



## 1- الفصل الأول المبادئ والتعاريف

1-1 مقدمة عامة في علم النانو

2-1 تأريخ تقنية النانو

3-1 مقياس النانو

4-1 أهمية مقياس النانو

5-1 كيمياء النانو

6-1 علم الأحياء النانوي

1-6-1 تقانة الدي ان أي النانوية

7-1 نانو الفيزياء

8-1 الاليكترونيات النانوية

9-1 المنتجات النانوية

\*\*\*\*\*



## الفصل الأول

### المبادئ والتعاريف

النانو كلمة مشتقة من اصل لاتيني Nanos وهي تعني قزم . وكان القدماء المصريين يشيرون الى هذه الكلمة لتدليل الطفل الصغير باستخدام كلمة ننوس Nanoas

النانو:- هي وحدة مترية وتساوي 1 بليون من المتر  $10^{-9}$  (م) وعندما تصطف 10 ذرات هيدروجين (بعض المصادر تشير الى 13 ذرة) فان طولها يبلغ 1 نانو

ومن هنا جاء تسمية تقنية النانو

Nano technology وتستخدم للمواد التي تمتلك ابعاد أواصرها من (1-100نانو) فسمك شعرة الاسنان يساوي 80000 نانو اي 80 مايكرو وهي ترى بالعين المجردة ... اي ان المواد النانوية لا ترى بالعين المجردة بل بالمجاهر .

$$1 \text{ Nano meter (nm)} = 1 \text{ Feynman} = 10^{-9} (\Phi) = 10^{-9} \text{ meter (m)} = 10 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ \mu m}$$

\*هنالك مصطلحين نانو ونيانو يجب التمييز بينهما فالنيانو هي ظاهرة مناخية تحدث تغير في مناخ المنطقة الاستوائية بالمحيط الهاديء والتي يأتي معها موجات من الحرائق والجفاف الشديد والمسببة للأمطار الغزيرة في مناطق واسعة من العالم .

\*اما ظاهرة لانينا : فهي الظاهرة الشريرة لظاهرة النينو والتي تتسبب بتغير مناخ الكرة الارضية مؤدية الى انخفاض درجة الحرارة للبحار مسببة الاعاصير والفيضانات .

**تاريخ تقنية النانو :** لا يمكن تحديد الفترة الفعلية لبدء التعامل مع تقنية النانو ، إذ وجد ان هنالك صناعات قديمة تشير الى وجود تقنية النانو دون معرفة كنها أو اسسها النظري . وتشير المصادر التاريخية الى ان العرب هم اول من استخدم هذه التقنية خلال القرون الوسطى ثم استخدمها بعدهم كل من الصينيون والرومان . وقد مرت وتطورت هذه التقنية خلال ثلاث مراحل .



3- المرحلة الثالثة	2- المرحلة الثانية	1- المرحلة الاولى
هي مرحلة التوسع الهائل في تطوير علم النانو نتيجة لتسارع ظهور براءات الاختراع والتي ادت الى اكتشاف التقنيات المهمة لدراسة المواد النانوية	هي مرحلة التبشير النظري بتقنية النانو والتي مرت بحقبات تاريخية متعاقبة	هي المرحلة التي استخدمت بها هذه التقنية دون معرفتها نظريا ويعود تاريخها الى القرون الوسطى

\*خلال المرحلة الاولى: تم صناعة السيف المشهور بالسيف الدمشقي Damasws sword والذي يمتاز بقدرته الكبيرة عن القطع ومثاقفه المذهلة ومروثته الكبيرة ، إذ ولم يعرف الدمشقيون انهم فتحوا فتحاً علمياً كبيراً بهذا الاكتشاف المذهل بسبب عدم توافر المعلومات النظرية والتقنيات لدراسة ذلك النوع من السيوف .

لقد تم دراسة عينة من السيوف الدمشقية من قبل فريق عمل الماني من جامعة دريسدن للتكنولوجيا برئاسة البرفسور بوفلر (استاذ بعلم البلورات ) وقد وجدوا في النموذج المفحوض وجود انابيب الكربون النانوية والتي لم تكتشف الا عام 1991 من قبل العالم الياباني نوريو تانيغوشي من جامعة طوكيو باستخدام المجهر الالكتروني .

\*لقد ازدهرت صناعة السيوف الدمشقية في القرون الوسطى باستخدام نوع من الفولاذ الهندي المسمى ووكز woot Z والذي يكون بهيئة سبائك من الحديد والفحم بنسبة 1.2 الى 1.8% والمضاف اليه القليل من السليكون والمنغنيز والفسفور والكبريت . ولكن تراجعت هذه الحركة بعد القرن الخامس الميلادي عندما هجم القائد المغولي تيمورلنك على دمشق واخذ الى سمرقند حوالي 15 الف حرفي لصناعة السيوف ... وبعد حوالي 100 عام اخذ السلطان العثماني سليم الأول عدد آخر من اشهر الحرفي الى تركيا وبذلك انتقلت صناعة السيوف الدمشقية الى الدولة العثمانية.

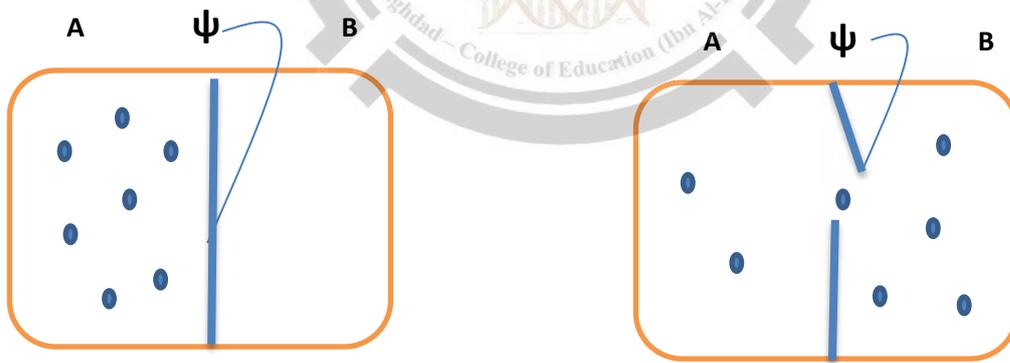
- كما ظهرت تقنية النانو في الحضارة الرومانية والحضارة الصينية فمن خلال صناعة الأواني الزجاجية اشتهرت الرومان بصناعة الاناء الاغريقي "ليكوروجز" وقد استخدموا حبيبات الذهب



النانوية مع عجينة الزجاج وانتجوا هذا الزجاج الذي يتغير لونه تبعا لزاوية سقوط الضوء. بينما الصينيون استخدموا نانو الذهب بابعاد نانوية معينة مما اضفى اللون الأحمر على مناطق التطعيم في الزجاج . كما استخدم الرومان نانو الذهب لتلوين الزجاج .

\*خلال المرحلة الثانية ظهر عدد من العلماء والباحثين المميزين عام 1867، حيث ظهرت فكرة امكانية التحكم بحركة الجزيئات والذرات والتي ادت فيما بعد الى ان تكون الفكرة الاساس في تفسير تقنية النانو. اذ ابتكر العالم الفيزيائي الاسكتلندي جيمي كليك ماكسويل Maxwells في تلك السنه ما يسمى (بعفريت ماكسويل) وهي فكرة تتناقض مع نص القانون الثاني للثرمو-ديناميك .

افترض ماكسويل ان هنالك وعاء مملوء بغاز معين ومقسم الى جزئين A ، B ببوابة هذه البوابة تفتح من قبل عفريت يقوم بحراستها ، عندما ينطلق جزئي من الغاز بسرعة اعلى من متوسط السرعة فتنقل الجزيئات من A الى B وباستمرار العملية فان السرعة تزداد للجزيئات في A ويقل في B ويزداد التأثير بسبب درجة الحرارة والتي تزداد مع زيادة كمية المادة ، أي ستناقص في الجزء A وتزداد T في الجزء B وهذا الخيال أدى الى نشوء الفكرة أعلاه .



الشكل يوضح تجربة ماكسويل

في عام 1959 ألقى (عالم الرياضيات) ريتشارد فينمان (Feynman) محاضرة في مجمع الفيزياء الامريكي محاضرة بعنوان "هنالك فراغات في القاع" There is a Plenty of rooms at the bottum (وقد حصل على جائزه نوبل عام 1965) بسبب طروحاته التي



تتلخص "حول امكانية التحكم في حركة الذرات ومواقعها واعادة توزيعها" هذه الطروحات كانت تمثل اللبنة الأولى لعلم النانو.

عام 1986 نشر العالم الامريكي دريكسلير Drexler (الحائز على جائزة نوبل 1959) مقاله بعنوان "محركات الانشاء" Engines of creation إذ اوضح في هذه المقالة (امكانية تصنيع مواد جديدة بوساطة رص ذراتها مع بعضها البعض بالطريقة التي يرغب بها الانسان ) كما اشار الى مخاطر المركبات النانوية والمحركات المصنوعة نتيجة قابليتها لاستنساخ نفسها بنفسها إذ لا يمكن ايقاف انتشارها بسهولة .

**المرحلة الثالثة :-** في هذه المرحلة تم الاستفادة من أفكار دريكسلير من خلال الاستفادة من ذلك من قبل شركات عملاقة مثل شركة I.B.M ، وهيتاشي، وسامسونك.

ولقد كان الاختراع المجهر الالكتروني الماسح النفقي ، Scanning Tunneling STM Microscopy (عام 1981) الاثر الاكبر لتطوير علم النانو والذي اخترع من قبل العالم الفيزيائي بنج Binnig والعالم الفيزيائي السويسري روهير Roher والعالم الفيزيائي الالمانى روسكا Ruska الذين كانوا يعملون بشركة IBM بسويسرا وقد حصلوا على جائزة نوبل سنة 1986 لاختراعهم هذا المجهر الذي يظهر صورة الذرات المنفردة على سطح معدن بابعادها الثلاث . لكون له قابلية بكبر حوالي مليون مرة مقارنة بالمجاهر الاعتيادية .

في عام 1992، استطاع العالم الفلسطينى منير نايفة وهو عالم فيزياء في جامعة النيبوي الامريكية والمرشح لجائزة نوبل من ايجاد تفسيرات للطروحات التي طرحها العالم الامريكي فينمان عام 1959 وهي (ماذا سيحصل لو استطاع الانسان ان يتحكم في حركة الذرات وتغيير مواقعها واعادة ترتيبها كما يشاء) .

لقد استطاع العالم منير نايفة ان يحرك الذرات المنفردة لرسم حرف (P) ليمثل حبه لفلسطين اذ تم اختيار هذه الكتابة كغلاف لمجلة العالم الجديد New Scientist في عددها الصادر في 7 اذار 1992 إذ يعتبر حرف P اصغر حرف في تاريخ الخط وبعرض 5 بليون من الملي متر.



## مقياس النانو Nanoscale

يشمل مقياس النانو الابعاد من 1- 100 نانو متر. وغالبا ما تكون المواد ذات المقياس المايكرو متري غير معتمدة على الحجم بينما المواد النانوية تعتمد بشكل كبير على الحجم .

فاذا كان لدينا مكعب من الذهب طوله ضلعه (1م) وقمنا بتجزئته باستخدام آلة معينة بحيث يعطي في مكعبات طول ضلع الواحدة منها 50سم وبمقارنة هذه المكعبات مع المكعب الاصلي نجد انها تحمل نفس الخصائص كاللون الاصفر اللامع والنعومة وجودة التوصيل الحراري عدا القيمة النقدية واذا استمرينا بحيث يصبح طول الضلع حوالي 25سم، فانها تبقى تشبه المربع الاصلي، وتكرار العملية وصولا الى المقياس النانوي بتقطيعها تحت المجهر سيغير اللون والخصائص الكيميائية حيث يتحول لون الذهب الى اللون الاحمر ثم الاسود وسبب ذلك يؤدي الى تغير في طبيعة التفاعلات بين الذرات المكونة لعنصر معين من خلال المثال السابق يتم التوصل الى ان المواد النانوية لا تخضع لقانون أوم  $I = \frac{V}{R}$  فولتية التيار إذ انه يفرض ان يتدفق في السلك غير النانوي بينما في حالة السلك النانوي يمر الكترون بعد الكترون بالتعاقب لكونه من الصعوبة مرور e عبر سلك يبلغ (قطره) ذره واحدة .

\*وتستخدم معدات عينات النانولتر الى الفمتولتر لتحضير المواد النانوية مختبرياً

جدول 1-1 الوحدات ورموزها .

الوحدة	رمزها	القيمة الاساسية	القيمة العشرية
سم	Cm	$10^{-2}$	جزء من المئة
ملمتر	Mm	$10^{-3}$	جزء من الالف
مايكرومتر	Mm	$10^{-6}$	جزء من المليون
نانومتر	Nm	$10^{-9}$	جزء من المليار
بيكومتر	Pm	$10^{-12}$	جزء من التريلليون
فيمتومتر	fm	$10^{-15}$	جزء من الكوادر بليون
يوكتومتر	ym	$10^{-24}$	جزء من السببنتيلليون



س/ \* يعد المقياس النانوي المقياس الأكبر أهمية مقارنة بالمقاييس الاخرى وحتى المقاييس الذرية؟

ج/ وذلك لكونه يعتبر الانطلاقة الاولى لتجمع الاشياء الصغيرة لبناء الاشياء الاكبر، حيث يتم تجميع او ترتيب او مفاعلة الذرات مع بعضها البعض لغرض الحصول على ما هو مطلوب. وبالتالي اظهر خصائص فريده وغير اعتيادية.

لذا يمكن تعريف علم الكيمياء النانو :- بانه علم يهتم بالخصائص الفريدة المرتبطة بتجمعات الذرات او الجزيئات على نطاق فردي وجماعي للذرات او الجزيئات وبالتالي فان تأثيرات الكم سيكون لها الاثر الاكبر .

كما يعرف ايضا على انه: العلم الذي يهتم باستخدام الكيمياء الصناعية لتكوين العينات الاساسية لتكوين المركبات الكيمائية النانو مترية النطاق وبحسب الرغبة من حيث الشكل ، الحجم وتكوين السطح والهيكل .

### تطبيقات النانو كيمياء:-

#### 1- العوامل المحفزة النانوية Nano Catalysts

تمتاز هذه المواد بتسريعها للتفاعل الكيمياوي دون ان تستهلك وتمتاز بكبر مساحتها السطحية وقد تم استخدامها لانتاج وقود نظيف صديق للبيئة ورخيص الثمن ويحسن نوعية كل من وقود الكازولين ووقود الطائرات والديزل .

#### 2- صناعة الاحبار الالكترونية :

تمكن العالم الكيمائي الامريكي برينكر Brinker الذي يعمل بمختبرات جامعة نيو مكسيكو بابتكار احبار ذكية تصلح للاستخدام بجميع طرازات الطابعات التقليدية وذلك عن طريق اضافة بعض المواد مثل البروتينات والفطريات والمواد البلاستيكية الى احد المذيبات العضوية وعندما يتبخر المذيب سوف تتفاعل، فقد قام بتصميم طابعات ملونه ذات كفاءات عالية وقد زودها بشريحة الكترونية تضم عدد كبير من الالوان والتي تعطي الوان عالية الجودة .

#### 3- صناعة المنظفات :



تم استخدام الدقائق النانوية في زجاج السيارات والنوافذ وبمجرد سقوط الضوء عليها يتم تنظيف الزجاج بشكل تلقائي .

#### 4- واقيات الشمس :

يستخدم  $TiO_2, ZnO$  النانويان في تصنيع مساحيق المواد الواقية للشمس والتي تكون شفافة وهي نانوية وتكون بيضاء اللون عندما تكون غير نانوية .

#### 5- الزجاج ذاتي التنظيف: Self-cleaning Glass

تستخدم تقنية النانو وبتأثير التفاعلات الضوئية المحفزة لانتاج زجاج ينظف نفسه بنفسه من خلال تكسير المركبات العضوية والغبار الملتصق بالطبقة الخارجية للزجاج او تدخل جسيمات النانو بتركيبه فعند سقوط اشعة الشمس عليها تحدث عملية التنظيف.

#### 6- الملابس النانوية: Nano Clothes

تستخدم بعض المواد النانوية في صناعة الملابس المقاومة للحرق والملابس المقاومة للبلل . بالاضافة الى صناعة الملابس المضادة للاشعة فوق البنفسجية فمثلا تطلّى الاقمشة بطبقة رقيقة من  $ZnO$  النانوية لتصبح واقية من الاشعة UV .

#### 7- طلاء مقاوم للخدش Scratch Resistant Coating

تستخدم سليكات الالمنيوم النانوية لطلاء البوليمر المستخدم في صناعة السيارات والعدسات اللاصقة لمنعها من الخدش أو مقاومتها لذلك.



## تطبيقات النانو في علم الاحياء Nano biology

يعرف علم الاحياء النانوي :- بانه العلم الذي يختص بالدراسات الحيوية في المستويات الجزيئية الصغيرة جدا والتي تتراوح احجامها ما بين 1-100 نانو متر . وان اغلب الوظائف الحيوية لا يمكن فهمها الا باستخدام المكنائ الجزيئية molecular machineries والتي يتراوح حجمها من 1-100 نانو متر .

وهناك ثلاثة انواع من المصطلحات المهمة في هذا المجال:

### 1- علم التقانة الحيوية النانوية Nano bio technology

وهو احد فروع التقانة النانوية ويهتم بدراسة التطبيقات الحيوية والكيمياء الحياتية واستخداماتها من خلال دراسة العناصر الموجودة بالطبيعة لغرض استخدامها في علم الاحياء النانوي مثل المستشعرات الحيوية Bio Sensors

### 2- علم التقانة النانوية الحيوية Bio nano technology

هي عملية استخدام الجزيئات الحيوية كمصدر هام لتصنيع الاجهزة التكنولوجية النانوية مثل استخدام تقنية DNA النانوية .

### 3- علم الاحياء النانوية Nano bio logy

ويستخدم لدراسة الاحياء النانوية الحجم .

## تطبيقات النانو في الفيزياء Nano Physics

علم نانو الفيزياء : ويعني دراسة كل ما يخص علم الفيزياء وباستخدام القياسات النانوية . فعند ما تكون المواد صغيرة الحجم أو باردة أو كلاهما فان التأثيرات الكمية Quantum Effects تبدأ بالظهور يمكن استخدام اشعة الليزر النبضية القصيرة جدا خلال  $10^{-15}$  ثانية اي سرعة النبضة بمقدار فمتو ثانية والتي تنتج الحفر على ثلاث ابعاد اي دون التقيد بعملية الحفر على



السطح او مستوي واحد على عكس من عملية الحفر بالحزمة الالكترونية والتي لا تتعدى حفر السطح دون الدخول عميقا .

اي يستخدم الليزر النبضي لقطع او نحت اشكال يبلغ عرضها 20 نانو متر بسبب قصر طوله الموجي والكثافة العالية لاشعته.

### تطبيقات النانو في الالكترونيات Nano electronics

تتلخص الاجيال المتعاقبة للالكترونيات بخمسة اجيال:

- 1- **الجيل الاول:** هو الجيل الذي تم فيه استخدام المصباح الالكتروني (lamp) بما فيه التلفزيون.
- 2- **الجيل الثاني:** هو الجيل الذي فيه تصنيع الترانزستور.
- 3- **الجيل الثالث :-** هو الجيل الذي استخدم فيه الدوائر التكاملية Integrate Circuit IC وهي عبارة عن قطعة صغيرة جدا قامت باختزال حجم العديد من الاجهزة ورفعت كفاءتها ووظائفها
- 4- **الجيل الرابع :** استخدام المعالج الصغير Microprocessor الذي احدث ثورة هائلة في مجال تصنيع الحاسبات الشخصية (PC) Personal Computer والرقائق الكمبيوترية السليكونية التي احدثت تقدما من المجالات العلمية والصناعية .
- 5- **الجيل الخامس :** هذا الجيل يعرف باسم النانو تكنولوجي Nano technology .



## ٢- الفصل الثاني: طرائق تحضير المواد النانوية

### ١-٢ تصنيف المواد النانوية

- مواد ذات بعد واحد

- مواد ذات بعدين

- مواد ذات ثلاثة ابعاد

- مبدا الاعلى -اسفل

- مبدا الاسفل -الاعلى

### ٢-٢ خواص المواد النانوية

#### ٣-٢ طرائق تحضير المواد النانوية

- طريقة الاستئصال الليزري

- طريقة الترسيب التبخيري الكيمياوي

- طريقة الترسيب الكهروكيميائي

-الطريقة الرطبة (الصول -جل)

### ٤-٢ التحكم الهندسي

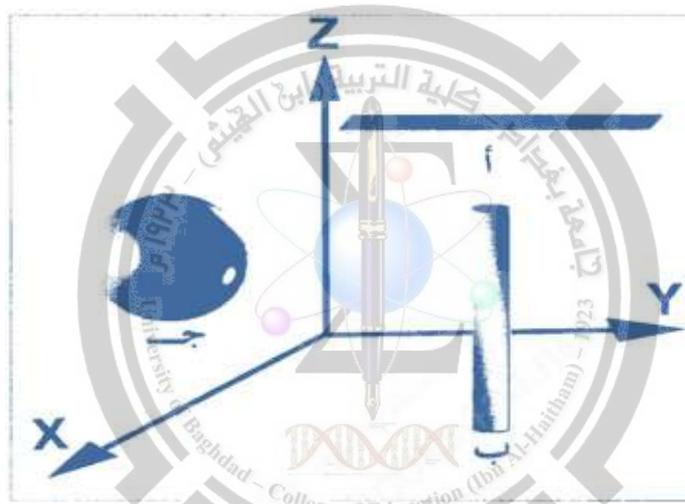


## الفصل الثاني

### طرائق تحضير المواد النانوية

#### ١-٢ تصنيف المواد النانوية :

أ- تصنف المواد النانوية الى ثلاث مجموعات رئيسية بالاعتماد على المستويات  $Z, Y, X$ .



الشكل ( ١ ) يوضح رسم تخطيطي للمركبات النانوية وهي ( أ ) احادية البعد، ( ب ) ثنائية البعد و ( ج ) ثلاثية الابعاد

#### أ - المواد النانوية احادية البعد: One dimension nano-materials

هي المواد التي يكون احد ابعادها يقع في ابعاده ضمن القياسات النانوية اي اقل من ١٠٠ نانو متر (اي درجة الحرية = ٢). مثل المواد المستخدمة بعملية طلاء الاسطح المعدنية لمنع تأكلها Surface coating والاعشبة الرقيقة Thin Films المستخدمة لتغليف المنتجات الغذائية لذلك لقبليتها على منع التلون والتلف، بالإضافة الى صناعة الرقائق السليكونية المستخدمة في صناعة الخلايا الشمسية Solar cell .



### ب - المواد النانوية ثنائية البعد Two dimension nano-materials

هي المواد التي تحوي على بعدين ذي قياس اقل من ١٠٠ نانو متر ويبقى بعد واحد غير نانوي (اي درجة الحرية = ١). مثل الانابيب الاسطوانية النانوية مثل انابيب الكربون النانوية Carbon nano tubes CNTs والالياف النانوية Nano Fiber والاسلاك النانوية Nano wires، حيث تستخدم هذه المواد كمواد داعمة ومقوية لقوالب الفلزات لغرض تحسين الخواص الميكانيكية (مثل مقاومة الانهيار) وتحسين الخواص الكهربائية والحرارية (اي زيادة توصيلتها)، بالإضافة الى اعطائها الخواص الفريدة والمميزة.

لذا يتوقع استخدام انابيب واسلاك الكربون النانوية في صناعة مكونات الخلايا الشمسية وبعض الاجهزة الالكترونية الدقيقة ... وغيرها

### ج - المواد النانوية ثلاثية الابعاد Three dimension nano-materials

هي المواد التي تكون ابعادها الثلاثة تقع بقياس اقل من ١٠٠ نانو متر (درجة الحرية = صفر). مثل الكريات النانوية Nano Spheres بالإضافة الى مساحيق اكاسيد بعض الفلزات  $TiO_2$  و  $ZnO$ ، و  $SiO_2$  واكاسيد الألمنيوم والحديد والتي تكون واسعة الاستخدام في الصناعات الالكترونية ومواد البناء والطلاء.

كما يمكن استخدام العناصر الفلزية النانوية مثل نانو الذهب لمعالجة الاورام السرطانية وتحديد سلاسل DNA المرتبطة بالمرض، واستخدام نانو Ag لقتل انواع معينة من البكتريا والفايروسات والفطريات من خلال استخدامها في طلاء المعدات المستخدمة للقطع وتجهيز الاغذية وطلاء الاكواب والصحون وأواني الطهو. كما استعمل فلز Fe النانوي لتنقية المياه الجوفية.

### ب-تصنف المواد الى نوعين بالاعتماد على مبدأ التحضير

#### ١- مبدأ الاسفل - الاعلى Bottom – Top (Build-up) approach

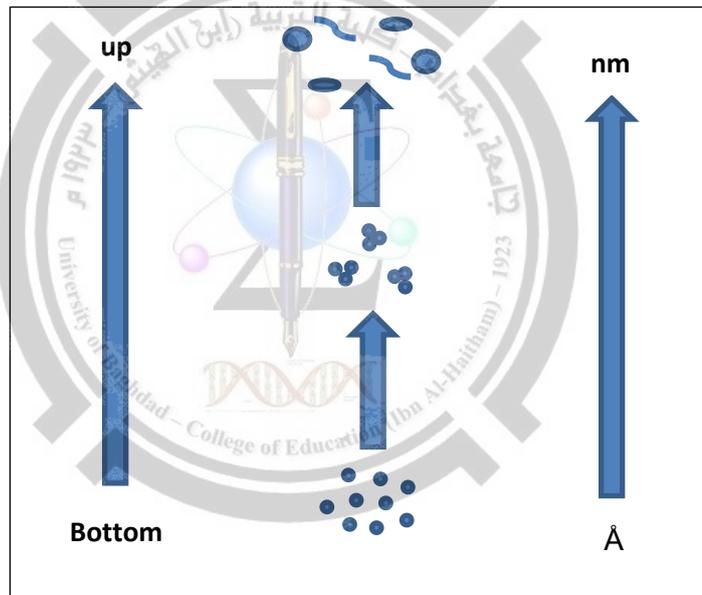
هذا المبدأ يهتم بتجمع ذرات أو جزيئات المادة - اي الصعود بمقياس المادة من القاع الى القمة. حيث يمثل القاع مكونات المادة الاساسية من الذرات والجزيئات او الحبيبات فائقة النعومة. اما القمة فتستخدم للدلالة على الاجسام الكبيرة.



يشير هذا المبدأ الى ان عملية تكوين المواد النانوية يعتمد أساسا على بناءها من مواد صغيرة جدا كذرات الغازات او جزيئات السوائل او تكثيف الجزيئات. إذ يتم ترتيبها مع بعضها البعض كما في عملية بناء الجدار بحيث تصل الى حجم النانوي المطلوب.

تمتاز المواد المحضرة حسب هذا المبدأ بكونها مواد ذات جسيمات تمتلك مساحة سطحية عالية، بالإضافة لانتاج مواد بلورية عالية المسام مثل المواد الماكروبوليس(قطرها اكبر من 50 نانومتر)، والميزوبوليس(قطرها من 2- 50 نانومتر).

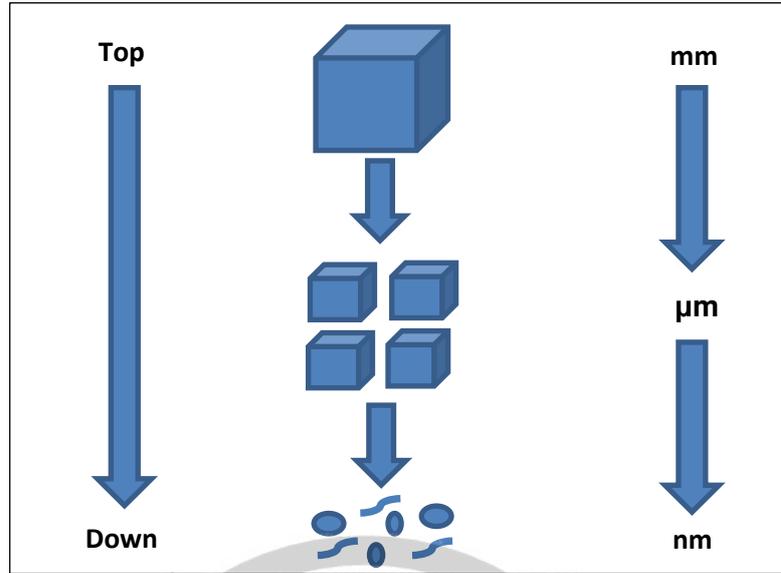
كما تستخدم هذه الطريقة في بعض التقنيات المستخدمة في علم المقاطع Cluster science وفي عملية تخليق المواد البلورية باستخدام وسيلة كيميائية وهذه المواد تكون ذات مسامية مختلفة.



شكل (٢) مخطط يوضح مبدأ الاسفل- اعلى.

## ٢- مبدأ الاعلى - الاسفل Top- down(Breakdown) approach

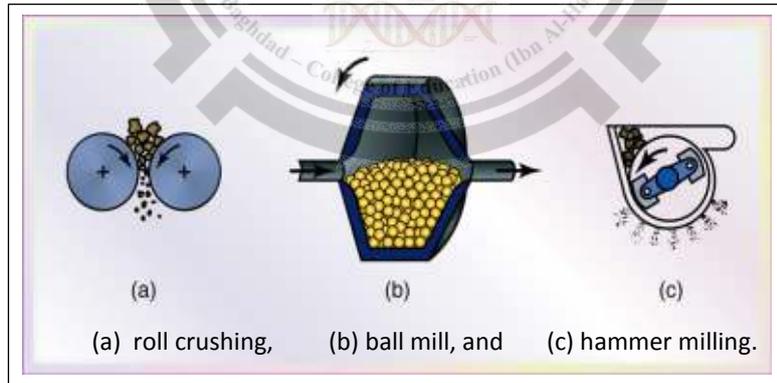
تهتم هذه التقنية بتصغير حبيبات المواد من خلال النزول بابعادها الى ابعاد نانوية مختلفة. اذا تستخدم قوة خارجية على المواد الصلبة لغرض تفكيكها الى دقائق اصغر. ويعد هذا الاسلوب الاكثر شيوعاً لتحضير المواد النانوية، نظراً الى قدرته على انتاج كميات كبيرة من مساحيق وحبيبات المواد النانوية على مختلف انواعها وفئاتها.



شكل (٣) مخطط يوضح مبدأ الاعلى- اسفل.

ويتلخص مبدأ العمل في عدة طرائق اهمها:

١- طريقة السحق (الطحن) الميكانيكي **Mechanical Milling**: اذ تستخدم طواحين بهيئة كرات عالية الجودة لها القدرة على الطحن مثل سبيكة كاربيد التنكستن WC العالي الصلادة وقد يحتاج الامر الى امرار غاز خامل اثناء الطحن بالطاحونة لمنع اكسديتها .



شكل (٤): يوضح انواع طرائق الطحن.

كما ان كفاءة الطحن تتوقف على عدة عوامل للحصول على مواد نانوية مختلفة الابعاد وضمن القياس النانوي ١-١٠٠٠ نانو متر واهمها :-

١- نوع الطاحونة وقدرتها على الطحن.

٢- نوع المادة المصنوعة منها الطاحونة او كرات الطحن.



٣- نوع المادة المراد سحقها وخواصها الفيزيائية والميكانيكية.

٤- السرعة والزمن الكلي للطحن .



شكل (٥): علاقة استمرارية عملية الطحن مع تناقص ابعاد الاقطار الحبيبية.

## ٢-٢ خواص المواد النانوية

### ١- الخواص الميكانيكية Mechanical Properties

تمتاز المواد السيراميكية النانوية بالصلادة والمتانة بالاضافة لزيادة صلادة المواد الفلزية النانوية وسبائكها. كما تؤدي عملية تحويل المواد العادية الى نانوية الى زيادة مقاومتها للاجهاد. والتي يستفاد منها في :

١- صناعة مادة لها القابلية لقطع وحفر الصخور للوصول الى المياه الجوفية وحفر آبار النفط وهي مادة كبريتيد التيتانيوم النانوية بدلا من الماس الاسود غالي الثمن . كما يستخدم كاربيد التيتانيوم وكاربيد التنكستن النانوين لتصنيع المواد المستخدمه لقطع المواد شديدة الصلادة.

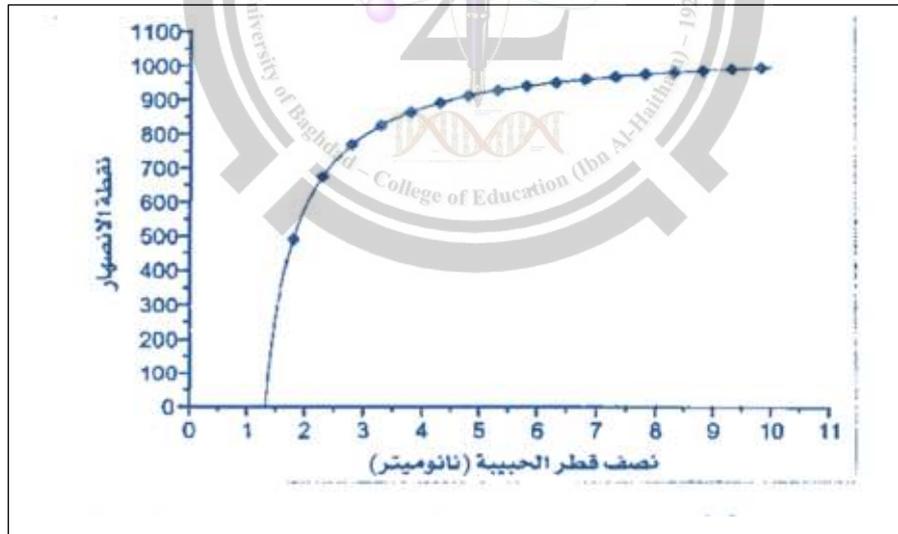


٢- طلاء الاسطح الداخلية لمحركات السيارات لزيادة عمرها الافتراضي نتيجة ارتفاع درجة الحرارة وتلامس مكونات المحرك وذلك باستخدام حبيبات اوكسيد الالمنيوم واوكسيد الزركويتوم النانويتين.

٣- طلاء اسطح المركبات الفضائية والطائرات بحبيبات السيراميك النانوية، اذ يمتاز السيراميك الاعتيادي بالتقصف والمقاومة للتشكل بينما السيراميك النانوي يمتاز بالصلادة العالية ومقاومة الاجهادات الخارجية لذا استخدم لطلاء المركبات الفضائية والطائرات لمنع وايقاف الشروخ المتكونة في اجسام المركبات الفضائية والطائرات، كما استخدم السيراميك النانوي لطلاء المعدات المعرضة للصدأ والتآكل.

## ٢- نقطة الانصهار Melting Point

تقل درجة انصهار المواد النانوية مقارنة مع المواد الكبيرة الحجم فمثلا درجة انصهار فلز الذهب  $1064^{\circ}\text{C}$  والتي تقل الى  $500^{\circ}\text{C}$  عند يصبح حجمها النانوي  $1.35$  نانو. يعزا التناقص في درجة الانصهار الى تناقص حجم حبيباتها وزيادة مساحتها السطحية بالاضافة لاختلاف مواضع وترتيب ذرات الفلز عما كانت عليه سابقا. الشكل التالي يوضح علاقة تغير درجة الانصهار مع نقصان حجم الحبيبة.



شكل (٦): العلاقة بين درجة الانصهار وحجم حبيبات الذهب النانوي.

## ٣- الخواص البصرية Optical Properties

ان عملية تحويل المواد الى مواد نانوية تسبب بتغير التشتت او التكرس الضوئي لسطح المادة فقطر دقيقة الذهب النقي والذي قطره اكثر من  $200$  نانو تقريبا (يكون اصفر ذهبي) وعندما



يصغر الى ٢٠ نانومتر (يصبح شفاف) وعند تصغيرها اكثر تعطي الوان مختلفة من اخضر الى برتقالي الى الاحمر. ان عملية تصغير حجم الدقائق الى الحجم النانوي يعطي صفات بصرية مميزة لذا يستفاد منها في صناعة الشاشات عالية الدقة- فائقة التباين وذات نقاء لوني عالي مثل شاشات التلفاز والحاسبات الحديثة .

#### ٤- الخواص المغناطيسية : Magnetic Properties

عند تحويل المواد ذات الفعالية المغناطيسية الى مواد نانوية فان فعاليتها المغناطيسية سوف تصبح عالية الشده لذا تستخدم في صناعة محركات السفن والبواخر العملاقة كما تستخدم في صناعة اجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي MRI (المفراس) واجهزة التشخيص الطبي .

#### ٥- الخواص الكهربائية : Electric Properties

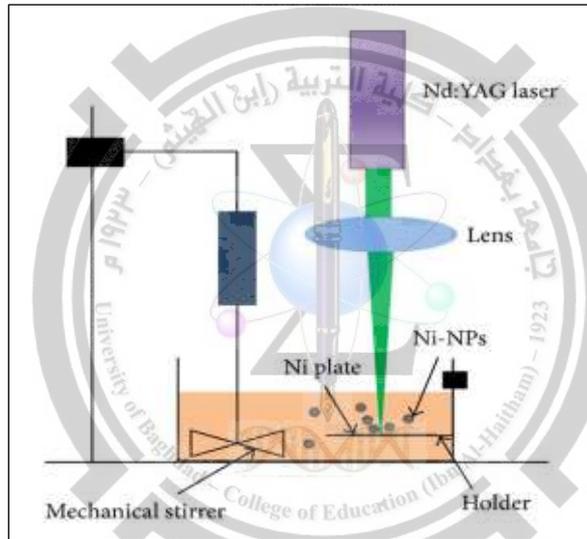
بسبب تصغير حجم الجسيمات الى الحجم النانوي سوف تزداد كثافة اعداد الحدود الحبيبية والتي تحسن الخواص الكهربائية، اي يزداد مرور التيار الكهربائي عند نقصان قطر السلك الكهربائي والذي يقلل المقاومة بثبوت الفولتية بحسب قانون اوم (  $R = -$  ) . لذا استخدمت هذه المواد في صناعة الاجهزة الحساسة الدقيقة والشرائح الالكترونية بالاضافة الى صناعة مكونات الهواتف الخلوية والحاسبات وهذا ادى لانخفاض في وزن الاجهزة المنتجة والتي تمتاز بانخفاض كلفتها



## ٣-٢ طرائق تحضير المواد النانوية

### ١- طريقة الاستئصال الليزري : Laser ablation Method

تخضع هذه الطريقة الى مبدا الاعلى – الاسفل (Top- Down)، وتعتمد هذه الطريقة على استخدام الليزر النبضي ذي الطاقة العالية على هدف صلب في غرفة مفرغة من الهواء باستخدام غاز خامل، فيتفاعل شعاع الليزر مع الهدف عند درجات حرارية عالية. استخدمت هذه الطريقة لأول مره عام ١٩٦٠ باستخدام الليزر الياقوتي والتي انتجت افلام رقيقة ملوثة لذا تم تحسين هذه الطرائق .



شكل (٧): مخطط بسيط لتحضير النيكل النانوي بطريقة الانتزاع الليزري مع استخدام جو خامل.

فمثلا بالامكان تحضير انابيب الكربون النانوية بهذه الطريقة، إذ تم تزيينه الكرافيت باستخدام الليزر النبضي في مفاعل ذي درجة حرارية مرتفعة مع امرار غاز خامل مثلا (Ar)، إذ تنمو وتتطور الانابيب الكربون النانوية على سطح الايود من خلال تكثف الكربون المتبخر، إذ طورت هذه الطريقة من قبل د. ريتشارد سمولي مع مساعدة بجامعة رايس . إذ تمكن من انتاج انابيب الكربون النانوية احادية الجدران وباقطار مختلفة بالاعتماد على درجة حرارة التفاعل ولكنها (تعتبر باهضة الثمن مقارنة بعملية الترسيب الكيميائي للبخار وعملية تفريغ القوس الكهربائي) .

**\*تحتاج هذه الطريقة:** ١- غاز خامل ٢- درجة حرارة عالية ٣- ليزر نبضي ذي طاقة عالية.



## ٢- طريقة الترسيب التبخري الكيماوي (CVD) Chemical Vapor Depositions

في هذه الطريقة يتم استخدام ركيزه Substrate على هيئة طبقة رقيقة Thin Film وتكون غالبا (Ni ، Co ، او Fe) او مزيج منها، كما تستخدم مادة بادئة Precursor وهي المادة المراد ترسيبها وتكون ذات استقرارية اعلى من مادة الركيزة . اذ تتبخر المادة البادئة اولاً ثم تنتقل الى الركيزة باستخدام غازات حاملة Carrier gases بعدها تحدث عملية التفاعل او التفكك للمادة البادئة على سطح مادة الركيزة لغرض انتاج رقائق حسب الطلب .



شكل ( ٨ ) : ميكانيكية CVD العامة وتتلخص بالخطوات التالية:

- ١- انتقال جزيئات البادئ بهيئة طور غازي (اي تتبخر) باستخدام غاز حامل
  - ٢- امتزاز المادة البادئة على سطح الركيزة (adsorption)
  - ٣- عملية تفاعل المادة البادئة على سطح الركيزة بالاضافة الى انفصال detachment للاواصر الضعيفة .
  - ٤- انتزاع المجاميع الغير مرغوبة (unwanted group desorption)
  - ٥- الانتشار Diffusion على مواقع الترابط القوية Stronger binding Sites
  - ٦- التنويه Nucleation ونمو الرقائق Grawthing
- تخضع هذه الطريقة الى مبدا الاسفل -الاعلى ( Bottom-Up ).



هناك نوعان مهمان لعملية الترسيب الكيميائي التبخيري:

- 1- تقنية الترسيب الكيميائي التبخيري بانخفاض الضغط (LPCVD)
- 2- تقنية الترسيب الكيميائي التبخيري المدعوم بالبلازما (PECVD)

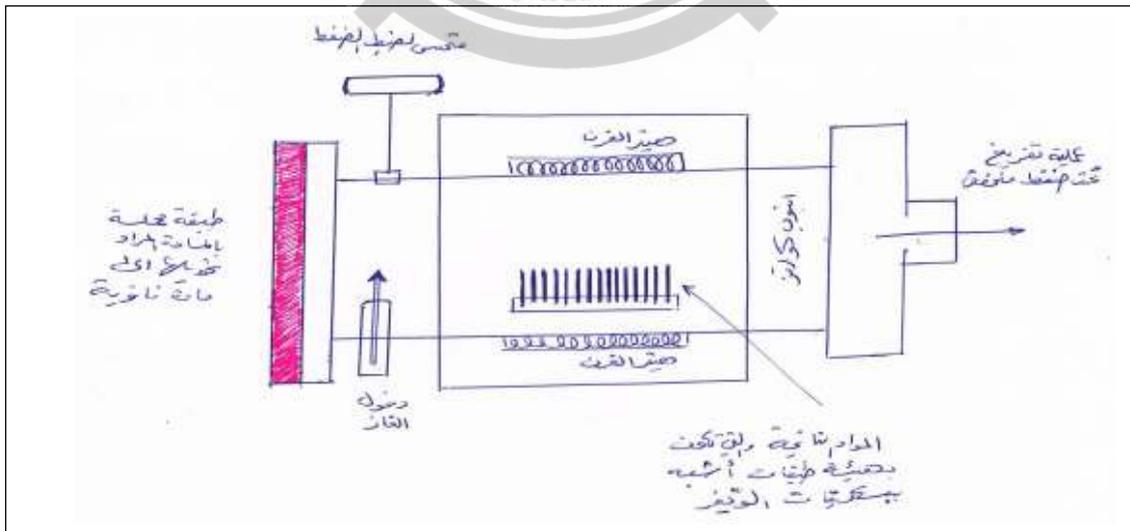
### 1- تقنية الترسيب الكيميائي التبخيري بانخفاض الضغط (LPCVD):

#### Low Pressure Chemical Vapor Deposition

تمتاز هذه الطريقة بانتاج مواد نانوية ذات طبقات مضبوطة ومتناسقة (تحتاج هذه الطريقة الى درجات حرارية عالية اكثر من  $600^{\circ}\text{C}$  لتحقيق عملية ترسيب متناسقة بالاضافة الى بطئ عملية الترسيب).

#### ملخص مميزات الطريقة:

- 1- تحتاج الى ضغط ابتدائي منخفض.
- 2- المواد النانوية الناتجة تكون ذات طبقات متناسقة اشبه بالويفر.
- 3- تحتاج الى درجات حرارية عالية اي اكثر من  $600^{\circ}\text{C}$ .
- 4- بطئ عملية الترسيب.
- 5- تحتاج عملية الترسيب المتناسق الى ضغط مخلل عبر انبواب الكوارتز.



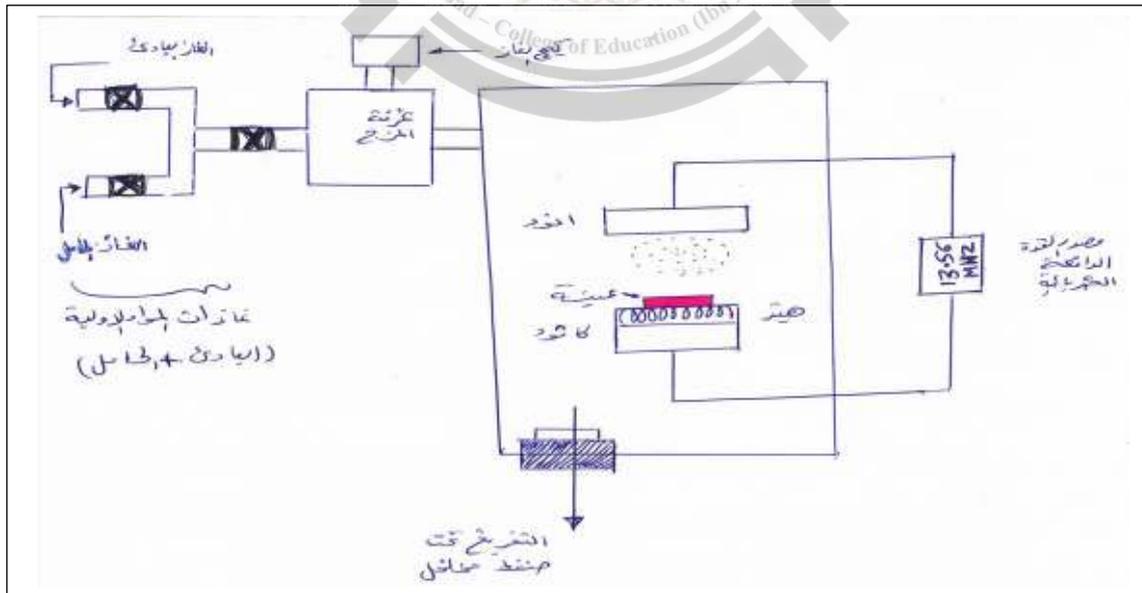
شكل (9): يوضح مخطط تقنية الترسيب الكيميائي التبخيري بانخفاض الضغط.



## Enhanced Chemical Vapor Deposition Plasma

تستخدم بهذه الطريقة البلازما كمرقي Promoter لعملية تفكك مصادر المادة البادئة لانتاج الاصناف الفعالة . تحتاج هذه الطريقة درجة حرارية منخفضة اقل من  $300^{\circ}\text{C}$  لاختزال التحطم الحراري لشعبة الوصل الرقائقي ( semiconductor Wafer ) كما تحتاج هذه الطريقة الى الدرجة الحرارة الاقل من  $300^{\circ}\text{C}$  لتعطي اعلى طاقة مجهزه من البلازما على جزيئات الغاز خلال هذه التقنية والتي تحتاج الى: ١- غاز معالج مثل ( $\text{NH}_3$  او  $\text{N}_2$  او  $\text{H}_2$ ) ٢- غاز حاوي على المادة المراد تحضيرها نانويا . فمثلا لتحضير انابيب الكربون النانوية يكون الغاز الثاني هو غاز يحوي على كربون مثل (الاستلين ، الميثان ، الاثلين ، الايثان).

\*عملية تحضير انابيب الكربون النانويه تحتاج الى غاز الاستلين مع غاز الامونيا بوجود Ni لعامل مساعد عند رفع درجات الحرارة اكثر من ( $700^{\circ}\text{C}$ ) . كما ان الاستلين يعد الغاز المغذي لتوليد الانابيب النانوية للكربون والمسؤول عن نموها بينما الامونيا تعتبر كعامل للنقش etching agent لتقليل ترسب الكربون غير البلوري خلال عملية التحلل الحراري للاستلين بوساطة عملية الترسيب البلازما .



شكل (١٠): مخطط لتقنية الترسيب الكيميائي التبخيري المدعوم بالبلازما.

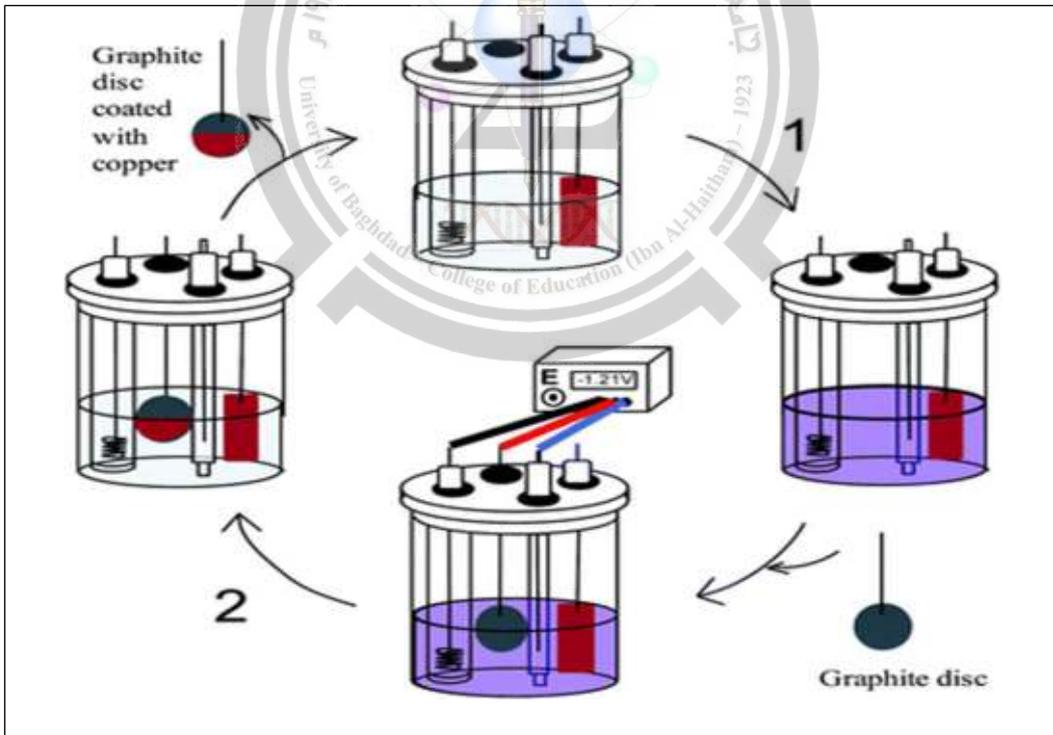


### ملخص مميزات الطريقة:

- 1- تستخدم البلازما كمرقي.
- 2- تحتاج الى درجات حرارية اقل من  $300^{\circ}\text{C}$ .
- 3- تحتاج الى غازات حامله وغاز معالجه بالاضافة الى الغاز المستخدم كمادة بادئة.

### 3- الترسيب الكهروكيميائي (ECD) Electrochemical deposition

تخضع هذه الطريقة الى مبدأ الاعلى - الاسفل (Top- Down)، وتعتمد هذه الطريقة على التفاعل الكيميائي في المحلول المائي للالكتروليت والمسقط عليه فولتية قليلة. اذ يستخدم التيار الكهربائي لطلاء المواد الموصلة الكترونيا بطبقة رقيقة من الفلز. تستخدم هذه التقنية بشكل واسع في مجال تقنية النانو، والتقنية البيولوجية، والتقنية المايكروية.



شكل (11): طريقة تحضير (Cu/CNT) النانوي بطريقة الترسيب الكيميائي.



CNT/grafite عند جهد  $0.25 \text{ V(SCE)}$  لقطب الكالوميل المشبع كقطب مرجعي، في  $0.25 \text{ mol}$  من  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  كمحلول بادئ مع  $0.5 \text{ mol}$  من  $\text{H}_2\text{SO}_4$  بواسطة الطريقة المجهادية ثم يجفف العامل المساعد المحضر بدرجة  $110^\circ\text{C}$  لمدة  $12$  ساعة ثم يحرق (كلسنة) عند  $450^\circ\text{C}$  لمدة  $4$  ساعات.

### مميزات هذه الطريقة:

- 1- تحتاج الى درجات حرارية قريبة من درجة حرارة الغرفة.
- 2- تستخدم محاليل الكتروليتية اساسها الماء.
- 3- تحتاج الى الكترود مرجعي والكترود عامل ترسيب ايونات الفلزات المراد تحضيرها نانويا على سطحه.
- 4- تمتاز الطريقة بكونها منخفضة الكلفة، وبسيطة وذات كفاءة عالية في تحضير الفلزات النانوية صغيرة الحجم البلوري.
- 5- ان عملية الترسيب الكهروكيميائي، اما ان تكون ثنائية او ثلاثية السبائك و تكون بهيئة طبقة رقيقة. اذ تنجز عملية الترسيب بهيئة طبقة محتوية على فلز او بطريقة الترسيب المشارك للفلز خلال حمام الكتروليتي معين.
- 6- المواد المحضرة بهذه الطريقة تحضر من مواد موصلة خارجية outward.
- 7- يمكن السيطرة على التركيب الهندسي للمادة المحضرة بهذه الطريقة من خلال استخدام مواد حاجبة (عازلة) بالاضافة الى ضبط زمن الترسيب لكونه مسؤل عن كمية وسمك طبقة المادة المترسبة.

### مساوي الطريقة

المشكلة الرئيسية هي عملية الترسيب المصاحب التي تسبب انتاج مواد نانوية واطئة البلورية او انتاج مواد غير مرغوبة، والتي لا يمكن السيطرة عليها الا من خلال ضبط جهد الترسيب deposition Potential او كثافة التيار Current density للطبقة على المحلول .



#### ٤- الطريقة الرطبة Wet method

اهم طريقة هي طريقة Sol – Gel (غروي - هلام) والتي تخضع الى مبدا الاسفل -الاعلى (Bottom- Up). تستخدم هذه الطريقة لانتاج عدة مواد غروية Colloids عضوية وغير عضوية وعلى الاخص اكاسيد المواد الفلزية مثل  $TiO_2$  و  $ZnO$ . تعتبر هذه الطريقة صديقة للبيئة لانها لاتخلف مواد ضارة للبيئة. تبدأ هذه الطريقة باذابة مساحيق المواد الاولية المحضره مسبقا والمسماه المواد البادئة Precursors وغالبا ما تكون اكاسيد كحولية Alkoxides للمواد المرادة . ونتيجة لتفاعل هذه المواد في المحلول سوف نتج محلول غروي يدعي (Sol) وهو اشبه بمائع تعلق به رواسب الحبيبات النانوية فائقة النعومة ultra-Fine nanoparticles والتي يتم التعرف على وجودها باستخدام ميكروسوبات الكترونية عالية الدقة والتكبير .

يمكن استخدام مادة الـ Sol لتشبييع وغمس اسطح مواد المنتجات الفلزية وغير الفلزية إذ تترسب طبقة سطحية رقيقة عليها . لذا تعد هذه الطريقة الايسط لانتاج الشرائح الالكترونية الاقل كلفة . ويستخدم الـ Sol لطلاء وتغطية اسطح المعدات لغرض حمايتها من التاكل الصدأ والتاكل بالبري والاحتكاك . كما يمكن تجميع المواد الناتجة من الـ Sol وكبسها للحصول على مواد عالية الكثافة يمكن استخدامها لاحقا في الآلات المختلفة .

- يمكن تحويل مادة الـ Sol الى Gel بازالة الماء منه ثم يجفف بشكل سريع للحصول على مواد هلامية (aerogel) وهي عبارة عن مواد نانوية تشكل تجمعات لاشكال مختلفة اصلية ولكنها رخوة وغير متماسكة . او يمكن اضافة مواد عضوية للحصول على Xerogel لانتاج مواد سيراميكية مكثفة. لقد طورت هذه الطريقة واعتمدت بشكل واسع في التحضير لكونها تمتاز بـ

١- مرونتها وسهولة خطواتها في انتاج انواع مختلفة من المواد النانوية.

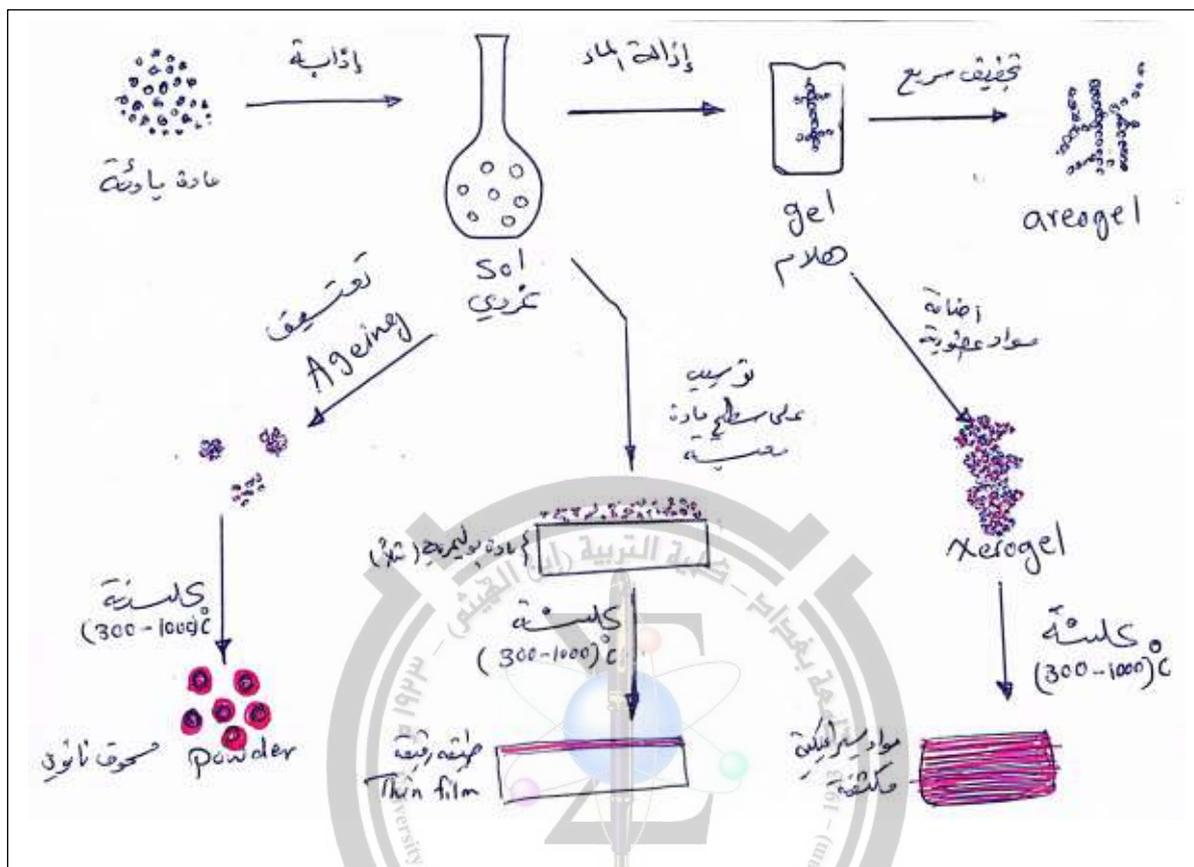
٢- قدرتها على انتاج كميات صناعية ضخمة من المواد النانوية المتجانسة التركيب . والبنية وبنقاوة عالية بحدود ٩٩.٩٩.

٣- تعد طريقة ذات كلفة قليلة والاسرع من بين طرائق التحضير الأخرى، لكونها تحتاج درجات حرارية واطئة .

٤- يمكن استخدام مواد اولية بادئة محضرة سابقا لانتاج المواد النانوية بكلفة منخفضة.



٦-تحتاج الى مادة بادئة ومذيب مناسب بالاضافة الى عامل مساعد.



شكل (١٢) مخطط يوضح طريقة الصول- جل لتحضير المركبات النانوية.



من المعروف ان عملية تصنيع المواد الكيميائية المختلفة تتم بخلط مكونات التفاعل معا دون الاخذ بنظر الاعتبار اتجاه الذرات الداخلية في التفاعل، لذا فالمادة الناتجة من التفاعل تكون غير نقية بسبب تكون مزيج مختلف من المواد لذا تحتاج الى عمليات تنقية وهذا مايعرف بالطريقة التقليدية لتحضير المواد الكيميائية .

اما طريقة التحضير باستخدام تقنية النانو فانه من الممكن توجيه وضع الذرات الداخلية في التفاعل بتوجيه محدد، وبالتالي سوف تحضر مواد ذات نقاوة عالية بكلفة انتاج أقل وبأقل استهلاك للطاقة. اي تستخدم اجهزة خاصة بالتقنية النانوية والتي من خلالها يمكن توجيه الذرات ووضعها بمكانها الصحيح أثناء عملية التفاعل

\*هنالك ثلاثة مراحل للوصول الى المواد والاجهزة المستخدمة بالتقنية النانو تكنولوجية وهي :

١- التأثير والتحكم بكل ذره من الذرات المكونة للمادة المراد تحضيرها اي تطوير طريقة للامساك بالذرة وتحريكها الى المكان المطلوب ، فقد تمكنت شركة IBM عام ١٩٩٠ من كتابة اسم الشركة على سطح بلورة النيكل بواسطة ترتيب ٣٥ ذرة من ذرات عنصر الزيتون واستخدموا لذلك جهاز المجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscopy.

٢- تطوير آلات نانوية تسمى المجمع assembler والتي تبرمج مسبقا للتحكم بالذرات.

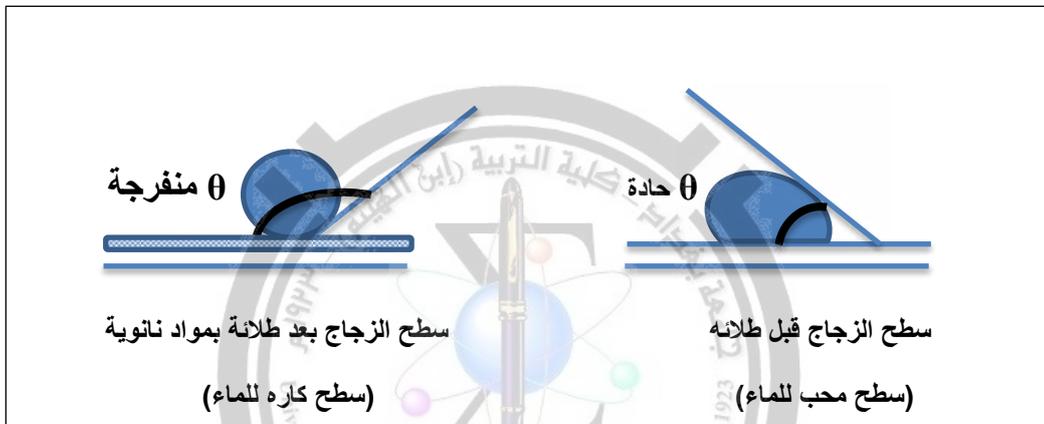
٣- طورت المجمعات باستخدام المستنسخات replicators والتي تكون مبرمجة لبناء هذه المجمعات. اي ان تقنية النانو تحتاج الى بلايين من المستنسخات لبناء بلايين من المجمعات والتي لايزيد حجمها عن حجم مكعب بحجم  $(1 \text{ cm}^3)$  والتي بدورها تتحكم بالذرات .

ومن الامثلة على المنتجات الفعلية النانوية المطروحة للاسواق العالمية والمستخدمه في:

١- في صناعة السيارات والطائرات : اذ تم تحسين الأبواب والمقاعد والدعامات فيها بالاضافة الى صناعة بعض الاجزاء الداخلية والتي تقلل من استهلاك الوقود وفي صناعة المحركات النفاثة ذات الاداء العالي والهدوء. هذا ماجعل هذه القطع المصنعة ذات صلابة ومرونة عالية بالاضافة الى خفة وزنها .



٢- تحسين نوع الزجاج: حيث تم انتاج الزجاج النشط والذي يمتاز بشفافية عالية، اذ ان المواد النانوية الداخلة في صناعة هذا النوع من الزجاج لها القابلية على التفاعل مع ضوء الـ UV مسببة اهتزازها مما يؤدي الى ازالة الرواسب والايوساخ والغبار الملصق بزجاج السيارات او البنائيات كما تم انتاج نوع من الزجاج يدعى زجاج التنظيف الذاتي اذ يمكن ان يطلى زجاج مرآة السيارات وزجاج البنائيات بالمواد النانوية بحيث يصبح سطح الزجاج طارد للماء لكون الزاوية منفرجة بين قطرات الماء والسطح الصقيل المطلي بالمادة النانوية. لكون زاوية التماس كبيرة بين قطرة الماء والسطح مما يسبب إنزلاق الماء والمواد العضوية .



$\theta$  = زاوية تلامس قطره الماء مع السطح

حيث ان صناعة الزجاج ذاتي التنظيف ادى الى منع التصاق حبيبات الاتربة والغبار باسطحها وذلك عن طريق تحليل المواد العضوية اللزجة العالقة على أسطح تلك الحبيبات (اي حدوث اكسدة عن طريق التحفيز الضوئي).

٣- انتاج نظارات شمسية : انتجت من قبل شركة Sunglasses والتي تكون ذات كفاءة عالية عن طريق طلاء عدساتها بطلاء بلاستيكي مقاوم للخدش والانعكاس .

٤- إنتاج غرفة عمليات كاملة في كبسولة كاملة صغيرة : والتي يتم وضعها داخل جسم المريض لتقوم بتنفيذ برنامج لعملية جراحية والتي تبرمج من قبل الطبيب و بحسب حالة المريض .

٥- صناعة الشاشات: تم انتاج شاشات محسن من مواد نانوية والتي تمتاز بكونها خفيفة الوزن قليلة السمك وذات وضوح عال وقليلة الاستهلاك للطاقة .



٦- إنتاج مشروبات لالون ولا طعم لها: اذ يتضمن المشروب مواد نانوية لالون لها ولا طعم ولكن عند وضعها بالميكروويف عند تردد معين وبوزن معين سوف يصبح لدينا عصير ليمون مثلا وبتردد اخر يصبح لدينا عصير تفاح وهكذا .

٧- صناعة الدهان والاصباغ : تم انتاج دهانات لها القدرة على مقاومة الخدش والتآكل والتفتت مما يجعلها مناسبة لدهان السفن والمركبات.

٨- التطبيقات الصحية: تم استخدام المحاليل المعقمة الحاوية على نانو الفضة للقضاء على المكروبات والبكتريا وتكون غير مسببه للصدأ والتآكل . واستخدام نانو الذهب لمعالجة مرض السرطان. تتصدر اليوم العقاقير الطبية المركبة من حبيبات نانوية التي تقل مقاييس أبعاد أقطارها عن ٢٠ نانومترا، رأس قائمة الأدوية والعقاقير الطبية من حيث الكفاءة والأمان. وقد تم تصميم المواد النانوية الخاصة بتلك العقاقير كي تتلاءم مع الأحجام المختلفة للجزيئات الحيوية Biomolecules الموجودة بالجسم، وكذلك مع أحجام الفيروسات والبكتريا التي يصاب بها الجسم . وتعتمد الأدوية النانوية في أداء مهامها ، على صغر أحجامها الذي يمنحها ميزة التخفي عن جهاز المناعة Immune System بالجسم إن صناعة الدواء المعتمدة على تقنيات تكنولوجيا النانو قد بدأت منذ فترة وجيزة في تقديم أدوية وعقاقير طبية فريدة تتوافر فيها المزايا التالية :

- ١- زيادة في نسبة التوافر البيولوجي للدواء .
- ٢- تقليل نسبة سمية الدواء، وذلك من خلال تمكين الدواء من الوصول بصورة مباشرة إلى الخلية المصابة بعينها ، من دون المكوث طويلا في محطات أخرى بالجسم .
- ٣- تحسين في توزيع المادة الفعالة للدواء بخلايا الجسم المصابة .
- ٤- التحكم في معدل خروج المادة الفعالة للدواء من خلال تصغير أقطار مسام الكبسولات المغلفة له، مما يعني زيادة في فعالية الدواء ، وتخفيض كمية الدواء اللازمة، وأيضا تقليل عدد الجرعات المطلوبة للشفاء .

### مكافحة الامراض النفسية والاكتئاب:

وتعد العقاقير الطبية المؤثرة على الحالة النفسية للإنسان كمضادات الاكتئاب مثلا جيدا لشرح ميكانيكية عمل تلك الحبيبات الدقيقة المكونة للعقار الطبي في العمل تحت مختلف الظروف ومتناقضات الحالة المزاجية للإنسان ، فمن المعروف أن الاكتئاب ينتج عادة عن تغير في تركيبات جزيئات ناقلات الإرسال العصبية بشكل مفاجئ لتصبح عالية التركيز مثلا ، وتعمل



الحبيبات النانوية المكونة لمضادات الاكتئاب بالتركيز على تلك الظاهرة ورصد التغيرات المصاحبة لها ، وذلك من خلال الهيمنة على جزيئات ناقلات الإرسال العصبية المتجهة من وإلى المخ ، فتعمل على إتلاف الزائد منها وإعاقة مسارها ، وبذلك يقل تركيزها لتصبح دائما عند مستوى التركيز الطبيعي بما يتحقق معه ثبات الحالة النفسية واعتدال المزاج العام للمريض.

### مكافحة مرض الايدز:

وبعيدا عن علاج الحالة النفسية للإنسان ولكن باستخدام فلسفة علاجية مشابهة، تتحقق اليوم نتائج مبشرة في مكافحة الفيروس HIV المسبب لمرض فقدان المناعة المكتسب الذي يتم اختصاره باللغة الانجليزية فيعرف باسم AIDS، وذلك عن طريق تعطيل مسار الفيروس ومنع نفاذه إلى خلايا كرات الدم البيضاء حتى لا يهيمن عليها جاعلا إياها معامل مسخرة لإنتاجه . ويعتمد نجاح هذه المهمة على صغر أحجام حبيبات المواد الكيميائية المستخدمة في تركيب العقاقير الطبية الخاصة لمكافحة هذا الفيروس الشرس .

### معالجة الداء السكري

يمثل داء السكري ، خاصة النوع الثاني منه ، مشكلة كبيرة تتزايد خطورتها سنة بعد الأخرى وذلك نتيجة للعادات الغذائية الخاطئة وقلة الحركة ، مما أدى إلى تفشي وباء السمنة وارتفاع أعداد المصابين بهذا الداء في جميع أرجاء العالم ، خاصة عند الأطفال والمراهقين . ويعد هذا الداء هو السبب الرئيسي لفقدان البصر عند البالغين الذين تتراوح اعمارهم بين ٢٠ و ٧٤ عاما ، والمسؤول الأول عن أمراض الفشل الكلوي لتلك الفئة العمرية . ويؤدي هذا الداء في كثير من الأحيان إلى مشاكل خطيرة في القلب ، كما يضاعف من خطر الإصابة بالذبحات الصدرية والسكتات الدماغية . ويمثل هذا النوع من الداء السكري خطورة كبيرة ، حيث إن المصاب به لا تظهر عليه أي أعراض خلال المرحلة المبكرة من الإصابة ، لذا فعالبا ما يكتشف بمحض المصادفة ، مما يؤدي إلى مضاعفة الآثار الجانبية المترتبة على الإصابة به وتأخر العلاج وتجري الآن الأبحاث على تقديم صيغ كيميائية مركبة من حبيبات نانوية تحتوي على الأنسولين ومصممة بحيث تكون قادرة على عبور كل الحواجز الفسيولوجية الموجودة بالجسم وذلك من أجل تقديم جرعات فعالة من العقاقير الدوائية بصورة فعالة وسريعة .



هذا وقد تحقق أخيرا النجاح في تصنيع حساسات عضوية Biosensors متناهية الصغر تستشعر وقوع أي انخفاضات حادة في مستوى نسبة الغلوكوز بالدم . وتوضع تلك الحساسات في كبسولات ميكرومترية مصنوعة من البلمر مسامي التركيب بحيث يتم تثبيتها على سطح أي منطقة بالجسم . وعند الخطر وبمجرد هبوط مستوى الغلوكوز بالدم تقوم تلك الحساسات بإرسال إشارات معينة إلى الهاتف النقال الخاص بالمريض الذي يأخذ على الفور جرعة من الأنسولين . وتجري الآن تجارب تطوير هذه الحساسات بحيث تضاف خزانات صغيرة تحتوي على جرعة من الأنسولين تحقن داخل الجسم من خلال إبرة تتصل بالخزان فتقوم بضخ الجرعة الملائمة بناء على إيعاز من الحساس . ويمثل نجاح تلك التجارب أملا كبيرا يتعلق به مئات الملايين من البشر المصابين بالداء السكري .

### معالجة أمراض القلب والأوعية الدموية

على الرغم من وصول البشرية إلى قرب نهاية العقد الأول من القرن الحادي والعشرين ، فما زالت أمراض القلب هي الهاجس الأكبر والمسؤول الأول عن نحو ٥٠ في المائة من الوفيات حول العالم . ومن المعروف ، أن السبب الرئيسي وراء أمراض القلب يرجع إلى تكون طبقات من الدهون على الجدران الداخلية للأوعية والشرابيين الناقلة للدم ، مما يؤدي إلى نقص في مرونة تلك الأوعية وتصلبها ، كما يؤدي إلى نقص كمية الدم المحمل بالأكسجين الواصل إلى خلايا وأنسجة أعضاء الجسم ، وهذا بالتبعية يعمل على زيادة ضغط الدم ومازال الغموض وعدم الدراية يخيمان حتى الآن على معرفة الأسباب الرئيسية المؤدية الى عدم استقرار تلك الطبقات الدهنية وتعرضها للتكسير المفاجئ مسببة معها مشاكل خطيرة ينجم عنها حدوث الجلطات الدموية وانسداد الأدوية والشرابيين الدموية .

### مكافحة مرض سرطان الثدي:

وافقت إدارة الأغذية والأدوية الأمريكية U.S. Food and Drug Administration (FDA) في العام ٢٠٠٥ على التصريح باستخدام أحد أدوية النانو الأكثر شهرة في العالم والذي يحمل الآن اسما تجاريا ذائع الصيت، في علاج سرطان الثدي حيث يستخدم وبنجاح منذ ذلك الحين في استهداف الخلايا السرطانية بالثدي والقضاء عليها .



## الكشف المبكر عن الأورام السرطانية

يقوم جسم الإنسان في كل لحظة بتغيير خلاياه القديمة وإحلالها بخلايا جديدة أخرى حيث يتم أثناء عملية التغيير والإحلال هذه ، قتل جميع الخلايا القديمة المراد تبديلها والاستغناء عنها ، وذلك في عملية بيولوجية روتينية يقوم بها الجسم السليم. وعلى الرغم من السلاسة الظاهرة في تلك المهمة الروتينية، إلا أنه قد يحدث في ظروف معينة تغير أو انحراف جيني (طفرة) Genetic Mutation، ينجم عنه ميلاد بعض الخلايا الجديدة التي لا يجب أن تولد، أو قد يفشل الجسم في قتل خلاياه القديمة المراد تبديلها بأخرى جديدة، والتي تؤدي الى تولد "بؤرة سرطانية" لا يتعدى حجمها بضعة ميكرومترات قليلة والتي يصعب اكتشافها في تلك المرحلة المبكرة من الإصابة ، وسرعان ما تنمو هذه البؤرة وتتكاثر، مكونة خلايا سرطانية Cancer Cells والتي تؤثر بنموها السريع على طبيعة وسلوك الخلايا المتاخمة لها في العضو المصاب نفسه أو في خلايا أعضاء أخرى مجاورة لها ، مما يؤدي إلى تكون ورم Tumor سرطاني ، كما هو موضح في الشكل (١٣) .



شكل (١٣): مراحل تولد الورم السرطاني.

ويتضح من هذا ، أن عملية اكتشاف وتحديد بؤر الخلايا السرطانية وانقساماتها خلال المراحل المبكرة من الإصابة تعد مسألة صعبة تقنيا، وذلك نظرا لصغر أحجام تلك البؤر التي تفوق دقة الأجهزة المستخدمة في اكتشافها، ومن ثم فإن تلك الخلايا الصغيرة حجما والمتواضعة كما تكون عادة خارج نطاق دقة الأجهزة ، ولذلك لا تدرك ولا تكتشف إلا بعد أن تكون قد تكاثرت



وزادت نسبة وجودها . وليس ثمة شك في أن الكشف المبكر عن السرطان يمثل خطوة مهمة وأساسية في العلاج، نظرا إلى أن معظم الأورام السرطانية لا يكشف عنها إلا في حالات متأخرة عندما تصل أحجامها إلى أحجام ضخمة تحتوي على عدة ملايين من الخلايا السرطانية، استفحل انتشارها بالعضو المصاب من الجسم .

وقد أتاحت تكنولوجيا النانو آفاقا جديدة وإضافات فريدة لعمليات التشخيص المبكر للسرطان من خلال فئة متقدمة من المواد تعرف باسم البلورات النانوية Nanocrystals التي يطلق عليها أيضا اسم " النقاط الكمية Quantum Dots" والتي تمتلك احجام ١٠ نانو فما دون. و تستخدم النقاط الكمية لأشباه الموصلات (مثل الكادميوم سليفيد Cdse أو الكادميوم سلفيد CdS ، وغيرهما) والتي يتم تحضيرها على هيئة حبيبات كروية الأشكال ذات أبعاد متجانسة، تتراوح أقطارها بين ٢ و ١٠ نانومترات . ونظرا الى تدني أحجام تلك البلورات النانوية ، فإنها تسلك سلوك الذرة الأحادية، مما يؤهلها للتمتع بخواص بصرية وموصلية متميزة، لا تمتلكها أي مادة أخرى لأشباه الموصلات. ومن أجل الحصول على خواص بصرية أفضل ولضمان عدم تعرض خلايا الجسم للتسمم بهذه المواد المعروفة بشدة السمية فإن حبيبات البلورات النانوية تغلف بطبقتين، الطبقة الأولى مكونة من سلفيدات الزنك ZnS، أما الطبقة الخارجية للحبيبة فهي مكونة من مادة السيليكا SiO<sub>2</sub> .

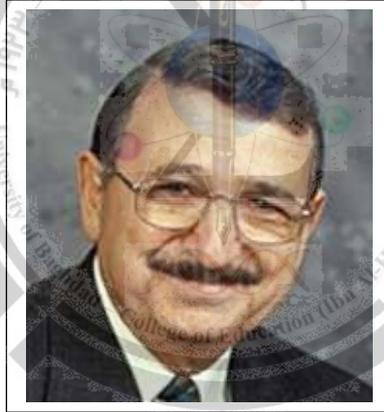
ويتم تحميل بروتينات PEG الأجسام المضادة الخاصة بالخلايا السرطانية و يتم تحضيرها معمليا - على الأسطح الخارجية لتلك الحبيبات كي تعلق وتترسب على أسطحها الخارجية.

بعدها يتم حقن المصاب بمحلول يحتوي على تلك الحبيبات، فإن الأجسام المضادة المشتقة من بروتينات الخلايا السرطانية والعالقة بسطح الحبيبات تقوم بدور المرشد في توجيه الحبيبات إلى مواقع الخلايا السرطانية بالجسم دون غيرها من الخلايا غير المصابة . ومن ثم فعند تعريض الجسم لموجات من الأشعة تحت الحمراء باستخدام تقنية الليزر والذي يعمل هذا على إثارة تلك الحبيبات الموجودة بالخلايا السرطانية فتتوهج معطية بذلك صورة خريطة محددا عليها وبأعلى دقة أماكن تواجد الخلايا السرطانية وانتشارها بالعضو المصاب ، مهما بلغ صغر هذه الخلايا أو قلت أعدادها . وقد كان لهذه الفئات المستحدثة من المواد النانوية الأثر في إحراز تقدم هائل في التصوير الجزيئي Molecular Imaging للكشف المبكر عن الأورام الذي يشهده عالمنا اليوم، خاصة في الكشف عن الأورام السرطانية المبكرة في الثدي .



### • قذائف الذهب النانوية لقهر السرطان

كثيرا ما يتردد على مسامعنا في هذه الآونة ، ما اصطلح على تسميته بقذائف حبيبات الذهب النانوية Nano Gold Particles بقدرتها على القضاء على الأورام السرطانية، ثم اكتشافها العالم ، المصري الأصل الأمريكي الجنسية وهو البروفيسور / مصطفى السيد في العام ٢٠٠٨ المكرم من قبل الرئيس الأمريكي السابق (جورج بوش -الابن)، وذلك لجهوده المتميزة في توظيف حبيبات الذهب الخالص للفتك بالخلايا السرطانية . وقد ارتبطت الحبيبات الذهبية باسم القذائف نظرا لأنها تنطلق عند حقنها بالجسم مثل طلقات القذائف الموجهة لتصيب الورم السرطاني في مقتل دون غيره من الخلايا السليمة . كما أطلق على نوع آخر من أنواعها العديدة مصطلح حبيبات الصدقات النانوية Nanoshell Particles ، نسبة إلى تركيبها الصدفي الذي يشبه محارة كروية الشكل .



شكل (١٤): البرفسور المصري مصطفى السيد.

### تحضير حبيبات القذائف الذهبية معمليا

ينسب الفضل دائما في التطبيقات الطبية والدوائية للصدقات النانوية إلى جهود مدرسة علمية رائدة بإحدى الجامعات الأمريكية وهي جامعة رايس Rice University، التي تعد الجامعة الأكثر شهرة على مستوى العالم في مجال تكنولوجيا النانو، وذلك على الرغم من وجود عديد من المدارس العلمية العالمية الأخرى المهتمة بالمجال نفسه. ويرجع ابتكار تلك القذائف الذهبية إلى البروفيسورة نايومى هالاس Naomi Halas الأستاذة بالجامعة نفسها.



شكل (١٥): البروفيسورة ناومي هالاس

حين تمكنت هذه البروفيسورة مع فريقها البحثي من تخليق حبيبات كروية نانوية بميكانيكية معينة و بحسب الشكل التالي:



الشكل (١٦): رسم توضيحي يبين الخطوات المعملية لتحضير حبيبات الذهب النانوية لقتل الاورام السرطانية.

(أ) تحضير حبيبات ثاني أكسيد السيليكون  $\text{SiO}_2$  - ذات أقطار لا تزيد عن ١٠٠ نانومتر .  
(ب) تحميل (تعليق وشبك) أمينات Amines مخلقة لتغطي السطح الخارجي للحبيبة السيليكا النانوية التي يطلق عليها اسم القالب Core. ويمكن سبب ترسيب الأمينات على السطح الخارجي لحبيبات السيليكا في أنها تعمل على تحسين قدرة حبيبات مادة القالب على اجتذاب والتقاط حبيبات الذهب الكروية.



(ج) ترسيب كريات الذهب النانوية التي لا تزيد ابعاد اقطارها على ٢ نانومتر، والتي يتم التقاطها عن طريق الامينيات. كي تترسب على أسطحها الخارجية مكونة بذلك طبقة ذهب حبيبية.

(د) تزداد سمك طبقة الذهب النانوية المرسبة بزيادة الفترة الزمنية المتاحة لعملية الترسيب لتكوين دروع ذهبية على هيئة طبقات رقيقة يتراوح سمكها نحو ١٠-٢٠ نانومترات .

(هـ) تحمل بروتينات لاجسام مضادة للسرطان المراد معالجته PEG فوق المدرعات الذهبية وتكون بهيئة حرف (y) والتي تحضر معمليا لترشد دقائق الذهب نحو مواقع الخلايا المصابة بمرض السرطان المراد معالجته.

وتعمل الطبقة الذهبية ( الدرع الذهبية ) المترسبة على السطح الخارجي لحبيبات السيليكا على امتصاص موجات الطاقة الضوئية الموجهة إليها عند طول موجي تبلغ قيمته ٨١٠ نانومترات.

وفور الانتهاء من تحضير القذائف الذهبية، تحضر بروتينات الأجسام المضادة من الخلايا السرطانية حيث ترسب على سطح طبقة الحبيبات . وبعد ذلك الاستعداد الجيد تشحن تلك الحبيبات في محلول ليحقق به المصاب، حيث تقوم الأجسام المضادة بتوجيه قذائف الحبيبات لتحتل الحبيبات أسطح الخلايا المصابة فقط ، دون غيرها وبعد مرور ساعات قليلة (نحو ست ساعات أو أقل) من حقن القذائف بالجسم، وبعد التأكد من وصول هذه القذائف إلى موقعها الاستراتيجي في قلب مواقع العدو السرطاني ، يبدأ تسليط كم إشعاعي ضوئي من موجات الأشعة تحت الحمراء بطول موجي يبلغ ٨١٠ نانومترات نحو الأماكن المصابة، بفترة زمنية قصيرة جدا لا تزيد على ثلاث دقائق . وبمجرد امتصاص حبيبات الذهب النانوية المكونة للطبقة الخارجية للقديفة الضوء المسلط عليها، القادم من الأشعة تحت الحمراء، سوف تتحول الطاقة الضوئية الممتصة بها إلى طاقة حرارية ، حيث ترتفع درجات حرارة أسطحها الخارجية لتصل إلى نحو ٤٢ درجة مئوية ، والتي تكون كافية تماما لتكوي وتحرق الخلايا السرطانية - حيث وصلت نسبة التدمير إلى ١٠٠ في المائة . ان اختيار فلز الذهب موفق جدا لأن فلز الذهب يتوافق مع الأوساط البيولوجية بجسم الإنسان ولا يسبب وجوده بالجسم أي مشاكل تتعلق بالتسمم ،لذا فهو صديق بيولوجي للإنسان الذي يستعين به منذ قديم الأزل في مجال طب الأسنان .



### ٣- الفصل الثالث انابيب الكربون النانوية

١-٣ مقدمة عامة

٢-٣ انواع انابيب الكربون النانوية :

٣-٣ الخواص العامة

٤-٣ طرق تحضير انابيب الكربون

٥-٣ التفاعلات الكيميائية

٦-٣ الفوليرينات





### الفصل الثالث

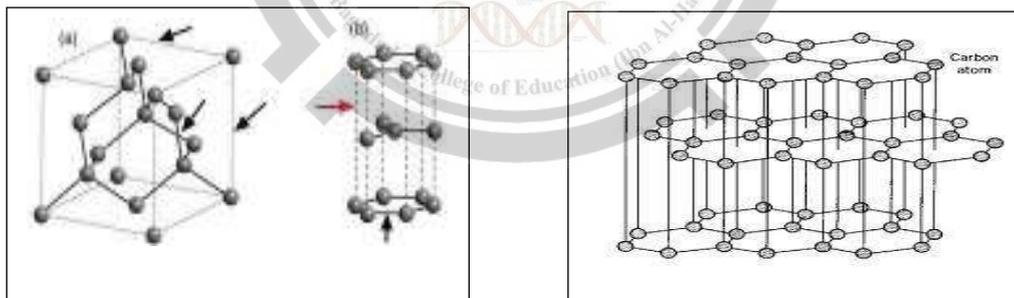
## Carbon nanotubes

### ٣- انابيب الكربون النانوية

#### ٣-١ مقدمة عامة:

ان اول اكتشاف لانابيب الكربون النانوية كان في سنة ١٩٩١ كنتاج ثانوي لعملية تحضير الفلورين Fullerene بواسطة العالم الياباني سوميو ايجيما S. Iijima الباحث العلمي بشركة NEC، وقد حدث تطور ملحوظا في السنوات الاخيرة والتي تضمنت اكتشاف نوعين اساسيين من انابيب الكربون النانوية بالاضافة الى طرائق تحضيرها وتنقيتها وتحديد الخصائص الفيزيائية وكيفية الاستفاد منها في تنقية البيئة وتخليصها من الملوثات التي ينتجها الانسان في المعامل والمصانع المختلفة.

من المعروف ان الكربون هو العنصر الرئيسي الذي يدخل في تركيب هذه الانابيب فهو وكما نعرف يحتوي على ٦ الكترونات في الغلاف الخارجي ويكون اربع اواصر تساهمية ليكون مختلف المركبات العضوية. ان انابيب الكربون النانوية تتكون من الكربون فقط حيث ان ذرات الكربون تترتب بصور مختلفة وباواصر مختلفة ايضا، فعندما تكون الاواصر من نوع  $sp^2$  فينتج الكرافيت والذي يكون بشكل صفائح او شتيات من ذرات الكربون المرتبطة مع بعضها البعض والذي يكون هش وسهل الكسر نتيجة لهذه الاواصر، في حين اذا كان ترتيب الذرات باواصر من نوع  $sp^3$  فينتج الماس والذي يعرف بصلادته وقوته العالية.



شكل(١): التركيب الكيميائي للكرافيت و التركيب الكيميائي للماس

في الكرافيت تترتب ذرات الكربون بشكل شبكة سداسية (hexagonal lattice) وتكون بهياة شيات او شرائح، وهنا يجب الاشارة الى ان الطبقة الواحدة من الكرافيت تسمى الكرفن Graphen. يمكن لكل شريحة ان تلتف من اطرافها بواسطة قوى فاندر فالز لتكون تراكيب اسطوانية شبيهة بالانبوب، وتمتاز بقطر نانوي وطول يزيد عن قطرها بكثير واطلق على هذه التراكيب (انابيب الكربون النانوية) ونتيجة لهذا التركيب الشبكي السداسي وكذلك التركيب الاسطواني تكونت خصائص مهمة لهذه الانابيب منها ميكانيكية وحرارية وضوئية وكهربائية وكذلك خصائص الامتزاز نتيجة لمساحتها السطحية العالية ولهذا السبب كثر الاهتمام بها .



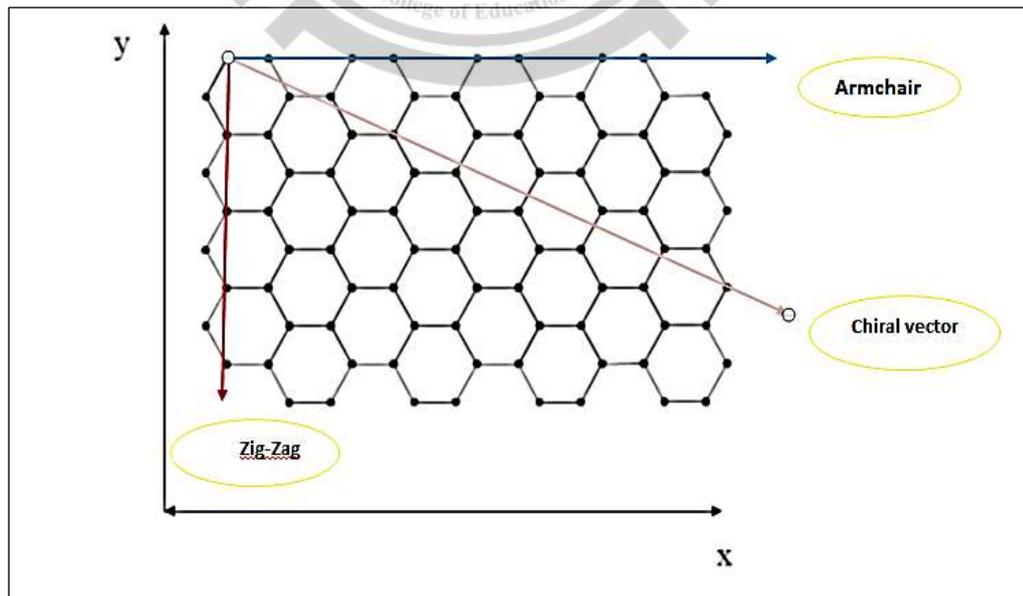
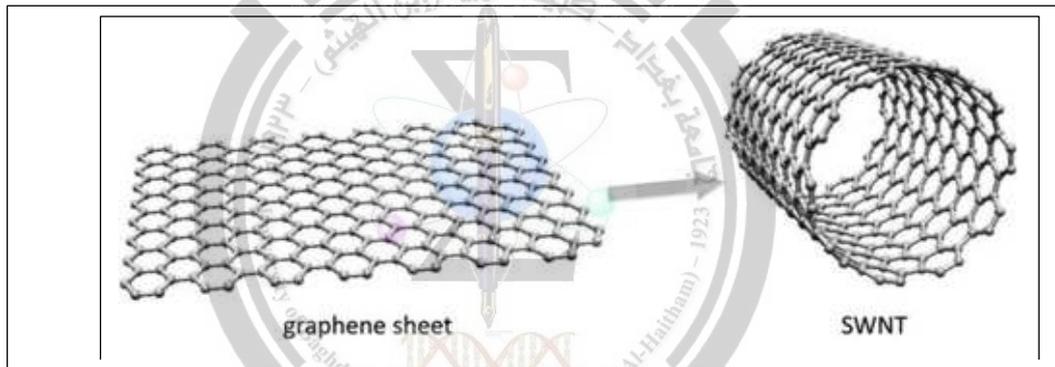
## ٢-٣ انواع انابيب الكربون النانوية : Type of Carbon nanotubes

نتيجة لترتيب ذرات الكربون المختلف، فانه تنشأ انواع مختلفة من انابيب الكربون النانوية اي انها مختلفة بالتركيب فمنها احادية الجدار ومنها ثنائية الجدار ومتعددة الجدار ومنها الطويل او القصير وكذلك المفتوح او المغلق النهايات .

### ١-٢-٣ Single- Walled CNT(SWNTs): انابيب الكربون احادية الجدار

ينتج هذا النوع من التفاف طبقة واحدة فقط من شرائح الكرافين حول نفسها نتيجة لاواصر فاندرفالز وهي تحتوي على ثلاثة انواع بالاعتماد على ترتيب ذرات الكربون في الشبكة حيث يتم التعبير عن ترتيب هذه الذرات من خلال متجهات الوحدة  $(n, m)$ .

[e.g. zig-zag  $(n, 0)$ ; armchair  $(n, n)$ ; and chiral  $(n, m)$ ]



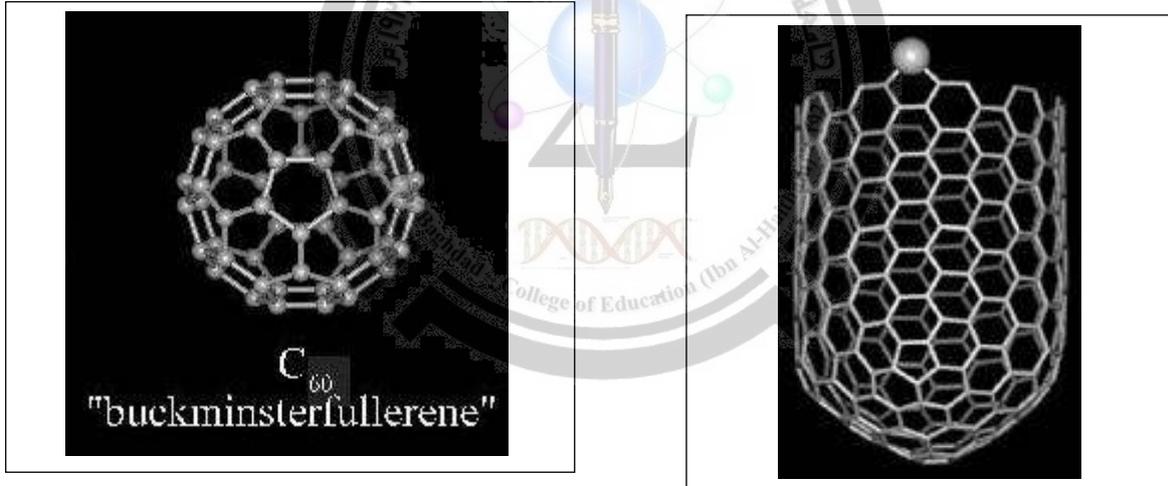
شكل (٢): ترتيب ذرات الكربون في شيت الكرافين من خلال متجهات الوحدة  $(n, m)$



جدول (١): الخواص العامة لانواع انابيب الكربون النانوية بالاعتماد على المتجهات والزوايا.

Zig-Zag	Chiral	Armchair
ينتج اشباه فلزات او اشباه موصلات	ينتج اشباه فلزات او اشباه موصلات	ينتج مواد ذات صفات معدنية او فلزية
$\theta = 0^\circ$	$\theta < 30^\circ$	$\theta = 30^\circ$
$n > 0, m = 0$	$n > 0, m > 0$	$n = m$
(n,0)	(n,m)	(n,n)

يعتبر هذا النوع هو اول انواع انابيب الكربون النانوية، وان اطراف هذا النوع ممكن ان تكون من النوع المفتوح او المغلق ( حيث يكون نهايات كاسية) ان النهايات المغلقة تتكون بواسطة مزيج من تراكيب خماسية او سداسية من الكربون (pentagons with the hexagons) وسبب ذلك تكون الفلورين الذي يكون شبيه بالكرة فهو عبارة عن جزئية كروية تتكون من ٦٠ ذرة كربون بشكل وحدات سداسية ووحدة واحدة خماسية لغلق الكرة. ان هذه النهايات الكاسية يمكن ان تكسر بطرق مختلفه منها الاكسدة.

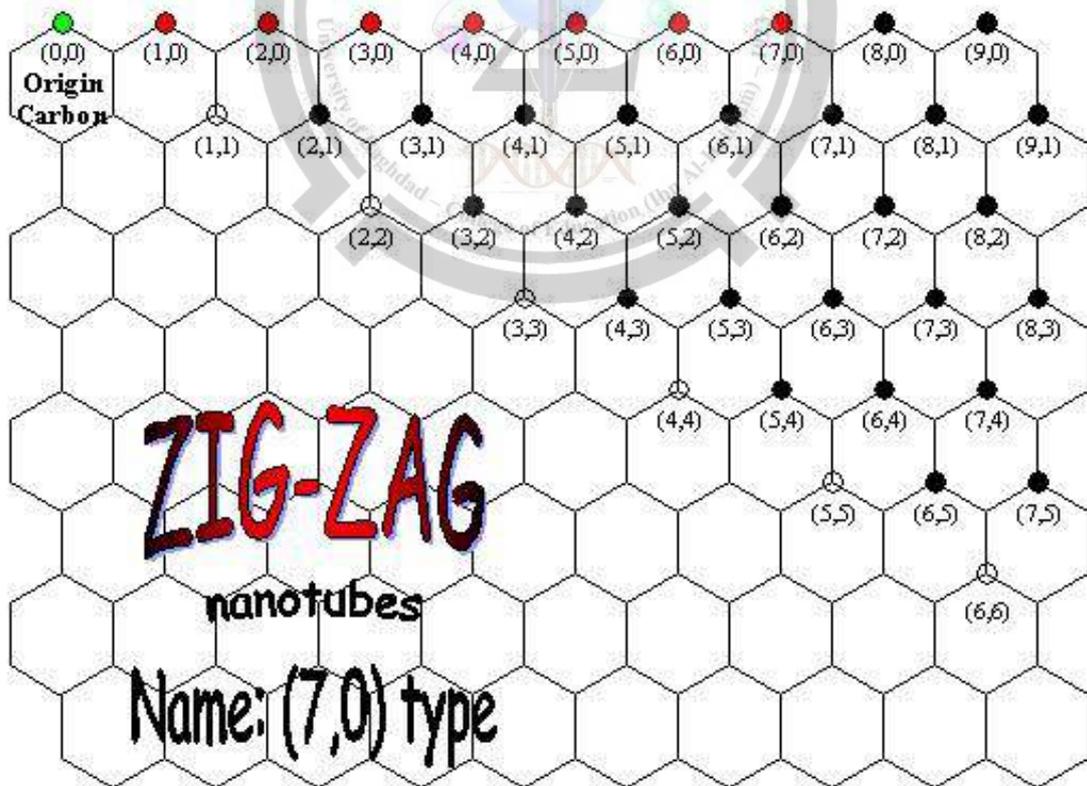
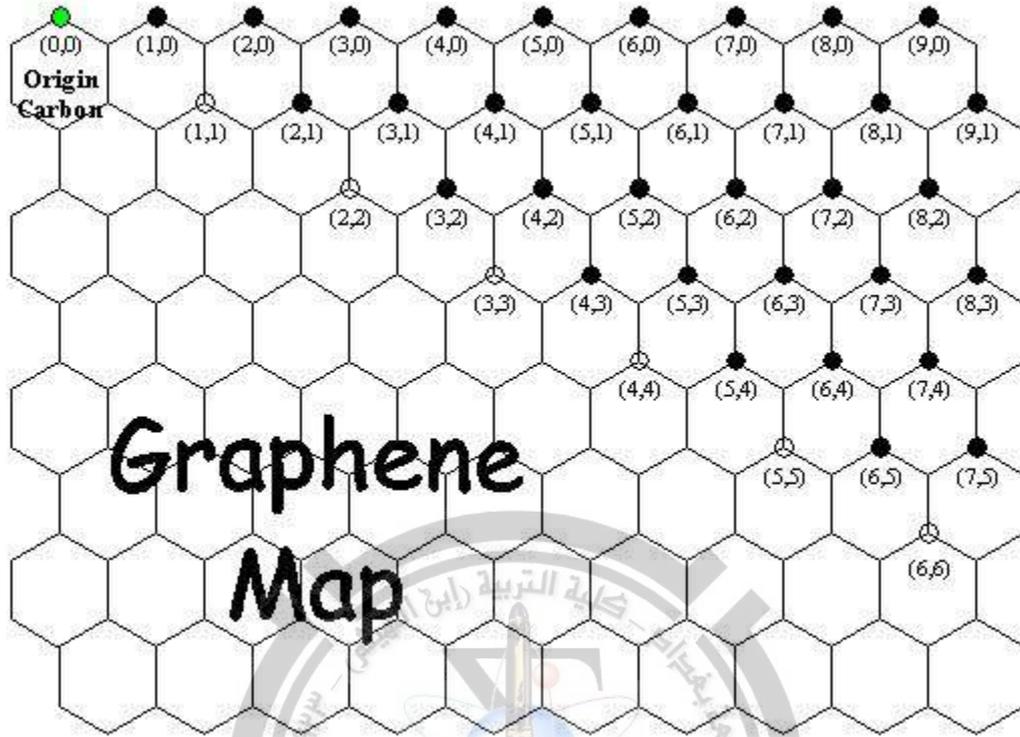


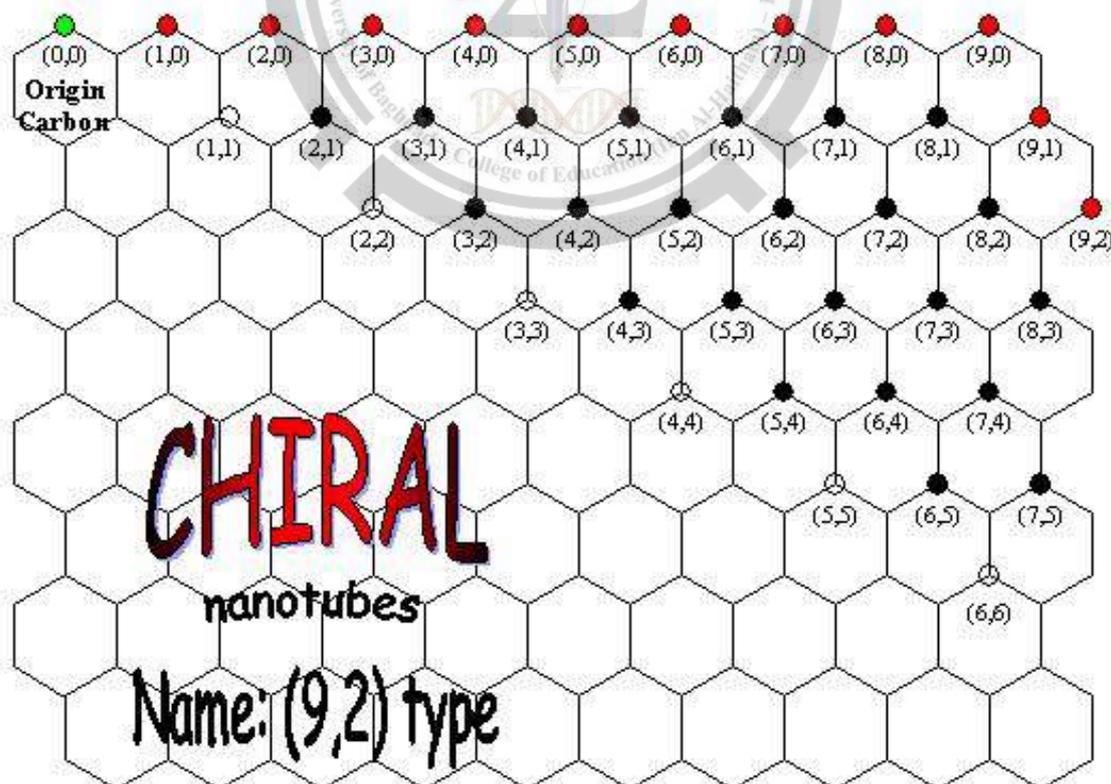
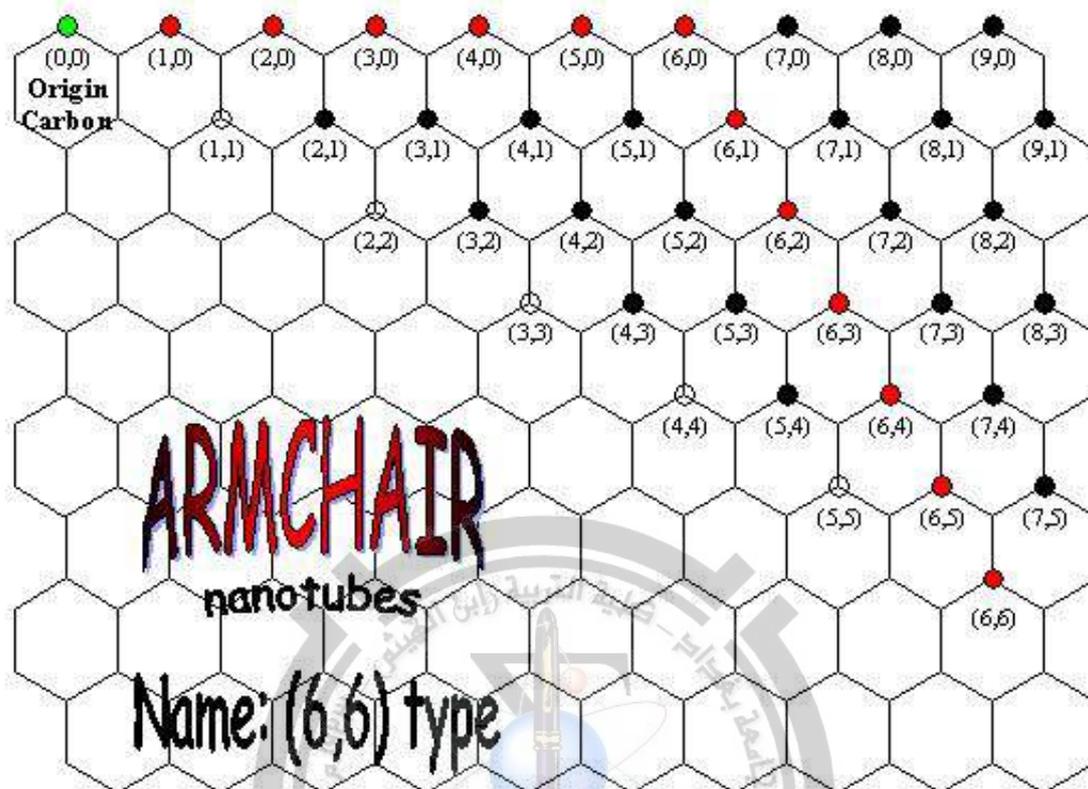
شكل (٣): صورة جانبية وامامية للفلورين.

ويمكن احتساب مقدار قطر انابيب الكربون النانوية من خلال المعادلة الاتية.

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}.$$

a is constant equal to 0.246 nm





شكل (٤): ترتيب [zig-zag (n, 0); armchair (n, n); and chiral (n, m)].



## Multi-walled CNT الجدران ٢-٢-٣ الكاربون النانوي الانبوبي متعدد الجدران (MWNTs)

تنتج من التفاف طبقات عديدة من الكرافيت حول نفسها بواسطة قوى فاندر فالز وتوجد بتركيبين الاول هو نموذج اللعبة الروسية (Russian Doll model) وهي تتكون من شرائح عديدة من الكرافيت تترتب بشكل اسطوانات متمركزة، والنموذج الاخر هو عبارة عن شيت واحد من الكرافيت يلتف حول نفسه عدة مرات فيكون بذلك شبيه بالجريدة.

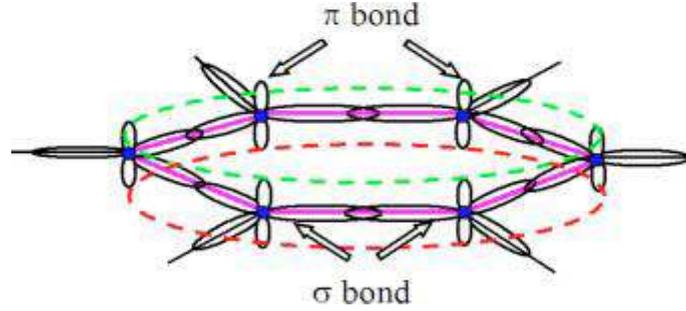


شكل (٥): نموذج اللعبة الروسية والورق الملفوف كإشارة إلى أنابيب الكاربون النانوية متعددة الجدران.

٣-٣ الخواص العامة لانبوب الكاربون النانوية :

### General Properties of carbon nanotubes

٣-٣-١ الخواص الميكانيكية: تعتمد الخصائص الميكانيكية لانبوب الكاربون النانوية بصورة خاصة على طبيعة الاواصر بين ذرات الكاربون. وتكون ميكانيكية الترابط في هذه الانابيب شبيه بميكانيكية الترابط الموجودة في الكرافيت، فعندما تتحد ذرات الكاربون مع بعضها البعض لتكوين الكرافيت فانها ترتبط بنهجين من نوع يتكون باشتراك اوربتال s مع اوربتالين من p لتكوين ثلاثة اوربتالات  $sp^2$  مهجنة بزاوية  $120^\circ$  في المستوي، حيث ان الاواصر التي تكون في المستوي تكون من نوع سكما وهي اواصر تساهمية قوية تربط بين ذرات الكاربون في المستوي ونتيجة لذلك تنشأ قوة وصلادة عالية لهذه الانابيب. ان اوربتالات p المتبقية تكون عمودية على مستوي اواصر سكما لتنتج اواصر من نوع باي والتي تكون خارج المستوي. ان اواصر باي الغير متمركزة تتأثر مع اواصر باي للطبقات المجاورة ولكن هذا التأثير يكون اضعف من اصرة سكما.



Basic hexagonal bonding structure for one graphite layer (the graphene sheet!) ; carbon nuclei shown as filled circles, out-of-plane p-bonds represented as delocalized ~dotted line!, and s-bonds connect the C nuclei in-plane.

### ٣-٣-٢ القوة :

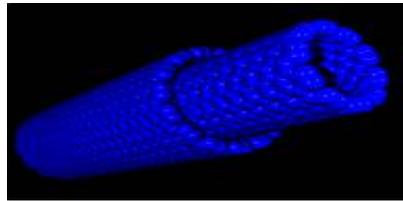
ان قوة انابيب الكربون النانوية تعتمد على توزيع التشوهات بالتركيب وكذلك على ترتيب ذرات الكربون في الشبكة. حيث انها الاقوى والاكثر صلابة من بين المواد المكتشفة من حيث مقاومة الشد ومعامل المرونة والتي تنتج بسبب الاواصر القوية التي تربط بين ذرات الكربون حيث وصلت قوة احد الانابيب المختبرة الى ٦٣ كيكاباسكال .

### ٣-٣-٣ الصلادة :

يعتبر الماس الاكثر صلادة، ولكن عندما يتم ضغط انابيب الكربون النانوية الى ٢٤ كيكاباسكال فانها سوف تنتج مادة شديدة الصلادة تصل من ٦٢-١٥٢ كيكاباسكال .

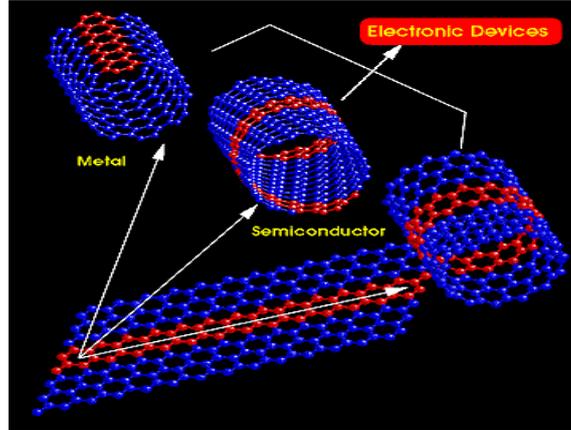
### ٣-٣-٤ الحركية :

هذه الخاصية مهمة لنوع انابيب الكربون متعددة الجدار بحيث ان الطبقات الداخلية يمكن ان تنزلق بصورة مرنة بحيث يمكن الاستفادة منها في تصنيع اصغر محرك دوار في العالم.



### ٣-٣-٥ الخصائص الكهربائية :

بسبب التركيب الفريد للكرافين الذي بالتفافه يكون الانابيب النانوية فان بنية هذا الانبوب تؤثر على الخصائص الكهربائية له بالاعتماد على متجة الوحدة (n,m)، فاذا كانت قيمة n=m فان الانبوب يتمتع بصفات فلزية، أما لو كانت قيمة n - m هي ثلاثة أضعاف ، فإن الأنبوب النانوي يكون شبه موصلاً ذا فجوة نطاق صغيرة ومن ثم، فإن كل الأنابيب النانوية أريكية الشكل (n = m) هي معدنية، في حين تكون الأنابيب النانوية (٦, ٤)، (٩, ١)، إلخ أشباه موصلات.



ان جميع طرائق تحضير هذه الانابيب تنتج مزيج من الانابيب الموصلة والانابيب الغير الموصلة لذلك توجد طرائق ومعالجات للحصول على نوع واحد فقط من الانابيب (موصلة او شبه موصلة) من هذه الطرائق هي:

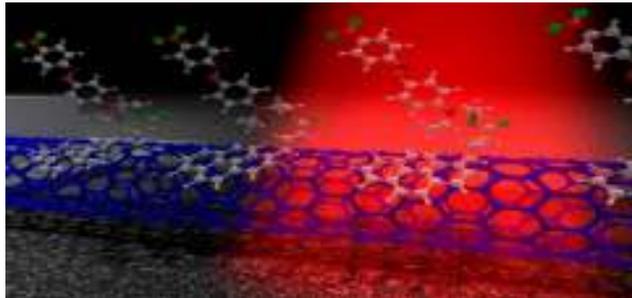
تبخير الانابيب النانوية الموصلة بواسطة تيار كهربائي قوي وبذلك سوف تنتج الانابيب شبة الموصلة فقط. وكذلك يمكن فصل هذا المزيج من الانابيب من خلال خاصية الانابيب الفلزية حيث انها قادرة على ان تتأكسد لتتحول الى النوع شبه الموصل .

### ٦-٣-٣ الخصائص البصرية :

يمكن دراسة الخصائص البصرية للانابيب من خلال الامتصاصية او مطيافية رامان، وتعد هذه الخصائص مهمة من الناحية الصناعية حيث يمكن ان تساهم في تحديد نوعية الانابيب النانوية الناتجة وذلك من خلال تحديد المحتوى الكربوني لها والكشف عن عيوبها التركيبية.

### ٧-٣-٣ خصائص الامتزاز :

تمتاز انابيب الكربون النانوية بكونها اسطوانات مسامية تستطيع امتزاز المركبات على سطحها وان هذا التداخل بين المركبات والسطح الصلب لها يعتمد على حجم المسامات وشكلها وكونها تمتلك مساحة سطحية كبيرة مما يجعلها من المواد المازة الجيدة، اذ تستعمل لازالة الملوثات مثل العناصر الثقيلة والاصباغ من البيئة.





### ٣-٤ طرائق تحضير انابيب الكربون

توجد عدة طرائق لتحضير هذه الانابيب، ولكنها تختلف من حيث نوعية الانبوب الناتج، وطوله، وقطره وكذلك الظروف اللازمة لعملية نمو الانبوب .

#### Arc-discharge

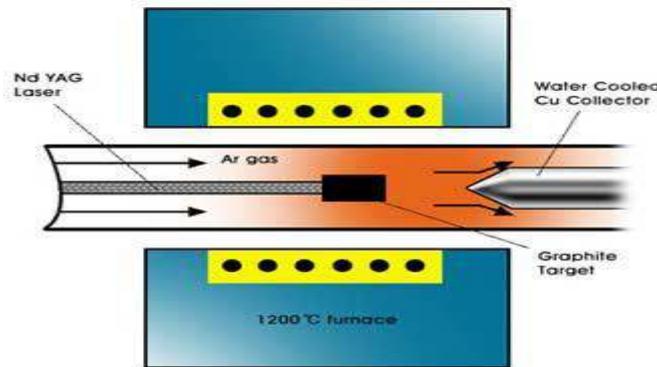
#### ٣-٤-١ تفريغ القوس الكهربائي :

تم ملاحظة وجود الانابيب النانوية في سنة ١٩٩١، اثناء اجراء التفريغ الكهربائي لاقطاب من الكرافيت عند امرار تيار كهربائي بمقدار ١٠٠ امبير، وكان القصد من هذه العملية هو انتاج الفولورين، حيث يستامى الكرافيت في الاقطاب بسبب الحرارة العالية الناتجة من التفريغ الكهربائي، وتعتبر هذه الطريقة الاولى لاكتشاف الانابيب الكربونية النانوية ونسبة الانتاج لهذه الطريقة حوالي ٣٠ % من الوزن الكلي وهي تنتج انابيب نانوية بنوعها احادية الجدار ومتعددة الجدار وباطول تصل الى ٥٠ مايكرو متر وباقل عيوب تركيبية.

#### Laser Ablation

#### ٣-٤-٢ التذرية الليزرية :

في هذه الطريقة، يتم وضع الكرافيت في المفاعل الذي يكون بدرجة حرارية عالية، وبعدها يضخ الغاز الخامل الى المفاعل للتخلص من الاوكسجين الذي يسبب عيوب بنائية، بعدها يتم تسليط الليزر النباض على الكرافيت الهدف مما يؤدي الى تبخيره ومن ثم يتكثف على سطح الاعلى للمفاعل الذي يكون ابرد وينتج الانابيب النانوية التي تنمو وتتطور على السطح وتصل نسبة الانتاج في هذه العملية الى حوالي ٧٠ % من الوزن وكذلك يمكن السيطرة على قطر الانابيب الناتجة من خلال التحكم بدرجات الحرارة في المفاعل .

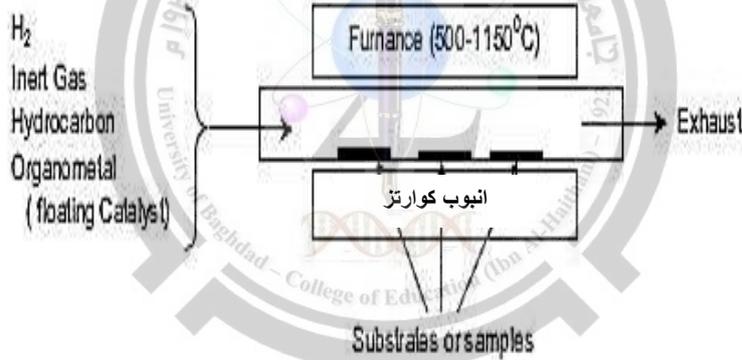


شكل (٦): التذرية الليزرية لتحضير انابيب الكربون النانوية



### ٣-٤-٣ الترسيب الكيميائي للبخر : Chemical Vapor Deposition

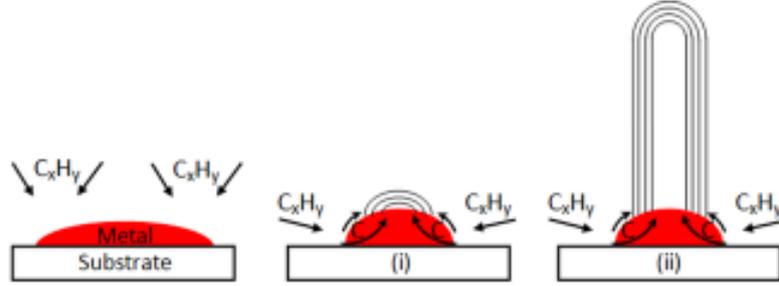
يتم في هذه الطريقة تجهيز ركيزة مع طبقة من جسم الحفاز غالبا ما يكون من النيكل او الكوبلت او الحديد او مزيجا منهم، او يمكن استخدام دقائق نانوية لهذه العناصر وبعدها يتم ضخ نوعين من الغاز الى حجرة التفاعل: الغاز الخامل والذي يكون غاز الاركون او هيدروجين او امونيا، يستخدم لطرد الاوكسجين من غرفة التفاعل لانه وجود الاوكسجين يسبب تشوهات بنائية كبيرة. اما الغاز الثاني فهو الغاز الحاوي على الكربون فقد يكون من الهيدروكربونات مثل الاستلين او الميثان او الايثان او قد يكون اول اوكسيد الكربون ونتيجة لارتفاع درجات الحرارة في الركيزة والمفاعل فانه يؤدي الى تكسير غاز الهيدروكربون فينتج الهيدروجين والكربون بحيث ان الهيدروجين يحمل الى الخارج بواسطة الغاز الخامل، في حين يترسب الكربون على الركيزة وعلى سطح العامل المساعد ليكون الانابيب النانوية التي تنمو وتتطور فيما بعد ويزداد طولها ويمكن السيطرة على قطرها من خلال حجم دقائق العامل المساعد.



شكل (٧): الترسيب الكيميائي للبخر لتحضير انابيب الكربون النانوية

وتوجد ميكانيكيتان لتحضير CNT عبر الترسيب الكيميائي، وتعتمد على عملية تكون ذرات الكربون والتي تنزل اسفل انبوب الكوارتز لتتلاقى دقائق العامل المرسب المساعد، حيث تتمذوب فيه لكونه بحالة منصهره وعند تشبع العامل المساعد بذرات الكربون، سوف تظهر ميكانيكيتين:

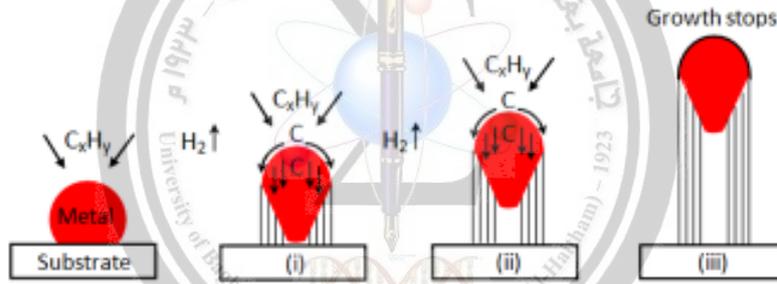
١- ميكانيكية التحول الاساسي: يكون تلاحق العامل المساعد مع السطح الساند اكبر من تلاحق ذرات الكربون مع الساند، عندئذ ستنمو ذرات الكربون بعيدا عن الساند.



Base Growth: Catalyst remains bound to substrate ميكانيكية التحول الاساسي

شكل (٨): ميكانيكية التحول الاساسي لتحضير انابيب الكربون النانوية

٢- ميكانيكية النمو الراسي: تكون عكس الميكانيكية الاولى، حيث سيرتفع العامل المساعد نحو الاعلى بواسطة ذرات الكربون ويستمر الترسيب.



Tip Growth: Catalyst is lifted off substrate ميكانيكية النمو الراسي

شكل (٩): ميكانيكية النمو الراسي لتحضير انابيب الكربون النانوية

### ٣-٤-٤ الطرائق الكيميائية: Chemical methods

هذه الطرائق تعتمد على اكسدة الكرافيت وتحويله الى الكرفن او كسايد من خلال عوامل مؤكسدة مختلفة باختلاف الطرائق فتتكون انابيب الكربون النانوية نتيجة لذلك. وهذه الطرائق هي (Brodi, Staudemaier, or Hummer).

١- (Brodi and Staudemaier) يستخدم مزيج من كلورات البوتاسيوم وحامض النتريك المركز كعامل مؤكسد للكرافيت.

٢- في حين (Hummer) يستخدم مزيج من برمنكنات البوتاسيوم وحامض الكبريتيك المركز.

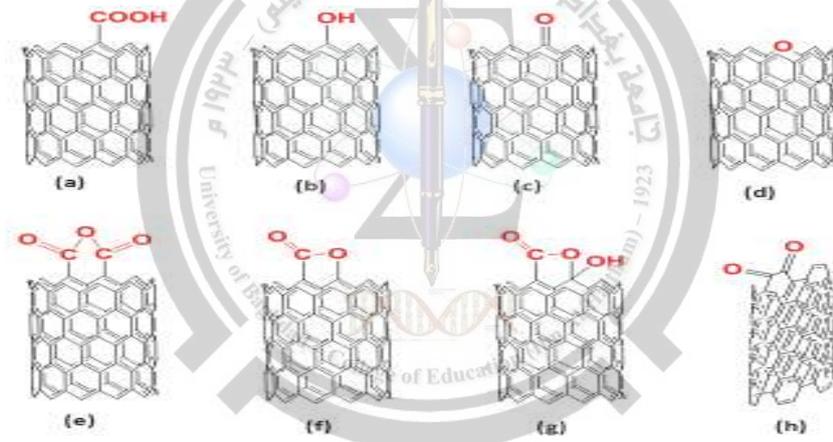


### ٥-٣ التفاعلات الكيميائية

#### ١-٥-٣ فتح انابيب الكربون النانوية :

#### OPENING OF CARBON NANOTUBES

ان الانابيب النانوية للكربون ممكن ان تكون من النوع المفتوح او المغلق النهايات ولكي يتم فتح هذه النهايات يتم بواسطة الاكسدة باستعمال عوامل مؤكسدة مختلفة ونتيجة لذلك سوف تنتج مجاميع فعالة في اطراف هذه الانابيب. تتم عملية الاكسدة باستعمال عوامل مؤكسدة غازية او سائلة فيمكن استخدام حوامض مركزة مثل حامض النتريك او حامض الكبريتيك او مزيج منهما كعامل مؤكسد وباستعمال عملية التصعيد او استعمال الموجات الفوق الصوتية او موجات المايكروويف. ان عملية التصعيد باستعمال حامض النتريك المركز لا تعمل فقط على اكسدة الانبوب بل ايضا تعمل على اختزال طول وقطر الانبوب وكذلك تعمل على تهشيم وتحطيم الانابيب الكربونية متعددة الجدار.



شكل (١٠): انواع من انابيب الكربون النانوية مختلفة النهايات.

كل الطرائق المستخدمة لتحضير الانابيب النانوية للكربون ذات درجة معينة من النقاوة وهذه من المشاكل المهمة التي تؤثر على تطبيقات هذه الانابيب المختلفة فقد يتكون خلال عملية التحضير كربون غير متبلور وشيتات الكرافيت والعامل المساعد الفلزي المستخدم في طريقة التحضير وكذلك الفلورين. من اهم الطرائق الصناعية المعروفة لتنقية هذه الانابيب هي الاكسدة القوية وتقنية التصعيد بوجود الحامض لانها لا تؤثر على بنية وتركيب الانبوب.

#### Oxidation

#### ١-الاكسدة:

تعتبر طريقة جيدة لازالة الشوائب وتنقية الانابيب النانوية احادية الجدار وخاصة الشوائب الكربونية والشوائب الناتجة عن العامل المساعد، بحيث تعمل على اكسدة الشوائب الموجودة وكذلك اكسدة الانابيب النانوية احادية الجدار ايضا وهذه واحدة من مساوئ هذه الطريقة. ولكن من حسن الحظ فان الاضرار التي تلحق بالانبوب النانوي تكون اقل من التي تحدث في الشوائب



وهذه الطريقة تكون متوافقة مع العامل المساعد المستخدم خلال عملية التحضير الذي يمكن ايضا ان يكمل كعامل مساعد مؤكسد في نفس الوقت وان كفاءة وانتاجية هذه الطريقة تعتمد بدرجة كبيرة على العديد من العوامل منها: المحتوى الفلزي، وزمن الاكسدة، والعامل المؤكسد وكذلك درجة الحرارة. حيث ان المحتوى الفلزي يجب ان ياخذ بنظر الاعتبار لكون العامل المساعد الفلزي يعمل كعامل مؤكسد ايضا وبالتالي يؤثر على زمن الاكسدة وكذلك يجب السيطرة على درجة الحرارة، لانه عندما ترتفع درجة الحرارة لاعلى من ٦٠٠ درجة مئوية فان الانابيب النانوية للكربون تتأكسد حتى بعدم وجود العامل المؤكسد بفعل الاوكسجين الموجود في الهواء.

### ٢- المعالجة بالحامض : Acid treatment

تستعمل هذه الطريقة لازالة العامل المساعد الفلزي باستعمال الحامض ولكن قبل ذلك فان سطح الفلز يجب ان يكشف امام فعل الحامض ويتم ذلك بواسطة عملية الاكسدة او باستعمال الموجات فوق الصوتية حيث انه عندما يتم استخدام حامض النتريك فانه يؤثر فقط على العامل المساعد الفلزي ولا يؤثر على انابيب الكربون النانوية او دقائق الكربون الاخرى ولكن عندما يستخدم حامض الهيدروكلوريك فانه يؤثر بشكل قليل على الانبوب النانوية ودقائق الكربون .

### ٣-الحرق: Annealing

يعاد ترتيب الانابيب النانوية وتقل نسبة العيوب فيها باستخدام درجات حرارية عالية ٨٧٣-١٨٧٣ كلفن. هذه الدرجة العالية تسبب تحلل حراري للكربون الكرافيتي وكذلك فانها تسبب انصهار الفلز.

### ٤-استخدام الموجات فوق الصوتية: Ultrasonication

في هذه الطريقة يتم التنقية باستخدام الاهتزازات بواسطة الموجات الصوتية بحيث ان التجمعات من الدقائق النانوية سوف تنفصل عن بعضها وتنتشر وان فصل هذه الدقائق يعتمد بدرجة كبيرة على الشد السطحي والكواشف والمذيبات المستخدمة بحيث ان للمذيب تاثير كبير على فصل الفلز عن الانابيب بالاعتماد على استقرارية الانبوب في المذيب المستخدم بحيث ان الانابيب المنشرة تكون ذات استقرارية نسبية في الكحولات ولذلك فهي المفضلة وفي حالة استخدام الحوامض. ان نقاوة الانابيب النانوية تعتمد على فترة التعرض للحامض فعندما تكون الفترة قليلة فانه يؤدي الى ذوبان الفلز فقط ولكن بزيادة فترة التعرض فذلك يؤدي الى عملية القطع الكيميائي للانبوب .

### ٥-التنقية المغناطيسية: Magnetic Purification

تستخدم هذه الطريقة لازالة الدقائق الفيرومغناطيسية للعامل المساعد، حيث يتم مزج عالق الانابيب النانوية للكربون مع دقائق نانوية لاعضوية مثل كاربونات الكالسيوم تعرض الى الموجات فوق الصوتية لازالة الدقائق الفيرومغناطيسية وبعد سلسلة من المعالجات الكيميائية يتم الحصول على انابيب نانوية كربونية احادية الجدار.

### Micro filtration

### ٦-الفلترّة المايكروية:

تعتمد هذه الطريقة على حجم الدقائق حيث انابيب الكربون النانوية احادية الجدار مع كيميائ قليلة من دقائق الكربون النانوية تنحصر من خلال الفلتر في حين الدقائق الاخرى من الفلز والفلورين تنفذ من خلال الفلتر.

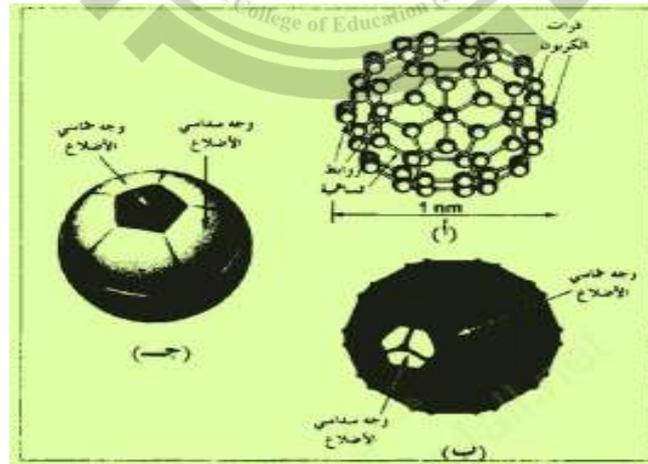
### Functionalisation

### ٧-تعويض مجاميع فعالة

تستند هذه الطريقة على جعل الانابيب النانوية اكثر ذوبانية من الشوائب وذلك عن طريق ادخال مجاميع فعالة معينة على الانبوب وبهذه الطريقة يصبح من السهل فصلها عن الشوائب الغير ذائبة عن طريق الفلتر، وبعد اكمال عملية الفضل فانه يمكن ازالة المجاميع الفعالة بسهولة وذلك من خلال المعالجات الحرارية بالتسخين (عملية annealing).

### ٦-٣ الفوليرينات Fullerene

تركيب نانوي غريب للكربون، اكتشف عام ١٩٨٥م، ويعرف بالكربون الستين C60 ، نظرا لكون الجزيء الواحد منه يتالف من ٦٠ ذرة كربون، حيث ترتبط كل واحدة منها بثلاث ذرات مماثلة من الكربون. يكون الفولورين بهيئة هيكل هندسي كروي الهيئة يبلغ قطرة حوالي ١ نانومتر، حيث تحوي على ٣٢ وجه منها ٢٠ وجه سداسي و ١٢ وجه خماسي لتتشابه في مظهرها مع مظهر كرة القدم. حضر بكميات تجارية منذ اكتشاف طرائق تحضير اقتصادية عام ١٩٩٠م.

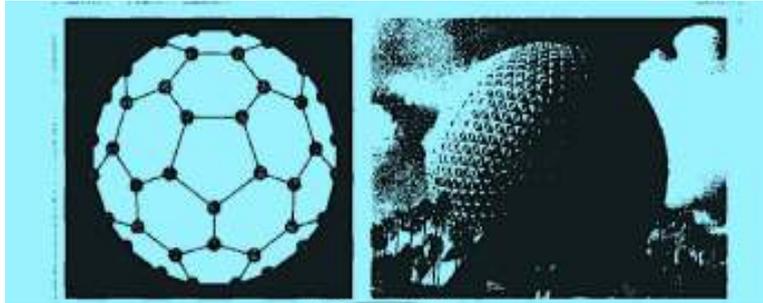


شكل (١١) : يمثل الفولورين ومدى تشابهه مع كرة القدم.

كما تمكن العلماء من الحصول على جزيئات بعدد مختلف من ذرات الكربون مثل C36 و C48 و C70، إلا أن العلماء أبدوا إهتماماً خاصاً بالجزيء C60. لقد سمّي هذا التركيب بالفولورين نسبة الى المهندس المعماري ريتشارد بكمينستر فولر (R. Buckminster Fuller).



وهكذا فقد نشأ فرع جديد يُسمّى كيمياء الفولورين حيث عُرف أكثر من ٩٠٠٠ مركب فولورين منذ عام ١٩٩٧ م. اشتهر هذا المهندس بتصميم القباب الجيوديسية Geodesic Domes التي تتشابه مع الكرات الكربونية، لذا لاقى اسم هذا المهندس استحسان العلماء، فقد قام فريق باستخدام عبارة كرات بكي او بكي بول كاسم تدليل متداول وبسيط.



شكل (١٢) : يمثل الفولورين ومدى تشابهه مع القباب الجيوديسية.

### ٧-٣ الاستخدامات الخاصة بنابيب الكربون النانوية

نظرا لخواصها الفيزيائية والكيميائية المميزة، فقد تم استخدامها في صناعة الحواسيب و الاجهزة الالكترونية والحساسات وكذلك خلايا الوقود. لقد ظهرت تطبيقات مختلفة لكلٍ من هذه المركبات، ومنها المركبات  $K_3C60$  و  $RbCs_2C60$  و  $C60-CHBr_3$  التي أبدت توصيلية فائقة (super conductivity). كما أكتشفت أشكال أخرى منها كالفولورين المخروطي والأنبوبي إضافةً إلى الكروي.

حديثا تم استخدام كرات بكي في البحوث الطبية والدوائية، وقد استخدم في انتاج عقاقير للسيطرة على الاثار التدميرية المسببة لاعتلال الدماغ والزهايمر واعتلال الاعصاب الحركية والمعروف باسم لو جيهريج (ALS) Lou Gehrigs ، في حين اكتشفت شركة دوائية من امكانية استخدام الفولورينات لمعادلة الجذور الحرة (الشقائق) في داخل جسم الانسان من خلال تكوين رابطة تساهمية بين الالكترتون الحر للجذور الحرة مع احدى ذرات الكربون التي تتألف منها كرة بكي مما يعني وقف نشاط هذه الجذور الحرة بالجسم.



### ○ تخزين الطاقة Energy Storage

- صناعة خلايا الوقود Fuel Cells .
- تخزين الطاقة الشمسية Solar Storage .
- صناعة أوعية لتخزين الهيدروجين Hydrogen Storage Containers .
- صناعة بطاريات الليثيوم Lithium Batteries .
- صناعة المكثفات الكهروكيميائية فائقة السعة Electrochemical Supercapacitors .

### ○ الإلكترونيات Electronics

- أجهزة الانبعاث الحقلية Field Emitting Devices .
- الترانزستورات Transistors .
- المجسات النانوية والحساسات Nanoprobes and Sensors .
- الحساسات الكيميائية Chemical Sensors .
- شاشات العرض المسطحة Flat Panel Display Screens .
- أجهزة النظم الكهربية والميكانيكية الميكرومترية Microelectro Mechanical Systems (MEMS) .

هذا وتوظف أنابيب الكربون النانوية في عدة مجالات أخرى، من بينها:

- دعم وتقوية المواد المتراكبة Composite Reinforcements .
- صناعة فلتر (مرشحات) تنقية المياه Water Filters .
- صناعة الأغشية Membranes المستخدمة في عمليات تحلية المياه Water Desalinations .
- تدوير المخلفات Waste Recycling .
- توصيل الدواء (إلى داخل جسم الإنسان) Drug Delivery .



٤- الفصل الرابع تقنيات التقدير النانوي

٤-١ حيود الاشعة السينية

٤-١-١ قانون براك

٤-١-٢ قانون شيرر

٤-١-٣ تحليل معطيات الاشعة السينية

٤-٢ طريقة المسحوق

٤-٣ حيود الاشعة السينية للبلورات الاحادية

٤-٤ البلورات المعدنية (رص الاغلفة المتماثلة)

٤-٥ البلورات الايونية

٤-٦ الحيود النيتروني

٤-٧ الحيود الاليكتروني

٤-٨ المجهر الماسح الاليكتروني

٤-٩ المجهر الانتقالي الاليكتروني

٤-١٠ المجهر النفقي الماسح

٤-١١ مجهر القوة الذرية





#### ٤- الفصل الرابع تقنيات التقدير النانوي

#### تقنيات التقدير النانوي

هناك عدة تقنيات تعتبر اساسية ومهمة في تشخيص الدقائق النانوية :

#### ٤-١- تقنية حيود الاشعة السينية XRD X-Ray diffraxtion



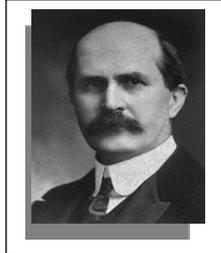
اكتشفت اشعة اكس (X) من قبل العالم الفيزيائي الالماني رونتكين Rontgen

عام ١٨٩٥ واسماها X اشارة الى عدم معرفة اصلها. وهي عبارة عن اشعة

كهرومغناطيسية طولها الموجي 0.01 - 10 نانو متر.

#### Bragg's Law

#### ٤-١-١ قانون براك

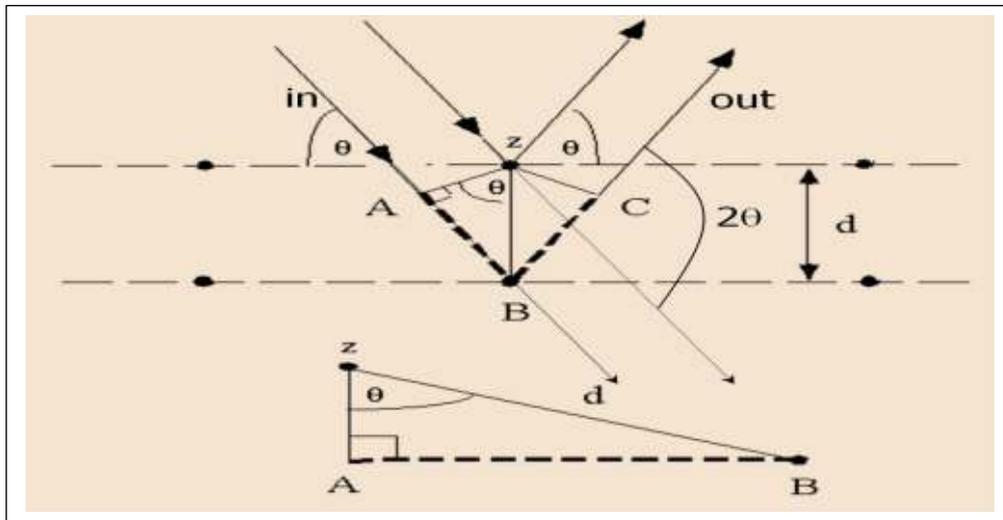


وجد العالم براك معادلته الشهيرة عام ١٩١٢. وحصل على جائزة نوبل

عام ١٩١٥ لتصنيعه جهاز لقياس اشعة اكس لبلورة ملح الطعام باستخدام

البلاتين كمصدر للاشعة(كاثود). فعند سقوط اشعة على بلورة او مادة

بلورية سوف ينعكس الضوء مولد زاوية A ومعطية شكل أشبه بالمثلث .



شكل(٤-١): مبدا حيود الاشعة السينية في البلورات.



$$AB+BC = n \lambda \quad \dots\dots(1)$$

$n= 2, 3, \dots$ , 2 is 2<sup>nd</sup> order and 3 is 3<sup>rd</sup> order.

حيث ان:  $\lambda$  يمثل الطول الموجي للضوء المولد للاشعة السينية ويكون غالبا لعنصر

$$\text{K}_{\alpha 1} \text{ Cu} = 1.5405 \text{ \AA} = 0.1540 \text{ nm}$$

$$AB+BC = 2d \sin \theta \quad \dots\dots(2)$$

و تمثل  $d$  المسافة بين مستويين في البلورة (d-Spacing) و تمثل  $\theta$  زاوية براك

وبمساواة معادله (1) مع (2) ينتج معادلة براك (Bragg)

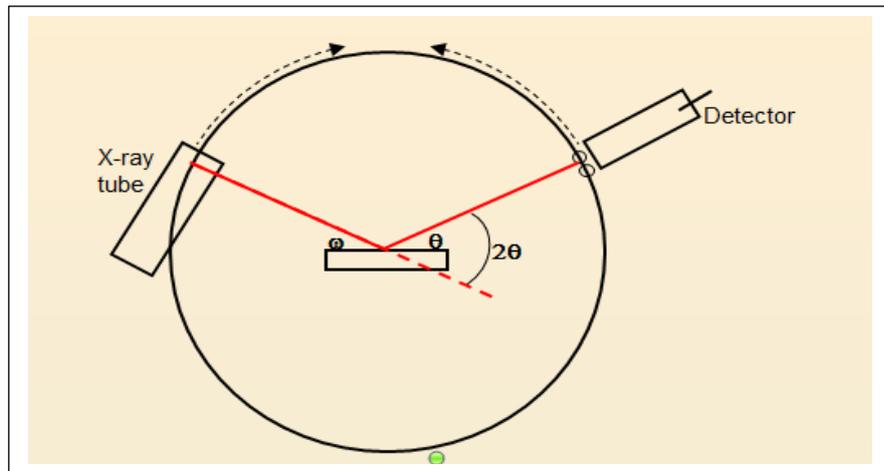
ملحوظة:  $\lambda$  المناسبة يجب ان تكون اقل او تساوي  $2d$

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

$$\dots\dots(3)$$

#### ٢-١-٤ مكونات جهاز الـ XRD:

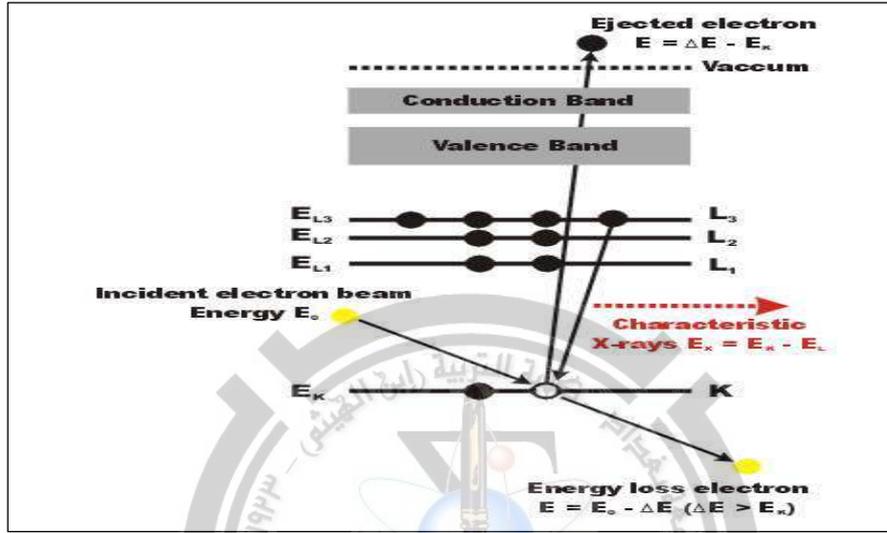
يتكون جهاز XRD من انبوب للعنصر المولد لاشعة الـ X-Ray (كاثود) مثل Cu بالاضافة الى موحد الطول الموجي مثل الـ Ni و خلية فحص العينة (بهينة باوذر) وأخيرا جهاز الكاشف .detector



شكل (٢-٤): مبدأ عمل جهاز قياس حيود الاشعة السينية الـ Diffractometer

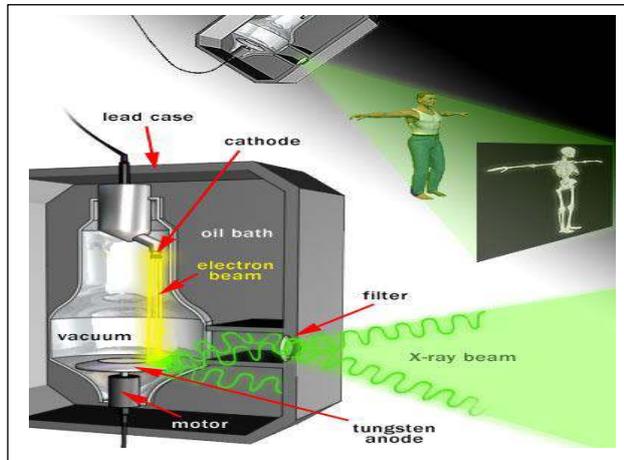


اذ تتولد اشعة X عند قصف معدن معين باشعة معينة عندئذ سوف يقفز الكترون من المستويات الداخلية القريبة من النواه (K) عندئذ سيضطر (e) الكترون من المستوى L من النزول الى المستوى K محررا طاقة كهرومغناطيسية بهيئة اشعة اكس .



شكل (٤-٣): ميكانيكية تولد اشعة اكس

حيث تكون شدة الاشعة المتولدة لدى نزول الكترون من المستوي L<sub>3</sub> الى المستوى K اكثر شدة مقارنة بنزول الكترون من المستوي L<sub>1</sub> الى المستوى K. ويستفاد من تحليل حيود الاشعة السينية لمعرفة مكونات الطور وتشخيصها (التعرف على نقاوة المادة) والنسب المئوية للمكونات، وحساب الحجم البلوري بشكل تقريبي (لمعرفة هل البلورة نانوية ام لا). وللشعة السينية استخدام طبي يهدف الى تصوير العظام لاغراض العلاج.



شكل(٤-٤): يوضح استخدام الاشعة السينية في تصوير حالات امراض العظام والمفاصل.



## Scherrer Equation

## ٤-١-٣ معادلة شرر

وضع العالم شرر معادلته الخاصة بحساب الحجم البلوري عام ١٩١٨ من تحويل معادلة براك واصبحت تعرف بمعادلة ديبياي - شرر Debye - Scherrer equation.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad \dots(4)$$

L = Size of crystallite (nm)

K = constant dependent on crystallite shape (0.94 -0.89)

$\lambda$  = x-ray wavelength (*mostly  $\lambda$  for Cu*)

B = FWHM (full width at half max) or integral breadth

$\theta$  = Bragg Angle

فكلما كان عرض الحزمة B كبير كلما كان الحجم البلوري صغير. كما ان افضل مدى لـ  $2\theta$  يكون عند مدى بين ٣٠-٥٠ درجة لكون الحزم متماثلة ومعظمها احادية لذا تعطي نتائج اكثر دقة. بالنسبة للثابت K فهو المسؤول عن شكل البلورة. فاذا كانت البلورة كروية فتعوض القيمة 0.94 واذا كانت انبوبية او شبه كروية فتعوض 0.90، واذا كانت بهيو سلك مثلا فتعوض 0.89..... وهناك مصادر تشير ان له قيم 0.62 الى 2.08.

بالنسبة الى B (Full Width half at maximum) FWHM يجب ان يطرح منها ٠,٢٥ وهو ما يسمى بعرض الحزمة العائده للجهاز

$$B = B - 0.25 \quad \dots(5)$$

فالقيمة المعطاه محسوبة بوحدتي الدرجة degree لذا يجب ان تحول الى النظام النصف قطري

$$\text{radians} \text{ بـ } \left(\frac{\pi}{180}\right) \text{ اي } \rightarrow \frac{2\pi}{360}$$



#### ٤-١-٤ عملية تحليل مادة الباوادر باستخدام تحليل XRD

تعد هذه الطريقة من اكثر الطرائق استخداما، اذ تستخدم العينة بهيئة باوادر وبجسم قليل جدا (١-٢ ملغم) في خلية معدنية وتوضع بالجهاز الذي يدور بزوايا مختلفة ليعطي حزم مختلفة المواقع والشدد والتي يمكن من خلالها تحديد نوعية المادة، بالاضافة الى قيم عديدة لمعاملات مختلفة يمكن من خلالها احتساب معدل حجم البلورة وغيرها. مثال على هذه الطريقة استخدام عينة من  $TiO_2$  واخذ تحليل XRD لها سوف ينتج رسم بياني بين الشدة و  $2\theta$  فتظهر عدة حزم دليل على ان  $TiO_2$  هي متعددة البلورات اي تمتلك معامل بلورية  $< 1$ .

ان موقع القيمة نسبه الى  $2\theta$  هي دليل على المسافة بين المستويات  $d$  فكلما كانت الحزمة عالية الشده علما دل على وجود عدد كبير من هذه المستويات ضمن ذلك الاتجاه وتعطي بلورة اكبر حجما وأصغر مساحة سطحية. فمن خلال تحليل XRD سوف نحصل على نتائج هي قيم  $2\theta$  و  $I$  (الشدة) و  $I/I_1$  (النسبة المئوية) و FWHM (منتصف اعلى حزمة) وغيرها. يستفاد من هذه القيم المجدولة بحساب معدل الحجم البلوري mean Crystallite Size باستخدام معادلة ديبياي - شيرر Debye - Scherrer equation. اي تحسب قيم  $L$  للحزم العديدة القوية الامتصاص ثم تضرب كل قيمة بمقدار النسبة المئوية

$$L_1=L \times 100 \quad I/I_1 = 100 \dots (6)$$

$$L_2=L \times 28 \quad I/I_1 = 28 \dots (7)$$

$$L_3=L \times 23 \quad I/I_1 = 23 \dots (8)$$

$$L = \frac{L_1+L_2+L_3}{100+28+23} = \text{average Size (Mean) crystallite Size}$$

or average Size (Mean) Grain Size

يمكن استخدام تحويل معادلة ديبياي شيرر اذ حورت عام ٢٠١٢ من قبل الباحث مونشي وفريق عمله لايجاد قيمة واحدة للحجم البلوري (Crystallite Size) من خلال اخذ  $\ln$  لطرفي المعادلة ثم رسمها بيانيا.

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{L} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad \dots (9)$$

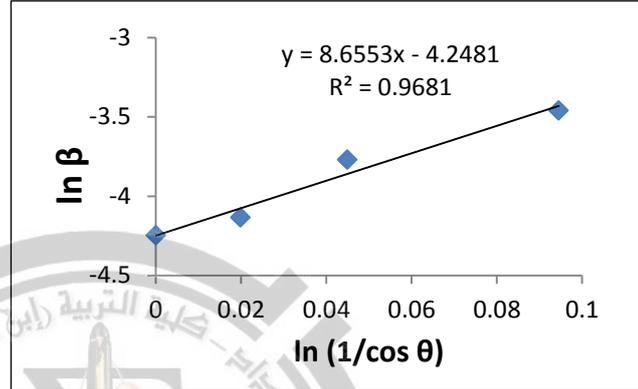


$$\ln B = \ln\left(\frac{K \cdot \lambda}{L}\right) + \ln \frac{1}{\cos \theta} \quad \dots (10)$$

ملحوظة تحويل B من degree الى radian ثم نرسم المعادلة ومن خلال قيمة القطع  $\ln\left(\frac{K \cdot \lambda}{L}\right)$  يمكن ايجاد حجم البلورة او حجم الحبيبة باخذ exp.

$$\exp\left(\ln \frac{K \cdot \lambda}{L}\right) = y = L \quad \dots (11)$$

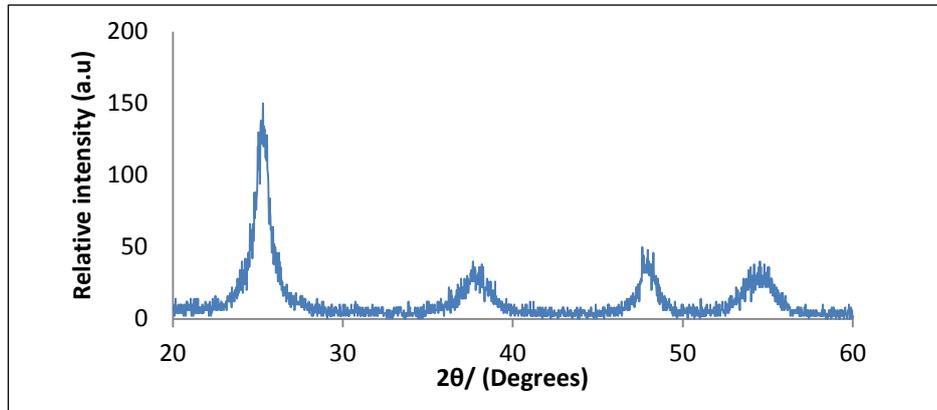
K = معلومة (0.94) لكونها جزيئة كروية،  $\lambda$  معلومة (0.15406 nm)، y معلومة من الرسم (مقدار القطع) و L cryatallite Size (nm) قيمة واحدة.



شكل (٤-٥): توضح رسم معادلة ديبياي- شيرر المحورة

مثال / احسب معدل حجم البلورة للـ  $\text{TiO}_2$  الموجودة في جات الـ XRD علما ان اقوى ثلاث حزم كانت لها المعلومات التالية :-

No	Peak no.	$2\theta$ / deg	$I/I_1$	FWHM(deg) (B)	Intensity (I)
1	2	25.2885	100	0.91600	83
2	10	47.9392	28	1.04000	23
3	8	37.8754	20	1.32000	17



شكل (٤-٦): طيف حيود الاشعة السينية لعينة ثنائي اوكسيد التيتانيوم.



$$L = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

من خلال معادلة شرر

$$L_1 = \frac{0.94 \times 0.15406 \text{ nm}}{\left( (0.91600 - 0.25) \times \frac{3.14}{180} \right) \times \cos(12.64425)}$$
$$= 12.7746 \text{ nm} \times 100 = 1277.4642 \text{ nm}$$

$$L_2 = \frac{0.94 \times 0.15406 \text{ nm}}{\left( (1.04000 - 0.25) \times \frac{3.14}{180} \right) \times \cos(23.9696)}$$
$$= 11.50007 \text{ nm} \times 28 = 322.00223 \text{ nm}$$

$$L_3 = \frac{0.94 \times 0.15406 \text{ nm}}{\left( (1.32000 - 0.25) \times \frac{3.14}{180} \right) \times \cos(18.937)}$$
$$= 8.20246 \text{ nm} \times 20 = 164.04933 \text{ nm}$$

$$\text{معدل الحجم البلوري } L = \frac{(L_1 + L_2 + L_3)}{(100 + 28 + 20)} = 11.9156 \text{ nm}$$



## ٢-٤ الميكروسكوبات

### أ- الميكروسكوب الماسح الالكتروني (SEM) Scanning Electron Microscope

يستخدم هذا الميكروسكوب كأداة في قياسات المواد النانوية حيث يستخدم لـ :

(١) تحليل وتعيين خواص اسطح العينات سواء كانت سميكة او رقيقة

(٢) معرفة شكل العينة .كروي . انبوبي ...الخ)

(٣) قياس ابعادها الخارجية (هل هي نانوية ام لا؟)

(٤) يمتلك قوة تكبير من ١٠ الى نصف مليون مرة .

(٥) حساسية الجهاز عالية بحيث يمكن تحديد ابعاد الدقائق ذات حجم اقل من (١ نانو) .

(٦) يستخدم لدراسة سطوح الفلزات، السيراميك، البوليمرات وتراكيب المواد والمواد البايولوجية.

### مبدأ عمله :

يعتمد على قياس تشتت الالكترونات (Scattered e) من النموذج نتيجة

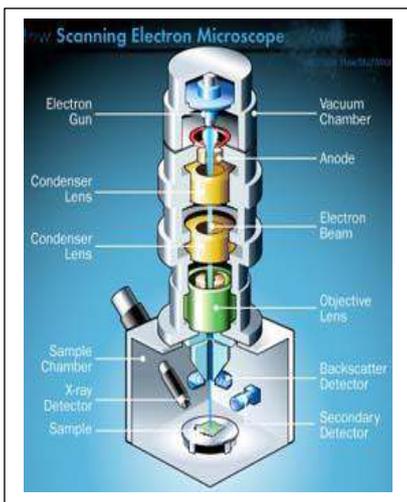
تسليط حزمة من الالكترونات على سطح النموذج تحت عملية التفريغ

Vacuum، إذ تركز حزمة الالكترونات المسلطة بواسطة مجموعة

في العدسات الكترومغناطيسية، حيث يكون الشعاع المسلط ذي طبيعته

مزدوجة من الخصائص الموجية والجسيمية والشبيهة بالضوء الثابت.

هذه الحزمة من الضوء تمر على سطح العينة وتجري مسح لها



تحتاج 50 ev فالالكترونات المنتشرة الناتجة سوف تذهب الى الكاشف بعدها الى أنبوب الأشعة

الكاثودية من خلال المكبر Amplifier إذ تتكون الصورة هنا وتعطي معلومات عن سطح

العينة.



**ملحوظة/** يجب ان يكون لـ SEM له قابلية التوصيل الالكتروني مع السطح لذا يمكن إستخدامة للعينات غير الموصله او المحمية.

### مساوي ء هذه التقنية

١- تحتاج الى تفريغ عال Vacuum

٢- تحتاج وقت لتهيئة العينة

٣- ارتفاع كلفة التحليل

٤- عدم وضوح النتائج (الحجم المقاس) عندما تكون هنالك قابلية لتجمع الدقائق المقاسة نتيجة لميلها الشديد للاتصاق ببعضها .

**ب - الميكروسكوب النافذ الالكتروني (TEM) Transmission Electron Microscope**

يستخدم هذا الجهاز كاداه اكثر دقة لتعين ودراسة المواد النانوية اذ يملك المميزات التالية :

١- له قوة تكبير عالية بحدود مليون مرة مع دقة متناهية بحدود 0.1 - 0.2 نانو وهي كافية لفحص البنية الداخلية للمادة وترتيب الدقائق داخل الشبكية البلورية.

٢- حساسية الجهاز عالية جدا بحيث يقيس حجم الدقائق تحت ١ نانو.

٣- يستخدم لتعيين مقاييس ابعاد الدقائق (حجم الدقيقة) المدروسة بالاضافة الى شكلها المورفولوجي.

٤- تحديد بنية المواد النانوية مهما تدنت ابعادها وتعيش فصيلة انتماءها البلوري .

٥- يستخدم لتعيين الخصائص الفيزيائية: مثل نقطة الانصهار، الصلادة، مقاومة الاجهاد (المتانة)، الموصلية الكهربائية، النشاط الكيميائي.

٦- يمكن تعيين العناصر الداخلية في تركيب المادة النانوية وتحديد نسب تواجدتها بدقة عالية عن طريق استخدام وحدة طاقة التشتت الطيفي للاشعة السينية (EDX) Energy Disperse X-

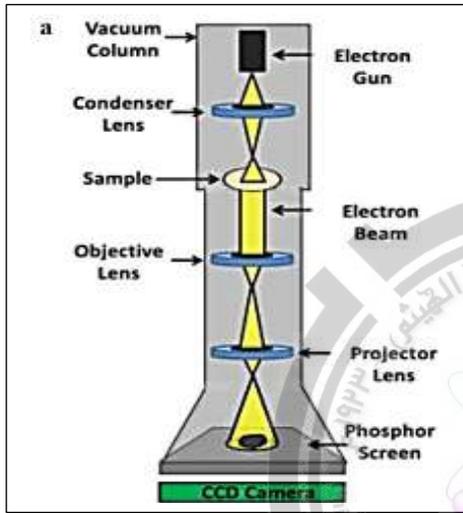
Ray



٧- تحتاج عملية التحليل الى أقل من ١  $\mu\text{g}$  من العينة الموضوعة على شريحة رقيقة تحت ضغط تفريغ عال .

### مبدأ العمل :

يعتمد على نفس مبدأ عمل SEM ولكنه نفس داخل العينة اي للشعاع الالكتروني المسلط القابلة على اختراق العينة متوسط صورتها أفقيا .



\*يجب معالجة العينة قبل القياس اذ يخفض سمكها بحيث

تصبح رقيقة مما يتيح للشعاع النفوذ خلالها بسهولة مما

يعطي نتائج أفضل . يتركب الجهاز من مصدر للاشعة

الالكترونية مصنوع من التنتكسن او بلورة  $\text{LaB}_6$  ، كما

تحتاج الى طاقة عالية (100-400) Kev مصدرها

حزمة الالكترونات التي تتجمع او تكشف بوساطة العدسات المكثفة (المغناطيسية) حيث يسمح بمرورها عبر النموذج المعرض الى تفريغ عال. ومن خلال الحزمة النافذة وعدد الحزم المنعكسة (المغيرة لاتجاهها) إذ يمكن الحصول على صورة على الشاشة المفسفرة والموجودة تحت العينة .

إذ تعطي الصورة بعد المعالجة حجم وشكل التركيب المايكروي بحدود قليلة يقترب من التركيب الذري . فالصورة الناتجة تكون ذات دقة عالية لذا تعطي معلومات حول التركيب الذري عن طريق إعادة اتحاد الحزمة النافذة مع الحزمة المغيرة لمسارها معا .

### مساوئ هذا الجهاز :

١- يحتاج الى عملية تفريغ عالية

٢- تحتاج عملية تحضير النموذج الى وقت طويل

٣- فقدان بلورية او كتله بعض العينات الحساسة للاشعة ذات الحزمة الالكترونية المستخدمة في هذا الجهاز.