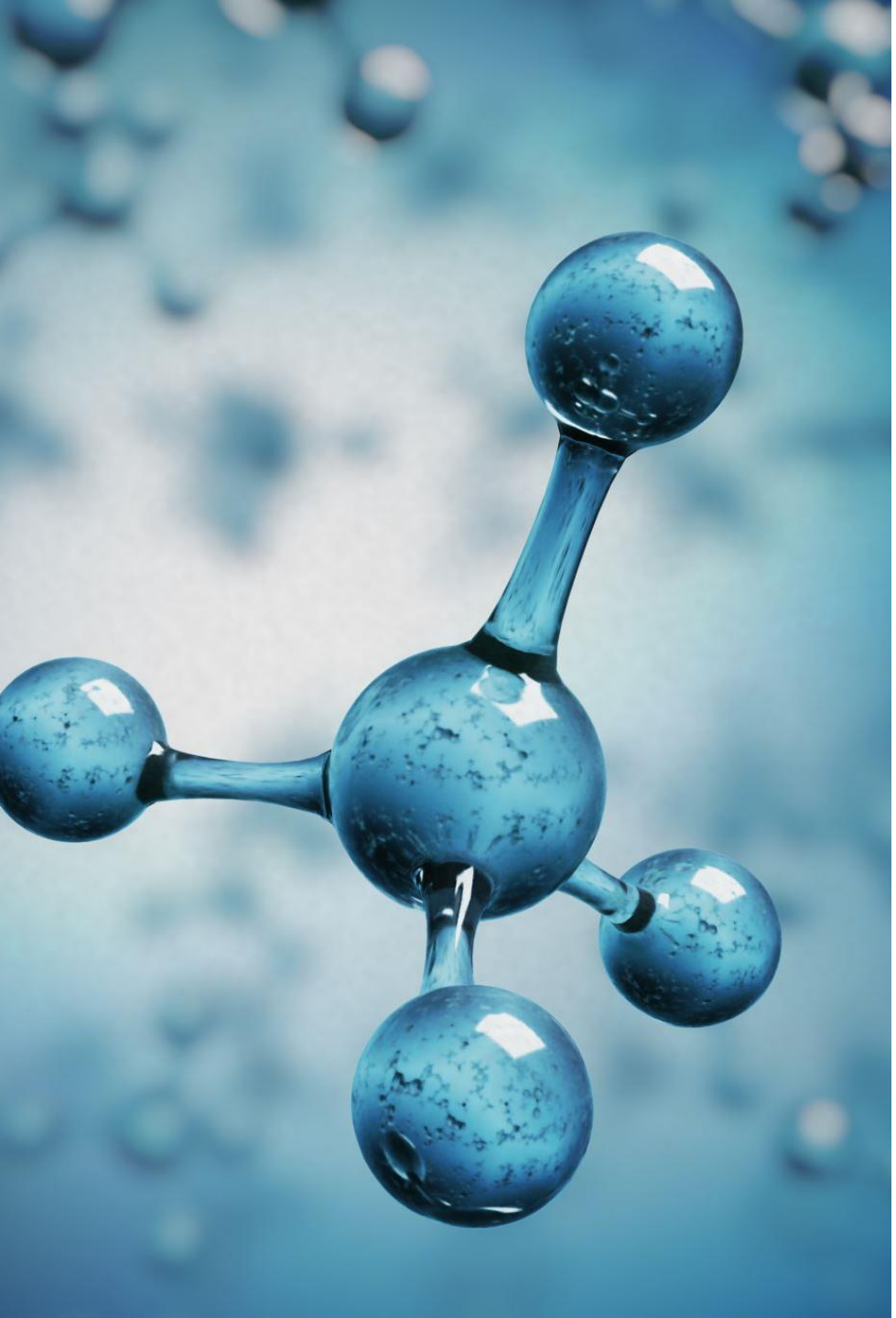


Nanotechnology/ B490

Biology Department

Science College

First Semester 2021

Fourth Lecture

Nanoparticles characterisation

إن عملية تشخيص و توصيف التراكيب الصغيرة Small Structure Characterization أو المواد ذات الحجم الصغير Small-sized Materials عند المقياس النانومتري Nanometric Scale تتطلب عادةً إستخدام أدوات تشخيص متقدمة Sophisticated Characterization Tools . و تتطلب عملية تشخيص المواد النانوية Nanomaterials Characterization و التراكيب النانوية Nanostructures تطوير و ترقية معينة لطرق التشخيص التقليدية Conventional Characterization Tools المستخدمة لتشخيص المواد التقليدية ذات الحجم الكبير الغير نانوي Bulk Materials . على سبيل المثال:

- حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction (XRD) تُستخدم بشكل واسع لتحديد العوامل التالية للدقائق النانوية Nanoparticles ، الأسلاك النانوية Nanowires و الأغشية الرقيقة Thin Films :
  1. حجم الحُبيبة البلورية Crystallite Size
  2. التراكيب البلورية Crystal Structures
  3. ثوابت الشبكة Lattice Constants
  4. الصفة المميزة للبلورات Crystalline Character
- إستخدام المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscopy (SEM) و المجهر الإلكتروني النافذ Transmission Electron Microscopy (TEM) مع حيود

الإلكترون Electron Diffraction بشكل واسع في تشخيص و توصيف الدقائق النانوية Nanoparticles و ذلك للحصول على فكرة حول حجم Size ، شكل Shape و العيوب Defects الموجودة في المواد النانوية Nanomaterials .

- يُستخدم المطياف الضوئي Optical Spectroscopy لتحديد حجم نقاط الكم لأشباه الموصّلات Size of Semiconductor Quantum Dots .
- يُعتبر مجهر المجس الماسح Scanning Probe Microscopy (SPM) تقنية تشخيص حديثة نسبياً New Characterization Technique و لاقت تطبيق واسع في مجال النانوتكنولوجي Nanotechnology . و يمكن تصنيف مجهر المجس الماسح Scanning Probe Microscopy (SPM) الى صنفين تتضمن:

1. المجهر النفقي الماسح Scanning Tunnelling Microscopy (STM)
2. مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM) .

. ويمكن دراسة جميع سطوح المواد الصلبة Solid Surfaces تقريباً سواء كانت صلدة Hard أو طرية Soft ، موصّلة كهربائياً Conductive أو غير موصّلة Non-conductive بإستخدام STM/AFM . كما يمكن دراسة السطوح في الوسط الغازي Gaseous Medium مثل الهواء Air أو الفراغ Vacuum أو السائل Liquid .

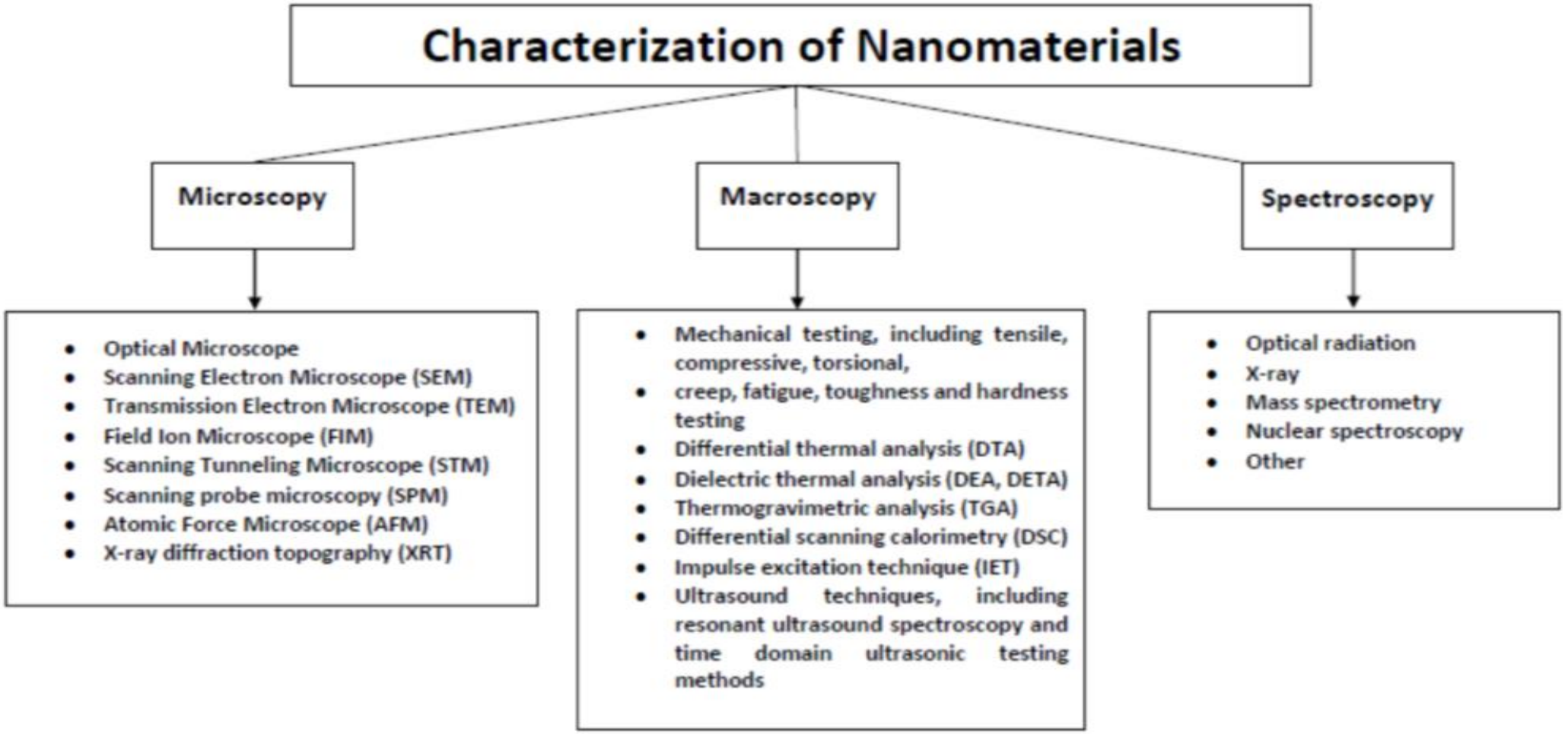
ولاتتطلب عملية التشخيص و التوصيف للتراكيب النانوية Nanostructures القائمة بذاتها (على حِدة) Individual Nanostructure فقط حساسية Sensitivity و دقة عالية Accuracy بل درجة وضوح أيضاً عند المستوى الذري Atomic-level Resolution . و هنالك العديد من التقنيات المايكروسكوبية Microscpic Techniques التي تلعب دوراً أساسياً في عملية تشخيص و توصيف المواد ذات التركيب النانوي Nanostructured Materials

تصنيف ادوات التشخيص Classification of Characterization tools

و بشكل عام، يمكن تصنيف أدوات تشخيص و توصيف المواد النانوية Nanomaterials Characterization Tools الى ثلاثة أصناف تتضمن:

1. التشخيص المجهري Microscopy Characterization
2. التشخيص المطيافي Spectroscopy Characterization
3. التشخيص العياني Macroscopic Characterization

و كل صنف من هذه الأصناف يمكن أن يُقسّم الى أقسام فرعية ، على سبيل المثال، يمكن تصنيف التشخيص المطيافي Spectroscopy Characterization الى الإشعاع الضوئي Optical Radiation ، الأشعة السينية X-rays ، المطياف الكتلي Mass Spectroscopy ...الخ كما مبين في الشكل



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

من المعلوم، أن المواد النانوية Nanomaterials لها خواص فيزيائية-كيميائية Physical-Chemical Properties مختلفة تماماً عن المواد التقليدية الكبيرة الحجم Bulk Materials التي لها نفس التركيب الكيمياوي (أي التركيب الكيمياوي مماثل للتركيب الكيمياوي للمواد النانوية) . و عند خفض حجم الدقائق Particle Size الى المقياس النانوي Nanoscale ، فإنه في أغلب الأحيان تتغير الخصائص الأساسية للمادة Fundamentals Characteristics مؤدية بذلك الى الحصول على خواص جديدة New Properties و مختلفة تماماً عن الخواص القديمة عند حجم الدقائق الكبير (الحجم الغير نانوي) على سبيل المثال:

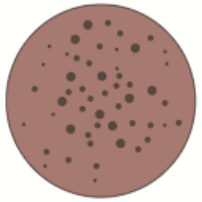
- المواد التي كانت معتمة و غنية بالألوان Colorful Materials تصبح شفّافة Transparent .
- المواد العازلة Insulators تصبح موصّلة Conductive .
- إنخفاض درجة حرارة الإنصهار Melting Point للدقائق النانوية Nanoparticles بشكل واضح عندما ينخفض حجمها تحت الحجم 100 nm .

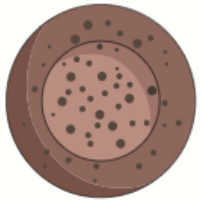
و عندما ينخفض حجم الدقائق Particle Size فإن نسبة الذرات الموجودة في السطح Surface نسبةً الى الذرات الموجودة في داخل الدقائق Particles Interior تزداد . لذا، الأجسام النانوية Nano-objects لها مساحة سطحية لكل وحدة كتلة Surface Area per Unit Mass كبيرة جداً و أعلى بكثير من الدقائق الكبيرة Bigger Particles . إن الزيادة في نسبة المساحة السطحية الى الحجم Surface-to-Volume Ratio يؤدي الى الزيادة في الطاقة السطحية للدقائق Particle Surface Energy و هذا يجعلها أكثر فعّالية More Reactive .

أدوات تشخيص الخواص الفيزيائية-الكيميائية

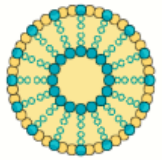
الجسيمات النانوية

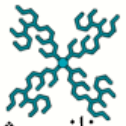
الجسيمات النانوية العضوية


كرة نانوية بوليمرية

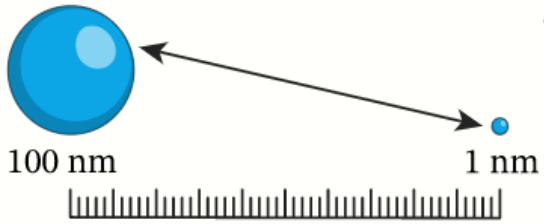

كبسولة نانوية بوليمرية

مذيل بوليمري

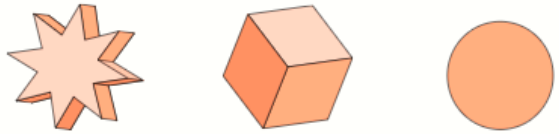

ليبوسومات

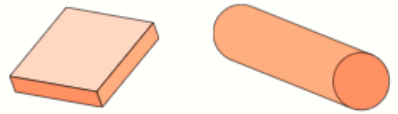

جسيم نانوي شجري

الحجم



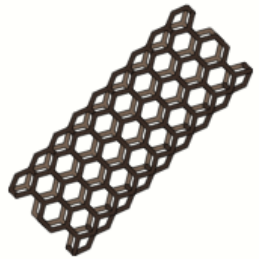
الشكل





الجسيمات النانوية غير العضوية

جسيم نانوي من السليكا متوسط المسام

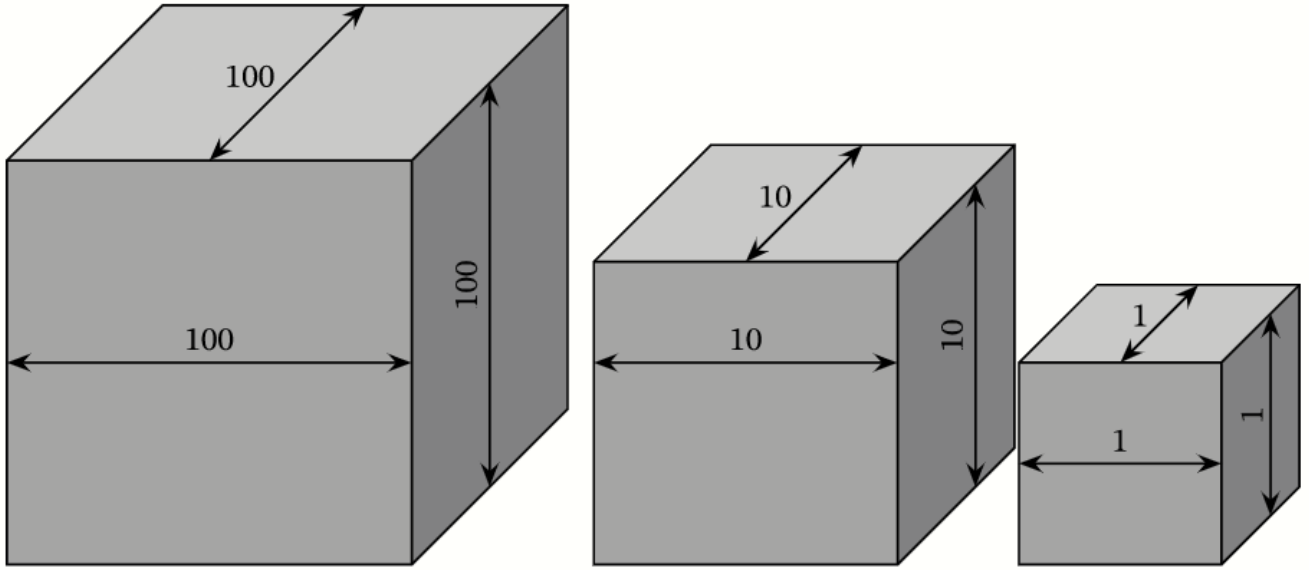

أنبوب الكربون النانوي

جسيم أكسيد الحديد النانوي

جسيم الذهب النانوي

بلورة نانوية كمية

يوضِّح الشكل الآتي كيف أن الأجسام الثلاثية الأبعاد نسبةُ مساحة سطحها إلى حجمها عاليةٌ عندما تكون صغيرة الحجم. يقارن الشكل بين ثلاث مكعبات لها قيم طول (L) مختلفة. المكعب الأصغر طوله 1 cm والمكعبان الآخران طولهما 10 cm و100 cm. يوضِّح الشكل مساحات السطح، والأحجام، ونسب مساحة السطح إلى الحجم للمكعبات الثلاث المختلفة.



مساحة السطح = $6\ cm^2$
الحجم = $1\ cm^3$
الحجم : مساحة السطح
$6\ cm^2 : 1\ cm^3$
$6/cm =$

مساحة السطح = $600\ cm^2$
الحجم = $1\,000\ cm^3$
الحجم : مساحة السطح
$600\ cm^2 : 1\,000\ cm^3$
$0.6/cm =$

مساحة السطح = $60\,000\ cm^2$
الحجم = $1\,000\,000\ cm^3$
الحجم : مساحة السطح
$60\,000\ cm^2 : 1\,000\,000\ cm^3$
$0.06/cm =$

و بشكل عام، يمكن تصنيف الخواص الفيزيائية-الكيميائية Physical-Chemical Properties للمواد النانوية Nanomaterials الى ثلاثة مجاميع رئيسية Three General Groups و هذه المجاميع الرئيسية الثلاثة يمكن أن تُجيب على الأسئلة الأساسية (الجوهرية) Fundamental Questions المرتبطة (المتعلّقة) بعملية تشخيص المواد النانوية Nanomaterials Characterization :

❶ What does the material look like? كيف تبدو المادة ؟

- Size/Size Distribution الحجم/توزيع الحجم
- Agglomeration/Aggregation حالة التكتّل/التجمّع
- Shape الشكل
- Specific Surface Area المساحة السطحية

❷ What is the material made of ? ممن تتكون المادة (ماهي مكونات المادة) ؟

- Composition التركيب الكيمياوي (و يتضمن التركيبة الكيمياوية للمادة Chemical Composition ، التركيب البلوري Crystal Structure و الشوائب Impurities) .
- Surface Chemistry كيمياء السطح .

❸ What factors affect the material interaction with surroundings ? ماهي العوامل التي تؤثر على تفاعل المادة مع محيطها؟

- Surface Charge شُحنة السطح
- Solubility الذوبانية
- Dispersibility قابلية التشتت

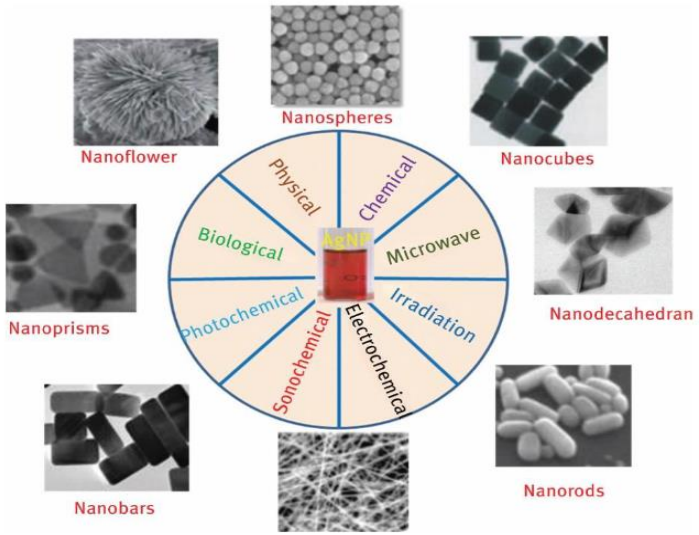
شكل الدقائق النانوية Nanoparticles Shape

إن الدقائق النانوية الهندسية Engineered Nanoparticles ذات التركيب الكيمياوي المتطابق Identical Composition يمكن أن تُنتيج بمدى واسع من الأشكال Shapes مثل الكرات Spheres ، الألياف Fibers ، و الصفائح Plates . و كل شكل من هذه الأشكال له خواص فيزيائية و كيميائية مختلفة . و يُحدّد شكل الدقائق بشكل رئيسي بواسطة تناظر مكونات حُبيباته البلورية Symmetry of Consisting Crystallites و بواسطة القيمة الدنيا للطاقة الحرة Free Energy للسطح و للداخل Bulk and Surface . إن خواص الدقائق النانوية Nanoparticles مثل:

- معدل الإنحلال Dissolution Rate

- سلوك التجمّع Aggregation Behavior
- درجة توفر المواقع الفعّالة بين المواقع الأُخرى Availability of Reactive Sites

ترتبط بشكل مباشر مع شكل الدقائق النانوية Nanoparticles . و يمكن تشخيص الدقائق النانوية بشكل رئيسي من خلال تحليل صور SEM, TEM, SPM Images . الشكل(10-2) يبين الأشكال المختلفة للدقائق النانوية Nanoparticles Shapes .



حجم الدقائق/توزيع الحجم Particle Size/Size Distribution

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

1. أبعاد الأجسام النانوية Nano-objects Dimensions
2. تكتّلات الأجسام النانوية Nano-objects Agglomerates
3. تجمّعات الأجسام النانوية Nano-objects

و يُرمز الى تكتّلات و تجمّعات الأجسام النانوية بالرمز Nano-objects Agglomerates and Aggregates (NOAAs) (إنظر الشكل 2-2). و من الضروري ليس فقط حساب و معرفة حجم الدقائق Particle Size بل أيضاً توزيع حجم الدقائق Particle Size Distribution . و كلا العاملين لهما تأثير كبير على الخواص المختلفة لتكتّلات و تجمّعات الأجسام النانوية NOAAs :

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

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

تقنيات المايكروسكوب Microscopy Techniques

يمكن إستخدام تقنيات المايكروسكوب لدراسة مدى واسع من المواد و التوزيع الواسع لحجومها . و تتضمن هذه التقنيات على سبيل المثال ، إستخدام المجاهر الضوئية Optical Light Microscopes ، مجاهر الإلكترون الماسح Scanning Electron Microscopes (SEM) و مجاهر الإلكترون النافذ Transmission Electron Microscopes (TEM) . و يُحدّد إختيار الجهاز أو التقنية بصورة رئيسية بواسطة (مدى الحجم للدقائق Particle Size Range ، قوة التكبير Magnification و الدقة أو درجة الوضوح المطلوبة Resolution . ويمكن التعامل بسهولة مع المجاهر الضوئية Optical Microscopes مقارنةً مع المجاهر الإلكترونية Electron Microscopes إلا أنها محدّدة من حيث قوة التكبير Magnification و درجة الوضوح (الدقة) Resolution . ويمكن من خلال المجهر الضوئي تحليل الدقائق Particles Analysis بجميع أنواعها و من ضمنها الألياف Fibers عند مدى الحجم الذي يتراوح مابين Size Range (0.2 μm to 5 mm). أما بالنسبة الى المجهر الإلكتروني الماسح SEM ، فيمكن إستخدامه عند قوة تكبير و دقة أعلى حيث يكون مناسباً للدقائق عند مدى الحجم الذي يتراوح مابين (0.01-1000 μm) Size Range . و يعتمد الحد الأدنى Lower Limit على نوعية الجهاز المستخدم

يمكن إستخدام المجهر الإلكتروني النافذ [redacted]
TEM عند مدى الحجم (0.001-10 μm) Size Range مع دقة موضعية
(درجة وضوح موضعية) Local Resolution . و له القابلية على تصوير
مسافات الشبكة البلورية Crystal Lattice . [redacted]

طريقة تشتّت الضوء الديناميكي Dynamic Light Scattering (DLS)

طريقة أُخرى يمكن إستخدامها لتحديد حجم الدقائق/ توزيع الحجم Particle Size/Size Distribution وفقاً للعلاقة مابين سلوك الدقائق Particle Behavior و حجمها Size . و بالنسبة للأجسام النانوية Nano-objects التي تُعامل كأجسام كروية Spherical تُستخدم هذه الطريقة (طريقة تشتّت الضوء الديناميكية Dynamic Light Scattering DLS) بشكل رئيسي

الترسيب بواسطة الطرد المركزي Centrifugal Sedimentation

تُقنية أُخرى لحساب توزيع حجم الدقائق Particle Size Distribution للمادة المشتّتة في السائل . و يمكن من خلالها قياس حجم الدقائق في المدى [redacted] . (0.1-5 μm)

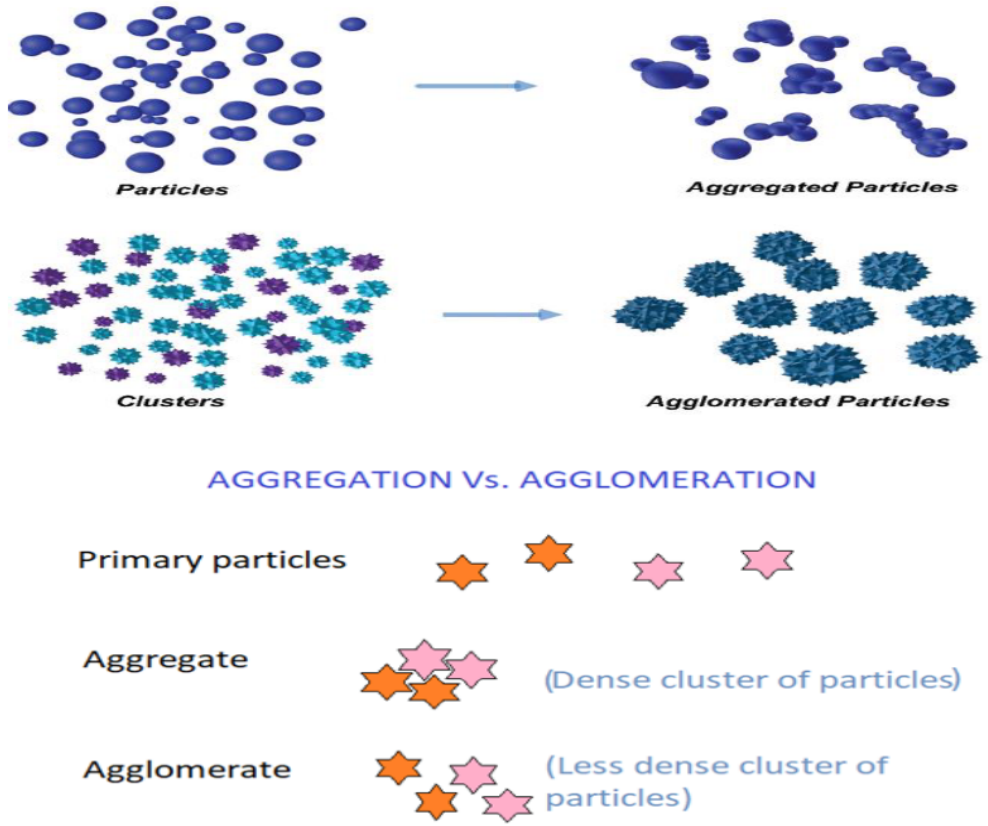
التجمّع و التكتّل Aggregation and Agglomeration

يُشير مفهوم التجمّعات Aggregates الى الدقائق الرئيسية Primary Particles المندمجة (الملتحمة) Bonded or Fused (مجموعة كثيفة من الدقائق Dense Cluster of Particles) أو المرتبطة بواسطة أواصر قوية Strong Bonds و لها مساحة سطحية خارجية External Surface Area أصغر بكثير من مجموع المساحات السطحية المحسوبة Calculated Surface Areas للمكونات المنفردة Individual Components . و القِوى المثبّتة Holding Forces للتجمّع معاً هي قِوى قوية (شديدة) ، على سبيل المثال، أواصر تساهمية Covalent Bonds . و من ناحية أُخرى، فإن التكتّلات Agglomerates (مجموعة أقل كثافة من الدقائق Less Dense Cluster of Particles) هي عبارة عن:

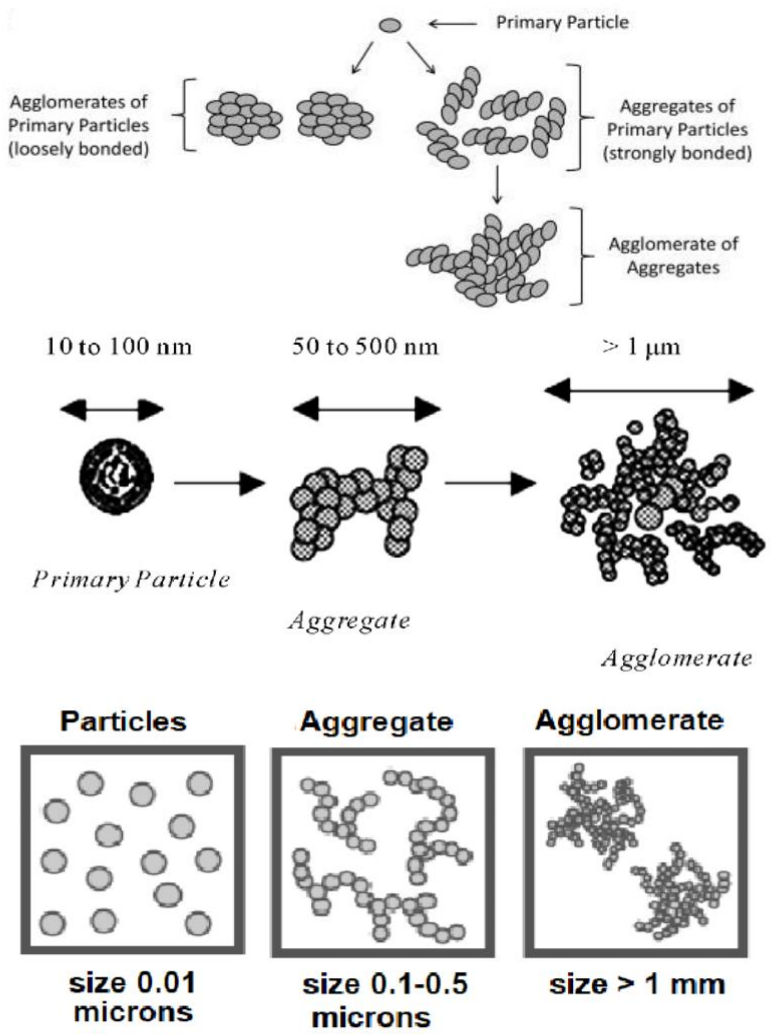
- دقائق Particles
- أو تجمّعات Aggregates
- أو خليط من الإثنين Mixture of Two مرتبطة بواسطة أواصر ضعيفة أو مرتخية (إرتباط ضعيف) Weakly or Loosely Bonded .

و القوة المستخدمة لتثبيت التكتّلات معاً Holding Forces هي قِوى ضعيفة Weak Force على سبيل المثال، قِوى فاندروالز Van der Waals

Forces . و يُطلق أيضاً على التجمّعات Aggregates و التكتّلات Agglomerates إسم الدقائق الثانوية Secondary Particles بينما يُطلق على الدقائق الأُحادية (الغير متجمّعة أو الغير متكتّلة) Single Particles إسم الدقائق الرئيسية Primary Particles . الشكل(8-2) الفروقات الأساسية مابين التجمّعات Aggregates ، التكتّلات Agglomerates و المجموعة Clusters .



الشكل(8-2) الفروقات الأساسية مابين التجمّعات Aggregates ، التكتّلات Agglomerates و المجموعة Clusters



الشكل(2-2) الدقائق الرئيسية Primary Particles و الدقائق الثانوية Secondary Particles (التجمّعات Aggregates و التكتّلات Agglomerates)

هناك خصائص اخرى للمواد النانويه من الممكن تشخيصها منها

1- المساحة السطحيه للدقائق النانوية Nanoparticles Surface Area

بأستخدام Cryo- TEM/SEM, DLS

2- التركيب الكيميائي Composition الطرق الشائعة المستخدمة لاغراض التحليل الكيميائي للمادة النانوية

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Raman Spectroscopy

إن عملية تحليل تركيب المادة النانوية Nanomaterial Composition يجب أن تُنفّذ بدقة عالية لملاحظة إحتمالية وجود أي شوائب Impurities ممكنة . إن عملية التلوث Contamination يمكن أن تظهر في أي مرحلة من مراحل تصنيع المادة النانوية على سبيل المثال:

- مرحلة الإنتاج Production Stage
- مرحلة المعالجة Handling Stage
- مرحلة المعاينة Sampling Stage

ويمكن أن تنتقل الشوائب Impurities من خلال:

- الكواشف Reagents
- أجهزة المختبر الغير نظيفة بمافيه الكفاية Not Sufficiently Cleaned Laboratory Equipment
- أوعية المعالجة Handelling Vessels

أما أهم الطرق المستخدمة للكشف عن وجود الشوائب فهي:

- FTIR

و مما تجدر الإشارة إليه ، أن وجود الشوائب Impurities رُبما يكون له تأثير كبير في الحالات البيولوجية Biological عندما تكون كميتها كافية . من هنا، قبل إجراء أي دراسات حول المادة النانوية ، لابد من تحديد ليس فقط التركيب الكيمياوي للشوائب الممكنة بل أيضاً الكشف عن كمية هذه الشوائب Quantity .

3- شُحنة السطح Surface Charge

4- قياسات جُهد زيتا Zeta Potential Measurements

5- الذوبانية و قابلية التشتّت للدقائق النانوية Solubility and Dispersibilty of NPs

6- مطياف الأشعة فوق البنفسجية-الضوء المرئى UV-Visible Spectroscopy

7- مطياف الأشعة تحت الحمراء بإستخدام تحويل فورير Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)