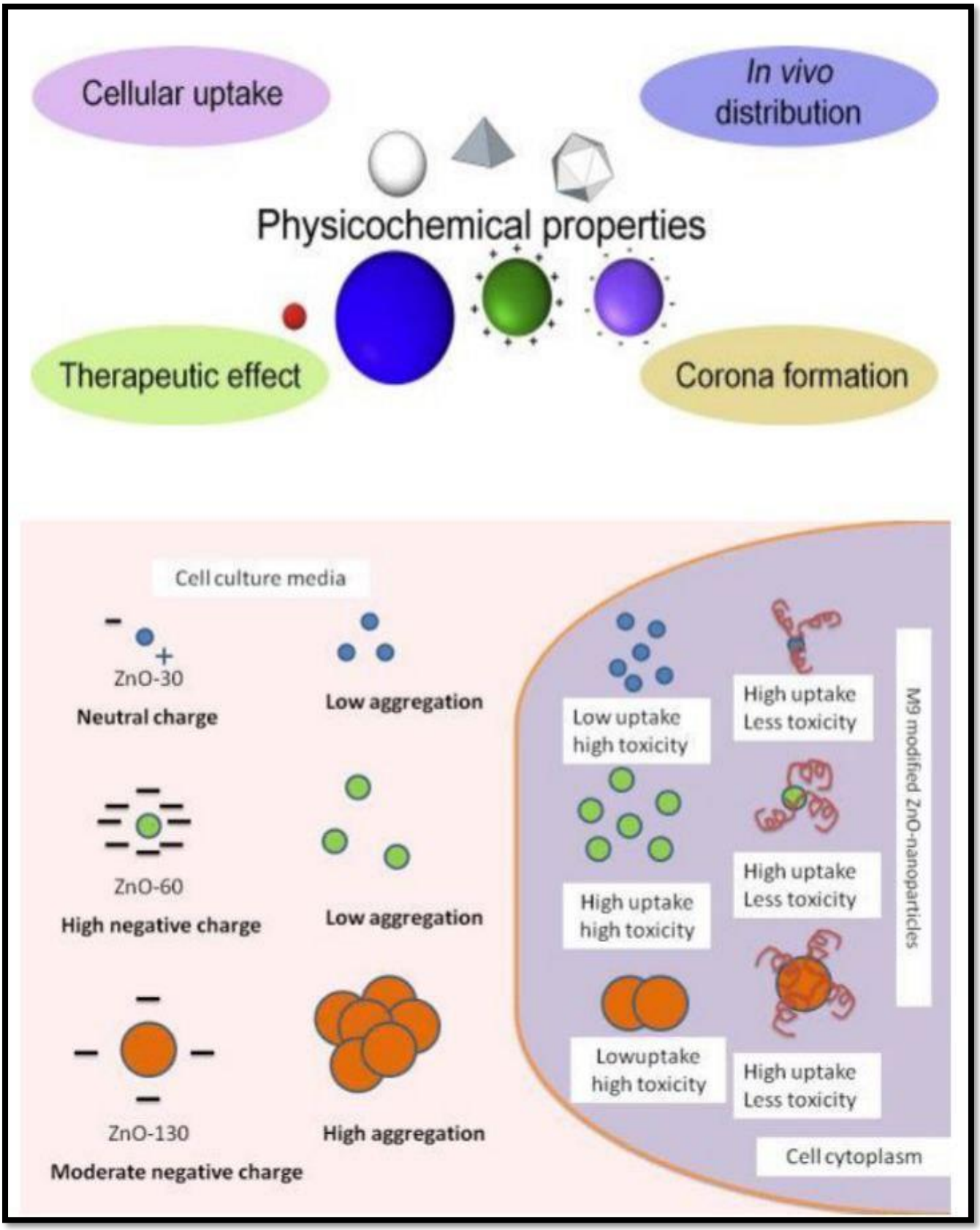
وأظهرت الدراسات بأن كيمياء السطح يمكن أن تلعب دوراً أساسياً في تحديد خطورة الدقائق النانوية ، حيث لوحظ بأن الدقائق النانوية لنفس المادة ولكن لها كيمياء سطح مختلفة سيكون لها خواص مختلفة من حيث إمتصاص الخلايا Cell uptake ومظهر السميّة Toxicological Profile . [29]

7-2 شحنة السطح Surface Charge

تؤثر شحنة سطح الدقائق النانوية Nanoparticles Surface Charge بشكل عام على العوامل التالية (انظر الشكل (2-9) :

1. حالة تكتل المادة النانوية Nanomaterial Agglomeration .
2. حالة إمتزاز الأيونات والجزيئات الأحيائية على سطح الجسيم النانوي .

وبالتالي ، فإنها يمكن أن تؤثر على إمتصاص الخلية Cell uptake للجسيم بشكل النانوي وتوزيعه الأحيائي Biodistribution .



الشكل (2-9) تأثير شحنة سطح الدقائق النانوية على العوامل البيولوجية . [30]

8-2 الذوبانية و قابلية التشتت للدقائق النانوية

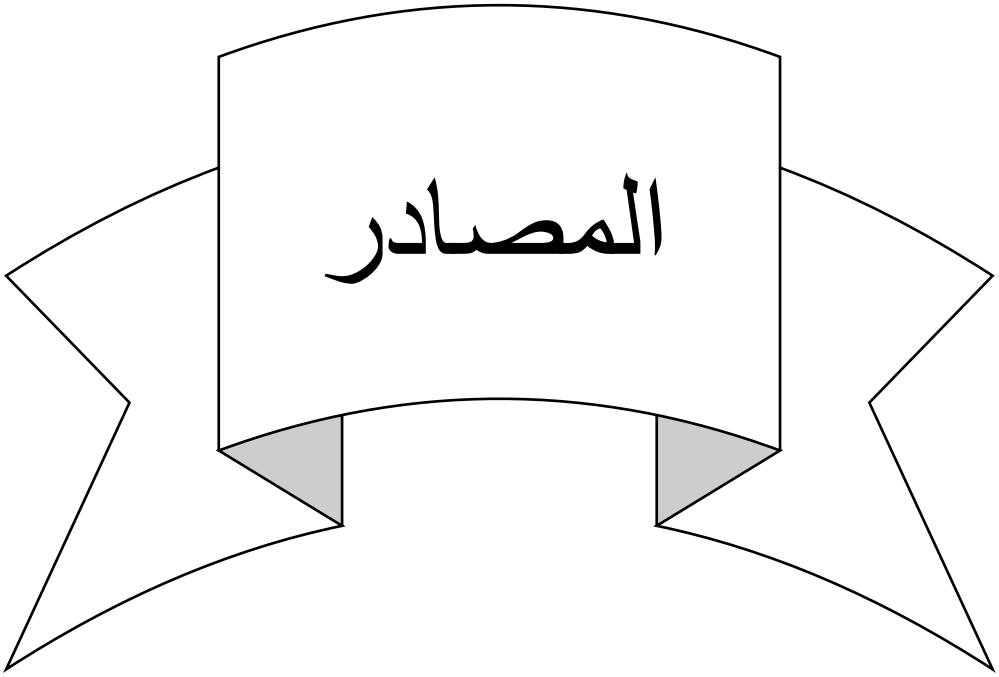
وفقاً للمواصفة ISO 7579 ، تشير الذوبانية Solubility الى أقصى كتلة من المادة النانوية Maximum Mass of Nanomaterial التي يمكن أن تذوب في حجم معين من المادة المذيبة Solvent المعينة تحت الظروف المعينة . ويُتوقع أن تُبدي الدقائق النانوية Nanoparticles ذوبانية كبيرة وإنحلال أسرع من المادة الكبيرة الغير نانوية التي لها نفس التركيب الكيمياوي . وتعتمد الذوبانية بشكل رئيسي على العوامل التالية : [31]

- ❖ درجة الحرارة Temperature
- ❖ الضغط Pressure
- ❖ قيمة الأس الهيدروجيني pH للمذيب Solvent

وبشكل عام ، إنحلال أو ذوبان الدقائق النانوية يمكن أن يكون له تأثير كبير جداً على سلوكها الذي يؤثر بدوره على سبيل المثال على التوزيع الإحيائي والبيئي . ورغم التغيرات في حجم الدقائق فإنها يمكن أن تزود بدلالات حول الذوبان . ويُعتبر إستخدام المطياف الكتلي Mass Spectroscopies مثل - ICP MS الذي يمكن من خلاله مراقبة تركيز الدقائق النانوية NPs Concentration المذابة من الأساليب المفضلة بهذا الخصوص . [32]

وبالنسبة للمادة النانوية Nanomaterial ، فإنه من الصعب التمييز ما بينها عندما تخضع للتشتت Dispersion و عندما تخضع للذوبان Dissolution أيضاً نظراً لحجم الدقائق الصغير جداً .

ولابد من التمييز مابين الذوبانية Solubility و التشتت Dispersibility حيث تعتبر ظاهرتين مختلفتين تماماً . وتشير ظاهرة التشتّت الى الدرجة التي تتوزع عندها المادة الصلبة Solid Material بشكل متجانس في مادة أُخرى (أي وسط التشتيت Dispersing Medium) والتشتت الناتج يبقى مستقراً Stable . وبشكل عام ، الفروقات الرئيسية مابين الذوبانية والتشتت هي أن الذوبانية تتطلب ذوبان (إنحلال) جزيئات الطور الصلب Molecules of Solid Phaser بشكل شديد بواسطة العملية بينما لا تتطلب عملية التشتت إنحلال أو ذوبان الطور الذي سوف يُشتّت في الطور الآخر . [33]


المصادر

[1] Buzea , C .; Pacheco , L. I .; Robbie , K. (2007) . " Nanomaterials and nanoparticles : Sources and toxicity " . Biointerphases . 2 (4) : MR17 MR71 .

[2] Poole Jr , C. P. , & Owens , F. J. (2003) . Introduction to nanotechnology . John Wiley & Sons .

[3] Vinson R. , & Sierakowski , R. L. (2006) . The behavior of structures composed of composite materials , 2nd ed . Kluwer Academic Publishers .

[4] Sanjay , S. S. , & Pandey , A. C. (2017) . A brief manifestation of nanotechnology . Springer , New Delhi . In EMR / ESR / EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials , Advanced Structured Materials 62 , 47-63 .

[5] Wolfram , S. (2002) . A new kind of science (Vol . 5 , p . 130) . Champaign , IL : Wolfram media .

[6] Eric . (1986) . " Engines of Creation : The Coming Era of Nanotechnology " . Doubleday ، P.N .. (1987).

[7] Gong , P. , Li , H. , He , X. , Wang , K. , Hu , J. , Zhang , S. and Yang , X. (2007) .Preparation and antibacterial activity of Fe3O4 Ag nanoparticles . Nanotechnology , Vol . 18 , No. 28 , 604-611 .

[8] Rai , M. , Yadav , A. and Gade , A. (2009) . Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials . Biotechnology Advances . 27 (1) 76-83 .

[9] Ahmad , Z. , Pandey , R. , Sharma , S. and Khuller , G.K. (2006) . Alginate nanoparticles as antituberculosis drug carriers : formulation development , pharmacokinetics

and therapeutic.potential . Indian journal of chest diseases and allied sciences , Vol . 48 , No. 3 , 171-176.

[10] Gu , H. , Ho , P.L. , Tong , E. , Wang , L. and Xu , B. (2003) . Presenting vancomycin on nanoparticles to enhance antimicrobial activities . Nano letters , Vol . 3 , No. 9,1261-1263 .

[11] Durán , N. , Marcarto , P.D. , De Souza , G.I.H. , Alves , O.L. and Esposito , E. (2007) . Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment . Journal of biomedical nanotechnology , Vol . 3 , No. 2 , 203-208 .

[12] Kholoud , M. M. , El – Nour , A. , Eftaiha , A. , Al – Warthan , A. and , Ammar , R. A. A. (2010) . Synthesis and applications of silver nanoparticles . Arabian Journal of Chemistry , Vol . 3 , P 135-140 .

[13] Landage , S. M. and Wasif , A. L. (2012) .Nanosilver an effective antimicrobial agent for finishing of textiles . International Journal of Engineering Science & Emerging Technology.4 (1) : 66-78 .

[14] Meija , Juris ; et al . (2016) . " Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) " . Pure and Applied Chemistry .88 (3) : 265-91 .

[15] Wankhede , Y.B. , Kondawar , S.B. , Thakare , S.R. and More , P.S. , (2013) . Synthesis and characterization of silver nanoparticles embedded in polyaniline nanocomposite . Advanced Materials Letters , 4 (1) , pp.89-93 .

[16] Le Quay B , Stellacci F. (2015) . Antibacterial activity of silver nanoparticles : a surface science insight . Nano Today 10 (3) : 339 .

[17] Chernousova , S. and Epple , M. , (2013) . Silver as antibacterial agent : ion , nanoparticle , and metal . Angewandte Chemie International Edition , 52 (6) , pp.1636-1653 .

[18] Alex Austin . (2007) . The Craft of Silversmithing : Techniques , Projects , Inspiration . Sterling Publishing Company , Inc. p . 43.

[19] Edwards , H.W .; Petersen , R.P. (1936) . " Reflectivity of evaporated silver films " . Physical Review . 50 (9) : 871 .

[20] Martin – Gondre , L. , Alducin , M. , Bocan , G.A. , Muiño , R.D. and Juaristi , J.I. , (2012) . Competition between electron and phonon excitations in the scattering of nitrogen atoms and molecules off tungsten and silver metal surfaces . Physical review letters , 108 (9) , p.096101 .

[21] Zhou , W. , Bai , S. , Ma , Y. , Ma , D. , Hou , T. , Shi , X. and Hu , A. , (2016) . Laser – direct writing of silver metal electrodes on transparent flexible substrates with high – bonding strength . ACS applied materials & interfaces , 8 (37) , pp.24887-24892 .

[22] Dawood , M.K. , Tripathy , S. , Dolmanan , S.B. , Ng , T.H. , Tan , H. and Lam , J. , 2012. Influence of catalytic gold and silver metal nanoparticles on structural , optical , and vibrational properties of silicon nanowires synthesized by metal – assisted chemical etching . Journal of Applied Physics , 112 (7) , p.073509 .

[23] Desireddy , A. , Conn , B.E. , Guo , J. , Yoon , B. , Barnett , R.N. Monahan , B.M. , Kirschbaum , K. , Griffith , W.P. , Whetten , R.L. Landman , U. and Bigioni , T.P. , (2013) . Ultrastable silver nanoparticles . Nature , 501 (7467) , pp.399-402 .

[24] Jiang , Zhong – Jie ; Liu , Chun – Yan ; Sun , Lu – Wei . (2005) . " Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres " . The Journal of Physical Chemistry B. 109 (5) : 1730-1735 .

[25] Ameen , K. Balkis ; Rajasekar , K .; Rajasekharan , T. (2007) . " Silver Nanoparticles in Mesoporous Aerogel Exhibiting Selective Catalytic Oxidation of Benzene in CO2 Free Air " . Catalysis Letters . 119 (3-4) : 289-295 .

[26] Christopher , Phillip ; Xin , Hongliang ; Linic , Suljo . (2011) . " Visible light – enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures " . Nature Chemistry . 3 (6) : 467-472 .

[27] Foldbjerg R , Oleson P , Hougaard M , Dang DA , Hoffmann HJ , Autrup H. (2009) . " PVP – coated silver nanoparticles and silver ions induce reactive oxygen species , apoptosis and necrosis in THP – 11 monocytes " . Toxicol Lett . 190 (2) : 156-162 .

[28] Park EJ , Yi J , Kim Y , Choi K , Park K. (2010) . " Silver nanoparticles induce cytotoxicity by a Trojan – horse type mechanism " . Toxicol in Vitro . 97 (3) : 34-41 .

[29] Navarro E , Piccapietra F , Wagner B , et al . (2008) . " Toxicity of silver nanoparticles to chlamydomonas reinhardtii " . Environ Sci Technol . 42 (23) : 8959-64 .

[30] Kim S , Choi JE , Choi J , et al . (2009) . " Oxidative stress - dependent toxicity of silver nanoparticles in human hepatoma cells " . Toxicol in Vitro . 23 (6) : 1076-84 .

[31] Asharani PV , Wu YL , Gong Z , Valiyaveettil S. (2008) . " Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models " . Nanotechnology . 19 (25) : 255102 .

[32] AshRani , P.V .; Low Kah Mun , Grace ; Hande , Manoor Prakash ; Valiyaveettil , Suresh . (2008) . " Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells " . ACS Nano . 3 (2) : 279-290 .

[33] Ahamed M ; Alsalhi MS ; Siddiqui MK . (2010) . " Silver nanoparticle applications and human health " . Clin . Chim . Acta . 411 (23-24) : 1841-8 .

تم بحمد الله