

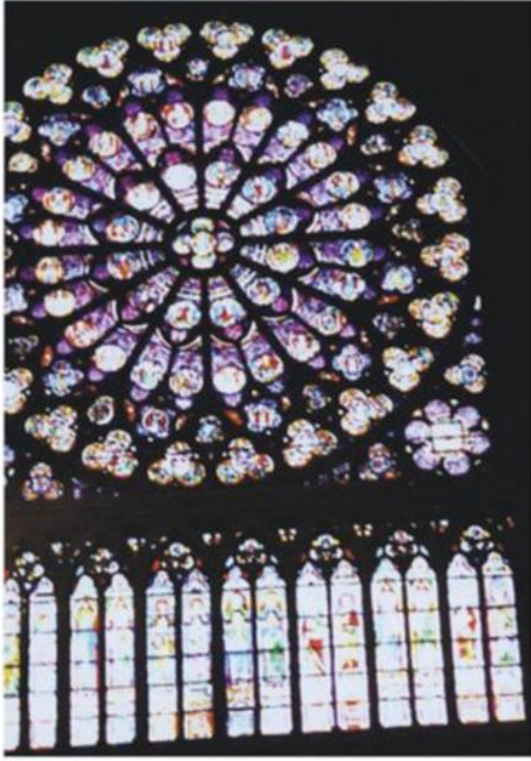
Inorganic Nanomaterials

Iman AL-Timimi

**Dep. Of Chemistry – College of Science
University of Basrah**

Nanotechnology is not new

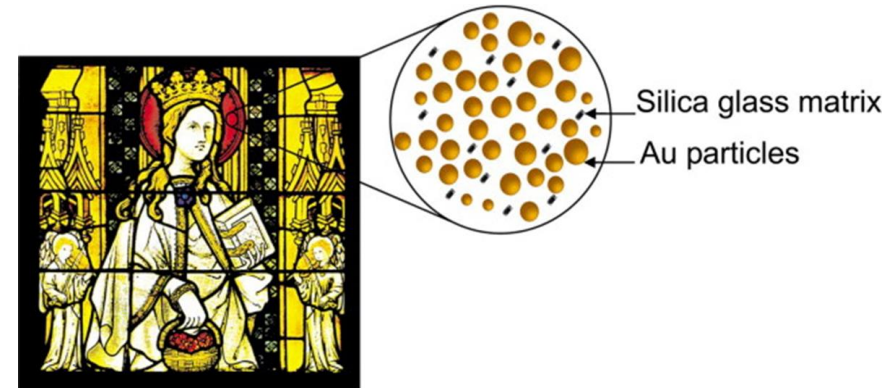
Except for the name



1) Gold nanoparticles were used as a pigment of ruby-colored stained glass dating back to the 17th century. Figure.1 shows a picture of the Rose Window of the Cathedral of Notre Dame. The bright red and purple colors are due to gold nanoparticles.



2) Lycurgus cup: It appears green in reflected light, but appears red when light is shone from inside, and is transmitted through the glass.

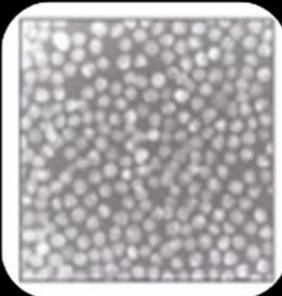


Chemists have been making polymers (tiny nanoscale subunits)
 Nature contains many examples (DNA, proteins, plants, spiders, lotus)

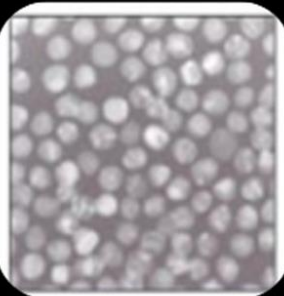


Gold particles in glass		Silver particles in glass	
Size: 25 nm Shape: sphere Color reflected: ●			Size: 100 nm Shape: sphere Color reflected: ●
Size: 50 nm Shape: sphere Color reflected: ●			Size: 40 nm Shape: sphere Color reflected: ●
Size: 100 nm Shape: sphere Color reflected: ●			Size: 100 nm Shape: prism Color reflected: ●


CHANGING THE SIZE OF THE GOLD PARTICLES EFFECTS COLOR




Size=25 nm
Shape: spherical
Color: RED



Size=50 nm
Shape: spherical
Color: GREEN



Size=100 nm
Shape: spherical
Color: ORANGE



Chang, Kenneth. "Tiny is Beautiful: Translating 'Nano' Into Practical."
 New York Times 22 Feb 2005: Science.

www.mrsec.wisc.edu/nano

History

■ Nanomaterials and nanotechnology are not new:

- 1- Chemists have been making polymers (tiny nanoscale subunits)
- 2- Nature contains many examples (DNA, proteins, plants, spiders, lotus)
- 3- The Cup of the Roman King in British museum

نبذة تاريخية عن علم النانو



لا يمكن تحديد عصر أو حقبة معينة لبروز تقنية النانو ولكن من الواضح أن من أوائل الناس الذين استخدموا هذه التقنية (بدون أن يدركوا ماهيتها) هم صانعي الزجاج في العصور الوسطى حيث كانوا يستخدمون حبيبات الذهب النانوية الغروية للتلوين مثال على ذلك كأس الملك الروماني.

1- Richard Feynman's Famous Presentation in the 1959

at The American Physical Society (APS):

*"There's Plenty of Room at the Bottom"

Here he explored the possibility of manipulating materials,

He asked:

*Why can't we control the synthesis of individual molecules?

*Why can't we write all of human knowledge on the head of a pin?

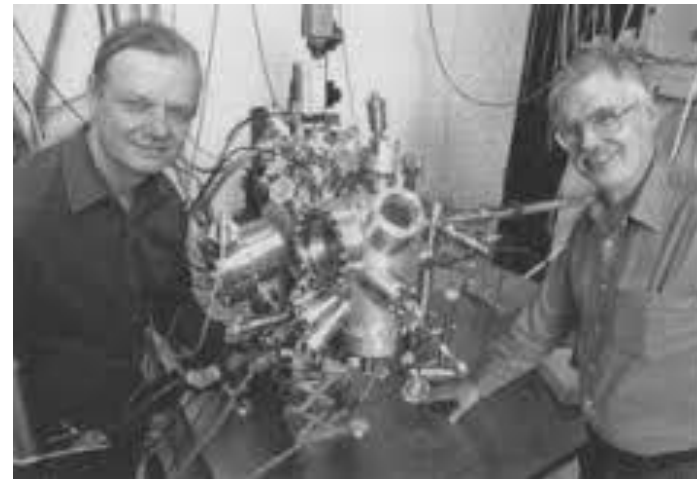
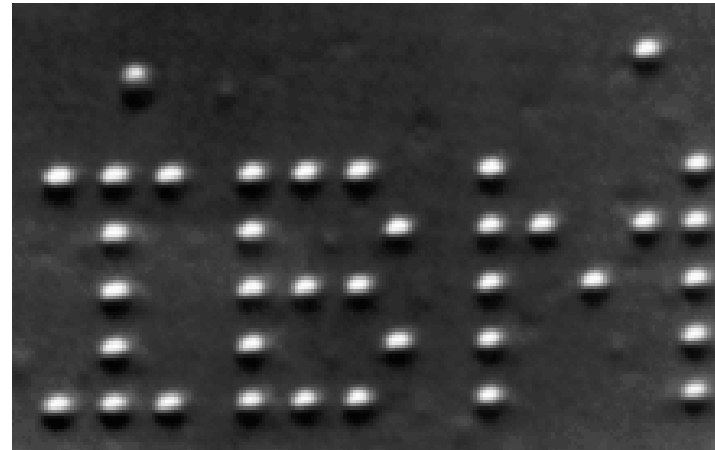


وفي العصر الحديث ظهرت بحوث ودراسات عديدة حول مفهوم تقنية النانو وتصنيع موادها وتوظيفها في تطبيقات متفرقة، عام 1959 تحدث العالم الفيزيائي المشهور ريتشارد فيمان إلى الجمعية الفيزيائية الأمريكية في محاضرتة الشهيرة بعنوان (هنالك مساحة واسعة في الأسفل) قائلاً بأن المادة عند مستويات بعدد قليل من الذرات تتصرف بشكل مختلف عن حالتها عندما تكون بالحجم المحسوس، كما أشار إلى إمكانية تطوير طريقة لتحريك الذرات والجزيئات بشكل مستقل والوصول إلى الحجم المطلوب، وعند هذه المستويات تتغير كثير من المفاهيم الفيزيائية، فمثلاً تصبح الجاذبية أقل أهمية وبالمقابل تزداد أهمية التوتر السطحي وقوة تجاذب فاندر فالز. وقد توقع أن يكون للبحوث حول خصائص المادة عند مستويات النانو دوراً جذرياً في تغيير الحياة الإنسانية

2- **Norio Taniguchi** (University of Tokyo) The term nanotechnology was not used until 1974.

In 1970s, **IBM company** in the USA was used a technique called electron beam lithography to create nanostructure and devices (40-70nm).

3- 1981, **Gerd Binnig** and **Heinrich Rohre** invented the Scanning Tunneling Microscope



ظهر مسمى تقنية النانو عام 1974 عبر تعريف البروفيسور نوريو تانيكوشي في ورقته العلمية المنشورة في مؤتمر الجمعية اليابانية للهندسة الدقيقة حيث قال (إن تقنية النانو تركز على عمليات فصل، اندماج، وإعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحدة أو جزيء)، وفي نفس الفترة ظهرت مفاهيم علمية عديدة تتناولها الأوساط العلمية حول التحريك اليدوي لذرات بعض الفلزات عند مستوى النانو، ومفهوم النقاط الكمية، وإمكانية وجود أوعية صغيرة جداً تستطيع تقييد إلكترون أو أكثر.

ومع اختراع الميكروسكوب النفقي الماسح STM (Scanning Tunneling Microscope) بواسطة العالمان جيرد بينج وهينريك روهر عام 1981، وهو جهاز يقوم بتصوير الأجسام بحجم النانو، زادت البحوث المتعلقة بتصنيع ودراسة التركيبات النانوية للعديد من المواد. وقد حصل العالمان على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1986 بسبب هذا الاختراع. وبعد ذلك بعدة سنوات نجح العالم الفيزيائي دون ايجلر في معامل IBM في تحريك الذرات باستخدام جهاز الميكروسكوب النفقي الماسح، مما فتح مجالاً جديداً لإمكانية تجميع الذرات المفردة مع بعضها، وفي نفس الوقت تم اكتشاف الفلورينات بواسطة هارولد كروتو، ريتشارد سمالي وروبرت كيرل، وهي عبارة عن جزيئات تتكون من 60 ذرة كربون تتجمع على شكل كرة قدم (وقد حصلوا على جائزة نوبل في الكيمياء 1996).

تعتبر تقنية النانو تقنية حديثة لها العديد من التطبيقات التي تتضمن تصنيع جزيئات أو جسيمات في مدى مقياس النانو. وعرفت تقنية النانو بأنها مجال متطور ينطوي على تصنيع وتجهيز وتطبيق العديد من التركيبات والأجهزة والأنظمة المتكونة من وحدات متناهية الصغر. لقد انبثقت فكرة تقنية النانو من الكلمة اليونانية Nano وتعني القزم كما عرفت الجسيمات النانوية بأنها الجسيمات المنفردة التي لا تزيد أبعادها عن 100 نانومتر. وترجع الخصائص والميزات الفريدة من نوعها للجسيمات النانوية إلى صغر قياسها بالإضافة إلى التركيب الكيميائي والبنية السطحية لها. ولقد أفسحت الخصائص المميزة والتغيرات الفيزيائية للمواد المختلفة في مقياس النانو إلى تطوير خواص المنتجات الصناعية الأمر الذي نتج عنه زيادة حقيقية ومؤثرة في التطبيقات الصناعية والطبية.

لقد بدأت الجسيمات النانوية تجد طريقها إلى البيئة المحيطة بنا نتيجةً للاستخدام غير المحدود لمنتجات تقنية النانو وللمواد النانوية ولهذا تم التنويه عن مصادر الجسيمات النانوية وسلوكها وتأثيراتها على البيئة. كما تمت الإشارة إلى التقنيات المختلفة لتقييم انتشار ومصير وسلوك المواد النانوية في البيئات المختلفة بالإضافة إلى المخاطر المحتملة للجسيمات والمواد النانوية.

Definition:

1- Nanoscience

The study of structures and unique properties of matter at the nanoscale
An interdisciplinary field of science combining physics, materials science, chemistry, and related disciplines.

Nanoparticles are particles in size range 0.1-100nm

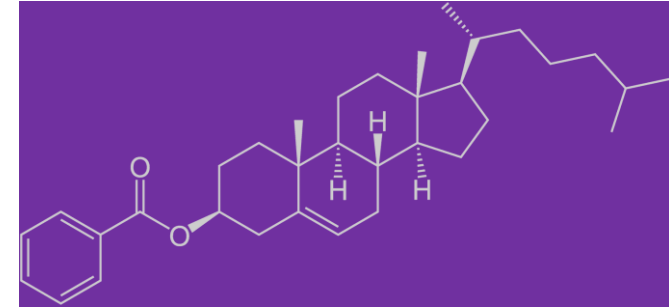
Nanotechnology

The design, characterization, production, and application of structures, devices, and systems by controlled manipulation of size and shape at the nanometer scale.

هي عملية تصميم وإنتاج و التحكم بالمادة لصنع الاجهزة والألات عند مقياس النانو

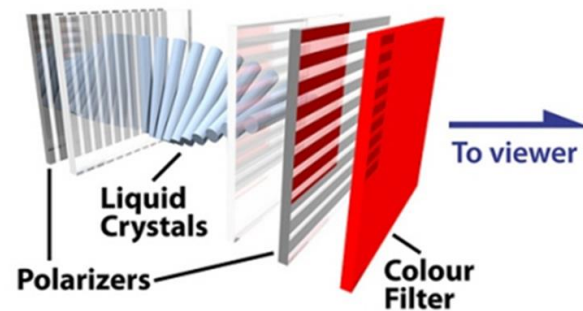
Nanoscience and nanotechnology

- First example of a liquid crystal
- Studied in 1888
- Unusual properties (2 melting points)
- Unusual interaction with light
- No interest at the time



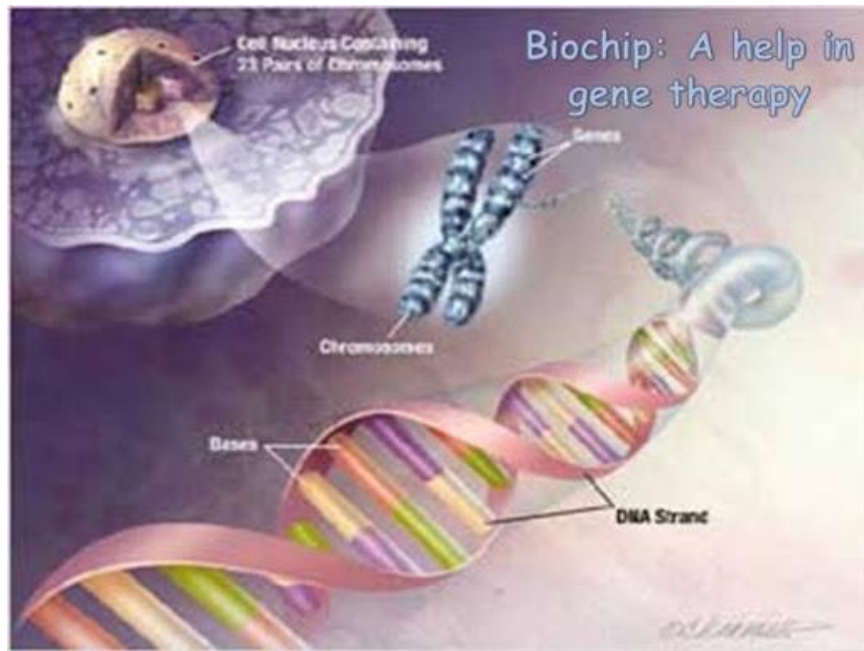
• Nanotechnology

- Further research into liquid crystals led to molecules being fine tuned to give properties suitable for the production of LCD screens.

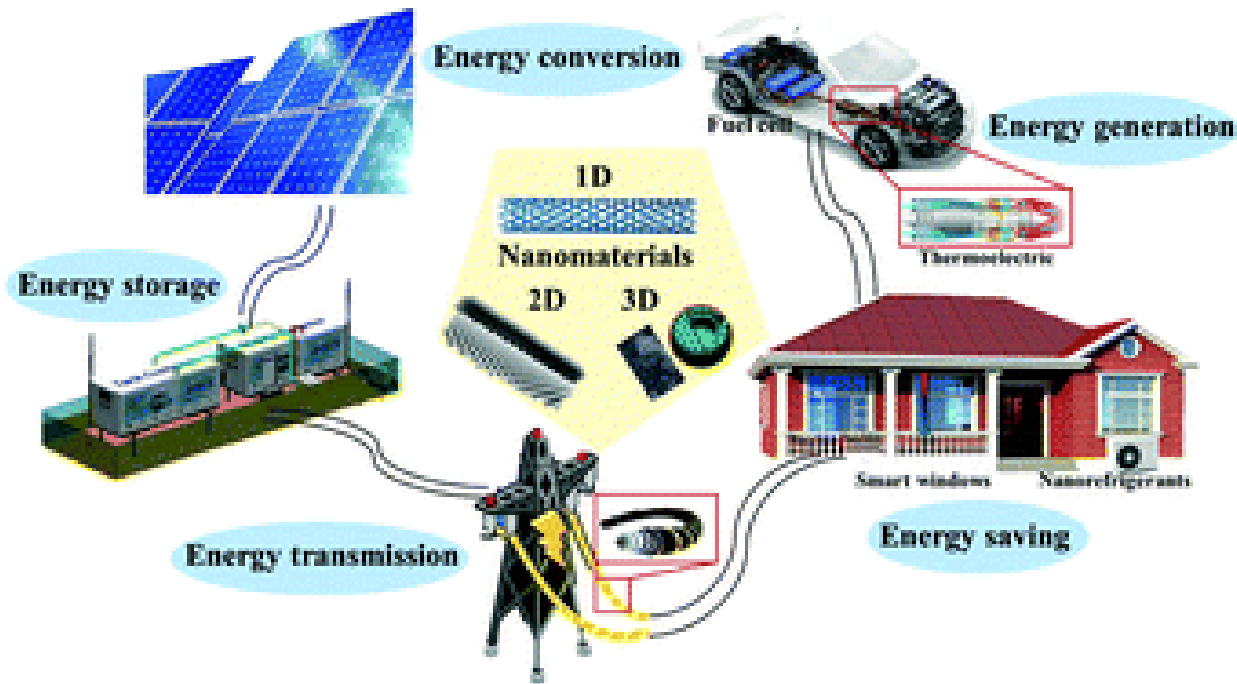


Nano devices

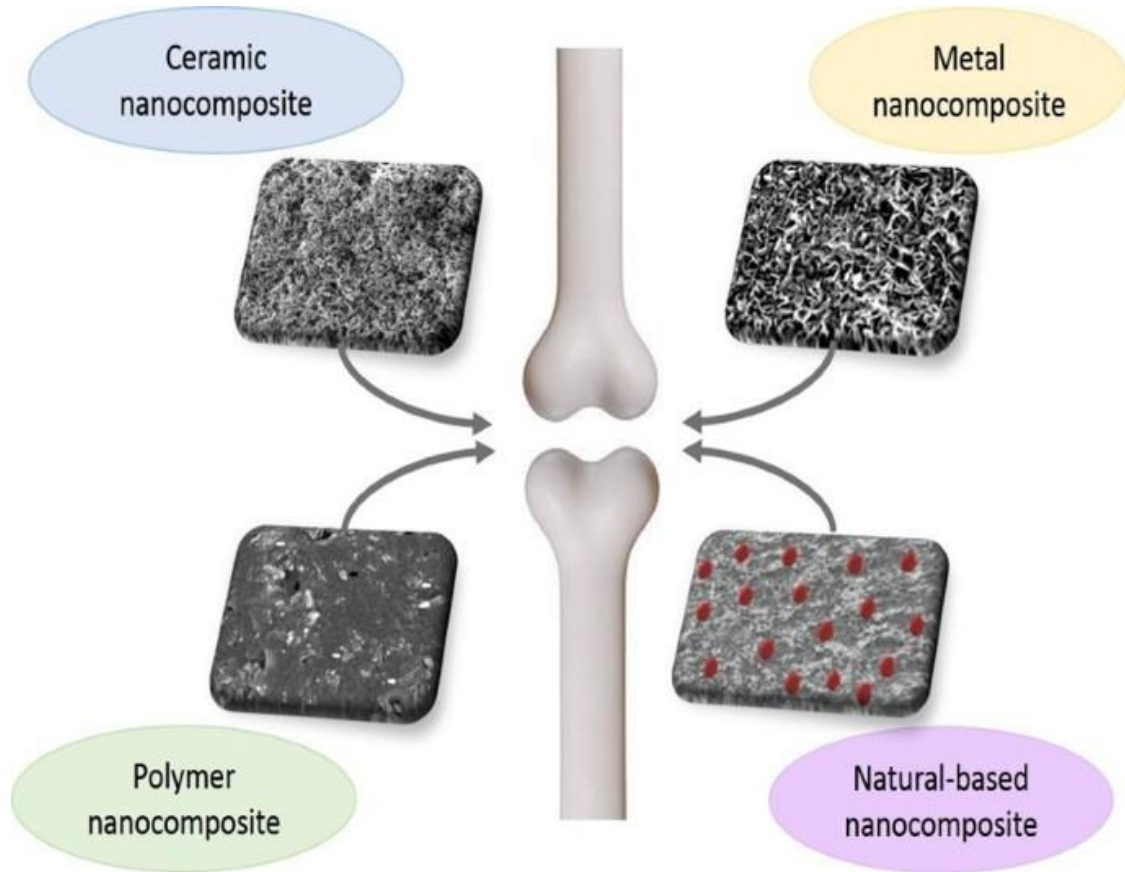




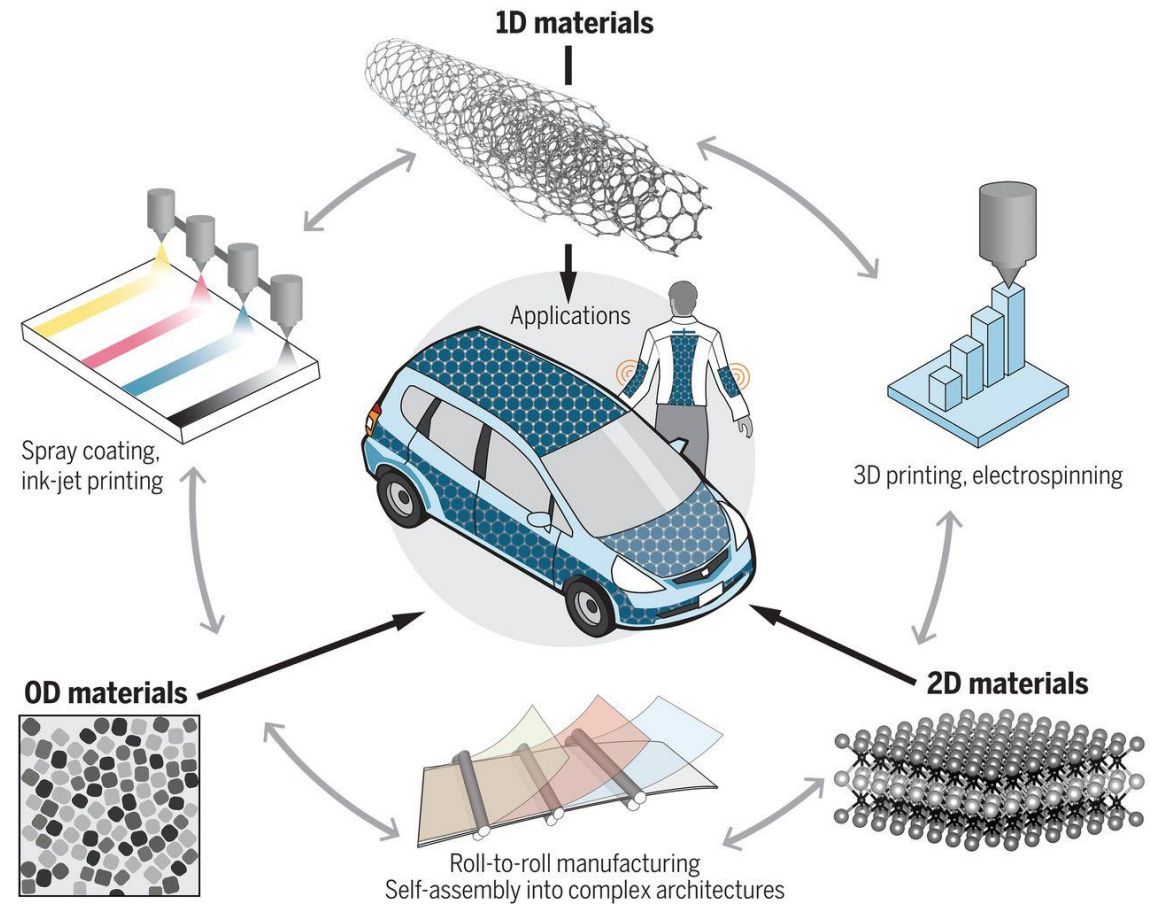
nano Biochips



Nanocomposite materials



Smart home

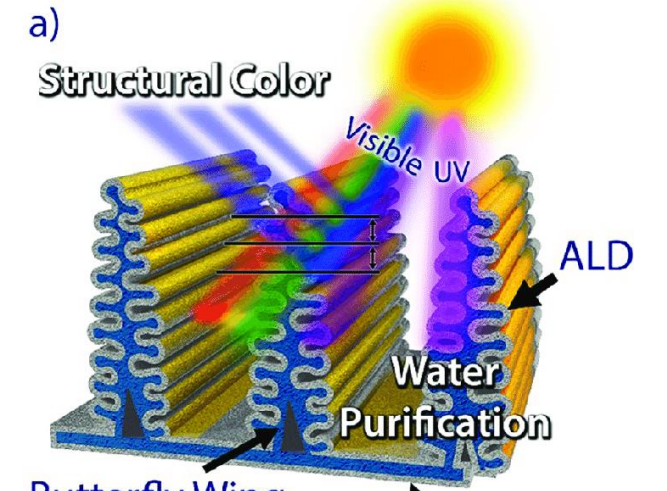


تركيب جناح الفراشة

Consumer Nano-products



Source: <http://www.nanotechproject.org/>

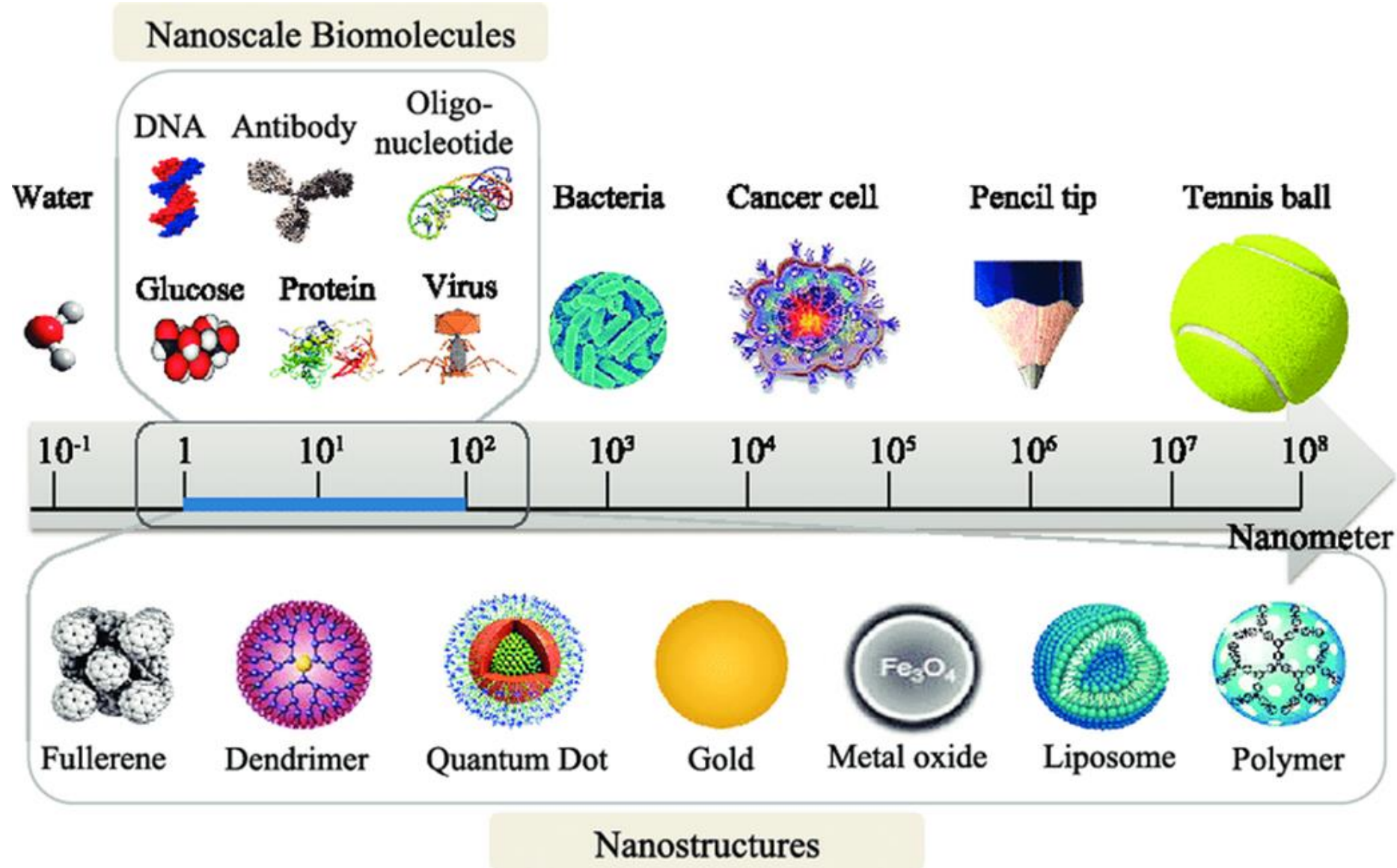


Morpho Butterfly

Table 5. SI prefixes

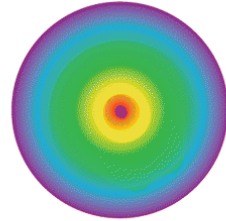
Factor	Name	Symbol	Factor	Name	Symbol
10^{24}	yotta	Y	10^{-1}	deci	d
10^{21}	zetta	Z	10^{-2}	centi	c
10^{18}	exa	E	10^{-3}	milli	m
10^{15}	peta	P	10^{-6}	micro	μ
10^{12}	tera	T	10^{-9}	nano	n
10^9	giga	G	10^{-12}	pico	p
10^6	mega	M	10^{-15}	femto	f
10^3	kilo	k	10^{-18}	atto	a
10^2	hecto	h	10^{-21}	zepto	z
10^1	deka	da	10^{-24}	yocto	y

Nanoscale (1-100nm) (1 nm = 10^{-9} meters)

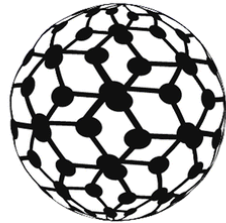


NMs classification based on dimensionality

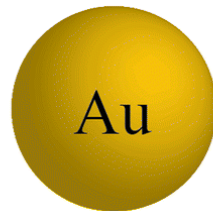
0D
Nanospheres,
clusters



Quantum dots



Fullerenes

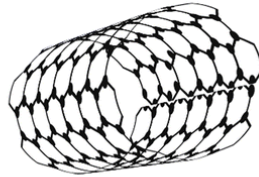


Gold nanoparticles

1D
Nanotubes,
wires, rods



Metal nanorods,
Ceramic crystals

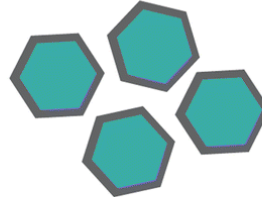


Carbon nanotubes,
Metallic nanotubes

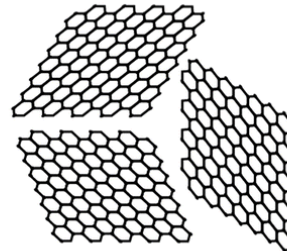


Gold nanowires,
Polymeric nanofibers,
Self assembled structures

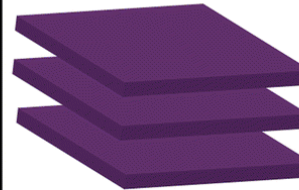
2D
Thin films, plates,
layered structures



Carbon coated
nanoplates

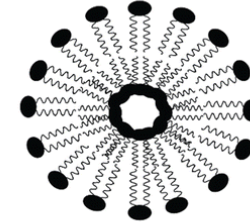


Graphene sheets

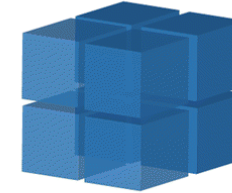


Layered nanomaterials

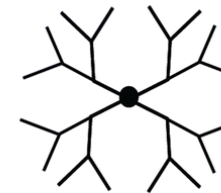
3D
Bulk NMs,
polycrystals



Liposome



Polycrystalline

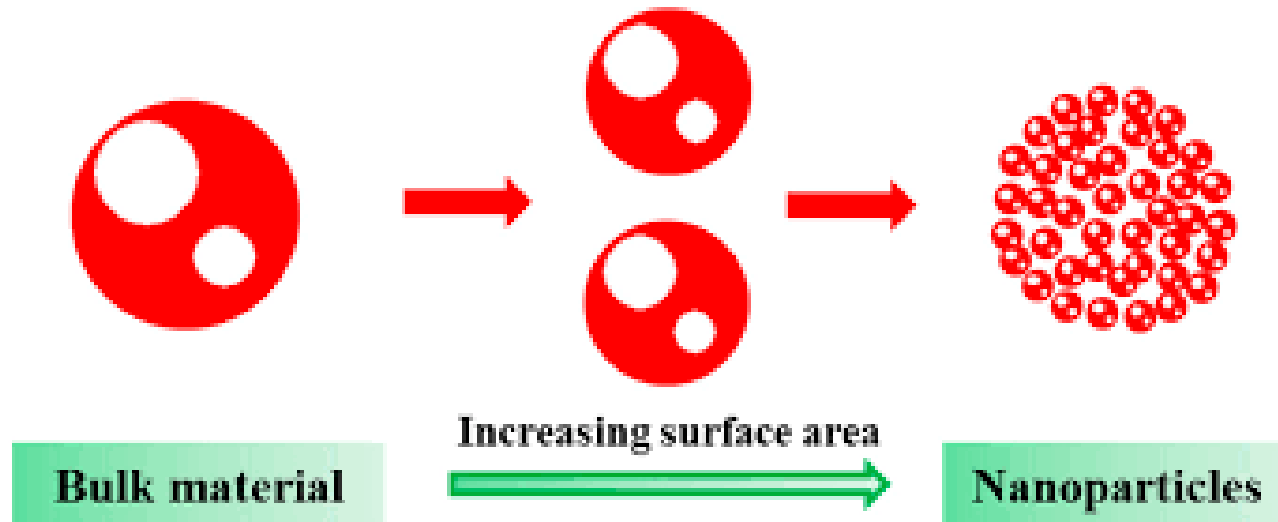


Dendrimer

- **Properties of materials at nano-scale**

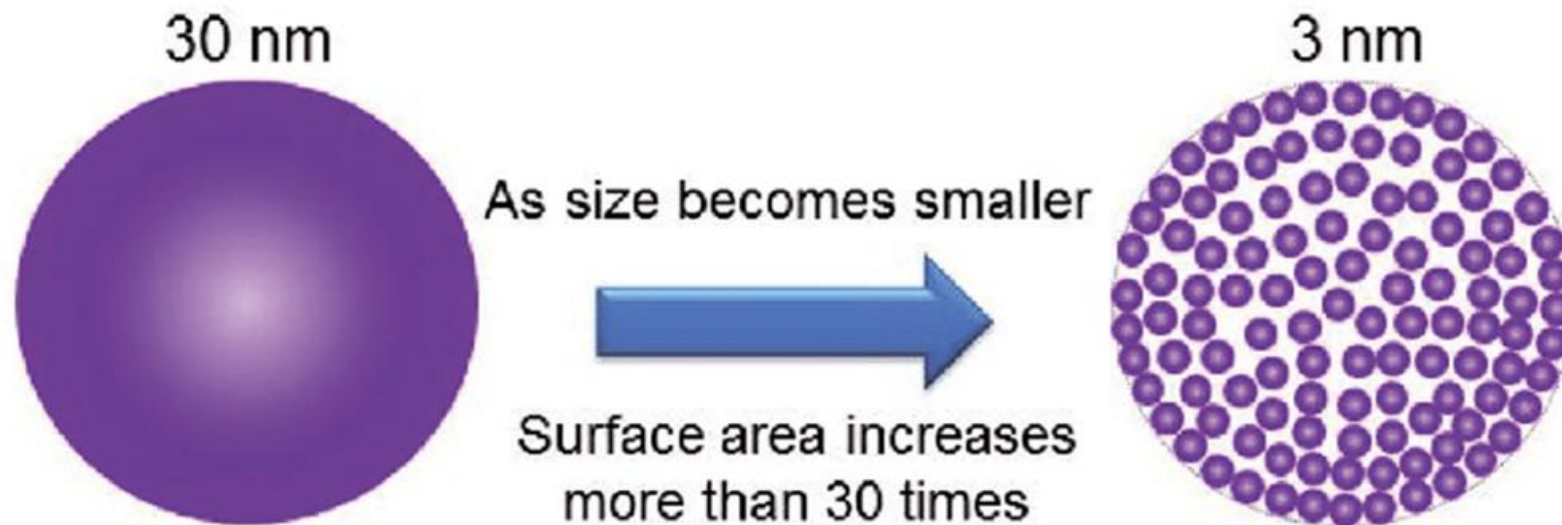
1- The material properties change - melting point, fluorescence, electrical conductivity, and chemical reactivity.

2- Surface size is larger so a greater amount of the material comes into contact with surrounding materials and increases reactivity



Unique properties of materials at nano-scale

- Surface area and NPs size
- Large surface area (SA) per unit volume (V): (SA/V)

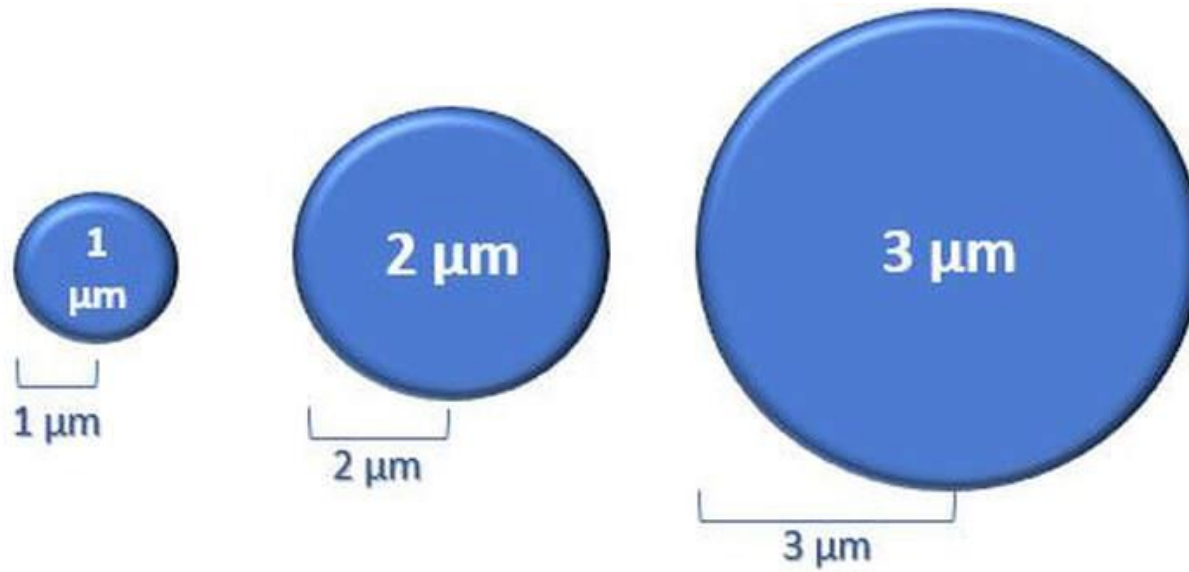


الجسيمات النانوية وتأثير القياس Size Effect

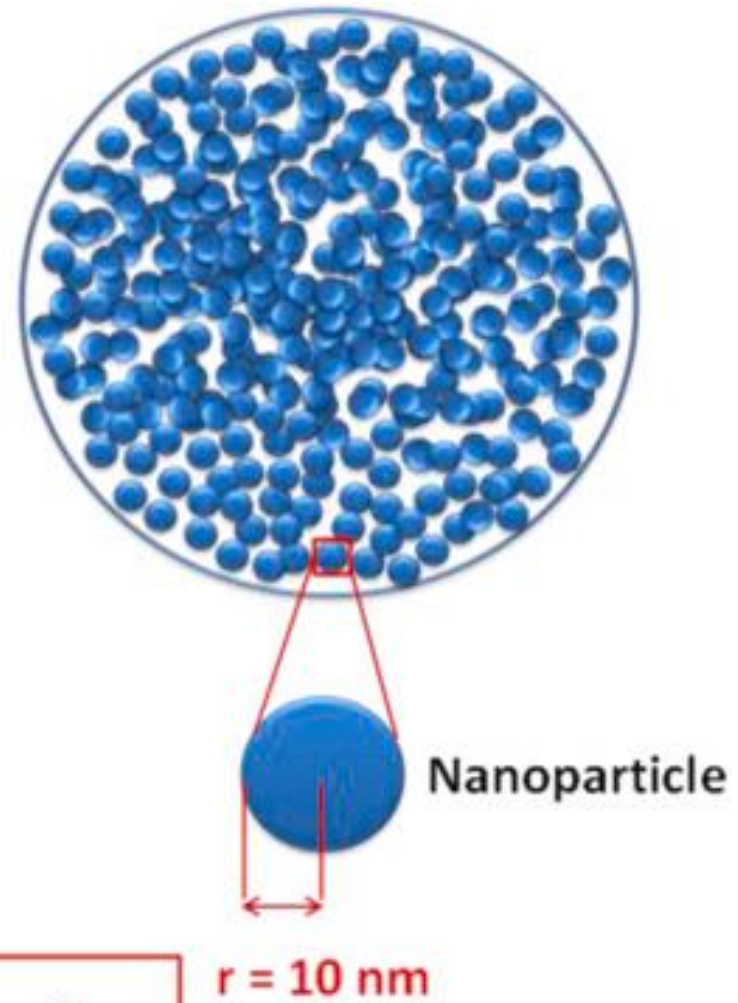
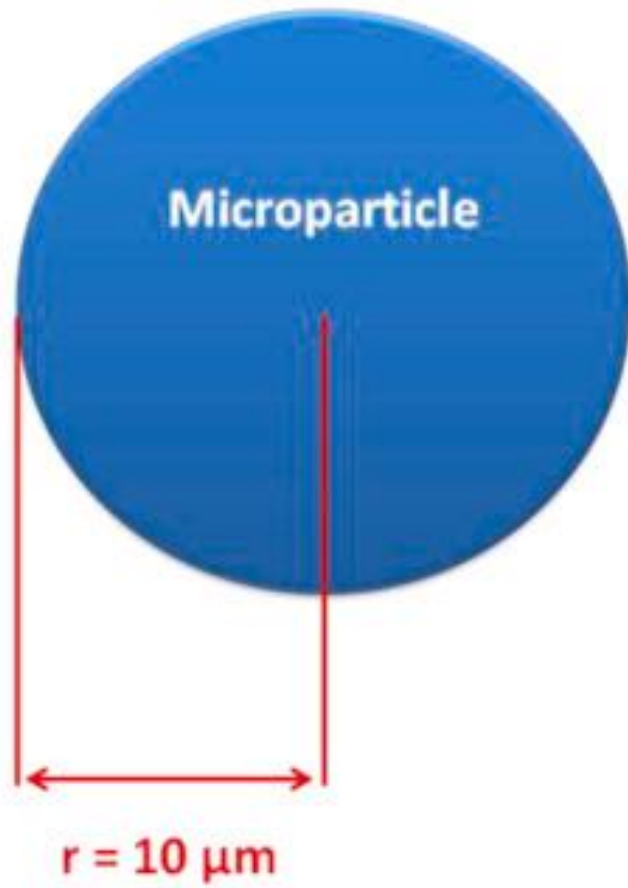
إن تواجد المواد في قياس النانو يكسبها عدة مميزات وخصائص مختلفة وفريدة من نوعها، عن خصائص المواد في القياس التقليدي، أهمها:

زيادة المساحة السطحية ونشاطية سطح الجسم؛ فمن المعروف أن تصغير قياس جسم ما سيؤدي إلى ميله للتأثر بسلوك الوحدات الأساسية المكونة لذلك الجسم (الذرات والجزيئات)؛ وبالتالي تظهر خصائص مختلفة عن خصائص الأجسام ذات القياس التقليدي؛ مثل التغير في الخصائص الفيزيائية كدرجة الانصهار، والخصائص النوعية كثابت العزل، وتحدث تغييرات في النشاطية والذوبانية وجميع الخصائص المتعلقة بالكتلة وانتقال الحرارة، بالإضافة إلى تغييرات في سرعة التفاعلات وغيرها. وتسمى التغييرات في الخصائص الناتجة عن التغييرات في قياس الجسيمات بـ «تأثير القياس».

ويرجع السبب في ذلك إلى تغير ارتباط الذرات والجزيئات المكونة لتلك الأجسام. كما أن الذرات والجزيئات الموجودة على السطح تكون نشطة جداً، مما يُسهل ارتباطها بمواد أخرى، معطيةً بذلك خصائص مغايرة لخصائص الأجسام الكبيرة

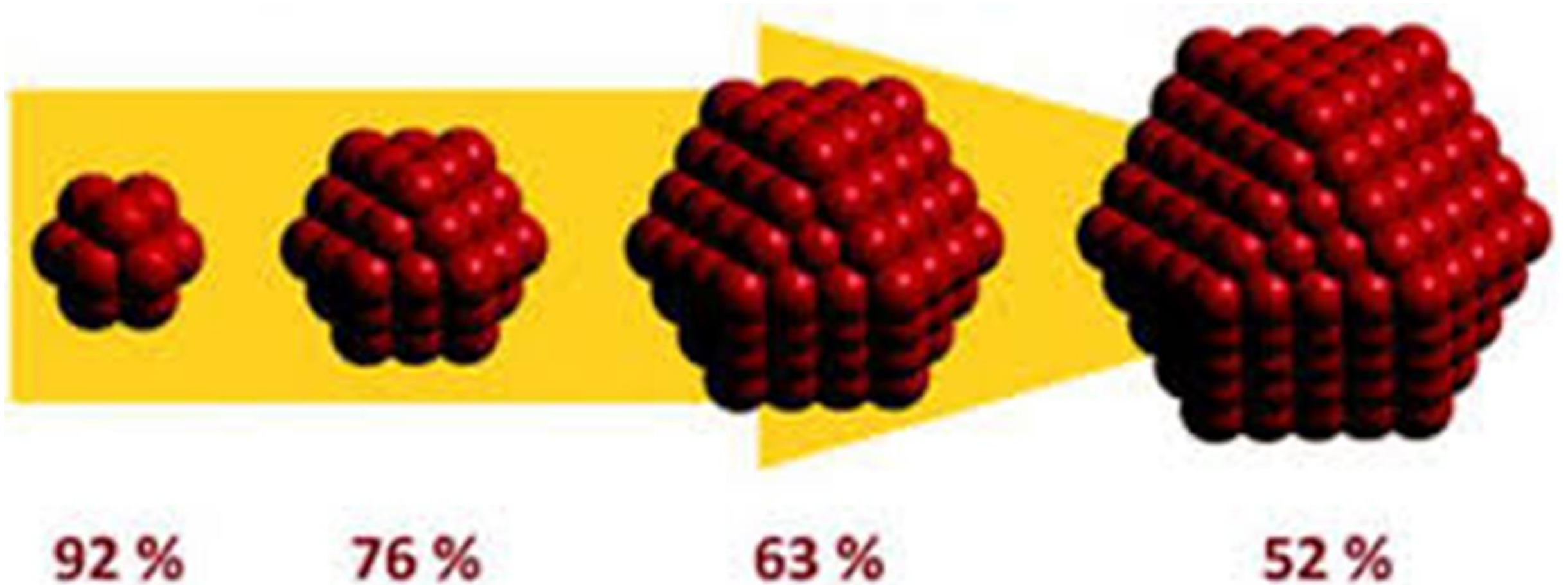


<i>Diameter</i> _(sphere)	1 μm	2 μm	3 μm
<i>Surface Area</i> _(sphere) = $4\pi r^2$	3.14 μm ²	12.56 μm ²	28.26 μm ²
<i>Volume</i> _(sphere) = $\frac{4\pi r^3}{3}$	0.52 μm ³	4.19 μm ³	14.18 μm ³
<i>Surface Area-to-Volume Ratio</i>	6:1	3:1	2:1



$$\frac{\text{Surface area}}{\text{Volume}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$$

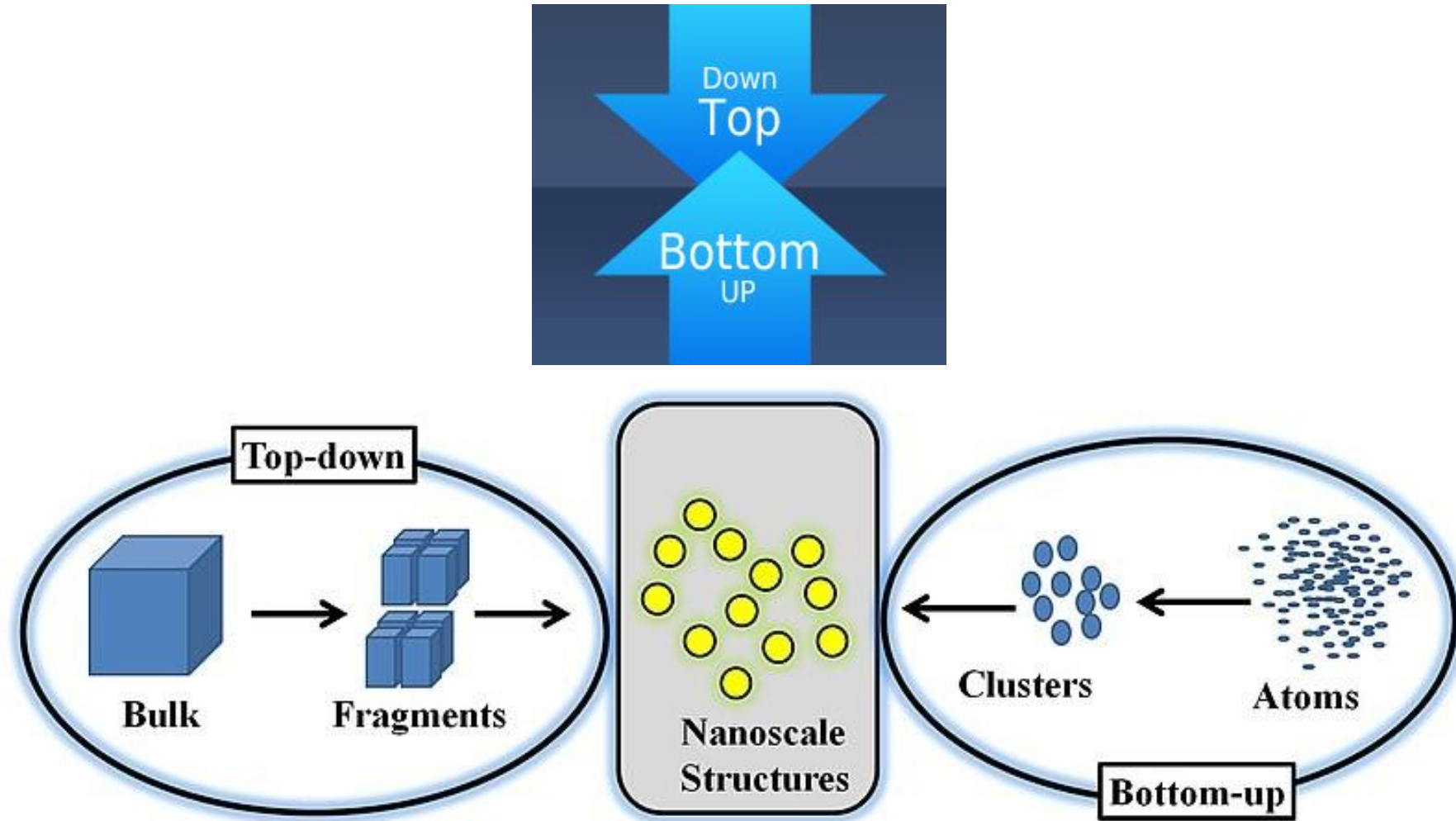
Surface area/v and NPs size



خواص المواد النانوية:

- 1- المساحة السطحية نسبة للحجم النانوي
- 2- الخواص البصرية: ان تأثير حجم الجسيمات يؤدي لتغيير الخواص البصرية للمادة ومنها التشتت او التفسير الضوئي لسطح المادة. وينعكس تصغير احجام جسيمات الذهب على قدرتها لمقاومة التفسير الضوئي وجمعها بين انبعاث طيفي ضيق المدى وطيف استثارة واسع المدى. ويعد مجال الالكترونيات والبصريات احد اهم المجالات التطبيقية الخاصة بالمواد النانوية التي تجمع في خواصها صفات بصرية وقدرة فائقة على التوصيل الكهربى ،حيث تستخدم هذه المواد في صناعة الشاشات عالية الدقة فائقة التباين ونقاء الالوان ،مثل شاشات التلفاز والحاسبات الحديثة.
- 3- الخواص المغناطيسية: كلما صغرت تلك الجسيمات وتزايدت مساحة اسطحها الخارجية ووجود الذرات على تلك الاسطح ،كلما ازدادت قوة وفعالية المغناطيس وشدته. وتعد المواد النانوية ذات الخواص المغناطيسية اهم مصادر المواد التي تدخل في انتاج المغناطيسات فائقة الشدة المستخدمة في المولدات الكهربائية الضخمة. ومحركات السفن والبواخر العملاقة . كما تدخل الحبيبات النانوية للمواد المغناطيسية في صناعة اجهزة التحليل فائقة الدقة وكذلك في صناعة اجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي وكذلك في اجهزة التشخيص الطبي بشكل عام.
- 4- الخواص الكهربائية: أثر تناهي صغر احجام جسيمات المواد النانوية وكثافة اعداد الحدود الحبيبية بالإيجاب على خواصها الكهربائية التي تتمثل بقدرتها الفائقة على توصيل التيار الكهربى .وتستخدم المواد النانوية الآن في صناعة اجهزة الحساسات الدقيقة والشرائح الالكترونية بمختلف الاجهزة الحديثة. كما تستخدم في صناعة مكونات الهواتف الخلوية والحاسبات. مما مكن هذه القطاعات الصناعية من انتاج اجهزة خفيفة الوزن عالية المواصفات التقنية وفي الوقت نفسه منخفضة التكلفة . ويأتي التأشير الكمي على تلك الحبيبات النانوية متناهية الصغر ليحسن ويعزز من تلك الخواص والخصال وذلك وفقا لنظرية ميكانيكا الكم.

Top-Down and Bottom-up approach



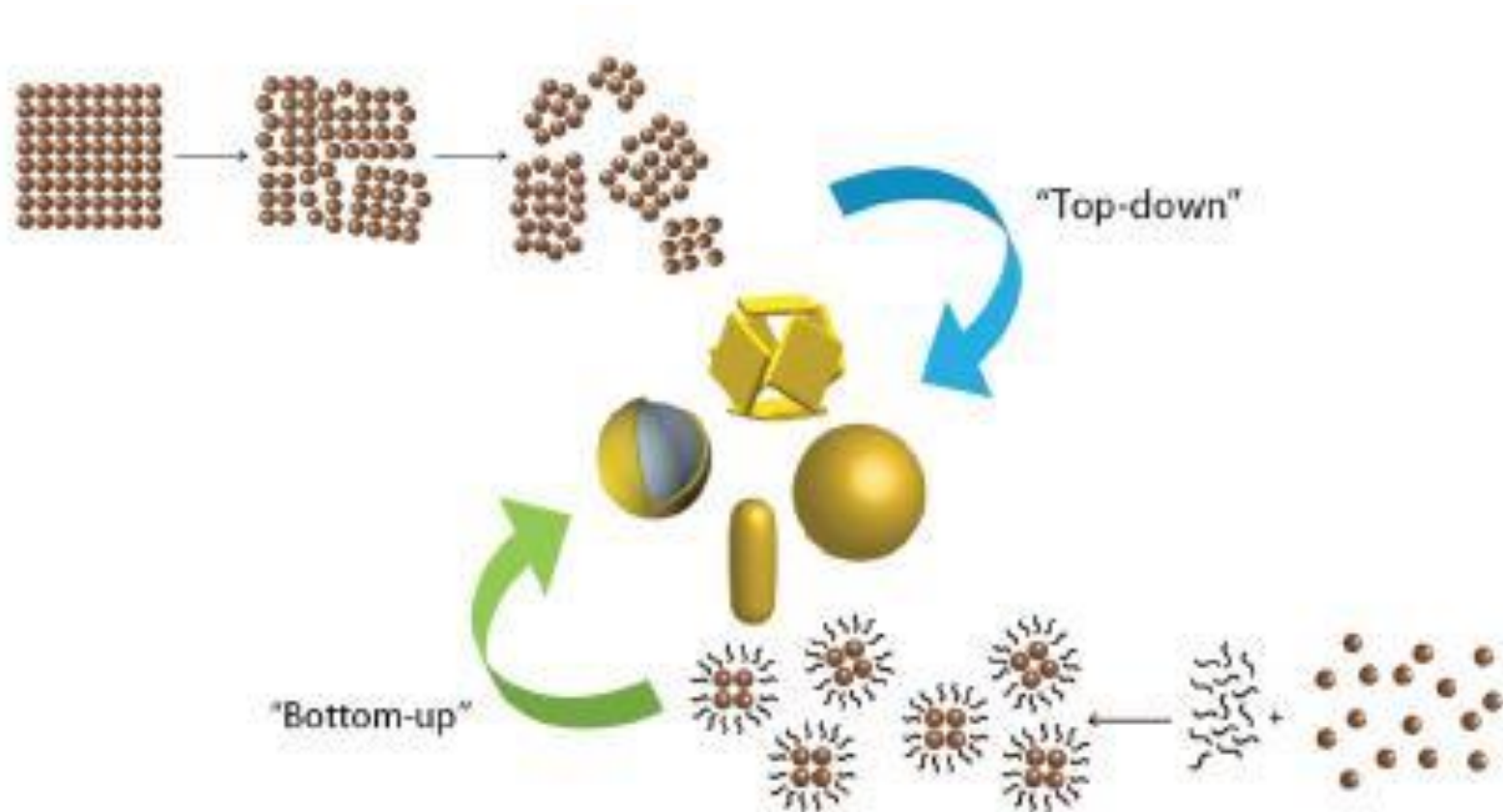
1-Top-Down

طريقة من أعلى الى أسفل: وهي تصغير الحبيبات الكبيرة وتحويلها الى جسيمات نانوية ابعادها 100-1 نانو وتتصف:

- *حيث تبدأ من حجم محسوس من المادة
- *تتجزأ الى أجزاء أصغر فأصغر
- مثال: تكوين الدوائر الالكترونية على سطح رقاقة السليكون

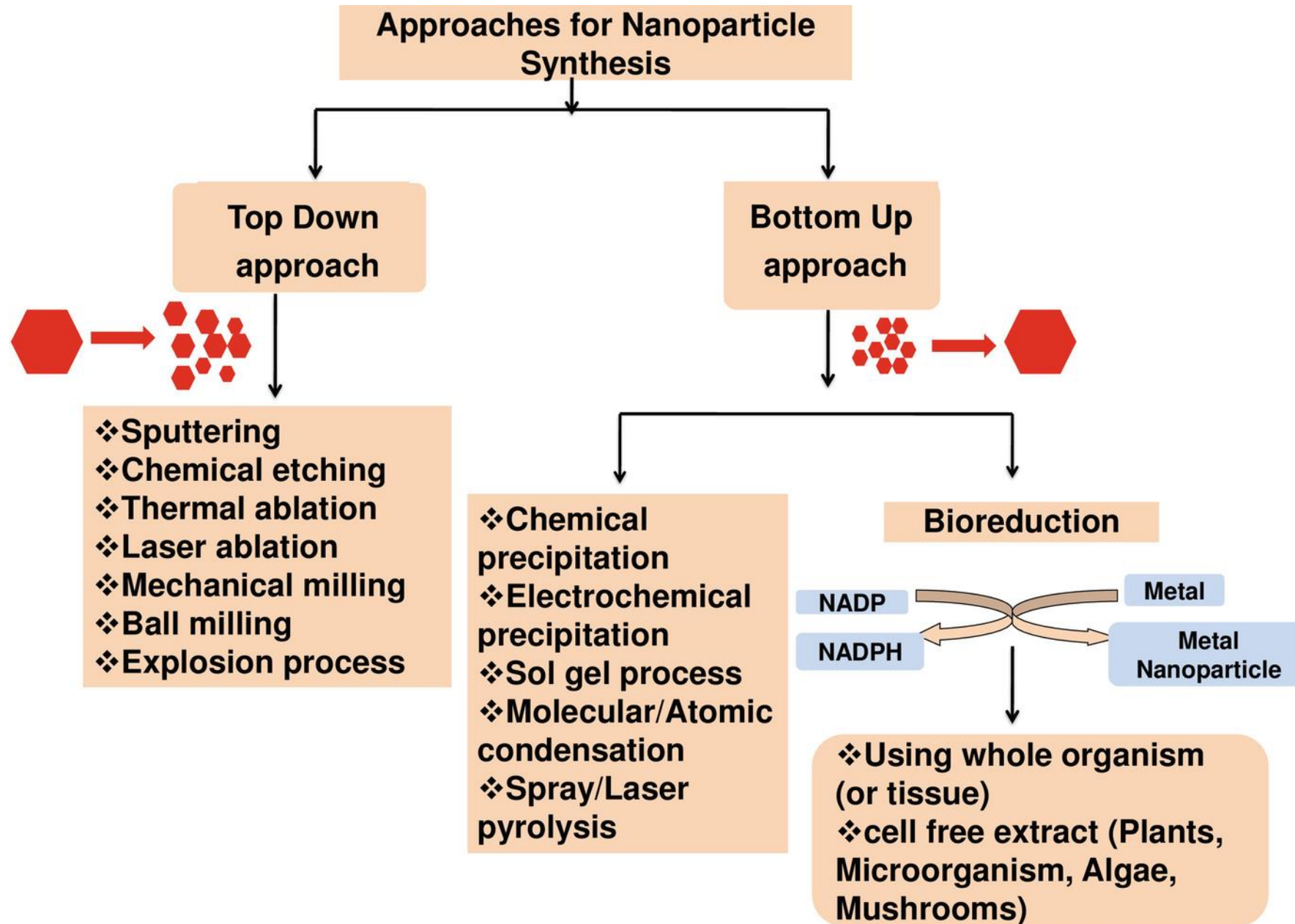
2-Bottom-up

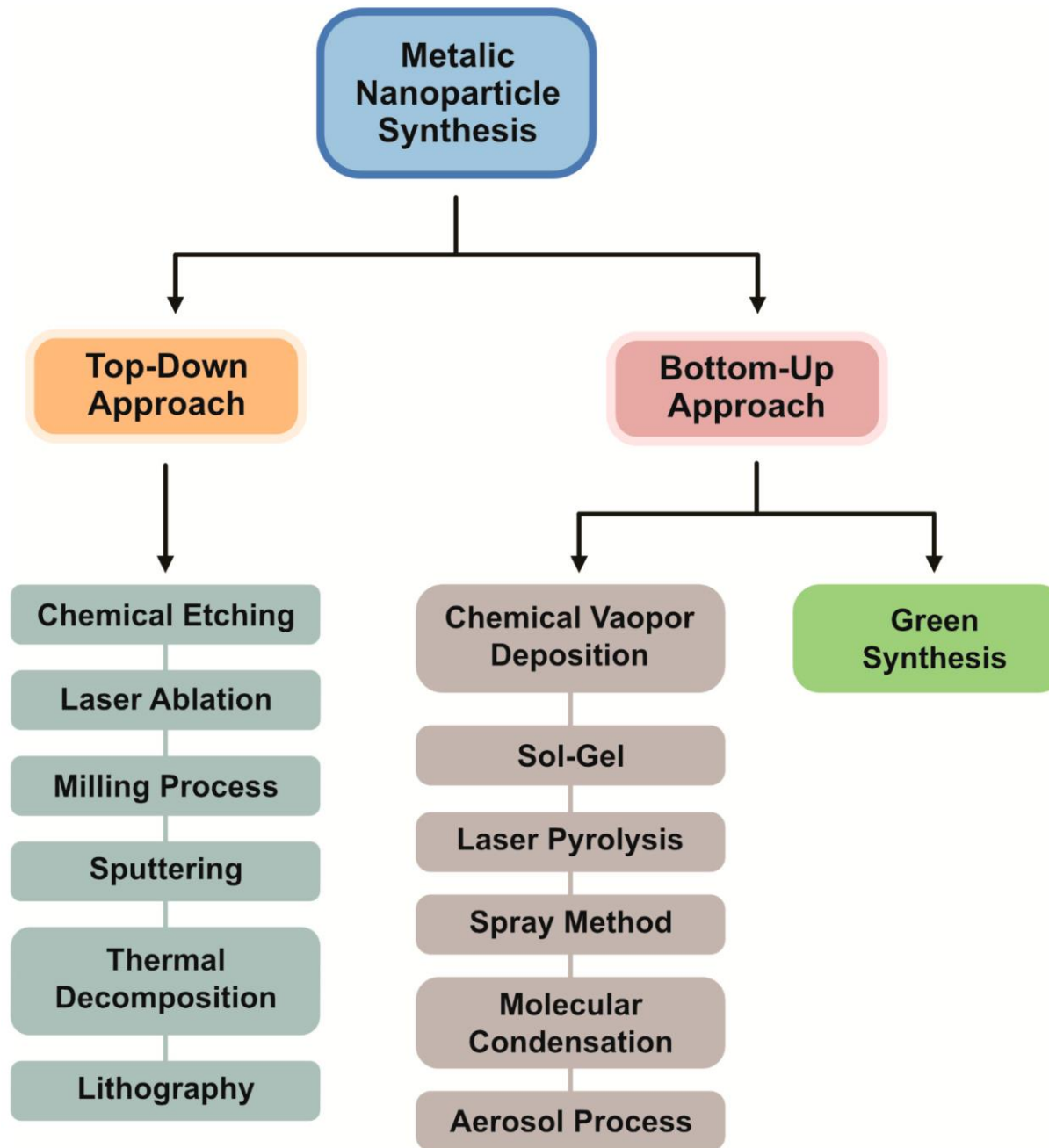
طريقة من اسفل الى أعلى: يقصد بها تكبير ابعاد الذرات والجزيئات الصغيرة بتجميعها وترتيبها لتصل بين 1-100 نانو وهي عكس الطريقة الاولى وتتصف:
*تبدأ من ذرة أو جزيئه



*تستخدم طرق كيميائية مثل
السائل- هلام
sol-gel

*تتجمع في تركيب أكبر فأكبر





1- Physical vapour deposition

Laser ablation (top-down)

<https://www.azonano.com/nanotechnology-video-details.aspx?VidID=526>

(1:45 min)

<https://www.nanowerk.com/nanotechnology-news2/newsid=52525.php>

التفاعلات بين نبضات الليزر القصيرة والقطعة المعدنية على النطاق الذري. تتضمن هذه العملية ، المعروفة باسم الاستئصال بالليزر ، تشعيع المعادن بشعاع ليزر لإزالة طبقات المواد بشكل انتقائي ، مما يؤدي إلى تغيير بنية سطح المعدن ، أو التشكل ، وتوليد الجسيمات النانوية

ملاحظة:

الفيديو الأول : الجسيمات النانوية المصنوعة فيزيائيًا عن طريق الاستئصال بالليزر تكون خالية من المواد الكيميائية المتبقية (خالية من الروابط) التي قد تسبب تأثيرات عرضية غير مرغوب فيها أو تسد السطح.

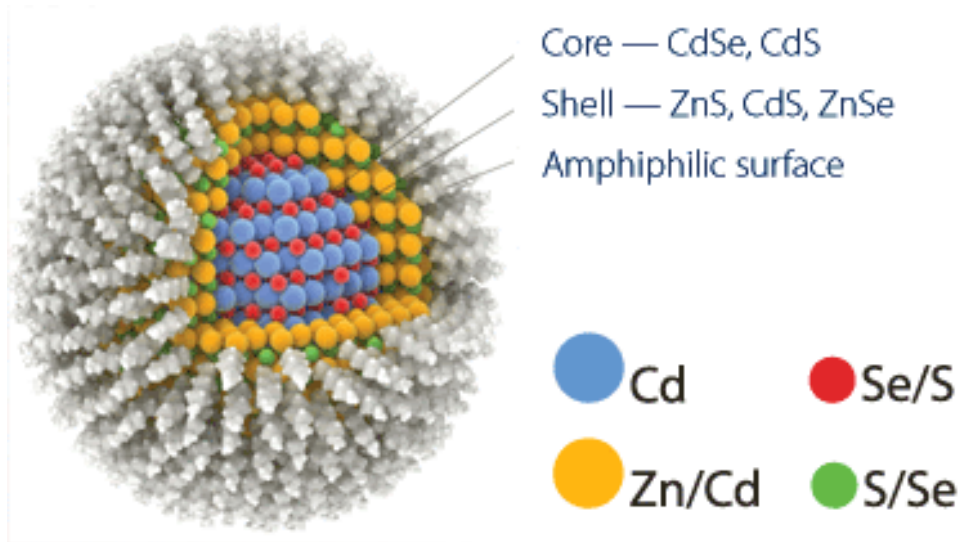
الفيديو الثاني : يتم عرض تركيب الجسيمات النانوية على نطاق واسع مع نظام ليزر نبضي بقدرة 500 وات بيكو ثانية يستخدم ماسح ضوئي مضلع يصل إلى سرعة فوق صوتية (تصل إلى 500 م / ث) في الوقت الفعلي. يُظهر هذا المنظر الجانبي لغرفة الاجتثاث هدفًا ذهبيًا في قاع الوعاء المملوء بالماء. اللون الأحمر الجميل ناتج عن ما يسمى رنين لجسيمات الذهب النانوية التي يتم إنشاؤها من الذهب ، وتوثيق استقرار الجسيمات النانوية عن طريق التنافر الكهروستاتيكي.

تشعيع المعادن بشعاع ليزر لإزالة طبقات المواد بشكل انتقائي ، مما يؤدي إلى تغيير بنية سطح المعدن ، أو التشكل ، وتوليد الجسيمات النانوية

النقاط الكمية

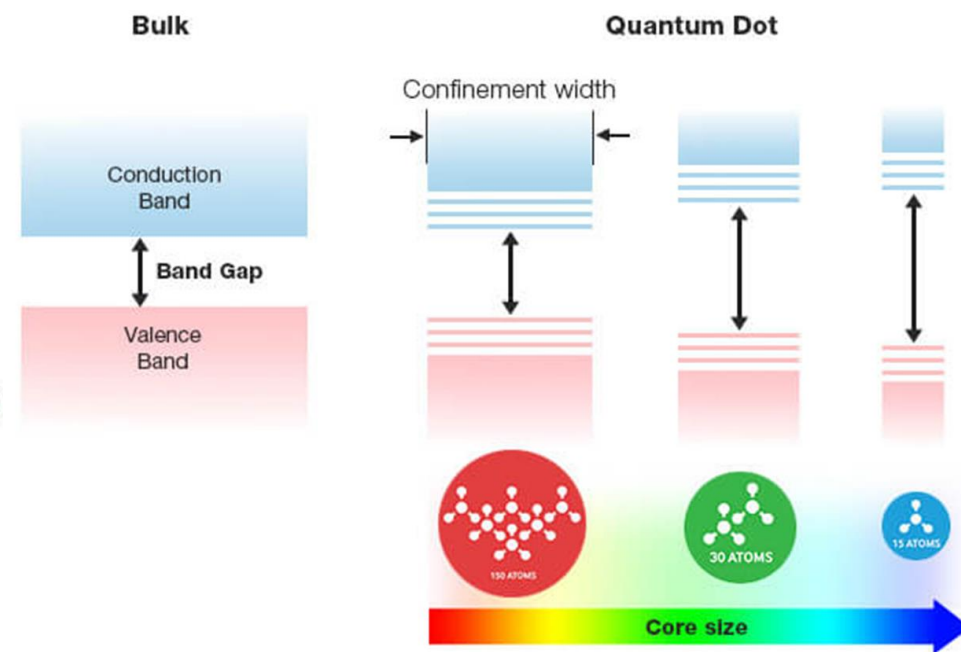
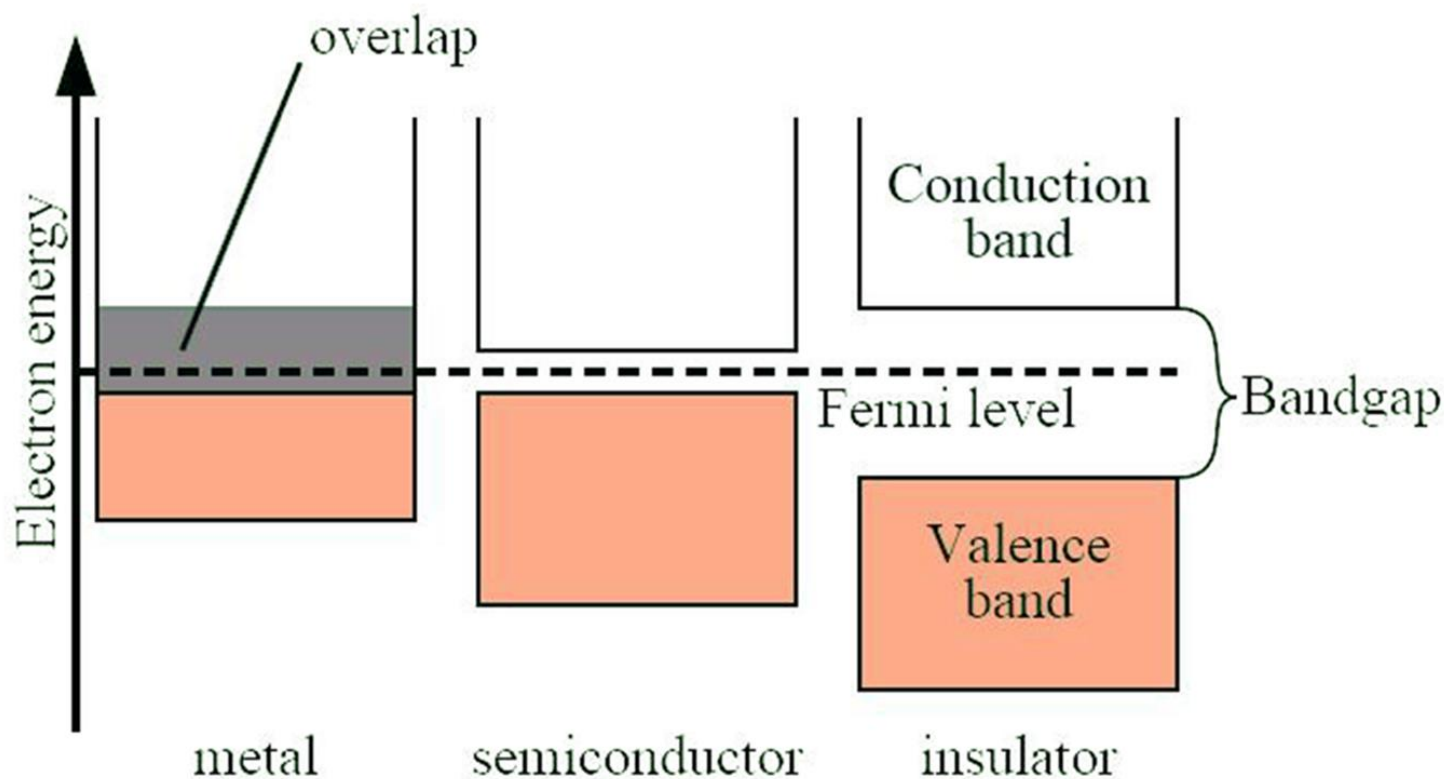
quantum dots(QD)

- 1- جسيمات شديدة الصغر وحجمها ضمن مقياس النانو(تركيب نانوي)
- 2- تتألف من مئات إلى آلاف الذرات حيث أبعادها 2-10 نانومتر.
- 3- يُمكن صناعة هذه المواد شبه الموصلة من عنصر، مثل السيليكون أو الجرمانيوم وهي تركيب نانوي شبه موصل.



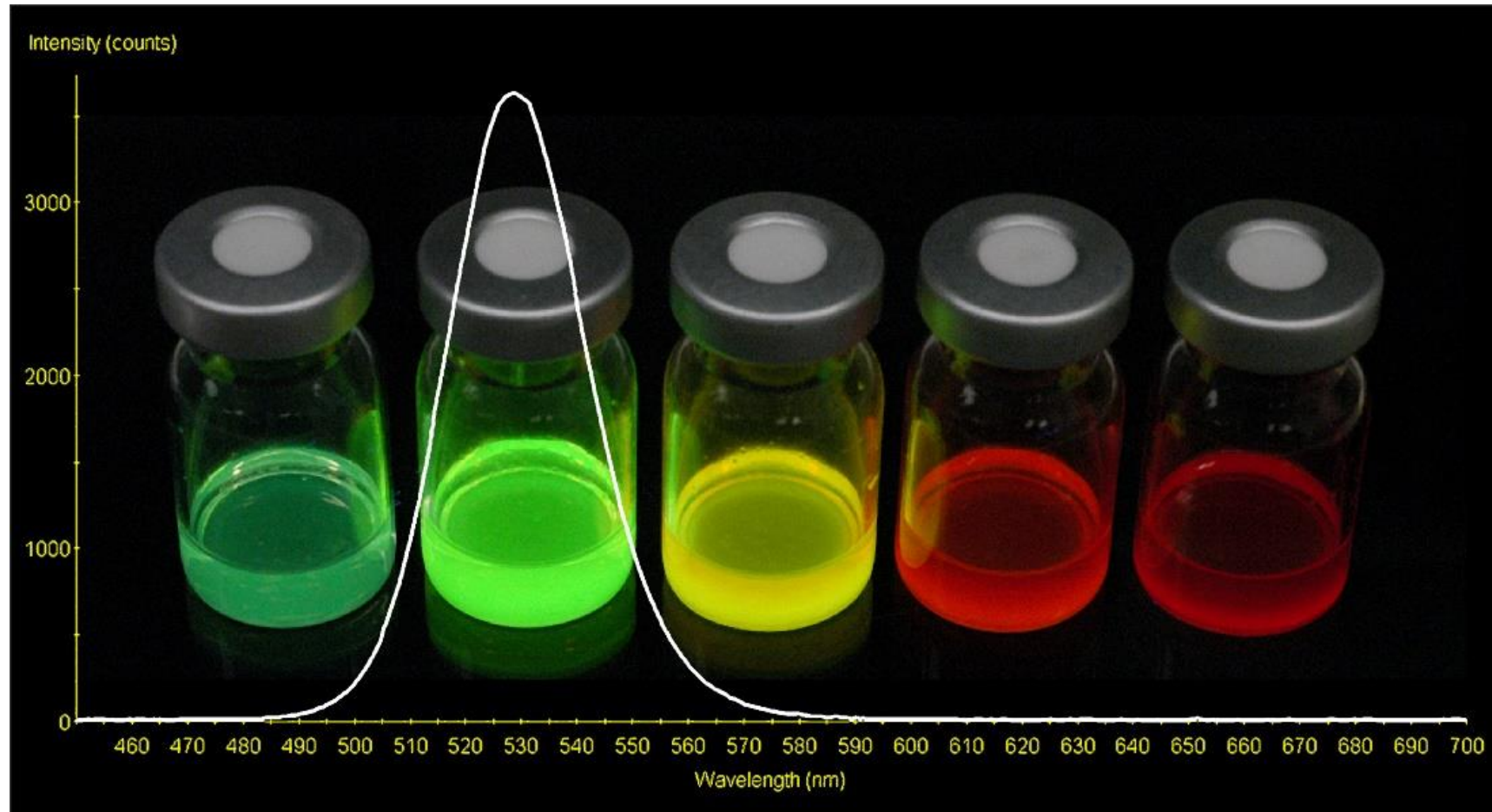
semiconductors المواد اشباه الموصلات

هي مواد عازلة عند الحرارة المنخفضة وتكون شبه موصلة عند ارتفاع الحرارة. تمتاز بخصائص كهربائية متوسطة بين المعادن والعوازل.



CdSe QD

قد يختلف لون تلك الجسيمات الصغيرة وفقاً لحجمها ولها الالوان مختلفة نتيجة للزمن الذي يسمح بتشكيلها أثناءه

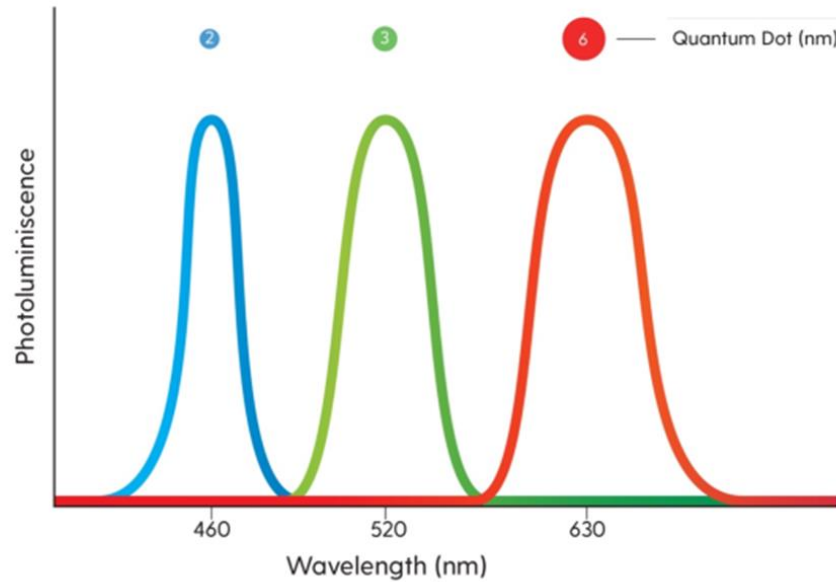


Size matters

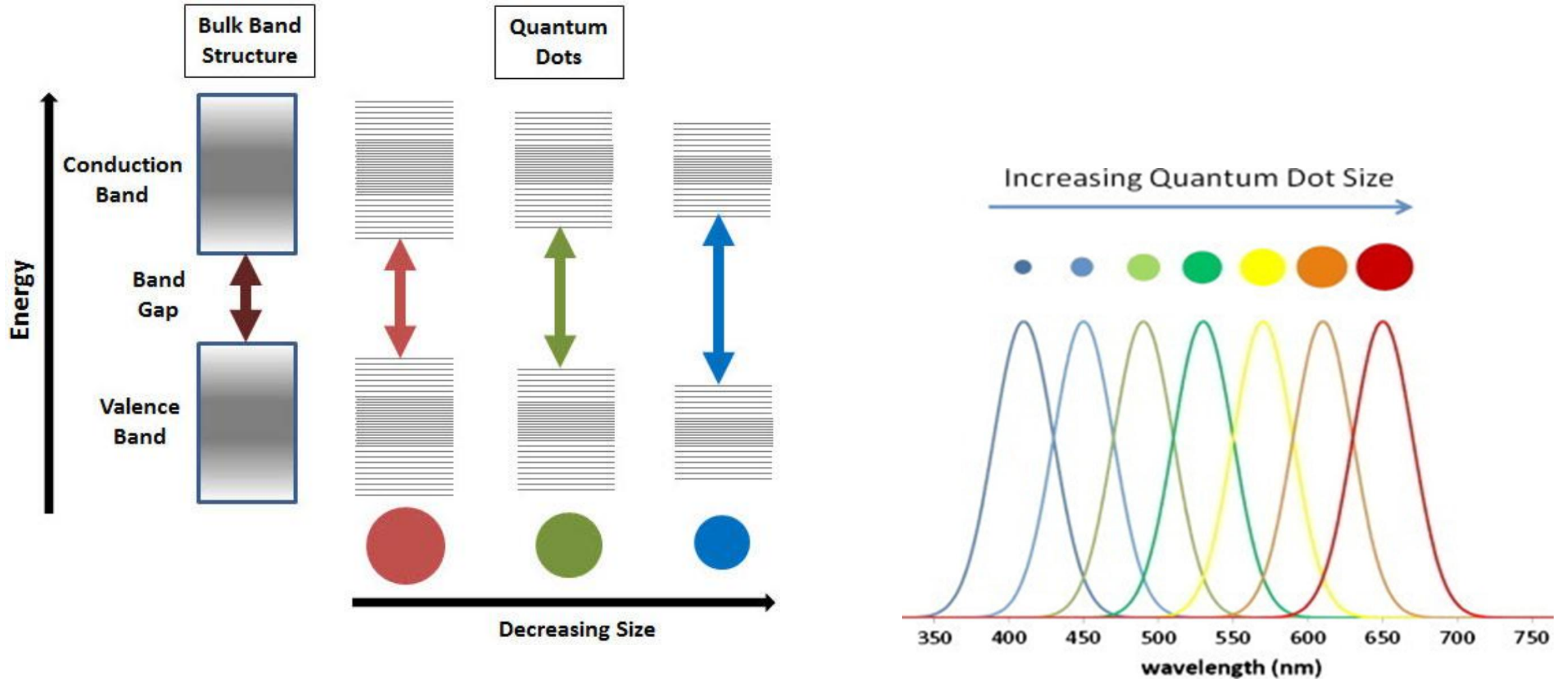
Color depends on particle size.

Quantum dots 3.2 nm in diameter have blue emission

Quantum dots 5 nm in diameter have red emission



3- بإمكان النقاط الكمية إصدار الضوء عند إثارتها، وكلما كانت النقطة أصغر، كلما كانت طاقة الضوء التي تصدر عنها أكبر.



2- Synthesis of Cadmium Selenide Quantum Dot

Materials

- 1- CdO,
Oleic Acid
- 2- Selenium
trioctylphosphine,
Octadecene,

يعتمد الامتصاص المرئي والتألق الضوئي لـ CdSe QD على حجم الجسيم. ينتج عن الحقن المفاجئ لمحلول السيلينيوم بدرجة حرارة الغرفة في محلول الكاديوم الساخن بلورات بذور سريعة النمو. يتم سحب العينات من المحلول الساخن وإخمادها في درجة حرارة الغرفة لإنتاج سلسلة من أحجام الجسيمات المتزايدة والتغيير الملحوظ في اللون.

1. أضف 13 مجم من CdO إلى دورق دائري سعة 25 مل.
- تحذير: CdO هو خطر استنشاق ويجب أن تتم هذه العملية في غرفة الغازات
2. في نفس الدورق ، أضف 0.6 مل من حمض الأوليك بواسطة الماصة و 10 مل أوكتاديسين. حرك الدورق لخلط السوائل. أدخل محرار حرارة قادر على قياس 225 درجة مئوية.
3. تسخين محلول الكاديوم. (للحصول على حرارة عالية ، يستغرق هذا حوالي 20 دقيقة.) عندما تصل درجة الحرارة إلى 225 درجة مئوية ، استخدم ماصة نظيفة وجافة لنقل 1 مل من محلول السيلينيوم بدرجة حرارة الغرفة بسرعة إلى محلول الكاديوم 225 درجة مئوية وبدء التوقيت. يجب أن يتم الحقن في أسرع وقت ممكن.
4. قم بإزالة ما يقرب من 1 مل عينات على فترات متكررة باستخدام ماصة زجاجية 9 بوصة حيث تنمو جسيمات CdSe في الحجم. بدءًا من وقت إضافة السيلينيوم. في الفيديو ، تمت إزالة العينات الخمس الأولى كل 10 ثوانٍ.
5. استمر في إزالة العينات على فترات أطول حتى يكون هناك تغيير ملحوظ في اللون. في الفيديو ، تتم إزالة عشر عينات في غضون 3 دقائق من الحقن الأولي.
6. سجل أطياف الامتصاص للحلول لإيجاد ذروة الطول الموجي القصوى.

