



وزارة التعليم العلمي والبحث العلمي

جامعة الأنبار

كلية العلوم التطبيقية - هيت -

قسم الفيزياء الحياتية

”التوليف الأخضر للجسيمات النانوية“

بحث تقدم به كل من الطلبة:

- علي هاشم محمد
- مهيمن بسيم عوف
- نور يوسف عبدالحميد
- بتول عبدالله فتحي

وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في جامعة

الأنبار / كلية العلوم التطبيقية / هيت / قسم الفيزياء الحياتية

بإشراف كل من

أ.د. غسان عدنان نعيم د. مولود معجل علي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ يَا أَيُّهَا الَّذِينَ آمَنُوا إِذَا قِيلَ لَكُمْ تَفَسَّحُوا فِي
الْمَجْلِسِ فَافْسَحُوا يَفْسَحِ اللَّهُ لَكُمْ وَإِذَا قِيلَ
انشُرُوا فَانشُرُوا يَرْفَعِ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ
وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ
خَبِيرٌ ﴾

صدق الله العظيم

سورة المجادلة (الآية 11)

الاهداء

الى مدينة العلم وخاتمة الانبياء والمرسلين محمد (صلى الله عليه واله وسلم)

الى من سهرت الليالي مرخصت لي النوى

امي الحبيبة

الى من نور لي الطريق وكان لي كالرفيق

الى من خفف عني العناء وابعده عني الشقاء

والدي العزيز

الى كل من ساندني وعاضدني في مصاعبي اخواني واخواتي وجميع اصداقائي

اهدي ثمرة نخشي المتواضع هذا

الشكر والتقدير

أنه من دواعي الفخر والاعتزاز أن نتقدم بجزيل الشكر و عظيم الامتنان إلى الأستاذة
الفضلاء الدكتور غسان عدنان نعيم و الدكتور مولود معجل علي

لإشرافهم على بحثنا طيلة فترة تحضيره فقد منحونا النصح و التوجيه و الإرشاد
فجزاهم الله عنا خير الجزاء

كما و نتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى أعضاء لجنة المناقشة الذين تفضلوا بقبولهم
مناقشة بحثنا و إبداء ملاحظاتهم العلمية القيمة و توجيهاتهم السديدة و متشرفين
بمناقشتهم

و يسرنا في هذا المقام أن نقدم جزيل الشكر لأعضاء الهيئة التدريسية في قسم
الفيزياء الحياتية في كلية العلوم التطبيقية - هيت جامعة الانبار لما قدموه لنا من جهد
طيلة فترة دراستنا

و إلى كل من ساعدنا في إنجاز هذا العمل

و لله الفضل من قبل و من بعد ...

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	الفصل الاول
2	المقدمة	1.1
2	ما هو النانو	2.1
2	مفهوم علم النانو	3.1
2	مفهوم جسيمات النانو	4.1
3	تصنيف الجسيمات النانوية حسب ابعادها	5.1
4	طرق تحضير المواد النانوية	1.6
4	الطرق الفيزيائية	1.6.1
4	الطرق الكيميائية	2.6.1
5	الطريقة الخضراء لتصنيع النانو	3.6.1
6	تطبيق تقنية النانو في عدة مجالات	7.1
7	مسح البحوث السابقة	8.1
9	اهداف البحث	9.1
		الفصل الثاني
11	المقدمة	1. 2
11	حيود الاشعة السينية XRD	2.2
12	قانون براغ	3.2
13	معادلة دي – باي شيرر	4.2
13	المساحة السطحية	5.2
14	كثافة الاتخلع	6.2
14	التحليل الطيفي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية	7.2
16	مبدأ الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية	1.7.2
16	قياس الطيفي الضوئي الدقيق	2.7.2
17	البلازمونات السطحية	8.2
17	البلازمونات السطحية المترجمة	1.8.2
17	التطبيقات التجريبية للبلازمونات السطحية	2.8.2
17	المجهر الالكتروني الماسح SEM	9.2
18	مبدأ عمل جهاز SEM	1.9.2
19	المركبات الاساسية في جهاز SEM	2.9.2
19	المدفع الالكتروني Electron Gun	3.9.2
20	العدسات Lenses	4.9.2
20	غرفة العينة Sample chamber	5.9.2
20	الكواشف Detectors	6.9.2

21	Vacuum chamber مفرغة الهواء	7.9.2
21	DLS تشتت الضوء الديناميكي	10.2
21	DLS مبدأ القياس لتقنية	1.10.2
24	جهاز مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية EDX	11.2
25	الفعالية الحيوية للمركبات المستخدمة ZnO ,MgO ضد الميكروبات والاحياء المجهرية	12.2
الفصل الثالث		
27	المقدمة	1.3
27	المواد المستعملة	2.3
27	الاجهزة والادوات المستعملة في تحضير الجسيمات النانوية	3.3
27	البابونج	4.3
28	طريقة تحضير المستخلص النباتي	5.3
29	تحضير جسيمات اوكسيد الزنك النانوية من المستخلص النباتي	6.3
30	تحضير جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية من المستخلص النباتي	7.3
31	اجهزة توصيف جسيمات ZnO,MgO النانوية	8.3
31	جهاز Dynamic light scattering	1.8.3
31	جهاز التحليل بالأشعة السينية الحادية XRD	2.8.3
32	جهاز المجهر الالكتروني الماسح الضوئي SEM	3.8.3
32	جهاز مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية UV-VIS	4.8.3
الفصل الرابع		
34	المقدمة	1.4
34	امتصاصية الطيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لجسيمات ZnO النانوية	2.4
35	امتصاصية الطيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لجسيمات MgO النانوية	3.4
36	تحليل XRD لاوكسيد الزنك النانوي	4.4
37	تحليل XRD لاوكسيد المغنيسيوم النانوي	5.4
39	تحليل صور SEM لجسيمات الزنك النانوي	6.4
40	تحليل صور SEM لجسيمات المغنيسيوم النانوي	7.4
41	تحليل EDX لجسيمات اوكسيد الزنك النانوي	8.4
42	تحليل EDX لجسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوي	9.4
43	الاستنتاجات	
43	التوصيات	
44	المصادر	

"الخلاصة"

تم في هذا البحث استخدام المستخلص النباتي لنبات البابونج في تحضير نوعين من الجسيمات النانوية هما ZnO و MgO من خلال الطريقة البيولوجية الخضراء وبنفس ظروف من ناحية درجة الحرارة التفاعل (70 C°) وزمن التفاعل (30min) ودرجة الحمضية (PH=7)

وعند الحصول على مساحيق المركبين اعلاه تم معالجتها حراريا في الفرن الحراري Hot Oven بدرجة حرارة 400 C° خلال فترة زمنية قدرها 5 ساعات للتخلص من رطوبة المساحيق وتليد النتائج لتكون جاهزة للفحص

تم توصيف النماذج ZnO النانوي و MgO النانوي بأستخدام عدة تقنيات منها جهاز حيود الاشعة السينية XRD وجهاز تحليل الطيفي المرئي وفوق البنفسجي Ultraviolet-visible spectroscopy والمجهر الالكتروني الماسح SEM وتم التأكد من تشكيل جسيمات اوكسيد الزنك النانوية واكسيد المغنيسيوم النانوية من خلال تقنية مطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ولوحظ ان λ_{max} تساوي 369 nm لمركب ZnO النانوي و λ_{max} تساوي 265nm لمركب MgO النانوي . وتم التحري عن الطبيعة البلورية لكل من جسيمات اوكسيد الزنك النانوية و جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية من خلال تقنية حيود الاشعة السينية XRD ولوحظ بأن التركيب البلوري لجسيمات اوكسيد الزنك النانوية من النوع السداسي ذو طور Wurtzite في حين ان التركيب البلوري لجسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية من نوع المكعبي متمركز الاوجه Fcc وعند تقدير الحجم الحبيبي من خلال معادلة ديبياي شيرر لوحظ بأن الحجم البلورية لكل من اوكسيد المغنيسيوم و اوكسيد الزنك كانت 11.585 nm, 8.35 nm على الترتيب وهذا يدل على ان الجسيمات تقع ضمن المدى النانوي

وتم دراسة مورفولوجيا جسيمات كل من المركبين اوكسيد المغنيسيوم النانوي واكسيد الزنك النانوي من خلال تقنية المجهر الالكتروني الماسح SEM ولوحظ ان جسيمات اوكسيد الزنك النانوية تكون في الغالب كروية الشكل وتشكل في حبيبات اكبر وان حجم الجسيمات يتراوح (55 nm – 70 nm). في ان جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية المتشكلة تكون في الغالب كروية الشكل وذات حجم (60 nm – 75 nm) وتكون موزعة بشكل متجانس مع وجود بعض الغناقيد الناتجة من تكتل جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوي

"الفصل الأول"

المقدمة

1-1 :- المقدمة

يتناول هذا الفصل مقدمة لمفاهيم النانو وأهميتها وطرق تصنيعها فضلا عن مسح للبحوث السابقة.

1-2:- ما هو النانو

مصطلح مشتق من الكلمة الإغريقية Nanos وتعني القزم ويساوي كوحده قياس من المتر واحد مليار من المتر فمن الصعب ان نتخيل عالم من الصعب جدا رؤيته. اما جسيمات النانو هي تراكيب التي تكون أحد ابعادها على الاقل ضمن مدى قياس النانو (100nm_1nm) حيث تكون المواد النانوية بعدة اشكال منها النقاط الكمية والفلورين والكرات النانوية وانايبب الكربون النانوية والالياف النانوية والاسلاك النانوية.. ان تقنية النانو تعد من أهم الأحداث التي حدثت في القرن العشرين، حيث توجه اهتمام العلماء لها بشكل كبير وواسع مثل علماء الكيمياء والفيزياء والهندسة أعطت املاً كبيراً وواعد في أحداث تغير التقنيات الأخرى، على الرغم من دون هذه التقنية غير محسوسة سابقا لكن تم استخدامها منذ ثلاث عقود ماضية تقريبا وكان لها أثر واسع و مساهمة فعالة في شتى علوم و مجالات الحياة

1-3:- مفهوم علم النانو

هو دراسة لخصائص الجسيمات التي يكون مقياس وبعدها ضمن المستوى النانوي

مفهوم تقنية النانو :-

تقنية النانو فهو تطبيق المفاهيم الهندسية و العلوم لإنتاج أجهزة تتحسس المقياس النانوي و التي تمكننا من دراسة الذرات المتناهية في الصغر ، ولهذه التقنية القدرة على التلاعب في المادة عند المستوى الذري و التي يكون قياس أبعادها اقل من 100nm . [1]

1-4:- مفهوم جسيمات النانو

الجسيم النانوي يعرف على أنه جسم يتصرف بوصفه وحدةً كاملةً من حيث انتقاله وخصائصه. وتصنف أيضا وفق الحجم : من حيث القطر ، الجسيمات الدقيقة fine particle تتراوح ما بين 100nm و 2500nm ، في حين تُصنف الجسيمات متناهية الصغر ultrafine particles بحجم يتراوح بين 1nm و 100 nm. وبصورةٍ مماثلةٍ للجسيمات متناهية الصغر، فإن الجسيمات النانوية تتراوح ما بين 1nm و 100nm. وقد لا تحمل الجسيمات النانوية نفس الخصائص المرتبطة بالحجم، والتي قد تختلف بصورةٍ واضحةٍ عن تلك التي يمكن ملاحظتها في الجسيمات الدقيقة أو المواد السائبة (Bulk).

وان جسيمات النانو تأتي بأشكال متعددة منها :-

1-النقاط الكمية quantum dots: ثلاثية الأبعاد 3D

2-الفلورين fullerene: صفرية الابعاد 0D

3-الكرات النانوية Nano balls: ثلاثية الابعاد 3D

4-انابيب الكربون النانوية carbon nanotube: ثنائية الأبعاد 2D

5-الالياف النانوية Nano fibers : ثنائية البعد 2D

6-الاسلاك النانوية Nano wires : ثنائية البعد 2D

7-القشرة النانوية Nano shells:- احادية البعد 1D . [2-3]

تتسم الواح النانوية بوجود بعدٍ واحدٍ على الأقل يتراوح بين (1nm إلى 10nm) بالإضافة إلى توزيع صغير الحجم. كما تعد المساحيق النانوية كتلاً من جسيماتٍ متناهية الصغر. وغالباً ما يشار إلى البلورات المفردة نانوية الحجم أو الجسيمات متناهية الصغر على أنها بلورات نانوية . وحاليا تتركز أبحاث الجسيمات النانوية حول الفائدة العلمية المكثفة، بسبب التنوع العريض للتطبيقات المحتملة في المجالات الطبية الحيوية والبصرية والإلكترونية [4]

1-5:- تصنف الجسيمات النانوية حسب ابعادها الى

1- مواد أحادية البعد 1D:- هي مجمل المواد التي تكون لها طول فقط لذلك سميت بهذا الاسم وتكون على شكل رقائق سمكها لا يتعدى 100nm ، وتستخدم لطلاء المواد القديمة لتحسين خواصها

2- مواد ثنائية البعد 2D :- أي إن لها طولاً وعرضاً يقل كل منهما عن 100nm كالأسلاك والانابيب واهمها أنابيب الكربون.

3- مواد ثلاثية الأبعاد 3D :- أي إن لها طول وعرض وارتفاع لا يتعدى كل منها 100nm ومن أمثلتها الحبيبات ومساحيق المعادن كالذهب الذي استخدمت حبيباته للقضاء على الاورام السرطانية، وتحديد الحامض النووي للفيروسات حتى يسهل القضاء عليها

هناك عدد لا حصر له من مميزات تقنية النانو و منها:

1- تكون صديقة للبيئة حيث توفر مصدر نظيف للمياه.

- 2- زيادة انتاج المحصول الزراعي من خلال استخدام الهندسة الوراثية .
- 3- دعم و تعزيز الصناعة الغذائية.
- 4- تعمل على توليد الطاقة باقل كلفة و أكثر قوة.
- 5- زيادة القدرة التصنيعية ذات الكفاءة العالية.
- 6- العمل على تحسين الأدوية و تشخيص الأمراض بصورة أدق و تحسين عمليات نقل الأعضاء.
- 7- زيادة سعة تخزين المعلومات .
- 8- صنع أجهزة ذكية متفاعلة مع زيادة الأداء البشري. [5]

6-1:- طرق تحضير مواد النانوية

1-6-1:- الطرق الفيزيائية

يتم تحضيرها ابتداءً من الحالة البخارية للمادة بتسخين المادة أو بقذفها بحزمة من الإلكترونات أو تفككها حرارياً باستخدام أشعة الليزر، ثم يتم تبريد البخار من خلال صدمة بغاز محايد ليصبح أكثر إشباعاً وبعد ذلك يتم وضعه على سطح بارد بسرعة لتجنب حدوث بناء بلوري، ثم يتم تحضير مواد النانو باستخدام الموجات أو باستخدام الليزر

من عيوب الطرق الفيزيائية:

- 1) معدلات الترسيب بطيئة.
- 2) يصعب التحكم في الألفة الالكترونية (Stoichiometry)
- 3) تستهلك طاقة عالية مما يرفع التكلفة [6] .

1-6-2:- الطرق الكيميائية

يدخل بخار المادة المراد تحضيرها في مفاعل CVD(الترسيب البخاري الكيميائي Chemical vapor deposition)، ثم تمتزج جزيئات المادة على سطح الركيزة (مادة الاساس) بدرجة حرارة معينة وتتفاعل مع غازات أخرى لتكوين شريط صلب على سطح الركيزة، وتستخدم هذه الطريقة لتحضير مواد النانو مثل أشباه الموصلات

يعتبر الماء أو السوائل العضوية الأكثر استخداماً، ويتم تحضير مواد النانو من خلال تغيير شروط (التوازن الكيميائي فيزيائي) من خلال تفاعلات الترسيب الكيميائي المزدوج أو التحليل بالماء

للحصول على جزيئات كروية يمكن التحكم بأبعادها، أو من خلال استخدام تقنيات sol gel باستخدام محاليل غروية على درجات حرارة منخفضة على الرغم من ان ظهور التكنولوجيا النانوية الكيميائية قد رفع مستوى المعيشة الا انه ادى ايضا الى زيادة التلوث بما في ذلك تلوث الهواء والماء اصبحت هذه المشكلة القائمة على تقنية النانو معروفة بأسم التلوث النانوي يعد التلوث النانوي خطيرا جدا على الكائنات الحية ان اضافة المادة الاولية ، كحول البولي ينيل كعامل استقرار لتخليق الجسيمات النانوية لتوصيل الدواء فعالة من حيث التكلفة لكنها تخلق مشكلة السمية الخلوية للخلايا السليمة

1-6-3:- الطريقة الخضراء لتصنيع النانو

الطريقة الخضراء إلى استخدام تقنية النانو لتعزيز الاستدامة البيئية للعمليات التي تُنتج العوامل الخارجية السلبية، و تصف تقنية النانو الخضراء بأنها تطوير لتقنيات نظيفة «تقلل من المخاطر المحتملة على كل من الصحة البيئية والبشرية المرتبطة بتصنيع واستخدام تقنية النانو، و استبدال المنتجات الحالية بمنتجات النانو الجديدة الصديقة للبيئة خلال دورة الحياة .

والهدف منها إنتاج المواد نانوية ومنتجات لا تسبب ضرراً للبيئة أو لصحة الإنسان، وإنتاج المنتجات النانوية التي توفر حلاً للمشاكل البيئية. تستخدم هذه الطريقة المبادئ الحالية للكيمياء الخضراء والهندسة الخضراء لصنع مواد متناهية في الصغر ومنتجات النانو الخالية من المواد السامة،

و الهدف الآخر تطوير المنتجات التي تعود بالنفع على البيئة سواء بشكل مباشر أو غير مباشر. يمكن للمواد النانوية أو المنتجات المباشرة تنظيف مواقع النفايات الخطرة وتحتية المياه ومعالجة الملوثات أو إدراك ومراقبة الملوثات البيئية. يمكن للمركبات النانوية خفيفة الوزن في السيارات ووسائل النقل الأخرى، توفير الوقود وتقليل المواد المستخدمة في الإنتاج بشكل غير مباشر.

[7-8]

لتحضير اوكسيد المغنيسيوم النانوي استخدمت العديد من الطرق الفيزيائية والكيميائية حيث تضمنت استخدام مواد كيميائية سامة وخطيرة على الانسان والبيئة (النظام البيئي) وكذلك تحتاج الى وقت اطول وتكاليف عالية جدا واستنزاف عالي للطاقة بالإضافة الى ذلك المواد النانوية الناتجة تكون غير مستقرة وتتكمل بسرعة ما لم يضاف لها عوامل مثبتة (Stabilizing Agents) وكذلك تتحرر نواتج ثانوية سامة وخطرة على البيئة لذلك لابد من الاتجاه الى طرق بسيطة في تحضير المواد النانوية مثل طريقة التحضير الخضراء او ما تسمى (Green Synthesis) التي تتميز بانها صديقة للبيئة واقل ضرر بالنظام البيئي وبتكاليف بسيطة وتركز على انتاج المادة المطلوبة دون وجود نواتج ثانوية ضارة بالبيئة وتتمتع ايضا بسرعتها ونقاوتها وجودة الاوكسيد المحضر بها ويكمن دور المستخلص النباتي في طريقة التحضير هو اكسدة

الملح الى اوكسيد الفلز النانوي المقابل له. [9-10]

7-1- تطبيق تقنية النانو في عدة مجالات منها

تطبيقات تقنية النانو الطبية

لقد ساعد التطور الحديث في تقنيات النانو على تغيير القواعد الطبية المتبعة في منع الأمراض وتشخيصها وعلاجها وأصبحنا نعيش عصر التقنية الطبية النانوية، حيث تقدم تقنية النانو، على سبيل المثال، طرقاً جديدة لحاملات الدواء داخل جسم الإنسان (تسمى حاملات نانوية ذات أحجام تصل إلى مقياس النانو) تكون قادرة على استهداف خلايا مختلفة في الجسم.

ويمكن بواسطة هذه التقنية تصوير خلايا الجسم بسهولة كما لو أننا نأخذ لها صورة عادية، كذلك يمكن التحكم بتلك الخلايا وتشكيلها بأشكال مختلفة.

تستخدم أنواع كثيرة من الجسيمات النانوية في التطبيقات الطبية بحيث تعمل كحاملات للدواء أو أدوات للتصوير داخل الجسم ، وحاليا تستخدم أنواع مختلفة من جسيمات الليبوزوم النانوية المصنعة كأنظمة توصيل للعقارات المضادة للسرطان واللقاحات، كما تستخدم جسيمات الذهب النانوية في أجهزة الاختبار المنزلي للكشف عن الحمل .

ومن التطبيقات الطبية الواعدة لتقنية النانو هي استخدام ألياف البوليمر النانوية لإجراء الجراحات الترقيعية للأوعية الدموية وقد تم حديثاً زراعة أجهزة الترقيعية مصنوعة من ألياف البروتين النانوية في الجهاز العصبي المركزي للإنسان، كذلك تستخدم ألياف البوليمر النانوية في علاج الحروق والجروح وتدخل في صناعة المستحضرات التجميلية .

عند حقن جسيمات سليلينيد الكاديوم النانوية (النقاط الكمية) داخل الجسم فإنها تتجمع حول الخلايا السرطانية بشكل انتقائي وفي حالة تعريض المنطقة المستهدفة لضوء فوق بنفسجي فإن الجسيمات تُضيء مما يساعد في تحديد موقع الخلايا الخبيثة وإزالتها بدقة.

يتم التفكير الآن بتصنيع أجهزة نانوية ذات خصائص ميكانيكية وكهربية تحل بديلاً عن خلايا الدم الحمراء وتقوم بجميع وظائفها، كما أن تقنية النانو تقدم الآن بديلاً لقطع الغيار البشرية بكفاءة تكون قريبة من الأصلية، حيث تُجرى البحوث الآن باستبدال بعض الأعضاء التي تؤدي وظائف حركية، كالعظام والعضلات والمفاصل بأعضاء نانوية تقوم بنفس المهمة.

كما أن الأدوات الجراحية أصبحت الآن هدفاً للتطوير والتحسين باستخدام تقنية النانو، حيث أمكن تصميم مشرط جراحي يعتمد على مادة الألماس النانوية والذي يقطع بدقة متناهية خلال كرة العين. ومن المتوقع في المستقبل القريب أن تُقدم تقنية النانو حلاً ناجحاً لتصحيح التلف الناتج في الأجهزة السمعية والبصرية والحسية في الإنسان وذلك بزراعة أجهزة نانوية دقيقة داخل الجسم، فعلى سبيل المثال، يعمل الباحثون الآن على زراعة غشاء نانوي في شبكية الأعمى لتحسين النظر لديه. [5]

8-1 :- مسح البحوث السابقة :

حضر Gunalan Sangeetha وجماعته سنة 2011 [11] جسيمات اوكسيد الزنك النانوية بطريقة التوليف الاخضر باستخدام مستخلص نبات الصبار حيث تم انتاج جسيمات نانوية من اوكسيد الزنك الكروية بدرجة عالية من الثبات باستخدام نترات الزنك وخلاصة اوراق الصبار وتم دراسة خصائص أو توصيف جسيمات النانوية المركبة باستخدام UV-Visible و FTIR وتحليل TEM و SEM و XRD ويوضح تحليل SEM و TEM ان جسيمات اوكسيد الزنك النانوية التي كانت محضرة عبارة عن بولي متشنت ومتوسط حجمها يتراوح من 25 nm الى 40nm. أبدت جسيمات اوكسيد الزنك النانوي كفاءة عالية واكثر شمولاً في المجالات الطبية الحيوية وفي صناعات التجميل.

حضر Mahalingam Sundrarajan وجماعته سنة 2012 [12] جسيمات MgO النانوية في تركيب بلوري المكعب عبر عملية صول- جل وذلك باستخدام سائل ايوني n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate-1 ولعب هذا السائل بشكل ضمني دوراً مهماً في انتاج جسيمات متناهية الصغر ذات حجم متحكم فيه وذات أبعاد مميزة ساهم السائل الايوني كمذيب في تحقيق طريق حميد بينيا واكثر اخضراراً وكذلك ضبطه بحجم وشكل البلورات النانوية، حيث ينقل نمط XRD نقاء وتبلور الجسيمات حيث كان متوسط حجم الجسيمات النانوية 30nm وفقاً لمعادلة ديبي-شيرر وفرت صور SEM دليل واضح على سطح التشكل الجسيمات في حالة منفصلة وكما دعمت تقنيات TEM, SAED الحالة البلورية المتجانسة للجسيمات النانوية بنقاوة أفضل.

حضر Sagar Raut وجماعته سنة 2013 [13] جسيمات اوكسيد الزنك النانوية باستخدام الطريقة الخضراء وذلك باستخدام مستخلص اوراق نبات ريحان المقدس Ocimum Tenuiflorum leaves كعامل مختزل في تخليق الجسيمات النانوية ZnO. وتم توصيف هذه الجسيمات بحيود الاشعة السينية XRD وتقنية المجهر الالكتروني SEM وتحويل فورييه الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR وتم حساب متوسط حجم الجسيم على انه 13.68nm باستخدام صيغة ديبي-شيرر. وظهرت صورة SEM جسيمات نانوية سداسية الشكل مكونة من قطر يتراوح من 11nm الى 25nm.

حضر S Krishna Moorthy وجماعته سنة 2014 [14] جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية بطريقة التوليف الاخضر وذلك باستخدام مستخلص اوراق النيم NEEM LEAVES وتم دراسة خصائصها الجسيمات التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة بتقنيات تحليلية مختلفة ومنها جهاز XRD لحساب متوسط الحجم البلوري وجهاز FESEM للدراسات المورفولوجية وجهاز UV-Visible لتحليل انماط الامتصاص وتم استخدام مطياف فورييه لتحويل الاشعة تحت الحمراء FTIR لتحليل المجموعات الوظيفية التي تشارك في التفاعل

حضرت Varsha Srivastava وجماعتها سنة 2015 [15] جسيمات اوكسيد المغنسيوم النانوية بواسطة طريقة الترسيب الكيميائي من خلال استخدام صمغ الاكاسيا وتم توصيف اوكسيد المغنسيوم النانو الزهري magnesium oxide nanoflower وتم تشخيصها بتقنيات مختلفة مثل XRD,TEM,SEM,AFM واظهر تحليل TEM ان حجم الجسيمات النانوية Mgo المعالجة بصمغ الاكاسيا أعلى مقارنة بجسيمات n-MgO الغير معالجة .

حضرت تغريد مسلم الساعدي وجماعتها سنة 2016 [16] دقائق اوكسيد المغنسيوم باستخدام طريقة الصول- جل ذات الاحتراق التلقائي وذلك باستخدام مستخلصات نباتية مختلفة (الليمون، البرتقال ، خل التمر ، والتمر الهندي) وتعد هذه الطريقة صديقة للبيئة اي انها طريقة خضراء بالاعتماد على مواد نباتية مع مواد كيميائية غير سامة وغير مكلفة وعند درجة حرارة واطنة وقد شخصت مساحيق المحضرة باستخدام حيود الاشعة السينية XRD والمجهر الالكتروني الماسح SEM والاشعة السينية لتشتت الطاقة EDX وتم الحصول على مسحوق اوكسيد المغنسيوم النانوي النقي وهذا ما أكدته الفحوصات التي اجريت وقد كان حجم الجسيمات النانوية حسب معادلة ديبي- شيرر يتراوح بين (9.23 nm – 18.98 nm).من تحليل حيود الاشعة السينية جرى تأكيد تكون اوكسيد المغنسيوم ذات التركيب البلوري المكعب المتمركز الواجه Fcc

حضر O.J.Nava وجماعته سنة 2017 [17] اوكسيد الزنك النانوي بطريقة التوليف الاخضر باستخدام مستخلص قشور الفواكه كعوامل مختزلة وتمت دراسة العينات وتوصيفها من خلال مطياف لتحويلات فورييه الاشعة تحت الحمراء FTIR وحيود الاشعة السينية XRD والمجهر الالكتروني عالي الدقة (High Reslution Transmision Electron Microscop)HRTEM وتم تقديم جميع العينات المختلفة بنفس النمو البلوري السداسي في هيكلها.

حضرت رند علي وجماعتها سنة 2019 [18] جزيئات اوكسيد المغنسيوم باستخدام الطريقة الخضراء وذلك باستخدام مستخلص قشور البرسيمون كعامل أختزال ونترات المغنسيوم وهيدروكسيد الصوديوم وهذه الطريقة صديقة للبيئة وغير سامة .وفي هذه الطريقة تم استخدام جهاز موجات فوق صوتية لتقليل حجم الجسيمات وأظهر التحليل المورفولوجي باستخدام مجهر القوة الذرية AFM أن حجم الدقائق لل MgO NPs كان 67.70 nm واظهر تحليل المجهر الماسح الضوئي ذو الانبعاثات الالكترونية (FESEM Field Emission Scanning Electron Microscopic) ان متوسط حجم الدقائق قد انخفض وان الشكل الكروي يتحول الى رقائق أسطوانية . اظهرت النتائج باستخدام جهاز XRD ان حجم الجسيمات النانوية هي 25.62 nm

حضر مصطفى فرج عبد الراوي وجماعته سنة 2020 [19] جسيمات اوكسيد المغنسيوم النانوية ودراسة تأثيرها على الخواص الفيزيائية الضوئية لرقائق بولي الستايرين المحضرة بطريقة الصب .وتم تشخيص اوكسيد المغنسيوم النانوي الناتج لاستعمال المجهر الماسح الضوئي SEM الذي اظهر حجم دقائق النانوية 57.03 nm وحيود الاشعة السينية XRD

وباستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية عند طول موجي 300nm لحساب ثابت التفكك Kd وكذلك باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR لحساب نمو معامل مجموعة الهيدروكسيل والدايين اظهرت انماط حيود الأشعة السينية لأوكسيد المغنيسيوم النانوي المحضر مقارنة مع البطاقة القياسية للمادة JCPDS وان القمم الحيود كانت (100) (222)(220)(200) (111)(311). التي تدل وتؤكد بانها لمسحوق اوكسيد المغنيسيوم النانوي المحضر متعدد التبلور وذو تركيب مكعب متمركز الوجوه Fcc . ولوحظ في جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية ظهور قمة عند 300nm والعائدة ل PS التي تم من خلالها متابعة التغيير بقيم الامتصاصية بازمان مختلفة واطهرت النتائج المستحصل عليها من قياسات SEM تكون مادة بشكل الياف نانوية تعود ل MgO النانوي بحجم 57.03nm.

حضر Manne Anupama وجماعته سنة 2021 [20] جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوي بطريقة التوليف الاخضر وذلك باستخدام *Pterocarpus marsupium rox.b heatwood extract* يتسم توليف هذه الجسيمات النانوية MgO بمساعدة النبات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و XRD وDLS و FTIR و SEM مع EDS. وتم تأكيد تكوين هذه الجسيمات النانوية من خلال التغير اللون المرئي من عديم اللون الى البني الداكن وتم الكشف عنها بواسطة حيود الأشعة السينية وكشفت نتائج SEM تشكل جزيئات اوكسيد المغنيسيوم النانوية بهذه الطريقة الفعالة من حيث التكلفة بشكل كروي بمتوسط حجم اقل من 20nm واثبت تحليل TEM ان الشكل الكروي للجسيمات النانوية بمتوسط حجم جسيمي يبلغ 13.28 nm ويأكد تحليل XRD الطبيعة البلورية لجسيمات المغنيسيوم النانوية ويؤكد تحقيق FTIR وجود المركبات الفعالة التي تعمل كعامل أكسدة . وتم قياس جهد زيتا ووجد انه 2.9 mV

9-1:- أهداف البحث

- 1- تحضير جسيمات أوكسيد الزنك ZnO بحجم نانوي ودراسة خصائصها البصرية والتركيبية والمجهرية
- 2- تحضير جسيمات أوكسيد المغنيسيوم MgO بحجم نانوي ودراسة خصائصها البصرية والتركيبية
- 3- إجراء دراسة مقارنة بين خصائص كل من جسيمات أوكسيد الزنك النانوي وجسيمات أوكسيد المغنيسيوم النانوية

"الفصل الثاني"

الجزء النظري

1-2-:- المقدمة

يتناول هذا الفصل الجزء النظري الخاص بالبحث ويشمل المفاهيم والمبادئ النظرية الخاصة بتوصيف ودراسة خصائص الجسيمات النانوية

2-2:- حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction:

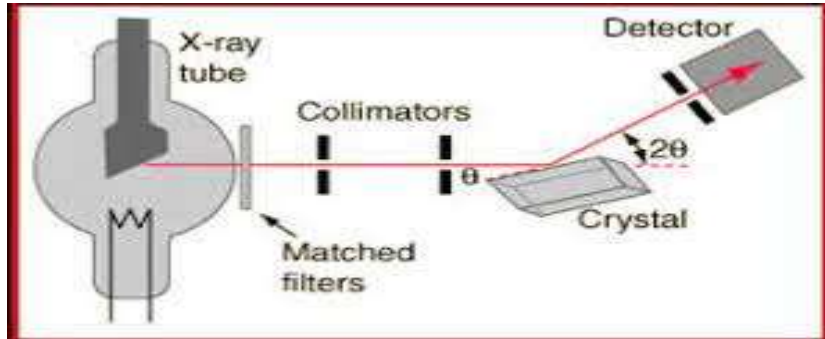
هي من التقنيات التحليلية تعطينا معلومات عن البنية البلورية، والخواص الفيزيائية والتركيب الكيميائي للمواد والطبقات الرقيقة للمادة البلورية. تعتمد على مراقبة تبعثر شدة حزمة من الأشعة السينية الساقطة على العينة كتابع لزاوية السقوط والتبعثر، وطول الموجة، والاستقطاب.

المبدأ: تُستخدم تقنيات XRD في الدراسات على نطاق واسع وذلك لكي نستطيع تحديد الحجم و البنية التركيبية الجسيمات النانوية المراد فحصها

يُخمن الحجم البلوري النانوي باستخدام معادلة دي-باي شيرر [21]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

و يستخدم للتعرف على التركيب البلوري لمختلف العينات الصلبة يعتمد على التداخل البناء (في الطور) للأشعة السينية أحادية اللون والإلكترونات في عينة بلورية (أو مسحوق). عندما تصطدم حزمة من فوتونات الأشعة السينية بالإلكترونات من ذرة ، تخضع بعض الفوتونات لتشتت مرن (بدون نقل للطاقة) / تشتت غير مرن (نقل الطاقة) وفقاً لقانون براغ للحيود



الشكل (1-2) ميكانيكية جهاز XRD [21] .

3-2- قانون براغ

اكتشف العالمان لورنس براغ و والده هنري براغ عام 1913 أن أشعة إكس عند حيودها خلال البلورات تحدث توزيع غريب و أن اشعة إكس تختلف عن حيودها في سائل. ووجد أنه في حالة البلورة يحدث الحيود لطول موجة معينة لأشعة إكس و زاوية سقوط الشعاع بزوايا محددة، فنتج قمم للأشعة بعد تخلل البلورة وتسمى تلك القمم قمم براغ تنطبق هذه الظاهرة على حيود الإلكترونات والنيوترونات حيث فسرها على أن البلورة لها طبقات متماثلة تشغلها الذرات كما تبعد تلك الطبقات عن بعضها بمسافات d تكون متساوية حيث أن الشعاع الساقط يُبين قمة براغ و يؤدي إلى التداخل البناء. [22]

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

d : المسافة بين طبقات الذرات.

n : رتبة الحيود

θ : الزاوية θ بين الشعاع الساقط و مستوي البلورة.

λ : الطول الموجي للأشعة.

شرط الحيود لبراغ:

ولكي يكون التداخل بناء يجب أن يكون فرق المسار مساويا لعدد صحيح (n) من الأطوال الموجية ($n\lambda$) فإن فرق المسار بين هذه الأشعة يجب أن يساوي عدد صحيح من الأطوال الموجية

لذلك فإن شروط الحيود هو:

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

اي يحدث حيود براغ عندما يكون طول موجة الأشعة الكهرومغناطيسية مماثلا لأبعاد الذرات في البلورة، حيث تنعكس الموجات من طبقات مشغولة بالذرات، وتتداخل تداخلا بناء طبقا لقانون براغ [23]

4-2:- معادلة دي- باي شيرر

هي معادلة تستخدم لتخمين الحجم البلوري النانوية من معرفة زاوية السقوط وعرض القمة لإحدى قمم نمط الحيود.

$$D = (K*\lambda)/(\beta*\text{Cos}(\theta))$$

K: ثابت عديم الوحدة يعتمد على شكل البلورة وقيمه تقريباً 0.9

B: عرض القمة عند متوسط الارتفاع.

θ : زاوية براغ.

λ : الطول الموجي بوحدة (نانو متر).[24].

5-2:- المساحة السطحية

كلما صغر حجم الجسيمات الى مقاييس اصغر و صولاً للمقياس النانوي تزداد المساحة السطحية بالنسبة الى الحجم الكلي مما يؤدي الى زيادة الفعالية الكيميائية ويحدث تغير كبير في الخواص الفيزيائية كالميكانيكية والبصرية ونقطة الانصهار وغيرها.

وذلك بسبب وجود اعداد ضخمة من ذرات المادة على اسطحها الخارجية ، لذلك من الضروري معرفة المساحة السطحية للمادة النانوية التي تتغير بصوره عكسية مع حجم الجسيمات النانوية .

[25]

$$S.A = 6/D\rho$$

A.S : المساحة السطحية

D : حجم الجسيمات

ρ : الكثافة

6-2:- كثافة الانحلال

الانحلاعات: هي عبارة عن عيوب تحصل ضمن التركيب البلوري وظهور هذه العيوب يؤثر بشدة في الكثير من خواص المادة مثل الصلادة وغيرها [26].

$$\sigma=1/D^2av$$

δ: تمثل كثافة الانحلال $1/m^2$

a : ثابت الشبكة (m)

D: حجم الجسيمات بوحدة m.

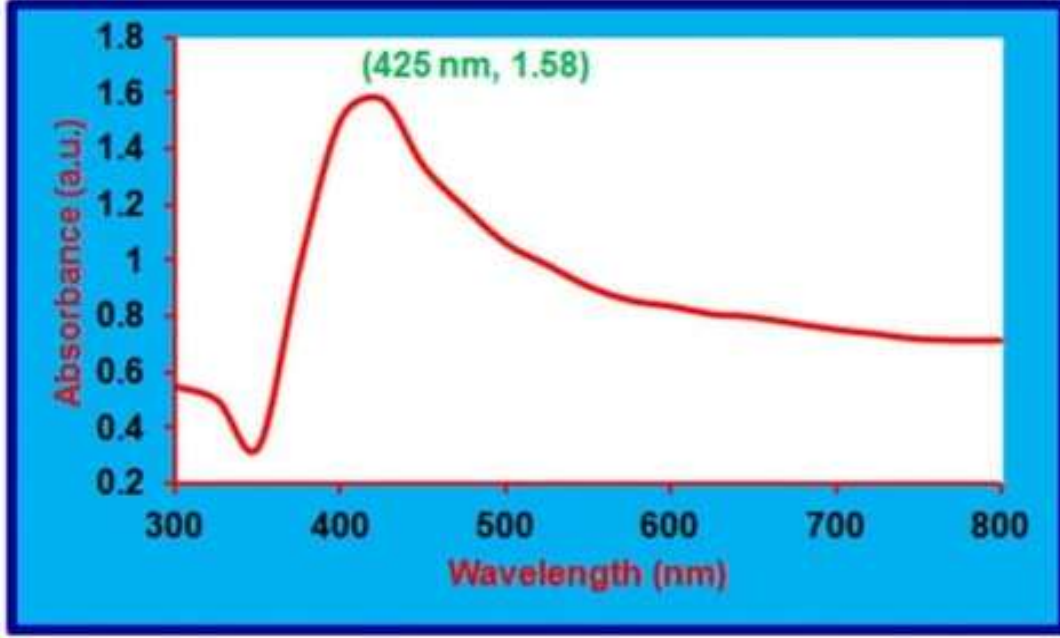
7-2:- التحليل الطيفي بالأشعة المرئية و فوق البنفسجية

يشير التحليل الطيفي المرئي فوق البنفسجي (UV-Vis أو UV / Vis) إلى التحليل الطيفي للامتصاص أو التحليل الطيفي الانعكاسي في جزء من الأشعة فوق البنفسجية والمناطق المرئية المجاورة الكاملة من الطيف الكهرومغناطيسي . هذا يعني أنه يستخدم الضوء في النطاقات المرئية والمجاورة. يؤثر الامتصاص أو الانعكاس في النطاق المرئي بشكل مباشر على اللون المدرك للمواد الكيميائية المعنية. في هذه المنطقة من الطيف، الذرات و الجزيئات تخضع التحولات الإلكترونية. يعتبر التحليل الطيفي للامتصاص مكملاً للتحليل الطيفي الفلوري ، حيث يتعامل التآلق مع انتقالات الإلكترونات من الحالة المثارة إلى الحالة الأرضية بينما يقيس الامتصاص التحولات من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة. [27]

حيث يعد التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية تقنية سريعة وبسيطة وحساسة، ويمكن أن توفر معلومات قيمة حول المواد النانوية. ويمكن استخدامه لفحص الحجم وحالة الأكسدة للأنابيب النانوية الكربونية أو لتحديد حجم وشكل الجسيمات النانوية المعدنية. ويعتمد عرض النطاق لطيف الامتصاص ، والشدة ، وقمة الطول الموجي لرنين البلازمون السطحي للجسيمات النانوية المعدنية على تكوينها ، وشكلها، وحالة تكتلها وحجمها ، حيث قدم بيتي وزملاؤه علاقة خطية وقدر حجم الجسيمات النانوية الفضية من العرض الكامل لمنتصف الشدة (FWHM) لذروة طيف الامتصاص كما في الشكل(2-2) ومن خلال العلاقة التالية [28-29]

$$FWHM = 50 + 2300/D \dots\dots\dots (2-2)$$

حيث يكون FWHM بالنانومتر و D يكون قطر الجسيم في أنجستروم.

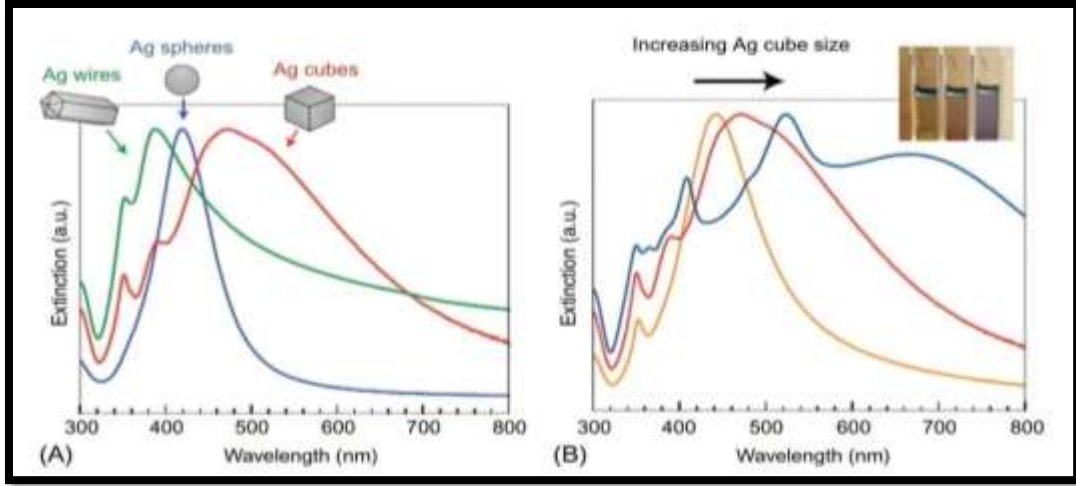


الشكل (2-2): طيف UV-Vis لجسيمات الفضة النانوية الحيوية التي تظهر ذروة SPR [29].

ويمكن معرفة شكل الجسيمات النانوية المعدنية من خلال تحديد ازاحة قمة نطاق الامتصاص في أطيف الامتصاص للجسيمات النانوية نحو أطوال موجية أطول أو أقصر شكل الجسيمات النانوية كأن تكون كروية Sphere أو قضيبية Rod سلكية أو مكعبة Cubic كما في الشكل (3-2A).

ومن استخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية كدالة لحجمها، بزيادة حجم الجسيمات ينزاح الطول الموجي (λ_{max}) لذروة الرنين نحو الأطوال الموجية الأطول فتعرف الازاحة بالازاحة الحمراء Red Shift كما في الشكل (3-2B).، وعلى العكس عند انخفاض حجم الجسيمات ينزاح الطول الموجي (λ_{max}) لذروة الرنين نحو الأطوال الموجية الأقصر فتعرف

الازاحة بالازاحة الزرقاء Blue Shift [30].



الشكل (2-3): (A) اطياف التشتت الطبيعية لجسيمات الفضة النانوية ذات الاشكال المختلفة، (B) طيف التشتت الطبيعي للفضة النانوية كدالة لحجمها [28].

ويمكن أيضًا استخدام التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمراقبة استقرار الجسيمات النانوية في المحلول ولتحديد مدى تراكم الجسيمات النانوية نظرًا لأن ذروة الانزياح الأصلية ستخضع شدتها وغالبًا ما يتسع النطاق ، أو يظهر قمة ثانوية بأطوال موجية أطول حيث تتكامل الجسيمات [28].

2-7-1:- مبدأ الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية :-

ان الجزيئات التي تحتوي على إلكترونات (إلكترونات n) يمكن لها ان تمتص الطاقة في شكل ضوء فوق بنفسجي أو ضوء مرئي لإثارة هذه الإلكترونات إلى مدارات أعلى. و كلما زادت سهولة إثارة الإلكترونات (أي انخفاض فجوة الطاقة) زاد الطول الموجي للضوء الذي يمكن أن يمتص . [31]

2-7-2:- قياس الطيف الضوئي الدقيق:-

مقياس الطيف (للأشعة فوق البنفسجية -المرئية) يمكن من خلاله تقييم الجزيئات النانوية لعنصر ما، و ذلك من خلال طريقة مسح الامتصاص البصري مع طول موجي 200 nm-1100nm ، و لقد شوهدت ذروة عند طول موجي معين ناتجة عن ظاهرة رنين البلازمون السطحي. [32]

8-2:- البلازمونات السطحية

هي تلك البلازمونات التي توجد في الأسطح والتي تتفاعل بقوة مع الضوء. [33]

1-8-2:- البلازمونات السطحية المترجمة

تنشأ البلازمونات السطحية في أجسام معدنية صغيرة ، من ضمنها الجسيمات النانوية. فإنه يتم تحديد الأنماط الكهرومغناطيسية للجسيم. و يعتمد رنين LSP إلى حد كبير على شكل الجسيم ؛ يمكن دراسة الجسيمات الكروية بشكل تحليلي بواسطة نظرية Mie [34-35].

2-8-2:- التطبيقات التجريبية للبلازمونات السطحية

تستخدم إثارة البلازمونات السطحية في تقنية تجريبية تُعرف باسم رنين البلازمون السطحي (SPR). في هذه التقنية يتم الكشف عن أقصى إثارة للبلازمونات السطحية عن طريق مراقبة القوة المنعكسة كدالة لزاوية السقوط أو الطول الموجي . تستخدم أيضا لمراقبة التغيرات النانومترية في الامتصاص الجزيئي و السماكة و تقلبات الكثافة . كما أن الأعمال الحديثة بينت أنه يمكن استخدام SPR لقياس الفهارس الضوئية لأنظمة متعددة الطبقات [36-37]

9-2:- المجهر الالكتروني الماسح SEM :

يمكن تشبيه فكرة عمل جهاز SEM بألة نسخ المفاتيح. فعندما تطلب نسخة إضافية لمفتاح من صانع المفاتيح فإنه يقوم بوضع المفتاح الأصلي في مكان وتقوم الماكينة بتتبع التفاصيل الدقيقة للمفتاح وتضعها على المفتاح الخام لينتج في النهاية نسخة طبق الأصل عن المفتاح الأصلي. لاحظ أن النسخ لا يحدث في نفس اللحظة إنما يتم على شكل تتبع لطرف وتطبيقه على الطرف الأخر. يمكنك الآن أن تتخيل العينة تحت الفحص هي المفتاح الأصلي. يأتي دور جهاز SEM في استخدام شعاع الالكترونات الناتج عن المدفع الالكتروني وتوجيهه للعينة ومسح سطح العينة ليقوم بعمل نسخة طبق الأصل ولكن هنا يظهر لك النسخة على شاشة تلفزيون. وبدلا من إن يقوم الشعاع الالكتروني بمسح سطح العينة في بعد واحد فإنه يقوم بمسح ثلاثي الأبعاد لينتج لك صورة ثلاثية الأبعاد بكل التفاصيل من تجاويف وخدوش وشقوق .

عندما يمسخ الشعاع الالكتروني سطح العينة فإنه يتفاعل مع السطح وينتزع الكترونات من سطح العينة بشكل محدد. هذه الالكترونات المنزعة يتم كشفها بواسطة الكاشف عن طريق جذب الالكترونات المشتتة وبالاعتماد على عدد الالكترونات التي تصل للكاشف، فإنها تسجل درجة معينة من مستوى الإضاءة على الشاشة. وباستخدام مجسات إضافية يتم الكشف عن الالكترونات المشتتة بالانعكاس عن سطح العينة backscattered وكذلك أشعة اكس المنبعثة عن العينة. نقطة بنقطة و سطر بسطر يتم تكوين الصورة عن العينة الأصلية ومن هنا جاء اسم الجهاز بأنه جهاز ميكروسكوب الكتروني ماسح والآن أصبحنا نعرف لماذا أطلق عليه اسم الماسح [38]

بالطبع لا يمكن أن يقوم جهاز SEM بعمله بدون ان يتم التحكم في حركة الشعاع الالكتروني والذي يتحكم فيه من خلال المجال المغناطيسي باستخدام فرق جهد متغير، للتحكم في تحريك شعاع الالكترونات على العينة. وتقوم ملفات توليد المجال المغناطيسي بإنتاج المجال المغناطيسي اللازم لمسح الشعاع الالكتروني بشكل دقيق ذهابا وإيابا على العينة. وإذا أراد الباحث أن يزيد قوة التكبير فإنه يقوم بجعل الشعاع الالكتروني يقوم بالمسح على منطقة اصغر على العينة.

2-9-1:- مبدأ عمل جهاز SEM :-

يعمل في الفراغ ويعتمد على المجالات المغناطيسية فان تحضير العينة قد يكون أمرا معقدا بعض الشيء. يبدأ الباحثون بتنظيف العينة من أي غبار أو عوالق. وبعد أن تتم عملية التنظيف يتم وضع العينة على الحامل الخاص بجهاز SEM إذا كانت العينة موصلة للكهرباء. وفي حالة أن تكون العينة غير موصلة للكهرباء يتم تغطية العينة بمادة موصلة مثل الذهب أو البلاتينيوم من خلال عملية تعرف باسم الطلاء بالانتزاع sputter coating وهي تقنية تستخدم في إنتاج الأغشية الرقيقة. وهذه التقنية تطبق طبقة رقيقة على العينة تجعلها موصلة كهربائيا بالأرضي لتمكن من العينة من ان تصاب بالضرر أثناء الفحص بواسطة الشعاع الالكتروني الموجه عليها .

وحيث ان العينة سوف توضع في الجهاز وسوف تتعرض لضغط منخفض عند سحب الهواء من الجهاز ليعمل في الفراغ فان العينة تخضع لمزيد من التحضير لضمان أن تبقى العينة متماسكة في ظل هذه الظروف الحرجة. فالعينات البيولوجية على سبيل المثال تجفف قبل أن توضع في جهاز SEM. وإذا لم يتم ذلك فان الضغط المنخفض سوف يجعل الماء في العينة يتبخر بسرعة مما يتسبب في إفساد العينة وتغير ملامحها. بعض العينات الأخرى يتم تجميدها قبل الفحص، وهناك عينات يتم معالجتها كيميائيا حتى تتمكن من البقاء متماسكة في عملية التكبير.

وفي النهاية يجب اتخاذ بعض إجراءات الوقاية والسلامة عند تشغيل هذه الأجهزة. فعند عمل هذه الأجهزة فإنه ينتج عنها صدور أشعة اكس عندما تصطم الالكترونات بالعينة وكما نعلم فان أشعة اكس ضارة على الإنسان إلا انه لا يجب عليك القلق من التعرض لأشعة اكس هذه لان العينة تكون معزولة تماما وأشعة اكس المتولدة لا تصل للشخص المشغل للجهاز، وعادة ما يرفق تعليمات خاصة يتوجب إتباعها قبل تشغيل الجهاز وهذه التعليمات تقع ضمن سياسة الوقاية والسلامة المتبعة في المؤسسة وتختلف حسب نوع وموديل جهاز SEM. [38-39]

2-9-2:- المركبات الأساسية في جهاز الميكروسكوب الإلكتروني الماسح SEM :-
 بعد أن تعرفنا على إمكانيات جهاز SEM وتطوره تاريخيا. فإننا الآن أصبحنا جاهزين للتعرف
 على الأجزاء الأساسية التي يتكون منها هذا الجهاز وكيف تعمل مع بعضها البعض لإظهار الصور
 الدقيقة والمكبرة. ولكن قبل أن نبدأ في هذا أود أن أوضح إن أجهزة SEM عديدة ومتنوعة إلا
 إنها تتشارك كلها في الأجزاء الأساسية.



الشكل (2-4) جهاز SEM [38-39] .

3-9-2:- المدفع الإلكتروني Electron Gun:-

المدفع الإلكتروني ليس سلاحا كما يبدو من الاسم إلا انه عبارة عن سيل من الإلكترونات اللازمة لعمل جهاز SEM. المدفع الإلكتروني قد يكون احد النوعين التاليين: المدفع الحراري وهو الأكثر شيوعا ويعمل من خلال استخدام الطاقة الحرارية في فتيلة وغالبا ما تكون فتيلة من التنجستين مثل تلك التي في المصباح الكهربائي لأنها تمتلك نقطة انصهار عالية، وتعمل الفتيلة عند ارتفاع درجة حرارتها نتيجة لمرور تيار كهربائي فيها على إرسال فيض من الإلكترونات توجه هذه الإلكترونات إلى العينة المراد فحصها. والنوع الثاني هو مدفع المجال الكهربائي، حيث يعمل هذا من خلال إنتاج مجال كهربائي كبير يعمل على سحب الإلكترونات من ذرات المادة التي تنتج الإلكترونات. المدفع الإلكتروني بنوعيه يوضح عادة أما في أعلى الجهاز أو في أسفله ويقوم بإطلاق سيل الإلكترونات على العينة المراد فحصها. هذه الإلكترونات في العادة لا تذهب إلى المكان المطلوب بشكل تلقائي ومن هنا نحتاج إلى توجيهها وهذا يقوم به العدسات .

2-9-4:- العدسات Lenses:

مثل الميكروسكوب الضوئي فان جهاز SEM يستخدم عدسات لإظهار صور دقيقة ومفصلة. والعدسات في هذه الأجهزة تعمل بشكل مختلف تماما. فهي ليست مصنوعة من الزجاج بل هي عدسات مصنوعة من مغناطيسات قادرة على توجيه مسار الالكترونات. وبفعل ذلك تقوم هذه العدسات بتوجيه الالكترونات والتحكم في مسارها، مما يضمن ان تصل الالكترونات إلى المكان المطلوب بدقة.

2-9-5:- غرفة العينة Sample Chamber:

غرفة العينة في جهاز SEM هو المكان الذي يتم فيه وضع العينة المراد فحصها. ولان العينة يجب ان تكون ثابتة تماما ولا تتعرض لأي حركة حتى تظهر الصور دقيقة وواضحة، فان غرفة العينة يجب ان تكون قوية ومعزولة عن أي اهتزازات. وفي الواقع، فان أجهزة SEM حساسة للغاية ولهذا يتم تركيب هذه الأجهزة وتثبيتها في الطابق الأرضي في المبنى. وبالإضافة إلى وظيفة غرفة العينة في الحفاظ على العينة ثابتة فإنها أيضا تلعب دورا أساسيا في تحريك العينة بزوايا محددة لفحص أجزاء مختلفة فيها دون الحاجة إلى إعادة تثبيتها في كل مرة يراد النظر إلى جزء أو زاوية مختلفة من العينة. [40-41]



الشكل (2-5) صورة توضح غرفة العينة [40-41].

2-9-6:- الكواشف Detectors:

هنا قد تعتقد ان الكواشف تشبه العدسة العينية في الميكروسكوب الضوئي إلا ان الأمر أكثر تعقيدا فالكواشف المستخدمة في جهاز SEM ترصد تفاعل سيل الالكترونات مع العينة بعدة طرق مختلفة. فعلى سبيل المثال كواشف Everhart-Thornley ترصد الالكترونات الثانوية، وهي تلك الالكترونات المتحررة من السطح الخارجي من العينة. هذه الكواشف قادرة على إنتاج أدق الصور لسطح العينة. وهناك كواشف أخرى مثل كواشف الالكترونات ذات الاستطارة الخلفية

backscattered electron وكواشف أشعة اكس والتي تمكن العلماء من تحليل العينة ومعرفة المركبات الكيميائية الموجودة في العينة. [42]

7-9-2:- مفرغة الهواء Vacuum chamber:

يتطلب تشغيل جهاز SEM العمل في الفراغ حيث ان الالكترونات يمكن ان تصطدم بجزئيات الهواء ولا تصل للعينة إضافة إلى ان هذه الالكترونات قد تدفع جزئيات الهواء لان تتفاعل مع سطح العينة وبالتالي إفساد العينة وتغير ملامحها. [41]

10-2:- تشتت الضوء الديناميكي DLS :

تشتت الضوء الديناميكي (DLS) هو أسلوب قياس بصري لتوصيف أنظمة التشتت شائعة الاستخدام للجسيمات النانوية. تقوم هذه التقنية بتقييم التقلبات عالية التردد في الضوء المتناثر ، والذي يعكس ديناميكيات العمليات المجهرية ، مثل مرونة الاهتزازات في المواد الهلامية ، وتحويل أو تكتل الجسيمات. في أغلب الأحيان، يتم استخدام DLS لتحديد الحركة البراونية للجسيمات الفردية في السوائل لغرض تحليل حجم الجسيمات.

ويتميز محلل حجم الجسيمات DLS بمزايا الدقة والسرعة والتكرار الجيد لقياس جزيئات النانو أو المستحلبات أو المعلقات. محلل حجم الجسيمات النانوية 90 هو أداة قياس حجم جسيمات نانوية نموذجية تعتمد على تشتت الضوء الديناميكي. يمكنه قياس المواد النانوية حتى 1nm وهو أداة أساسية لقياس توزيع حجم الجسيمات النانوية لفهم المواد المسحوقة النانوية والبحث عنها.

أصبحت تقنية القياس DLS التقنية الأكثر شيوعًا لتحليل حجم الجسيمات في نطاق (1–nm μm) وذلك لعدة أسباب عملية واقتصادية ، مثل التحليلات السريعة أو التكاليف المنخفضة لكل قياسات. علاوة على ذلك ، تعد DLS أداة إضافية قوية لإعدادات القياس الواصلة ، والتي تجمع بين التجزئة وتحليل الحجم . أخيرًا وليس آخرًا ، هناك تطورات مستمرة في الأجهزة و تحليل البيانات ، مما سيحسن قدرة التقنية على التعامل مع التشتت المتعدد المواد ولحل تفاصيل توزيع الحجم [43]

1-10-2:- مبدأ القياس لتقنية DLS:-

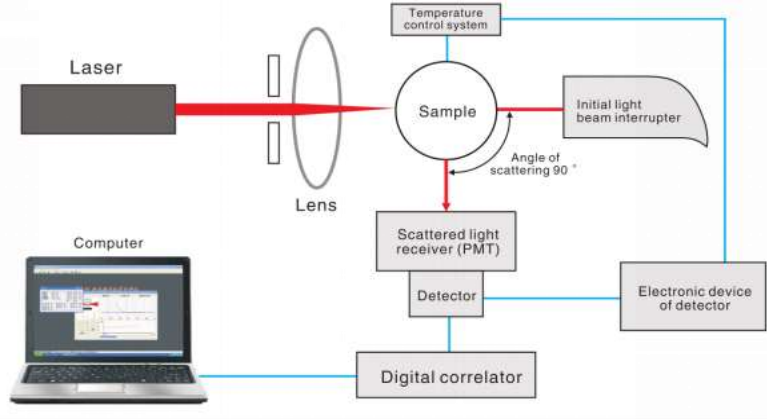
يتمثل المبدأ الأساسي للتشتت الديناميكي للضوء (DLS) في القياس الموصوف زمنياً للضوء المترابط المنتشر بواسطة كائنات مشتتة ، مثل الجزيئات الكبيرة أو الجسيمات الدقيقة. يتم تقييم إشارات القياس فيما يتعلق بتقلباتها ، التي قد يكون لها أصول عديدة. يعالج DLS تلك التقلبات التي تسببها الحركة الحرارية للأجسام المشتتة والتي تحدث في نطاقات زمنية صغيرة نوعًا ما (ميكروثانية وحتى نانوثانية). على سبيل المثال ، يمكن لـ DLS فحص الاهتزازات في شبكات الجسيمات ، مما يوفر فرصة لدراسة انتقالات الطور في المعلقات الغروانية ولتحديد الخصائص المرنة للمواد الهلامية .

التطبيق الأكثر شيوعاً لـ DLS هو تحليل حجم الجسيمات في نطاق الميكرومتر. حيث إنه يستغل الحركة البراونية للجسيمات ، والتي تسبب حالة دائمة وبالتالي ، فإن إعادة الترتيب المكاني يؤثر على تداخل إشارات الانتثار الفردية وبالتالي ينتج عنه تذبذب في الإشارة في الكاشف. حيث يتم تحديد ديناميكيات إعادة الترتيب بواسطة معامل انتشار الجسيمات D_p ، والذي يتناسب عكسياً مع حجم الجسيمات

$$D_p = \frac{kBT}{6\pi\eta rh}$$

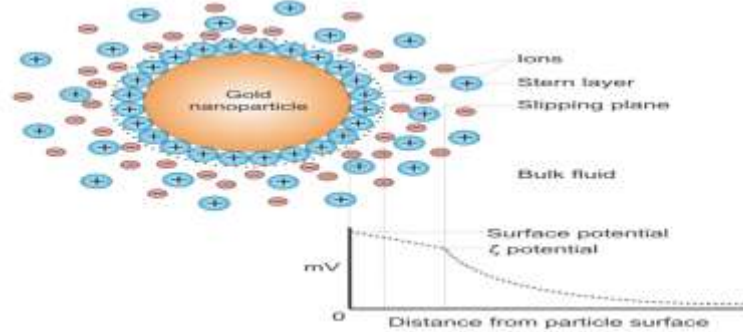
إن عزو تقلبات الإشارة إلى الحركة البراونية يفترض عدم أهمية المعالجات الدقيقة

الأخرى ، والتي تتزامن مع إزاحة الجسيمات أو تؤثر بشكل عام على التكوين المكاني ، مثل الترسيب أو التكتل ، أو التي تقلل من تماسك إشارة الضوء ، مثل التشتت المتعدد. هذا يقيد تطبيق DLS لتحليل حجم الجسيمات لتخفيف المعلقة أو المستحلبات جيدة الاستقرار والمثبتة جيداً. يشير إليها أحياناً باسم تشتت الضوء شبه المرن (QELS)، وهي تقنية غير جراحية وراسخة لقياس حجم وتوزيع الجزيئات والجزيئات عادةً في المنطقة دون الميكرون ، وبأحدث التقنيات ، أقل من 1nm. ويتضمن جهد زيتا وحجم زيتا



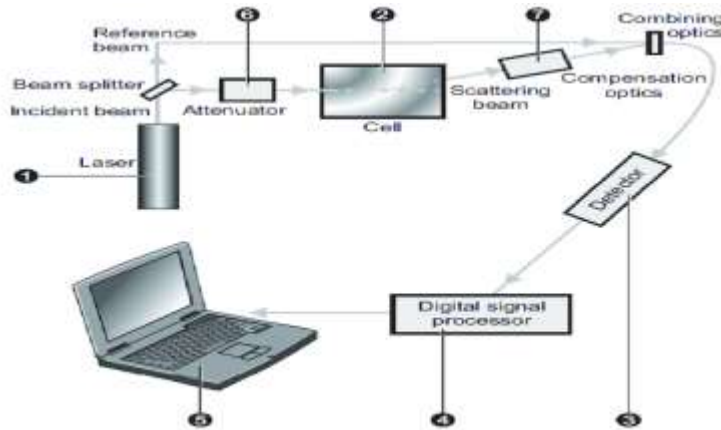
الشكل (6-2) ميكانيكية جهاز DSL [43] .

a- جهد زيتا : و يرمز له بالرمز ζ ، و هو جهد كهربائي مرتبط مع الطبقة المزدوجة الكهربائية حول المادة الغروانية عند نصف قطر التشارك بالنسبة إلى قيمة الجهد في المحلول ككل بعيدا عن المادة الغروانية ، حيث نصف قطر التشارك هو نصف قطر الكينونة المكونة من المادة الغروانية و طبقة الأيونات الثابتة على سطح المادة الغروانية. [44]



شكل (7-2) ميكانيكية جهد زيتا Zeta potential [44] .

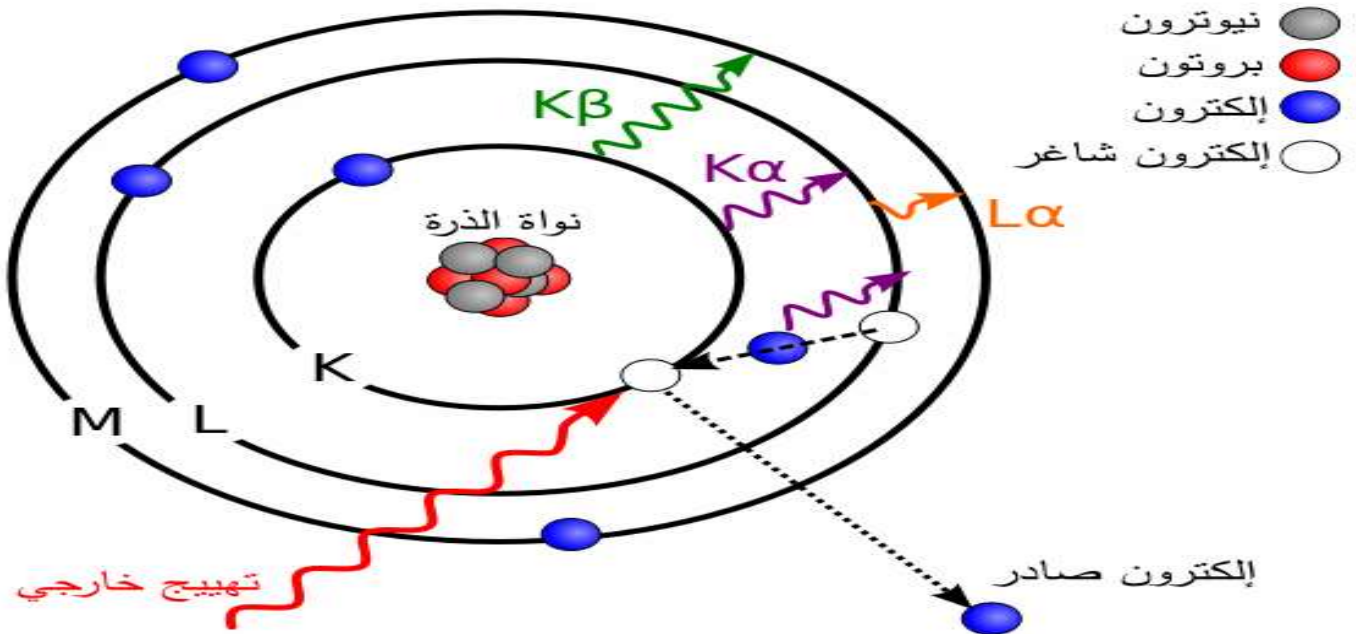
b- حجم زيتا Zeta Sizer : توفر مجموعة أدوات Zeta Sizer Nano القدرة على قياس ثلاث خصائص للجسيمات أو الجزيئات في وسط سائل. هذه المقاييس الأساسية الثلاثة هي حجم الجسيمات ، جهد زيتا والوزن الجزيئي. باستخدام هذه التقنية الحديثة داخل نظام Zeta Sizer ، يمكن قياس هذه المقاييس على نطاق واسع من التركيزات. يتمتع نظام Zeta Sizer أيضاً بالقدرة على إجراء قياسات التحويل التلقائي وقياسات الاتجاه ، بما في ذلك تحديد نقطة انصهار البروتين [45].



رقم (8-2) شكل ميكانيكية حجم زيتا Zeta Sizer [45] .

11-2 :- جهاز مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) :

هي تقنية تحليلية تستخدم من أجل تحليل العناصر لمعرفة الخصائص الكيميائية للعينات، وهي أحد أنواع مطيافية الأشعة السينية. يعتمد مبدأ هذه التقنية على كون الأشعة السينية، والتي تنتج عن التأثير المتبادل بين جسيمات مشحونة مثل حزمة من الإلكترونات مع مادة العينة، مميزة للعناصر الموافقة في العينة، بذلك يمكن معرفة التركيب. بتعبير آخر، بما أن لكل عنصر بنيته الذرية المميزة، فإن له مجموعة قمم مميزة في طيف الأشعة السينية [46]



الشكل (9-2) مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية (EDX) [46] .

12-2:- الفعاليات الحيوية للمركبات المستخدمة ZnO و MgO ضد الميكروبات والاحياء المجهرية:

يستعمل اوكسيد الزنك ZnO في العديد من القطاعات الصناعية الطبية المختلفة مثل الأدوية ومستحضرات التجميل، كذلك تستعمل على نطاق واسع لعلاج مجموعة من الأمراض الجلدية المختلفة و لقدرته الكامنة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، يستعمل كمانع للأشعة فوق البنفسجية في واقيات الشمس، ومضادات الميكروبات والكثير من المنتجات الطبية، كما أظهرت الدراسات أن ZnO يمكن أن تكون شديدة السمية للخلايا السرطانية أو البكتيريا وخلايا اللوكيميا، وتم فحص ZnO كمركبات لتوصيل الأدوية وتوصيل الجينات والاستشعار الحيوي ايضا تمت دراستها لعلاج السرطان [47]

يعتبر MgO مادة آمنة للإنسان والحيوان. هناك عدة طرق لتخليق جسيمات MgO ذات الحجم النانوي ، بما في ذلك الترسيب بالليزر ، والسول-جيل ، والتوليف الحراري المائي ، وتخليق الهباء الجوي ، وترسيب الغاز الكيميائي. تجذب سمية الجزيئات النانوية لأكسيد المعادن ونشاطها المضاد للميكروبات الكثير من الأبحاث. من بين هذه الأكاسيد يوجد MgO بتكلفة منخفضة وخصائص صديقة للبيئة ، بينما تُمنح سميتها من خلال إنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية تم إثبات أن MgO لها أنشطة مضادة للميكروبات ضد الأنواع الميكروبية المختلفة . وخاصة البكتيريا والتي تحتاج إلى مزيد من التحقيق على مستويات مختلفة [48]

"الفصل الثالث"

الجزء العملي

3-1 :- المقدمة

يتناول هذا الفصل وصف للمواد المستعملة والأجهزة والمعدات المستخدمة في تصنيع وتحضير الجسيمات النانوية بنوعيهما ZnO, MgO فضلا عن وصف دقيق للأجهزة المستخدمة في دراسة خصائص وتوصيف الجسيمات النانوية .

3-2 :- المواد المستعملة

1- نترات الزنك المائية $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (NO PURIFICATION) الشركة المصنعة Sima-Aldrich

2- نترات المغنيسيوم المائية $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ نقاوتها 99% الشركة المصنعة HIMEDIA

3- ماء مقطر distilled water نقاوته 98%

4- نبات البابونج chamomilla

3-3:- الاجهزة والادوات المستعملة في تحضير الجسيمات النانوية

1- دورق سعته 100 مل

2- جهاز الطرد المركزي centrifugation

3- جهاز المحرك الكهربائي المغناطيسي Magnetic Stirrer

4- ميزان رقمي Digital Balance

5- الفرن الحراري Hot oven

6- الهاون mortar

7- ملعقة Spatula

8- الماصة Pipettes

9- انابيب خاصة Special Tubes

10- جهاز Air Oven

11- المجفف (Desiccator)

12- البوتقة Crucible

3-4:- البابونج (Chamomile)

هو نبات عشبي من فصيلة النجميات Asteraceae يبلغ ارتفاعه نحو 15cm - 35cm ، ساقه سريعة النمو كثيرة التفرع ويزهر بعد 6- 8 أسابيع من إنباته، وأوراقه متناوبة ريشية ومجزأة إلى أقسام صغيرة متطاولة خيطية. وللنبات رائحة منعشة مميزة، ويزهر ما بين شهري حزيران وآب، والأزهار المحيطة بيضاء اللون والأزهار الداخلية أنبوبية ولونها أصفر. ينمو البابونج في الحقول وعلى أطراف الأودية وحول المنازل وعلى أسطح المنازل في بعض البلدان كما في الشكل (3-1). ولها فوائد كثيرة، من أهمها الحفاظ على الجلد وتطهير الجروح وتهدئة الأعصاب وحماية البشرة والجلد وتقوية جهاز المناعة في الجسم مضاد للأكسدة. علاج الأمراض التناسلية، علاج التهابات الفم واللثة، علاج الأمراض التنفسية، تهدئة الأعصاب وتنشيط عمل الأمعاء



الشكل (1-3) نبات البابونج

5-3- طريقة تحضير المستخلص النباتي

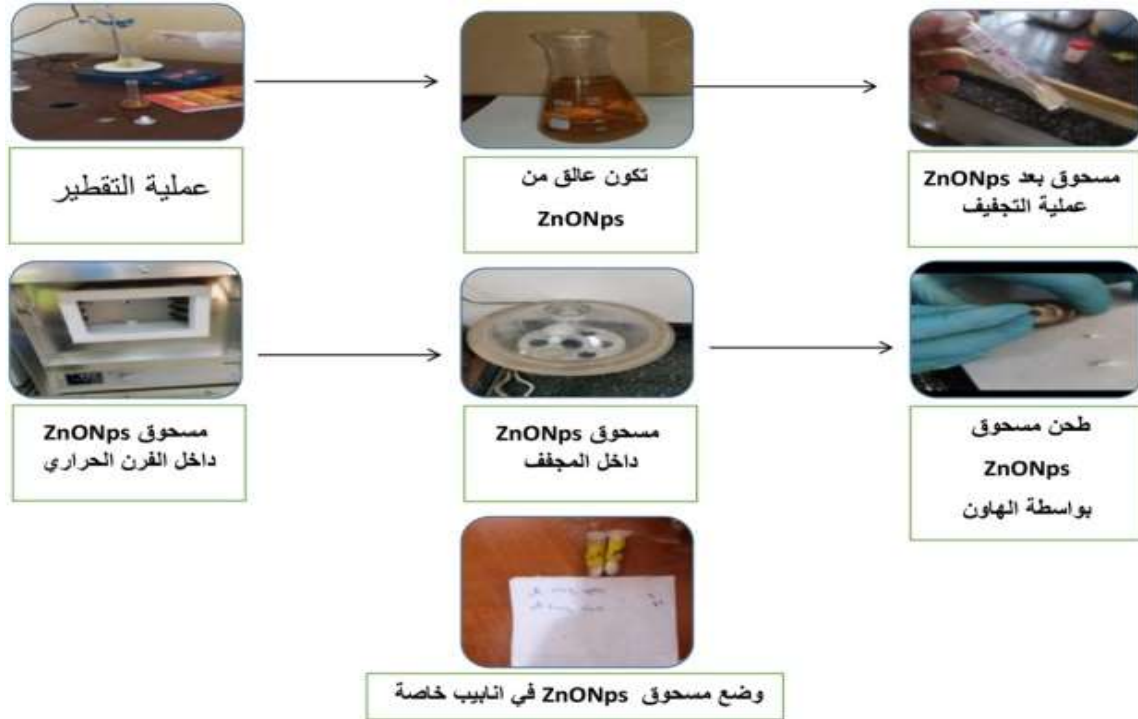
تم جمع اوراق من نبات البابونج chamomille من أحد مزارع قرية خزرج التابعة لقضاء هيت غرب محافظة الأنبار – العراق ومن ثم تم غسلها وتجفيفها ومن ثم طحنها وتحويلها الى مسحوق ومن ثم تم اخذ 5 غم من المسحوق وتم وضعه في 100 مل ماء مقطر وترك ليغلي لمدة نصف ساعة ثم برد ثم تم فصله بواسطة جهاز الطرد المركزي centrifugation بسرعة 1000 دورة / دقيقة واحدة ثم تم وضع مستخلص نبات البابونج chamomille في دورق سعته 100 مل .كما في الشكل (2-3)



الشكل (2-3) طريقة تحضير مستخلص نبات البابونج

3-6:- تحضير جسيمات ZnO النانوية من المستخلص النباتي

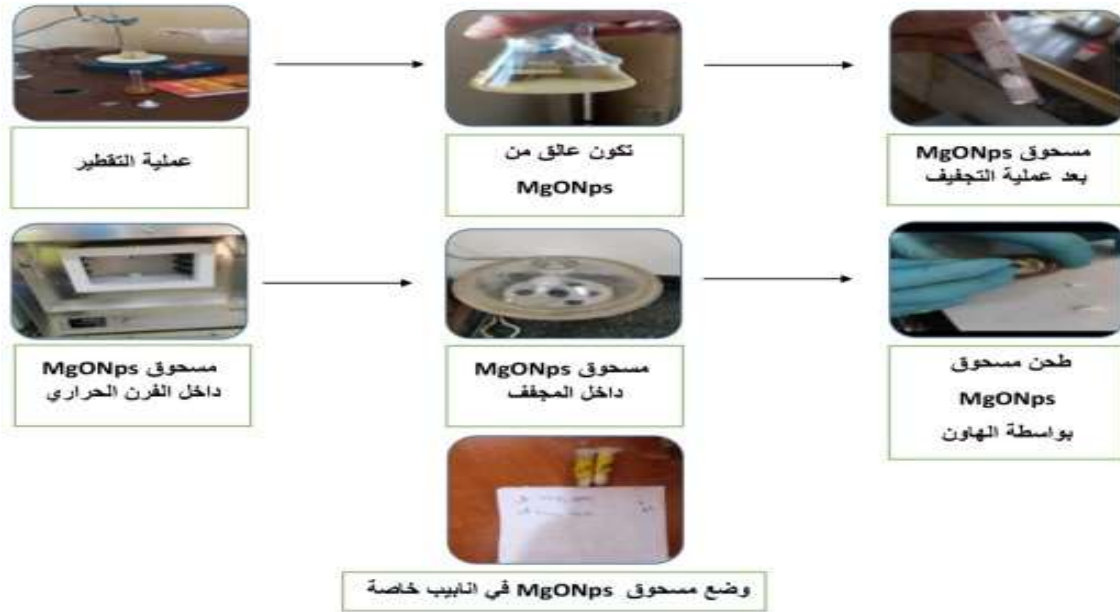
تم اخذ 0.12 M (2.3غم) من $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ووضعه في 75 مل ماء مقطر ثم تم وضعه على جهاز المحرك الكهربائي المغناطيسي Magnetic Stirrer بسرعة قدرها 400 دورة / دقيقة واحدة وعند درجة حرارة 70 درجة مئوية وبعد مرور 30 دقيقة من اضافة 20 مل من مستخلص نبات البابونج chamomille بشكل متقطع على محلول $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ تكون لدينا عالق متكون من جسيمات نانوية بشكل واضح للعين المجردة وعند $PH=7$. تم وضع العالق في جهاز air oven بدرجة حرارة من 70 الى 80 درجة مئوية ولمدة من 8-10 ساعات لغرض التخلص من الرطوبة ومن ثم بعد ذلك تم الحصول على مسحوق powder وتم اخذ المسحوق المجفف ووضعه في البوتقة ومن ثم وضع البوتقة الحاوية على المسحوق المجفف في جهاز الفرن الحراري Hot oven بدرجة حرارة 50 درجة مئوية ثم بدء برفع درجة الحرارة الجهاز تلقائيا وصولا الى 400 درجة مئوية واستغرقت العملية منذ بدء رفع درجة الحرارة وصولا الى 400 درجة مئوية زمن قدره 35 دقيقة. تم ابقاء العينة في الفرن الحراري Hot oven لمدة 5 ساعات وبدرجة حرارة 400 درجة مئوية لغرض تنقية العينة من الشوائب والجزينات غير المرغوبة بها. ثم بعد ذلك وضع المسحوق في Desiccator لغرض تبريد العينة ثم بعد ذلك تم طحن العينة بواسطة الهاون Mortar ووضعها في انابيب خاصة. كما في الشكل (3-3)



الشكل (3-3) طريقة تحضير جسيمات اوكسيد الزنك النانوية ZnONPs من مستخلص نبات البابونج

7-3:- تحضير جسيمات MgO النانوية من المستخلص النباتي

تم اخذ 0.13 M (2.9 غم) من $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ووضعه في 75 مل ماء مقطر ثم تم وضعه على جهاز المحرك الكهربائي المغناطيسي Magnetic Stirrer بسرعة قدرها 400 دورة / دقيقة وعند درجة حرارة 70 درجة مئوية وبعد مرور 30 دقيقة من اضافة 20 مل من مستخلص نبات البابونج chamomille بشكل متقطع على محلول $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ تكون لدينا عالق متكون من جسيمات نانوية بشكل واضح للعين المجردة وعند $PH=7$. تم وضع العالق في جهاز Air oven بدرجة حرارة من 70 الى 80 درجة مئوية ولمدة من 8-10 ساعات لغرض التخلص من الرطوبة ومن ثم بعد ذلك تم الحصول على مسحوق powder و تم اخذ المسحوق ووضعه في البوتقة ومن ثم وضع البوتقة الحاوية على المسحوق المجفف في جهاز الفرن الحراري Hot oven بدرجة حرارة 50 درجة مئوية ثم بدء برفع درجة الحرارة الجهاز تلقائيا وصولا الى 400 درجة مئوية واستغرقت العملية منذ بدء رفع درجة الحرارة وصولا الى 400 درجة مئوية زمن قدره 35 دقيقة . تم ابقاء العينة في الفرن الحراري Hot oven لمدة 5 ساعات وبدرجة حرارة 400 درجة مئوية لغرض تنقية العينة ثم بعد ذلك وضع المسحوق في المجفف Desiccator لغرض تبريد العينة تم طحن العينة بواسطة الهاون Mortar ووضعها في انابيب خاصة . كما في الشكل (3-4)



الشكل (3-4) طريقة تحضير جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية MgONPs من مستخلص نبات البابونج

8-3:- اجهزة توصيف جسيمات MgO , ZnO النانوية

1-8-3:- جهاز (DLS) Dynamic light scattering : الجهاز من طراز Nanoptic 90 وصورته كما مبينة في الشكل (3-5) يستخدم هذا الجهاز في قياس التوزيع الحجمي للجسيمات النانوية لاستخراج معدل الحجم فضلا عن ذلك يستخدم في تحديد جهد زيتا Zeta Potential للتحري عن مدى استقراره تشكل الجسيمات النانوية في المحلول الغروي.



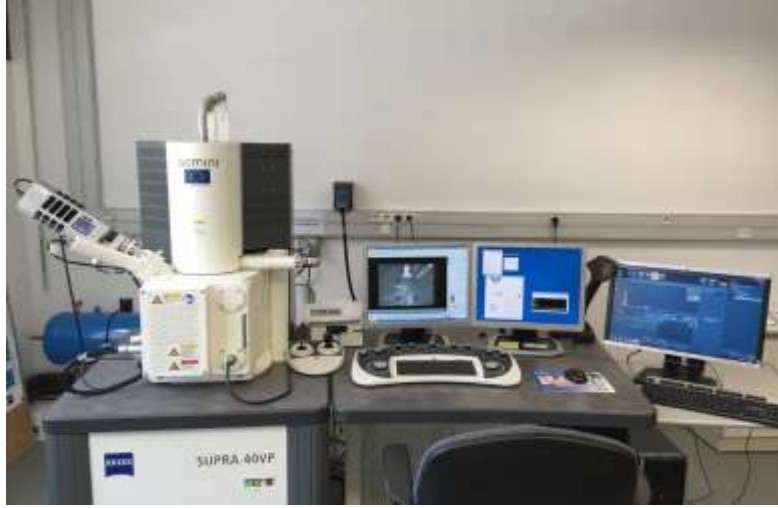
الشكل (3-5) جهاز التشتت الضوء الديناميكي DLS

2-8-3:- جهاز التحليل بالأشعة السينية الحياضية (XRD) : جهاز من طراز (26651864-021) ومنشأ شركة Day Petronic في طهران وصورته كما مبينة في الشكل (3-6) ويستخدم في التحري عن الطبيعة البلورية للجسيمات النانوية ويستخدم في تخمين الحجم البلوري من خلال معادلة ديبي-شيرر



الشكل(3-6) جهاز XRD

3-8-3:- جهاز المجهر الالكتروني الماسح الضوئي (SEM) : جهاز من طراز (ZEISS-Supra (40 vp/ Gemini column) ومنشأ شركة Carl -Zeiss الالمانية وصورته كما مبينة في الشكل (7-3) ويستخدم للتحقق عن مورفولوجيا النماذج او الجسيمات النانوية من حيث الشكل والتوزيع والحجم. فضلا عن كونه مزود بتقنية EDX (جهاز مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية) التي يتم تسخيرها للتعرف على التحليل النوعي والكمي للعناصر الكيميائية المكونة للنموذج (للعينة)



الشكل (7-3) جهاز SEM

3-8-4:- جهاز مطيافية الأشعة المرئية وال فوق البنفسجية Ultraviolet-visible spectroscopy:جهاز من طراز DUETTA ومنشأ شركة HORIBA وصورته كما مبينة في الشكل (8-3). يستعمل مطياف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية لقياس الامتصاصية او الكثافة الضوئية لمادة معينة .



الشكل (8-3) جهاز Ultraviolet-visible spectroscopy

"الفصل الرابع"

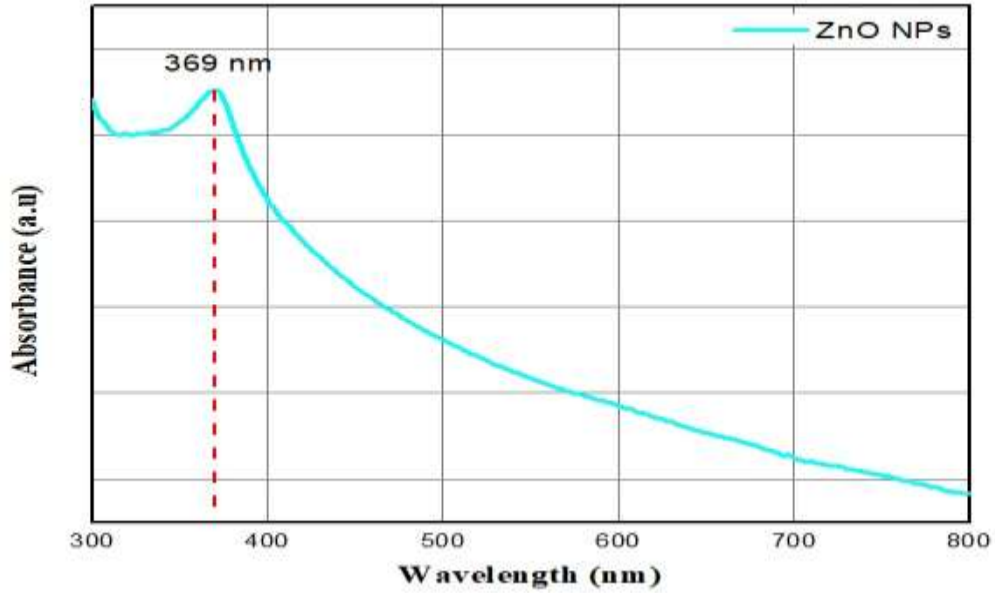
النتائج والمناقشة

1-4:- المقدمة

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة النتائج التي حصلنا عليها من خلال دراسة الخواص البصرية والمجهرية للنماذج وتم عرض النتائج التي تم الحصول عليها لمركب ZnO NPs ومقارنتها مع نتائج مركب MgO NPs والتي حضرت بنفس المستخلص النباتي

2-4 :- امتصاصية الطيف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-Vis) لجسيمات ZnO النانوية

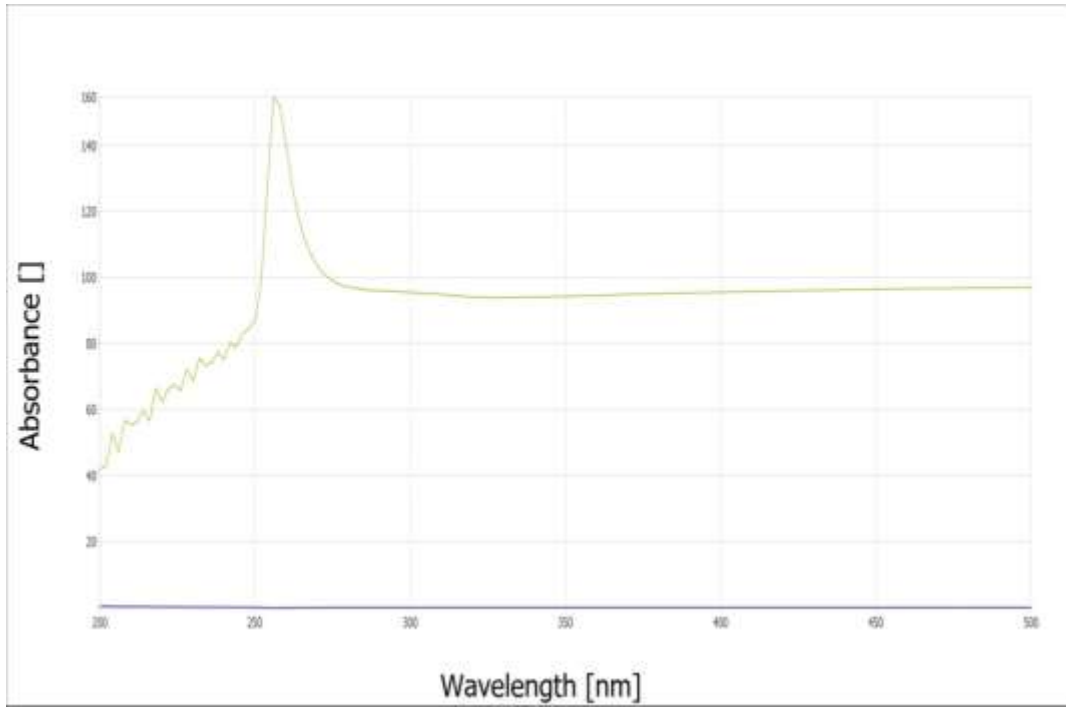
يستخدم التحليل الطيفي لامتناس اشعة (UV-Vis) لتأكيد تشكيل لجسيمات ذات الحجم النانوي. يلعب حجم الجسيمات النانوية دورًا مهمًا في تغيير خصائص المواد بالكامل. وبالتالي يصبح دراسة حجم الجسيمات النانوية ضروريًا للغاية لاستكشاف خصائص المواد. تم دراسة طيف الامتناس البصري ضمن نطاق (200nm -800nm) باستخدام مطياف أشعة (UV-VIS) من الشكل (1-4) يلاحظ طيف الامتناس لجسيمات ZnO النانوية ويلاحظ ان ذروة الامتناس تظهر عند 369nm وهي ضمن محيط القيمة القياسية لمركب ZnO النانوي [49]. ان حصول قيمة في طيف الامتناس ناتجة من توافق الحركة الجماعية لإلكترونات التوصيل مع التردد المقابل ل (λ_{max}) فتحصل حالة رنين يتم بموجبها امتناس اكبر قدر من الطاقة.



الشكل (1-4) امتصاصية الطيف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-Vis) لجسيمات ZnO النانوية

4-3:- امتصاصية الطيف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-Vis) لجسيمات MgO النانوية

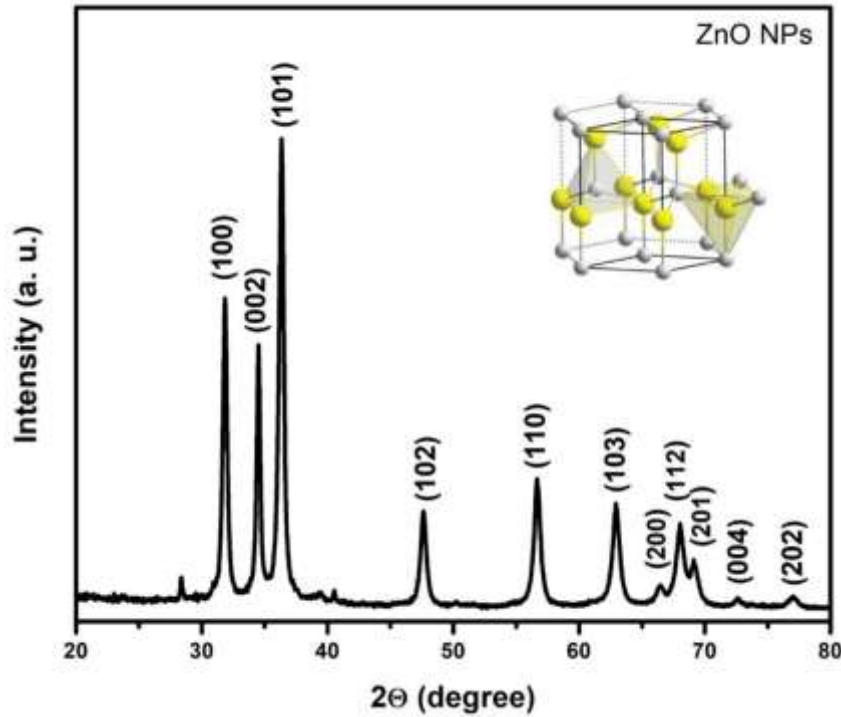
بأستخدام مطياف (UV-Vis) يبين الشكل (2-4) طيف أمتصاص الاشعة المرئية - فوق البنفسجية ومنه نلاحظ ان ذروة الامتصاص عند $\lambda_{max} = 265\text{nm}$ والتي تتوافق مع القيمة القياسية لجسيمات MgO النانوي [50] . يعتبر التحليل لأمتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية على قياس الضوء الممتص بسبب الانتقالات الالكترونية في جسيمات MgO النانوية فعند تعرض الجسيمات المعدنية للضوء فان المجال الكهرومغناطيسي المتذبذب يسبب تذبذبا جماعيا متماسكا للالكترونات الحرة ويصل اتساع التذبذب الى حد أقصى عند تردد معين فتحصل قيمة في طيف الامتصاص عند λ_{max} والتي عندها يحصل تغير في حركة الالكترونات مع الزمن بنفس تذبذب الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة [51].



الشكل (2-4) امتصاصية الطيف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-Vis) لجسيمات MgO النانوية

4-4- تحليل حيود الاشعة السينية XRD لاوكسيد الزنك النانوي ZnO

لوحظت قمم حادة ومحددة جيدًا في أنماط XRD لجسيمات اوكسيد الزنك النانوية ZnO-NPs ، مما أكد تركيب wurtzite السداسي. تم تحديد قمم الحيود المميزة عند قيم 20 : 31.7° ، 34.5° ، 36.1° ، 47.6° ، 56.7° ، 62.9° ، 66.4° ، 67.9° ، 69.1° ، 72.7° & 77.1° التي تنسب إلى المستويات الشبكية (1 0 0)، (0 0 2)، (1 0 1)، (1 0 2)، (1 1 0)، (1 0 3)، (2 0 0)، (1 1 2) ، (2 0 1)، (0 0 4) & (2 0 2) على الترتيب. وفقًا لبطاقة الحيود JCPDS القياسية رقم 1451-36. يوضح الشكل (3-4) مخططات XRD التي تم الحصول عليها لجسيمات اوكسيد الزنك النانوية ZnO NPs. تشير قمم الحيود عالية الشدة والحادة الى عدم ظهور اطوار ثانوية وإلى درجة عالية من التبلور والنقاء في جسيمات المركب النانوي NPs. تم تخمين متوسط الحجم البلوري باستخدام معادلة ديبي-شيرير وأجري الحساب على أساس ذروة المميزة الأكثر بروزًا لمستوى الحيود (101) وتم تحديد متوسط حجم الجسيمات وفقًا للجدول (1-4).



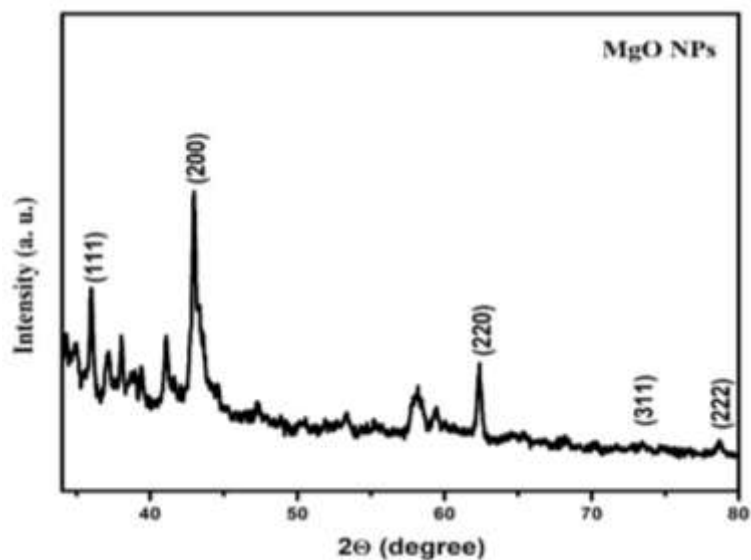
الشكل (3-4) يوضح انماط XRD لجسيمات اوكسيد الزنك النانوي ZnO

جدول (1-4) يوضح القيم الخاصة للجسيمات اوكسيد الزنك النانوية

Peak No:	2theta	Theta	Cos	Tan	FWHM	Beta	D (nm)	Dislocation density	Micro strain	S.A Surface area *10 ²¹ nm ² /gm
1	31.8	15.9	0.96	0.3	0.39858	9.653	0.015	4444.4	8.6	71.3
2	34.4	17.2	0.95	0.31	0.3538	6.172	0.024	1736.1	4.9	44.6
3	36.3	18.2	0.94	0.33	0.14366	7.530	0.019	2770.1	5.9	56.3
4	47.6	23.8	0.91	0.4	0.52447	9.149	0.017	3460.2	5.2	62.9
5	56.7	28.4	0.9	0.5	0.60872	0.011	14.32	4.9	5.1	0.07
6	62.9	31.5	0.8	0.6	0.66195	0.012	14.44	4.8	0.05	0.1
7	66.4	33.2	0.84	0.7	0.94822	0.02	8.3	0.01	7.1	0.13
8	68.01	34.01	0.83	0.67	0.79371	0.014	11.9	7.1	5.22	0.09
9	69.1	34.6	0.82	0.69	0.74565	0.013	13.002	5.9	4.7	0.18
10	72.6	36.3	0.81	0.73	0.61973	0.01	17.1	3.4	3.4	0.06
11	77.01	38.5	0.78	0.79	0.79086	0.014	12.7	6.2	4.4	0.08
							8.35	1131.1918	4.96	21.44

5-4:- تحليل حيود الاشعة السينية XRD لأوكسيد المغنيسيوم النانوية MgO

يبين الشكل (4-4) سلسلة من قمم الحيود عند قيم 2θ : 36.8° ، 42.8° ، 62.4° ، 74.0° و 78.8° التي تعزى الى المستويات (111)، (200)، (220)، (311) و (222) على الترتيب. تم بسهولة اعزاء جميع قمم الحيود إلى طور مكعب نقي من MgO بموجب البطاقة القياسية JCPDS ذات الرقم 89-7746. تتوافق أنماط الحيود جيداً مع الأدبيات [54]. وقد لوحظت بعض قمم الشوائب بسبب المستخلصات النباتية. علاوة على ذلك، تؤكد قمم الحيود القوية والحادة التبلور العالي للمركب الناتج. تم تحديد متوسط الحجم البلوري لجسيمات MgO النانوية من العرض الكامل عند منتصف الشدة (FWHM) لأنماط XRD باستخدام صيغة شيرر المعروفة، وفقاً للجدول (2-4).



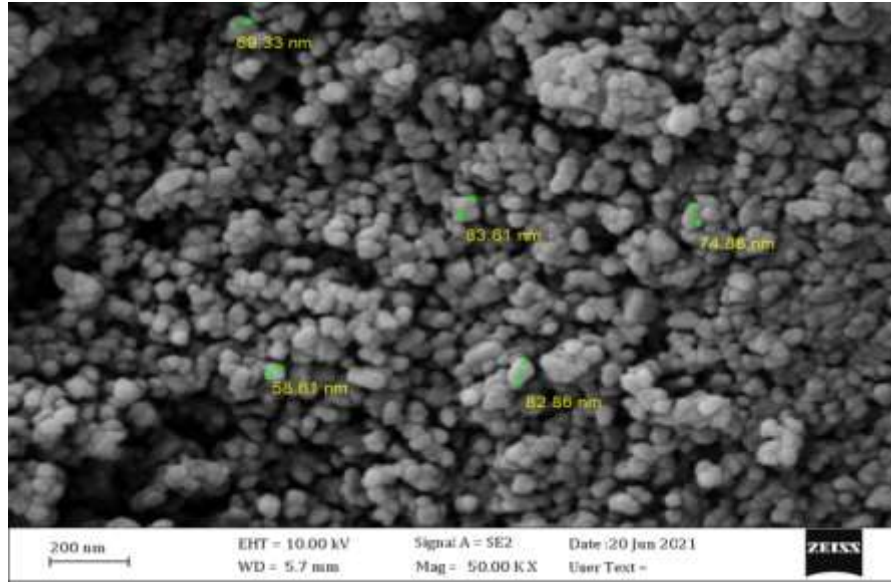
الشكل (4-4) يوضح انماط XRD لجسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية MgO

جدول (2-4) يوضح القيم الخاصة للجسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية

Peak no.	2θ	θ	Cos θ	Tan θ	FWHM	β	D (nm)	δ Dislocation Density	ϵ Micro Strain	S.A Surface area $\times 10^{21}$ nm ² /gm
1	33.4	16.7	0.96	0.30	0.47891	0.008	18.0	0.003	0.007	0.09
2	42.8	21.4	0.93	0.39	0.60384	0.011	13.5	5.5	7.1	0.12
3	62.4	31.2	0.85	0.61	0.38798	219.2	7.44	0.02	89.8	0.22
4	78.8	39.4	0.77	0.82	0.43003	243.1	7.4	0.01	74.1	0.23
							11.585	1.383	42.752	0.165

6-4:- تحليل صور المجهر الماسح الالكتروني SEM لجسيمات ZnO النانوية

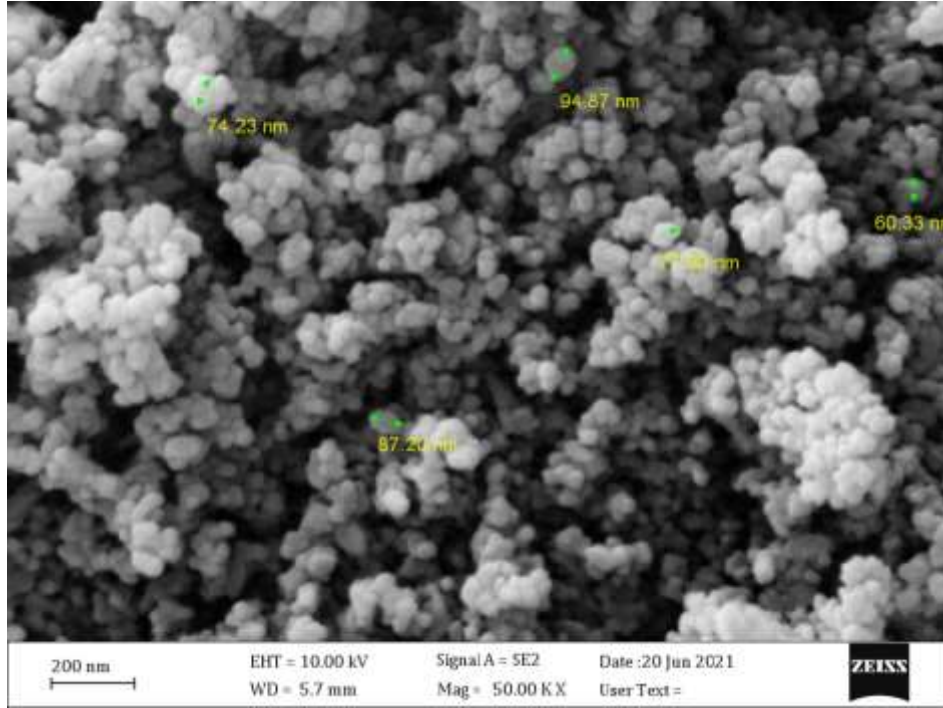
تم اجراء توصيف SEM بتحليل مورفولوجيا جسيمات ZnO النانوية للحصول على معلومات حول التركيب والتضاريس السطحية وبتباين شكل وحجم الجسيمات النانوية وتوزيعها تؤكد هذه الصور تكون جسيمات ZnO النانوية ويلاحظ من الشكل (5-4) وجود جسيمات ZnO النانوية الفردية بالإضافة الى عدد من العناقيد الناتجة من تكتل جسيمات ZnO النانوية ويلاحظ ان الجسيمات في الغالب تكون كروية الشكل وتتشكل في حبيبات اكبر مع عدم وجود شكل محدد لهذه التجمعات من الصورة يمكن أيضا ملاحظة ان حجم جسيمات ZnO النانوية يتراوح من (70nm – 55nm) [52].



الشكل (5-4) صورة SEM لجسيمات ZnO النانوية

7-4:- تحليل صور المجهر الماسح الالكتروني SEM لجسيمات MgO النانوية

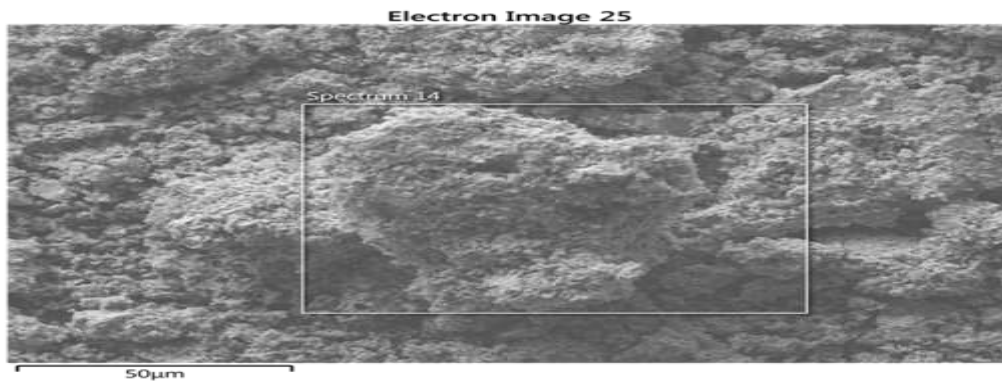
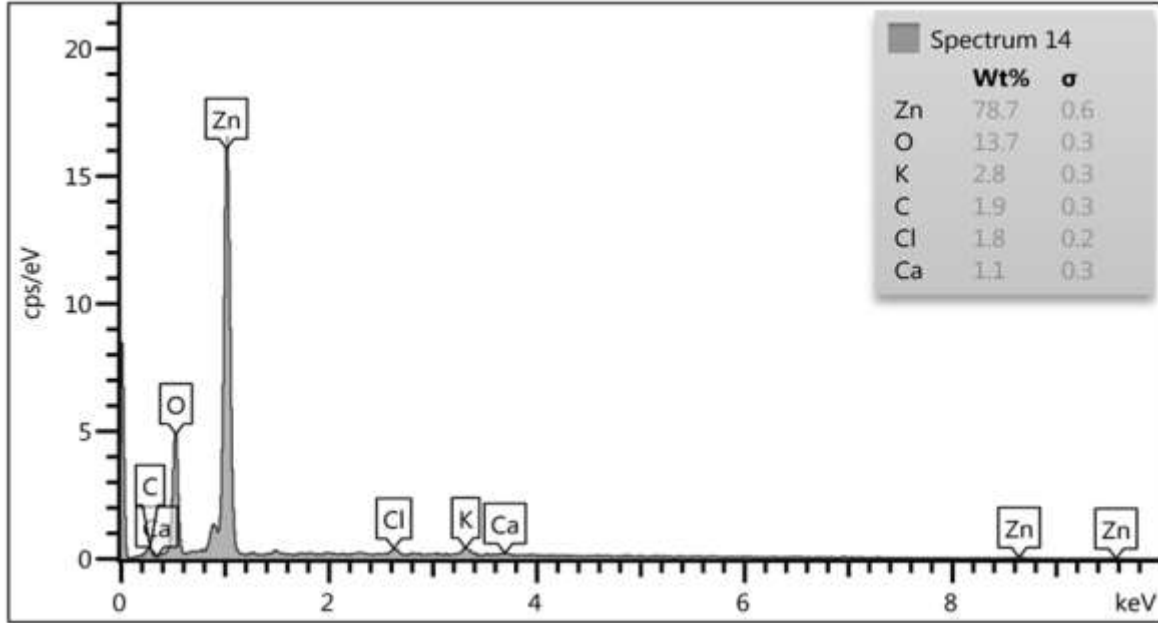
يوفر المجهر الالكتروني الماسح SEM معلومات حول شكل وحجم الجسيمات النانوية وتوزيعها يبين الشكل (6-4) جسيمات MgO النانوية المتشكلة وهي في الغالب كروية الشكل وذات حجم من (75 nm – 60 nm) وهي ضمن المدى النانوي وتكون موزعة بشكل متجانس مع وجود بعض العناقيد الناتجة عن تكتل جسيمات MgO النانوية الناتجة من عدم اكتمال التفاعل والى المركبات النباتية الموجودة في المستخلص النباتي. [53].



الشكل (6-4) صورة SEM لجسيمات MgO النانوية

8-4 :- تحليل EDX لجسيمات اوكسيد الزنك النانوي ZnO

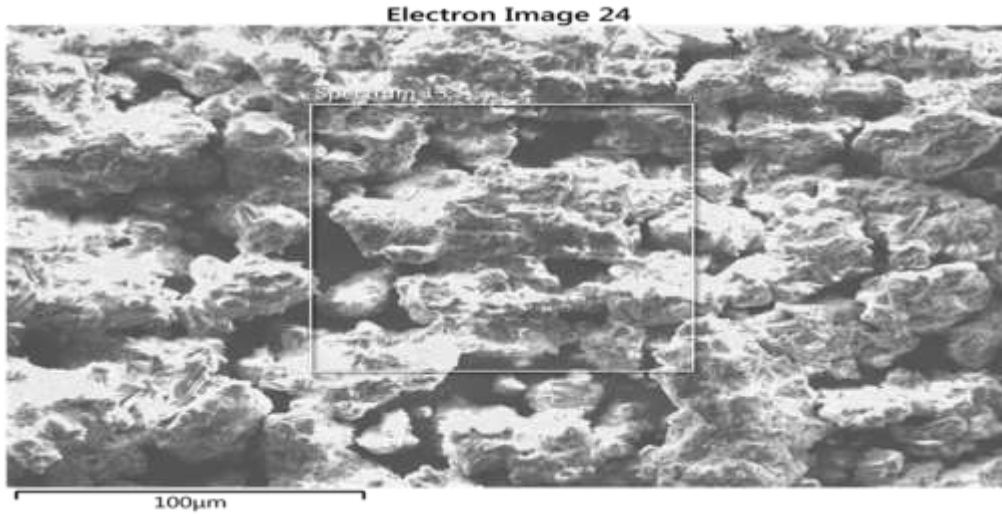
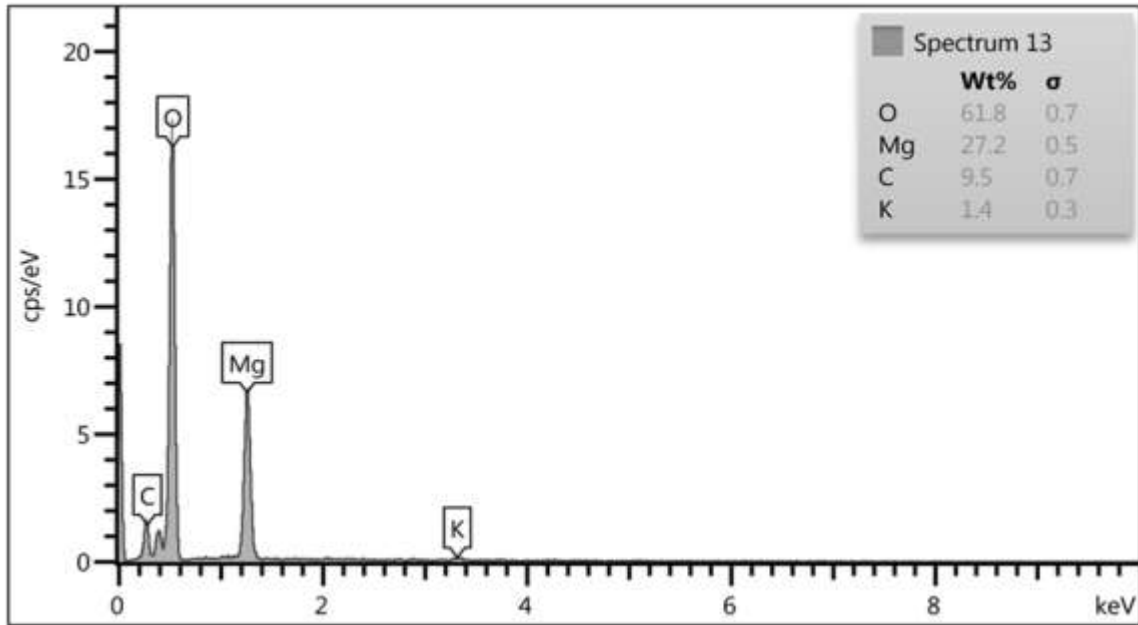
تم تحديد التركيب لعينة ZnO بأستخدام تقنية EDX . يوضح الشكل (7-4) طيف EDX لجسيمات اوكسيد الزنك النانوي التي تم الحصول عليها بطريقة التوليف الاخضر ويلاحظ ذروة عالية لكل من O و Zn وبنسب مختلفة 78.06 و 13.07 على التوالي ، بالإضافة الى ذلك تم تسجيل عناصر أخرى وتعود الى مركب النبات المستخدم (المستخلص النباتي) في تحضير ZnO NPs .



الشكل (7-4) طيف EDX لجسيمات اوكسيد الزنك النانوية ZnO

9-4:- تحليل EDX لجسيمات لاوكسيد المغنيسيوم النانوي MgO

تم التحقق من وجود جسيمات أوكسيد المغنيسيوم بواسطة EDX كما مبين في الشكل (8-4)، ويلاحظ ذروة عالية تعود للمغنيسيوم Mg والاكسجين O مما يدل على وجود مركب MgO وان ظهور عناصر ذرات اخرى مثل كاربون وبوتاسيوم في الطيف يرجع الى الجزيئات الحيوية الموجودة في مستخلص النبات والتي كانت بمثابة عامل أختزال وتغطية لإنتاج جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية .



الشكل (8-4) يوضح أطياف EDX لجسيمات أوكسيد المغنيسيوم النانوي MgO

الاستنتاجات

- 1- من خلال الطريقة الخضراء تم تحضير جسيمات اوكسيد الزنك وجسيمات اوكسيد المغنيسيوم بحجم نانوي من خلال مستخلص نبات البابونج
- 2- جسيمات اوكسيد الزنك النانوية ذات الحجم (70 nm – 55 nm) اصغر من حجم جسيمات اوكسيد المغنيسيوم النانوية (75 nm – 60 nm)
- 3- اوكدت الطبيعة البلورية لكل من اوكسيد الزنك النانوي ذو تركيب السداسي بطور Wurtzite في حين ان اوكسيد المغنيسيوم النانوي ذو تركيب مكعبي متمركز الاوجه Fcc

التوصيات

- 1- تصنيع مركب MgO بشكل قضبان نانوية (Nano rods)
- 2- تصنيع مركب ZnO بشكل قضبان نانوية (Nano rods)
- 3- دراسة الفعالية التثبيطية لكل من المركبين MgO ,ZnO ضد انواع مختلفة من البكتريا وتقييم فعاليتهما الحيوية
- 4- دراسة الفعالية التثبيطية لكل من المركبين MgO ,ZnO ضد انواع مختلفة من الفطريات وتقييم فعاليتهما الحيوية

المصادر

- [1] Fouad Nemer Al-Rifai "*Basic Concepts in Nanotechnology*" (2016-2015)
- [2] Cristina Buzea, Ivan Pacheco, and Kevin Robbie "Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity". *Biointerphases*. 2: MR17–MR71 (2007).
- [3] ASTM E 2456 – 06 "Standard Terminology Relating to Nanotechnology" (2017).
- [4] Fahlman , B. D. "Materials Chemistry". Springer, ISBN 140206119 .PP,(283-282),(2007)
- [5] Hassan Ezz Al-Din Bilal "*Nano and its applications*" pp:13-15, 2021
- [6] Colvin VL, Schlamp MC, Alivisatos A." Light emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer . *Nature*",pp:354–357;(1994)
- [7] Maysa Tawfiq Alloush, "*Biosynthesis of nanoparticles and their applications in the field of agricultural pest control*", *Arab Journal of Plant Protection*, Vol. 38, No. 4, pp. 267-280, (2020)
- [8] Paramasivam Deepak, Vadivel Amutha, Chinnaperumal Kamaraj , Govindasamy Balasubramani, Dilipkumar Aiswarya, Pachiappan Perumal," Chemical and green synthesis of nanoparticles and their efficacy on cancer cells", Elsevier Inc,(2019)
- [9] Hariprasad, S., Susheela Bai , Santhosshkumar, J., Madhu, C., and Sravani, D. "Green synthesis of copper nanoparticles by are-valanata leaves extract and their anti –microbial activities" . *International Journal of ChemTech Research* ,9 (2),98-105, (2016).

- [10] Nagajyothi, P. C., Muthuraman, P., Sreekanth, T. V. M., Kim, D. H., and Shim, J." Green synthesis: In-vitro anticancer activity of copper oxide nanoparticles against human cervical carcinoma cells". *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2), 215-225.(2017)
- [11] Gunalan Sangeetha a, Sivaraj Rajeshwari a, , Rajendran Venckatesh," Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties",Elsevier Ltd, *Materials Research Bulletin*, 46, 2560–2566,(2011).
- [12] Mahalingam Sundrarajan, Raja Gopal Rajiv Gandhi, Joghee Suresh, Samayanan Selvam, and Sundaram Gowri," Sol–Gel Synthesis of MgO Nanoparticles Using Ionic Liquid- [BMIM]BF₄– as Capping Agent", *American Scientific Publishers*, Vol. 4, 100–104,(2012)
- [13] Sagar Raut¹, Dr. P. V. Thorat, Rohini Thakre," Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using Ocimum Tenuiflorum Leaves", *International Journal of Science and Research (IJSR)*, Paper ID: SUB154428, ISSN (Online): 2319-7064,(2013).
- [14] S Krishna Moorthya, CH Ashokb, K Venkateswara Raob, C Viswanathana,"synthesis and CHARACTERIZATION OF MgONANOPARTICLES BY NEEM LEAVES THROUGH GREEN METHOD", *International Conference on Nano Science & Engineering Applications. ICONSEA, Proceedings 2*, 4360 – 4368, (2014).
- [15] Varsha Srivastava, Y.C. Sharma, Mika Sillanpää," Green synthesis of magnesium oxide nanoflower and its application for the removal of divalent metallic species from synthetic wastewater",(2015).
- [16] Taghreed Muslim Al-Saadi, Intisar Alawi Al-Aboudi, Issam Jassem Al-Khelaifawi, Tarek Abdel Reda Al Zaher, Samer Ghanem Majid, "*Preparation and Identification of Magnesium Oxide Nanoparticles Using Different Plant Extracts*" (2016)

[17] O.J. Nava, C.A. Soto-Robles, C.M. G_omez-Guti_erez, A.R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltr_an, A. Olivas, P.A. Luque , " Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles", Elsevier B.V, Journal of Molecular Structure,(2017)

[18] Rand Ali, Zainab J. Shanan¹, Ghada Muhammad Saleh, Quraysh Abass," Green Synthesis and the Study of Some Physical Properties of MgO Nanoparticles and Their Antibacterial Activity" Iraqi Journal of Science, Vol. 61, No.2, pp: 266-276,(2019).

[19] Mustafa Farag Abdel-Rawi, Hamid Khalid Ali, Ahmed Mishaal Muhammad, "*Preparation and characterization of magnesium oxide nanoparticles and studying their effect on the photophysical properties of polystyrene*" Journal of Education and Scientific Studies Chemistry Science, vol.15, NO.1,pp: 2413-4759, (2020)

[20] Manne Anupama Ammulu, K. Vinay Viswanath¹, Ajay Kumar Giduturi, Praveen Kumar Vemuri, Ushakiranmayi Mangamuri and Sudhakar Poda," Phytoassisted synthesis of magnesium oxide nanoparticles from Pterocarpus marsupium rox.b heartwood extract and its biomedical applications" Journal of Genetic Engineering and Biotechnology,(2021).

[21] Renata Dobrucka, "*Synthesis of MgO Nanoparticles Using Artemisia abrotanum Herbal Extract, Antioxidants and Photocatalysts.*"

[22] John Maxwell Cowley "*Diffraction Physics*" North Holland Publishing Company (1975)

[23] H.P. Myers "*Introduction to Solid State Physics*", 2nd Edition, Taylor & Francis (1997)

[24] Michel Ibrahim, Abu Suleiman and Fadi Farhat, "*Dictionary of Scientific Terms, (English, Arabic, French)*", Scientific Book House (2007).

[25] Wani.A, Khatoon.S, Ganguly.A, Ahmed.J, Ganguli.A, Ahmed.K [25] "*Silver Nanoparticles: Large-scale Solvent Thermal Synthesis and Optical Properties*" ,(2010)

[26] Subbaiah, Ypv, Prathap, Reddy, KTR [26], "*Applied Surface Science*" pp: (2415-2409) (2006)

[27] Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. "*Principles of Instrumental Analysis*" Thomson Brooks/Cole, (2007)

[28] Maria Kaliva, Maria Vamvakaki, " Polymer Science and nanotechnology" , Materials Science and Technology , PP:401-433 , (2020).

[29] Archana Yadav and T. Theivasanthi and P. K. Paul and K. C. Upadhyay, "Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles from Plant Growth Promoting Rhizobacteria *Pseudomonas sp*", Int. J. Curr. Microbiol.App.Sci , 4,(8),PP: 1057-1068, (2015).

[30] Xiaohua Huang , Mostafa A. El-Sayed "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy" ,University of Cairo Journal of Advanced Research, NO. 1. ,P:13-28, (2010).

[31] Skoog, Douglas.A , Donald M. Wist, F. James Holler "*Analytical Chemistry*" Introduction to Saunders Golden Oberst Series (1999)

[32] IET Nanobiotechnology, Volume 8, Issue 4, pp: (267-274)

[33] Elsevier, Volume 176, pp: (1133-1128), (2013)

[34]Eric Le Ru "Principles of surface Enhanced Raman Spectroscopy " 2009

- [35] William. L , Barnes, J.Roy Samble, Alixie.A Maradudin "*Modren Plasmons*", Elsevier Science, (2014)
- [36] Journal of Applied Physics, Volume 123, Issue 2, (2018)
- [37] Applied Physics, Volume 115, Number 1, pp: (255-245), (2014)
- [38] Dr. Hazem Falah Skaik, "*How the Scanning Electron Microscope Works*"
- [39] Science, Volume 317, Number 5842, pp. (1199-1196), (2007)
- [40] Muhammad Kazim, Electron Microscope Laboratory, Academic Departments, an article published on the website of the College of Science, University of Kufa, 27, February (2018)
- [41] Omar Abdel-Qader, "*The Microscopic Preparations*", p. (15), (2012).
- [42] Falah Hazem Skaik, "*The Book of Electronic Microscopes*", first edition, pp: (8), (2013)
- [43] Physico-Chemical Journal, Volume 113, Issue 17, pp. (1133-1129) (2009)
- [44] Vasily Dan Hodurapa, Wolfgang Unger, and Alexander Schard, "*Characterization of Nanoparticles: Measurement Processes of Nanoparticles*", Elsevier. (2019)
- [45] Frank Babick "*Particle suspensions and colloidal aggregates*" Springer (2016)
- [46] Joseph Goldstein, Joseph Autor Goldstein, Lehman, Dale E. Newbury, David C. Joy, Patrick Echlin, Charles E. Lyman, Eric Lehigh, Linda Sawyer, Distinguished Scientist at Oak Ridge National Laboratory and Director of the Electron Microscope Facility David C. Joy, Charles E. (Lehigh University Lyman, Bethlehem PA USA), JR Michael, Joy, Michael, Dale E. (National Institute of Standards and Technology Newbury, Gaithersburg MD USA), JR (Sandia National Laboratories Michael, Albuquerque NM USA) "*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*", Springer. (2003)

[47] Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Volume 149 PP: (143-148), (2015)

[48] Iraqi Journal of Science, Vol. 61, Issue 2, pp: (276-266), (2020)

[49] Abniel Machín, María Cotto, José Duconge, Juan Arango, Carmen Morant, Sergio Pinilla, Loraine Soto-Vázquez, Edgard Resto, Francisco Márquez "Hydrogen production via water splitting using different Au@ZnO catalysts under UV-vis irradiation", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2017).

[50] Diana C. Prado, Ingrid Fernández, Jorge E. Rodríguez-Páez "MgO nanostructures: Synthesis, characterization and tentative mechanisms of nanoparticles formation", Published by Elsevier B.V, (2020).

[51] D. H. Zhang, Z. Y. Xue, and Q. P. Wang, "Formation of ZnO nanoparticles by the reaction of zinc metal with aliphatic alcohols," Journal of Physics D, vol. 35, no. 21, pp. 2837–2840, (2002).

[52] Satyanarayana Talam, Srinivasa Rao Karumuri, and Nagarjuna Gunnam, Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles, International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology Volume 2012, Article ID 372505, 6 pages doi:10.5402/2012/372505 .

[53] A. Chinnammal Janaki, E. Sailatha, S. Gunasekaran, Synthesis, Characteristics and Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, S1386-1425(15)00193-6,

[54] H. Mirzaei and A. Davoodnia, Chin. J. Catal., 33, 1502 (2012).

Abstract

In this research, the plant extract of the chamomile plant was used to prepare two types of nanoparticles, ZnO and MgO, through the green biological method, under the same conditions in terms of reaction temperature (70 C°), reaction time (30min) and acidity (PH=7)

When the powders of the above two compounds were obtained, they were heat treated in a Hot Oven at a temperature of 400 C° during a period of 5 hours to get rid of the moisture of the powders and sinter the results to be ready for examination.

The nanoscale ZnO and MgO nanoparticles were characterized using several techniques, including XRD, ultraviolet-visible spectroscopy, and SEM scanning electron microscope. It was noted that λ_{max} equals 369 nm for the ZnO nanocomposite and λ_{max} equals 265 nm for the MgO nanocomposite. The crystalline nature of both zinc oxide nanoparticles and magnesium oxide nanoparticles was investigated by X-ray diffraction technique. The Fcc facets and when estimating the particle size through Debye Scherer equation, it was noted that the crystal sizes of magnesium oxide and zinc oxide were 11.585nm, 8.35 nm respectively, and this indicates that the particles are within the nanoscale.

The morphology of the particles of each of the two compounds, nano-magnesium oxide and nano-zinc oxide, was studied through the scanning electron microscope (SEM) technique. The formed magnesium oxide nanoparticles are mostly spherical in shape and with a size (75 nm - 60 nm) and they are distributed homogeneously with the presence of some clusters resulting from the agglomeration of magnesium oxide nanoparticles.

Ministry of Scientific Education
and Scientific Research
Anbar University
College of Applied Sciences - Heet-
Department of BioPhysics



Green Synthesis of Nanoparticles

by

- Ali Hashim Mohammed

- Mohaemen Baseem Aouf

- Noor Yousef Abdulhameed

- Batool Abdullah Fathi

*As a part of requirements for obtaining Bachelor's degree at the
University of Anbar/College of Applied Sciences/Heet,
Department of Biophysics*

Supervised by

Prof. Ghassan Adnan Naeem

Dr. Mawlood Me'jel Ali

2021 M

1442 H