

جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم



تحضير الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل ودراسة بعض تطبيقاته الحيوية

رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى
كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير
في علوم الفيزياء

من قبل:

هاله جاسم فيحان

بكالوريوس علوم فيزياء/كلية العلوم/جامعة ديالى 2017

بإشراف:
أ.م.د. عمار عايش حبيب

بإشراف:
أ.م.د. جاسم محمد منصور

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ
وَإِنَّهُمْ عِندَنَا لَمِنَ الْمُصْطَفَيْنَ الْأَخْيَارِ

﴿٤٧﴾

صدق الله العظيم

سورة ص اية ﴿٤٧﴾

الاهداء

اذا كان الاهداء يعبر ولو بجزء من الوفاء

فالاهداء

إلى منارة العلم ومعلم البشرية إلى قدوتنا الأولى وسيد الخلق إلى رسولنا الكريم

محمد (صلى الله عليه وسلم)

إلى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء، إلى الذي لم يخل بشيء من أجل دفعي في طريق
النجاح، إلى الذي علمني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر، إلى من رفعت رأسي عالياً

افتخاراً به

والذي العزيز

إلى النبيوع الذي لا يمل العطاء، إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها، إلى من أختص
الله الجنة تحت قدميها، إلى التي رأني قلبها قبل عينيها وحضنتني أحشائها
قبل يديها، إلى التي كانت دعواها لي بالتوفيق تتبعني خطوة خطوة في عملي

والدتي العزيزة

إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكراهم فؤادي، إلى من يحملون في عيونهم ذكريات
طفولتي وشبابي، إلى اخواني (عمر وعثمان وعلي) وإلى اخواتي (عبير واستبرق وزينب واساور)

اهدي ثمرة جهدي هذا

هاله

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على معلم البشرية
وهادي الإنسانية وعلى آله وصحبه أجمعين كل الشكر موصل أولاً لله
تعالى على فضله في التسهيل بإنجاز هذا العمل، فله الحمد أولاً وآخرأ.

يسعدني أن أهدي شكري وامتناني الى عمادة كلية العلوم في جامعة ديالى
ورئاسة قسم الفيزياء لمنحي هذه الفرصة العلمية. وكل الشكر والتقدير الى
أساتذتي الفاضلين أ. م. د. جاسم محمد منصور، وأ. م. د. عمار عايش حبيب
لتفضلهما بالإشراف على هذه الدراسة ولما قدماه لي من جهود كبيرة وتوجيهات
قيمة ومتابعة مستمرة طوال مدة البحث. والشكر والامتنان أهديه للأساتذتي
الافاضل في قسم علوم الفيزياء أ. د. نبيل علي بكر، أ. م. د. زياد طارق خضير،
أ. أسعد احمد كامل ، أ. م. د. ندى سهيل احمد ولجميع اساتذتي لما قدموه لي من
مساعدة والاسهام بإرائهم المهمة واقتراحاتهم القيمة والدعم المتواصل طيلة فترة
البحث اسأل الله لهم دوام الصحة والعافية وان يحفظهم لخدمة العلم. كما اتقدم
بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى قسم علوم الحياه وشكر خاص الى م. م. أفنان
صعب فيحان لما قدموه لي من يد العون والمساعدة في اتمام التطبيق
البايولوجي. والشكر والامتنان أهديه للأساتذة قسم هندسة المواد في كلية الهندسة
جامعة ديالى لمدهم يد العون ومساعدتي. واتقدم بجزيل شكري وامتناني الى
جميع منتسبي مكتبة كلية العلوم والى الذين لم يبخلوا بالعون والمساعدة
والنصيحة.

الخلاصة

تم في هذا البحث استخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل لتحضير أكسيد الزركونيوم النانوي إذ تم استخدام الليزر النيديميوم ياك النبضي (Nd:YAG) ذو الطول الموجي (1064 nm) لهدف من أكسيد الزركونيوم النقي المغمر في الماء المقطر. تم دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية والتي تتضمنت قياس حيود الأشعة السينية (XRD) وقياس طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويلات فورير (FT-IR) وقياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) وقياس مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis.) على التوالي لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة في السائل. كذلك تمت دراسة توزيع الحجم الحبيبي واستقرارية الجسيمات النانوية المحضرة في الماء المقطر باستخدام جهاز تشتت الضوء الديناميكي (Dynamic Light Scattering and Zeta Potential Analyzers). تم اختبار فعالية جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة مع جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوي والميكروية التجارية على بعض انواع البكتيريا التي شملت بكتيريا موجبة لصبغة كرام وهي بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*) وبكتيريا سالبة لصبغة كرام والتي شملت كل من بكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaeruginosa*) وبكتيريا الاشيريشيا القولونية (*Escherichia coli*).

نتائج دراسات حيود الأشعة السينية (XRD) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة والميكروية والنانوية التجارية تمتلك قمم حيود بلورية عند قيم 2θ تبلغ 28.30° و 31.59° و 27.97° المقابلة الى المستويات ($\bar{1}11$) و (111) و ($\bar{1}11$) على التوالي، لهم تركيب بلوريا متعددًا أحادي الميل لأكسيد الزركونيوم ZrO_2 طبقا للبطاقة (ICDD File No. 24-1165). تم حساب الأبعاد البلورية (الحجم البلوري) للعينات أعلاه من معادلة ديبياي شيرير، ووجد أن متوسط أبعاد البلورات حوالي 13.78 نانومتر و 12.78 نانومتر و 12.98 نانومتر على التوالي. أظهرت نتائج (XRD) أن جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة عبارة عن بنى نانوية بلورية.

نتائج قياس تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر أظهرت امتداد للأصرة الرابطة بين (Zr-O). بالتالي ان هذه النتيجة تؤكد تكوين جسيمات أكسيد الزركونيوم في المحاليل المحضرة. وكذلك أظهرت النتائج امتداد لأصرة (H-O) التي تعود الى جزيئات الماء المستخدمة في عملية التحضير.

من أجل التحقيق في الأشكال المورفولوجية للبنى النانوية لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) التي تم تحضيرها عن طريق الاستئصال بالليزر في السائل باستخدام أعداد مختلفة من نبضات الليزر بطاقة وتردد ثابتان لليزر، أجريت دراسات لمجهر الالكتروني الباعث للمجال (FE-SEM). أظهرت صور المجهر الالكتروني الباعث للمجال (FE-SEM) أنه من خلال زيادة عدد نبضات الليزر، تزداد أقطار الجسيمات النانوية. أيضاً أظهرت تراكمًا وعدم انتظام في الشكل تقريبا ذات اشكال كروية.

نتائج قياس تشتت الضوء الديناميكي (DLS) وقياس جهد زيتا (Zeta potential) لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر مستخدما عدد نبضات الليزر مختلفة وبطاقة وتردد ثابتين بينت أنّ بزيادة عدد نبضات الليزر يزداد متوسط الحجم الجسيمات. كذلك بينت أنّ عدم استقرارية جسيمات أكسيد الزركونيوم تزداد بزيادة عدد نبضات الليزر وكذلك زيادة في التكتلات والتجمعات.

تم دراسة أطيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis.) لمحاليل أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبطاقة وتردد ثابتين إذ ظهرت أطيف الامتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية قمم امتصاص في المنطقة فوق البنفسجية وكانت قمم الامتصاص عند (289-290 nm) وقد تمت ملاحظة أنّه كلما تزداد عدد نبضات الليزر تزداد شدة قمم الامتصاص.

تم اختبار تأثير محاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعده نبضات ليزر مختلفة وبطاقة وتردد ثابتين على البكتيريا التي شملت بكتيريا موجبة لصبغة كرام وهي بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*) وبكتيريا سالبة لصبغة كرام والتي شملت كل من بكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaeruginosa*) وبكتيريا الاشيريشيا القولونية (*Escherichia coli*) إذ أظهرت النتائج بأنّ لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية توافق حيوي جيد وذلك لأنها لم تظهر أيّ تأثير على البكتيريا المختبرة. وتم اختبار تأثير المساحيق المايكروية والنانوية لمادة أكسيد الزركونيوم المحضرة مرة في الماء المقطر والآخرى في الايثانول على البكتيريا المختبرة إذ أظهرت النتائج أنّ لجسيمات أكسيد الزركونيوم المايكروية والنانوية المحضرة في الماء المقطر لم تظهر أيّ تأثير على البكتيريا المختبرة ولكن جسيمات أكسيد الزركونيوم المايكروية والنانوية المحضرة في الايثانول ظهر لها تأثير على البكتيريا.

قائمة المحتويات		
رقم الصفحة	العنوان	
I	قائمة المحتويات	
VIII	قائمة الاشكال	
XIV	قائمة الجداول	
XVI	قائمة الاختصارات	
XVII	قائمة الرموز	
رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
الفصل الاول: المقدمة		
1	Introduction	المقدمة 1-1
2	Nanotechnology	تقنية النانو 2-1
3	Nanoscience	علم النانو 3-1
4	Nanomaterials	المواد النانوية 4-1
4	Nanoparticles	الجسيمات النانوية 1-4-1
4	Nanocomposites	المتراكبات النانوية 2-4-1
4	Nanocrystals	البلورات النانوية 3-4-1
4	Characteristics of Nano-Particles	خواص المواد النانوية 5-1
5	Optical Characteristics	الخواص البصرية 1-5-1

5	Mechanical Characteristics	الخواص الميكانيكية	2-5-1
5	Chemical Characteristics	الخواص الكيميائية	3-5-1
6	Electric Characteristics	الخواص الكهربائية	4-5-1
6	Magnetic Characteristics	الخواص المغناطيسية	5-5-1
6	Zirconium Dioxide (ZrO ₂)	ثنائي اوكسيد الزركونيوم	6-1
9	Zirconium Dioxide Uses	استعمالات ثنائي اوكسيد الزركونيوم	7-1
9	previous Studies	الدراسات السابقة	8-1
14	Aim of The work	هدف البحث	9-1
الفصل الثاني: الجزء النظري			
15	Introduction	المقدمة	1-2
16	Nano-Particles Synthesis	تحضير الجسيمات النانوية	2-2
16	Top-Bottom Method	طريقة الاعلى الى الأسفل	1-2-2
16	Down-Top Method	طريقة الاسفل الى الأعلى	2-2-2
18	Pulsed Laser Ablation in Liquid Technique	تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل	3-2
19	Pulsed Laser Ablation in Liquids (PLAL)	الاستئصال الليزري النبضي في السوائل	4-2

19	الاستئصال بالليزر وتكوين الجسيمات Laser Ablation and Particles Formation	5-2
20	ليات الاستئصال بالليزر Laser Ablation Mechanism	6-2
21	طور التسخين والانصهار Heating and Fusion Phase	1-6-2
22	Explosion Phase طور الغليان المتفجر	2-6-2
22	Plasma Forming Phase طور تكوين البلازما	3-6-2
23	Phase Solid Exfoliation طور التقشير الصلبة	4-6-2
23	طور الرش الهيدروديناميكي Hydrodynamic sputtering Phase	5-6-2
23	Phase Particles spallation طور تشظية الجسيمات	6-6-2
24	طور التتوي والتكاثف Nucleation and Condensation Phase	7-6-2
25	الجسيمات النانوية العالقة Nano-Particles Suspension	7-2
26	الطور الديناميكية لنمو الجسيمات النانوية Dynamic Phase for the Nano-Particles Growth	8-2
27	Colloids الغرويات	9-2
27	رنين البلازمون السطحي Surface Plasmon Resonance	10-2

30	تأثير معلمات الليزر على كفاءة الاستئصال Effect of Laser parameters on the Ablation Efficiency	11-2
30	الطول الموجي الليزري Laser Wavelength	1-11-2
31	امد النبضة Laser Pulse Duration	2-11-2
32	طاقة النبضة Pulse Energy	3-11-2
32	عدد النبضات Number of Pulses	4-11-2
32	معدل التكرار Repetition Rate	5-11-2
33	تقنية حيود الاشعة السينية X-ray Diffraction Technique	12-2
34	قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال Field Emission Scanning Electron Microscopes (FESEM)	13-2
35	نشئت الضوء الديناميكي و جهد زيتا Dynamic light scattering (DLS) and Zeta potential	14-2
38	التطبيقات الحيوية لاوكسيد الزركونيوم Biological Applications of Zirconium Oxide (ZrO ₂)	15-2
38	نشاط المضاد للبكتيريا Anti-Bacterial Activity	16-2
40	بعض انواع البكتيريا Some types of Bacterial	17-2

41	<i>Escherichia coli</i>	بكتيريا الاشيريشيا القولونية	1-17-2
21	<i>Pseudomonasaeruginos</i>	بكتيريا الزائفة الزنجارية	2-17-2
42	<i>Staphylococcus spp</i>	بكتيريا المكورات العنقودية	3-17-2
الفصل الثالث: الجزء العملي			
43	Introduction	المقدمة	1-3
44	Pulsed Laser Ablation in Liquid System	منظومة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل	2-3
44	The Laser used	الليزر المستخدم	1-2-3
46	Method Preparation Target	طريقة تحضير الهدف	2-2-3
47	Rotary base	القاعدة الدوارة	3-2-3
48	Liquid Used	السائل المستخدم	4-2-3
48	Preparation Solution Colloidal Nanoparticles	تحضير المحاليل الغروية النانوية	3-3
49	Prepare the glass bases	تحضير القواعد الزجاجية	4-3
49	Drop Casting Method	طريقة الطلاء بالتقطير	5-3
50	Synthetic and Optical Measuring devices	اجهزة القياسات التركيبية والبصرية	6-3
50	X-ray Diffraction measurement (XRD)	قياس حيود الاشعة السينية	1-6-3
51	Spectroscope Measurement(FT-IR)	قياس طيف الاشعة تحت الحمراء	2-6-3

51	قياس المجهر الالكتروني الباعث للمجال Field Emission Scanning Electron Microscopy	3-6-3
52	تشنتت الضوء الديناميكي وجهد زيتا Dynamic light scattering (DLS) and Zeta potential	4-6-3
52	القياس البصري Optical Measurement	5-6-3
53	الاجهزة والادوات المستخدمة في تطبيق البكتيريا Devices and Tools Used in the application of bacteria	7-3
54	طريقة العمل Method of Work	8-3
54	طريقة التعقيم Method of Sterilization	1-8-3
54	تخضير الاوساط الزرعية Preparation of Culture Media	2-8-3
55	تنشيط العزلات البكتيرية Activation of bacterial isolates	3-8-3
56	اختبار الحساسية Sensitivity Test	4-8-3
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة		
57	المقدمة Introduction	1-4
57	القياسات المستخدمة في دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية للمحاليل المحضرة. Measurements used in studying the structural and morphological properties of the prepared solutions	2-4
57	نتائج قياس حيود الاشعة السينية X-ray Diffraction Results (XRD)	1-2-4

63	نتائج قياس تحويلات فورير لمطياف الأشعة تحت الحمراء Fourier transforms of infrared spectroscopy Results (FTIR)	2-2-4
65	نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال Measurement the Field Emission Scanning Electron Microscopy Results	3-2-4
78	نتائج قياس تشتت الضوء الديناميكي Dynamic light scattering measurement Results	4-2-4
80	نتائج قياس جهد زيتا Zeta potential measurement results (Z- potential)	5-2-4
82	نتائج طيف الامتصاصية Absorbance spectrum Results	3-4
87	اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم على البكتيريا Test the effect Zirconium Oxide on Bacteria	4-4
87	اختبار تأثير محاليل أوكسيد الزركونيوم على البكتيريا Test the effect to Zirconium Oxide Solutions on Bacteria	1-4-4
89	اختبار تأثير مساحيق أوكسيد الزركونيوم على البكتيريا Test the effects of zirconium Oxide Powders on Bacteria	2-4-4
94	Conclusions	الاستنتاجات 5-4
95	Recommendations	التوصيات 6-4
96	المصادر References	

قائمة الاشكال		
رقم الصفحة	العنوان الشكل	الفقرة
الفصل الاول: المقدمة		
2	قياسات لأبعاد عدد من المواد المعلومة لنا تقدر بوحدة قياس طول مختلفة.	1-1
3	صف مكون من (13) ذرة من ذرات الهيدروجين.	2-1
6	التركيب الشبكي للزركونيا.	3-1
7	التحولات الطورية البلورية لثنائي اوكسيد الزركونيوم بحسب درجات الحرارة.	4-1
الفصل الثاني: الجزء النظري		
17	آلية تحضير الجسيمات النانوية (a) طريقة من الأسفل الى الأعلى (b) طريقة من الأعلى الى الاسفل [41].	1-2
17	مخطط لتحضير أنواع الجسيمات النانوية	2-2
20	عملية الاستئصال بالليزر (a) تأثير شعاع الليزر (b) تكوين الجسيمات النانوية .	3-2
24	رسم توضيحي يوضح (a) إزاحة المواد بواسطة التبخير (b) إزاحة المواد المنصهرة بفعل الضغط (c) طرد الذوبان المتفجر	4-2

26	مراحل نمو الجسيمات النانوية مراحل نمو الجسيمات النانوية (a) يمثل سقوط أشعة الليزر على الجزء الأمامي من سطح الهدف فسوف يتولد عمود بلازما من سطح الهدف (b) هو توسع البلازما تحت احتباس السوائل ومن ثم يتم انتقال الطاقة الى السائل المحيط على شكل طبقة بخار محيطة بسطح البلازما (c) توسع طبقة البخار تدريجيا في تجويف الفقاعة وتضغط البلازما لتقليل حجمها. نلاحظ أنّ بعض الجسيمات النانوية المتكونة في البلازما سيتم إطلاقها في الفقاعة (d) تنطلق جميع الجسيمات النانوية المتكونة في البلازما الى الفقاعة عندما تنطفئ البلازما (e) انهيار الفقاعة وتنطلق الجسيمات النانوية في السائل وتكون الغرويات.	5-2
29	تفاعل الجسيمات النانوية مع الضوء.	6-2
29	نموذج بسيط للبلازما (A) شدة جسيم ثنائي القطب (B) الإشعاع الرباعي للجسيمات الكبيرة.	7-2
33	حيود الأشعة السينية.	8-2
37	مخطط توضيحي لتشتت الضوء الديناميكي (DLS).	9-2
40	المخطط التوضيحي لاختراق الجسيمات النانوية والايونات للبكتيريا.	10-2
الفصل الثالث: الجزء العملي		
43	المخطط العملي لتحضير وفحص جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة في الماء المقطر باستخدام الليزر النبضي.	1-3
44	مخطط لتقنية الاستئصال الليزري النبضي.	2-3

45	صور جهاز الليزر المستخدم	3-3
46	مسحوق اوكسيد الزركونيوم المستخدم	4-3
46	شكل القرص (الهدف) بعد عملية الكبس	5-3
47	مكونات القالب المستخدم	6-3
48	القاعدة الدوارة	7-3
48	الماء المقطر المستخدم في تحضير المحاليل الغروية.	8-3
50	طريقة الترسيب باستخدام (Drop casting)	9-3
51	صورة جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء.	10-3
52	جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	11-3
53	مخطط لأجزاء جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية	12-3
55	بعض العزلات البكتيرية المنشطة (a) بكتيريا الاشيريشيا القالونية (<i>Escherichia coli</i>) (b) بكتيريا المكورات العنقودية (<i>Staphylococcus spp</i>) (c) بكتيريا الزائفة الزنجارية. (<i>Pseudomonasaer uginosa</i>)	13-3
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة		
58	حيود الاشعة السينية لجسيمات اوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي	1-4

59	البطاقة الدولية القياسية لأكسيد الزركونيوم المرقمة (1165-24)	2-4
60	حيود الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الزركونيوم المايكروبي	3-4
62	حيود الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الزركونيوم النانوي	4-4
64	تحويلات فورير لمطياف الأشعة تحت الحمراء لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر والمحضرة (a) بعدد نبضات (500, 1000, 1500, 2000 pulse) (b) بعدد نبضات (250, 750, 1250, 1750).	5-4
67	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (500 pulse).	6-4
68	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1000 pulse)	7-4
70	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1500 pulse)	8-4
71	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (2000 pulse)	9-4

73	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (250 pulse)	10-4
74	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (750 pulse)	11-4
76	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1250 pulse)	12-4
77	صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1750 pulse)	13-4
79	متوسط الحجم لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بعدد نبضات مختلفة لدالة لعدد نبضات الليزر	14-4
81	جهد زيتا لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء (a) بعدد نبضات (500 pulse) (b) بعدد نبضات (1000 pulse) (c) بعدد نبضات (1500 pulse) (d) بعدد نبضات (2000 pulse).	15-4
83	شكل المحاليل لجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل	16-4
84	طيف الامتصاصية لجميع محاليل اوكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي	17-4

85	طيف الامتصاصية لمحاليل اوكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي	18-4
86	الامتصاصية كدالة لعدد النبضات الليزر لجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بعدد نبضات مختلفة.	19-4
88	أختبار تأثير اوكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر على البكتيريا السالبة (a) البكتيريا الاشيريشيا القولونية (<i>E. coli</i>) (b) البكتيريا الزائفة الزنجارية (<i>Pseudomonasaeruginosa</i>).	20-4
89	أختبار تأثير اوكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر على البكتيريا الموجبة بكتيريا المكورات العنقودية (<i>Staphylococcus</i>).	21-4
90	اختبار تأثير اوكسيد الزركونيوم المايكروفي في الماء المقطر على البكتيريا المختبره.	22-4
91	اختبار تأثير اوكسيد الزركونيوم النانوي في الماء المقطر على البكتيريا المختبره.	23-4
92	اختبار تأثير اوكسيد الزركونيوم المايكروفي في الايثانول على البكتيريا المختبره.	24-4
93	اختبار تأثير اوكسيد الزركونيوم النانوي في الايثانول على البكتيريا المختبره.	25-4

قائمة الجداول		
رقم الصفحة	العنوان الجدول	الفقرة
الفصل الاول: المقدمة		
8	بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزركونيوم	1-1
الفصل الثالث: الجزء العملي		
45	مواصفات جهاز الليزر المستخدم	1-3
53	الأجهزة والأدوات المستخدمة في دراسة البكتيريا	2-3
55	الأوساط الزراعية المستخدمة في الدراسة	3-3
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة		
59	النتائج التجريبية والقياسية لقياس حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزركونيوم	4-1
61	النتائج التجريبية والقياسية لقياس حيود الاشعة السينية لمسحوق أوكسيد الزركونيوم المايكروبي.	2-4
62	النتائج التجريبية والقياسية لقياس حيود الاشعة السينية لمسحوق أوكسيد الزركونيوم النانوي..	3-4

65	اهتزاز الأواصر التابعة لمحاليل اوكسيد الزركونيوم النانوية	4-4
72	نتائج متوسطة أقطار الجسيمات التي حصل عليها من خلال قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).	5-4
78	نتائج متوسطة الأقطار الجسيمات التي حصل عليها من خلال قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).	6-4
79	نتائج تشتت الضوء الديناميكي لمحاليل اوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر.	7-4
82	نتائج قيم زيتا لمحاليل اوكسيد الزركونيوم المحضرة في الماء المقطر.	8-4
87	نتائج رنين البلازمون السطحي (SPR) والامتصاصية التي حصلنا عليها من طيف الامتصاصية	9-4

قائمة الاختصارات		
الاختصار	Meaning	المعنى
D.W	Distilled Water	ماء مقطر
XRD	X – Ray Diffraction	حيود الأشعة السينية
FT-IR	Fourier Transform Infrared	تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء
FE-SEM	field Emission Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال
ZrO ₂	Zirconium Oxide	أوكسيد الزركونيوم
PLAL	Pulsed Laser Ablation in Liquids	الاستئصال بالليزر النبضي في السائل
TEM	Transmission Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني النافذ
HRTEM	High-Resolution Transmission Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني النافذ عالي الدقة
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate	دوديسيل كبريتات الصوديوم
CVL	Copper Vapor Laser	ليزر بخار النحاس
Zr	Zirconium	الزركونيوم
SEM	Scanning Electron Microscopy	المجهر الإلكتروني الماسح
NPs	Nanoparticles	الجسيمات النانوية
DTS	Diametral Tensile Strength	قوة الشد
PMMA	Polymethyl Methacrylate	بولي ميثيل ميثاكريلات
PL	Photoluminescence	التألؤ الضوئي
SPR	Surface Plasmon Resonance	الرنين البلازمون السطحي
FWHM	Full Width at Half Maximum	عرض منتصف القمة
DLS	Dynamic Light Scattering	تشتت الضوء الديناميكي

قائمة الرموز		
وحدة القياس	المعنى	الرمز
kg/m ³	الكثافة	P
J/kg. °C	الحرارة النوعية	C _p
°C	درجة الحرارة	T
lw/m ² k	معامل التوصيل الحراري	K
-	انعكاسية السطح	R
eV/m ² .S	شدة الليزر	I ₀
cm ⁻¹	لمعامل الامتصاص	α
m	عمق	Z
J	الطاقة المسلطة	ΔE
J	الطاقة الحركية	ΔU
J/kg. C ^o	السعة الحرارية النوعية	C
Kg	كتلة	M
-	رتبة الحيود	n
nm	المسافة بين المستويات البلورية	d _{hkl}
Deg	زاوية براك	Θ
nm	الطول الموجي	λ
nm	الحجم البلوري	D
-	عامل التشكيل	K
rad	عرض المنحني عند منتصف القمة	β
g/mol	الوزن الجزيئي	Wt
Mol/L	Mol/L التركيز المولاري M	M

الفصل الأول

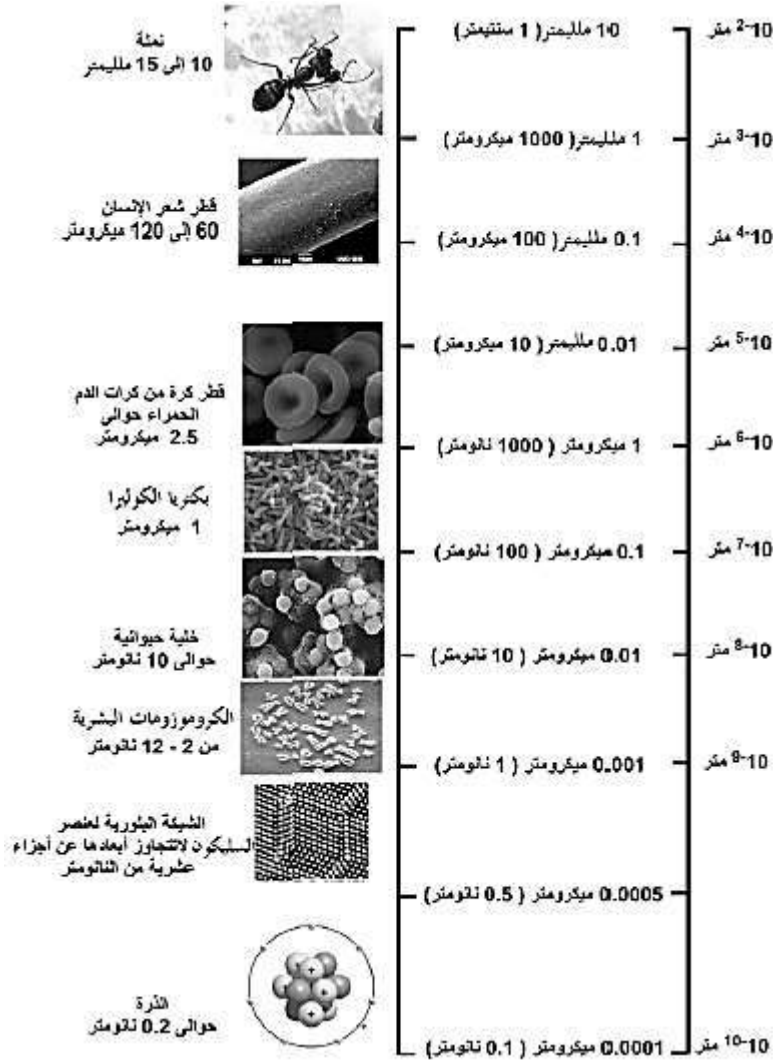
المقدمة

(1-1) المقدمة

Introduction

جذبت الصناعات الالكترونية والكهربائية اهتماماً بطريقتي تقليص حجم المادة المستخدمة في إنتاج وإخراج صناعات المواد الالكترونية والكهربائية لمستوى المايكروميتر وذلك قبل ظهور تقنية النانو في مطلع القرن الحالي. إذ تبين مدى أهمية تقليص حجم المواد لمكونات الأجهزة الالكترونية وذلك لإنتاج أجهزة أقل حجماً وذات كفاءة وجودة عالية وبأسعار مناسبة. وأصبح العالم يتغنون بالميكروميتر الذي استوحى منه الكثير من المصطلحات اللغوية التي لم توجد من قبل مثل تسمية لكائنات الدقيقة (Micro-organisms) والميكروسكوب (Microscope) والميكروويف (Microwave) والميكروفون (Microphone) والعديد من المصطلحات اللغوية ذات الارتباط بالوحدة المايكرومترية. وأدرك عالم الصناعات للحواسيب والهواتف النقالة والعديد من الأجهزة الالكترونية الحديثة بان القطع والأجزاء الالكترونية المايكرومترية قد بلغت قدرتها القصوى. يمكن إنتاج أجزاء أكثر تقدم بتقليص مكونات الترانزستورات لتكون أدنى من المايكروميتر. وقد أصبح بالمقدور على تقليص محتويات الترانزستورات لحجم النانو وأدى ذلك الى التسارع والكفاءة لدى الحواسيب والزيادة على مقدرتها بتخزين البيانات والمعلومات وبسبب هذا مكن من تقليص إحصامها وهبوط أسعارها والذي بلغ انتشارها الى ما هو عليه اليوم [1].

لتوضيح وحدة قياس النانومتر المستعملة لقياس إبعاد طول الأشياء الصغيرة للغاية واستيعاب مدى صغر الإحصام ومقياس الأجسام لذلك يمكن التعبير عنهم باستعمال هذه الوحدات. والتي تكون متباينة الأبعاد والاحجام ومن الامثلة على ذلك فان قياس قطر شعرة الانسان الواحدة يتراوح ما بين (60-120 μm)، و يعدُّ من وحدات القياس اطوال الأجسام الصغيرة ويساوي جزءاً من مليون جزء من المتر اي ما يساوي الف نانومتر و أن قطر شعرة رأس الانسان تساوي (120000-60000 nm) وأن قطر كرة واحدة من كريات الدم الحمراء لدى الانسان تساوي (2.5 μm). وأما في المقياس النانوي فإن قطر يساوي (2500 nm) وتبلغ أطوال بكتيريا الكوليرا (1 μm) أما بالمقياس النانوي فانه يساوي (1000 nm) [1]. والشكل (1-1) يبين قياسات لأبعاد عدد من المواد المعلومة لنا تقدر بوحدة طول مختلفة.



الشكل (1-1): قياسات لأبعاد عدد من المواد المعلومة لنا تقدر بوحدة قياس طول مختلفة [1].

(2-1) تقنية النانو

Nanotechnology

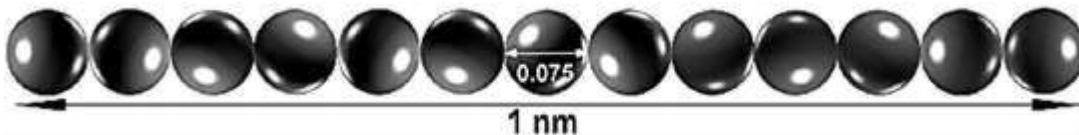
أصبحت تقنية النانو في مقدمة المجالات المهمة وإثارة لمجال علم الفيزياء والعلوم الأخرى وقد كانت معطاء كبيراً للثورات العلمية التي غيرت اتجاه التكنولوجيا في عديد من التطبيقات. وتعرف تقنية النانو بأنها عملية التلاعب والتحكم بأحجام ذرات المادة وأن هذه العملية مشابهة على الصعيد الهندسي في حجم النانو وأن عملية إنتاج الصناعة النانوية (Nanofabrication) مرتبطة بصورة تامة لهذه الهندسة. إن المواد في المجال النانوي تقدم مميزات وخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة ولهذا فقد تم استغلال هذه التقنية في تصنيع مواد جديدة وأجهزة وأنظمة ذات خصائص فريدة عن طريق السيطرة بشكل وحجم المواد في مجال النانو [2,3].

جاءت أهمية تقنية النانو من مقدرتها على إنتاج مواد ذات أحجام صغيرة. وإنتاج هذه المواد تعدُّ من أكفأ وأصغر المواد التي أنشأها الإنسان في تاريخ الأرض. إنَّ تكنولوجيا النانو تدخل في العديد من المجالات منها الهندسية والعلمية والطبية ومثالا على تلك المواد الفعالة النانوية وأنظمة النانو وأنظمة النانو البيولوجية وطب النانو البيولوجي والتي من المتوقع أن تعود بالكثير من التطبيقات والاستعمالات التي ستقلب الكثير من المفاهيم. ان إيجاد تعريف معين لتقنية النانو هو أمر صعب بسبب انخراطها وتعقيدها في مختلف المجالات التطبيقية. وان هذه المجالات ترى هذه التقنية من نافذة خاصة وعامة. ويمكن تعريف تقنية النانو على أنها تلك التقنية المتقدمة القادرة على دراسة واستيعاب العلم النانوي والعلوم الأخرى بمفهوم جديد مع توفر القدرة التكنولوجية على إنتاج المواد النانوية (Nanomaterials) والسيطرة في بنائها الداخلي بواسطة تجديد هيكلية وترتيب الجزيئات والذرات التي تتكون منها والحصول على مواد منتجة فريدة ومتميزة يمكن توظيفها في مجالات مختلفة [1].

Nano Science

(3-1) علم النانو

يقوم علم النانو بدراسة معالجة المواد على المقاييس الذرية والجزيئية وابتكار وسائل وتقنيات معينة والنانو الواحد هو جزء من المليار وهو وحدة قياس لأطوال الأجسام الصغيرة للغاية بمعنى ان الأجسام التي لا ترى بالعين المجردة الا تحت المجهر الالكتروني ومثال على ذلك البكتيريا والخلية الحية. ولا يختص علم النانو بمجال وإنما يهتم بدراسة خواص علوم المواد وارتباط علوم المواد مع الفيزياء كالهندسة الميكانيكية والهندسة الكيميائية والهندسة الحيوية ولهذه العلوم فروع واختصاصات متفرعة عدة كلها تهتم بخواص المادة على المقياس النانوي و إن علم النانو يتعامل بصورة أساسية مع إنتاج وتوصيف واستكشاف المواد التي تكون ذات بنى نانو مترية ولتوضيح ذلك فان النانو متر الواحد (1 nm) يساوي قياس لطول صف مكون من (13) ذرة من غاز الهيدروجين (H_2) وذلك عندما تكون موضوعة بعضها بجانب بعض و متراففة [4,5]. كما في الشكل (2-1).



الشكل (2-1): صف مكون من (13) ذرة من ذرات الهيدروجين [1].

(4-1) المواد النانوية Nanomaterials

تعرف بأنها المواد التي يكون لها مكونات تركيبية للمواد النانوية التي لها على الأقل بعد واحد في المقياس النانو وتحدد خواص هذه المواد بتركيبها في المقياس النانوي ونتيجة التقدم الذي بين على إمكانية التحكم في تكوين المواد سوف يكون هنالك إمكانية لتركيب مجموعة من المواد ذات مميزات واستخدامات ووظائف جيدة ومن هذه الأشكال هي [3,6].

(1-4-1) الجسيمات النانوية Nanoparticles

إنَّ الجسيمات التي تكون إبعاد قطرها ضمن مدى مقياس النانو تسمى بالجسيمات النانوية وتكون ذات خصائص فريدة وتعتمد هذه الخصائص على حجم الجسيمات بالمقارنة مع الجسيمات الأكبر من نفس المواد. ومن أهم الخصائص الفريدة للجسيمات النانوية هي التفاعلات الكيميائية والسلوك البصري الذي تتمتع به الجسيمات ويكون لها تطبيقات واسعة في المديات القصيرة كالطلاءات والعوامل المحفزة.

(2-4-1) المتراكبات النانوي Nanocomposites

المتراكبات النانوية عبارة عن جسيمات أو ألياف نانوية تضاف الى المواد خلال عملية تصنيعها، وان إضافة الجسيمات النانوية الى المواد يؤدي الى تحسين الخواص البصرية والخواص الميكانيكية والخواص الكهربائية والحرارية والعزل الكهربائي.

(3-4-1) البلورات النانوية Nanocrystals

البلورات النانوية هي مركبات وبلورات عناصر تكون أبعادها ضمن المجال النانوي وتكون المسافة متساوية بين الذرات والجزئيات ايضا ويكون للبلورات النانوية مميزات تميزها عن المواد الأخرى التي تكون بحجم اكبر لنفس المواد وان البنى البلورية الناتجة تكون على اختلاف أو تماثل للمواد الأكبر حجما من نفس المادة. وهنالك الكثير من التطبيقات المهمة للبلورات النانوية المنتجة من أشباه الموصلات والمعادن ومنها الالكترونيات البصرية و يكون لها المقدرة على تغيير الأطوال الموجية للضوء وهنالك تطبيقات أخرى لها مثل دايمود انبعاث الضوء والخلية الشمسية والمتحسسات.

(5-1) خواص المواد النانوية Characteristics of Nano-Particles

في هذا الجزء سنلقي الضوء على أمثلة من خواص المواد النانوية المختلفة وسنوضح بعض الخصال التي لم تكن معروفة من قبل.

Optical Characteristics

(1-5-1) الخواص البصرية

لقد اهتم العلماء والباحثين بخواص المواد النانوية في مجال البصريات وذلك نظرا لخواص المواد النانوية الغير مسبوقه التي تمتلكها هذه المواد إذ ان خواصها البصرية تختلف عن المواد ذا الجسيمات الكبيرة الحجم. وان فحص الخواص البصرية يعتمد على كل من شكل وحجم الجسيمات النانوية وكذلك يعتمد على امتصاص الرنين البلازمون السطحي العالي (SPR) للمنطقة المرئية من طبق الاشعة الكهرومغناطيسية في المعادن وأشباه الموصلات تظهر الخواص البصرية تغيرات كبيرة مثل اللون وهذا يحدث نتيجة تغير حجم الجسيمات [7].

Mechanical Characteristics

(2-5-1) الخواص الميكانيكية

إن إنتاج الجسيمات النانوية سيؤثر على خواص المادة ويميزها عن مثيلتها من المواد التي يكون لها نفس التركيب الكيميائي. للمادة خواص ميكانيكية ومن أهم تلك الخواص المستفيدة من تصغير إجمام المواد هي ارتفاع قيم الصلادة (Hardness) للمواد الفلزية وسبائكها وكذلك ارتفاع مقاومتها (Strength) لمواجهة الاجهادات المختلفة الواقعة عليها من خلال تصغير مقاييس جسيمات المادة والتحكم في ترتيب ذراتها. يؤدي تصغير إجمام جسيمات المواد السيراميكية الى اكتساب هذه المواد المزيد من المتانة (Toughness) وهذه الصفة لا توجد في المواد السيراميكية المعروفة بهشاشتها (Brittleness) ومقاومتها للتشكيل (Deformation) وان تطوير المواد السيراميكية وارتفاع قابليتها للتشكيل ومتانتها وتحمل اجهادات الصدم يؤدي الى إنتاج مواد جديدة من تلك المواد والتي تجمع بين صفة قابلية التشكيل ومتانة عالية وامتلاكها صلادة فائقة ومقاومة إجهاد عالية وهذا كله من خلال تصغير إجمام الجسيمات الى اقل من (10nm). اذ ان يمكن القول على ان الخواص الميكانيكية تعمل على تحسين وتطوير خواص المواد المنتجة ورفع كفاءتها بواسطة التحكم في مقاييس إبعاد الجسيمات الناتجة لتكون اقل من (100 nm) [1].

Chemical Characteristics

(3-5-1) الخواص الكيميائية

ان الزيادة الكبيرة الحاصلة في مساحة سطح الجسيمات النانوية وكذلك وجود عدد كبير جدا من ذرات المادة على أسطحها الخارجية هما العاملين الأهم والمؤثرين على زيادة النشاط الكيميائي للمواد النانوية وهذا يجعلها من المواد المرغوبة استخدامها في التطبيقات الكيميائية المختلفة. ان المحفزات النانوية (Nano Catalysts) التي تكون مؤلفة من جسيمات فائقة النعومة

وتكون مقاييس أقطار حبيباتها الداخلية لا تتعدى (100 nm) تعد من أهم الأمثلة التطبيقية لهذه المواد وأكثرها انتشاراً وهذا يعني أن عند استخدام محفزات نانوية حبيبية فإن فعالية هذه المحفزات تكون أكبر بكثير من المحفز الكيميائي لنفس النوع ولكن أحجام حبيباته كبيرة [1,8,9].

Electric Characteristics (4-5-1) الخواص الكهربائية

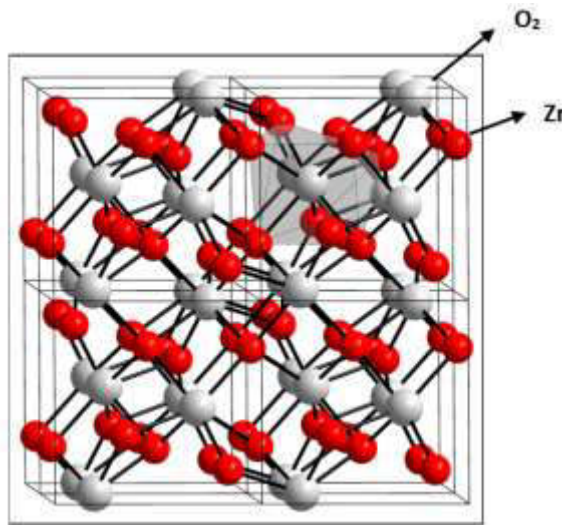
إنَّ تحضير إجمام جسيمات المواد النانوية يؤثر على الخواص الكهربائية لتلك المواد إذ أنَّ قدرة المواد تزداد على التوصيل الكهربائي لذلك تستخدم المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة وفي الشرائح الإلكترونية في الأجهزة الحديثة وتكون ذات مواصفات عالية [1,10].

Magnetic Characteristics (5-5-1) الخواص المغناطيسية

إنَّ حجم الجسيمات النانوية وتزايد مساحتها السطحية الخارجية تؤدي إلى زيادة قوة المغناطيس وشدته وهذا يعني ان القوة المغناطيسية تعتمد كلياً على إجمام إبعاد تلك المواد المصنوع منها المغناطيس [1].

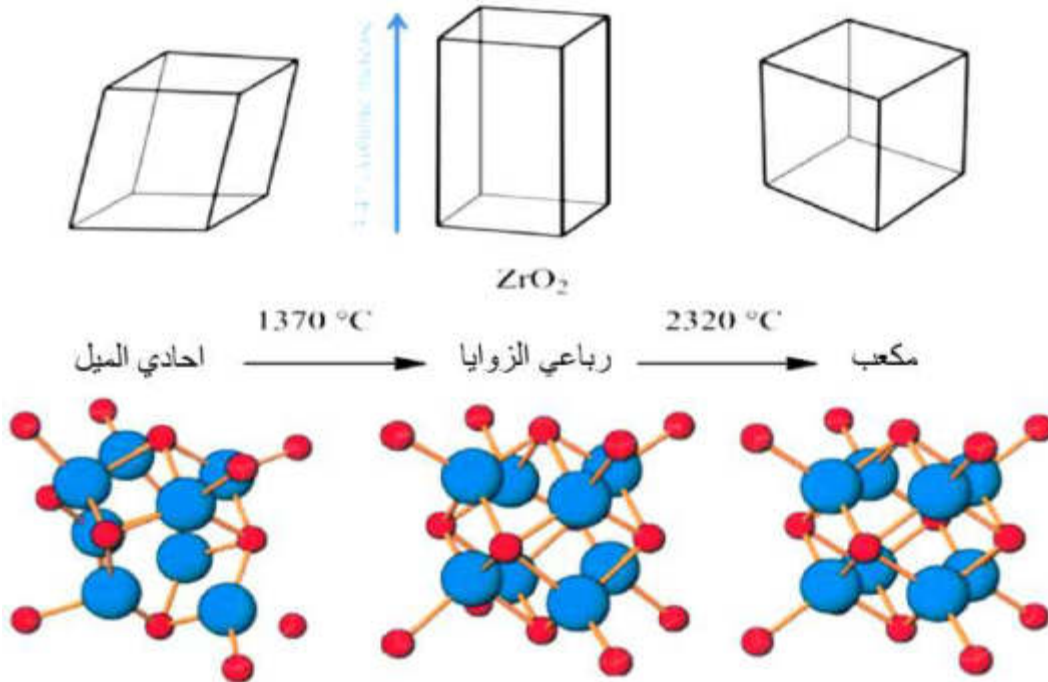
Zirconium Dioxide (ZrO₂) (6-1) ثنائي أكسيد الزركونيوم

يعرف ثنائي أكسيد الزركونيوم باسم الزركونيا (Zirconia) وهو عبارة عن بودة بيضاء (مسحوق ابيض اللون) متعدد الأطوار يمكن أن تكون بلورته أحادية الميل (Monoclinic) أو رباعية الزوايا (Tetragonal) أو مكعب (Cubic) [11] كما في الشكل (3-1).



الشكل (3-1): التركيب الشبكي للزركونيا [12].

وعادة ما يكون هيكل الزركونيا البنية البلورية أحادي الميل وتكون درجة حرارته مستقرة عند درجة حرارة الغرفة ويتكون عند درجة حرارة ما بين (400-1170 °C). وإن وصلت درجة حرارته فوق (1170 °C) فسوف يتحول إلى طور رباعي الزوايا ويكون هذا الطور للزركونيا مستقر حتى (2370 °C). يتميز أكسيد الزركونيوم الرباعي بخواص مهمة فهو يعد من المواد التي لها موصلية أيونية جيدة و توصيل حراري منخفض وكذلك يتميز بدرجات حرارة الانصهار المرتفعة وله ثبات ضد الأشعة المتأينة ويمتلك معامل انكسار عالية [13,14,15]. تحدث شقوق نتيجة للتحويل بين المراحل البلورية وتسمى هذه الشقوق بالشقوق المايكروية والذي يتميز بها الطور الرباعي، ويكون الطور الرباعي مقيدا من ناحية التغير الحراري وهذا التغير يحدث بصورة عكسية من الطور المكعب إلى الطور الرباعي الزوايا ثم إلى الطور الأحادي عند عملية التبريد ويرافق مراحل التحويل حصول تغير في حجم البنى البلورية [16]. وإذ تعدت درجة حرارة الزركونيا فوق الـ (2370 °C) فسينتج طور مكعب من الزركونيا الذي يتكون عند درجة حرارة تتراوح ما بين (2600 – 2370 °C) ويكون الأكثر استقرارا ويسمى بالأغلب بالماس الوهمي لأنه يدخل في صناعة الحلي بصورة كبيرة. ويؤثر تحول طور الزركونيا على كثافته وخصائصه الفيزيائية فيكون التركيب الرباعي والتركيب المكعب للزركونيا أعلى كثافة ودرجة حرارة أعلى للبلورة مقارنة بالتركيب الأحادي للزركونيا. والشكل (1-4) يبين آلية التحولات البلورية بالنسبة لدرجات الحرارة لثنائي أكسيد الزركونيوم [11].



الشكل (1-4): التحولات الطورية البلورية لثنائي أكسيد الزركونيوم بحسب درجات الحرارة [17].

تحتوي الزركونيا على فجوة ذات نطاق واسع تبلغ حوالي (5.0-5.5 eV) بحسب طوره إذا كان (مكعب أو رباعي أو أحادي أو غير متبلور) وطريقة تحضيره [11]. إنَّ الزركونيا النانوية جذب تحضيرها اهتماما كبيرا من قبل العديد من العلماء والباحثين نظرا لخصائصها المحددة مثل موصلية الحرارية المنخفضة والصلابة العالية والقوة الميكانيكية والمميزات العازلة والفعالة والثبات الحراري الجيد والثبات الكيميائي ومؤشر الانكسار العالي وصلابة الكسر العالية ومقاومة الصدمات الحرارية العالية. وتوجد في الطبيعة مترابطة مع (الصوديوم والكالسيوم والحديد والسيليكون والتيتانيوم والثوريوم والأوكسجين) وبالإمكان ان نستحصل على مادة الزركونيا من سليكات الزركونيا ($ZrSiO_4$) والزركون (Zircon) متكون كيميائيا من (67.2%) زركونيا و (32.8%) سليكا. توجد مادة الزركون بكثرة في الصخور المتحولة والبركانية ويوجد ايضا بجانب السليكا وبمعنى آخر يتواجد في الصخور التي تحتوي بنسب عالية من السليكا مثل (الكرانوديوريت، السواني، المونزونيت والكرانيت) [11,18]. والجدول (1-1) يبين خصائص أوكسيد الزركونيوم.

الجدول (1-1): بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الزركونيوم [19].

المعلومات	أوكسيد الزركونيوم
الصيغة الكيميائية	ZrO_2
اللون	مسحوق ابيض
الوزن الجزيئي (g/mol)	123.22
الكثافة (g/cm^3)	5.85
نقطة الانصهار ($^{\circ}C$)	2680
نقطة الغليان ($^{\circ}C$)	4300
التركيب البلوري	أحادي الميل ورباعي ومكعب
فجوة الطاقة (eV)	6-4

(7-1) استعمالات ثنائي أكسيد الزركونيوم Zirconium Dioxide Uses

إنّ لثنائي أكسيد الزركونيوم استعمالات في الصناعات الحرارية وهذا ما يجعله يتصف بمتانة عالية (High Strength) عند درجات حرارة الغرفة وتبقى محافظة على هذه الصفة حتى إذا بلغت درجات حرارة عالية (أكثر من 1500°C) مما يجعلها مناسبة في صناعة بطانة الأفران وتكون مفيدة في صناعة البنادق (Crucible). ولأنها أيضا تتصف بمقاومتها بتفاعلها مع المعادن المنصهرة وذلك بسبب التمدد الحراري المنخفض لها وكثافتها الحجمية العالية وموصليتها الحرارية المنخفضة. تتم إضافتها إلى مادة الالومينا (Al_2O_3) لتحسين متانة الكسر (Fracture Toughness) للسيراميكيات الالومينا لأنّ مادة الالومينا تمتلك خواص ميكانيكية مميزة كالصلادة والمتانة العالية وتكون ذات استقرار كيميائي جيد ولكن تمتلك ضعف ضد متانة الكسر. وقد تم استخدامها في المرايا الليزرية ومرشحات التداخل واسعة النطاق والموصلات الأيونية والتحفيز الضوئي والمجسات والطلاءات ومعالجة مياه الصرف ووقود الخلايا وأجهزة الذاكرة [18]. وتستهلك أيضا في مجال التعويضات السنية من أجل بناء هياكل التيجان والجسور والتي تغطي فيما بعد بالخزف. واستعملت حديثا في مجال تغليف أجهزة الهاتف المحمول من قبل شركة ابل ووضعت براءة اختراع لها سنة 2006 وذلك باستبدال أغلفة الألمنيوم بأغلفة سيراميك مصنوعة من الزركونيا وهذا حسن من انتقال موجات الراديو دون الحاجة لاستخدام هوائي خارجي [20,21].

previous Studies

(8-1) الدراسات السابقة

• قام الباحث (Borodina) وآخرون سنة (2014) بتصنيع جسيمات نانوية (ZrO_2) بواسطة الاجتثاث بالليزر في السوائل. استخدم ليزر بخار النحاس (CVL) مع متوسط عال القدرة (9-10 W) و أمد النبضة (20 nm) و بتردد (10 KHz). يتم تشغيل ليزر بخار النحاس (CVL) بطول موجتين (578, 510 nm). وتم تحضير البنى النانوية لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) عن طريق الليزر و كان هدف الزركونيوم موضوع في الماء المقطر ودوديوسيل كبريتات الصوديوم (SDS) أنماط حيود الأشعة السينية و مطياف رامان تظهر ميزة مثيرة للاهتمام و هي مرحلة غير متبلورة في توليف المنتج و ينتج جسيمات نانوية لأكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بثلاث أطوار و هي أحادي الميل و رباعي الزوايا و مكعب. استخدم دوديوسيل كبريتات الصوديوم (SDS) كوسط مائي في تحضير الزركونيا ساعدت لتحقيق الاستقرار في ارتفاع درجة الحرارة [22].

• قام الباحث (Hamza) سنة (2014) باستخدام الشعاع الليزري لإنتاج الجسيمات النانوية ومسحوق مايكروني لماده الزركونيا. وأظهرت فحوصات الأشعة السينية أنّ الجسيمات النانوية المنتجة هي زركونيا. وأظهرت تحاليل الفحص المجهرى للقوة الذرية أنّ الحجم جسيم الزركونيا هو (46 nm) ولم يكن هناك أيّ مادة أخرى. وأصبح متوسط القيمة الفعالة بعد استخدام شعاع الليزر (0.743 nm) بينما قد كان (2.33 nm) قبل الاستخدام. إنّ مخطط التوزيع الحبيبي قبل وبعد استخدام شعاع الليزر يكون حجم الجسيمات من (100-400 nm) إلى (20-80 nm). وتم فحص الجسيمات النانوية باستخدام مجهر الالكتروني الماسح [23].

• قام الباحثان (Gololobova and karpukhin) سنة (2015) بتحضير جسيمات الزركونيا النانوية باستخدام ليزر بخار نحاس (CVL) بمعدل طاقة عالي تقريبا (9 – 10 W) وأمد النبضة (20 ns) و تردد (20 KHz) من النبضات في وسط مائي مع إضافة خافض للتوتر السطحي. وتمت دراسة الخصائص البصرية والخصائص التركيبية بواسطة حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني النافذ (TEM) وتحليل رامان. يشير حيود الأشعة السينية وأطياف رامان إلى ميزة مثيرة للاهتمام وهي غلبة طور ثنائي أكسيد غير متبلور في النتائج ووجود جميع الأطوار الثلاث من أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) الطور الأحادي و رباعي و المكعب. وأنّ استخدام الوسط السائل دوديسيل كبريتات الصوديوم (SDS) في تحضير الزركونيا كان عامل استقرار في الطور المكعب و الطور الرباعي. بالإضافة إلى ذلك يتم تسجيل حقيقة تخليق مركب نانوي غير عضوي (Zr + SDS) [24].

• قام الباحث (Abdullah) وآخرون سنة (2016) بدراسة النشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية ضد بعض البكتيريا المسببة للأمراض. أظهرت النتائج أنّ الجسيمات النانوية من أكسيد الزركونيوم لها نشاط مضاد للبكتيريا على بعض العزلات وكان النشاط المضاد للميكروبات لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية ضد البكتيريا الأخرى سلبياً. وتم إجراء قياس تحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية وكذلك قياس حيود الاشعة السينية (XRD) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية و أظهرت نتيجة التبلور الحيوي على سطح الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم. وكان متوسط حجم الجسيمات النانوية ما يقرب من (29.8 nm) [25].

• نجح الباحث (Gondal) وآخرون سنة (2017) بتحضير الجسيمات النانوية من الزركونيا في ثلاث أوساط مائية مختلفة (الماء منزوع الايونات، الايثانول، الأسيتون) باستخدام

ليزر النبضي Nd:YAG مع ظروف تشغيل وهي طول الموجي لليزر هو (532 nm) وعرض النبضة (5 ns) وبتردد (10 Hz) وطاقة الليزر تبلغ (350 mJ) كمصدر للإشعاع. وتم دراسة الخصائص التركيبية للجسيمات النانوية و أظهرت النتائج إن أفضل وسط مائي لتحضير الجسيمات النانوية (ZrO_2) هو الماء. وتم دراسة الخواص البصرية للجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2) المحضرة بواسطة جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible) وتحويلات فورير للاشعة تحت الحمراء (FTIR) وكشف (UV-Visible) أنّ الجسيمات النانوية المنتجة في الماء تمتص امتصاصاً أعلى من الايثانول والأسيتون وتم حساب فجوة الطاقة في الجسيمات النانوية (ZrO_2) في الماء الايثانول والأسيتون — (4.94, 5.22, 5.19 eV) على التوالي. حقق تحليل (FTIR) المجموعة الفعالة للجسيمات النانوية (ZrO_2) في الأوساط السائلة الثلاث. وأظهرت نتائج دراسة تحليل المجهر الالكتروني النافذ (TEM) الذي يؤكد ان جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2) المنتجة في الأوساط الثلاثة كروية الشكل وحجمها يتراوح بين (10–50 nm)[11].

• قام الباحث (Rose Venis) وآخرون سنة (2017) بدراسة النشاط المضاد للميكروبات والتطبيقات المضادة لتسوس الأسنان باستخدام الجسيمات النانوية المحضرة من أوكسيد الزركونيوم. تم تمييز الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم بعدة قياسات منها قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية وتحويلات فورير للاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وحيود الاشعة السينية (XRD) والتي حددت تكوين الجسيمات النانوية لاوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وطبيعتها البلورية. كشف قياس المجهر الالكتروني الماسح (SEM) عن أشكال الجسيمات النانوية وكذلك أيضاً حدد قياس المجهر الالكتروني النافذ (TEM) حجم الجسيمات النانوية. تم فحص النشاط المضاد للميكروبات لتراكيز مختلفة من الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم ضد البكتيريا موجبة بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus aureus*) وبكتيريا العصوية الرقيقة (*Bacillus subtilis*) والبكتيريا السالبة بكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonas aeruginosa*) بكتيريا الاشيريشيا القولونية (*Escherichia Coli*). تم توضيح الدور الوقائي لجسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوي في مسار تسوس الأسنان ومن ثم استنتج أنّ جسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية تمتلك تطبيقات حيوية قابلة للتطبيق [26].

• ركز الباحث (Albadr) سنة (2018) على تأثير الجزيئات النانوية للزركونيا بتركيز مختلف من و الخواص الفيزيائية والميكانيكية لمركبات الأسنان. وقد تم خلط ستة مركبات الأسنان خاضعة للاختبار والتي تحتوي على كمية مختلفة من الجزيئات النانوية للزركونيوم

(30 wt%, 70 wt%) Bis-GMA/TEGDMA مع مصفوفة (1, 3, 5, 7, 10 wt %) والتحقق باستخدام اختبارات مختلفة وتم قياس الزيادة الحجمية بعد التخزين في الماء لمدة 180 يوماً. يضاف الى ذلك قد تم قياس قوة معامل الانثناء وأظهرت النتائج أن المركبات المحضرة المحتوية على جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO₂NPs) ارتفاعاً ملحوظاً في امتصاص الماء والذوبان وزيادة الحجم بالمقارنة مع مجموعة التحكم. زاد امتصاص الماء والذوبان مع زيادة تركيز جزيئات الزركونيا النانوية. ويتراوح عمق المعالجة للمركبات المركبة التي تم اختبارها من (2.3-2.94 mm) وقد أظهر المركب الذي تم اختباره بنسبة (1 %) أعلى قوة انثناء (118.98 MPa) وأدنى ملاحظة لـ (47.32 MPa) هي (10 wt%) وقد أظهر المركب الذي يحتوي على أقل كمية من (1 wt%) من جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO₂NPs) أعلى قيمة لقوة الانحناء وقيم (DTS) الأعلى وأدنى قيمة للامتصاص وقابلية الذوبان. يبدو أن التركيز الأمثل لجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO₂NPs) هو (3 wt%) وهو الأعلى والذي حسنت من خصائص المركبات. وأن النتائج التي قد تم الحصول عليها في هذه الدراسة أظهرت أن الخصائص الفيزيائية والميكانيكية يمكن استخلاصها إضافة كمية مختلفة من جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO₂NPs) المضافة إلى الحشو والممتزج بـ (Bis - GMA) والذي تؤثر على الخصائص الفيزيائية والمعدنية. ويزداد امتصاص المياه وقابليتها للذوبان مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية بالإضافة إلى زيادة الحجم وتقليل مقاومة الانثناء و (DTS) عند زيادة الجسيمات النانوية لاوكسيد الزركونيوم (ZrO₂NPs). إن دمج (ZrO₂NPs) بكميات دقيقة تبلغ حوالي (1 wt%) سيؤثر إيجاباً على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمركب. دمج نسبة عالية من الوزن من جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO₂NPs) من شأنه أن يؤثر سلباً على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمركب [27].

• قام الباحث (Gad) وآخرون سنة (2019) بدراسة تقييم تأثيرات التعزيز الهجين لجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية والألياف الزجاجية بنسب مختلفة على قوة الانثناء والصدمات لقاعدة أسنان بولي مثيل ميتاكريلات (PMMA). تم تصنيع مجموعة من (160) عينة من راتنجات الأكريليك المبلعمة بالحرارة باستخدام تقنية حمام الماء. إما بالنسبة للمجموعة الضابطة فلم تتلقى العينات أي إضافات وبالنسبة لمجموعة الاختبار تمت إضافة تراكيز مختلفة من الألياف الزجاجية وجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية عند (5%) من بوليمر (PMMA). وكانت نسب تراكيز (النانو زركونيوم-الألياف الزجاجية) على النحو الآتي: (0% - 5%) (1% - 4%) (2% - 3%) (2.5% - 2.5%) (2% - 3%) (3% - 2%) (4% - 1%) و (5% - 0%). وتم

قياس قوة الانثناء باستخدام اختبار الانحناء ثلاثي النقاط. وتم قياس قوة التأثير باستخدام اختبار تأثير شاربلي. وتم تحسين قوة الانحناء وقوة التأثير لمركبات الألياف الزجاجية (Fiberglass) و أكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2) و بولي مثيل ميثاكريلت (PMMA) بشكل ملحوظ عند مقارنتها بولي مثيل ميثاكريلت (PMMA) النقي ($P < 0.05$). وتم الحصول على أقصى قوة انثناء (6.95 ± 94.05 MPa) وقوة التأثير (0.46 ± 3.8 KJ/m²) باستخدام خليط الألياف الزجاجية و بوليميثيل إيثيل ميكريليت (PMMA) بنسبة (2.5 %) أكسيد الزركونيوم النانوي ويمكن استخدامها لتصنيع الأطراف الاصطناعية القابلة للإزالة [28].

• قام الباحث (Ayanwale) وآخرون سنة (2020) في هذه الدراسة بإنتاج أكسيد الزركونيوم النقي (ZrO_2) و أكسيد الفضة (Ag_2O) والجسيمات النانوية (ZrO_2-Ag_2O) بطريقة (sol-gel). تم قياس واختبار الجسيمات النانوية من حيث نشاطها المضاد للبكتيريا ضد البكتيريا الموجبة وبكتيريا سالبة تم إجراء العديد من القياسات مثل حيود الأشعة السينية XRD وتحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء FT-IR والمجهر الإلكتروني الماسح SEM لكل من أكسيد الزركونيوم و أكسيد الفضة ومزيج من أكسيد الزركونيوم و أكسيد الفضة (ZrO_2-Ag_2O). وكشف الفحص عن طريق قياس الأكار ولوحظ حصول زيادة في النشاط المضاد للبكتيريا لمزيج من أكسيد الزركونيوم و أكسيد الفضة (ZrO_2-Ag_2O) ضد البكتيريا المختبرة جميعها مقارنة مع أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) و أكسيد الفضة (Ag_2O) النقيتين. وينتج النشاط المضاد للبكتيريا لمزيج من أكسيد الزركونيوم و أكسيد الفضة (ZrO_2-Ag_2O) الى حد كبير عن استقرار الكيميائي الممنوح له من أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) [29].

Aim of The work**(9-1) هدف البحث**

- تحضير جسيمات نانوية لأوكسيد الزركونيوم بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي.
- دراسة الخواص البصرية والتركيبية ومعرفة طبيعته السطحية المحضرة في الماء المقطر.
- توظيفها في مجال البيولوجي ودراسة مدى تأثير هذه الجسيمات على البكتيريا المختبرة.

الفصل الثاني

الجزء النظري

(1-2) المقدمة

Introduction

اكتشفت خلال العقدين الماضيين وعلى نطاق واسع طريقة الاستئصال بالليزر النبضي بإنتاج جسيمات نانوية من المواد الصلبة سواء في الغازات أو في الفراغ [30,31]. وفي سنة 1987 أثبتت دراسات (Patil and Co. Worers) بأن طريقة الاستئصال بالليزر النبضي طريقة فعالة لإنتاج جسيمات نانوية جديدة ومتنوعة من دون أيّ محفز أو إضافات عضوي [32]. ويشير الاستئصال إلى إزالة المواد من الهدف الصلب عن طريق امتصاص طاقة الليزر مباشرة من خلال السطح المستهدف. إثناء عملية الاستئصال يجب مراعاة العوامل الآتية [33]:

- 1- حالة المادة عندما تكون صلبة أو سائلة أو غازية.
- 2- نوع المادة الموصلة أو العازلة أو الشبه موصلة.
- 3- معلمات شعاع الليزر (طول موجة الليزر وعدد النبضات وأمد النبضة وعرض النبضة).
- 4- العيوب البلورية والشوائب للمادة الصلبة.
- 5- أوقات الاسترخاء من الحرارة والاستثارة الأولية.

يتميز إنتاج الجسيمات النانوية عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) بإنتاج جسيمات نانوية ذات نقاوة عالية عن طريق اختيار هدف عالي النقاء مقارنة مع الطرق الأخرى. لهذا فهي تقنية تجمع بين العمليات الفيزيائية للتفاعل مع الليزر واليات كيميائية ناتجة من استخدام المذيبات السائلة. وهناك عدة طرق تستخدم لإنتاج المواد النانوية [34]:

1. طرق فيزيائية: مثل الترسيب بالليزر النبضي ((Pulsed Laser Deposition (PLD)) والاستئصال بالليزر النبضي بالسوائل ((Pulsed Laser Ablation in Liquid PLAL)).
2. طرق كيميائية: مثل السائل-الهلامي (Sol-Gel) والترسيب بالابخرة الكيميائية ((Chemical Vapor Deposition (CVD))
3. طرق ميكانيكية: مثل الطحن (Ball milling) وبعض الطرق الأخرى.

Nano-Particles Synthesis

(2-2) تحضير الجسيمات النانوية

تتم عملية إنتاج الجسيمات النانوية بعدة طرق فيزيائية وكيميائية كثيرة في حين أنّ هنالك طريقتين تقنيتين رئيسيتين لإنتاج الجسيمات النانوية هما من الأعلى الى الأسفل (Top-Bottom method) وطريقة الأسفل الى الأعلى (Bottom-Top method). تتضمن طريقة إنتاج الجسيمات من الأعلى الى الأسفل تقليص أحجام المواد للمقياس النانوي باستخدام طرق القص والتنميش بينما تتضمن طريقة إنتاج الجسيمات من الأسفل الى الأعلى بواسطة تفاعل الذرات من خلال مجاميع من تفاعلات كيميائية توفرها الطريقة [35,33].

Top-Bottom Method

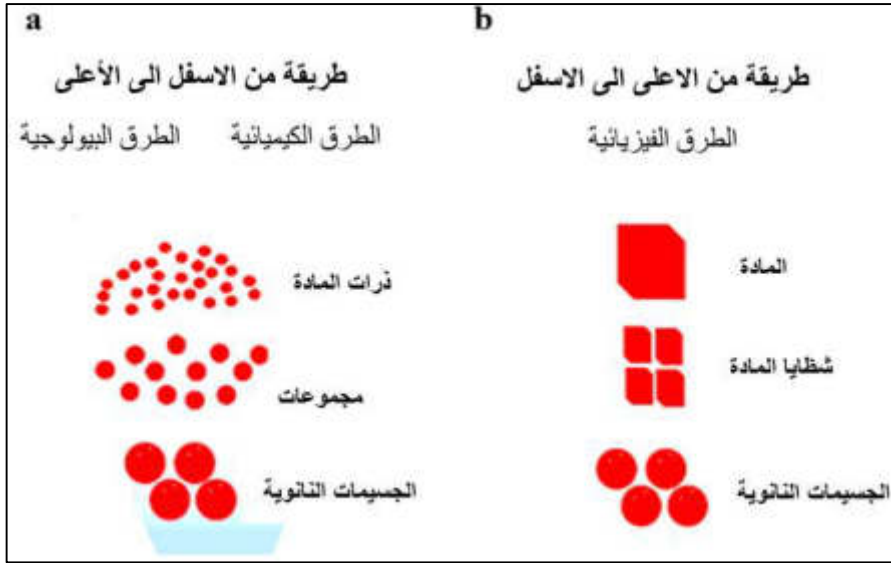
(1-2-2) طريقة الأعلى الى الأسفل

هذه الطريقة يتم خلالها تحلل الجسيمات من الأكبر حجماً الى الأصغر حجماً ومن ثم تحول هذه الوحدات الى جسيمات نانوية باستخدام طرائق متعددة مثل الاستئصال الليزري (Laser Ablation) والطحن (Milling) والحفر (Etching) وطريقة النفث (sputtering Method) [36,37]. الشكلان (1-2) و(2-2) يوضحان طرائق تحضير الجسيمات النانوية. إنّ طريقة الاستئصال الليزري النبضي في السائل (PLAL) هي إحدى الطرق الصديقة للبيئة. وتبدأ هذه الطريقة بإزالة جسيمات متناهية الصغر من سطح المادة المستهدفة (الأكبر حجماً) وتتم هذه العملية بكسر الروابط بين الجزيئات عندما يتم تسليط الطاقة على الهدف من أجل إنتاج مواد جديدة بتلوث قليل [38].

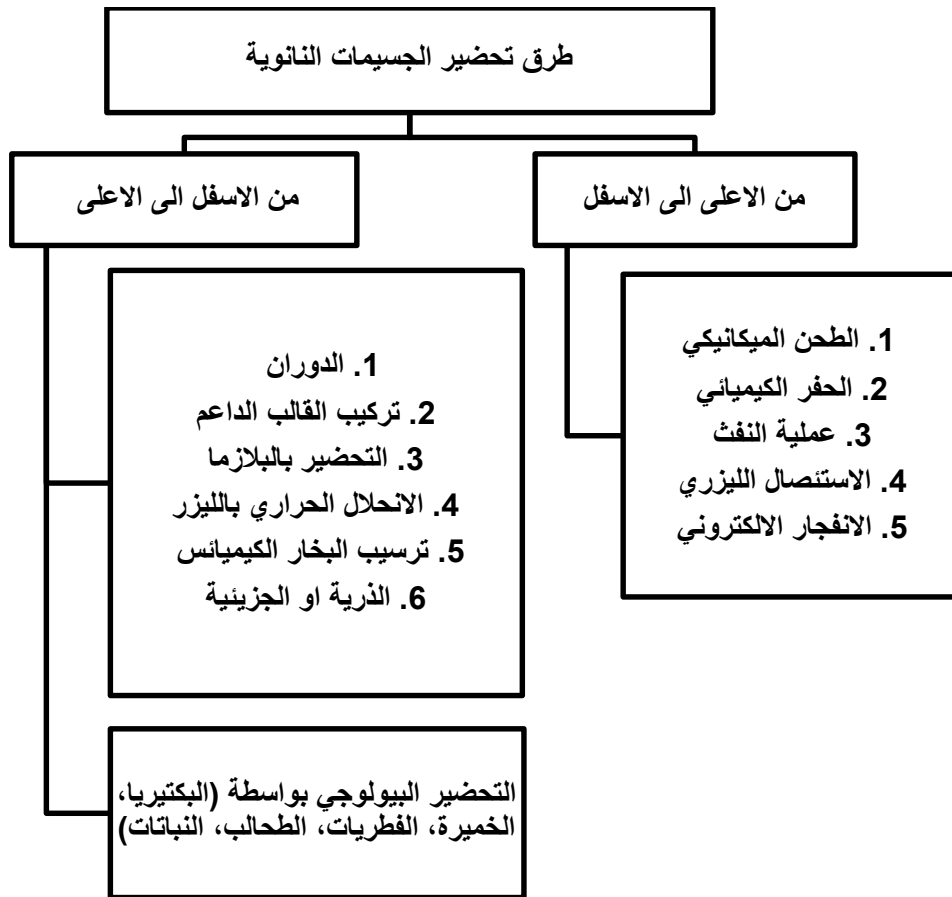
Down-Top Method

(2-2-2) طريقة الأسفل الى الأعلى

إنّ هذه الطريقة قائمة على تجميع وترتيب الجزيئات والذرات لإنشاء الهياكل وتعدّ من أكثر الطرق شيوعاً لإنتاج البناء النانوي. وهنالك طرائق عديدة للإنتاج تتبع مبادئ مهمة ومن ضمنها التحلل الحراري بالليزر (Laser thermal decomposition) و السائل الهلامي (Sol-gel) وترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition) [39]. إنّ الجسيمات النانوية الناتجة من هذه الطريقة تكون أقل عيوباً وتشكلاً تكويناً كيميائياً متجانساً والشكل (2-2) يوضح الآليات الرئيسية المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية [40].



الشكل (1-2): آلية تحضير الجسيمات النانوية (a) طريقة من الأسفل الى الأعلى (b) طريقة من الأعلى الى الاسفل [41].



الشكل (2-2): مخطط لتحضير أنواع الجسيمات النانوية [36].

(3-2) تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل

Pulsed Laser Ablation in Liquid Technique

إنّ تقنية الاستئصال بالليزر أجريت لأول مرة للأهداف الصلبة سنة 1960 عندما كان الليزر الياقوتي متوفراً وفي سنة 1985 ازداد الاهتمام والتطور لطريقة الاستئصال بالليزر النبضي للمادة الصلبة وجذبت اهتماماً كبيراً منذ ذلك الحين ويعود هذا إلى الإمكانيات الكبيرة في تجهيز المادة المعتمدة على الليزر، مثل تحضير الأغشية الرقيقة والنمو النانوي وتنظيف السطح وإنتاج الأجهزة الإلكترونية غاية الدقة وتطبيقات أخرى. وتشير بحوث (Patil) وآخرون في سنة 1987 إلى أول من استخدم هذه التقنية على هدف صلب في وسط سائل واستخدم قطعة من الحديد النقي في وسط مائي لتحضير أكسيد الحديد. ويمكن تعريف الاستئصال بالليزر النبضي في السائل بأنه طريقة سريعة وسهلة لاستئصال الجسيمات النانوية في السوائل [42,43]. ومن أهم المميزات لاستخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل [44]:

- رخص الأجهزة وإمكانية السيطرة على عملية الاستئصال.
- طريقة نظيفة وسهلة لإنتاج جسيمات نانوية مقارنة بالطرق الكيميائية.
- لا نحتاج إلى غرفة مفرغة من الهواء (Vacuum Chamber).
- يمكن السيطرة على حجم وتجمع الجسيمات النانوية عن طريق إضافة مواد كيميائية.
- يتم الحصول على جسيمات نانوية بخطوة واحدة دون الحاجة لمعالجة حرارية وهذا يعود للطاقة العالية لعملية الاستئصال.
- تسخين المادة المستهدفة بأقل ما يمكن.
- الحصول على جسيمات نانوية لا تكون بحاجة إلى ضغط وحرارة خارجية.
- يمكن الحصول على محلول غروي عن طريق الجسيمات النانوية العالقة في الوسط المائي.

إنّ من أسباب استخدام هذه التقنية كون فعاليتها للاستئصال أكبر في الوسط المائي لأنّه يقوم بامتصاص جزء من الطاقة الليزرية وبإمكانية الطاقة الانتقال من البلازما إلى الوسط المائي ويكون ذلك تشكيل الفقاعة وإمكانية حدوث استئصال ثانوي وكذلك تجنب تكثف الجسيمات النانوية وذلك بالقيام بتغيير الحمضية في الوسط المستخدم أو المشتتات أو استخدام الموجات فوق الصوتية [45,46].

(4-2) الاستئصال الليزري النبضي في السوائل**Pulsed Laser Ablation in Liquids (PLAL)**

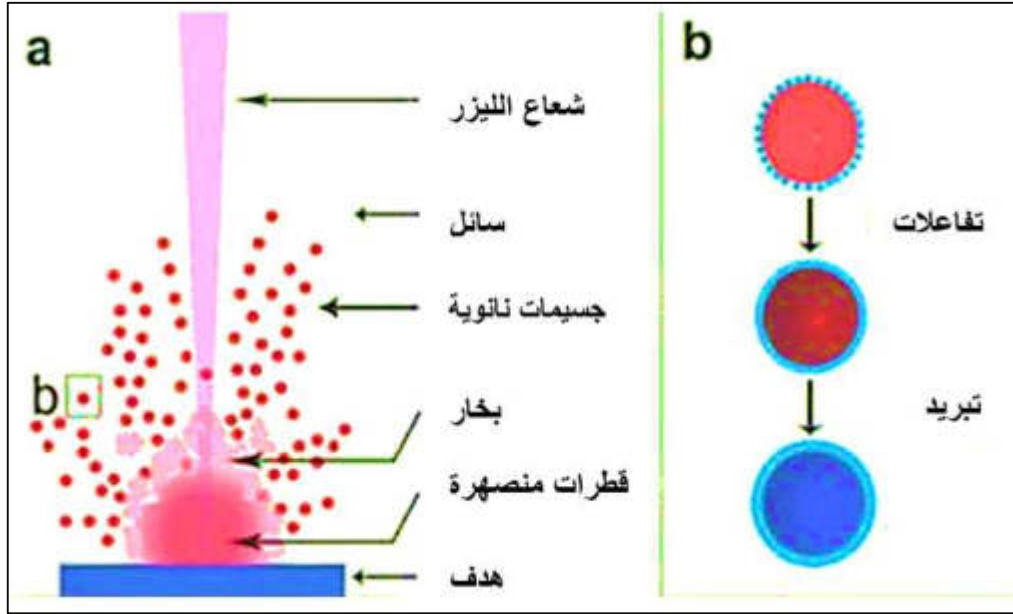
إنَّ الاستئصال الليزري النبضي في السوائل هو الأكثر شيوعاً لإنتاج السوائل المعدنية الغروية بطريقة (أعلى الى أسفل) تقوم هذه الطريقة باستئصال جسيمات نانوية من المادة المستهدفة وتؤخذ جسيمات النانو المرغوب بها فقط [40,47]. نتيجة تفاعل شعاع الليزر مع المادة المستهدفة تستأصل بعض المواد من السطح والاستئصال هي كلمة لاتينية (Ablation) والتي تعني إزالة [39]. الاستئصال الليزري النبضي هي تقنية يتم فيها استئصال الجسيمات من سطح المادة المستهدفة بواسطة تفاعل نبضات الليزر القصيرة والعالية الكثافة نتيجة عن تحول الإثارة الالكترونية والاهتزاز الناتج من الليزر الى طاقة حركية [48]. قد تصل درجات حرارة سحابة البلازما الناتجة من الاستئصال بالليزر النبضي لإنتاج جسيمات نانوية تزيد عن (10^4 K) وضغط يزيد عن (1 Gbar) [49]. يتم إنتاج البلازما مباشرة على الواجهة (سائل-صلب) ويتم تثبيتها بسرعة بسبب توسع وتفاعل البلازما مع الوسط المحيط وتستغرق هذه العملية بأكملها حوالي بضعة ميكرو ثانية ويصل سمك الطبقة الذائبة على سطح المادة المستهدفة بحوالي (300 nm) [50].

يرجع سبب تشكيل البنية النانوية الى خليط عالي السرعة من البلازما والتي تكون حرارتها عالية الناتجة من تبخير الطبقة الذائبة وتفاعلها مع الوسط المحيط [51]. يتم إنتاج جسيمات نانوية عالية النقاوة (100%) في السوائل بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي وان نقاوة هذه الجسيمات النانوية استغلَّت في العديد من التطبيقات العلمية والصناعية ومنها التطبيقات البيولوجية [52].

(5-2) الاستئصال بالليزر و تكوين الجسيمات**Laser Ablation and Particles Formation**

عندما يصل نبض الليزر الى السطح المستهدف فسوف يعكس السطح المستهدف بعض الطاقة وتعتمد هذه الانعكاسية على المادة المستهدفة و طول موجة الليزر [53]. يتم نقل الطاقة التي تمتصها المادة المستهدفة من الفوتونات الى الالكترونات ثم الى الشبيكة والتي تنتشر الطاقة بعد ذلك في المادة المستهدفة [30]. إنَّ الاستئصال بالليزر النبضي في السائل يتطلب تركيزاً عالياً للطاقة على الهدف المغمور في السائل وقد تسبب النبضات عالية الطاقة تفاعلات كيميائية ضوئية لإزالة الذرات والجزيئات من السطح [54]. قد تصل درجة حرارة السطح إلى درجة حرارة قريبة

من درجة حرارة التبخر (درجة الحرارة الحرجة) ويؤدي ذلك إلى تكوين البلازما (Plasma) نتيجة للتبخر السريع والذوبان للسطح المستهدف تتكون البلازما من الإلكترونات و ذرات متأينة وبإمكان لسحابة البلازما إن تمتص جزء من الأشعة الساقطة من الليزر لذلك فإن جزءاً قليلاً من طاقة الليزر يصل إلى سطح المعدن لأن البلازما تعمل على حجب طاقة الليزر للوصول إلى السطح وتسخن البلازما وتشكل فقاعة بسبب امتصاص الفوتونات وبالتالي تنفجر الفقاعة ومن ثم يطرد البخار في الأوساط المائية ويبدأ في تشكيل الجسيمات النانوية والطاقة المتبقية تنتشر في المادة عن طريق الانتقال الحراري. إن السبب في تشكيل البلازما الكثيفة (هو ارتفاع معامل الامتصاص المفاجئ) [30,53,55]. والشكل (2-3) يبين عملية الاستئصال وتكوين الجسيمات النانوية.



الشكل (2-3): عملية الاستئصال بالليزر (a) تأثير شعاع الليزر (b) تكوين الجسيمات النانوية [56].

Laser Ablation Mechanism

(6-2) آليات الاستئصال بالليزر

نظراً لاختلاف اقتران الليزر مع المادة في نطاقات زمنية مختلفة وتختلف آلية الاستئصال بالليزر في نبضات الليزر القصيرة (nanosecond) و فائقة القصر (picoseconds). وأن الاستئصال الليزري النبضي بالنانو ثانية (ns) يتميز بالآليات غير الحرارية و الحرارية ومزيج من الحرارية والغير حرارية [48]. ويمكن توضيح آليات الاستئصال كالآتي:

Heating and Fusion Phase (1-6-2) طور التسخين والانصهار

عندما يتم تسليط شعاع ليزر عالٍ الطاقة على سطح الهدف المعدني سوف يتم امتصاص جزء من الطاقة الليزرية بواسطة المادة فإن سطح المادة سوف يتبخر عندما تكون الطاقة الممتصة عالية بما يكفي. ان الامتصاص لضوء الليزر يرفع أو يحسن من عمليات الطاقة المتعاقبة. وان التعاقب هو التحفيز الاسترخاء للإلكترونات مادة الهدف وتفاعلها مع الشبيكة مثل الاسترخاء (الإلكترون- فوتون) والتفاعل الحراري بين (فونون- فونون) [57,58].

يمكن لعدة عمليات حرارية أن تكون فعالة مثل الانصهار والتبخر. وفي ضوء الليزر ذات النبضات النانو ثانية تنتشر الحرارة بين جسيمات المعدن خلال فترات زمنية اقصر بكثير من أمد النبضة [59,60]. ويمكن معالجة ارتفاع درجة الحرارة الذي سببها الليزر بواسطة الديناميكية الحرارية البسيطة لذلك فان طاقة الليزر قد تكون غير كافية لتبخر المواد وإنما تعمل على رفع درجة حرارة المادة من خلال عملية التوصيل الحراري التي تحصل داخل المادة. يخضع لتوزيع درجة الحرارة الى معادلة التوصيل الحراري الآتية [30]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T) + (1 - R) I_0 \alpha e^{-\alpha Z} \quad (1-2)$$

إذ ان:

(ρ): تمثل الكثافة (kg/m^3).

(C_p): تمثل الحرارة النوعية ($\text{J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$).

(T): تمثل درجة الحرارة ($^\circ\text{C}$).

(K): تمثل معامل التوصيل الحراري ($\text{w/m}^2\text{k}$).

(R): تمثل انعكاسية السطح

(I_0): تمثل شدة الليزر

(α): تمثل معامل الامتصاص

(Z): تمثل عمق (الارتفاع) (m)

ويمثل الحد الثاني من الطرف الأيمن من المعادلة (1-2) مصدر الليزر اي طاقة الليزر

الممتص بواسطة المواد [30,61].

Explosion Phase

(2-6-2) طور الغليان المتفجر

يؤدي تسليط نبضة من الليزر والتي تكون عالية الكثافة على سطح هدف المعدن الى تغيير شكل وحجم الحفرة المتكونة. إذ يتم قياس نسبة القشط من عمق الحفرة والذي يؤدي الى تغيير مفاجئ عندما تكون كثافة الطاقة اكبر من حد العتبة (القيمة الحرجة). إنَّ هذه المرحلة يتم تحليلها على أساس الديناميكية الحرارية الكلاسيكية [30,62]. أما تحليلها على أساس النظرية الحركية فتم تفسيرها كنموذج لمعدل نمو وتكوين فقاعات البخار في أي درجة حرارة. وعند تسخين السطح المعدني الى أكثر من حدود الاستقرار الديناميكي الحراري بواسطة الليزر ذات النبضات القصيرة فيحصل لسطح المادة عملية انتقال سريع من السائل المسخن الى خليط من قطرات السائل (المنصهر) والبخار [63].

Plasma Forming Phase

(3-6-2) طور تكوين البلازما

تعني هذه المرحلة الانتقال من الحالة الصلبة أو السائلة الى بخار بانبعثات الجسيمات من سطح الهدف الخارجي وتصبح كفاءة هذه العملية مهمة فقط بعد بضع عشرات من النانو ثانية [34]. والتي تتميز بثلاث مناطق رئيسة:

1. منطقة النواة الساخنة (Hot Core Region): وهي المنطقة القريبة من سطح المادة وتكون البلازما فيها أكثر كثافة وحرارة وبسبب درجة الحرارة العالية تكون المادة في الغالب في حالة تأين, اي ذرات متأينة.
2. منطقة المنتصف (اللب) (Mid Region): وهي المنطقة المجاورة لسطح مادة الهدف وتحتوي على كل من الايونات (ions) و الذرات المحايدة (المتعادلة) (netural atoms).
3. المنطقة الخارجية الباردة (Cold Outer Region): وهي منطقة البلازما التي تكون بعيدة عن سطح مادة الهدف وتكون باردة نسبيا وتحتوي على الذرات المتعادلة ومن الممكن ان تمتص الاشعة الصادرة من المنطقتين السابقتين.

بالإضافة الى ذلك تتبع موجة صدمة بسبب اتساع انفجار البلازما وتنتقل من رأس سحابة البلازما وتنتقل موجة الصدمة بصورة أسرع من سرعة الصوت لأنَّ غاز البلازما في حالة عدم اتزان شديد مع كثافة الايونات التي تصل الى زمن ($10^{16} - 10^{18}$ ions/cm³) تقريبا [48]. وتكون سحابة البلازما حوالي (10^{-7} S) ودرجة الحرارة داخل البلازما قد تصل الى عشرات الآلاف من درجة الحرارة المطلقة في حالة تأين كل الجزيئات والذرات [64].

Phase Solid Exfoliation

(4-6-2) طور التقشير الصلب

تتكون آلية الاستئصال بالليزر من مجموعة من العمليات التي تشمل العمليات الحرارية مثل التبخير والغليان وتكوين البلازما والعمليات الغير حرارية مثل التشظية والتقشير. والعمليات غير حرارية مثل التأثير الضوئي الميكانيكي (Photomechanical) إذ تكون هي التفاعلات السائدة والأكثر تأثيراً والتفاعلات الناتجة عن الفوتونات والتي تكون قوية بما يكفي لكسر الروابط بين الجزيئات وتوليد الذرات والايونات والالكترونات [34]. وينتج عن هذا التأثير إزالة المواد التي تكون متكسرة في حالتها الصلبة الناتجة عن تأثير الضوء الميكانيكي للتمدد الحراري العالي الناتج عن إجهاد الليزر. يكون هذا النوع من الإزالة مهماً بشكل خاص للمواد المقاومة للصره والقبالة للكسر مثل المواد البلورية المفردة مثل (الكرافيت والسليكون والمواد الزجاجية). وأن القيمة الناتجة للإجهاد من الليزر تصبح كبيرة تحت ظروف حبس الإجهاد (Confinement Stress) عندما تكون مدة نبضة الليزر اقصر من الوقت المطلوب للتوازن الميكانيكي لحجم الامتصاص [30].

(5-6-2) طور الرش الهيدروديناميكي

Hydrodynamic sputtering Phase

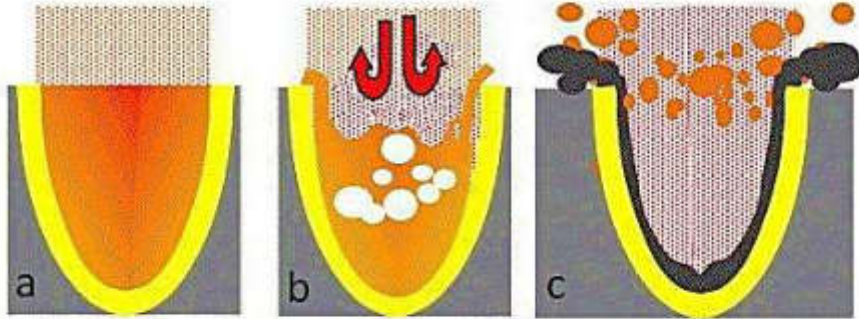
هي إحدى آليات الطرد للجسيمات مباشرة من سطح الهدف. يشير الرش الهيدروديناميكي الى قطرات يتم استخراجها من الهدف اما بسبب الانصهار وحركة السائل الناتج عن درجات الحرارة القصوى والضغط الناتج من الليزر أو بسبب عدم الاستقرار الهيدروديناميكي وتشمل ايضا تكوين الأعمدة وغيرها [65]. ويسبب الرش الهيدروديناميكي التسخين الدوري و تبريد سطح الهدف وبشكل متكرر والذي يلاحظ من الاستئصال بالليزر عندما يكون تأثير التدفق لليزر كافياً لإذابة سطح الهدف وأن التبريد والتسخين الدوري للسطح يؤدي لنمو الاضطرابات فسوف ينتج هياكل سطحية تشبه الإصبع (Finger) أو التلال (Ridge). وبالإمكان طرد القطرات السائلة من الطبقات المنصهرة الى السطح [66].

Phase Particles spallation

(6-6-2) طور تشظية الجسيمات

من المزايا المهمة لطريقة الاستئصال بالليزر النانو ثمانية بأنها عملية حرارية تنطوي على تبخير المواد وتكوين البلازما ولذلك فان التشظية عملية ميكانيكية وليست حرارية في طبيعتها. وتتكون جسيمات كبيرة ما بين السائل والهدف المغمور في السائل ان الاجهادات التي يتسبب بها

الليزر. بتجاوز شدة الليزر للمادة الهدف فذلك يؤدي الى حدوث تشظية للجسيمات [67]. بعض الباحثين أعطوا صوراً متعددة لإزالة الجسيمات من المعادن التي انشأت على أساس ثلاثة مكونات (التبخير والذوبان والأنصهار). في حين يتم امتصاص حزمة الليزر عالية الطاقة عن طريق المادة الهدف. وهذا يسبب بتسخين وتبخير سريع للمادة الهدف وتشكل موجة من الإجهاد الحراري الديناميكي الذي يترك تجويفاً للطبقة السطحية الأولى للمادة المستهدفة فذلك يؤدي الى امتداد ضغط الموجة في جوف المادة ويصيب الطبقات الأخرى للمادة المستهدفة وتتكون الموجات المتخلخلة وبذلك تنشأ الشقوق التي تسبب تشظي ثانوي [68]. ويمكن حدوث تشظية للمادة المستهدفة عن طريق تبخير المادة ومن خلالها تحدث سحابة بخار للمادة المستهدفة والتي تمتد الى المساحة المحيطة لمنطقة الاستئصال. وتكون درجة الحرارة والضغط لسحابة البخار كبيرة جداً في المرحلة الابتدائية ولذا فإن الضغط العالي يقوم بدفع الجسيمات الى خارج محيط المنطقة المسخنة بواسطة الليزر. تتم عملية تبريد المادة المذابة وتترك حفر متفرقة على سطح العينة كما في الشكل (2-4). في حين يكون الضغط مرتفعاً بما فيه الكفاية فان قوة الدفع تفوق قوة الشد السطحي والذي يقوم بدفع الجسيمات الى السطح [69].



الشكل (2-4): رسم توضيحي يوضح (a) إزاحة المواد بواسطة التبخير (b) إزاحة المواد المنصهرة بفعل الضغط (c) طرد الذوبان المتفجر [69].

(7-6-2) طور التنوي والتكاثف

Nucleation and Condensation Phase

المادة المتبخرة عن طريق الليزر تنطفئ بصورة سريعة جدا وتنحصر ما بين درجات حرارة مرتفعة للغاية (5000 K) الى درجة حرارة الغرفة فالامتداد المتعاقب للموجات فوق

الصوتية والبصرية في البلازما تمتلك درجات حرارة مرتفعة وضغط مرتفع والذي يؤدي لتبريد منطقة عمود البلازما (plasma column) ويتم تكوين العناقيد نتيجة التبريد الحاصل في السائل. تتكون جسيمات نانومترية الحجم على حافة سحابة الليزر عن طريق التفاعلات الكيميائية الحاصلة في ما بين العناقيد وجسيمات المادة المذيبة. بعد نبضة الليزر عادة ما يكون القياس الزمني الأقصر لتكوين الجسيمات هو (50µs) وهذا الزمن يكون كافي لتحويل البخار الى كتف جسيمات الذرات المتبخرة [71,70].

إنّ من العوامل المؤثرة لعملية التكتيف في الية توليد الجسيمات النانوية هي (الضغط المحيط و خصائص الغاز و درجة الحرارة). وعند تصادم الجسيمات مع بعضها البعض يؤدي الى تكوين رذاذ (Aerosol) اكبر [30,72]. ومن الجدير بالذكر أنّ هنالك عدة انواع من الايونات والالكترونات لعملية التنوي الناتج من الايونات لعملية الاستئصال لذلك فإنّ الجسيمات الناشئة من الاستئصال بالليزر تكون مشحونة كهربائيا. ومن الصعب حتى الان التنبؤ بأحجام توزيع الجسيمات النانوية الناشئة بسبب نمو وتنوي المواد المتبخرة بالليزر [71].

(7-2) الجسيمات النانوية العالقة Nano-Particles Suspension

تبقى الجسيمات النانوية المنبعثة من سطح المادة المستهدفة في السائل المحيط من المادة المستهدفة الناتجة من الاستئصال بالليزر النبضي. وهذا بدوره يشكل الجسيمات النانوية العالقة على عكس عوالق الجسيمات المايكروية إذ تتمتع العوالق النانوية بالعديد من المزايا بما في ذلك [64,70]:

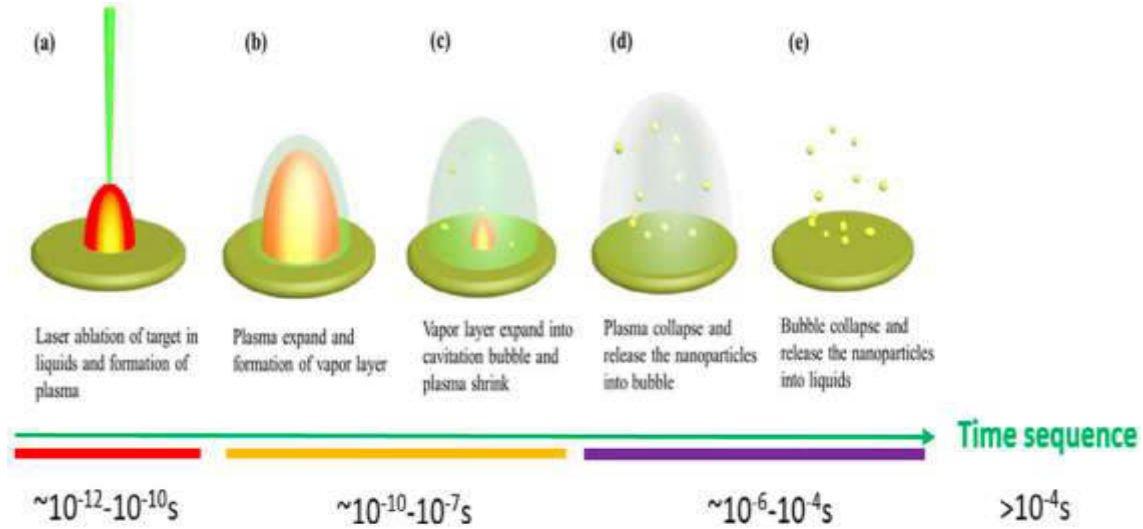
1. يمكن أن يكون للجسيمات النانوية قوة سطحية مساوية لقوة الجاذبية والتي تمنع الجسيمات من الطفو أو الغرق. ونتيجة لذلك يمكن للجسيمات النانوية أن تنشأت الأنظمة المستقرة مع القليل من الثبات في ظل ظروف مستقرة.
2. تعتمد الخصائص البصرية والحرارية والكهربائية والمغناطيسية والميكانيكية للجسيمات النانوية بصورة كبيرة على حجمها وشكلها لذا فهي تتفوق على المواد الأكبر حجم.

(8-2) طور الديناميكية لنمو الجسيمات النانوية

Dynamic Phase for the Nano-Particles Growth

إنَّ ما يحدث في بداية عملية الاستئصال الليزري هو طرد الجسيمات من سطح المادة المستهدفة الى السائل متبوعا بتكوين تجويف فقاعة مؤكد على طرد هذه الجسيمات الى خارج الفقاعة. السؤال المطروح هنا هو: هل إنَّ هذه الجسيمات النانوية تنمو في السائل أو في داخل تجويف الفقاعة؟ يضاف الى ذلك فإنَّ نمو الجسيمات النانوية بالنسبة للجدول الزمني بوساطة الاستئصال الليزري في السائل هو سؤال مفتوح آخر وان الصور الملتقطة أعطت موقع فقاعة التجويف وحجمها بعد التشعيع بنبضة ليزرية من اجل الاستئصال.

الشكل (5-2) يبين النتائج التي تعطي إجابة مباشرة حول موقع نمو الجسيمات النانوية إذ ان النمو يقع بداخل تجويف الفقاعة. أشعة الليزر تزيح الجسيمات من سطح المادة المستهدفة الى السائل، وقد تبين بان الجسيمات النانوية المزاحة من سطح المادة المستهدفة تنمو بداخل تجويف الفقاعة، إذ تنتقل من السائل الى داخل تجويف الفقاعة وتتكثف الى جسيمات صغيرة جدا [73].



الشكل (5-2): مراحل نمو الجسيمات النانوية (a) يمثل سقوط أشعة الليزر على الجزء الأمامي من سطح الهدف فسوف يتولد عمود بلازما من سطح الهدف (b) هو توسع البلازما تحت احتباس السوائل ومن ثم يتم انتقال الطاقة الى السائل المحيط على شكل طبقة بخار محيطة بسطح البلازما (c) توسع طبقة البخار تدريجيا في تجويف الفقاعة وتضغط البلازما لتقليل حجمها. نلاحظ أنَّ بعض الجسيمات النانوية المتكونة في البلازما سيتم إطلاقها في الفقاعة (d) تنطلق جميع الجسيمات النانوية المتكونة في البلازما الى الفقاعة عندما تنطفئ البلازما (e) انهيار الفقاعة وتنطلق الجسيمات النانوية في السائل وتتكون الغرويات [56].

عمليات التكتل (Agglomeration) والتخثر (Coagulation) تؤديان لزيادة إجمام الجسيمات الناتجة. بعد تكون الجسيمات المستأصلة بالليزر ترتطم في ما بينها في محيط الغاز وعندما تكون كمية الحركة كبيرة تنجم الجسيمات وتكون جزيئات كبيرة جدا وتسمى هذا العملية بعملية التخثر وتحدث عملية التكتل في ما بعد. يحل التكتل محل الجسيمات المحصورة في الفقاعة الثانية وأن انفجار الفقاعة الثانية يؤدي الى قذف الجسيمات مباشرة الى السطح وأن هذه العملية تؤثر على انتشار إجمام الجسيمات الناتجة ويتم تحديد جودة السائل الغروي الناتج [74].

Colloids

(9-2) الغرويات

تكون الجسيمات ذات الحجم المايكروبي الحبيبي بإقامة عوالم غروية في السوائل. والغرويات هي جسيمات عالقة ويكون مدى حجمها (1 nm - 1 μm) وهذه الجسيمات النانوية غير قابلة للذوبان في السوائل العضوية وغير عضوية ويمكن أن تعمل محفزاً غروبياً إذا تم تحضيرها على شكل سائل غروي. يتم الكشف عن عدة جسيمات غروية بواسطة تشتيت الضوء مثالا على ذلك الجسيمات الغبارية إذ أنها في حالة حركية عشوائية (الحركة البروانية) وتكون ناتجة عن اصطدام جزيئاته [75]. والاستئصال الليزري النبضي في السائل ينتج جسيمات نانوية معدنية تتمثل بشحنة سالبة على سطح المادة المستهدفة والتي تستقر سائلاً غروبياً وهذا لوجود قوة تنافرية الكترولستاتيكية ولذلك لا تحتاج ان يضاف مثبت أو مادة مساعدة على التماسك والتحكم بعملية التجميع [76].

Surface Plasmon Resonance

(10-2) رنين البلازمون السطحي

أطلق اسم البلازما (Plasma) لأول مرة في سنة 1929 من قبل العالم ارفنك لانجمور (Irving Langmuir) ورسم صورة الصفات الكهربائية التي لوحظت في البلازما. ومن ثم انشأ ما يسمى (فيزياء البلازما الغازية). وقد لوحظ الكثير من الظواهر للبلازما الغازية التي تنتج من الغاز الالكتروني للمادة. والبلازما هي عبارة عن وسط غازي متساوي التراكيز لشحناتها السالبة والموجبة. وتكون إحدى هذه الشحنات أقل حركة في المادة الصلبة وتكون الكترولونات التوصيل (الشحنات السالبة) متعادلة مع الايونات (الشحنات الموجبة). تذبذب البلازما في المادة هو عبارة عن هيجان أو إثارة (Excitation) للغاز الالكتروني والتذبذب لهذه الالكترولونات يكون مترابطا ومنسجما (Interconnected). ونشوء هذه الصفة يعود لترتيب قوى كولوم [77].

البلازمون (Plasmon) هو شبه جسيم ينتج عن تكميم التذبذب البلازمي تماما مثل الفوتونات الناتجة عن تكميم الضوء والاهتزازات الميكانيكية على التوالي اي تمثل البلازمونات

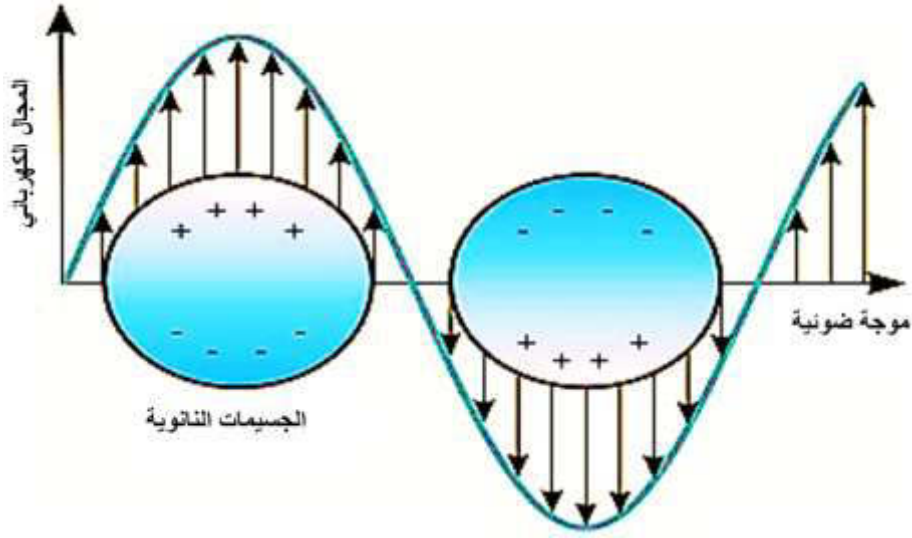
التذبذبات الجماعية لكثافة غاز الإلكترونات الحرة مثل الترددات البصرية [78,79]. ونتيجة لهذا تنتشر هذه الأنماط من الذبذبات عند الطاقات الحرارية. ويمكن حث الغاز الإلكتروني في المادة بالتذبذب عند تردد البلازما عبر فرض فوتون على إتمام الانعكاس الغير مرن عند سطح الغشاء المستهدف ويؤدي ذلك للحصول على فقدان في الطاقة يقابل هيجان واحد أو أكثر من الكميات (Quanta) لهذه الأنماط.

إنَّ تذبذبات البلازما في المادة يعنى بمصطلح البلازمون مثل التذبذبات الإلكترونية وأنَّ مصطلح الرنين (Resonance) يستخدم للإشارة الى تذبذبات البلازما المثيجة عن طريق الموجات الكهرومغناطيسية وان مصطلح السطح (Surface) يشير الى استقطاب السطح وهو الأصل في تذبذبات البلازما [77,80]. تذبذبات سطح البلازمون في جسيمات المادة النانوية يقوم بتشتيت أو امتصاص ذبذبات الفوتون لطول موجي معين.

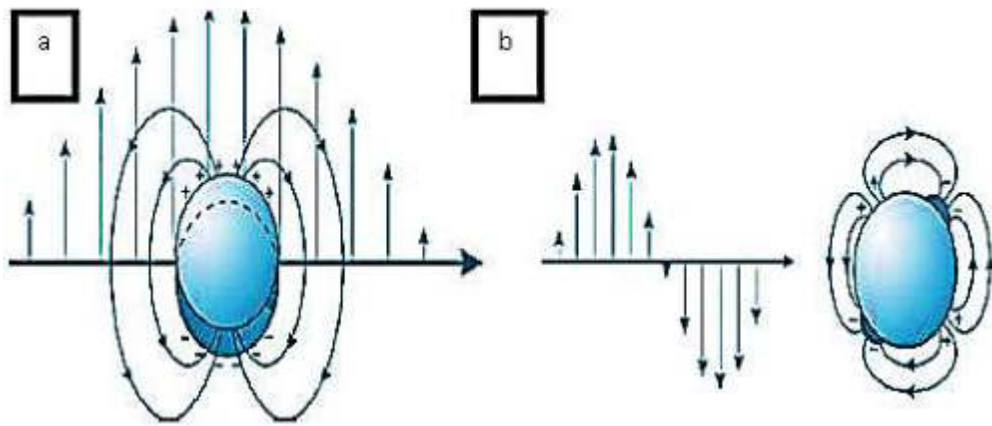
ان الموجات الكهرومغناطيسية لتردد معين (V) والساقط على الجسيمات النانوية الكروية وقطرها اقل بكثير من الطول الموجي للضوء الساقط ($\lambda \gg R$) وأنَّه يحفز الاهتزازات الموضعية للإلكترونات حول الجسيمات النانوية كما في الشكل (2-6). وأنَّ قطر الجسيمات في حدود بضعة نانومترات وعمق اختراق الموجات الكهرومغناطيسية في المادة حوالي (30 nm) ويمكن للضوء الساقط أن ينتشر عبر الجسيمات لذا فان المجال الكهربائي المنتشر داخل الجسيمات يدفع الإلكترونات حزمة التوصيل صورة جماعية نحو ايونات الشبيكة الموجبة الثابتة لذلك تظهر شحنات مختلفة على سطح الشبيكة لجانب واحد وتجاذبا مع الجانب الأخر لأيونات الشبيكة وذلك يظهر قوة تسمى قوة الإرجاع (Resorting Force) [81,82].

يتم تحديد تردد الرنين بشكل أساسي بواسطة قوة الإرجاع وتعتمد هذه القوة على فصل الشحنات السطحية مثل إبعاد الجسيمات واستقطاب الوسط بين الشحنات وما حولها. تعتمد كل من الشدة والتردد وعرض شعاع الامتصاص وتشتت الرنين البلازموني السطحي على الموجة الساقطة و شكل وحجم الجسيمات النانوية و تركيب المعدن و خصائص العزل الكهربائي في الوسط المحيط [82]. وتشكل الشحنات السطحية المتناوبة ثنائي القطب المتذبذب الذي يشع موجات كهرومغناطيسية. يحدث الرنين عند الترددات المرئية للمعادن إذ يعطي خواص بصرية وألوان مميزة. سيتم تحرير بعض الفوتونات بنفس التردد في جميع الاتجاهات وتعرف هذه العملية بالتشتت. وبنفس الوقت تتحول بعض الفوتونات الى اهتزازات للشبيكة أو فونونات وتشير هذه العملية الى الامتصاص.

قم الرنين البلازمون السطحي لتراكيب الجسيمات النانوية ينبغي أن تتضمن امتصاص وتشتيت المكونات. يوضح الشكل (7-2) نموذج بسيط للبلازمون. الجسيمات (A) تتحرك جميع الإلكترونات التوصيل في طور يولد فقط اهتزازات ثنائي القطب يحدث بسبب ظهور قمة واحدة ضيقة من طيف الرنين البلازمون السطحي وهذه يزيد من حجم ومجال الجسيم بأكمله مما يجعله غير منتظم وتكشف هذه المرحلة عن مرنان ثنائي القطب تهيجه الشديد. (B) تؤدي إلى ظهور قمم متعددة في الطيف [60, 82].



الشكل (6-2): تفاعل الجسيمات النانوية مع الضوء [36].



الشكل (7-2): نموذج بسيط للبلازمون (a) شدة جسيم ثنائي القطب (b) الإشعاع الرباعي للجسيمات الكبيرة [60].

(11-2) تأثير معلمات الليزر على كفاءة الاستئصال

Effect of Laser parameters on the Ablation Efficiency

إنَّ من أهم بعض المعايير المادية التي بالإمكان التحكم بها بصورة كبيرة هي المعلمات الليزرية وطريقة إيصال الأشعة الليزرية إلى المادة المستهدفة. ومن هذه المعلمات التي بالإمكان التحكم بها لتزيد كفاءة استئصال الليزر هي (معدل تكرار النبضة والطول الموجي للنبضة وأمد النبضة وعرض النبضة وطاقة النبضة). هنالك عمليات أخرى جانبا لنظام النانو ثانية (Nanosecond) لإنتاج جسيمات نانوية مثل تكوين عمود البلازما (Plasma Plume) وتجوييف الفقاعات (Cavitation Bubbles) [39]. يبدأ استئصال الليزر عند امتصاص المادة المستهدفة فوتونات ساقطة عليه وينتج تسخين وتأيين ضوئي على المنطقة المعرضة ويتم بعد ذلك إرسال الجسيمات بعيدا عن المادة المستهدفة كالبخار وأجزاء صلبة [83]. استخدم ليزر الفيمتوثانية (Femto Second) في إنتاج جسيمات نانوية وهذا بسبب الكفاءة العالية لعملية استئصال المادة من الهدف وكفاءة السيطرة على الحجم للجسيمات النانوية المنتجة [84].

إنَّ كفاءة وخصائص جسيمات النانو الناتجة بواسطة الاستئصال الليزري لمادة ثنائي أكسيد الزركونيوم في نظام النانو ثانية تعتمد على عدة عوامل ومنها معلمات الليزر [85]. كما يمكن مناقشة المعلمات المؤثرة لكفاءة الاستئصال كالاتي:

(1-11-2) الطول الموجي الليزري: Laser Wavelength

الطول الموجي (Wavelength) هو من أحد العوامل للانتقاء الصحيح للمصدر (الليزر النبضي) وبالإمكان ان نحدد السهولة والصعوبة لامتصاصية طاقة المادة المستهدفة بالاعتماد على عامل الطول الموجي [86]. تعتمد الثوابت البصرية للمواد على الطول الموجي عندئذ يمكن للجسيمات المعدنية النانوية والمادة المستهدفة امتصاص طاقة الشعاع الليزري في طول موجي خاص [87].

مبدأ استئصال المادة النانوية من الهدف تكون ناتجة عن الطاقة المسلطة على الهدف والتي بدورها تؤدي بالتغلب على طاقة المادة المترابطة.

الطاقة المسلطة (ΔE) تتحول بصورة كلية إلى طاقة حركية (ΔU) وهذا يقود إلى ارتفاع درجة الحرارة (ΔT) [88].

$$\Delta E = \Delta U = C m \Delta T \quad (2-2)$$

إذ ان:

(C): تمثل السعة الحرارية النوعية.

(m): تمثل كتلة المادة المستهدفة الساخنة.

تقوم أغلب المواد بامتصاص الأشعة فوق بنفسجية (UV) عن طريق تغيرات حرارية ولكن تمتص الجسيمات النانوية المستأصلة حديثاً من نفس مجال الطول الموجي وبالتالي يصبح توزيع إجمام الجسيمات النانوية بصورة أوسع فيحدث تباطؤ في معدل إنتاج جسيمات نانوية وهذا بسبب توزيع طاقة التفاعل مع جسيمات مختلفة. على العكس من ذلك يتم امتصاص الأشعة تحت الحمراء في معظم المواد الصلبة بشكل رئيس من خلال العيوب والشوائب وبالتالي تتجنب الأشعة تحت الحمراء التفاعل مع الجسيمات النانوية المنتجة وينتج عن ذلك توزيع ضيق لحجم الجسيمات وتحلل اقل للجزيئات ولكنه يقلل من معدلات الإنتاج [86]. إن تأثير الأطوال الموجية على آلية تشكيل جسيمات نانوية باستعمال أشعة تحت الحمراء وأشعة فوق البنفسجية لشعاع الليزر والذي له خصائص مختلفة [87]. بإمكان تدفق الليزر (Laser Flow) تغيير إجمام الجسيمات النانوية اعتماداً طول موجة الليزر.

مع زيادة معدل تدفق الليزر يزداد حجم الجسيمات المحضرة باستخدام الفوتونات بالأشعة تحت الحمراء وبالتالي تزداد كفاءة الاستئصال وطاقة شعاع الليزر مع انخفاض الطول الموجي لشعاع الليزر [89].

Laser Pulse Duration

(2-11-2) أمد النبضة

يتميز مصدر الليزر النبضي بتركيز عدد كبير من الفوتونات في وقت قصير. إذا كانت مدة النبضة اقصر من البيكو ثانية (Pico second) فان الامتصاص والتأين الضوئي يكونان أقوى. ويكون نقل الطاقة الى بقية الأهداف الصلبة أقوى ويؤدي ذلك الى التأثيرات الحرارية ولو حظ انه عند استخدام نبضات النانو ثانية (Nano second) سيخضع عمود البلازما لتداخل زمني وسيستمر في الإشعاع مما يتسبب في تعايش أشعة الليزر وبالتالي تعزيز طاقة عمود البلازما وأنواعه النشطة والتي قد تتبخر مما يؤدي الى توزيع أضيق لحجم الجسيمات [90,53,91].

(3-11-2) طاقة النبضة**Pulse Energy**

عند استخدام طاقة أعلى سوف يتفاعل المزيد من مادة الهدف مع الإشعاع ويتم تنشيط المزيد من الآليات بحيث يزيد الفصل عن المادة مما يؤدي الحصول على أجزاء أكبر من الأنواع النشطة في عمود البلازما وهذا يسمح بإنتاج جسيمات نانوية أكبر [53]. وبغض النظر عن تأثير معدل توليد الجسيمات فان الطاقة المرتبطة بكل نبضة تعمل على توليد الآليات التي يتم إنتاج الجسيمات فيها.

يكون لطاقة النبض تأثير أقوى للمواد ذات الانعكاس العالي ويكون من الصعب تغيير حجم الجسيمات المنتجة بالليزر فقط لأن خصائص المادة المستهدفة تؤثر على حجم الجسيمات أيضاً. وهذا يعني أن الطاقة تؤثر على الآليات البلازما مثل الضغط والحرارة وسرعة التبريد الحراري والتفاعلات الكيميائية اللاحقة [92,93].

(4-11-2) عدد النبضات**Number of Pulses**

تزداد آليات الاستئصال كلما تضرب نبضات الليزر منطقة على سطح الهدف ويحصل على الجسيمات توزيع على نطاق واسع. لذلك عند تفاعل نبض الليزر مع سطح المادة المستهدفة يتم إعادة ترتيب مورفولوجيا السطح بسبب إزالة المواد وتكوين تغييرات سطحية جديدة وذلك لسبب تفاعلها مع الجزيئات السائلة وان هذه التغييرات تنتج تعقيدا في امتصاص الطاقة ويجعلها غير متجانسة عند منطقة تفاعل الإشعاع بالكامل ويحدث هذا عند كل نبضة [86,39].

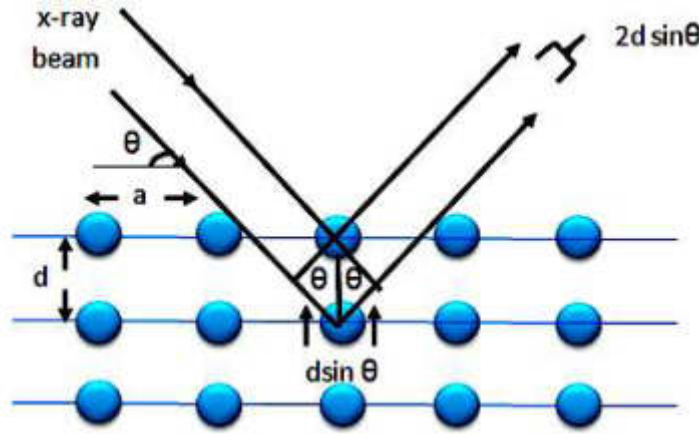
(5-11-2) معدل التكرار**Repetition Rate**

عند تفاعل النبضات مع الآليات التي تحصل في مدة زمنية كبيرة يصبح عندها معدل التكرار مهما. كما هو الحال في مدة تجويف الفقاعات إذ تكون المدة بين النبضات اقصر من (1000 Hz) و تتفاعل النبضات مع تجويف الفقاعة قبل وصولها الى الهدف الصلب أو عمود البلازما. تجويف الفقاعة يقدم انقطاع في معامل الانكسار في واجهة (الغاز-السائل) ويؤدي ذلك الى انتشار أشعة الليزر الذي يصل بها الأمر الى انخفاض طاقتها عند وصولها الى سطح الهدف [94]. عند استخدام معدل تكرار عالي فلا يكون التداخل بين الأشعة وتجويف الفقاعة واضحا.

في الدراسات السابقة تم إنتاج تراكيز عالية للجسيمات النانوية في محيط منطقة التفاعلات الإشعاعية وهذا بدوره يؤدي الى تكثف الجسيمات النانوية التي تم إنتاجها مؤخرا وحصول زيادة في تضخم الانتشار الضوئي وكذلك نقصان معدل الإنتاج للجسيمات النانوية [95,96].

(12-2) تقنية حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction Technique

تعدُّ من التقنيات التحليلية غير الاتلافية (Non-destructive) التي تعمل على إعطاء معلومات حول البنى البلورية لتراكيب المواد. عند إسقاط الأشعة على سلسلة من الذرات والتي تكون على بعد منتظم في اغلب الأحيان ستعاني فوتونات هذه الأشعة انحراف عن الاتجاه الأصلي كما في الشكل (8-2) فعندما تفقد فوتونات الأشعة السينية جزءاً من طاقتها الحركية.



الشكل (8-2): حيود الأشعة السينية.

وهذا يؤدي إلى تشتت الأشعة تشتتاً غير مرئي وتشتت تشتتاً مرئياً عند عدم حصول تغير في طاقتها الحركية. استنتج العالم براك قانوناً والذي يعتمد على الفرق لمسار الأشعة الساقطة والمنعكسة والذي بدوره يكون بمساواة الطول الموجي أو مضاعفاته الصحيحة ($n\lambda$) [97].

الفرق بالمسار بين الحزم للأشعة المنعكسة من السطح العالي والسطح المجاور هو ($2d\sin\theta$) عندما تكون (d) المسافة بين المستويات المتوازية وان فرق المسار البصري إحداهما صحيحة من الأطوال الموجية وهذا يؤدي إلى حدوث التداخل البناء للحزمة المنعكسة وعندها يتم تحقيق شرط الحيود ويمكن وصف قانون براك بالعلاقة الآتية [97,98]:

$$2d_{hkl}\sin \theta = n\lambda \quad (3-2)$$

إذ إن:

(n): تمثل رتبة الحيود ($n = 1,2,3,\dots$) كلما زادت رتبة الحيود قلت الشدة ولذلك فإن قيمة

رتبة الحيود دائماً تؤخذ (d_{hkl}). ($n=1$): تمثل المسافة البينية العمودية بين مستويين متتاليين.

(θ): تمثل زاوية السقوط أو زاوية براك (تساوي نصف زاوية الحيود).

(λ): تمثل طول موجة الأشعة السينية الساقطة (nm).

ولكي يتحقق انعكاس براك لا بد من تحقيق الشرط التالي والمسمى بشرط براك:

$$\lambda \geq 2d_{hkl} \quad (4-2)$$

يتم حساب الحجم البلوري (Crystallite Size (D)) باستخدام علاقة شرر (Scherrer Relation) كما هي موضحة في المعادلة الآتية:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5-2)$$

إذ أن:

(D): الحجم البلوري (nm).

(λ): الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة (1.54056Å).

(K): عامل الشكل وهو يعتمد على شكل المادة قيمته تتراوح ما بين (0.9-1).

β: عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM) يقاس بوحدات (rad).

(θ): زاوية حيود براك.

(13-2) المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال

Field Emission Scanning Electron Microscopes (FESEM)

يستخدم هذا التحليل على نطاق واسع للحصول على الخصائص الطبوغرافية (تضاريس أو مورفولوجيا السطح) والكشف عن مواقع العيوب وكذلك معرفة كثافة وشكل الجسيمات. يعمل الجهاز (FE-SEM) على تحرير الإلكترونات من المصدر وتعجل في المجال الكهربائي بشكل متدرج داخل أنبوبة التفريغ العالية وتتراوح بين (10⁻⁴Torr – 10⁻¹⁰) وان هذه الحزمة من الإلكترونات المعجلة تمتلك مجموعة من الطاقات وتسمى هذه بالإلكترونات الأولية وترتكز على مساعدة العدسة الكهرومغناطيسية لإنتاج شعاع المسح الضوئي الذي يعمل على قصف الجسيم. إذ يتم الكشف عنها بإصدار الإشارة الإلكترونية وان الإشارة التي يتم الحصول عليها تعطي معلومات عن تضاريس السطح للعينة. بعض من الإلكترونات يحصل لها استطارة مرنة مع مجال النواة والبعض الآخر يحصل له استطارة غير مرنة مع ذرات الهدف لتعطي الكثرونات لولبية (الكثرونات ثانوية) [99]. تستخدم الإلكترونات الثانوية التي يكتشفها الكاشف كل موضع لحزمة الإلكترون الساقط لإنشاء صورة ويتم تضخيم الإشارة وتحليلها لتكوين صورة متزامنة على أنبوب

أشعة الكاثود وأخيراً يتم استخدام الكاميرا لالتقاط الصورة. نحدد كل من حجم البقعة وحزمة التيار بدقة وعمق الصورة على التوالي ويتم تفاعل الإلكترونات مع العينة من بضع نانومترات الى بضع ميكرومترات من سطح العينة اعتماداً على معلمات الأشعة ونوع العينة والشكل (2-9) يوضح رسم تخطيطي لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال [100]. ويتميز هذا الجهاز بالمميزات الآتية:

- 1- يكون صوراً أكثر وضوحاً وأقل تشوهاً وبدقة أعلى مقارنة مع جهاز (SEM) ولديه القدرة على التحليل ما يصل إلى أجزاء من النانومتر وأنها تتجاوز قدرة التكبير من مجهر المسح الإلكتروني بأكثر من (3-6) مرات.
- 2- أنه يقلل من اختراق الإلكترونات ذات الطاقة الحركية المنخفضة وبالتالي يحد من اختراق أسطح المواد
- 3- الصورة التي نحصل عليها تكون ذات جودة عالية وجهد منخفض وبشحنة كهربائية ضئيلة للعينات أو النماذج.

(14-2) تشتت الضوء الديناميكي و جهد زيتا

Dynamic light scattering (DLS) and Zeta potential

اكتسبت قياسات تشتت الضوء الديناميكي (DLS) و جهد زيتا (Z- potential) شعبية كقياسات بسيطة وسهلة وقابلة للتكرار للتأكد من حجم الجسيمات وشحنة السطح [101]. تشتت الضوء الديناميكي (DLS) طريقة شائعة لتوصيف توزيع حجم البوليمرات والبروتينات والجسيمات النانوية والميكروية الأخرى في المحلول. تسمح الأجهزة الحديثة بقياس حجم الجسيمات كدالة للوقت و / أو درجة الحرارة. إن تشتت الضوء الديناميكي يعرف باسم التحليل الطيفي للارتباط الفوتوني ((photon correlation spectroscopy (PCS) أو تشتت الضوء شبه المرن ((quasi-elastic light scattering (QELS) [102]. وجهد زيتا هو الجهد الكهربائي عند المستوى المنزلق. وهذا المستوى هو الواجهة التي تفصل السائل المتحرك عن السائل الذي يظل متصلاً بالسطح. جهد زيتا هو مصطلح علمي للجهد الكهربائي في التشتت الغرواني. في أدبيات الكيمياء الغروانية، يُشار إليه عادةً باستخدام الحرف اليوناني زيتا (Z). الوحدات المعتادة هي فولت (V) أو ملي فولت (mV). من وجهة النظر النظرية، فإن جهد زيتا

هو الجهد الكهربائي في الطبقة المزدوجة البينية في موقع المستوى المنزلق بالنسبة إلى نقطة في السائل الكتلّي بعيداً عن الواجهة. بمعنى آخر، جهد زيتا هو فرق الجهد بين وسط التشتت والطبقة الثابتة من السائل المرتبطة بالجسيم المشتت [103,104].

عندما يواجه شعاع أحادي اللون من الضوء محلولاً يحتوي على جزيئات كبيرة، فإن الضوء ينتشر في الكل الاتجاهات كدالة لحجم وشكل الجزيئات الكبيرة. في ضوء ثابت التشتت، يتم تحليل شدة الضوء المتناثر على أنه متوسط شدة الوقت، مما يوفر فائدة معلومات عن الوزن الجزيئي ونصف قطر دوران الجزيئات الكبيرة. من ناحية أخرى، إذا كان تقلبات شدة الضوء المتناثر (الناتجة عن الحركة البراونية للجزيئات الكبيرة في المحلول) عند تحليله، يمكن أن يكون معامل الانتشار (D_T) المرتبط بالحجم الهيدروديناميكي للجزيئات الكبيرة تم الحصول عليها. إن تشتت الضوء الديناميكي، والمعروف أيضاً باسم التحليل الطيفي لارتباط الفوتون أو الضوء شبه المرن التشتت، هو تقنية تقيس بشكل أساسي الحركة البنيوية للجزيئات الكبيرة في المحلول ينشأ بسبب القصف من جزيئات المذبيبات، ويربط هذه الحركة بحجم الجسيمات. وتعتمد حركة الجزيئات الكبيرة هذه على حجمها ودرجة حرارتها ولزوجة المذيب، لذلك تعد معرفة درجة الحرارة الدقيقة أمراً ضرورياً لقياسات DLS، لأن لزوجة المذيب تعتمد على درجة الحرارة عند مراقبة حركة الجسيمات على مدى فترة زمنية، يمكن الحصول على معلومات عن حجم الجزيئات الكبيرة، حيث تنتشر الجزيئات الكبيرة ببطء، مما يؤدي إلى حدوث مماثل مواضع في نقاط زمنية مختلفة، مقارنة بالجزيئات الصغيرة (مثل جزيئات المذبيبات) التي تتحرك بشكل أسرع و لذلك لا تعتمد موقفاً محدداً. في أداة تشتت الضوء الديناميكي، عندما يصادف ضوء الليزر الجزيئات الكبيرة ينتشر الضوء الساقط في جميع الاتجاهات ويتم تسجيل كثافة التشتت بواسطة كاشف. سيخضع الضوء الساقط أحادي اللون لظاهرة تسمى توسيع دوبلر حيث أن الجزيئات الكبيرة في حركة مستمرة في المحلول. سينتج عن الضوء المبعثر إما مراحل مدمرة لبعضها أو تلغي بعضها البعض، أو في مراحل بناءة بشكل متبادل لإنتاج إشارة قابلة للاكتشاف. ثم يربط الرابط التلقائي الرقمي تقلبات شدة الضوء المتناثر فيما يتعلق بالوقت لتحديد مدى سرعة تذبذب الشدة، وهو ما يرتبط بسلوك انتشار الجزيئات الكبيرة كما في الشكل (3-9). الديناميكي يقيس تشتت الضوء سرعة الجسيمات التي تمر بالحركة البراونية وتتأثر سرعة الحركة البراونية بحجم الجسيمات ولزوجة العينة ودرجة الحرارة ولكن من بين كل ذلك، تعد اللزوجة عاملاً مهماً للغاية. يجب أن تكون درجة الحرارة مستقرة أثناء القياس، مما يؤدي إلى تيارات الحمل في أسباب العينة حركات غير عشوائية تمنع التحليل الدقيق للحجم. يتم تحديد سرعة الحركة البراونية بواسطة معامل

الانتشار الانتقالي (D)، والذي يمكن تحويله إلى حجم جسيم باستخدام معادلة Stokes-Einstein [105,106]:

$$D_h = k_B T / 3\eta\pi D_\tau \quad (6-2)$$

أذن:

D_h : القطر الهيدروديناميكي

K_B : ثابت بولتزمان ($1.38 \times 10^{-23} \text{ NmK}^{-1}$)

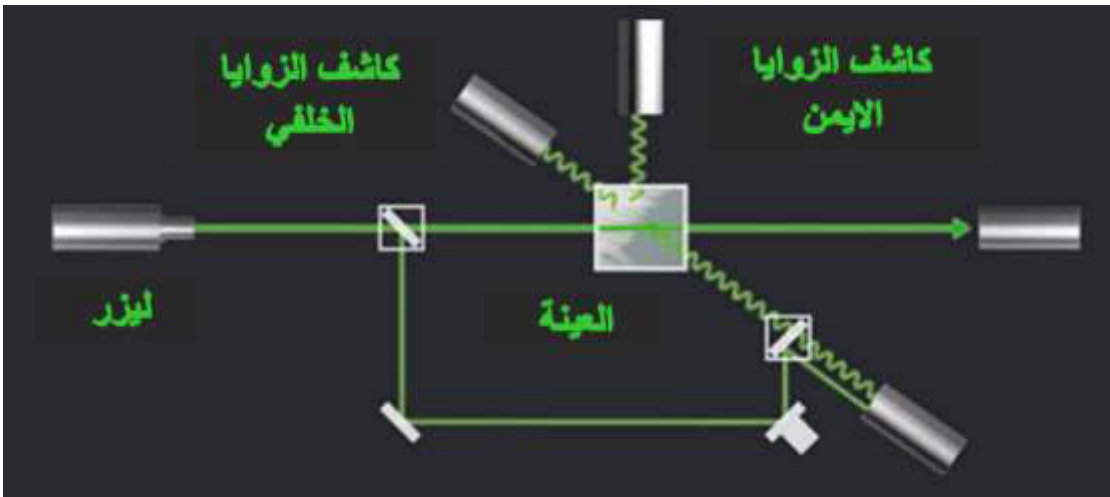
T: درجة الحرارة المطلقة (K)

η : لزوجة المذيب (N s m^{-2})

D_τ : معامل الانتشار (m^2s^{-1})

يتم التحكم في انتشار الجزيئات بشكل أساسي من خلال العوامل التالية:

1. درجة الحرارة:- كلما ارتفعت درجة الحرارة زادت سرعة حركة الجزيئات
2. لزوجة المذيب:- كلما كان المذيب أكثر لزوجة كلما كانت الجزيئات تتحرك بشكل أبطأ
3. حجم الجزيئات:- كلما كبرت الجزيئات، كانت حركتها أبطأ



الشكل (9-2): مخطط توضيحي لتشتت الضوء الديناميكي (DLS) [106].

(15-2) التطبيقات الحيوية لأوكسيد الزركونيوم (ZrO_2)**Biological Applications of Zirconium Oxide (ZrO_2)**

الزركونيا هي واحدة من المواد الحيوية والواحدة لأنها تمتلك خصائص ميكانيكية وكيميائية مناسبة للتطبيق الطبي [107]. للزركونيا تطبيقات واسعة بسبب التوافق البيولوجي المتميز والموصلية الأيونية والتطبيقات الطبية البيولوجية الغير سامة [24]. أوكسيد الزركونيوم والمعروف أيضا باسم زركونيا هو أوكسيد له قوة عالية وصلابة عالية ومقاومة للتآكل ولم يتم العثور على أوكسيد نقي في الطبيعة. من أهم الخصائص البيولوجية لأوكسيد الزركونيوم هي [108]:

1. التوافق الحيوي: أكدت الدراسات المخبرية والحيوية وجود توافق حيوي عالٍ مع الزركونيا خاصة عندما يتم تنقيتها بالكامل من محتوياتها المشعة وبشكل عام فإن السيراميك مادة خاملة وليس لها ردود فعل سلبية. السيراميك القائم على الزركونيا هو مادة خاملة كيميائيا مما يسمح بالالتصاق الجيد للخلايا .
2. درجة السمية: أظهرت الاختبارات العلمية أنّ سمية الزركونيا اقل من سمية أوكسيد التيتانيوم وإنها تشبه الالومينا وعند استخدام الزركونيا لم يلاحظ حدوث تسمم خلوي أو سرطاني أو وجود صبغة في خلايا الدم أو الخلايا الليفية .
3. النشاط الإشعاعي: الزركونيا غالبا ما تكون مصحوبة بعناصر مشعة ذات عمر نصف طويل مثل اليورانيوم (U) والثوريوم (Th) وان فصل هذه العناصر أمر صعب ومكلف وهناك نوعان من الإشعاع مرتبطان بالزركونيا هما ألفا (α) وكاما (γ). وقد لوحظت كميات كبيرة من إشعاع ألفا في الخزف القائم على الزركونيا المستخدم في تصنيع الغرسات الجراحية بسبب تأينها العالي تدمر جسيمات ألفا خلايا الأنسجة الصلبة واللينة أما بالنسبة لإشعاع كاما فان الدراسات تشير إلى إن مستوى الإشعاع ليس مقلقا في الزركونيا.

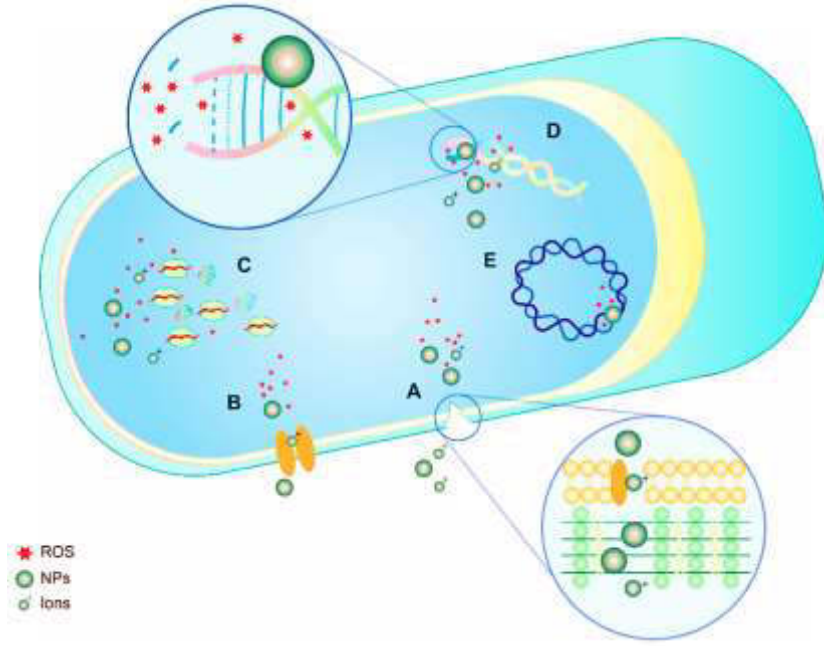
Anti-Bacterial Activity**(16-2) نشاط المضاد للبكتيريا**

تشتهر الجسيمات النانوية للمعادن واكاسيدها بتأثيراتها المضادة للميكروبات ويعود استخدامها الواسع في العديد من البيئات السريرية والصناعية إلى عدة عقود مضت. على الرغم من أنه لا تشترك جميع الجسيمات النانوية المعدنية الانتقالية في نفس آليات العمل إلا أن خصائص غالبية

هذه الجسيمات مرتبطة بكل من بنيتها الفيزيائية وتفاعلها المحدد مع منتجات الأغشية الحيوية. هناك عدة عوامل قد تحفز وتعزز نشاط مضادات الميكروبات [109].

- الحجم
- شكل الجسيمات النانوية إذ أنّ مع انخفاض حجم هذه الجسيمات لا يزيد ثباتها فحسب وإنما يزيد نسبة السطح الى الحجم مما يمنحها قدرة أعلى على التفاعل مع غشاء الخلية ثم الحصول على إمكانات أعلى لمضادات الميكروبات.
- القوى الكهروستاتيكية التي تحدث بين البكتيريا والجسيمات النانوية إذ تحتوي معظم البكتيريا على جدار خلوي سالب الشحنة يجذب الجسيمات الموجبة الشحنة. يمكن للأيونات الموجبة الشحنة أو الجسيمات النانوية أن تدخل الكائنات الحية الدقيقة بسهولة ، مما يؤدي إلى إتلاف هيكلها الداخلية عن طريق ربط البروتينات سالبة الشحنة والأحماض النووية.
- تركيز الجسيمات النانوية والتي يمكن أن تختلف بناءً على الحساسية البكتيريا المختلفة اعتماداً على فئات الكائنات الحية الدقيقة المختلفة.
- تتعاون جميع المتغيرات المدرجة لمنح الجسيمات النانوية تأثيراً مضاداً للميكروبات يتم تضخيمه من خلال إطلاق الأيونات.
- توليد أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS) دوراً مهماً في تأثير مبيد الجراثيم لجسيمات النانوية.

تُعد هذه القدرة السامة للخلايا والسمية الجينية سلاحاً قوياً وغير محدد وفعالاً ضد جميع أنواع الكائنات الحية الدقيقة تقريباً وكذلك الخلايا حقيقية النواة، مما يثير العديد من المخاوف المتعلقة بالتوافق الحيوي لجسيمات النانوية. وبالتالي لتجنب أي آثار خطيرة على الخلايا حقيقية النواة من المهم الانتباه الى التراكم التي تنظم استخدام الجسيمات النانوية من أجل قتل الكائنات الحية الدقيقة دون آثار ضارة على الخلايا الأخرى [109]. يوضح الشكل (2-10) مخططاً توضيحياً لتفاعل البكتيريا بعد التعرض لأنواع الأكسجين التفاعلية الناتجة من الجسيمات النانوية والأيونات إذ أنّ الجزء (A) من المخطط يوضح اختراق الجسيمات النانوية لجدار الخلية والجزء (B) من المخطط يوضح انقطاع نقل الإلكترون والجزء (C) يوضح الأضرار التي لحقت (Ribosome) التي تؤثر على تخليق البروتين والجزء (D) يوضح الإضرار التي تحصل لقواعد الحمض النووي التي لا يمكن إصلاحها والجزء (E) يوضح التفاعل السلبي للـDNA [110].



الشكل (2-10): المخطط التوضيحي لاختراق الجسيمات النانوية والايونات للبكتيريا [109].

Some types of Bacterial

(2-17) بعض أنواع البكتيريا

تم أخذ ثلاثة أنواع من البكتيريا وهي البكتيريا موجبة لصبغة الكرام (*Staphylococcus aureus*) وبكتيريا سالبة لصبغة الكرام (*Pseudomonas aeruginosa*) و(*Escherichia. Coli*). وتعرف طريقة كرام أو صبغة كرام (Gram stain) من أهم الطرق المستخدمة للتعرف على أنواع البكتيريا إذ إن البكتيريا الموجبة لصبغة كرام تتلون بلون أزرق غامق عند اختبارها في محلول يحتوي على اليود أما البكتيريا السالبة لصبغة كرام فإنها تتلون بلون احمر عند اختبارها بنفس المحلول إن تغير لون البكتيريا في صبغة كرام يعتمد على التركيب الكيميائي لجدار الخلية لكل من البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام [110,111]. هنالك بعض الصفات التي تتميز بها الأنواع الثلاثة من البكتيريا المستخدمة وهي:

Escherichia coli

(2-17-1) بكتيريا الاشيريشيا القولونية

تعرف الاشيريشيا القولونية أيضا بأسم العصيات القولونية والاسم العلمي لها (*E.coli*). صنفت لأول مرة من قبل العالم (Theoder Echerich) عام (1885) إذ سميت (*Bacterium coli*) وحاليا معروفة باسم (*E.coli*) [112]. بكتيريا الاشيريشيا القولونية تتميز بكونها عصيات غير مكونة للسبورات سالبة لصبغة كرام وتمتلك اسواطاً محيطية وبعض سلالاتها تكون محاطة بالمحظة وتكون الاشيريشيا هوائية أو لاهوائية اختيارية يبلغ عرضها حوالي

(0.6 µm) وطولها حوالي (1-3 µm). الاشيريشيا القولونية لا تحتاج الى مواد غذائية معقدة لكي تنمو لأنها تخمر سكر الكلوكوز واللاكتوز وتتعايش على الأوساط الزراعية العادية. صنفت البكتيريا الاشيريشيا القولونية بعدة تصنيفات ومنها:-

- Kingdom: Bacteria
- Phylum: Proteobacteria
- Class: Gammaproteobacteria
- Order: Enterobacteriales
- Family: Enterobacteriaceae
- Genus: Escherichia

بكتيريا الاشيريشيا القولونية تستعمر أمعاء الانسان بعد ولادتها بساعات قليلة وتسبب العديد من الأمراض منها خمج المسالك البولية والإسهال والتهاب السحايا عند انتقالها من مكانها الأصلي لذلك تعتبر بكتيريا الاشيريشيا القولونية من البكتيريا الانتهازية. تصنف بكتيريا الاشيريشيا القولونية الى العائلة المعوية لأنها تستوطن الأمعاء إذ لا يعد توажدها في الأمعاء ممرضاً لأنه النبيت الطبيعي لها الا إن وجودها في السائل المخي الشوكي و الجروح والإذن الوسطى و الجهاز البولي والحروق يعد ممرضاً. تكون حركتها بأشكال منفردة أو مزدوجة وتتم حركتها بواسطة الاسواط المحيطة بها [112,113]. بكتيريا الاشيريشيا القولونية تقسم الى ثلاثة مجاميع وهي البكتيريا المتعايشة والبكتيريا الممرضة المعوية والبكتيريا الممرضة غير المعوية

(2-17-2) بكتيريا الزائفة الزنجارية *Pseudomonas aeruginosa*

تتميز بكتيريا الزائفة الزنجارية بكونها عصيات سالبة لصبغة كرام تتواجد هذه البكتيريا بأشكال منفردة أو سلالات أو أزواج وتكون هوائية مجبرة وتكون متحركة وغير مكونة للسبورات. تنمو بكتيريا الزائفة الزنجارية على شكل مستعمرات خشنة وكبيرة ومحدبة قليلاً على الأوساط الزراعية (الأكار المغذي) ولا تحتاج لمتطلبات غذائية معقدة لكي تنمو. تميزها رائحتها العفنة وكذلك إنتاجيتها لكل من صبغة "البايوفردين" (Pyoverdin) التي تكون ذات لون اصفر مخضر وصبغة "البايوسيانين" (Pyocyanin) التي تكون ذات لون اخضر مزرق وتظهر مستعمراتها على وسط الاكار الماكونكي و الاكار المغذي بلون الأخضر المزرق. تعتبر بكتيريا الزائفة الزنجارية احد الممرض الأكثر شيوعاً لحالات الاخماج المسالك البولية وتكون شائعة للأطفال الذين يشكون من تشوهات في الجهاز البولي. تكون لهذه البكتيريا العديد من العوامل الضارة التي تسبب في زيادة قدرتها على حدوث اخماج المسالك البولية إذ تكون مستعمرات

صغيرة على أسطح القساطر البولية ومن ثم تتجمع هذه المستعمرات والتي تكون الغشاء الحيوي الذي يعمل على زيادة قدرتها لمقاومة المضادات الحية والآليات الدفاعية للمضيف والذي يزيد احتمالية حدوث الخمج المتكرر أو النوع المستمر من الخمج [114].

(3-17-2) بكتيريا المكورات العنقودية *Staphylococcus spp*

تعدُّ البكتيريا العنقودية إحدى الأجناس المهمة التابعة لفصيلة (Micrococcaceae) من الناحية البيولوجية. تتميز بكونها موجبة لصبغة كرام وغير مكونة للكبسولات والابواغ وغير متحركة وتكون على شكل كروي وتوجد بأشكال منفردة أو مزدوجة أو سلالات قصيرة والشكل العنقودي هو الشائع، ولا هوأية اختيارية وتستطيع البقاء لسنوات عديدة في الظروف الغير ملائمة. تتميز بكتيريا المكورات العنقودية (*S. aureus*) بسبك جدارها واحتوائه على طبقة (Ribitoltechoic Acid) ويعمل مع (Protein A) مضاداً والتي تظهرها هذه البكتيريا على زيادة ضررها ويعمل أيضاً جدارها السميك على زيادة الضغط الداخلي والذي يسبب بعض المضادات الحيوية، تعيش المكورات العنقودية بصورة طبيعية ذات علاقة حميدة مع المضيف (الغدد الجلدية – الجلد – الغشاء المخاطي لمنطقة البلعوم الأنفي) [114].

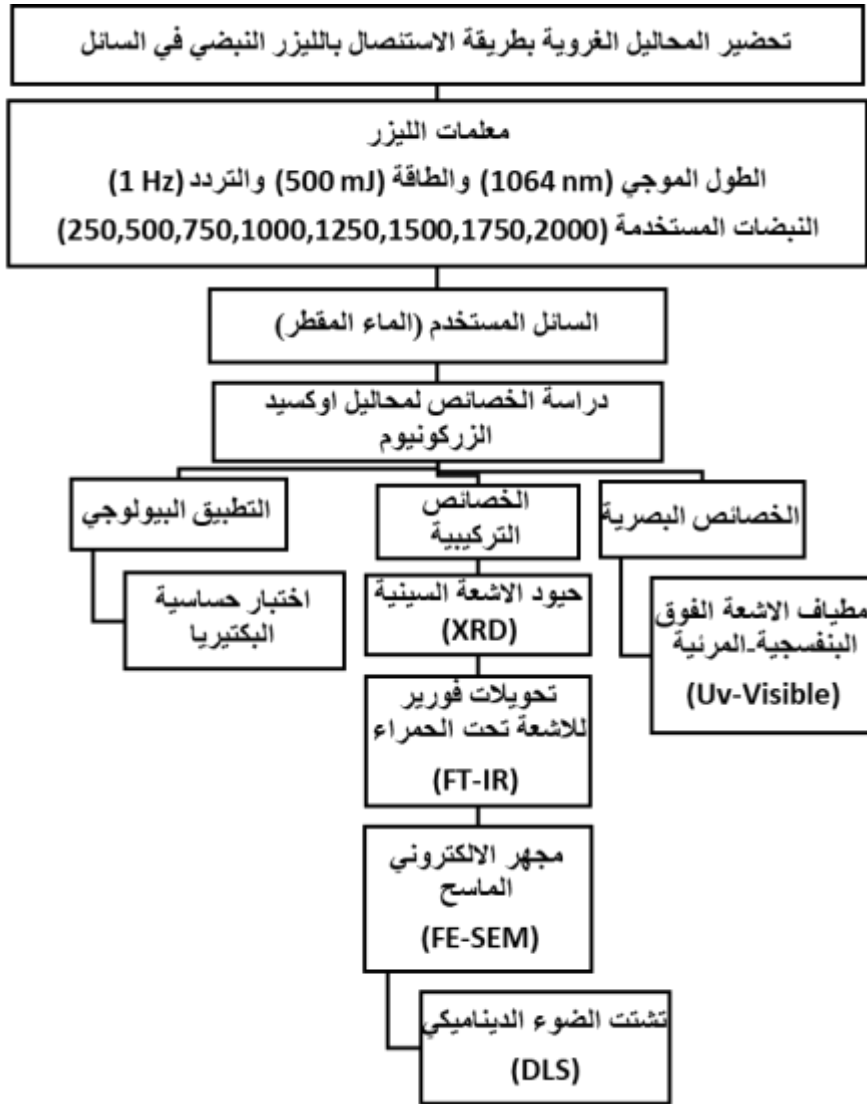
الفصل الثالث

الجزء العملي

(1-3) المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل وصفا دقيقا للجانب العملي لتحضير جسيمات أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) النانوي المحضرة بطريقة الاستئصال الليزري النبضي في السائل (PLAL) وبغض النظر عن الأجهزة المستخدمة في تحضير المادة النانوية يوجد كذلك توضيح للأجهزة المستخدمة في تشخيص بعض من الخواص البصرية والتركيبية لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية. والشكل (1-3) يبين المخطط العملي لتحضير وفحص جسيمات أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)

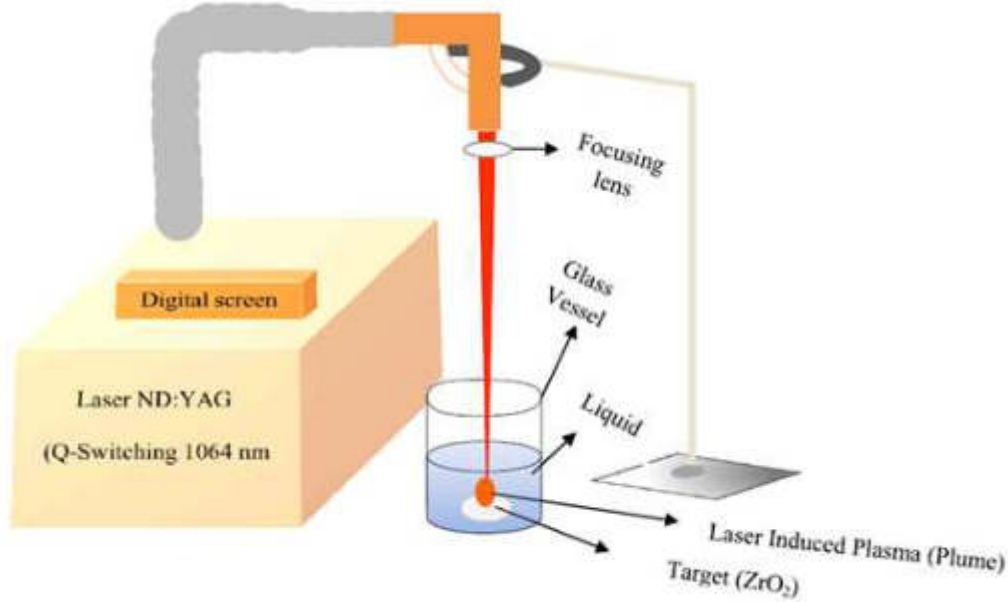


الشكل (1-3): المخطط العملي لتحضير وفحص جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة في الماء المقطر باستخدام الليزر النبضي.

(2-3) منظومة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل

Pulsed Laser Ablation in Liquid System

إنَّ الإلية التي تم فيها تحضير جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل وموضحة بالمخطط في الشكل (2-3).



الشكل (2-3): مخطط لتقنية الاستئصال الليزري النبضي.

في هذا العمل البحثي تم استخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي لكي يتم تحضير العينات من جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية وقد تم استخدام الماء المقطر (DW) وسطاً مائياً لهذه العملية. وتم تغيير عدد النبضات المستخدمة في كل عينة. وبعد ذلك تمت دراسة خصائص الجسيمات النانوية بوساطة مطياف الأشعة المرئية وال فوق البنفسجية وحيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال وتشتت الضوء الديناميكي. وهذه التقنية تتكون من الأجزاء الآتية:

The Laser used**(1-2-3) الليزر المستخدم**

تم استخدام ليزر النيديميوم ياك (Nd:YAG) في منظومة للاستئصال بالليزر النبضي لمادة أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) عالي النقاوة (99.9%) المغمور في الماء المقطر (Distilled water). وتتضمن المنظومة مصدر الليزر (Q-Switched Nd:YAG) ذات منشأ صيني من شركة (HVAFEI) مجهز لتوليد التوافقي الأول والثاني وتم استخدام في هذا

البحث التوافق الأول. وأن أقصى طاقة (1000 mJ) لكل نبضة وأمد النبضة (10 ns) وأقصى معدل تكرار (6 Hz) وأن العدسة المستخدمة تكون ذات بعد بؤري (20 cm) لتحقيق تدفق ليزري عالي والشكل (3-3) يبين منظومة الليزر المستخدمة والجدول (1-3) يبين مواصفات جهاز الليزر.

الجدول(1-3): مواصفات جهاز الليزر المستخدم.

ليزر Nd:YAG Q-Switched	وضع الليزر
1064/532 nm	الطول الموجي لليزر
500-1000 mJ	طاقة النبضة
10 nm	أمد النبضة
1-6 Hz	معدل التكرار
TEM ₀₀	النمط الأساسي (النمط الكاوسي)
0.3 mrad	زاوية الانفراج



الشكل (3-3): صور جهاز الليزر المستخدم.

Method Preparation Target

(2-2-3) طريقة تحضير الهدف

في هذا العمل البحثي تم استخدام مسحوق أوكسيد الزركونيوم المايكروي (ZrO_2) له نقاوة عالية (99.9%) وحجم حبيبي من (20-80 μm) كما هو مبين في الشكل (4-3). وأن عملية تحضير الهدف تمت بعدة عمليات منها :-



الشكل (4-3): مسحوق أوكسيد الزركونيوم المستخدم.

Formation Target

اولا: تشكيل الهدف

تم تشكيل مسحوق الزركونيوم (ZrO_2) بعملية الكبس (Pressing) باستخدام المكبس الهيدروليكي وباستعمال قالب من مادة (Stainless Steel) بقطر (1.5 cm) وضغط مقداره (180 Bar) وتم الحصول على عينة على شكل قرص كما في الشكل (5-3) والشكل (6-3) يبين مكونات القالب المستخدم. تمت عملية الكبس في (الجامعة التكنولوجية – العلوم التطبيقية – قسم هندسة المعادن والإنتاج).



الشكل(5-3):شكل القرص (الهدف) بعد عملية الكبس.



الشكل (3-6): مكونات القالب المستخدم.

ثانياً: عملية التلبيد

Sintering process

بعد عملية الكبس تمت معاملة القرص من أوكسيد الزركونيوم حرارياً عن طريق عملية التلبيد. وتمت هذه العملية تحت الضغط الجوي الاعتيادي وذلك بوضع العينة بداخل الفرن الكهربائي لمدة ساعتين وبدرجة حرارة (1300 °C) و تم ترك العينات داخل الفرن لمدة 24 ساعة بعد عملية التلبيد. وان الغرض الرئيس من عملية التلبيد هو تحول نموذج العينة الهش الى عينة قوية متماسكة. أجريت عملية التلبيد باستخدام فرن حرق كهربائي عامودي من منشأ صيني في (جامعة ديالى- كلية العلوم – قسم الفيزياء).

(3-2-3) القاعدة الدوارة

Rotary base

يقوم هذا القرص بالدوران بشكل مستمر ويعمل على تدوير الإناء الزجاجي الذي يحتوي على الهدف الصلب المغمور في الماء المقطر لكي نضمن عدم سقوط أشعة الليزر على موقع واحد على سطح واحد. والشكل (3-7) يبين شكل القاعدة الدوارة.



الشكل (3-7): القاعدة الدوارة.

(3-2-4) السائل المستخدم**Liquid Used**

في هذا العمل البحثي تم استخدام الماء المقطر (DW) من أجل تحضير المحاليل الغروية. تم استخدام هذا النوع من الماء لأنه خالي من جميع الشوائب والمعادن بما في ذلك البكتيريا. والشكل (3-8) يوضح شكل الماء المقطر الذي تم استخدامه.



الشكل (3-8): الماء المقطر المستخدم في تحضير المحاليل الغروية.

(3-3) تحضير المحاليل الغروية النانوية**Preparation Solution Colloidal Nanoparticles**

تم تحضير المحاليل الغروية النانوية لجسيمات أكسيد الزركونيوم عالية النقاوة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل وبدرجة حرارة الغرفة. إذ تم تنظيف الهدف الصلب قبل وبعد عملية الاستئصال وذلك عن طريق غسل الهدف أو العينة بالإيثانول ومن ثم بالماء المقطر لمدة (5 min) وباستعمال جهاز الموجات فوق الصوتية (Path Ultrasonic) للتخلص من

الشوائب الموجودة على الهدف. ومن ثم يوضع الهدف الصلب في أسفل الإناء الزجاجي بواسطة ملقط خاص ويغمر الهدف بالماء المقطر إذ كان حجم الماء المقطر (5 ml) في كل عملية تحضير المحاليل الغروية النانوية. وكان بعد الهدف الصلب عن عدسة الليزر حوالي (15 cm).

تضمنت هذا الدراسة تغيير عدد نبضات الليزر المستخدمة إذ تم اخذ (500 mJ, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000) نبضة عند طاقة ليزر ثابتة (1064 nm) وبتردد (1 Hz) وعند طول موجي (1064 nm). للحصول على محاليل غروية تحتوي على الجسيمات النانوية لمادة الهدف الصلب الذي تم استئصاله بالليزر إذ ان تغير لون الماء يدل على نجاح عملية الاستئصال .

(4-3) تحضير القواعد الزجاجية Prepare the glass bases

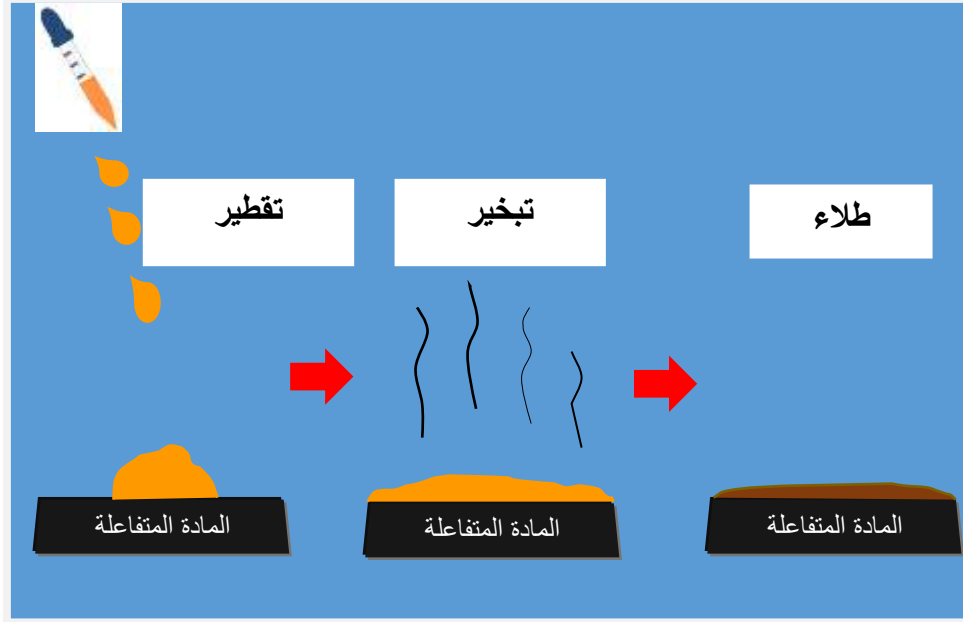
يتم ترسيب محلول أوكسيد الزركونيوم النانوي على شرائح زجاجية لاستخدامه في قياس حيود الأشعة السينية (XRD). استخدم لهذا الغرض قواعد زجاجية ذات منشأ ألماني إذ تم تقطيعها الى قطع مربعة صغيرة وتم بعدها هذه الزجاجيات بعملية التنظيف لضمان تنظيفها جيداً والتخلص من الشوائب الموجودة على الزجاج لان هذه الشوائب تؤثر سلبياً على عملية الترسيب. يمكن تلخيص عملية تحضير الشرائح بالمراحل الآتية :

- يتم تقطيع الشريحة الى قطع مربعة الشكل وبحجم (2.5 x 2.5 x 0.1 cm³).
- توضع الشرائح في دورق يحتوي على الماء المقطر ويتم وضع الدورق في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (10 min) وتكرر هذه الخطوة ثلاث مرات.
- وبعدها توضع الشرائح في دورق يحتوي على الايثانول أو الأسيتون لإزالة اي شوائب عالقة على سطح الشريحة ويتم وضعها مرة أخرى في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (10 min).
- بعد عملية التنظيف يعاد غسلها في الماء المقطر لمدة (10 min) في جهاز الموجات فوق الصوتية وبعدها توضع الشرائح في المجفف.
- يتم وضع الشرائح الزجاجية في حاوية وبذلك تكون مهيئة لعملية الترسيب.

(5-3) طريقة الطلاء بالتقطير Drop Casting Method

تم ترسيب محلول أوكسيد الزركونيوم النانوي على شكل طبقات رقيقة إذ تم استخدام طريقة التقطير (Drop Casting). يتم وضع المحلول الذي يحتوي على الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم أولاً في جهاز الموجات فوق الصوتية لكي يتم التأكد من تجانس المحلول

الغروي. يتم وضع الشريحة الزجاجية على (stirrer) لكي يتم تسخينها عند (45°C) وبعدها يتم سحب محلول أكسيد الزركونيوم بواسطة (pipette) ليتم ترسيبها على الشريحة الزجاجية حتى تجف المادة تماماً والشكل (9-3) يوضح طريقة الترسيب باستخدام (Drop Casting).



الشكل (9-3): طريقة الترسيب باستخدام (Drop casting).

(6-3) أجهزة القياسات التركيبية والبصرية

Structural and Optical Measuring devices

(1-6-3) قياس حيود الاشعة السينية

X-ray Diffraction measurement (XRD)

تم استخدام لهذا الغرض جهاز حيود الاشعة السينية من نوع (SHIMADZU XRD - 6000) وهذا الجهاز موجود في (جامعة بغداد - كلية التربية للعلوم الصرف (ابن الهيثم) - المختبر الخدمي) وله المواصفات الآتية:

نوع الهدف: Cu - $k_{\alpha 1}$

الطول الموجي: 0.15405 nm

التيار: 30 mA

فرق الجهد: 40 KV

(2-6-3) قياس طيف الأشعة تحت الحمراء**(FT-IR) Spectroscopy Measurement**

يتم قياس هذا الفحص لتشخيص نوع الاواصر بين المركبات الناتجة من خلال الحزم والمجاميع التي تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء ويكون ضمن مدى الاعداد الموجية ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) و تم قياس متسلسلة فوير وطيف الأشعة تحت الحمراء باستعمال جهاز (IRAFFINITY-1) والمصنع من الشركة اليابانية (SHIMADZU-CORPORATION) وكما في الشكل (10-3) وجرى هذا الفحص في (جامعة ديالى – كلية العلوم – المختبر المركزي).



الشكل (10-3): صورة جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء.

(3-6-3) قياس المجهر الالكتروني الباعث للمجال**Field Emission Scanning Electron Microscopy**

تم استخدام في هذه الدراسة جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) من النوع (MIRA3, Model-TE-SCAN) وتم إجراء هذا القياس في (جامعة طهران-كلية العلوم-مختبرات كلية العلوم-إيران) والمبين في الشكل (11-3).



الشكل (11-3): جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

(4-6-3) تشتت الضوء الديناميكي و جهد زيتا

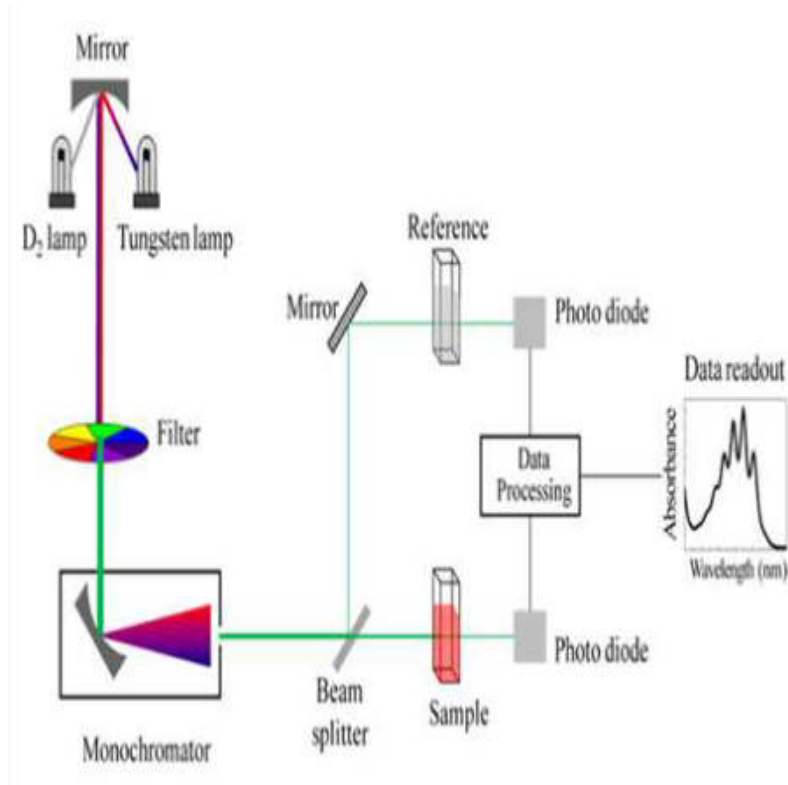
Dynamic light scattering (DLS) and Zeta potential

تم قياس حجم الجسيمات و استقرارية المادة باستخدام جهاز تشتت الضوء الديناميكي (Dynamic light scattering (DLS)) تم هذا القياس في ايران.

Optical Measurement

(5-6-3) القياس البصري

تم قياس طيف الامتصاص و طيف النفاذية باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Visible 1800 Spectrophotometer) المجهز من الشركة اليابانية (SHIMADZU) وتم هذا القياس في (جامعة ديالى- كلية العلوم – المختبر المركزي) والشكل (12-3) يوضح رسم تخطيطي لجهاز (UV-Visible). ويعدُّ هذا القياس مهماً لإيجاد امتصاصية الجسيمات النانوية اذ تم اجراء القياس البصري ومن مدى اطوال موجية من (-190 nm 1100) لطيف الامتصاص وتم رسم الإشكال لطيف الامتصاص باستخدام برنامج (OriginLab 8.5).



الشكل (3-12): مخطط لأجزاء جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية [122].

(7-3) الأجهزة والأدوات المستخدمة في تطبيق البكتيريا

Devices and Tools Used in the application of bacteria

تم استخدام كل من الأجهزة والأدوات المبينة في الجدول (3-2) في عملية تحضير الاطباق الزرعية للبكتيريا المختارة في درساتنا.

جدول (3-2): الأجهزة والأدوات المستخدمة في دراسة البكتيريا.

اسم الجهاز	الشركة المجهزة والمنشأ
فرن الضغط الحراري (وعاء معدني للتعقيم)	Labtech (Korea)
جهاز تقطير	Nuva (Turkey)
حاضنة	Binder (Germany)
حمام مائي	Kotterman(Germany)

Eppendr of (Germany)	Micropipette	ماصة دقيقة
Kern (Korea)	Sensitive balance	ميزان حساس
Nuva (Turkey)	Laminer air FlowHood	غطاء تدفق الهواء الرقائقي
-	Bunsen (burner)	موقد ناري
-	Petri dishes	إطباق بتري
-	Pipette	قمع (طرف ماصة)
-	calibrated loop designed	الناقل المعايير
-	Swabs	مسحات قطنية
-	parafilm	شرائط
-	Normal saline	محلول الملحي الفسلجي
-	Solution Mlac Farland Standard	محلول ثابت العكرة القياسي

Method of Work

(8-3) طريقة العمل

Method of Sterilization

(1-8-3) طريقة التعقيم

A. تم تعقيم الأوساط الزرعية بواسطة فرن الضغط الحراري (Autoclave) بدرجة

حرارة (121°C) لمدة (15 min) تحت ضغط (15) باوند/انج².

B. تم تعقيم الزجاجيات المستخدمة في تحضير الوسطين الزرعيين بالفرن الحراري

(Oven) بدرجة حرارة (180 °C) لمدة (2 h).

C. تم تعقيم غطاء تدفق الهواء الرقائقي (Hood) بالكحول.

Preparation of Culture Media (2-8-3) تحضير الأوساط الزرعية

تم تحضير الوسطين الواردة في جدول (3-3) وفقاً لتعليمات الشركة المجهزة؛ إذ تمت

إذابة المكونات في الماء المقطر (Distilled water (D.W.) وتم غليانها على موقد ناري

(Bunsen burner) مع تحريكها دورياً لضمان حصول الإذابة لجميع المكونات تماماً وبعدها

عقمت بواسطة فرن الضغط الحراري، وبعدها تم توزيعها في أطباق بتري المعقمة، ووضعت في الحاضنة عند (37 °C) لمدة (24 h) لضمان التعقيم ثم زرعت العينات عليها.

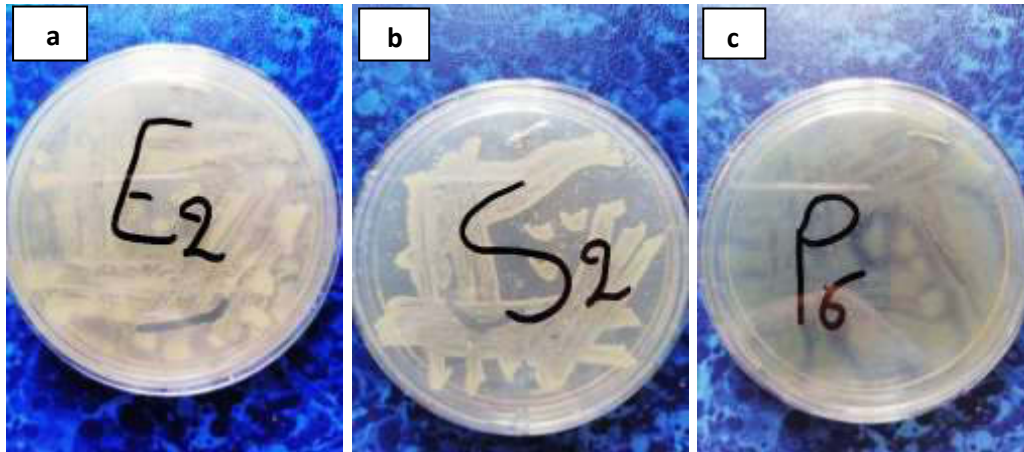
جدول (3-3): الأوساط الزرعية المستخدمة في الدراسة.

الشركة المجهزة والمنشأ	الوسط الزرع
Mast (U.K)	Muller-Hinton agar وسط أكار المولر هنتون
Mast (U.K)	Nutrient agar وسط الأكار المغذي

(3-8-3) تنشيط العزلات البكتيرية

Activation of bacterial isolates

تم تنشيط العزلات البكتيرية المعزولة والمشخصة من قبل طلاب دراسات (قسم علوم الحياة/ كلية العلوم/ جامعة ديالى) والمحفوظة في وسط مرق نقيع القلب والدماغ (Brain heart infusion broth) وذلك بنقل جزء من الوسط باستخدام الناقل المعياري وزرعه على سطح الاكار المغذي المحضر بطريقة التخطيط، وضعت الإطباق بالحاضنة بدرجة حرارة (37 °C) لمدة 24 ساعة كما مبينة في الشكل (3-13).



الشكل (3-13): بعض العزلات البكتيرية المنشطة (a) بكتيريا الاشيريشيا القولونية (*Escherichia coli*) (b) بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus spp*) (c) بكتيريا الزانفة الزنجارية .
(*Pseudomonasaeruginosa*)

Sensitivity Test

(4-8-3) اختبار الحساسية

تم استخدام طريقة الانتشار من الحفر (will-diffusion method technique) لتحديد حساسية العزلات البكتيرية لمحلول أوكسيد الزركونيوم أذ تم تحضير وسط الأكار المولر هنتون (Mueller Hinton Agar) حسب تعليمات الشركة المصنعة وعقمت الأوساط بواسطة فرن الضغط الحراري وتم صبها في أطباق معقمة وتركها لكي تتصلب في درجة حرارة الغرفة، وتم وضع الأطباق في الحاضنة بحرارة (37 °C) لمدة 24 ساعة للتأكد من عدم حصول تلوث. تم تحضير العالق البكتيري للعزلات اذ نقلت أربع أو خمس مستعمرات من المزروع البكتيري النقي المحضر سابقا إلى أنابيب حاوية على (4 ml) من المحلول الملحي الفسلجي ثم رجت جيدا و تم مقارنة عكورتها مع محلول ثابت العكرة القياسي (0.5) للحصول على نفس الدرجة من العكورة والذي يعطي عدداً مقارباً الى (1.5×10^8 cell/ml)، ثم تم نقل (100 µl) بواسطة ماصة معقمة من العالق البكتيري إلى وسط أكار المولر هنتون المحضر وبواسطة المسحات القطنية المعقمة (swabs). نشر العالق بعناية وبشكل متجانس على سطح الاكار، تركت الأطباق لتجف في درجة حرارة المختبر لبضع دقائق، ثم عملت الحفر وبشكل متجانس على الطبق وتم وضع (100 µl) بواسطة ماصة من محلول أوكسيد الزركونيوم في الحفر ووضعت الأطباق في الحاضنة لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة (37 °C) وبعد انتهاء فترة الحضانة تم قياس مناطق التثبيط المتكونة حول الحفر بالمليمترات (mm) باستخدام المسطرة بعدها تم تفسير النتيجة وعدت العزلة أنها التي ظهرت حولها منطقة تثبيط أنها حساسة لأوكسيد الزركونيوم وعدت مقاومة ان لم تظهر منطقة تثبيط حول الحفرة.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

Introduction

(1-4) المقدمة

يتضمن هذا الفصل عرض النتائج ومناقشتها التي تم الحصول عليها من خلال دراسة الخواص البصرية والتركيبية لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية العالقة في السائل (الماء المقطر) والمحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل ومقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع البحوث السابقة وعرض الاستنتاجات التي تم التوصل إليها. وكذلك دراسة تأثير هذه الجسيمات النانوية العالقة في السائل في مجال التطبيق البيولوجي.

تتضمن الخواص التركيبية قياس حيود الأشعة السينية (XRD) وقياس مطياف تحويلات فورير تحت الحمراء (FT-IR) وقياس المجهر الإلكتروني الماسح بمجال الانبعاث (FE-SEM) وقياس تشتت الضوء الديناميكي (DLS) والخواص البصرية تتضمن قياس مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis)

(2-4) القياسات المستخدمة في دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية للمحاليل المحضرة

Measurements used in studying the structural and morphological properties of the prepared solutions

جرى دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية (التضاريس) لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل باستخدام نتائج القياسات الآتية:

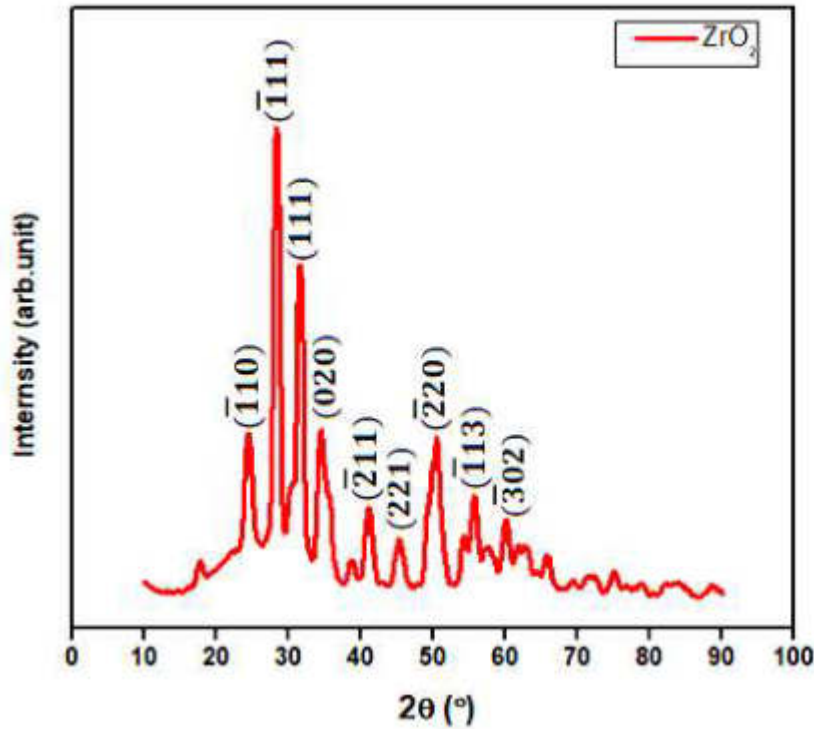
(1-2-4) نتائج قياس حيود الأشعة السينية

X-ray Diffraction Results (XRD)

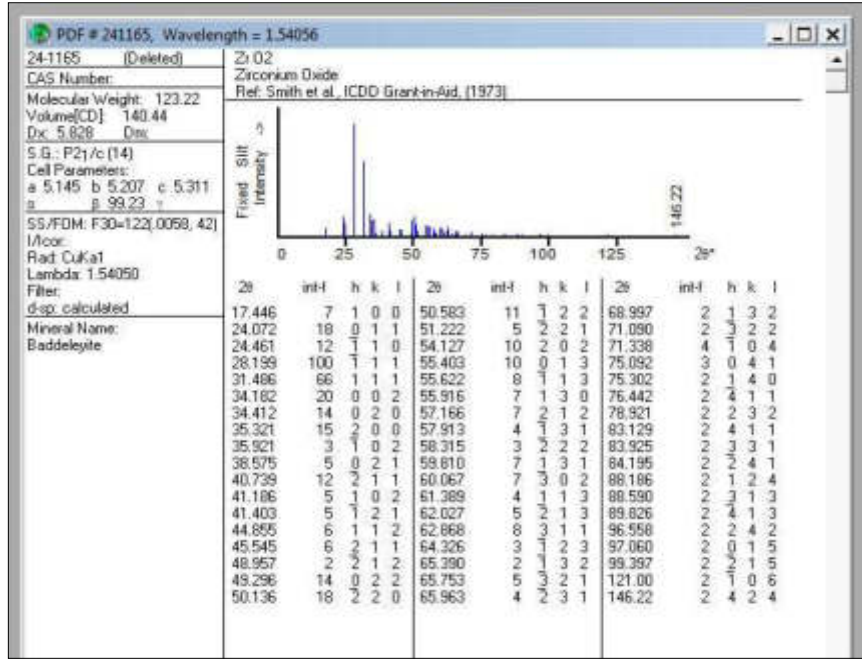
تمّ قياس حيود الأشعة السينية لمحلول الغروي الذي تم تحضيره بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر لهدف أكسيد الزركونيوم المغمور في (5 mL) من الماء المقطر وقصفه بعدد نبضات ليزر (1500 pulse) وبطاقة (500 mJ). إذ تم ترسيب المحلول المحضر الذي يحتوي على جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية على الشريحة الزجاجية بطريقة الطلاء بالتقطير عند درجة حرارة (45°C) ومن ثم تركها لكي تجف بالكامل وبذلك تكونت طبقة رقيقة على سطح شريحة الزجاج. وقد تمّ إجراء قياس حيود الأشعة السينية لجسيمات

أكسيد الزركونيوم المرسبة على الشريحة الزجاجية إذ أظهرت النتائج أنَّ البنية البلورية هي بنى متعددة التبلور ونلاحظ من خلال الشكل (1-4) تواجد قمم الحيود عند الزوايا (24.36, 28.30, 31.59, 34.37, 41.05, 45.63, 50.37, 55.65, 60.02) المسماة $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}11)$, (111) , (020) , $(\bar{2}11)$, (221) , $(\bar{2}20)$, $(\bar{1}13)$, $(\bar{3}02)$ التوالية والتي تعود الى البنى البلورية المتعددة التبلور من النوع الأحادي الميل. وأظهرت النتائج التشخيصية أنَّ زوايا الحيود و المسافة بين المستويات الذرية تتوافق الى حد كبير مع البطاقة الدولية القياسية المرقمة (24-1165) كما في الشكل (2-4). ويمكن ملاحظة إن أعلى قمة حيود والأفضل لجسيمات أكسيد الزركونيوم عند الزاوية (28.30) والتي لها المستوي البلوري $(\bar{1}11)$. والنتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (1-4).

المعومات التي تم الحصول عليها من نتائج قياس حيود الاشعة السينية أوضحت أنَّ جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية التي تنتج بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر عبارة عن بنى متعددة التبلور. وأنَّ هذه النتائج تتفق مع نتائج كل من الباحثين (Tan Dezhi) وآخرون سنة (2009) [115] و (Liliang Chen) [116] وآخرون سنة (2011) و (O. Mangla) سنة (2019) [117] إذ بين أنَّ البنى البلورية لأوكسيد الزركونيوم في الماء المقطر هي أحادي الميل.



الشكل (1-4): حيود الاشعة السينية لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي.



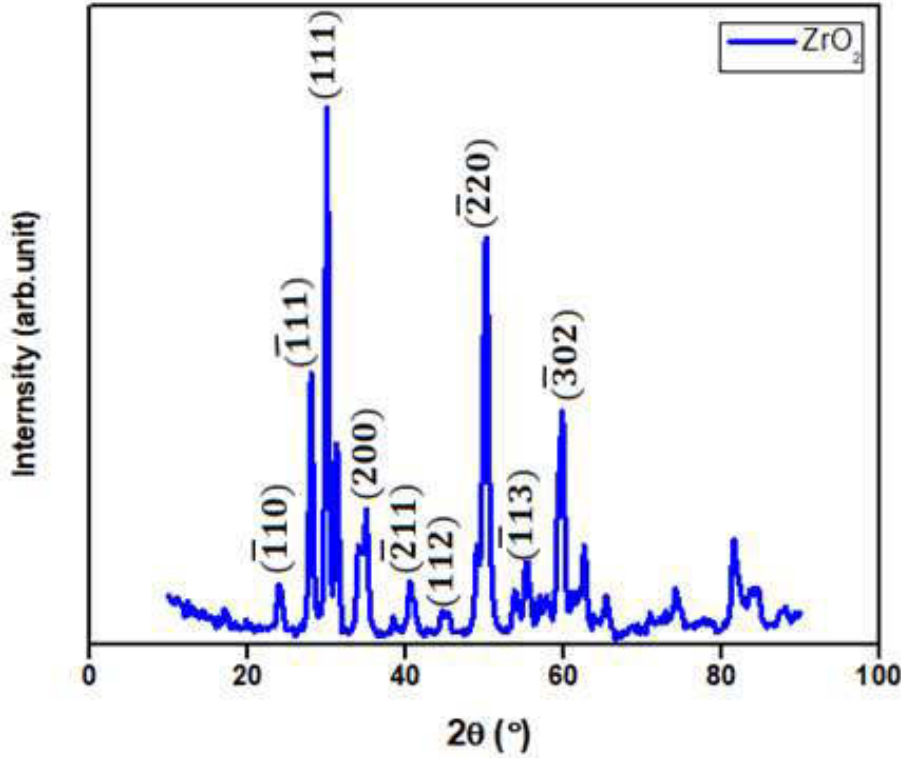
الشكل (2-4): البطاقة الدولية القياسية لأوكسيد الزركونيوم المرقمة (24-1165).

جدول (1-4): النتائج التجريبية والقياسية لقياس حيود الاشعة السينية لأوكسيد الزركونيوم.

2θ (°) التجريبية	2θ (°) القياسية	FWHM (deg)	D (nm) الحجم البلوري	d _{hkl} (nm) التجريبية	d _{hkl} (nm) القياسية	(hkl)
24.36	24.46	0.8497	9.56	0.36495	0.36361	($\bar{1}10$)
28.30	28.19	0.5948	13.78	0.31503	0.31629	($\bar{1}11$)
31.59	31.48	0.5828	14.17	0.28293	0.28395	(111)
34.37	34.39	0.7251	11.47	0.26069	0.26056	(020)
41.05	40.73	0.9858	8.6	0.21966	0.22134	($\bar{2}11$)
45.63	45.52	0.5474	15.75	0.19864	0.19865	(221)
50.37	50.11	0.9028	9.72	0.18098	0.181	($\bar{2}20$)
55.65	55.62	0.8964	10.02	0.16501	0.16502	($\bar{1}13$)
60.02	60.05	0.7039	13.03	0.154	0.15393	($\bar{3}02$)

تم إجراء قياس حيود الأشعة السينية على مسحوق أكسيد الزركونيوم المايكروي الذي تم استخدامه في تحضير مادة الهدف لدراسة التركيب البلوري لهذه المادة. إذ أظهرت النتائج إن البنية البلورية لهذه المادة هي بنى متعددة التبلور من النوع احادي الميل ونلاحظ من خلال الشكل (3-4) تواجد قمم الحيود عند الزوايا (24.07, 28.04, 31.28, 35.03, 40.74, 44.98, 50.13, 55.33, 59.66) والمسويات البلورية $(\bar{1}10)$, $(\bar{1}11)$, (111) , (200) , $(\bar{2}11)$, (112) , $(\bar{2}20)$, $(\bar{1}13)$, $(\bar{3}02)$.

أظهرت النتائج التشخيصية أنّ زوايا الحيود والمسافة بين المستويات الذرية تتوافق الى حد كبير مع البطاقة الدولية القياسية البطاقة الدولية القياسية المرقمة (24-1165) كما في الشكل (2-4). ويمكن ملاحظة أعلى قمة حيود والأفضل لمسحوق أكسيد الزركونيوم عند الزاوية (31.59) والتي لها المستوي البلوري (111). والنتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (2-4).



الشكل (3-4): حيود الاشعة السينية لمسحوق أكسيد الزركونيوم المايكروي.

جدول (2-4): النتائج التجريبية والقياسية لقياس حيود الأشعة السينية لمسحوق أكسيد الزركونيوم المايكروي.

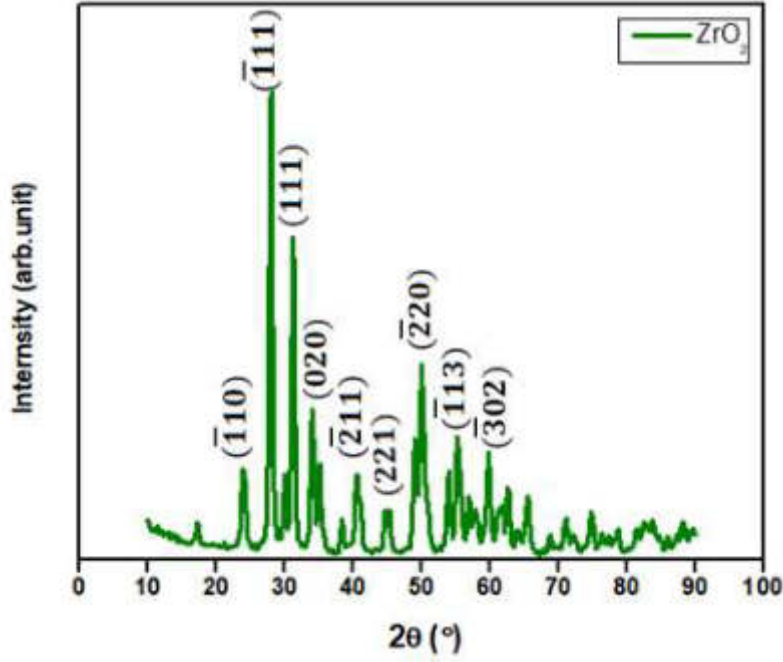
2θ (°) التجريبية	2θ (°) القياسية	FWHM (deg)	D (nm) الحجم البلوري	d _{hkl} (nm) التجريبية	d _{hkl} (nm) القياسية	(hkl)
24.07	24.46	0.8073	10.06	0.36941	0.36361	($\bar{1}10$)
28.04	28.19	0.6407	12.78	0.317954	0.31629	($\bar{1}11$)
31.28	31.48	0.6745	12.23	0.285703	0.28395	(111)
35.0379	35.32	0.6186	13.47	0.255888	0.2539	(200)
40.742	40.73	1.0036	8.44	0.221282	0.22134	($\bar{2}11$)
44.9845	44.85	1.3539	6.35	0.20134	0.2019	(112)
50.1333	50.11	0.8375	10.47	0.18181	0.181	($\bar{2}20$)
55.3361	55.62	0.8298	10.81	0.165884	0.16502	($\bar{1}13$)
59.6648	60.05	0.9653	9.49	0.15484	0.15393	($\bar{3}02$)

تم إجراء قياس حيود الأشعة السينية على مسحوق أكسيد الزركونيوم النانوي الذي تم استخدامه في التطبيق البيولوجي لدراسة التركيب البلوري لهذه المادة. إذ أظهرت النتائج أنّ البنية البلورية لهذه المادة هي بنى متعددة التبلور من النوع احادي الميل ونلاحظ من خلال الشكل (4-4) تواجد قمم الحيود عند الزوايا (24, 27.97, 31.27, 34.05, 40.76, 45.43, 50.07, 55.36, 59.76) المسماة المستويات البلورية

($\bar{1}10$), ($\bar{1}11$), (111), (020), ($\bar{2}11$), (221), ($\bar{2}20$), ($\bar{1}13$), ($\bar{3}02$)

وأظهرت نتائج التشخيصية أنّ زوايا الحيود والمسافة بين المستويات الذرية تتوافق الى حد كبير مع البطاقة الدولية القياسية البطاقة الدولية القياسية المرقمة (24-1165) كما في الشكل (2-4). ويمكن ملاحظة إن أعلى قمة حيود والأفضل لمسحوق أكسيد الزركونيوم النانوي عند الزاوية

(27.97) والتي لها المستوي البلوري ($\bar{1}11$). والنتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (3-4).



الشكل (4-4): حيود الاشعة السينية لمسحوق أكسيد الزركونيوم النانوي.

جدول (3-4): النتائج التجريبية والقياسية لقياس حيود الاشعة السينية لمسحوق أكسيد الزركونيوم النانوي.

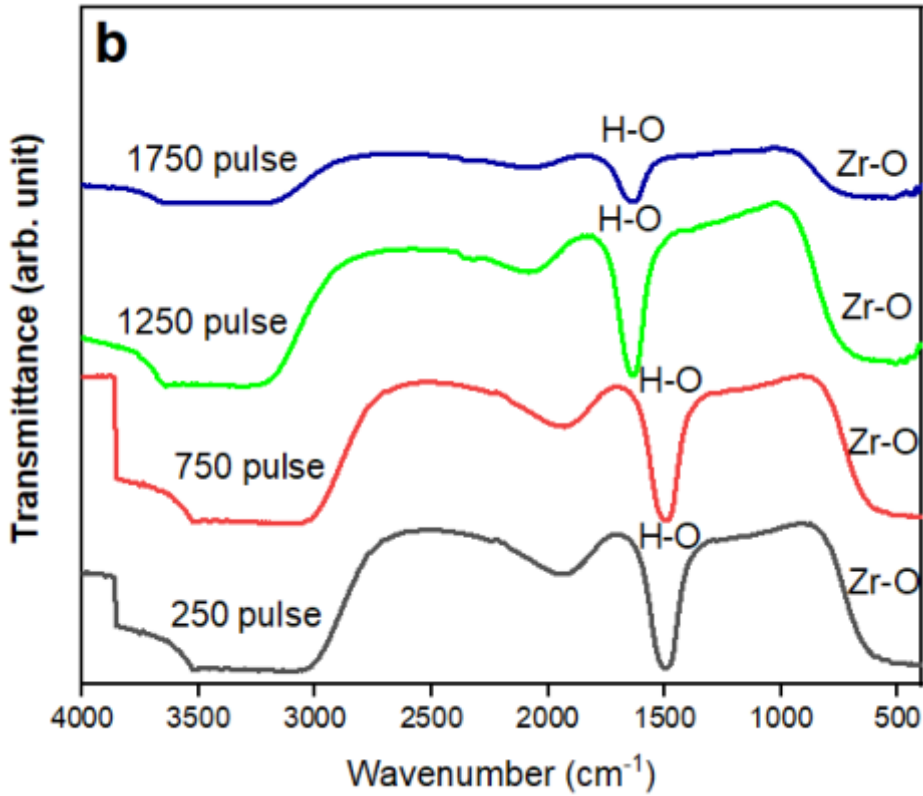
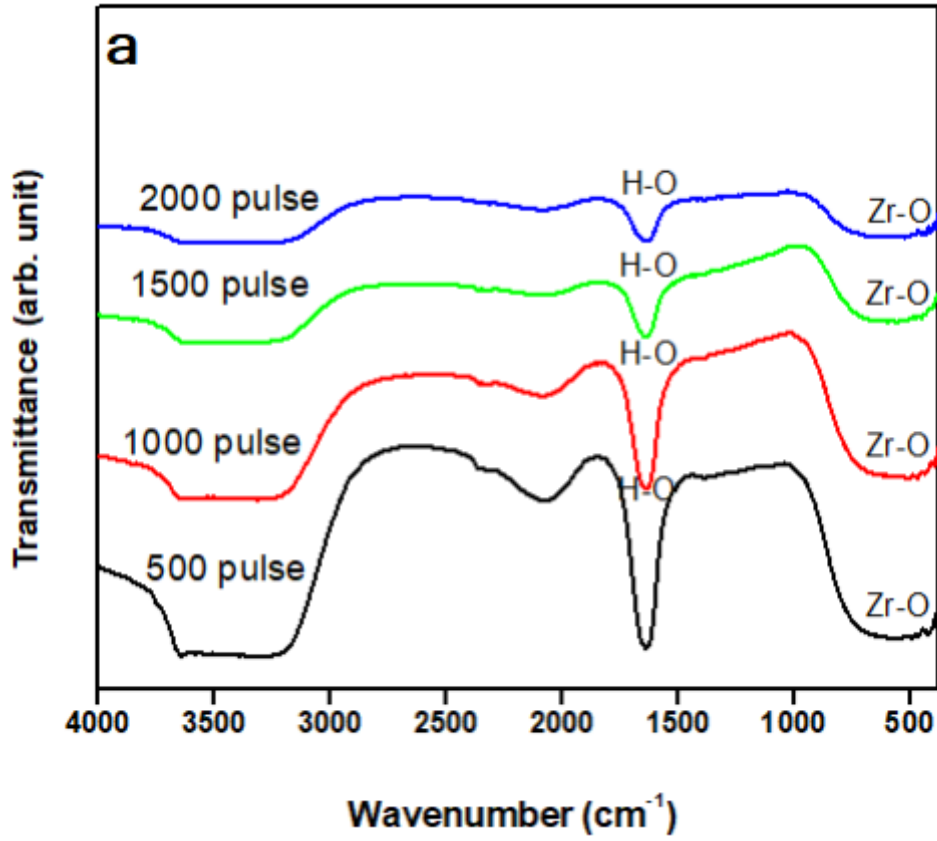
2θ (°) التجريبية	2θ (°) القياسية	FWHM (deg)	D (nm) الحجم البلوري	d _{hkl} (nm) التجريبية	d _{hkl} (nm) القياسية	(hkl)
24.0098	24.46	0.8372	9.507	0.37033	0.36361	($\bar{1}10$)
27.9797	28.19	0.631	12.98	0.318626	0.31619	($\bar{1}11$)
31.2711	31.48	0.6387	12.92	0.285799	0.28395	(111)
34.0584	34.39	0.6948	11.96	0.263020	0.26056	(020)
40.76	40.73	1.0363	8.18185	0.221189	0.22134	($\bar{2}11$)
45.4305	45.52	0.3674	23.45	0.199476	0.19865	(221)
50.0747	50.11	0.8433	10.4025	0.182009	0.181	($\bar{2}20$)
55.3669	55.62	0.9105	9.857	0.165799	0.16502	($\bar{1}13$)
59.7655	60.05	0.6899	13.2872	0.154604	0.15393	($\bar{3}02$)

(2-2-4) نتائج قياس تحويلات فورير لمطياف الأشعة تحت الحمراء

Fourier transforms of infrared spectroscopy Results (FTIR)

يعدُّ قياس تحويلات فورير لمطياف الأشعة تحت الحمراء أحد أهم القياسات للتحقق من وجود روابط بين المكونات الذرية لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر حيث إن الأواصر الناتجة من مطياف الأشعة تحت الحمراء يمكن من خلالها معرفة والتأكد من وجود المواد في العينات المحضرة. تم تحضير العينات في الماء المقطر وباستخدام الليزر النبضي ذو طول موجي (1064 nm) وبطاقة ثابتة لجميع العينات (500 mJ) وبتردد ثابت ايضاً (1 Hz) وبعده نبضات ليزر مختلفة حيث استخدم نبضات (250,500,750,1000,1250,1500,1750,2000 pulses).

الشكل (4-5) يبين تحويلات فورير لمطياف الأشعة تحت الحمراء لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعده نبضات ليزر مختلفة وبطاقة (500 mJ) .



الشكل (5-4): تحويلات فوريير لمطياف الاشعة تحت الحمراء لمحالييل أوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر والمحضرة (a) بعدد نبضات (250, 750, 1250, 1750 pulse) (b) بعدد نبضات (500, 1000, 1500, 2000 pulse).

الجدول (4-4) يوضح أنواع الأواصر التي تم الحصول عليها من خلال هذا القياس وكذلك مدى كل أصرة ونوعها..

جدول(4-4) : اهتزاز الأواصر التابعة لمحاليل أوكسيد الزركونيوم النانوية.

عدد النبضات	Zr-O	H-O
250	432-678.9 cm ⁻¹	1641 cm ⁻¹
500	422.4-684.7 cm ⁻¹	1639 cm ⁻¹
750	464.8-671.2 cm ⁻¹	1637.5 cm ⁻¹
1000	408.9-680.8 cm ⁻¹	1637 cm ⁻¹
1250	432-599.8 cm ⁻¹	1484.8 cm ⁻¹
1500	406.9-597.9 cm ⁻¹	1496.7 cm ⁻¹
1750	433.9-617.2 cm ⁻¹	1635 cm ⁻¹
2000	410.8-686.6 cm ⁻¹	1641.4 cm ⁻¹

تبين إن حزم الامتصاص التي ظهرت ضمن مدى العدد الموجي الأقل من (1000cm⁻¹) تعود الى اهتزازات الأواصر المواد الغير عضوية . إن النتائج التي حصلنا عليها تتفق مع نتائج الباحث (Gondal M.A) وآخرون سنة (2017) إذ يبين إن العينات التي لها قمم امتصاص ما بين (400-800 cm⁻¹) تظهر امتداداً لأصرة (Zr-O) و القمم التي تظهر ما بين (1300-1750 cm⁻¹) تعود الى امتداد أصرة (H-O) [10].

(3-2-4) نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

Measurement the Field Emission Scanning Electron

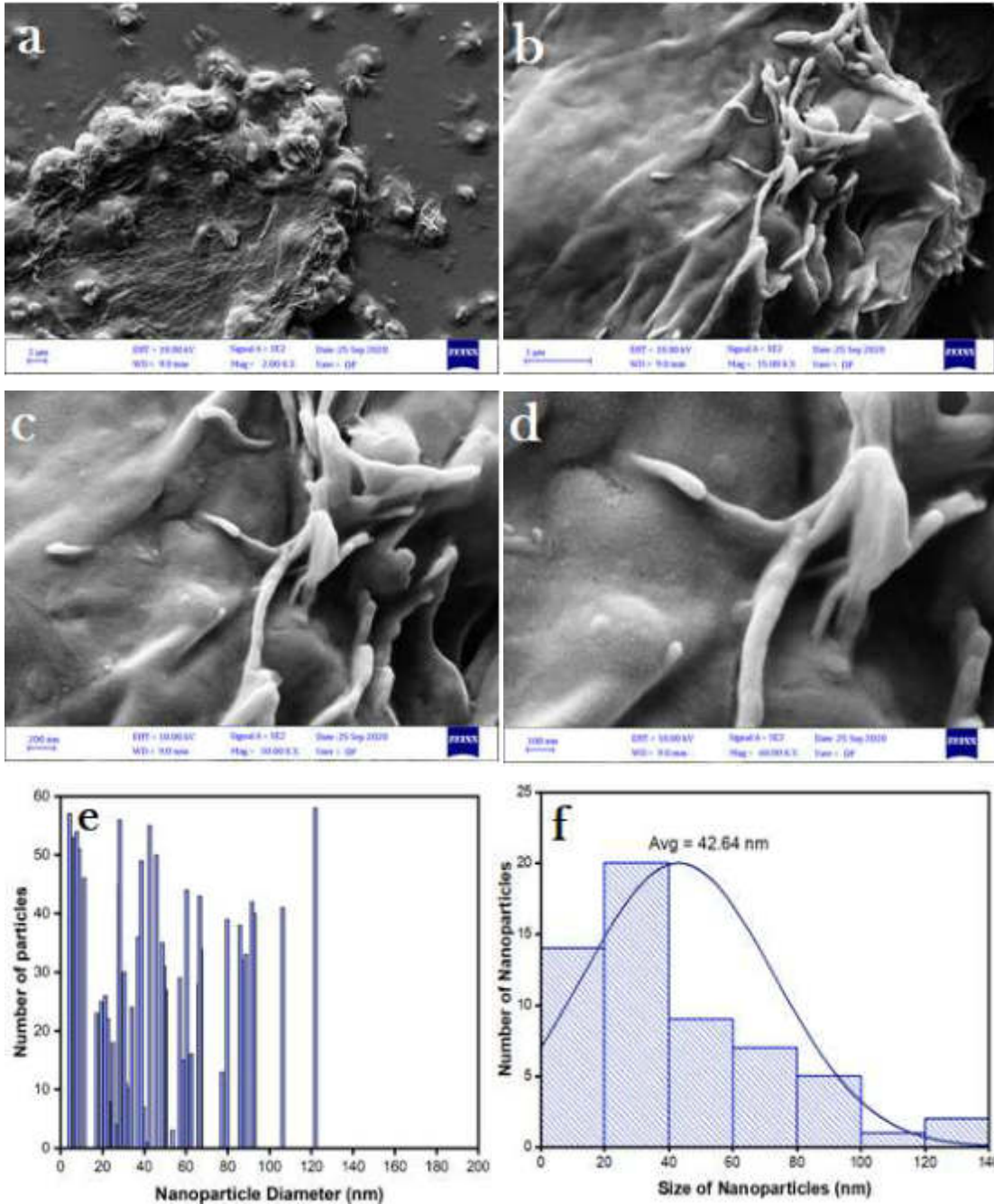
Microscopy Results

تمت دراسة تضاريس السطح بواسطة جهاز (FE-SEM) الذي اجري لبعض العينات التي تم تحضيرها بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل ويصور المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال السطح بتكبير يصل الى (100Kx) والإشكال اللاحقة توضح صور نتائج

قياس جهاز (FE-SEM) لمحاليل أوكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر والتي تم الحصول عليها باستخدام عدد نبضات مختلفة (500, 1000, 1500, 2000) وطاقة ثابتة (500 mJ) وبتردد (1 Hz). باستعمال برنامج (Image J) تم حساب أقطار الجسيمات للنتائج التي حصل عليها من قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال.

الإشكال من (6-4) الى الشكل (9-4) تبين صور نتائج قياس (FE-SEM) وتوزيع أقطار الجسيمات و معدل أقطار الجسيمات لنتائج عينات أوكسيد الزركونيوم النانوية والتي تم حسابها باستعمال برنامج (Originpro 8.5).

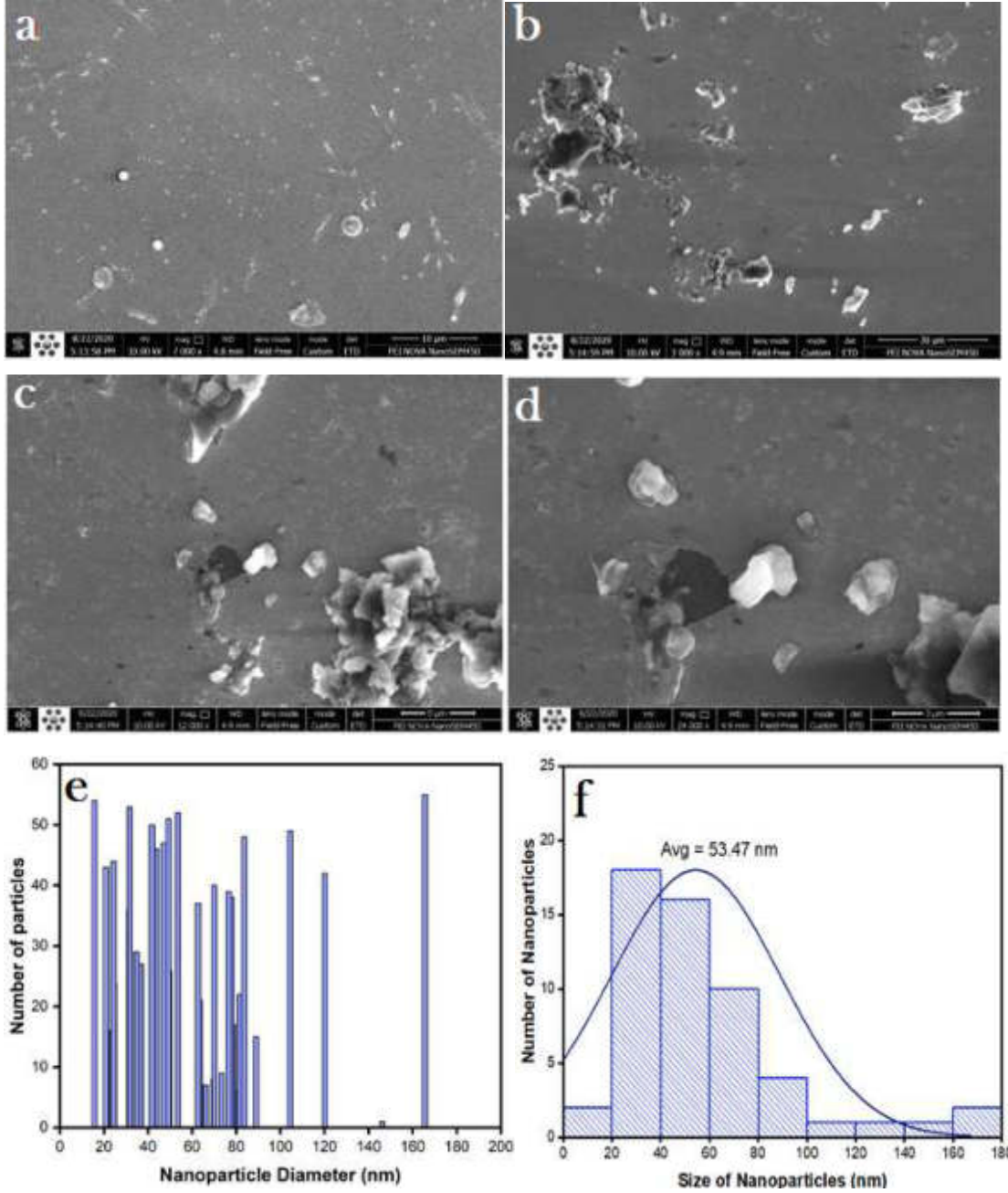
الشكل (6-4) يبين صور نتائج قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أوكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (500 pulse) وبطاقة (500 mJ) وبتردد (1 Hz) الجزء (a) من الشكل (6-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (2 µm) وبتكبير (200K x) والجزء (b) من الشكل (6-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 µm) وبتكبير (1500K x) والجزء (c) من الشكل (6-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (200 nm) وبتكبير (3000K x) والجزء (d) من الشكل يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (100 nm) وبتكبير (6000K x) والجزء (e) من الشكل (6-4) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (4-122 nm) والجزء (f) من الشكل (6-4) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (42.64 nm). و الجسيمات التي حصلنا عليها تكون بإشكال غير منتظمة.



الشكل (4-6): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (500 pulse).

الشكل (4-7) يبين صور نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (1000 pulse) وبطاقة (500 mJ) وبتردد (1 Hz) الجزء (a) من الشكل (4-7) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (10 μm) وبتكبير (7000 x) والجزء (b) من الشكل (4-7) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (30 μm) وبتكبير (3000 x) والجزء (c) من الشكل (4-7) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (5 μm) وبتكبير (1200 x) والجزء (d) من

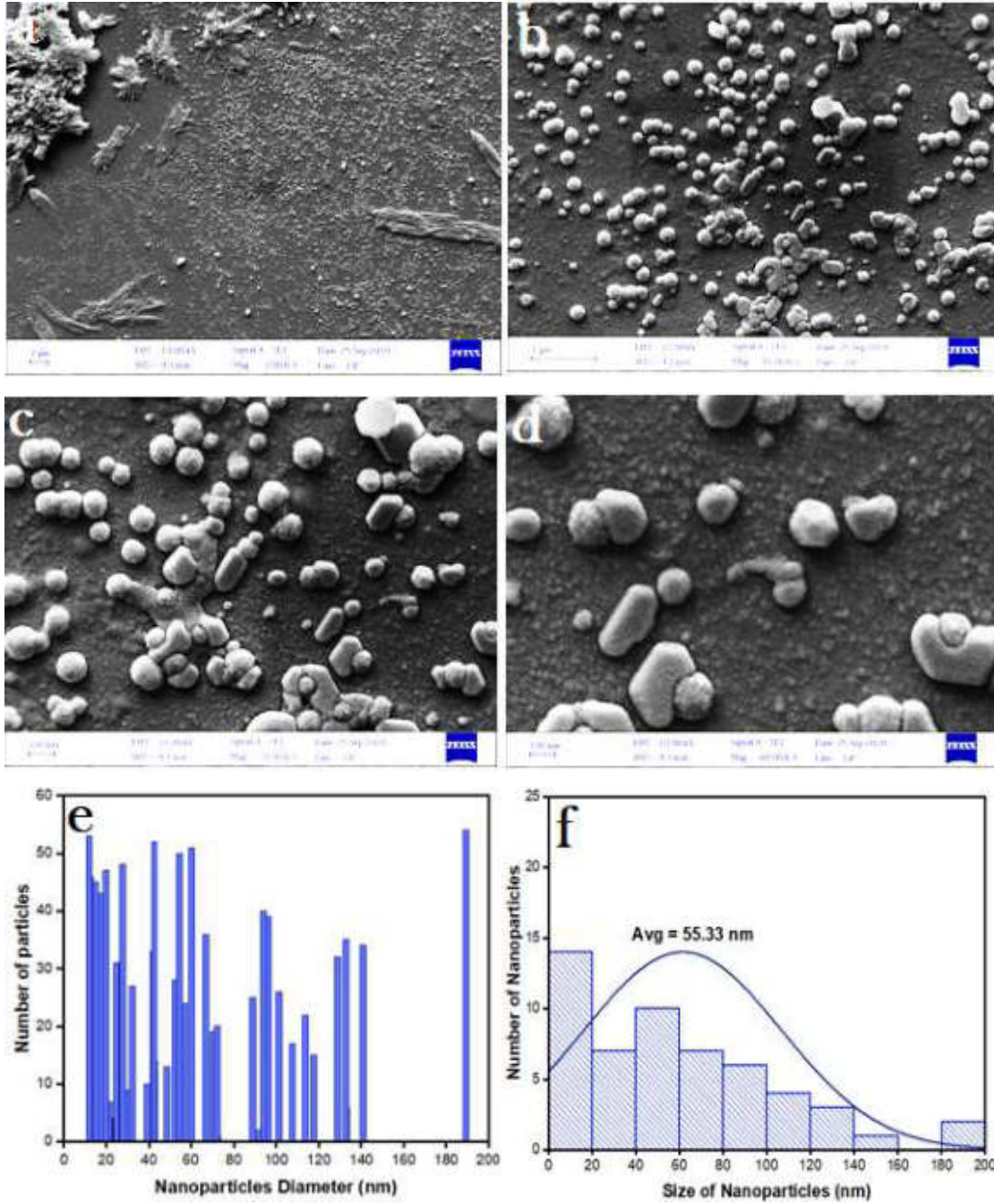
الشكل (7-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (3 μm) وبتكبير (24000 x) والجزء (e) من الشكل (7-4) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (15-165 nm) والجزء (f) من الشكل (7-4) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (53.47 nm). و الجسيمات التي حصلنا عليها تكون بإشكال غير منتظمة.



الشكل (7-4): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1000 pulse).

الشكل (8-4) يبين صور نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (1500 pulse) وبطاقة (500 mJ) وبتردد (1 Hz) الجزء (a) من الشكل

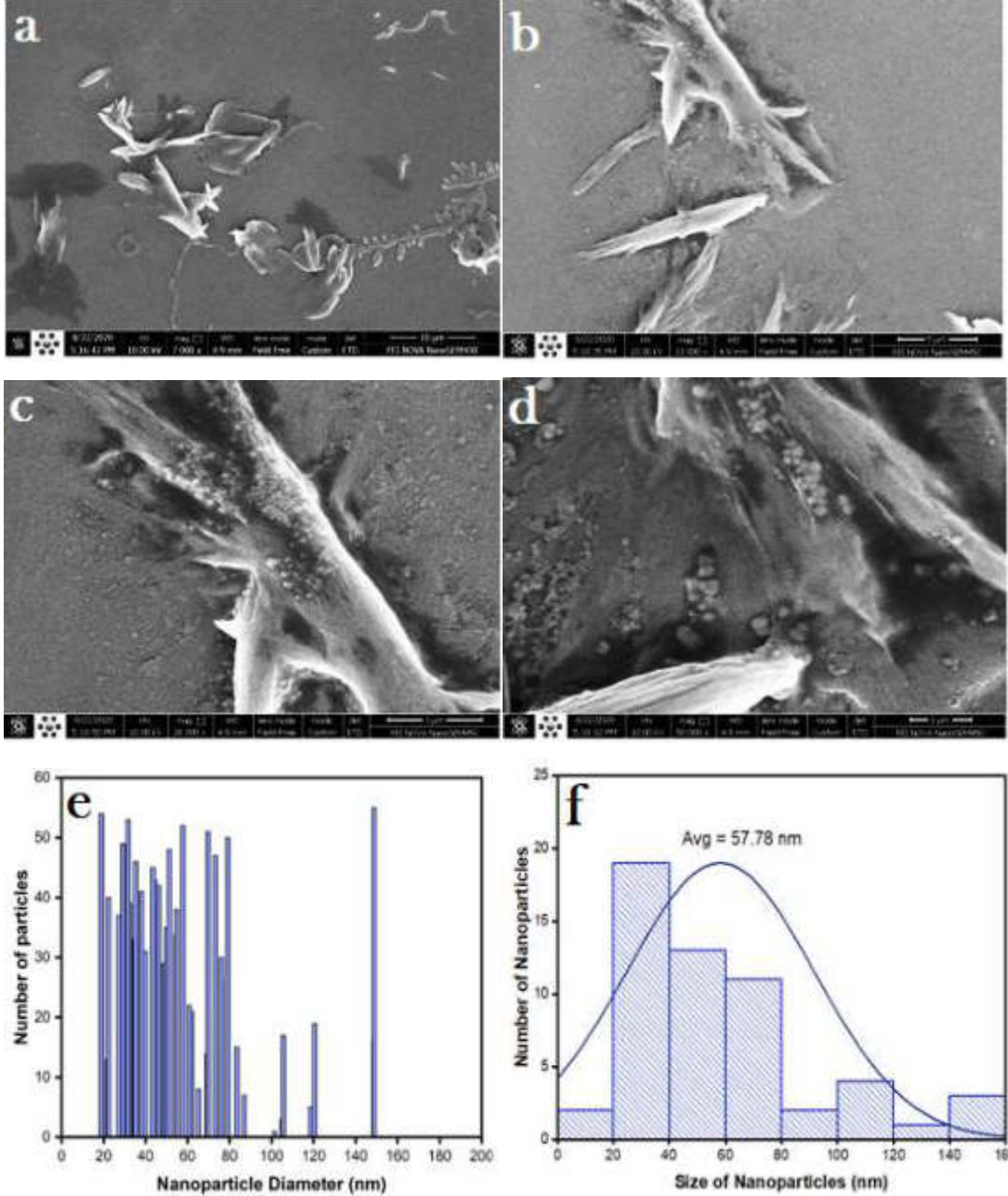
(8-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (2 μm) وبتكبير (200K x) والجزء (b) من الشكل (8-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (1500K x) والجزء (c) من الشكل (8-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (200 nm) وبتكبير (3000K x) والجزء (d) من الشكل (8-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (100 nm) وبتكبير (6000K x) والجزء (e) من الشكل (8-4) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (11-190 nm) والجزء (f) من الشكل (8-4) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (55.33 nm). والجسيمات التي حصلنا عليها تكون بأشكال كروية وكروية غير منتظمة.



الشكل (8-4) صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1500 pulse).

الشكل (9-4) يبين صور نتائج قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعده نبضات (2000 pulse) وبطاقة (500 mJ) وبتردد (1 Hz) والجزء (a) من الشكل (9-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (10 μm) وبتكبير (7000 x) والجزء (b) من الشكل (9-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (5 μm) وبتكبير (13000K x) والجزء (c) من الشكل (9-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (3 μm) وبتكبير (26000 x) والجزء

(d) من الشكل (9-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (50000 x) والجزء (e) من الشكل (9-4) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (19-148 nm) والجزء (f) من الشكل (9-4) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (57.78 nm). و الجسيمات التي حصلنا عليها تتواجد بأشكال كروية وغير منتظمة .



الشكل (9-4): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (2000 pulse).

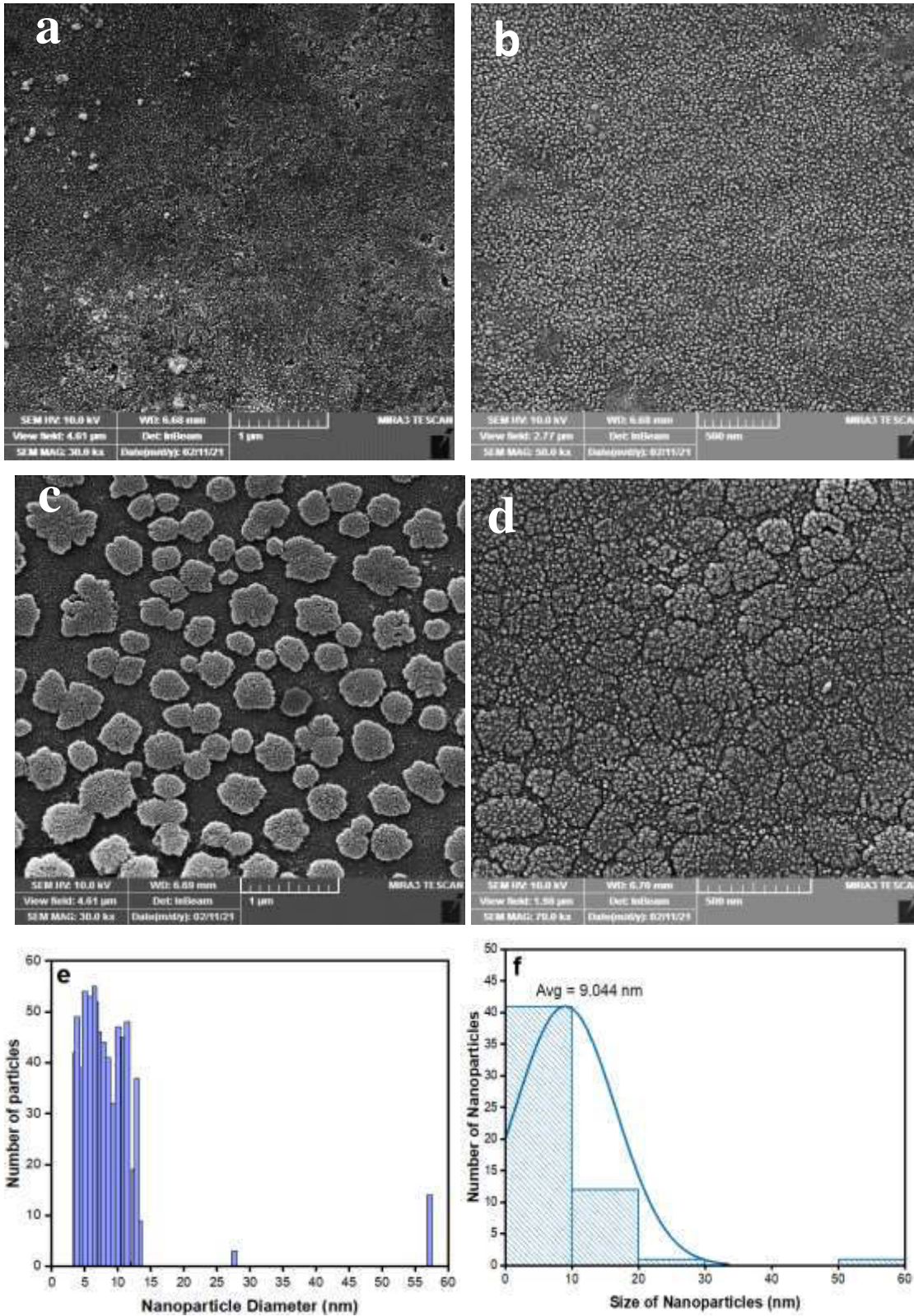
والجدول (5-4) يبين النتائج التي حصلنا عليها من خلال حساب معدل الحجم الحبيبي لصور (FE-SEM).

جدول (5-4): نتائج متوسطة أقطار الجسيمات التي حصل عليها من خلال قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).

عدد النبضات (pulse)	2000	1500	1000	500
متوسط الأقطار (nm)	57.78	55.33	53.47	42.64

الإشكال من (10-4) إلى الشكل (13-4) تبين صور نتائج قياس (FE-SEM) وتوزيع أقطار الجسيمات ومعدل أقطار الجسيمات لنتائج عينات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (250, 750, 1250, 1750 pulses) وبطاقة (500 mJ) وتركت العينات لفترة زمنية مدتها تقريبا (7 day) ومن ثم تم فصل الراسب المتكون عن المحلول وتم إجراء القياس للمحلول الخالي من الرواسب.

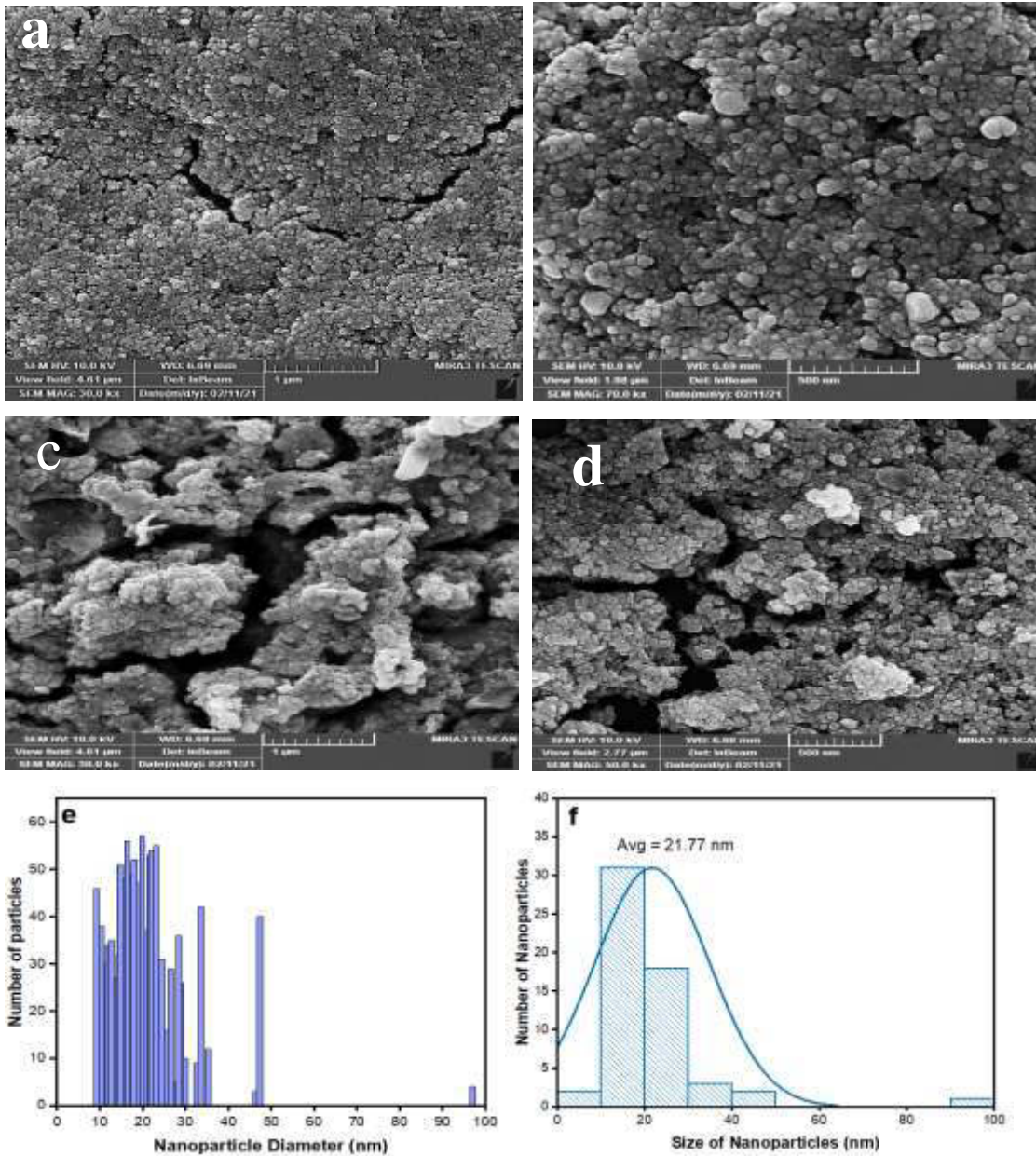
الشكل (10-4) يبين صور نتائج قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بعدد نبضات (250 pulse) الجزء (a) من الشكل (10-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (b) من الشكل (10-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 K x) والجزء (c) من الشكل (10-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (d) من الشكل (10-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 Kx) والجزء (e) من الشكل (10-4) يمثل توزيع أقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (3-57 nm) والجزء (f) من الشكل (10-4) يمثل معدل متوسط أقطار الجسيمات إذ كانت (9.077 nm). و الجسيمات التي حصلنا عليها تتواجد بإشكال كروية وغير منتظمة.



الشكل (4-10): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (250 pulse).

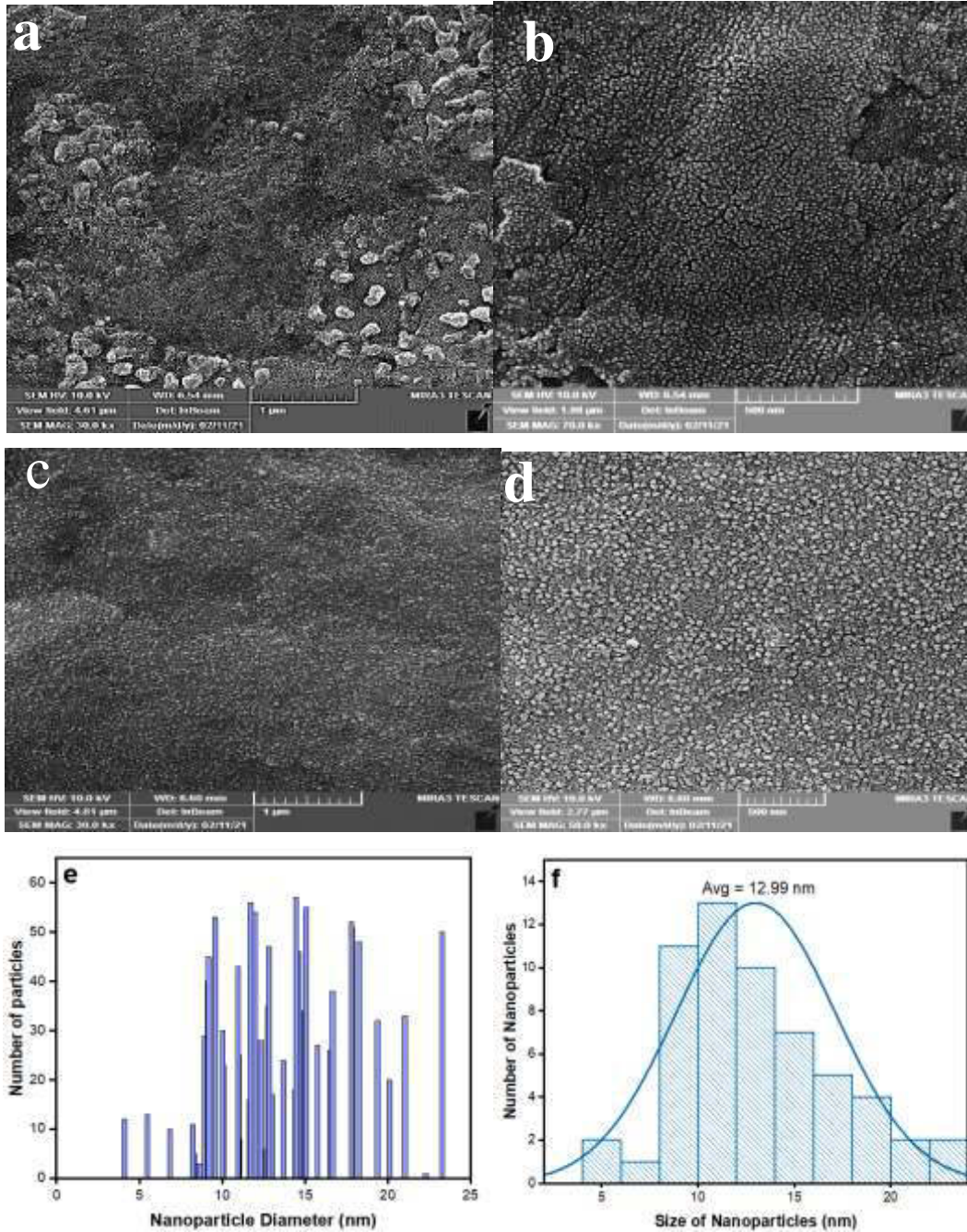
الشكل (4-11) يبين صور نتائج قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بعدد نبضات (750 pulse) الجزء (a) من الشكل

(11-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (b) من الشكل (11-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 K x) والجزء (c) من الشكل (11-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (d) من الشكل (11-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 Kx) والجزء (e) من الشكل (11-4) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (9-97 nm) والجزء (f) من الشكل (11-4) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (21.77 nm). و الجسيمات التي حصلنا عليها تتواجد بأشكال كروية وغير منتظمة.



الشكل (11-4): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (750 pulse).

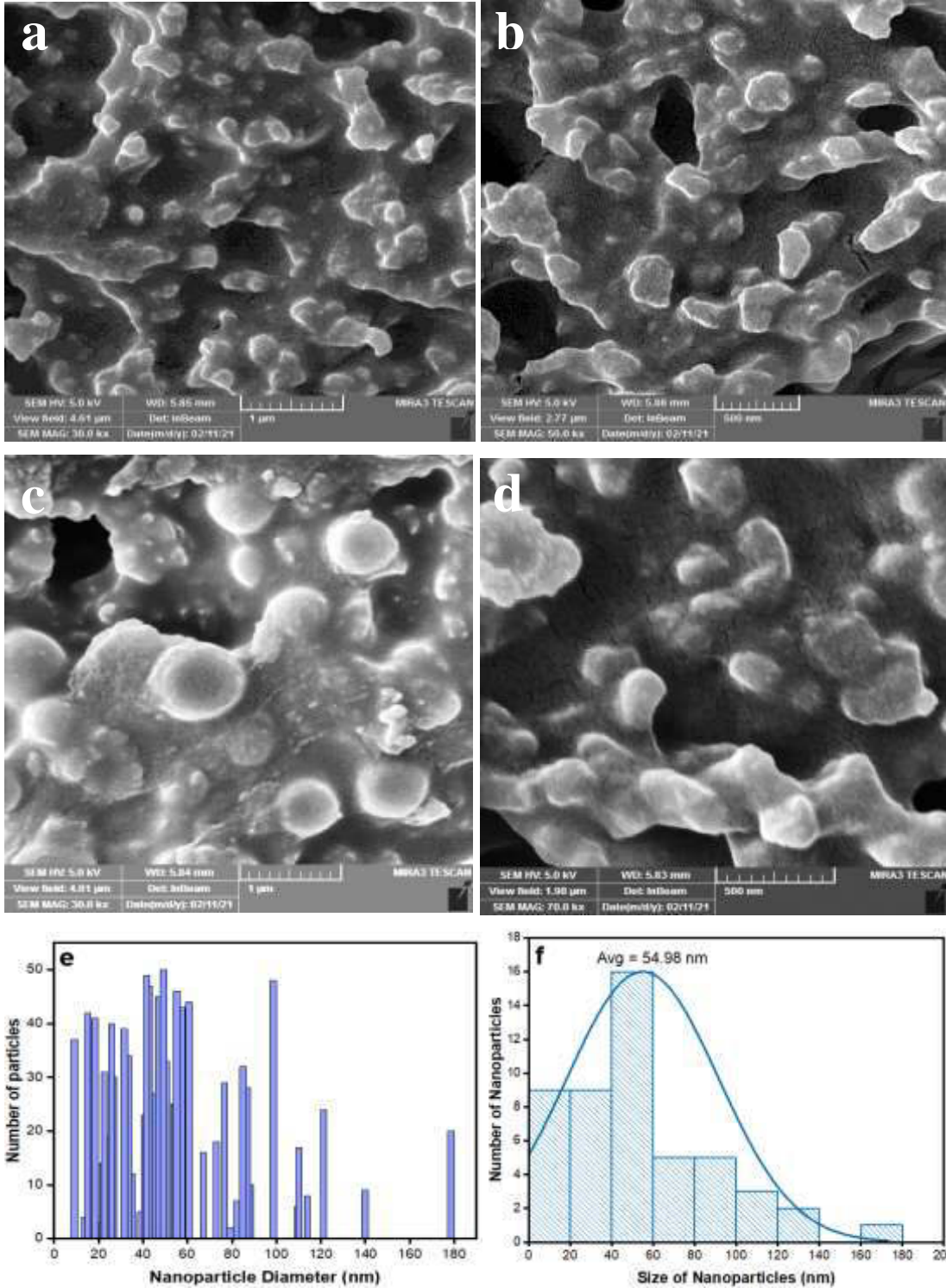
الشكل (12-4) يبين صور نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أوكسيد الزركونيوم المحضرة بعدد نبضات (1250 pulse) الجزء (a) من الشكل (12-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (b) من الشكل (12-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 K x) والجزء (c) من الشكل (12-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (d) من الشكل (12-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 Kx) والجزء (e) من الشكل (12-4) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (4-23 nm) والجزء (f) من الشكل (12-4) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (12.99 nm). أذ إن الجسيمات التي حصلنا عليها تتواجد بأشكال كروية وغير منتظمة.



الشكل (12-4): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1250 pulse).

الشكل (13-4) يبين صور نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بعدد نبضات (1750 pulse) الجزء (a) من الشكل (13-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (b) من الشكل (13-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (500 nm) وبتكبير (15 K x) والجزء (c) من الشكل (13-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس (1 μm) وبتكبير (30 Kx) والجزء (d) من الشكل (13-4) يمثل صورة المجهر (FE-SEM) بمقياس

(500 nm) وبتكبير (15 Kx) والجزء (e) من الشكل (4-13) يمثل توزيع اقطار الجسيمات إذ كانت تقريبا بين (9-178 nm) والجزء (f) من الشكل (4-13) يمثل معدل متوسط اقطار الجسيمات إذ كانت (54.98 nm). والجسيمات التي حصلنا عليها تتواجد بإشكال كروية وغير منتظمة.



الشكل (4-13): صورة نتائج قياس (FE-SEM) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بعدد نبضات (1750 pulse).

والجدول (6-4) يبين النتائج التي حصلنا عليها من خلال حساب معدل الحجم الحبيبي لصور (FE-SEM).

جدول (6-4): نتائج متوسطة أقطار الجسيمات التي حصل عليها من خلال قياس المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM).

عدد النبضات (pulse)	250	750	1250	1750
متوسط الأقطار (nm)	9.077	21.77	12.99	54.98

نتائج الفحص بينت حصول زيادة بمتوسط أقطار الجسيمات النانوية نتيجة لزيادة عدد النبضات الليزر المستخدمة لأن الزيادة في تركيز الجسيمات النانوية يعزز الاصطدام بين الجسيمات النانوية المتولدة وبالإضافة إلى ذلك فإن الجسيمات النانوية الناتجة كانت ذات شكل كروي أو غير كروي مع وجود تجمعات وتكتلات وان مظهر السطح للجسيمات يشير الى كسر حبيبي بسبب تأثير الليزر على الجسيمات المستأصلة وهذه النتائج تتفق مع نتائج قياس طيف الامتصاصية وكذلك تتفق مع نتائج الباحث (Mohammed Sellab Hamza) سنة (2014) إذ حصل على جسيمات ذات أشكال كروية وغير منتظمة ولوحظ تكتل بعض الجسيمات [118].

(4-2-4) نتائج قياس تشتت الضوء الديناميكي

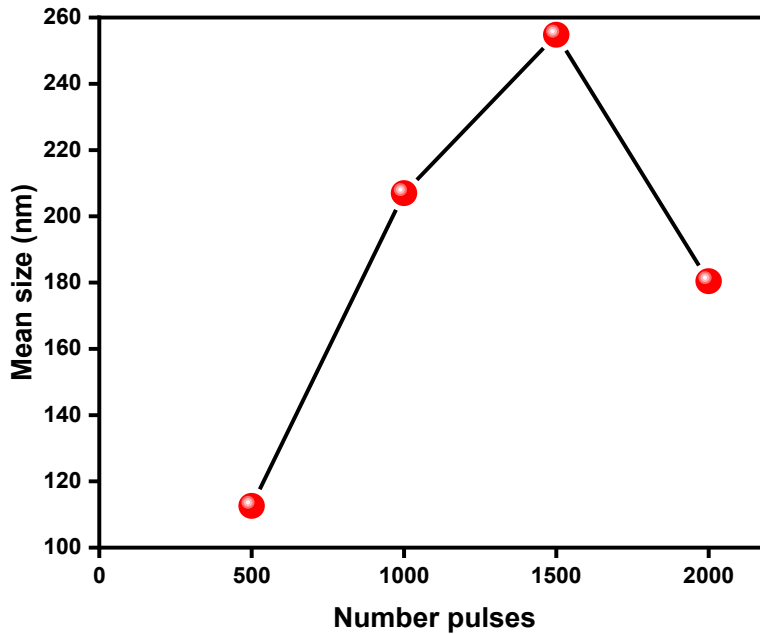
Dynamic light scattering measurement Results

تم اجراء هذا القياس لتحديد حجم الجسيمات عن طريق قياس التغيرات العشوائية في شدة الضوء المنتشر من محاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وباستخدام عدد نبضات ليزر (500, 1000, 1500, 2000 pulse) وطاقة ثابتة (500 mJ) وتردد (1 Hz). تشتت الضوء الديناميكي (DLS) هو قياس التقلبات في شدة الضوء المتناثرة مع مرور الوقت. تنشأ هذه التقلبات في الشدة بسبب الحركة البراونية العشوائية للجسيمات النانوية لذلك يمكن أن يرتبط السلوك الإحصائي لهذه التقلبات في الكثافة المتناثرة بانتشار الجسيمات. نظرًا لأن الجسيمات الأكبر تنتشر بشكل أبطأ من الجسيمات الصغيرة ، يمكن بسهولة ربط حجم الجسيمات بالتقلبات المقاسة في كثافة تشتت الضوء. يتم التعامل مع الحسابات بواسطة برنامج الجهاز. ومع ذلك ، فإن المعادلة (2-6) هي بمثابة تذكير مهم حول بضع النقاط الأولى أن درجة حرارة العينة مهمة ، إذ تظهر مباشرة في المعادلة. وتعدُّ درجة الحرارة أكثر أهمية بسبب مصطلح اللزوجة، لأن اللزوجة هي وظيفة صلبة لدرجة الحرارة. أخيرًا ، والأهم من

ذلك ، يذكر المحلل بأن حجم الجسيمات الذي يحدده تشتت الضوء الديناميكي هو الحجم الهيدروديناميكي وهذا يعني أن حجم الجسيمات المحدد هو حجم الكرة [119] الجدول (7-4) يوضح نتائج قياس تشتت الضوء الديناميكي (DLS) والشكل (14-4) يوضح تأثير عدد نبضات الليزر على متوسط الحجم لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بعدد نبضات مختلفة.

جدول (7-4): نتائج تشتت الضوء الديناميكي لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر.

عدد النبضات	لزوجة المذيب (mPa·s)	درجة الحرارة (°C)	متوسط الحجم (nm)	الانحراف المعياري (nm)
500	0.892	25.2	112.6	3.4
1000	0.892	25.2	207	53.4
1500	0.892	25.2	254.8	21.2
2000	0.892	25.2	180.4	12.6

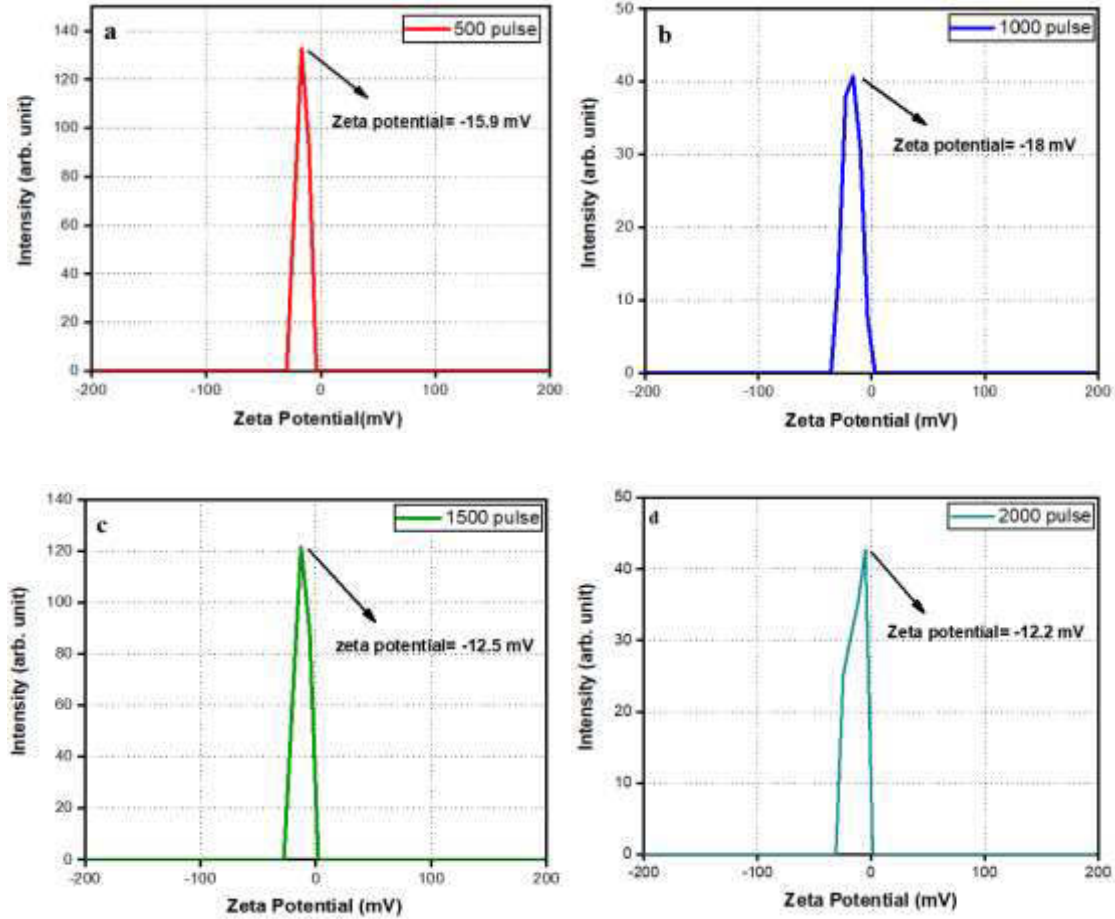


الشكل (14-4): متوسط الحجم لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بعدد نبضات مختلفة لدالة لعدد نبضات الليزر.

(5-2-4) نتائج قياس جهد زيتا

Zeta potential measurement results (Z-potential)

تمّ هذا القياس من اجل دراسة استقرارية مادة أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وكذلك معرفة التجمعات والتكتلات التي تتواجد في المحاليل. أدتعد إمكانات زيتا مؤشراً رئيسياً على استقرار التشتت الغرواني. يشير حجم جهد زيتا إلى درجة التنافر الكهروستاتيكي بين الجسيمات المجاورة المشحونة بالمثل في تشتت. بالنسبة للجزيئات والجزيئات الصغيرة بما يكفي ، فإن إمكانات زيتا العالية ستمنح الاستقرار ، أي أن المحلول أو التشتت سيقاوم التجميع. عندما تكون الإمكانات صغيرة ، قد تتجاوز القوى الجاذبة هذا التنافر وقد ينكسر التشتت ويتركب. لذلك فالغرويات ذات إمكانات زيتا عالية (سالبة أو موجبة) يتم تثبيتها كهربائياً بينما تميل الغرويات ذات إمكانات زيتا المنخفضة إلى التخثر أو التجمع أو التكتل [120]. الشكل (4-15) يوضح النتائج التي حصلنا عليها من خلال قياس جهد زيتا او الجهد الكهربائي للمحاليل المحضرة في الماء المقطر وباستخدام نبضات ليزر مختلفة (500, 1000, 1500, 2000 pulses) وبطاقة (500 mJ) وتردد (1 Hz).



الشكل (4-15): جهد زيتا لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء (a) بعد نبضات (500 pulse) (b) بعد نبضات (1000 pulse) (c) بعد نبضات (1500 pulse) (d) بعد نبضات (2000 pulse).

نلاحظ من خلال الشكل (4-15) إن قيم جهد زيتا اقل من (-20 mv) هذا يعني أنّ مادة أكسيد الزركونيوم غير مستقرة في الماء المقطر وحصول تكتلات وتجمعات لمادة أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر والجدول (4-8) بين تأثير عدد نبضات الليزر على قيم التي حصلنا عليها لجهد زيتا إذ أنّ بزيادة عدد نبضات الليزر تقلّ استقرارية المادة أكسيد الزركونيوم في الماء المقطر وتزداد تكتلاتها وتجمعاتها.

جدول (4-8): نتائج قيم زيتا لمحاليل أوكسيد الزركونيوم المحضرة في الماء المقطر.

عدد النبضات	جهد زيتا (mV)
500	-15.9
1000	-18
1500	-12.5
2000	-12.2

(3-4) نتائج طيف الامتصاصية

Absorbance spectrum Results

تم تحضير المحاليل التي تحتوي على جسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية الغروية بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل عند عدد نبضات مختلفة pulse (500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000) و بطاقة ثابتة (500 mJ) وباستعمال طول موجي (1064 nm) والمحضرة في الماء المقطر وتحضير العينات جميعها بحسب الظروف المختبرية نفسها وعند درجة حرارة الغرفة. وعند سقوط شعاع الليزر على سطح المستهدف يتم توليد جسيمات نانوية عالقة في السائل إذ أنّ عملية توليد الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي تمر بثلاث خطوات أساسية [29]:-

أولاً: يتم توليد البلازما عن طريق التسخين الشديد بسبب تفاعل الليزر مع السطح المستهدف.

ثانياً: تتوسع البلازما على شكل فقاعة ومن ثم تنفجر الفقاعة نتيجة لامتصاصها فوتونات متعاقبة.

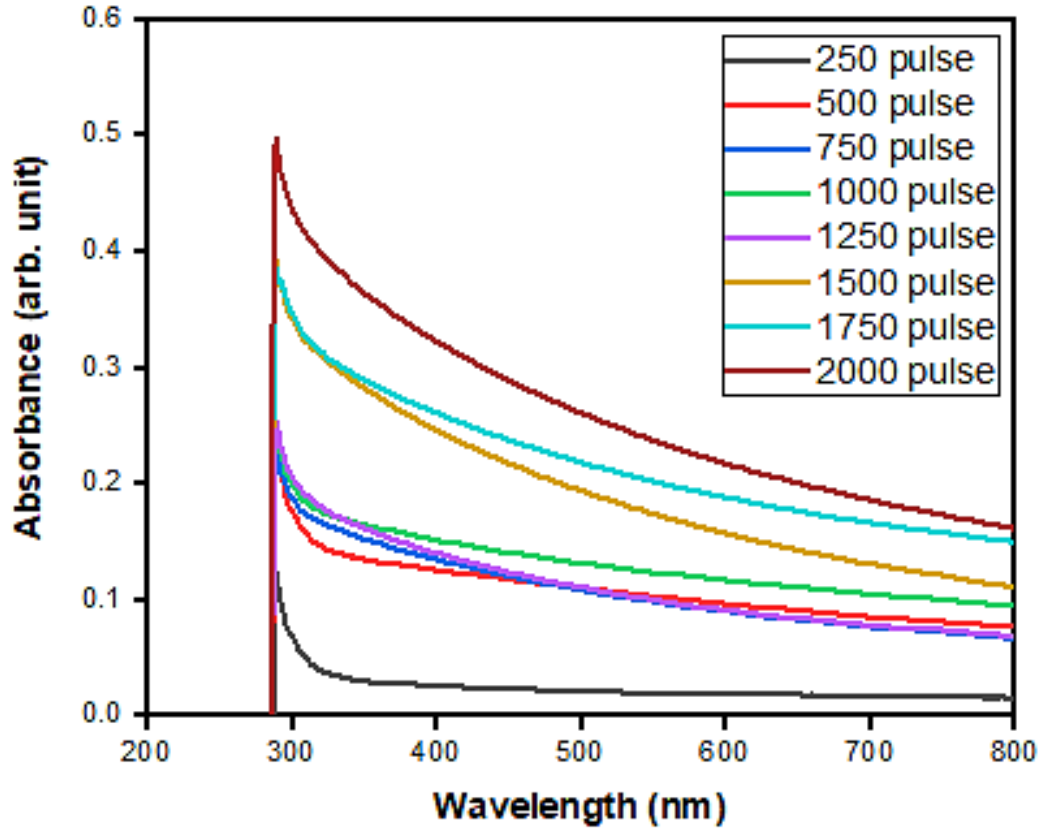
ثالثاً: وأخيراً فإن بخار المادة والجسيمات المتناثرة تبرد في الوسط السائل ثم يتم تشكيل الجسيمات النانوية العالقة في السائل.

نلاحظ خلال عملية التحضير حصول تغير في لون المحلول حيث تم الحصول على لون لبني فاتح وهذا يدل على إنتاج جسيمات نانوية لأوكسيد الزركونيوم العالقة في السائل كما هو مبين في الشكل (4-16).

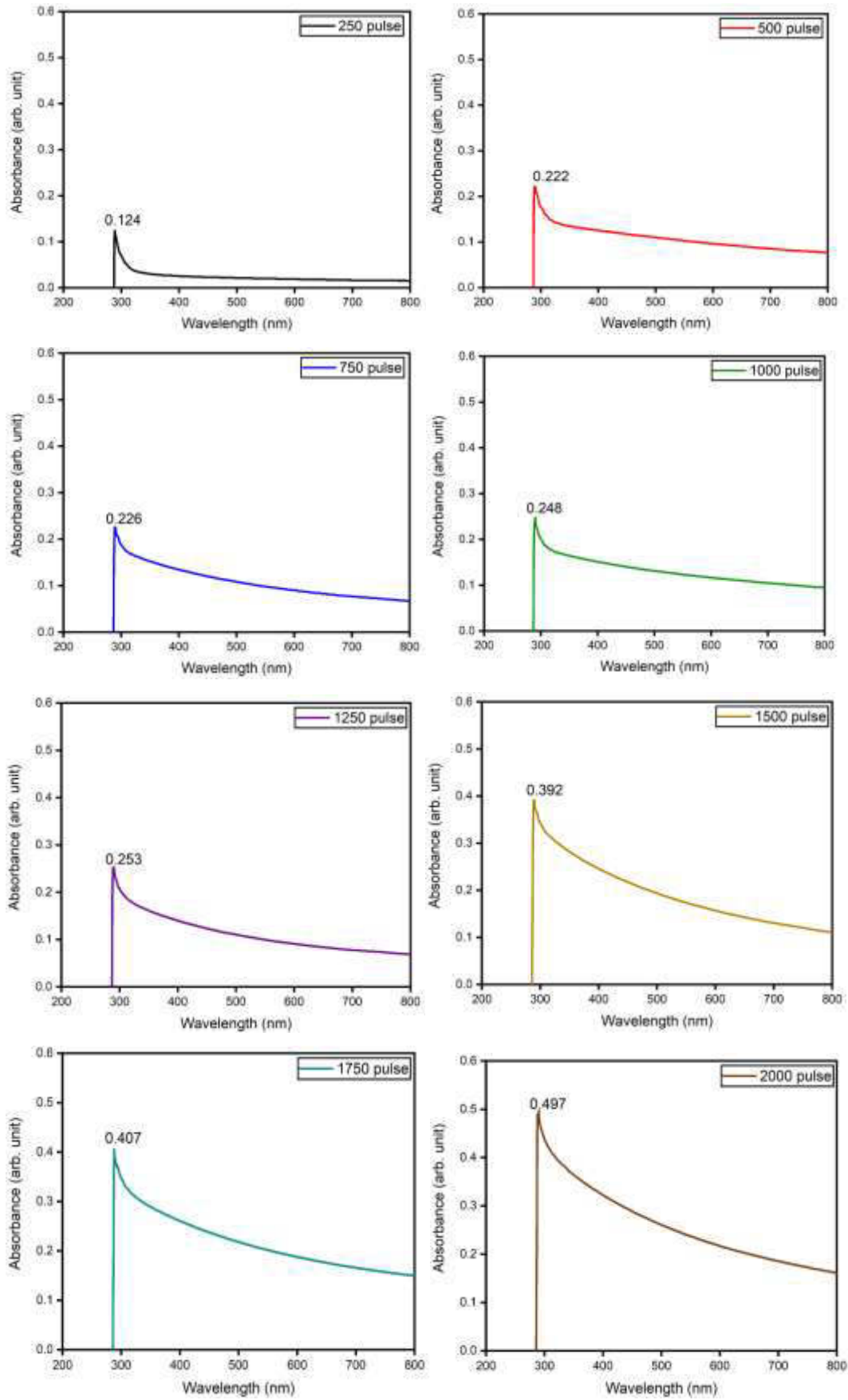


الشكل (4-16): شكل المحاليل لجسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل وبعدد نبضات مختلفة.

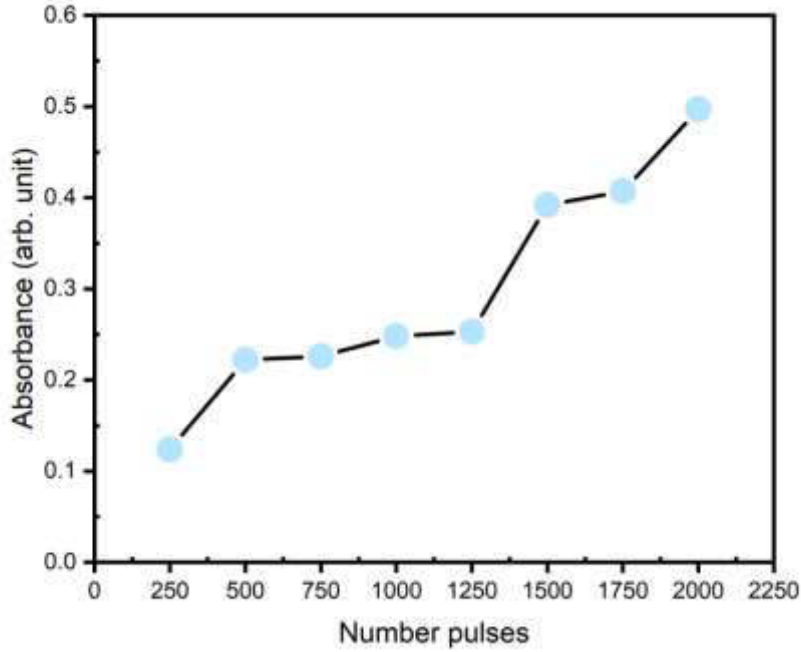
يوضح كل من الشكل (4-17) و(4-18) أطيف الامتصاص البصري لجسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية المنتجة في الماء المقطر. أظهرت نتائج طيف الامتصاص أنّ الامتصاصية تزداد بزيادة عدد نبضات الليزر اي إن هنالك علاقة طردية بين عدد النبضات الليزر وشدة الامتصاص. حيث حصلنا على اقل امتصاصية من العينة المحضرة بعدد نبضات (250 pulse) وأعلى امتصاصية من العينة المحضرة بعدد نبضات (2000 pulse) يعزى الامتصاص الأعلى الى زيادة في تركيز الجسيمات كما في الشكل (4-19) وهذا يتفق مع نتائج التي حصل عليها كل من الباحثين (T.I. Borodina) وآخرون سنة (2014) [22] إذ بين إن زيادة وقت الاستئصال يزيد بشكل ملحوظ في الامتصاصية والباحث (Gondal M.A) وآخرون سنة (2017) [11] إذ بين أنّ سبب زيادة الامتصاصية يعود الى زيادة تركيز الجسيمات العالقة في السائل.



الشكل (4-17): طيف الامتصاصية لجميع محاليل أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي.



الشكل (4-18): طيف الامتصاصية لمحاليل أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي.



الشكل (4-19): الامتصاصية كدالة لعدد النبضات الليزر لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بعدد نبضات مختلفة.

لاحظنا أنّ موقع قمم الرنين البلازمون السطحي (SPR) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية كانت ثابتة عند (289-290 nm) لجميع العينات المحضرة كما هو مبين في الجدول (4-9). ترجع ذروة الامتصاص عند (289-290 nm) الى انتقال إلكترون الغلاف الخارجي الى الغلاف التوصيل والذي يتم الحصول عليه تقريبا في حالة الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية للجسيمات النانوية المعدنية و أكاسيد المعادن. كان هناك امتصاص مستمر في جميع أنحاء منطقة طول الموجي المرئي التي تمتد حتى (800 nm). تشير ذروة الامتصاص لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية في الماء المقطر الى تكوين إجمام غير موحدة كما وضحة قياس المجهر الالكتروني الماسح بمجال الانبعاث وهذه النتائج تتفق مع نتائج الباحث (Adel K Mahmoud) وآخرون في سنة (2013) [121].

الجدول (4-9): نتائج رنين البلازمون السطحي (SPR) والامتصاصية التي حصلنا عليها من طيف الامتصاصية.

عدد النبضات Number Pulses	رنين البلازمون السطحي SPR (nm)	الامتصاصية Absorption
250	289	0.124
500	289	0.222
750	289	0.226
1000	290	0.248
1250	289	0.253
1500	289	0.392
1750	289	0.407
2000	290	0.497

(4-4) اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم على البكتيريا

Test the effect Zirconium Oxide on Bacteria

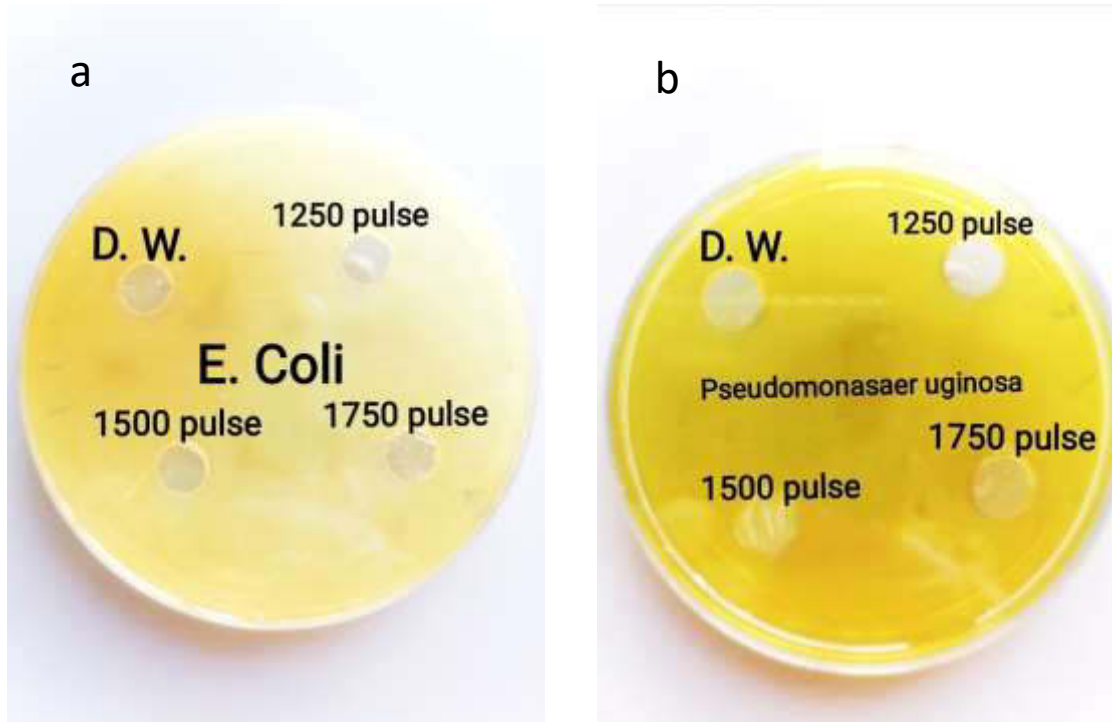
تم إجراء اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم ضد انواع مختلفة من البكتيريا وشملت هذه البكتيريا بكتيريا سالبة لصبغة كرام تضمنت بكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonas aeruginosa*) وبكتيريا الاشيريشيا القولونية (*Escherichia coli*) وبكتيريا موجبة لصبغة كرام هي بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus aureus*). إذ تم اخذ أربع عزلات من بكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) و ست عزلات من بكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonas aeruginosa*) و خمس عزلات من بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus aureus*). وتم هذا الاختبار بطريقتين كالآتي :

(1-4-4) اختبار تأثير محاليل أوكسيد الزركونيوم على البكتيريا

Test the effect to Zirconium Oxide Solutions on Bacteria

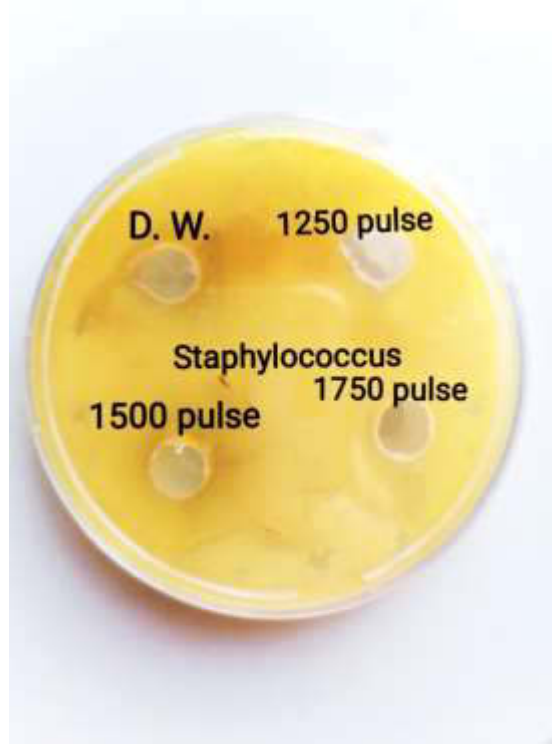
تم تحضير محاليل أوكسيد الزركونيوم النانوية بواسطة تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل لاختبار تأثير هذه المادة ضد أنواع البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام. إذ تم تحضير محاليل أوكسيد الزركونيوم في الماء المقطر وبطاقة ثابتة (500 mJ) وبعدها نبضات

ليزر مختلفة (250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000 pulse) وبتردد (1 Hz) وبنفس الظروف المختبرية. بينت النتائج إن جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية لم تظهر أي تأثير لأي نوع من البكتيريا المختبرة وذلك بسبب أن مادة أكسيد الزركونيوم متوافقة حيويًا ولم تحدث أي تسمم خلوي اما بالنسبة لتأثير الجسيمات النانوية فإنها تكون متجمعة ومتكتلة كما هو موضح في نتائج المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) وجهد زيتا (Z-potential) ولا تستطيع اختراق جدار الخلية البكتيريا كما هو موضح في كل من الشكلين (20-4) و(21-4). والشكل (20-4) يوضح تأثير محلول أكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وباستخدام عدد نبضات ليزر مختلفة (1250, 1500, 1750 pulse) على البكتيريا السالبة والتي تشمل كل من البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) والبكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaeruginosa*).



الشكل (20-4): اختبار تأثير أكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر على البكتيريا السالبة (a) البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) (b) البكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaeruginosa*).

والشكل (21-4) يوضح تأثير محلول أكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وباستخدام عدد نبضات ليزر مختلفة (1250, 1500, 1750 pulse) على البكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*).



الشكل (4-21): اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر على البكتيريا الموجبة بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*).

اتفقت النتائج مع نتائج الباحث (Ayodeji Percious Ayanwale) وآخرون سنة (2020) إذ بين بأن جسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية ليس لها أي تأثير على البكتيريا المختبرة [29] و (Rana Mujahid Abdullah) وآخرون سنة (2016) [25] و الباحث (Rose Venis) وآخرون سنة (2017) [26] وقد يرجع السبب الى عملية تحضير جسيمات أوكسيد الزركونيوم.

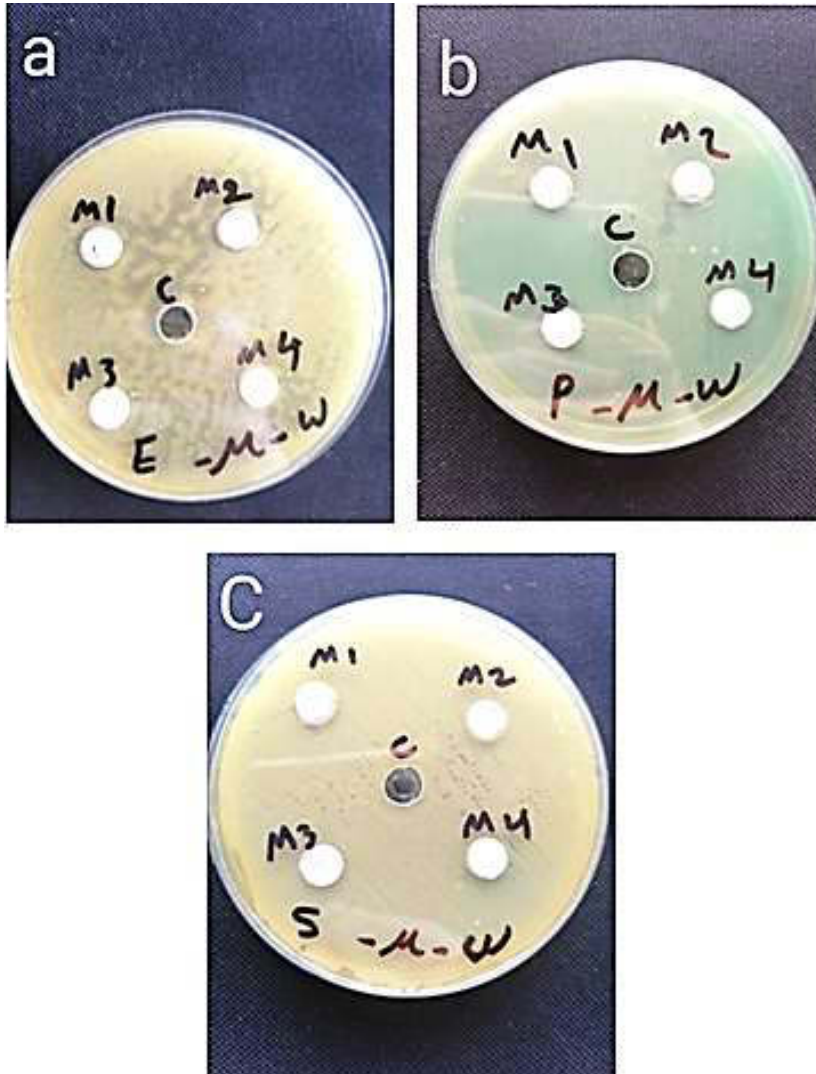
(2-4-4) اختبار تأثير مساحيق أوكسيد الزركونيوم على البكتيريا

Test the effects of zirconium Oxide Powders on Bacteria

تمّ هذا الاختبار باستخدام مسحوق أوكسيد الزركونيوم المايكروبي و النانوي إذ تم تحضير هذه المساحيق بنسب وزنيه مختلفة (0.01, 0.02, 0.03, 0.04 g) لكل من المساحيق المايكروبية و النانوية وإضافتها في الماء المقطر و الايثانول بحجم (5 mL). إذ تم الحصول على مجموعتان من المحاليل المجموعة الأولى للمساحيق المايكروبية و المجموعة الثانية للمساحيق النانوية وكل مجموعة تحتوي على (8) عينات اربعة منها محضرة في الماء المقطر و الأربعة الأخرى محضرة في الايثانول. و بينت النتائج أنّ جسيمات أوكسيد الزركونيوم المايكروبية و النانوية

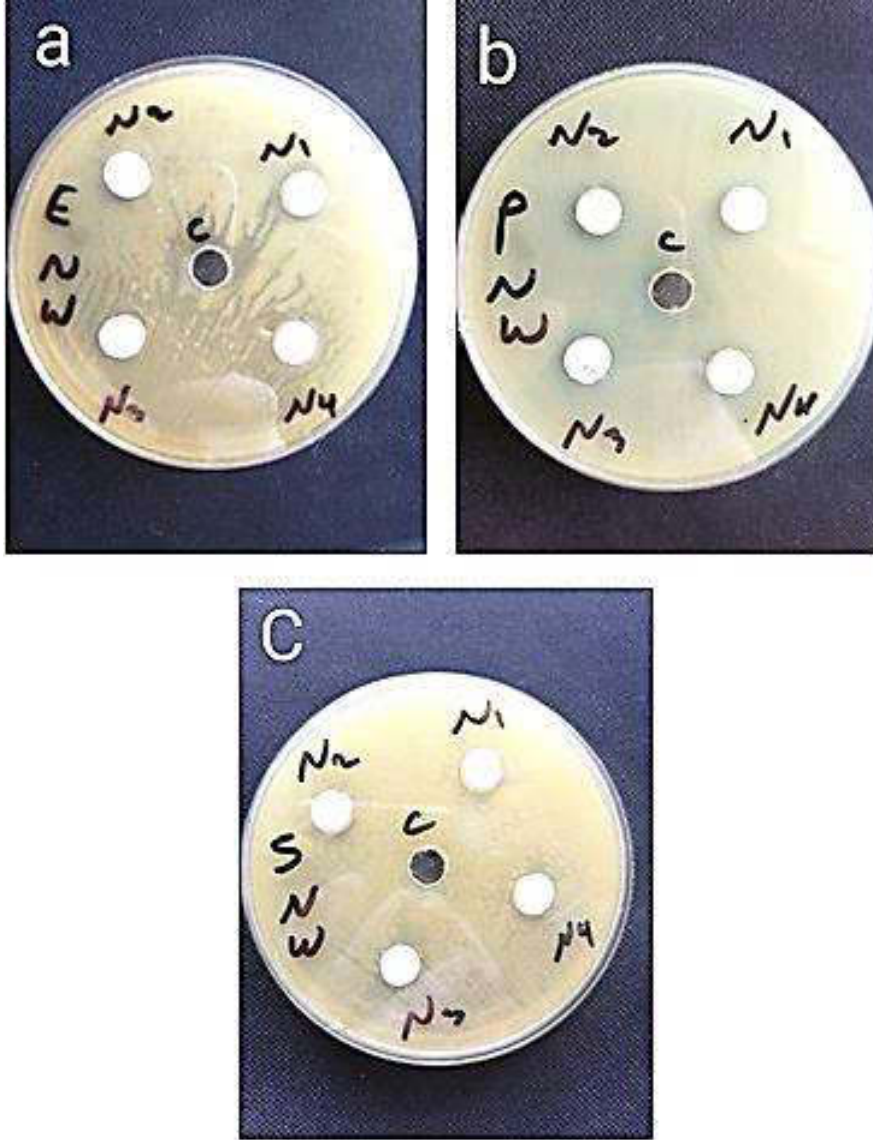
المحضرة في الماء المقطر لم تظهر اي تأثير على أي نوع من البكتيريا المختبرة وذلك بسبب أن مادة أكسيدالزركونيوم متوافقة حيوياً ولم تحدث اي تسمم خلوي وكما هو موضح في الشكلين (21-4) و(22-4).

الشكل (22-4) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها عند اجراء اختبار تأثير أكسيد الزركونيوم المايكروبي في الماء المقطر والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كل من البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) الموضحة نتائجها في الشكل (a-22-4) والبكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaer uginosa*) الموضحة نتائجها في الشكل (b-22-4) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*) والموضحة نتائجها في الشكل (c-22-4).



الشكل (22-4): اختبار تأثير أكسيد الزركونيوم المايكروبي في الماء المقطر على البكتيريا المختبرة
 الشكل (23-4) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها عند اجراء اختبار تأثير أكسيد الزركونيوم النانوي في الماء المقطر والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كل من

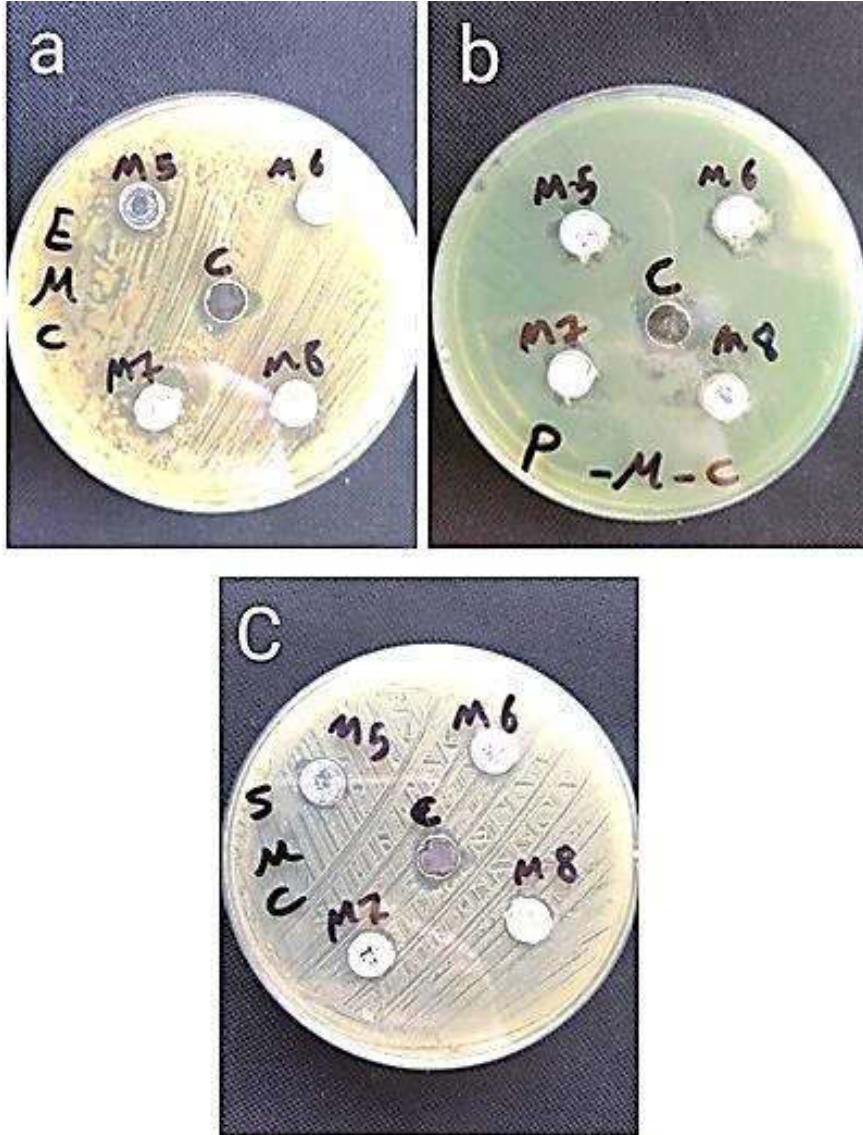
البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) الموضحة نتائجها في الشكل (a-23-4) والبكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaer uginosa*) الموضحة نتائجها في الشكل (b-23-4) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*) والموضحة نتائجها في الشكل (c-23-4).



الشكل (23-4): اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم النانوي في الماء المقطر على البكتيريا المختبره.

وبينت نتائج جسيمات أوكسيد الزركونيوم المايكروية والنانوية المحضرة في الايثانول تثبيط قليلة حول الحفر الموجودة في الطبق وذلك يرجع الى نوع الوسط السائل المستخدم ونلاحظ وجود تثبيط حول الحفر التي تحتوي على الايثانول وأن منطقة التثبيط المتكونة حول الحفر تكون متقاربة لذلك نستنتج بان الوسط السائل هو سبب في عملية التثبيط التي حصلنا لأن مادة أوكسيد الزركونيوم متوافقة حيويًا ولا تسبب تسمم خلوي عليها كما هو موضح في كل من الشكلين

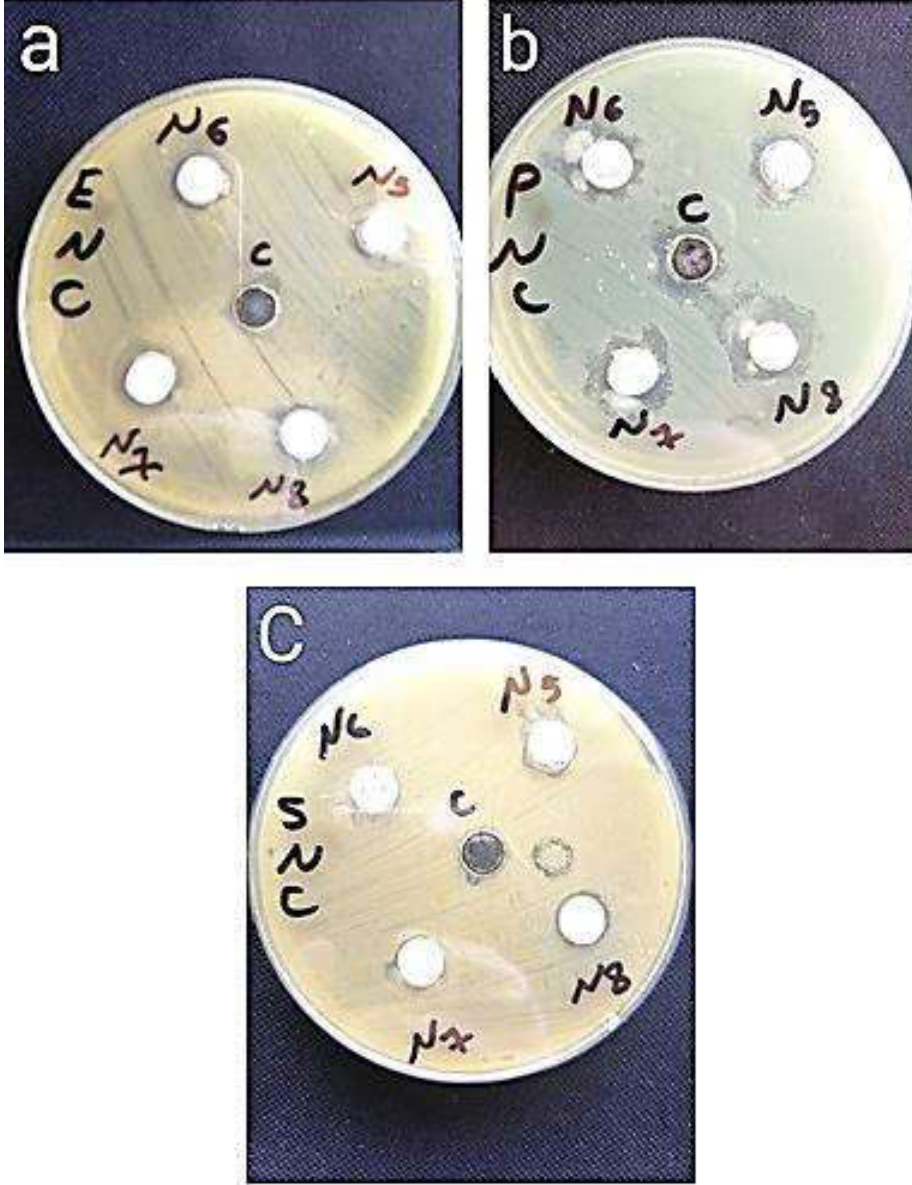
(24-4) و(25-4). الشكل (24-4) يوضح صوراً للنتائج التي تم الحصول عليها عند إجراء اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم المايكروبي في الايثانول والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كل من البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) الموضحة نتائجها في الشكل (a-24-4) والبكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaer uginosa*) الموضحة نتائجها في الشكل (b-24-4) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*) والموضحة نتائجها في الشكل (c-24-4).



الشكل (24-4): اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم المايكروبي في الايثانول على البكتيريا المختبره.

الشكل (25-4) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها عند إجراء اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم النانوي في الايثانول والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كلاً من البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) الموضحة نتائجها في الشكل (a-25-4) والبكتيريا الزائفة

الزنجارية (*Pseudomonasaeruginosa*) الموضحة نتائجها في الشكل (b-25-4) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*) والموضحة نتائجها في الشكل (c-25-4).



الشكل (25-4): اختبار تأثير أوكسيد الزركونيوم النانوي في الايثانول على البكتيريا المختبره.

هذه النتائج تتفق مع نتائج الباحث (Ayodeji Percious Ayanwale) وآخرون سنة (2020) [29] إذ بين بأن جسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية ليس لها اي تأثير على البكتيريا المختبرة. ولكن لا تتفق مع نتائج الباحثين (Rana Mujahid Abdullah) وآخرون سنة (2016) [25] و الباحث (Rose Venis) وآخرون سنة (2017) [26] وقد يرجع السبب الى عملية تحضير جسيمات أوكسيد الزركونيوم.

(5-4) الاستنتاجات

Conclusions

- من خلال دراستنا لموضوع البحث ومن خلال النتائج التي حصلنا عليها تبين لنا ما يأتي:
1. غشاء أكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر ذو تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) أحادي الميل.
 2. أكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر يظهر له امتداد لاصرة (Zr-O) وايضاً امتداد لاصرة (H-O).
 3. يزداد متوسط الحجم الحبيبي لجسيمات أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بزيادة عدد نبضات الليزر.
 4. متوسط الحجم المقاس من خلال تشتت الضوء الديناميكي يزداد بزيادة عدد نبضات الليزر.
 5. نستنتج من خلال نتائج جهد زيتا أنّ جسيمات أكسيد الزركونيوم غير مستقرة في الماء المقطر وبزيادة عدد نبضات الليزر تزداد عدم استقرارية الجسيمات مع زيادة التكتلات والتجمعات.
 6. يزداد طيف الامتصاص لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر بزيادة عدد نبضات الليزر.
 7. أكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر لم يؤثر على كل من البكتيريا المختبرة والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كلاً من البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) والبكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaer uginosa*) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*).
 8. المساحيق المايكروية والنانوية لأوكسيد الزركونيوم المحضرة في الماء المقطر لم تؤثر على كل من البكتيريا المختبرة والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كل من البكتيريا الاشيريشيا القالونية (*E. coli*) والبكتيريا الزائفة الزنجارية (*Pseudomonasaer uginosa*) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*).
 9. المساحيق المايكروية والنانوية لأوكسيد الزركونيوم المحضر في الايثانول تؤثر على كل من البكتيريا المختبرة والتي اجريت على البكتيريا السالبة والتي تشمل كلاً من البكتيريا الاشيريشيا القولونية (*E. coli*) والبكتيريا الزائفة الزنجارية

(*Pseudomonasaer uginosa*) والبكتيريا الموجبة التي شملت بكتيريا المكورات العنقودية (*Staphylococcus*).

Recommendations

(6-4) التوصيات

1. دراسة تأثير معلمات الليزر الأخرى مثل الطول الموجي لليزر وزمن النبضة وارتفاع السائل على الحجم الحبيبي.
2. دراسة تأثير مواد مانعة للتكتل والتي تعمل على زيادة الشد السطحي مثل دودسيل كبريتات الصوديوم (SDS) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) وغيرها على الجسيمات النانوية المراد تحضيرها بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل.
3. دراسة تأثير جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية في طب الأسنان وبيان امكانية استخدامها في المجال الطبي الحيوي مثل السرطان.

المصادر

References

- [1] محمد شريف الاسكندراني , علم المعرفة ((تكنولوجيا النانو من اجل غد أفضل)) , العدد 374 , 2010.
- [2] I. Thomas, "Semiconductor nanostructures: quantum states and electronic transport", *Oxford University Press*, 2010.
- [3] T. Pradeep, "Nano the essentials, understanding nanoscience and nanotechnology", *Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited New Delhi*, 2007.
- [4] M. A. Aegerter, and M. Mennig, "Sol-Gel technologies for glass producers and users", *Springer Science and Business Media, LLC*, 2004.
- [5] C. A. Milea, C. Bogatu, and A. Duta, "The influence of parameters in silica sol-gel process", *Series I: Engineering Sciences*, Vol. 4, No. 53, PP. 59-66, 2011.
- [6] A. Dwayyan, and M. Alsahli, "Introduction to nanotechnology", *King Saud University Press, 1st edition*, 2007.
- [7] S. Eustis, "Gold and silver Nano-particles: characterization of their interesting optical properties and the mechanism of their photochemical formation", *Ph.D. dissertation. Georgia Institute of technology*, 2006.
- [8] T. Turkki, "Studies on preparation and properties of Nano phase metal oxides", *Ph.D. dissertation Material vetenskap*, 1999.
- [9] C .P. Poole, and F. J. Owens, "introduction to nanotechnology", a *JOHN WILEY and sons, Inc. publication*, 2003.
- [10] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties applications and toxicities", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 12, No. 7, PP. 908-931, 2017.

- [11] M. A. Gondal, T. A. Fasasi, U. Baig, and A. Mekki, "Effects of oxidizing media on the composition, morphology and optical properties of colloidal zirconium oxide nanoparticles synthesized via pulsed laser ablation in liquid technique", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 18, No. 6, PP. 4030-4039, 2018.
- [12] <https://www.refractorymetal.org/structure-and-applications-of-hafnium-oxide/>
- [13] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, and I. Tanaka", Ab initio lattice dynamics and phase transformations of ZrO_2 ," *Physical Review B*, Vol. 71, No. 6, 2005.
- [14] H. Theodorus, "Zirconia", Ph.D, dissertation, University Of Technology, 1971.
- [15] S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink," Science and technology zirconia", *Company INC , New Holland, Usa*, 1993.
- [16] S. Dankesreiter, "Advanced synthesis of gold and zirconia nanoparticles and their characterization," *Diplomica Verlag*, 2011.
- [17] J. P. Brog, C. L. Chanez, Crochet, A. Chanez, and K. M. Fromm, "Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review", *Rsc Advances*, Vol. 3, No. 38, PP. 16905-16931, 2013.
- [18] Z. Shihab, "Effect of zirconia (ZrO_2) addition on some characteristics of iraqi bauxite refractories", *Engineering and Technology Journal*, Vol. 27, No. 14, 2018.
- [19] إقبال عبد الجليل مهدي, "تحضير ودراسة أغشية رقيقة من $ZrO_2:(Co,Ti)$ نانوية التبلور بطريقة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري والحصول على متحسس غازي" رسالة ماجستير, كلية التربية, جامعة القادسية, (2016).

- [20] P. Papaspyridakos, and K. Lal, "Complete arch implant rehabilitation using subtractive rapid prototyping and porcelain fused to zirconia prosthesis: a clinical report", *The Journal of prosthetic dentistry*, Vol. 100, No. 3, PP. 165-172, 2008.
- [21] "Apple seeks patent on radio-transparent zirconia CE casings", *Apple Insider*, 30 November, 2006.
- [22] T. Y. I. Borodina, G. E. E. Val'vano, O. A. Gololobova, V. T. Karpukhin, M. M. Malikov, and D. A. Strikanov, "Optical, structural and morphological properties of zirconia nanoparticles prepared by laser ablation in liquids", *Quantum Electronics*, Vol. 44, No. 9, pp. 845-851, 2014.
- [23] M. S. Hamza, "Production of micro and nano zirconia particle by pulsed laser ablation", *Engineering and Technology Journal*, Vol. 32, No.10, PP. 2376-2385, 2014.
- [24] V. T. Karpukhin, M. M. Malikov, T. Y. I. Borodina, G. E. E. Val'vano, O. A. Gololobova, and D. A. Strikanov, "Formation of hollow micro-and nanostructures of zirconia by laser ablation of metal in liquid", *High Temperature*, Vol. 53, No. 1, PP. 93-98, 2015.
- [25] R. Abdullah, A. Hassan and A. Al-Shuwaikh, "Antibacterial activity of zirconium oxide ZrO_2 nanoparticles against some pathogenic bacteria", *Al-Mustansiriyah Journal of Science*, Vol. 27, No. 5, 2016.
- [26] J. B. Fathima, A. Pugazhendhi, and R. Venis, "Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles-antimicrobial activity and their prospective role in dental care", *Microbial pathogenesis*, Vol. 110, PP. 245-251, 2017.

- [27] R. M. Al Badr, "Effect of addition ZrO₂ nanoparticles to dental composites on the physical and mechanical properties", *International Journal of Scientific and Engineering Research*, Vol. 9, No. 6, pp. 1288-1293 2018.
- [28] M. M. Gad, A. M. Al-Thobity, A. Rahoma, R. Abualsaud, F. A. Al-Harbi, and S. Akhtar, "Reinforcement of PMMA denture base material with a mixture of ZrO₂ nanoparticles and glass fibers", *International journal of dentistry*, 2019.
- [29] A. P. Ayanwale, A. D. J. Ruíz-Baltazar, L. Espinoza-Cristóbal, and S. Y. Reyes-López, "Bactericidal activity study of ZrO₂-Ag₂O nanoparticles", *Dose-Response*, Vol. 18, No. 3, 2020.
- [30] C. Liu, "A study of particle generation during laser ablation with applications", 2005.
- [31] Q. Xia, and S. Y. Chou, "Applications of excimer laser in nanofabrication," *Applied Physics A*, Vol. 98, No. 1, PP. 9-59, 2010.
- [32] S. M. Hong, S. Lee, H. Jung, Y. Yu, J. H. Shin, K. Y. Kwon, and M. Y. Choi, "Simple preparation of anatase TiO₂ Nano-particles via pulsed laser ablation in liquid", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Vol. 34, No. 1, pp. 279-282, 2013.
- [33] K. Habiba, V. I. Makarov, Weiner. B.R, and G. Morell, "Fabrication of Nano-materials by pulsed laser synthesis, " *Manufacturing Nanostructures, One Central Press*, 2014.
- [34] J. Lam, "Pulsed laser ablation in liquid: towards the comprehension of the growth processes", *Ph.D.dissertation*, pp. 263-92, 2015.
- [35] A. Zielonka, and M. Klimek-Ochab, "Fungal synthesis of size-defined Nano-particles", *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8, 2017.

- [36] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: properties, applications and toxicities", *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 12, No.7, PP. 908-931, 2019.
- [37] نغم محمد عبيد, "دراسة تأثير طاقة الليزر وطول موجته على تغير الخواص المحاليل النانوية الغروية لPt وسبيكة Au:Ag المحضرة بطريقة القشط الليزرية", رسالة ماجستير, كلية العلوم للبنات, جامعة بابل, 2015.
- [38] J. J. Norman, and T. A. Desai, "Methods for fabrication of Nano-scale topography for tissue engineering scaffolds", *Annals of biomedical engineering*, Vol. 34, No. 1, pp. 89-101, 2006.
- [39] R. O. Torres Mendieta, "Synthesis of colloidal Nano-materials through Femto second laser ablation", *Ph.D. dissertation, Universitat Jaume*, 2016.
- [40] R. G. Kadhim, and A. K. Ali, "Preparation of gold Nano-particles by pulsed laser ablation in NaOH solution", *Journal of University of Babylon*, Vol. 22, No. 1, PP. 546-551, 2012.
- [41] E. Sánchez-López, D. Gomes, G. Esteruelas, L. Bonilla, A. L. Lopez-Machado, R. Galindo, and A. M. Silva, "Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: an overview", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 2, PP.292, 2020.
- [42] J. C. Miller, "Laser ablation principles and applications", *Springer, Verlag, Berlin*, 1994.
- [43] P. P. Patil, D. M. Phase, S. A. Kulkarni, S. V. Ghaisas, S. K. Kulkarni, S. M. Kanetkar, S. B. Ogale, and V. G. Bhide "Pulsed-laser- induced reactive quenching at a liquid-solid interface: aqueous oxidation of Iron", *Physical Review Letters*, Vol. 58, No. 3, PP. 238–241, 1987.

- [44] H. M. Abdul-Alameer, "Synthesized and characterization of CdTe nanostructure by laser ablation in liquids environment", *Master Thesis Al - Mustansiriyah University*, 2016.
- [45] P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, and G. A. Shafeev, "Laser induced synthesis of Nano-particles in liquids", *Applied surface science*, Vol. 252, No. 13, PP. 4373-4380, 2006.
- [46] B. Naik, V. S. Prasad, N. N. Ghosh, "A simple aqueous solution based chemical methodology for synthesis of Ag Nanoparticles dispersed on mesoporous silicate matrix", *powder technology*, Vol. 199, No. 2, PP. 197-201, 2010.
- [47] J. C. Miller, R. Serrato, J. M. Represas-Cardenas, and G. A. Kundahl, "The handbook of nanotechnology: business, policy, and intellectual property law", *John Wiley and Sons*, 2004.
- [48] K. Chaudhary, S. Z. H. Rizvi, and J. Ali, "Laser-induced plasma and its applications", *Plasma Science and Technology-Progress in Physical States and Chemical Reactions*, PP. 259-291, 2016.
- [49] J. Lárez, R. Castell, and C. Rojas, "Colloids and composite materials Au/PVP and Ag/PVP generated by laser ablation in polymeric liquid environment", *Revistamexicana de física*, Vol. 62, No. 3, PP. 188-192, 2016.
- [50] P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, and G. A. Shafeev, "Laser induced synthesis of Nano-particles in liquids", *Applied Surface Science*, Vol. 252, No.13, PP. 4373-4380, 2006.
- [51] P. Liu, W. Cai, and H. Zeng, "Fabrication and size-dependent optical properties of FeO Nano-particles induced by laser ablation in a liquid medium", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. C112, No. 9, PP. 3261-3266, 2008.

- [52] I. S. Barcikowski, and I. N. Bärsch, "Ligand-free Nanoparticles as Building Blocks for Biomedicine and Catalysis", *Strem Chemicals*, 2013.
- [53] L. V. Zhigilei, Z. Lin, and D. S. Ivanov, "Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. C113, No. 27 ,PP. 11892-11906, 2009.
- [54] A. Nath, S.S. Laha, and A. Khare, "Synthesis of TiO₂ Nano-particles via laser ablation at titanium-water interface," *Integrated ferroelectrics*, Vol. 121, No. 1 ,PP. 58-64, 2010.
- [55] J. Noack , and A. Vogel, "Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femto second time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density", *IEEE journal of quantum electronics*, Vol. 35, No. 8,PP. 1156-1167, 1999.
- [56] J. Xiao, P. Liu, C. X. Wang, and G. W. Yang, "External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for Nano-crystal synthesis and nanostructure assembly," *Progress in Materials Science*, Vol. 87,PP. 140-220, 2017.
- [57] F. F. Mustafa, "Heating and melting model induced by laser beam in solid material", *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, Vol. 4, No. 3, PP. 98-107, 2008.
- [58] P. Lorazo, L. J. Lewis, and M. Meunier, "Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation", *Physical Review*, Vol. B73, No.13, pp. 134108-13430, 2006.

- [59] k. Zimmer, "Analytical solution of the laser-induced temperature distribution across internal material interfaces", *International journal of heat and mass transfer*, Vol. 52, No. 1-2, pp. 497-503, 2009.
- [60] D. B. Sanchez, "The surface plasmon resonance of supported noble metal nano-particles: characterization, laser tailoring, and SERS application", *Ph.D. dissertation, Madrid University*, 2007.
- [61] W. L .Chan, R. S. Averback, D. G. Cahill, and A. Lagoutchev, "Dynamics of femto second laser-induced melting of silver", *physical review*, Vol. B.78, No. 21, pp. 214107-214115, 2008.
- [62] D. Perez, L. K. Béland, D. Deryng, L. J. Lewis, and M. Meunier, "Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultra short laser pulses", *Physical Review*, Vol. B.77, No.1 , pp. 014108-014117, 2008.
- [63] Q. Lu, S. S. Mao, X. Mao, and R. E. Russo, "Delayed phase explosion during high-power nanosecond laser ablation of silicon", *Applied physics letters*, Vol. 80, No.17, PP. 3072-3074, 2002.
- [64] A. K. Ali, "Preparation of Ag and Au nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid", *Ph.D. dissertation, Sciences at the University of Technology*, 2010.
- [65] D. Bäuerle, "Laser processing and chemistry", *Springer Science and Business Media*, 2013.
- [66] M. E. PovarnitsynItina, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, and P.R Levashov, "Suppression of ablation in Femto second double-pulse experiments", *Physical review letters*, 2009.

- [67] B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. OleynikI, "Ablation and spallation of gold films irradiated by ultra short laser pulses", *Physical Review*, Vol. B82, No. 6, pp. 064113-064118, 2010.
- [68] V. V. Zhakhovskii, N. A. Inogamov, Y. V. Petrov, S. I. Ashitkov and K. Nishihara, "Molecular dynamics simulation of Femto second ablation and spallation with different interatomic potentials", *Applied Surface Science*, Vol. 255, No. 24, PP. 9592-9596, 2009.
- [69] J. M. Fishburn, M.J .Withford, D. W. Coutts, and J. A. Piper, "Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: vaporization, melt displacement and melt ejection", *Applied surface science*, Vol. 252, No. 14,pp. 5182-5188, 2006.
- [70] N. R. Abdul Hameed, "Enhancement of silicon solar cell performance using plasmonic nanoparticles", *Msc. thesis, Technology University*, Vol. 35, No. 1, pp. 19-24, 2014.
- [71] M. Kim, S. Osone, T. Kim, H. Higashiand T. Seto, "Synthesis of Nano-particles by laser ablation: A review", *KONA Powder and Particle Journal*, No. 34, pp. 80-90, 2017.
- [72] S. Noël, E. Axente, and J. Hermann ," Investigation of plumes produced by material ablation with two time-delayed Femto second laser pulses", *Applied Surface Science* , Vol. 255, No. 24 ,PP. 9738-9741, 2009.
- [73] W. Soliman, N. Takada, and K. Sasaki," Growth processes of Nano particles in liquid-phase laser ablation studied by laser-light scattering", *Applied physics express*, Vol. 3, No. 3, pp. 035201-035204, 2010.

- [74] S. Ibrahimkuty, P. Wagener, T. D. S. Rolo, D. Karpov, A. Menzel, T. Baumbach, S. Barcikowski, and A. Plech, "A hierarchical view on material formation during pulsed-laser synthesis of Nano-particles in liquid", *Scientific reports*, 2015.
- [75] A. V. Kabashin, and M. Meunier, "Synthesis of colloidal Nano-particles during femto second laser ablation of gold in water", *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 12, PP. 7941-7943, 2003.
- [76] E. Messina, "Metal nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquid environment", *Ph.D. dissertation Universita' degli Studi di Catania*, 2011.
- [77] X. Huang, and M. A. El-Sayed, "Gold nanoparticles : optical properties and implementations in cancer diagnosis and photo thermal therapy", *Journal of advanced research*, Vol. 1, No. 1, PP. 13-28, 2010.
- [78] S. Zeng, K. Yong , I. Roy, X. Q. Dinh, X. Yu, and F. Luan, "A review on functionalized gold nanoparticles for biosensing applications", *Plasmonics*, Vol. 6, No. 3, PP. 491-506, (2011).
- [79] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, and A. Z. Elorza, "Optical Nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons", *Nature*, Vol. 487, No. 7405, PP. 77–8, 2012.
- [80] H. Ahn, H. Song, J. R. Choi, and K. Kim, "A localized surface plasmon resonance sensor using double-metal-complex nanostructures and a review of recent approaches", *Sensors*, Vol. 18, No.98, pp. 1-20 2018.

- [81] H. Lian, "Controlling the synthesis of silver nanostructures for plasmonic applications", *Ph.D. dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique*, 2014.
- [82] A. J. Haes, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy for fundamental studies of nano-particle optics and applications to biosensors", *Ph.D. dissertation. Northwestern University*, Vol. 4, No. 6, pp. 1029-1034, 2004.
- [83] G. W. Yang- progress, "Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals", *Materials Science*, Vol. 52, PP. 648 - 698, 2007.
- [84] Z. ŠPALT, "Study of formation of clusters generated by laser ablation using time-offlight mass spectrometry", *Ph.D. dissertation, Masaryk University* 2007.
- [85] V. Kattumuri, "Gold Nano-particles for biomedical applications: synthesis, characterization, in vitro and in vivo", *ph.D. dissertation, University of Missouri-Columbia*, 2006.
- [86] W. T. Nichols, T. Sasaki, and N. Koshizaki, "Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and Nano-particle size distributions", *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 1, pp. 114912-114918, 2006.
- [87] S. Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani, A. N. Golikand, and S. Mirershad "Effect of laser wavelength at IR (1064 nm) and UV (193 nm) on the structural formation of palladium Nano-particles in deionized water", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 115, No. 12, PP. 5049-5057, 2011.

- [88] A. Voloshko, and T. E. Itina, "Nano-particle formation by laser ablation, and by spark discharges properties mechanisms, and control possibilities", *Nanoparticles Technology*, PP. 1-12, 2015.
- [89] A. R. Sadrolhosseini, M. A. Mahdi, F. Alizadeh, and S. A. Rashid, "Laser ablation technique for synthesis of metal nano-particle in liquid," *Laser Technology and its Applications. Intech Open*, 2019.
- [90] D. Perez, and L. J. Lewis, "Molecular-dynamics study of ablation of solids under Femto second laser pulses", *Physical review*, Vol. B67, No. 18, pp. 184102, 2003.
- [91] J. H. Yoo, S. H. Jeong, X. L. Mao, Greif. R., and Russo. R. E., "Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon", *Applied physics letters*, Vol. 76, No. 6, PP. 783-785, 2001.
- [92] T. Nishi, A. Takeichi, H. Azuma, N. Suzuki, T. Hioki, and T. Motohiro, "Fabrication of palladium nanoparticles by laser ablation in liquid", *Journal of Laser Micro/Nano-engineering*, Vol. 5, No. 3, 2010.
- [93] W. T. Nichols, T. Sasaki, and N. Koshizaki, "Laser ablation of a platinum target in water II. Ablation rate and Nano-particle size distributions", *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No.11, pp. 114911, 2006.
- [94] C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, and S. Barcikowski, "Gram scale synthesis of pure ceramic Nano-particles by laser ablation in liquid," *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 114, No. 6, PP. 2421-2427, 2010.

- [95] D. G. Shchukin, and H. Möhwald, "Sonochemical nano-synthesis at the engineered interface of a cavitation microbubble," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 8, No. 30, PP. 3496-3506, 2006.
- [96] T. E. Itina, "On Nano-particle formation by laser ablation in liquids," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 12, PP. 5044-5048, 2010.
- [97] S. O. Kasap, "principles of electronic materials and devices", *2nd edition Mc Graw- Hill, Higher Education*, 2002.
- [98] K. Alexander, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material", *John and Sons*, 1974.
- [99] B. S. Majumdar, "FE-SEM Principle", *New Mexico Tech-Materials Department*, 2009.
- [100] K. K. Singh, "Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)", *Inc , The Materials Characterization Lab*, 2012.
- [101] S. Bhattacharjee, "DLS and zeta potential—what they are and what they are not?", *Journal of controlled release*, V. 235, pp. 337-351, 2016.
- [102] T. Ren, E. J. Roberge, J. R. Csoros, W. R. Seitz, E. R. M. Balog, and J. M. Halpern, "Application of voltage in dynamic light scattering particle size analysis", *JoVE Journal of Visualized Experiments*, V. 155, 2020.
- [103] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, "IUPAC compendium of chemical terminology. IUPAC", *Research Triangle Park*, 2009.
- [104] A. S Dukhina, and R. Xub, "Zeta-potential measurements. characterization of nanoparticles: measurement processes for nanoparticles", V. 213, 2019.

- [105] Sandhu, R., Singh, N., Dhankhar, J., Gandhi, K., and Sharma, R. "Dynamic light scattering (DLS) technique, principle, theoretical considerations and applications", *Nanotechnological and Biochemical Techniques for Assessing the Quality and Safety of Milk and Milk Products*, pp. 135-37, 2019.
- [106] A. Kumar, & C. K. Dixit, "Methods for characterization of nanoparticles", *In Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids*, pp. 43-58, 2017.
- [107] Y. Alfawaz, "Zirconia crown as single unit tooth restoration: a literature review". *J Contemp Dent Pract*, Vol. 17, No. 5, PP. 418-22, 2016.
- [108] C. Â. M. Volpato, L. G. D. Garbelotto, M. C. Fredel, and F. Bondioli, "Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations", *Advances in ceramics-electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*, Vol. 25, 2011.
- [109] M. Bottagisio, A. B. Lovati, F. Galbusera, L. Drago, and G. Banfi, "A precautionary approach to guide the use of transition metal-based *nanotechnology to prevent orthopedic infections*", *Materials*, Vol. 12, No. 2, PP. 314, 2019.
- [110] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol.106, No 3, p.p 51–56, 1997.
- [111] F. Lowy, "Bacterial classification structure and function", *Retrieved from*, 2012.

- [112] إسراء علي زيدان, "دراسة بكتريولوجية ووراثية لبكتريا aureus Staphylococcus المعزولة من عينات سريرية مختلفة ومقاومة لمضاد الفانكوميسين" رسالة ماجستير, كلية العلوم, جامعة بغداد, (2007).
- [113] إبراهيم عدنان محمود الرجب, "دراسة بكتريولوجية لبكتريا Proteus mirabilis المعزولة من اخماج سريرية مختلفة في مدينة المقدادية", رسالة ماجستير, كلية التربية, جامعة ديالى, (2014).
- [114] افنان صعب فيحان, "دراسة وبائية لألتهاب المجاري البولية البكتيري في محافظة ديالى" رسالة ماجستير, كلية العلوم, جامعة ديالى, 2019.
- [115] D. Tan, Y. Teng, Y. Liu, Y. Zhuang, and J. Qiu, "Preparation of zirconia nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid", *Chemistry letters*, Vol. 38, No. 11, PP. 1102-1103, 2009.
- [116] L. Chen, T. Mashimo, E. Omurzak, H. Okudera, C. Iwamoto, and A. Yoshiasa, "Pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquid", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 115, No. 19, PP. 9370-9375, 2011.
- [117] O. Mangla, and S. Roy, "Monoclinic zirconium oxide nanostructures having tunable band gap synthesized under extremely non-equilibrium plasma conditions", *Proceedings*, Vol. 3, No. 10, 2019.
- [118] M. S. Hamza, "Production of micro and nano zirconia particle by pulsed laser ablation", *Engineering and Technology Journal*, Vol. 32, No.10, PP. 2376-2385, 2014.
- [119] A. Kumar, & C. K. Dixit, "Methods for characterization of nanoparticles", *In Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids*, pp. 43-58, 2017.

- [120] R. A. Nelson, "Photophysical characterization of newly-synthesized emissive materials, " *Ph.D. dissertation The University of Mississippi*, 2017.
- [121] A. K. Mahmoud, Z. Fadhill, S. I. Al-nassar, F. I. Husein, E. Akman, and A. Demir, "Synthesis of zirconia nanoparticles in distilled water solution by laser ablation technique", *Journal of Materials Science and Engineering*, Vol. 3, No. 6, pp. 364-368, 2013.

Abstract

In this paper, the technique of pulsed laser ablation in liquid was used to prepare nanostructured zirconium oxide, as a pulsed laser (Nd: YAG) with a wavelength (1064 nm) was used for a target of pure zirconium oxide immersed in distilled water. The structural, morphological and optical properties of prepared samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field-emitting scanning electron microscopy (FE-SEM), and UV-Vis spectroscopy, Respectively,. The grain particle size distribution and stability of the prepared nanoparticles in distilled water were also studied using the Dynamic Light Scattering and Zeta Potential Analyzers (DLS). The biological efficacy of the prepared zirconium oxide nanoparticles and commercial microparticles nanoparticles were tested . These included Gram-positive bacteria, *Staphylococcus*, and Gram-negative bacteria, which included *Pseudomonasaer uginosa* and *Escherichia coli*.

X-ray diffraction (XRD) studies of the prepared zirconium oxide showed that the prepared (ZrO_2) nanoparticles and commercial microparticles nanoparticles have preferred crystalline diffraction peaks at 2θ values of 28.30° , 31.59° , and 27.97° corresponding to $(\bar{1}11)$, (111) , and $(\bar{1}\bar{1}1)$ planes, respectively, monoclinic crystal structure of ZrO_2 (ICDD File No. 24-1165). The Crystallite dimensions of above samples are found from Debye Scherrer's equation. The average Crystallite dimensions were found to be about 13.78 nm , 12.78 nm , 12.98 nm, respectively. (XRD) results showed that the prepared zirconium oxide nanoparticles are crystalline nanostructures.

Results of Fourier transform infrared (FT-IR) analysis of Obtained zirconium oxide nanoparticles solutions showed an extension of the bonding link between (Zr-O). Thus, this result confirms the formation of zirconium oxide particles in the prepared solutions. The results also showed an extension of the (H-O) bond due to the water molecules used in the preparation process.

In order to investigate the morphologies of zirconium oxide (ZrO_2) nanostructures prepared by laser ablation in a liquid using different numbers of laser pulses with a fixed laser power and frequency, Studies of the field emitting electron microscope (FE-SEM) were performed. The images of the

Abstract

field emitting electron microscope (FE-SEM) showed that by increasing the number of laser pulses, The diameters of the nanoparticles increase. also, it showed accumulation and irregularity, almost spherical in shape.

The results of dynamic light scattering (DLS) and Zeta potential measurements of prepared zirconium oxide nanoparticle solutions prepared by the method of pulsed laser ablation in distilled water and with the difference of the number of laser pulses and with a constant energy and frequency of laser, showed that with the increase in the number of laser pulses the average particle size increases. While the stability of zirconium oxide particles in solution decreased with the increase in the number of laser pulses, as well as an increase in clusters of particles.

The UV-Vis absorption spectra of the prepared zirconium oxide nanoparticles were studied According to the difference in the number of laser pulses and with a fixed energy and frequency, the UV and visible absorption spectra showed absorption peaks in the ultraviolet region, and the absorption peaks were at (289-290 nm). It was observed that with the increase in the number of laser pulses the intensity of the absorbance peaks increased.

The effect of zirconium oxide solutions prepared was tested on the bacteria that included Gram-positive bacteria (*Staphylococcus*) and Gram-negative bacteria, which included both (*Pseudomonasaer uginosa*) and (*Escherichia coli*) bacteria The results showed that the zirconium oxide nanoparticles have good biocompatibility, because they did not show any effect on the tested bacteria. The effect of micro and nano particles of zirconium oxide prepared once in distilled water and ethanol on the selected bacteria were tested The results showed that the micro and nano zirconium oxide particles prepared in distilled water did not show any effect on the tested bacteria, but the micro and nano zirconium oxide particles prepared in ethanol appeared to have an effect on the bacteria.



Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Science



Preparation of nanoparticles of zirconium oxide by pulse laser Ablation in liquid and study some Biological Applications

A Thesis Submitted to
Council of the College of Science / University of Diyala
Master's degree requirements
In the Physics Sciences

By:

Halah Jasim Fehan

B.Sc. physics /College of Science/Diyala
University(2017)

Asist. Prof. Dr.:
Jasim Mohammed Mansoor

Asist. Prof. Dr.:
Ammar Ayeshe Habeeb

1442A. H.

2021A.D.