جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الفيزياء

تحضير مزيج بوليمري CMC/PEG و دراسة تأثير إضافة جسيمات الذهب النانوية المحضرة بالليزر النبضي على بعض الخصائص الفيزيائية

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

ضحى حسن عباس

بكالوريوس تربية فيزياء-جامعة بغداد 2007 م

بإشراف

أ.م.د. ألفت أحمد محمود

أ.م.د. عمار عايش حبيب

2022م

1444 هـ

بِسمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحمٰنِ ٱلرَّحِيمِ

﴿وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ ۚ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ﴾

صدق الله العلي العظيم

(سورة هود–الآية 88)

الإهداء

إلى .... من حملتهم في قلبي قبل احشائي.. يا أجمل عطايا الله في الدنيا .. اولادي ..

(حـــيدر و حـــــوراء)

لقد تخطينا الصعاب معاً وها نحن اليوم نحصد ثمار الصبر والنجاح .. يا من كان هذا البحث سبباً في حرمانهم كثيرٍ مما آلفوه، وفاءً لجميل صبرهم.

إلى .... كل شخص كان دعاؤه لي سبباً في وصولي لكتابة هذهِ السطور.

أُهدي جهدَيّ هذا مع أطيب التمنيات.

شكر وتقدير

قال تعالى في كتابه الكريم (وَمَن شَكَرَ فَإِنَّمَا يَشْكُرُ لِنَفْسِهِ) (النمل-40)

أشكر الله رب العالمين الذي خلق فهدى و سدد الخطى و أحمده حمداً كثيراً في المبتدأ والمنتهى.
وبعد فأنني هنا و بعد وصولي الى الخطوات الأخيرة في تحقيق جزء من أهدافي يطيب لي أن أتقدم بالشكر الوافر الى جامعة ديالى/كلية العلوم و في مقدمتهم الأب الراعي لهذا التجمع الاكاديمي المميز حضرة السيد عميد كلية العلوم (**الأستاذ الدكتور تحسين مبارك**) المحترم. واتقدم بأثمن عبارات الشكر والامتنان و العرفان بالجميل لكل من كان داعما لي ولو بكلمة و في مقدمتهم أستاذاي الفاضلان (**الأستاذ المساعد الدكتورة ألفت أحمد محمود**) المحترمة و (**الأستاذ المساعد الدكتور عمار عايش حبيب**) رئيس قسم الفيزياء المحترم اللذان تشرّفت بقبولهما الإشراف على هذا البحث و كانت لملاحظاتهما القيمة وتوجيهاتهما السديدة الأثر الكبير للوصول بالبحث الى هذه الصورة فلهما عظيم شكري وتقديري و جزاهما الله عني وعن جميع طلبتهما خير الجزاء.

ومسك الشكر أهديه الى رفاق الخطوة الأولى والخطوة ما قبل الأخيرة زملائي وزميلاتي طلاب الدراسات العليا جميعا و إلى من كانوا علاجاً وقت الشدائد وفي السنوات العجاف سحاباً ممطراً وإلى من كانوا يحتفون بنا دعما و أسناداً ...أهلي , أصدقائي انا ممتنة .

ضحى

البحوث المنشورة

1- Dhuha Hassan Abass Al-Obaidi, Olfat Ahmed A. Mahmood, Ammar Ayesh A. Habeeb ,Mustafa Z. Abdullah "Preparation and investigation of gold nanoparticles by the technique of laser ablation for biological application"International Journal Of Nanoelectonics And Material (2022).

2- Dhuha H. Abass Al-Obaidi , Olfat A. Mahmood, Ammar A. Habeeb "Study of the morphological, optical, and thermal properties of the polymeric blend CMC/PEG reinforced with varying concentrations of Au NPs" Diyala Journal For Pure Science (2022).

الخلاصة

في هذا العمل تم تحضير أغشية بوليمرية (CMC 50%/PEG 50%) النقية والمدعمة بجسيمات الذهب النانوية وبنسب مختلفة ml (5, 10, 15)، بأستخدام طريقة صب المحلول. استخدمت تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل (PLAL) التي تتميز بسهولتها وكلفتها الواطئة لتحضير دقائق الذهب النانوي (Au NPs) بأستخدام ليزر الندميوم ياك (Nd:YAG) مضبط عامل النوعية بتردد (1Hz) وبطول موجي (1064 nm) وبطاقات مختلفة mJ (550,600,650,700) وعدد نبضات ثابت (500 P). تم دراسة الخصائص التركيبية والمورفولجية والبصرية و الحرارية لأغشية الخليط البوليمري (CMC/PEG) كاربوكسي مثيل السيليلوز/ بولي ايثيلين كلايكول المحضرة، وايضا تم اختبار الفعالية البيولوجية لجسيمات الذهب النانوية على نوعين من البكتريا Staph (aureus, p.aeruginosa) حيث نلاحظ أزدياد تأثير هذه المحاليل على الخلايا كلما ازدادت طاقة الاستئصال بالليزر.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ان النظام البلوري هو مكعب الشكل واحادي التبلور واظهرت نتائج المجهر الالكتروني الماسح الحصول على جسيمات كروية وشبه كروية نقية لمعدن الذهب النانوي (Au NPs) ، إذ تبين أن متوسط الاقطار لجسيمات الذهب النانوي المحضرة تتراوح بين nm (39,43,45,49) للطاقات mJ (550, 600, 650, 700) على التوالي، حيث لوحظ زيادة جسيمات الذهب النانوي مع زيادة طاقة الليزر بالتدريج.

أظهرت نتائج فحص المجهر الالكتروني النافذ (TEM) ان شكل الجسيمات كروي وبمتوسط أقطار nm(18,26,34,45) للطاقاتmJ (550, 600, 650, 700) على التوالي.

تم دراسة طيف النفاذية والامتصاصية ضمن مدى طول موجي nm (190 - 1100)، أظهرت النتائج ان تدعيم الخليط البوليمري بجسيمات الذهب النانوي أدى الى التقليل من نفاذية الغشاء وزيادة الامتصاصية مع زيادة نسبة التدعيم بجسيمات الذهب النانوي، واظهرت النتائج ان الانتقالات الالكترونية هي انتقالات الكترونية مباشرة، وان فجوة الطاقة تقل مع زيادة النسبة الحجمية لجسيمات الذهب النانوية. اذ لوحظ الغشاء (CMC/PEG) المدعم بنسبة (15 ml) من دقائق الذهب النانوي اوطأ قيمة لفجوة الطاقة (3.21 eV) عند طاقة تحضير (700 mJ).

تم دراسة تأثير دقائق الذهب النانوية المضافة للأغشية المحضرة على معمل التوصيل الحراري، اذ لوحظ ان قيمة معامل التوصيل الحرارية للأغشية المحضرة يزداد بزيادة النسب الحجمية لدقائق الذهب، وكانت اعلى قيمة لمعامل التوصيل الحراري تعود للمتراكب النانوي (CMC/ PEG -Au) المدعم بنسبة (15 ml) من دقائق الذهب النانوي المحضر بطاقة (700 mJ) حيث بلغت قيمة معامل التوصيل الحراري ((0.684(W/m.°K).

المحتويات

التسلسل	الموضوع	الصفحة
	الخلاصة	
	المحتويات	I-VI
	قائمة الرموز	VII-VIII
	قائمة المختصرات	IX
	قائمة الجداول	X
	قائمة الاشكال	XI-XIII
الفصل الاول **المقدمة والدراسات السابقة**		
1-1	المقدمة	1
2-1	المواد النانوية	3
1-2-1	طرق تحضير المواد النانوية	4
2-2-1	تحضير الجسيمات النانوية	5
1-2-2-1	من اعلى الى أسفل	5
2-2-2-1	من اسفل الى اعلى	5
3-1	الاستئصال بالليزر النبضي في السائل	6
1-3-1	مزايا تقنية الاستئصال بالليزر النبضي	7
4-1	الدراسات السابقة	8
5-1	الهدف من الدراسة	14
الفصل الثاني **الجزء النظري**		
1-2	المقدمة	16
2-2	العوامل التي تؤثر على عملية الاستئصال في السائل	16

3-2	رنين البلازمون السطحي	**17**
4-2	آليات الاستئصال بالليزر	**19**
1-4-2	اختراق السائل	**20**
1-1-4-2	التسخين والأنصهار	**21**
2-1-4-2	الطور الانفجاري	**22**
3-1-4-2	موجة الصدمة وتكوين البلازما	**22**
4-1-4-2	تقشير الصلب	**25**
5-1-4-2	تحرير الجسيمات (التشظية)	**25**
6-1-4-2	التنوي والتكاثف	**26**
7-1-4-2	تأثير التدريع بالبلازما	**26**
2-4-2	الاستئصال بالليزر وتكوين الجسيمات	**27**
5-2	البوليمرات	**28**
1-5-2	تقسيم البوليمرات اعتمادا على نوع السلاسل	**29**
1-1-5-2	البوليمرات الخطية	**29**
2-1-5-2	البوليمرات المتفرعة	**29**
3-1-5-2	البوليمرات التشابكية	**29**
4-1-5-2	البوليمرات السلمية	**29**
6-2	الخلائط البوليمرية	**30**
1-6-2	تصنيف الخلائط البوليمرية تبعا لنوع البوليمر المستعمل	**31**
1-1-6-2	خلائط المطاط	**31**
2-1-6-2	خلائط البوليمرات المطاوعة للحرارة	**31**
3-1-6-2	خلائط المطاط والبوليمرات المتصلدة حراريا	**31**
7-2	المواد المتراكبة	**31**
1-7-2	تصنيف المواد المتراكبة بالأعتماد على نوع المادة الأساس	**32**

1-1-7-2	المتراكبات المعدنية (MMC)	**32**
2-1-7-2	المتراكبات السيراميكية (CMC)	**32**
3-1-7-2	المتراكبات البوليمرية (PMC)	**33**
2-7-2	مكونات المواد المتراكبة	**33**
1-2-7-2	المادة الأساس	**33**
1-1-2-7-2	كربوكسي ميثيل سيليلوز	**34**
2-1-2-7-2	بولي إيثيلين جلايجول	**34**
2-2-7-2	مواد التدعيم	**35**
1-2-2-7-2	الذهب النانوي	**36**
3-2-7-2	السطح البيني وقوة التلاصق	**37**
8-2	الخصائص التركيبية	**39**
1-8-2	حيود الأشعة السينية	**39**
1-1-8-2	قانون براك	**40**
2-1-8-2	المعلمات التركيبية	**41**
2-8-2	المجهر الالكتروني الماسح بمجال الانبعاث (FE-SEM)	**42**
3-8-3	المجهرالالكتروني النافذ	**43**
9-2	الخصائص البصرية	**45**
1-9-2	حافة الأمتصاص الأساسية	**45**
2-9-2	النفاذية	**47**
3-9-2	الامتصاصية	**47**
4-9-2	الثوابت البصرية	**47**
1-4-9-2	معامل الامتصاص (α)	**47**
5-9-2	الانتقالات الإلكترونية	**48**

1-5-9-2	الانتقالات الالكترونية المباشرة	**48**
2-5-9-2	الانتقالات الالكترونية غير المباشرة	**50**
10-2	الخصائص الحرارية	**51**
1-10-2	التوصيلية الحرارية	**51**
11-2	نشاط الجسيمات النانوية المضاد للميكروبات	**54**
12-2	جدار الخلية البكتيرية	**54**
13-2	التفاعلات البكتيرية والجسيمات النانوية	**55**
14-2	البكتريا	**56**
1-14-2	بكتريا المكورات العنقودية الذهبية	**56**
2-14-2	بكتريا الزوائف الزنجارية	**57**
الفصل الثالث **الجزء العملي**		
1-3	المقدمة	**58**
2-3	المواد المستخدمة	**58**
1-2-3	المادة الأساس	**58**
1-1-2-3	كاربوكسي ميثيل سيليلوز	**58**
2-1-2-3	بولي اثيلين كلايكول	**59**
2-2-3	المادة المدعمة	**59**
1-2-2-3	مادة الذهب	**59**
3-3	تحضير المادة النانوية	**60**
4-3	تحضير النماذج	**63**
1-4-3	تحضير غشاء الخلائط البوليمرية (CMC/PEG)	**63**
2-4-3	تحضير الاغشية النانوية المتراكبة	**64**

5-3	الأجهزة المستخدمة	**67**
1-5-3	منظومة الاستئصال بالليزر	**67**
1-1-5-3	ليزر النديوم ياك (Nd:YAG)	**67**
6-3	جهزة الفحص التركيبية	**68**
1-6-3	حيود الأشعة السينية (XRD)	**68**
2-6-3	المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)	**69**
3-6-3	المجهر الالكتروني النافذ (TEM)	**70**
4-6-3	جهاز الفحص البصرية	**71**
5-6-3	جهاز الفحص الحراري	**72**
1-5-6-3	جهاز التوصيلية الحرارية	**72**
7-3	التطبيق الحيوي	**73**
1-7-3	تحضير الأوساط الزرعية	**73**
2-7-3	طريقة تثبيط نمو البكتريا	**73**
3-7-3	الاختبار البايولوجي للمحاليل النانوية	**74**
الفصل الرابع **النتائج والمناقشة والاستنتاجات**		
1-4	المقدمة	**75**
2-4	الخصائص التركيبية	**75**
1-2-4	حيود الاشعة السينية (XRD)	**75**
2-2-4	المجهر الالكتروني الماسح (FE-SEM)	**78**
3-2-4	المجهر الالكتروني النافذ (TEM)	**84**
3-4	تأثير طاقة الليزر على رنين البلازمون السطحي	**86**
4-4	الخصائص البصرية	**88**

1-4-4	طيف الامتصاصية	**88**
2-4-4	طيف النفاذية	**90**
3-4-4	معامل الامتصاص	**92**
4-4-4	فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح	**93**
5-4	التوصيلية الحرارية	**99**
6-4	التطبيق البكتيري	**101**
7-4	الاستنتاجات	**104**
8-4	المشاريع المستقبلية	**104**

قائمة الرموز		
الرمز	**المعنى**	**وحدة القياس**
ρ	الكثافة	Kg/m^3
Θ	زاوية براك	Deg
FWHM	عرض المنحني عند منتصف القمة	Rad
Z	عمق الاختراق	M
ΔE	الطاقة المسلطة	J
ΔU	الطاقة الحركية	J
C	السعة الحرارية النوعية	$J/Kg.\mathring{C}$
M	الكتلة	Kg
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية	nm
D	الحجم البلوري	nm
λ	الطول الموجي	nm
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
E_g	فجوة الطاقة	eV
E_u	طاقة أورباخ	meV
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
T	النفاذية	–
I_o	شدة الاشعاع الساقط	$eV/m^2.s$
I_t	شدة الاشعاع النافذ	$eV/m^2.s$
A	الامتصاصية	–
λ	الطول الموجي	nm
K	متجه الموجة	cm^{-1}
$E'_g{}^{Dir}$	فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر	eV
E_p	طاقة الفونون المساعد	eV
Q	كمية الحرارة المنتقلة	J/sec

k	التوصيلية الحرارية	W/m.K
T_A,T_B, T_C	تمثل درجة حرارة القرص (A, B and C) على التوالي	℃
e	كمية الطاقة	$W/m^2.K$
d	سمك القرص	m
r	نصف قطر القرص	m
V	فرق الجهد على طرفي ملف المسخن	V

قائمة المختصرات	
الاختصار	**المعنى**
PLAL	الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل
Au-NPs	جسيمات الذهب النانوية
DW	الماء المقطر
SPR	رنين بلازمون السطحي
Fcc	مكعب مركزي الوجه
XRD	حيود الاشعة السينية
hkl	معاملات ميلر
FE-SEM	المجهر الالكتروني الماسح
MMCs	المتراكبات ذات ألاساس المعدني
CMCs	المتراكبات ذات الاساس السيراميكي
PMCs	المتراكبات ذات الاساس البوليميري
TEM	المجهر الالكتروني النافذ
XRD	حيود الاشعة السينية
UV	الاشعة فوق البنفسجية
CMC	كاربوكسي ميثيل السيليلوز
PEG	بولي أثيلين كلايكول
Nd:YAG	ليزر النديوم ياك

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
1-3	النسب الوزنية المحضرة في طاقات مختلفة ونسب حجمية مختلفة لمحلول الذهب النانوي	65
2-3	معلومات منظومة الليزر المستخدمة في البحث	67
1-4	بعض المعلمات البلورية لجسيمات الذهب النانوية AuNPs المحضرة عند طاقات مختلفة	77
2-4	قيم النتائج التجريبيه لرنين البلازمون وشدة الامتصاصية للطول الموجي nm1064	87
3-4	قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية المتراكبات CMC/ PEG مع النسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية AuNPs	94
4-4	قيم معامل التوصيل الحراري للأغشية البوليمرية CMC/PEG-Au مع النسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية بطاقات استئصال مختلفة	101
5-4	نتائج التطبيق البايلوجي	103

قائمة الاشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
1-1	المواد ضمن المقياس النانوي	3
2-1	طريقة من اسفل الى اعلى و من اعلى الى اسفل	6
3-1	منظومة الإستئصال بالليزر	7
1-2	تفاعل الجسيمات النانوية المعدنية مع الضوء	`19
2-2	(a) شدة جسيم ثنائي القطب، (b) الإشعاع الرباعي للجسيمات الكبيرة	19
3-2	البلازما المتولدة من نبضات الليزر	24
4-2	رسم بياني a- لموجة الصدمة b فقاعة التجويف	24
5-2	مخطط توضيحي لنمو وتشكل الجسيمات النانوية NPs	26
6-2	مقارنة بين عمق الاختراق والاستئصال	27
7-2	رسم تخطيطي لعملية الاستئصال بالليزر في السائل	28
8-2	انواع تراكيب السلاسل البولمرية	30
9-2	مواد التدعيم المختلفة والهجينة	36
10-2	انواع الذهب النانوي	37
11-2	الية التشخيص بالأشعة السينية	40
12-2	حيود الاشعة السينية a- عشوائي (Amorphous) b- متبلور (Crystalline) c- احادي التبلور (Single Crystal)	40
13-2	قانون براك و عملية الحيود هندسيا	41
14-2	مخطط مجهر المسح الالكتروني	43
15-2	نظام المجهر الالكتروني النافذ	44
16-2	مناطق حافة الامتصاص الاساسية (a) الامتصاص العالي (b) الامتصاص الاسي(c) الامتصاص الواطئ	46
17-2	(17-2) :انواع الانتقالات الالكترونية (a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع (c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع	51
18-2	جهاز قياس التوصيلية الحرارية قرص لي	53
1-3	الصيغة التركيبية والمظهر الخارجي (a) كاربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) (b) بولي ايثيلين كلايكول PEG	59
2-3	ابعاد مادة الهدف	60
3-3	مادة الذهب النانوية	61
4-3	مخطط يوضح طريقة تحضير عينات الذهب النانوية المحضرة والاختبارات المنجزة لها	62

5-3	غشاء الخليط البوليمري (CMC/ PEG) النقي	63
6-3	غشاء الخليط البوليمري المدعم بالذهب النانوي	65
7-3	مخطط يوضح الأغشية البوليمرية المحضرة في هذه الدراسة والاختبارات المنجزة	66
8-3	جهاز الاستئصال بالليزر النبضي	67
9-3	جهاز حيود الاشعة السينية	68
10-3	صورة جهاز الماسح الالكتروني	69
11-3	صورة جهاز المجهر النافذ	70
12-3	جهاز الفحص البصري	71
13-3	جهاز قرص لي	72
14-3	صورة تبين قياس قطر التثبيط	73
1-4	انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لاغشية الذهب النانوي (Au NPs) المحضرة عند طاقات مختلفة MJ (550, 600, 650, 700)	76
2-4	صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (550mJ) وعدد نبضات ثابت (500P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات	80
3-4	صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (600mJ) وعدد نبضات ثابت (500 P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات	81
4-4	صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (650mJ) وعدد نبضات ثابت (500 P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات	82
5-4	صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (700mJ) وعدد نبضات ثابت (500 P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات	83
6-4	صور TEM لجسيمات الذهب النانوية والتوزيع الحجمي بطاقات (a-550 mJ, b- 600 mJ, c- 650 mJ, d- 700 mJ)	85
7-4	التحليل الطيفي لجزيئات (Au NPs)	87
8-4	طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية المتراكب البوليمري (CMC/PEG-Au) بطاقات ليزر مختلفة ونسب حجمية مختلفة	89
9-4	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية المتراكب البوليمري CMC/PEG-(Au) بطاقات ليزر مختلفة ونسب حجمية مختلفة	91
10-4	معامل الامتصاص الطيفي كدالة للطول الموجي لأغشية المتراكب البوليمري (CMC/PEG-Au) بطاقات ليزر مختلفة ونسب حجمية مختلفة	93

11-4	فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 550 mJ	**95**
12-4	فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 600 mJ	**96**
13-3	فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 650 mJ	**97**
14-4	فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 700 mJ	**98**
15-4	معامل التوصيل الحراري للأغشية البوليمرية (CMC/PEG-Au) كدالة للنسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية وبطاقات استئصال مختلفة	**100**
16-4	مناطق تثبيط جسيمات (Au NPs) المحضرة بطاقات ليزر مختلفة	**102**
17-4	مخطط توزيع طاقات الليزر على نوعين من البكتريا (Staph aureus , p.aeruginosa)	**103**

الفصل الأول

المقدمة و الدراسات السابقة

(1-1) المقدمة Introduction

عندما خطى نيل آرمسترونغ (Neil Armstrong) على سطح القمر وصف تلك الخطوة بأنها خطوة صغيرة للفرد وقفزة هائلة للجنس البشري[1]. ريتشارد فينمان (Richard Feynman) الحائز على جائزة نوبل هو من وضح فكرة تقنية النانو عندما قال عبارته الشهيرة هناك متسع كبير في قاع الغرفة (There's plenty of room at the bottom) خلال محاضرته التاريخية الشهيرة التي القاها في عام (1959) فبدأت ثورة تقنية الجسيمات الصغيرة وتطورت في مجالات مختلفة. الجسيمات النانوية هي المواد التي لها على الاقل بعد واحد من أبعادها أقل من (100nm) اعتمادًا على الشكل العام يمكن أن تكون هذه المواد بالأبعاد النانوية الصفرية والأحادية والثنائية والثلاثية (0D,1D,2D,3D) [2].

حظيت تقنية النانو باهتمام كبير لدى الباحثين والمختصين ربما لم تحظ به أي تقنية سابقة اذ تعد المفتاح السحري للتقدم في مختلف مجالات العلوم والمعرفة العلمية وهي واحدة من العلوم الجديدة التي تعد بتوفير مجموعة واسعة من الاستخدامات الحديثة والتقنيات المتطورة للعديد من التطبيقات وأحد الأسباب المهمة وراء الاهتمام الشديد بهذا المجال هو أن تقنية النانو تسمح بتصنيع مواد نانوية يمكن التحكم بخواصها وأشكالها واحجامها وتطبيقاتها [3]. يمكن تعريف الجسيمات النانوية بأنها جسيمات تتكون من عدد معين من الذرات حيث يشير لفظ الجسيمات النانوية إلى ان الجسيمات تكون جميع ابعادها الثلاثة في حجم النانومتر، وبسبب انخفاض حجم العناصر المكونة للمواد ذات البنية النانوية تُظهر الجسيمات النانوية خصائص مغناطيسية و الكترونية وكيميائية مثيرة للاهتمام والتي تكون مختلفة عن تلك الموجودة بعناصرها في حجمها الكبير. يُظهر هذا النوع من الجسيمات النانوية صلابة وقوة متزايدة ومقاومة كهربائية أعلى وكثافة منخفضة مقارنة بحجمها الكبير بسبب تأثيرات الحصر الكمي (Quantum Confine). من المعروف ان الجسيمات النانوية تكون في هيئة شكلية منوعة مثل: مثلثية (Triangular) وكروية (Spherical) ومكعبة (Cubical) وعلى شكل قضبان (Rod) وإهليلجي (Ellipsoidal) وغيرها من الأشكال [4].

إن التكنلوجيا الحديثة تسعى بشكل مستمر ومتسارع إلى تطوير المواد وتحسين مواصفاتها لكي تكون ملائمة مع متطلبات النهضة الصناعية والتطور والتي تهتم بطرق تحسين خواص المنتج من ناحية التصميم والتصنيع سواء كانت الفيزيائية او الميكانيكية وغيرها، حيث أن كثير من الصناعات المتقدمة و التكنولوجيا الحديثة تسعى إلى أنتاج مواد لها مزيج من الخواص غير اعتيادية ذات عمر طويل وتمتاز بخفة وزنها ومقاومة الظروف البيئية المختلفة وتتحمل صدمة عالية بحيث تكون اقتصادية وملائمة للأغراض الصناعية والهندسية والتطبيقات العسكرية كل هذا كان دافعا أساسيا لإيجاد ما يسمى بالمواد المتراكبة

(Composite Materials) التي تنتج من خلط أو دمج مادتين او اكثر من المواد المفردة بحيث تحتفظ كل مادة بهويتها عند مزجها مع بعضها ولا يحدث تفاعل كيميائي بينهما لكن يحدث تأصر فيزيائي بينهما للحصول على مادة جديدة تتميز بخصائص ميكانيكية. يمكن تصنيف المواد المتراكبة بأنها مواد متعددة الأطوار (Multiphase) تحتوي نسبة مميزه معروفة من مواصفات المكونات للمواد المتراكبة بحيث نحصل على مزيج من المواصفات الافضل للمتراكب النهائي [4].

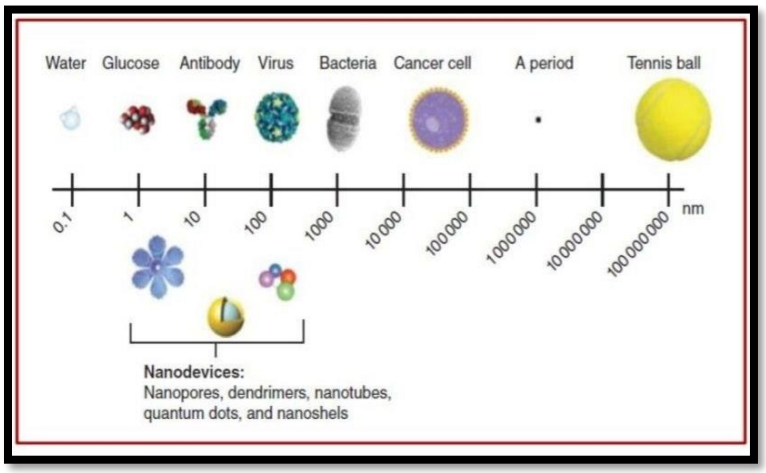
تعد المواد المتراكبة ذات الأساس البوليمري من المواد الحديثة التي لعبت دورا أساسيا وفعالا في اغلب التطبيقات الهندسية والتكنولوجية اذ ان استخدام مثل هكذا مواد يتطلب امتلاكها اداء تقنيا وصناعي عالي لتقاوم الاجهادات الخارجية المؤثرة عليها والظروف المؤثرة بها من رطوبة وضغط ودرجة الحرارة وغيرها [5] .

تكتسب البوليمرات المدعمة قبولاً واسعاً كمواد صناعية ذات مواصفات ومميزات وخواص غير اعتيادية وأكثر شمولية مقارنة مع المواد التقليدية (المعادن والسيراميك و البوليمر)، أن أهم ميزة من مميزات المواد المتراكبة هو أتصافها بالمتانة العالية بالنسبة لوزنها وسهولة تشكيلها وتصنيعها [6]. وهناك العديد من فئات البوليمر التي يمكن أستخدامها في تصنيع المواد المتراكبة، ويعتمد اختيار نوع البوليمر على العديد من الامور منها طريقة التصنيع والتكلفة، وقد تم في هذا الدراسة اختيار نوعان من البوليمرات المحبة للماء وهي بولي ايثيلين كلايكول (Polyethylene glycol) (PEG) ذا الوزن الجزيئي (6000 g/mol) وهو من البوليمرات المطاوعة للحرارة ويكون على شكل قشور بيضاء، وكاربوكسي مثيل السليلوز (CarboxymethylCellulose)(CMC) ويصنف بأنه بوليمر خطي، حيوي مشتق من السليلوز ويستخدم في العديد من المجالات التطبيقية كالغذائية والصناعية والطبية. ان مصطلح الاضافات او مواد التدعيم يستخدم لوصف المواد التي تتشتت طبيعيا في المادة الاساس من دون ان تؤثر في التركيب الجزيئي للمادة الأساس. وتعمل مواد التدعيم ايضا على تقوية المادة الأساس، فقد تكون سيراميكة او معدنية او بوليميرية، حيث انها تمتاز بكونها ذات مقاومة عالية ومطيليتها عالية أو واطئة حسب نوع المادة والغرض المستعمل لأجله، وتكون أما بشكل حشوات (Fillers) أو دقائق (Particles) أو ألياف (Fibers) أو قشور (Flakes). وتختلف مصادر مواد التدعيم فمنها ما يأتي من المواد العضوية وغير العضوية أوالمعدنية الطبيعية اوالتركيبية [7].

لقد حظيت المعادن النبيلة باهتمام كبير من العلماء وذلك بسبب الخصائص البصرية والمغناطيسية وخصائصها التحفيزية المعتمدة على الحجم الحصري وما شابه. وسنتناول في دراستنا أحد أهم أنواع المعادن النبيلة وهو معدن الذهب (Gold Material)، ويعد أحد الموضوعات الأساسية للدراسة في مجال العلوم، لما يملكه من خصائص مميزة جداً فهو معدن يتحمل مقاومة كبيرة للأكسدة والتآكل حتى في درجات الحرارة العالية، وهذه الخاصية تجعله معدناً ذا قيمة. تستخدم المعادن النبيلة في العديد من التطبيقات مثل التطبيقات الحيوية وتوصيل الأدوية والتحسين الحيوي والمضادات البكتيرية. لجزيئات الذهب النانوية خاصية تحويل الترددات الراديوية المسموح بها إلى ترددات عالية وتعرف بأسم (النقاط الكمية) ويمكن أستخدمها لتدمير الخلايا السرطانية، علاوة على ما سبق تظهر الجسيمات النانوية الذهبية قابلية في تعزيز فعالية مختلف علاجات السرطان مثل العلاج الاشعاعي والعلاج بالحرارة الضوئية [8,9].

(2-1) المواد النانوية Nano Material

لم يستقر العلماء بالإجماع على تعريف دقيق للمواد النانوية، لكن توافق على أنها تتميز جزئيًا بصغر حجمها، اذ تصنف ضمن المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها ، بحيث يكون حجم أحد أبعادهـــا يتراوح بيـن (1-100 nm) أو أبعاد حبيباتها الداخلية. كما في الشكل(1-1)، في نظام الحجم هذا تملك هذه المواد خواص بصرية أو كهربائية أو ميكانيكية غير موجودة على النطاق الكلي وهي بالحجم الكبير، وقد دخل العديد منها في تطبيقات المواد مثل الكيمياء والفيزياء وعلم الأحياء وأيضاً دخلت في عالم الصناعة والتجارة والزراعة. يمكن للمركبات النانوية الناتجة أن تظهر خصائص مختلفة بشكل كبير عن المواد السابقة، مما يؤدي إلى أداء محسن من حيث زيادة الحرارة و الاستقرار الميكانيكي [10].



الشكل (1-1): المواد ضمن المقياس النانوي [11].

(1-2-1) طرق تحضير المواد النانوية Methods For Preparing Nanomaterials

يتم تحضير المواد النانوية بعدة طرق تشترك جميعها باعتمادها على المقياس الذري أي ذرة إتجاه ذرة أخرى للحصول على نتائج مرغوبة، وكلما اختلف مقياس الحجم لكتلة المادة اختلفت الفعالية الكيميائية بمعنى كلما صغر المقياس ازدادت الفعالية الكيميائية للمادة وكما يلي [12]:

1- الطرق الكيميائية Chemical Methods

- **التفاعلات في الحالة البخارية:** حيث يدخل بخار المادة المراد تحضيرها في مفاعل CVD (ترسيب البخار الكيميائي)، ثم تمتزج جزيئات المادة على سطح أساس عند درجة حرارة معينة وتتفاعل مع غازات أخرى لتكون شريط صلب على سطح الأساس، وتستخدم هذه الطريقة لتحضير مواد النانو.
- **التفاعلات في وسط سائل:** يعتبر الماء أو السوائل العضوية الأكثر شيوعاً و استخداماً، ويتم تحضير مواد النانو من خلال تغيير شروط التوازن الكيميائي من خلال تفاعلات الترسيب الكيميائي المزدوج أو التحليل بالماء للحصول على جزيئات باشكال كروية يمكن التحكم بأبعادها، أو من خلال استخدام تقنيات (Sol Gel) باستخدام محاليل غروية بدرجات حرارة منخفضة.

2- الطرق الفيزيائية Physical Methods

يتم تحضيرها ابتداء من الحالة البخارية للمادة بتسخين المادة أو بقذفها بحزمة من الإلكترونات أو حلها حراريا باستخدام اشعة الليزر، ثم يتم تبريد البخار من خلال صدمه بغاز محايد ليصبح أكثر إشباعا ليتم بعد ذلك وضعه على سطح بارد بسرعة لتجنب حدوث بناء بلوري، ثم يتم تحضير مواد النانو باستخدام الموجات أو باستخدام الليزر أو عن طريق PVD (ترسيب البخار الفيزيائي) ومنها:

- **طريقة الطحن Milling Method**

تستخدم هذه الطريقة لإنتاج مواد نانو على شكل مسحوق حيث يتم تعريض المادة الأساس لطاقة عالية جدا، ثم طحنها باستخدام كرات مصنوعة من الفولاذ تتحرك بشكل اهتزازي او رأسي أو كوكب، ويتراوح حجم مواد نانو التي يتم تصنيعها باستخدام هذا الطريقة ما بين (3-25 nm).

- **الطريقة الإلكترو كيميائية Electrochemical Method**

من خلال وضع شريحة السيلكون في القطب الموجب وشريحة البولي كاربونات في القطب السالب في محلول كيميائي، وتعريض الشرائح إلى تيار كهربائي.

- **طريقة الاستئصال بالليزر The Method of Laser Ablation**

من خلال تعريض المادة إلى الليزر النبضي ذو طاقة عالية جدا، فيتفاعل شعاع الليزر مع الهدف مما يؤدي إلى تطاير جزيئات المادة وتكوين البلازما التي تبدأ بالترسب على القاعدة وتكون افلام رقيقة.

- **طريقة التنفيل Al-Tanfil Method**

تتم من خلال تعريض المادة إلى ضغط منخفض جدا مفرغ من الهواء وبقاعدة باردة ويتم تعريضها إلى مجال مغناطيسي، مما يؤدي إلى انتزاع جزيئات المادة وترسيبها في القاعدة مكونة بذلك فلماً رقيقاً.

(2-2-1) تحضير الجسيمات النانوية Nanoparticle Synthesis

إن تقنيات تصنيع الجسيمات النانوية المعدنية تعتمد على عزل كميات صغيرة من مادة ما. وتوجد هناك نوعان من الاستراتيجيات العامة للحصول على المواد ضمن مقياس النانو (1-100nm) كما موضح في الشكل (2-1).

(1-2-2-1) أسلوب اعلى الى أسفل Top – down Behavior

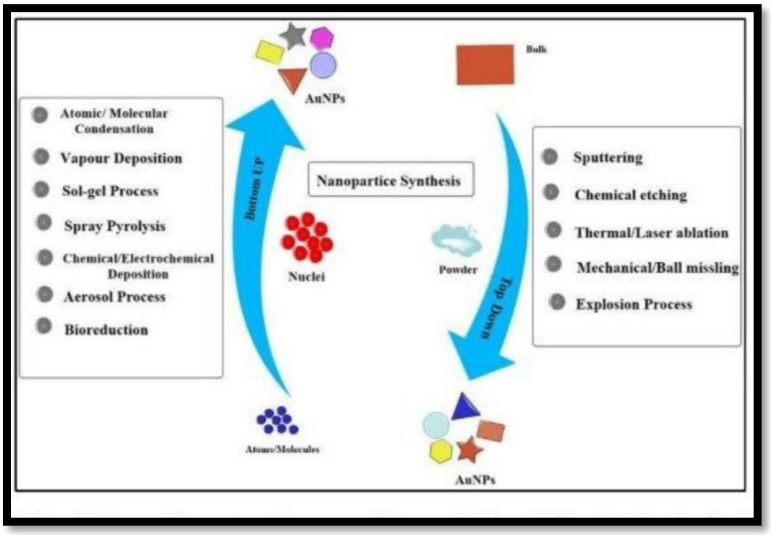
من أهم التقنيات المستخدمة لتحضير الجسيمات النانوية هي تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) والتي أصبحت نهجًا شائعًا بشكل متزايد وهي تمثل من أعلى إلى أسفل لإنتاج الغرويات.

تبدأ الطريقة من أعلى إلى أسفل عادةً من الكتلة، وتتضمن الاستئصال بالليزر ويحدث التنوي بدءًا من العمود ويستمر حتى تأتي الركيزة الصلبة في طريقها. يتم التحكم في حجم الجسيمات عن طريق ضبط التدفق، والطول الموجي وغيرها، يمكن تعديل الطريقة الخام المذكورة أعلاه عن طريق تغيير تصميم الكتلة. تعاني التقنيات من أعلى إلى أسفل من الحاجة إلى إزالة كميات كبيرة من المواد [13] .

(1-2-2-2) أسلوب اسفل الى اعلى Bottom – up Behavior

الطريقة من أسفل إلى أعلى تبدأ من الذرات، وتشمل الاختزال الكيميائي ، والاختزال الحراري والكيميائي الضوئي، وقد تم استخدامها لتوليد الجسيمات النانوية. عادةً ما تستخدم تقنيات التخليق من الأسفل إلى الأعلى عاملًا لإيقاف نمو الجسيم على المقياس النانوي. تُستخدم مواد خافضة للتوتر السطحي أو البوليمر لمنع تراكم

وترسيب الجسيمات النانوية المعدنية خارج المحلول. يحدد اختيار الوقت وتقنية الاختزال ومواد التغطية من شكل وحجم الجسيمات النانوية المتولدة [14].



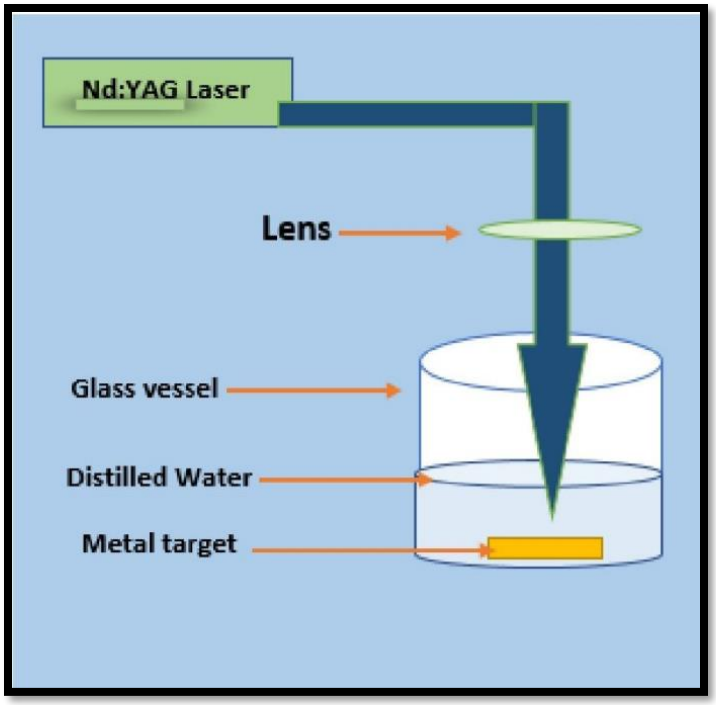
الشكل (1-2): طريقة من اسفل الى اعلى و من اعلى الى اسفل [15]

(3-1) الاستئصال بالليزر النبضي في السائل

Pulsed Laser Ablation In Liquids (PLAL)

يتم استخدام طريقة الاستئصال بالليزر على نطاق واسع لهدف صلب في وسط سائل لتحضير المواد النانوية وتصنيع التراكيب النانوية كما في الشكل (1-3). هناك مجموعة متنوعة وكبيرة من المواد النانوية مثل السبائك المعدنية والبوليمرات وأشباه الموصلات والمعادن وما شابه، والتي يتم تصنيعها باستخدام الاستئصال بالليزر في وسط سائل للمواد الصلبة لذلك، يمكن تعريف الاستئصال بالليزر في السوائل على أنه طريق عام وفعال لتركيب البلورات النانوية وتصنيع الهياكل النانوية [16].

حيث يُعد الاستئصال بالليزر أحد طرق التحضير المهمة لإنتاج مواد لها خصائص جديدة. إنَّ استئصال الأهداف المعدنية في المحاليل المُذيبة تستخدم لتحضير محاليل غروانية من الجسيمات النانوية. نظرًا للخصائص الضوئية والكيميائية والفيزيائية الضوئية الفريدة للجسيمات النانوية التي تختلف عن تلك الموجودة في المادة الأصل [17].



الشكل (1-3) منظومة الإستئصال بالليزر.

(1-3-1) مزايا تقنية الاستئصال بالليزر النبضي (PLAL) Technical Advantages

تتميز طريقة الاستئصال بالليزر النبضي بعدة مزايا منها [18,19]:

1- سهولة التحكم في العملية التجريبية وتوفر أجواء مختلفة لتصنيع الجسيمات النانوية، والأهم من ذلك هي قابليتها للتطبيق على مجموعة واسعة من المواد.

2- انها طريقة بسيطة ومنخفضة التكلفة ونظيفة، حيث يمكن ببساطة الحصول على مواد ذات بنية نانوية عالية التبلور وبخطوة واحدة وتكون عالية النقاوة بسبب استخدام الماء والهدف فقط.

3- يمكن التقاط جميع الجسيمات النانوية المغناطيسية المحضرة عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي في السائل بسهولة، ويمكن فصل الجسيمات النانوية المغناطيسية بطريقة سهلة باستخدام المغناطيس كما أشارت العديد من الأبحاث في نفس المجال.

4- الجسيمات النانوية تميل إلى التكتل في المحلول وهذا يوسع توزيعات الحجم وذلك بسبب الأجزاء الكبيرة المقذوفة خلال عملية الاستئصال بالليزر. فمن أجل التحكم والسيطرة في توزيعات الحجم الموسع، يتم استخدام مواد خافضة للشد السطحي لتحقيق تقليل حجم الجسيمات.

(4-1) الدراسات السابقة Literature Studies

- درس الباحث (Abdelrazek) وجماعته عام (2016) الخصائص البصرية لأغشية الخليط البوليمري (PEO/PVP) بنسب خلط وزنية wt٪ (70:30) والمدعم بجسيمات (Au NPs) بتراكيز مختلفة، المحضر بطريقة صب المحلول (Solution Casting) حيث أظهرت نتائج الفحص البصري (UV-Visible) أن الامتصاصية تزداد في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المرئية عند زيادة محتوى جسيمات (Au NPs) ولوحظ أن تحسن الامتصاص يتزامن مع تغير لون أغشية الخليط البوليمري (PEO/PVP)، ونلاحظ تغير في قيم فجوة الطاقة البصرية والتي تنشأ بسبب التغير في التبلور داخل الأغشية البوليمرية التي تتغير من اللون الشفاف إلى الأحمر الوردي بزيادة نسبة التدعيم بالجسيمات (Au NPs). تتحول قيمة (SPR) من (531-543 nm) والذي كان بسبب توزيع حجم الجسيمات النانوية داخل أغشية الخليط البوليمري وهذا يدل على الحصول على درجة عالية من التبلور [20].
- قام الباحث (Hamad) وجماعته عام (2016) بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية والمورفولوجية لتغيير الطول الموجي وتأثيرها على مجموعة من الجسيمات النانوية (ZnO, Ag, Au) المحضرة بطريقه الاستئصال بالليزر النبضي للسائل (PLAL) نوع (Nd:YAG) المغمورة بمحلول الماء المقطر(DDW) حيث درس تأثير الاطوال الموجية (532 1064, nm) على هذه العينات حيث أظهرت نتائج الفحص المجهري (TEM) ان الجسيمات المحضرة بطول موجي (532nm) كانت اصغر من تلك المحضرة بطول موجي (1064 nm) اي كلما كانت الاطوال الموجية للفوتون أقصر كلما ازدادت طاقته، حيث بلغت جسيمات (Au) المحضرة بالطول الموجي (1064nm) (31nm) بينما كانت بحجم (9nm) بالطول الموجي (532 nm) ,بينما جسيمات (ZnO) لم تظهر هناك فرق ملحوظ بالحجم وهذا يدل على ان المعادن النبيلة تتأثر بشكل أكثر عمقا بطول موجة الليزر [21].
- درس الباحث (Mohammed) عام (2016) الخصائص البصرية والمورفولجية لتحضير جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بطريقه الاستئصال بالليزر النبضي للسائل نوع (Nd:YAG) وبطول موجي (1064nm) وطاقات مختلفة mJ (400,700) و عدد نبضات مختلفة وذلك بغمر المعدن في محلول الماء المقطر المزدوج (DDW) حيث اظهرت نتائج المجهر الالكتروني (SEM) تكون جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بشكل كروي بمتوسط حجم يتراوح بين (20-50 nm)

وأظهرت نتائج الفحوص البصرية (UV-Vis) للأطياف الامتصاص ظهور قمم مفردة بين (526- 518 nm) وكلما ازدادت عدد النبضات والطاقة سوف تزداد شده الامتصاص وهو دليل على زياده كثافه الجسيمات النانويه داخل السائل [22].

- درست الباحثة (EL Fewaty) وجماعته عام (2016) الخصائص البصرية والتركيبية والمورفولوجية لأغشية الخليط البوليمري (PEG/PVA) كمادة أساس و بنسب وزنية (40:60wt%) وتمت دراسة تأثير اضافة بوليمر (CMC) بنسب وزنية (20wt%) وجسيمات اوكسيد القصدير (SnO_2) الى الخليط البوليمري المحضر بطريقة صب المحلول (Solution Casting) حيث اظهرت النتائج البصرية انه بزيادة اضافة بوليمر (CMC) تزداد درجة التبلور والنفاذية وفجوة الطاقة بينما اضافة جسيمات (SnO_2) يؤدي الى خفض درجة التبلور وقيم النفاذية وفجوة الطاقة حيث تغيرت من (4.88-5.28 eV) [23].
- درس الباحث (El Metwally) وجماعته عام (2017) الخصائص البصرية والمورفولوجية والتركيبة لأغشية الخليط البوليمري (PEO/PVP) المدعم بنسب متفاوتة من جسيمات(Au NPs) والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) حيث أظهرت نتائج الفحص البصري (UV-Vis) للاغشية البوليمرية المحضرة أن حافة الامتصاص تنزاح نحو الاطوال الموجية الأطول بزيادة محتوى (Au NPs) وحدوث تغير في قيم فجوة الطاقة البصرية بسبب التغير في التبلور داخل الغشاء البوليمري حيث أظهرت النتائج أن ذروة رنين البلازمون السطحي(SPR)عند أقصى امتصاص في المنطقة المرئية كان (531 nm) حيث بدأت قيم فجوة الطاقة البصرية بالانخفاض بشكل عام مع زيادة محتوى (Au NPs) وهذا يعني أن فجوات الطاقة البصرية تتأثر بشكل كبير بالبُنية البلورية، حيث تغيرت القيمة من (4.8 eV) للبوليمر النقي (PEO/PVP) إلى (2.4 eV) للعينة المدعمة بأكبر نسبة من جسيمات (Au NPs) وهذا الانخفاض بسبب تكوين الرابطة الكيميائية بين سلاسل البوليمر الممزوجة مع (Au) وأظهرت نتائج فحص المجهر الالكتروني النافذ (TEM) تكوين جسيمات (Au NPs) بشكل كروي وشبه كروي (Semi-Spherical) بمعدل متوسط أقطار (2-22 nm)، وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) تشكل هيكل بلوري للذهب مكعب(Cubic) بالطور (FCC) [24].
- درس الباحث (Mytlak) وجماعته عام (2017) الخصائص التركيبية والبصرية والبيولوجية لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي للسائل (PLAL) بواسطة الليزر (Nd:YAG) وبطول موجي (1064 nm) وبطاقات مختلفة حيث تمت

دراسة الطبيعة البلورية بواسطة فحص حيود الاشعة السينية (XRD) واظهرت النتائج ان العينات متبلورة تملك تركيب متمركز الاوجه (FCC) وايضاً اثبتت جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) انها اداة فعالة في مختلف التطبيقات الطبية حيث تعمل كمضاد بكتيري ضد بكتريا السالبة والموجبة لصبغة الكرام لبكتريا (Staph aureus, E-coli) حيث يوفر نسبة السطح الى الحجم الصغير للجسيمات وسيلة اكثر فعالية لتعزيز النشاط المعتاد للبكتيريا حسب قياسات منطقة التثبيط وكانت (38 ,27 mm) على التوالي [25].

- درست الباحثة (Khudhair) عام (2017) الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية و البايلوجية لكل من جسيمات الذهب والفضة النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (PLAL) بـــــــــواسطة ليزر (Nd:YAG) وبطولين موجيين (532-1064 nm) وبطاقة ليزر (800mJ) وعدد نبضات (500 P) للقطع المعدنية المغمرة في محلول ماء منزوع الأيونات، حيث تمت دراسة الطبيعة البلورية بواسطة الاشعة السينية للجسيمات النانوية المحضرة والمرسبة على قواعد زجاجية واظهرت النتائج ان جميع العينات تمتلك تركيب مكعب متمركز الاوجه (FCC) وايضاً اظهرت دراسة نتائج مسح المجهر الالكتروني (SEM) ان العينات المحضرة بطول موجي (1064 nm) لها احجام اكبر من تلك التي اعدت بطول موجي (532 nm) وباستخدام قياسات الامتصاصية وجد ان الامتصاص يزداد في العينة بطول موجي (1064 nm) على عكس فجوة الطاقة التي تقل بنفس الطول الموجي كما اظهرت فعالية الجسيمات النانوية تأثيرها على نوعين من البكتريا (E-Coli, staph aureus) السالبة والموجبة لصبغة الغرام وكان قطر التثبيط (22-23 nm) على التوالي [26].
- درس الباحث (Arat) عام (2018) الخصائص البصرية للمتراكبات البوليمرية (CMC/PVA) بنسب وزنية (45:55wt%) والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) والمدعمة بجسيمات أوكسيد الرصاص النانوية (PbO_2) بنسب وزنية مختلفة (0.3,0.5) wt% حيث بينت نتائج الفحص البصري أن قيم فجوة الطاقة تنخفض بأضافة المادة النانوية وان الثوابت البصرية مثل معامل الخمود ،معامل الانكسار يزداد بزيادة النسب الوزنية للمادة النانوية [27].
- درس الباحث (Morsi) وجماعته عام (2018) الخصائص التركيبية والبصرية والمورفولوجية للاغشية البوليمرية المركبة النانوية (CMC/PVP) بنسب وزنية مـــتساوية (50:50 wt%) والمدعمة بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (Nd:YAG) وبطاقات مختلفة، حيث تم تحضير الاغشية بطريقة الصب بالمحلول

(Solution Casting) حيث اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) لمزيج (PVP/CMC) النقي انه يملك طبيعة شبه بلورية (Semi-crystalline) وله قمة رئيسية عند ($22,80^{o}$) اما الطبيعة البلورية لل (Au NPs) فأظهرت انها تملك تركيب متبلور مكعب متركز الأوجه (FCC) واظهرت نتائج الفحوص البصرية ذروة رنين بلازموني (SPR) لجسيمات (Au NPs) عند (546 nm) واصبحت أقل وازدادت الأمتصاصية مع زيادة قوة التشعيع [28].

- درست الباحث (Tawfiq) وجماعته عام (2019) الخصائص البصريه والتركيبيه والمورفولوجية لجزيئات الذهب النانوية (Au NPs) المحضره بطريقه الاستئصال النبضي للسائل (Nd:YAG) بأطوال موجية (164,532 nm) لعينه من الذهب النقي مغموره في(5 ml) من الايثانول وبطاقه (1000 mJ) وعدد نبضات (100P) واظهرت نتيجه حيود الاشعه السينيه (XRD) عند الطول الموجي (532nm) ظهور ثلاث قمم عند (2Ɵ) هي (34.05^{o}, 38.15^{o}, 44.3^{o}) تتوافق مع انعكاسات براك وعند الطول الموجي (1064 nm) ظهرت قمتين هي (38.15^{o}, 44.3^{o}) وكانت الجسيمات متبلورة بالطور (FCC) [29].
- درس الباحث (Morsi) وجماعته عام (2019) الخواص التركيبية والمورفولوجية والبصرية للاغشية البلورية المتراكبة (PVA/CMC) كمادة أساس وبنسب وزنية (30:70 wt%)على التوالي بتراكيز مختلفة والمدعمة بجسيمات الذهب النانوية (Au NPS) والمحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting) واظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) للمتراكب بنية شبه بلورية (Semi-Crystalline) وانه درجة التبلور سوف تنخفض عند زيادة نسبة التدعيم بالجسيمات النانوية (Au NPs) المضافة الى الخليط البوليمري (PVA/CME) واوضحت نتائج الفحص المجهري (TEM) الى ان اشكال جسيمات (Au NPs) كروية بمتوسط احجام يتراوح بيـــن (5-29 nm). وان قيم فجوة الطاقة للاغشية المتراكبات البوليمرية تنخفض بزيادة نسبة التدعيم بالجسيمات النانوية وايضا يظهر الطيف امتصاصاً حاداً في الحافة التي تحولت تدريجياً الى اللون الاحمر مع زيادة الامتصاصية في العينات بزيادة نسبة التدعيم (Au NPs) [30].
- درس الباحثان (Elsayed and Elashmawi) عام (2019) الخصائص التركيبية المورفولوجية للأغشية البوليمرية (CS/PVP) والمحضرة بـــــــــــــنسب وزنية (80:20 wt%) والمدعمة بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر(Nd:YAG) حيث تم تحضير الاغشية البوليمرية النانوية بطريقة صب المحلول (Solution Casting) واظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) هيكل مكعب الوجه (FCC) لجزيئات الذهب النانوية (Au NPs)

واظهرت صور المجهر الالكتروني (TEM) للعينات المحتوية على (Au NPs) ان شكل الجسيمات كروي بمتوسط احجام تتراوح بين (5-30 nm) [31].

- درس الباحث (Gaabour) عام (2020) الخصائص التركيبية والحرارية لاغشية المتراكب النانوي البوليمري (CMC/PVA) كمادة أساس وبنسب وزنية مختلفة والمحضر بطريقة صب المحلول (Solution Casting) والمدعم بجسيمات أوكسيد السيلينيوم النانوية (SeO_2) والمحضرة بطريقة الترسيب حيث أظهرت نتائج الفحص الحراري إلى زيادة التوصيل الحراري للاغشية المتراكبة بزيادة نسبة المادة النانوية المضافة [32].
- درس الباحث (Tommalieh) وجماعته عام (2020) الخصائص التركيبية والبصرية والمورفولوجية للاغشية المتراكب (CS/PVA) البوليمري النانوي بنسب وزنية متساوية (50:50 wt%) والمدعمة بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (Nd:YAG) وبطول موجي (1064 nm)، وتم تحضير اغشية المتراكب البوليمري النانوي بطريقة صب المحلول (Solution Casting) واظهرت نتائج الفحوصات المورفولوجية للمجهر الالكتروني (FE-SEM) جزيئات الذهب النانوي (Au NPs) بأحجام صغيرة جداً موزعة على سطح أغشية الخليط البوليمري (CS/PVA)، واظهرت نتيجة فحص (UV-Vis) ذروة امتصاص كبيرة للـ (Au NPs) حوالي (536 nm) وعند زيادة نسبة التدعيم للـ (Au NPs) للغشاء البوليمري فأن فجوة الامتصاص تنخفض بزيادة نسبة التدعيم [33].
- درس الباحث (Atta) وجماعته عام (2021) الخصائص البصريه والمورفولوجية والتركيبية لأغشية (PVA/CMC) (60/40 wt%) المحضره بطريقه الصب (Casting method) والمدعم بجزيئات الذهب النانوية (Au NPs) حيث اظهرت صور نتائج (TEM) إن هناك اشكال عديده للجسيمات النانوية مثل كرة و مثلث، وكان قطر الجسيمات النانوية يـــــــــــتراوح بين (5.5 ,30.5 nm) وهذا يتوافق مع نتائج قياس حيود الأشعة السينية (XRD) حيث أظهرت الطبيعة غير البلورية للاغشية البوليمرية واظهرت هيكل مكعب متمركز الأوجه (FCC) لجسيمات الذهب النانوية ، واظهرت نتائج الفحص البصري (UV-ViS) نقصان فجوة الطاقة بزيادة نسبة التدعيم بالجسيمات (Au NPs) [34].

- قام الباحث (Thanh Thuy) وجماعته عام (2021) بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية والبايلوجية والمورفولوجية لأغشـــية المتراكب (CMC/PVA) بنســـب وزنية متساويـــــة

(50:50 wt%) وتم تدعيم المزيج بمادة الفضة النانوية (Ag NPs) بطريقة صب المحلول (Solution Casting) حيث اظهرت نتائج الفحص المجهري (SEM) أن (Ag NPs) الحيوية كان لها متوسط حجم جسيمات حوالي (65.70 nm) وكان شكلها شبه كروي واحادي التشتت واظهرت نتائج فحص (XRD) للاغشية الخليط البوليمري النقية (CMC/PVA) ان لها ذروة واحدة كبيرة قيمتها (19.57^{o}) وذات طور شبه بلوري وأدى وجود (Ag NPs) في الاغشية المتراكبة الى ظهور قمم الحيود عند (2θ) بقيمة (32.34^{o}) وظهرت جسيمات الفضة ذات حجم بلوري بالطور (FCC) كما اظهرت (CMC /PVP–Ag NPs) نشاطاً كبيراً مضاداً ضد بكتريا (E-coli, S. aureus) [35].

- درس الباحث (Al-Shamari) وجماعته عام (2021) الخصائص التركيبية والبصرية والمورفولوجية للخليط البوليمري (PEO/CMC) بنسب وزنية متساوية (50:50% wt) والمدعم بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطريقة الاستئصال باللـــــيزرالنبضـــــي (Nd:YAG) وكانت الاغشية البوليمرية المتراكبة النانوية قد حضرت بطريقة صب المحلول (Solution Casting) حيث اظهرت نتائج الاشعة (XRD) تشكيل هيكل بلوري من الذهب مكعب متركز الاوجه (FCC) بينما نتيجة فحص غشاء (PEO/CMC) النقي يظهر تركيب شبه بلوري (Semi - Crystalline) واشارت الى حدوث تفاعل قوي بين مزيج البوليمر بسبب تكون الروابط الهيدروجينية وأظهرت اضطراباً في التركيب البلوري للأغشية مما يشير الى انخفاض في درجة التبلور للمزيج كما اظهرت البيانات الطيفية ظهور ذروة رنين بلازموني (SPR) عند (520 nm) وهذا بسبب وجود (Au NPs)، وان بزيادة نسبة التدعيم للمادة النانوية فإن فجوة الطاقة تتناقص، كما اظهرت نتائج الفحص المجهري (TEM) تكون جسيمات بشكل كروي ذات احجام تتراوح بين (10-25 nm) [36].
- درس الباحث (Abd El-kader) وجماعته عام (2021) الخصائص التركيبية والبصرية والمورفولوجية والبايلوجية لاغشية (PVA/PVP) بنسب وزنية متساوية (50:50 wt%) والمدعم بجسيمات الفضة النانوية (Ag NPs) والمحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (Nd:YAG) حيث تم تحضير الاغشية البوليمرية المتراكبة النانوية بطريقة صـــــب المحـــلول (Solution Casting) وتم الحصول على اغشية بسمك (O.23μm) حيث اظهرت نتائج قياس حيود الاشعة السينية (XRD) قمتين عريضيتين تصفان الطبيعة شبه البلورية للمزيـــــج (Semi-Crystalline) ولم يتم الكشف عن اي تحول طوري للمتراكب، اما نتيجة فحص المجهر

الالكتروني (FE-SEM) فأظهرت ان جسيمات (Ag NPs) ظهرت بشكل كروي بمتوسط حجم يبلغ حوالي (3.45 nm) واظهرت زيادة حجم الجسيمات بالتوازي مع زيادة وقت الاستئصال، واظهرت نتيجة الفعالية البايلوجية للجسيمات النانوية التثبيط ضد بكتريا (Staph aureus) المساهمة في عملية التئام الجروح الى جانب ادوات التعقيم [37].

- درس الباحث (Rashid) وجماعته عام (2021) الخصائص البصريه المورفولوجية للجسيمات النانويه (Au, ZnO) المحضرة بطريقه الاستئصال باليزرالنبضي(Nd:YAG) ذات الطول الموجي (1064nm) والمغموره بالماء منزوع الأيونات وبطاقات مختلفة (600,800 mJ) حيث تعرض الاشعه فوق البنفسجيه المرئيه ذروة امتصاص الجسيمات النانويه (Au NPs)عـــند (525 nm) وذروة (ZnO NPs) عند (415 nm) وتظهر (Au, ZnO NPs) تحولاً في امتصاص (ZnO) عند (390nm) وتغير في امتصاص (Au)عند (530nm)، ونقصان في فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة بزيادة محتوى الذهب النانوي، واظهرت نتائج فحص المجهر الالكتروني (TEM) متوسط حجم اقطار لجسيمات الذهب النانوية تراوح بين (35-40nm) وكانت بشكل كروي تقريبا [38].

(5-1) الهدف من الدراسة Aim Of The Study

- دراسة الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية لجسيمات (Au NPs) و اختبار الفعالية البيولوجية لنوعين من البكتريا (Staph aureus, p.aeruginosa) سالبة و موجبة لصبغة الجرام.
- دراســة تأثير النسب الحجمية للجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) على الخصــائص الحــرارية (Thermal Properties) والبصرية (Optical Properties) للأغشية البوليمرية المتراكبة المحضرة بطريقة صب المحلول (Solution Casting)، ودراسة خصائص الخليط البوليمري (CMC/ PEG) بعد تدعيمه بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs).

الفصل الثاني

الجزء النظري

(1-2) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل الجانب النظري المتعلق بموضوع دراستنا الحالية إذ يتضمن الافكار والمفاهيم الفيزيائية النظرية والايضاحات العلمية والمعادلات والعلاقات والقوانين الرياضية التي يمكن من خلالها حساب وتفسير النتائج.

(2-2) العوامل التي تؤثر على عملية الاستئصال في السائل (PLAL)

Parameters Affecting the PLAL Process

تلعب معلمات الاستئصال بالليزر دورًا أساسياً في التأثير على شكل وحجم الجسيمات النانوية الناتجة عن الاستئصال بالليزر النبضي في السائل مثل نوع المحلول وطاقة الليزر وطول الموجة، وامد النبضة، ومعدل التكرار، ما شابه ذلك. ونستعرض هذه المعلمات كالتالي:

1- طاقة الليزر Laser Energy

أوضح العديد من الباحثين أن طاقة الليزر هي عامل أساسي يؤثر على تحضير الجسيمات النانوية. بعد ان يسخن الهدف بشعاع ليزر منخفض الطاقة أولاً ويتبخر الهدف عن طريق القذف المتفجر وامتصاص طاقة الليزر للمادة من السطح تنتج جسيمات نانوية. سيؤدي استعمال طاقة ليزر أعلى إلى انتقال بعض الطاقة إلى السطح ويسبب إطلاق قطرات منصهرة مباشرة من الهدف إلى سطح السائل [39].

2- نوع السائل Liquid Type

يؤثر نوع المحلول المستخدم على تحضير الجسيمات النانوية. حيث اظهرت الدراسات الحديثة بأن جزيئات الفلز النانوية تعاني من التجمع في السائل خلال عملية التحضير ولاجل منعها من التراكم يصبح من الضروري استخدام المواد الخافضة للشد السطحي [40].

إنّ تغيير الوسط من الهواء الى السائل ادى الى تغير كبير في الاستئصال كالايثانول والماء والاسيتون. وان الاستئصال بالليزر في السائل يحفز عمود البلازما ويرافقه ارتفاع في الضغط والحرارة الى موجة صدمة وقوة تأثير اعلى مما كانت عليه في الهواء. بحيث يجب الأخذ بنظر الاعتبار تغيير نوع السائل وان لا يكون هناك تفاعل كيميائي بين الركيزة والسائل اثناء الاستئصال وايضاً يمكن تحسين الاستئصال بتغيير المحاليل المستخدمة وفي المقابل يجب معرفة أنّ هناك سوائل ضارة لجسم الانسان وليست صديقة للبيئة حين الاستخدام [41].

3- امد النبضة Pulse Duration

يُعد آمد النبضة من العوامل القوية المؤثرة على تقنية الاستئصال بالليزر اذ وجد انها تقلل من عمق الاختراق للطاقة. اذا كان آمد النبضة اقل من بيكو ثانية فأنه سيؤدي الى التأثيرات الحرارية وهذا يعني ان توصيل الطاقة للهدف الصلب اقوى، اذ ان التأين الضوئي والامتصاص يكونان اقوى [42].

4- معدل التكرار Repetition Rate

إنَّ معدل التكرار يصبح مهما عندما تتفاعل النبضات مع العمليات التي تحدث خلال فترات زمنية كبيرة، كما الحال في فترة فقاعة التجويف فعندما يكون الوقت بين النبضات اقصر من (1000 Hz) فأن النبضات سوف تتفاعل مع فقاعة التجويف قبل الوصول إلى الهدف الصلب أو عمود البلازما مما سيؤدي الى انتشار شعاع الليزر وبالتالي فان الطاقة الواصلة الى الهدف الصلب سوف تنخفض، كذلك لوحظ أن هناك انخفاض واسع في معدل إنتاج الجسيمات النانوية [43].

5- الطول الموجي لليزر Laser Wavelength

الطول الموجي لليزر يتحكم في آلية الإستئصال وتوزيع حجم الجسيمات، أكدت الدراسات الحديثة أن الطول الموجي لليزر يؤثر على كفاءة الإستئصال لأنه مرتبط بكفاءة امتصاص شعاع الليزر بواسطة اسطح الأهداف المعدنية وبطاقة الفوتون الخاصة به، أن كثافة سطح البلازمون من الذهب (Au NPs) المحضرة باستخدام ليزر (Nd:YAG) بطول موجة (1064nm) أعلى من تلك المحضرة باستخدام نفس الليزر الذي يعمل باستخدام أطوال موجية (532 nm) و (355 nm) لأن كفاءة الامتصاص للغرويات المعدنية تكون أعلى عند الأطوال الموجية الأقصر منها في الأطوال الموجية الأطول، مما يؤدي إلى أن كفاءة الاستئصال مع الضوء ذي الطول الموجي الأقصر أقل من كفاءة الاستئصال للضوء ذي الطول الموجي الأطول [44].

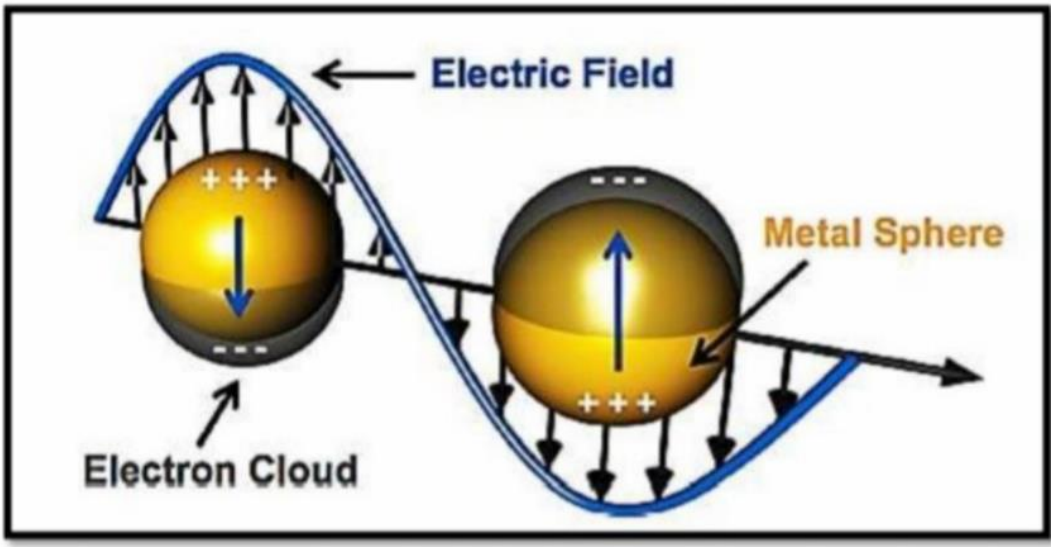
(3-2) رنين البلازمون السطحي Surface Plasmon Resonance

اقترح ارفنك لا نجمر (Irving Langmuir) اول مرة اسم البلازما (Plasma) عام (1929) لوصف صفات كهربائية جماعية كان قد لاحظها في غاز مؤين ومنذ ذلك الحين توطد ما يسمى بفيزياء البلازما الغازية، أن البلازما عبارة عن وسط يضم تراكيز متساوية من الشحنات السالبة و الموجبة وتكون احدى هذه الشحنات في الاقل متحركة في الصلب، تتعادل الشحنات السالبة لإلكترونات التوصيل مع تركيز متساوي من الشحنات الموجبة للأيونات. أن تذبذب البلازما في معدن هو عبارة عن تهيج أو استثارة (excitation)

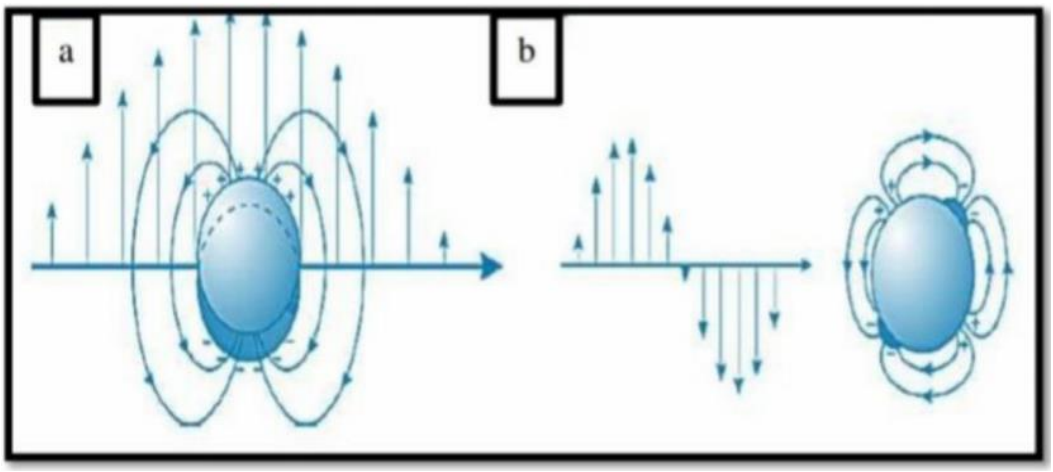
جماعية لغاز الكتروني اذ تتذبذب جميع الالكترونات تذبذبا منسجماً (Coherent) وهذا ينشأ بسبب قوى كولوم [45].

مصطلح البلازمون (Plasmon) على غرار الفونون و الفوتون يتولد من الإلكترونات الحرة التي تهتز بشكل جماعي في المعدن مثل التذبذب الجماعي لإلكترونات التوصيل بواسطة الضوء. مصطلح الرنين (Resonance) يشير إلى تذبذب البلازما المتهيج بواسطة الموجات الكهرومغناطيسية ويتم استخدام المصطلح سطح (Surface) لان استقطاب السطح هو الأصل في تذبذب البلازما عندما يسقط ضوء يملك طول موجة محدد على سطح معدن يحدث تفاعل بين سطح البلازمون والفوتون فيسمى هذا برنين البلازمون السطح ((SPR) (Surface Plasmon Resonance) [46].

إن تذبذب البلازمون السطحي (SPR) في الجسيمات النانوية المعدنية يمتص أو يشتت تذبذب الفوتون لطول موجي معين، إن الموجات الكهرومغناطيسية ذات تردد معين والساقطة على جسيمات نانوية ذات قطر أصغر بكثير من الطول الموجي للضوء سوف يحفز التذبذب الموضعي المتشاكه للإلكترونات حولها كما هو موضح في الشكل (2-1)، إن قطر الجسيمات يكون صغير بحدود بعض النانومترات ويكون عمق تغلغل الموجات الكهرومغناطيسية في المعادن حوالي (30nm) والضوء الساقط قادر على الانتشار خلال الجسيمات لذلك فان المجال الكهربائي المنتشر داخل الجسيمات يدفع الكترونات حزمة التوصيل بشكل جماعي نحو أيونات الشبيكة الموجبة الثابتة ونتيجة لذلك تظهر الشبيكة شحنات مختلفة على السطح عند جانب واحد للجسيم وتجاذبها مع ايونات الشبيكة على الجانب الآخر يؤدي إلى ظهور قوة الاستعادة [47].تردد الرنين أساساً يُحدد بواسطة قوة الاستعادة (Restoring Force) ، هذه القوة تعتمد على فصل شحنات السطح مثل ابعاد الجسيمات. أي إن التردد والشدة وعرض الحزمة للامتصاص وتشتت رنين البلازمون السطحي يعتمد على حجم وشكل الجسيمات النانوية وتركيب المعدن وخصائص العزل الكهربائي للوسط المحيد. تشكل شحنات السطح المتناوبة ثنائي قطب متذبذب والتي تشع موجات كهرومغناطيسية. أن نطاق (SPR) اقوى بالنسبة للجسيمات النانوية للمعادن النبيلة مثل الذهب والفضة (Au, Ag) إذ تعطي الالوان مميزات وخواص بصرية مميزة. بعض الفوتونات سوف تتحرر مع التردد نفسه في كل الاتجاهات وهذه العملية تعرف بالتشتت. وعند الزمن نفسه بعض الفوتونات تتحول إلى فونونات أو اهتزازات للشبيكة وهذه العملية تشير إلى الامتصاص. وبشكل عام فإن قمة رنين البلازمون السطحي للتركيب النانوي المعدني يجب أن تشمل كلا من مكونات الامتصاص والتشتت. يبين الشكل (2-2) نموذج بسيط يوضح البلازمونات للجسيم إذ أن جميع الكترونات التوصيل تتحرك في طور تنتج تذبذبات من نوع ثنائي القطب [48].



الشكل (2-1): تفاعل الجسيمات النانوية المعدنية مع الضوء[49].



الشكل (2-2): (a) شدة جسيم ثنائي القطب، (b) الإشعاع الرباعي للجسيمات الكبيرة [50].

(4-2) آليات الاستئصال بالليزر Mechanisms of Laser Ablation

تختلف آليات الاستئصال بالليزر في نبضات الليزر القصيرة النانو ثانية (Nano second) والفائقة القصر (Pico second) وذلك بسبب اختلاف اقتران الليزر مع المادة في مدة زمنية مختلفة وتتميز الاستئصال بالليزر النبضي بالنانو ثانية (ns) بالأليات الحرارية وغير الحرارية ومزيج من كلتا الاليتين أيضاً [51].

(2-4-1) اختراق السائل Liquid Penetration

عندما تسقط اشعة الليزر على سطح الماء وقبل أن تصل الى الهدف هناك عدة اليات ستحدث. إنَّ عدسة التركيز بسبب الانكسار سيتغير طولها وذلك بسبب انكسار حزم الليزر اثناء اختراق سطح الماء ويتم اعادتها الى الفيمتو ثانية من خلال طبقة السائل حيث يكون الليزر بكثافة عالية وبما أنّ الشعاع قد انكسر فهذا سيؤدي الى زيادة طول البؤرة وكما موضح في المعادلة (2-1):

$$\Delta f = \iota\left(1 - \frac{f}{\sqrt{n^2 f^2 + (n-1)r^2}}\right) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1-2)$$

اذ ان:

ι: سمك السائل.

f: البعد البؤري للعدسة اللامة الواقعة امام حزمة شعاع الليزر.

n: معامل الانكسار للسائل.

r: نصف قطر العدسة.

بالاضافة الى ان هناك عدة عوامل ستؤثر على تركيز الليزر منها تبخر السوائل عند مواجهتها للهواء [52].

- عند اختراق السائل من قبل الليزر فأن الشدة المنبعثة من الليزر سوف تعاني انخفاضاً ويرجع سببه إلى امتصاص الفوتونات من قبل السائل والذي سبب قلة الشدة المنبعثة من الليزر وكما موضح في المعادلة (2-2):

$$I_v = I_{vo} \exp\left[-\int_0^x \mu_v \, dx\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2-2)$$

إذ أنَّ:

I_v: شدة الليزر.

x: طول المسار.

μ_v: معامل الانتشار.

v: معامل تشتت الانتشار عند تردد الضوء.

❖ وسبب اخر لأستمرار الاختراق من قبل الليزر للسائل ان الجسيمات التي تولدت من قبل نبضات الليزر تؤدي الى قلة شدة الليزر الى الضعف.

هناك عدة عمليات حرارية تحدث اثناء عملية الاستئصال بالليزر اي بعد اختراق الليزر لطبقة السائل وهي كالأتي:

(2-4-1- 1) التسخين والأنصهار Heating and Fusion

عند سقوط أشعة الليزر على الهدف الموضوع اسفل السائل، فأن الجسيمات التي تولدت عند بداية الإستئصال تمتص الليزر وان هذا الامتصاص من قبل الجسيمات سوف يحسن من الطاقة المتعاقبة وبالتالي سيؤدي الى تهيج الالكترونات وتفاعلها مع الشبيكة البلورية مثل التفاعل الحراري بين (فونون _فونون) والاسترخاء بين (الالكترون- فونون) وبعد ذلك يمكن لعدة عمليات أنْ تحصل بعد هذا التفاعل الحراري مثل التبخر و الانصهار وبذلك فان الحرارة سوف تنتشر بين الجسيمات ويمكن لهذا الارتفاع ان يعالج بالديناميكا الحرارية [53].

وبما ان الطاقة المنتجة من حزمة الليزر لم تكن كافية لتبخر المادة وانما تؤدي الى رفع حرارتها من خلال التوصيل الحراري وكما في المعادلة (3-2) [54].

$$\rho\, c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla.(k\, \nabla T) + (1-R) I_0 \alpha e^{-\alpha z} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3-2)$$

إذ ان:

c_p: الحرارة النوعية.

ρ: الكثافة.

k: معامل التوصيل الحراري.

R: انعكاسية السطح.

I_o: شدة الليزر.

α: معامل الامتصاص.

z: العمق.

اما الطرف الايمن من المعادلة فيمثل مصدر الليزر و أيضا طاقة الليزر الممتصة.

(2-1-4-2) الطور الانفجاري Explosion Phase

مرحلة الانفجار أو الغليان المتفجر هي الاسماء الاخرى لهذه العملية. وتفسر هذه العملية على انها فقاعات بخارية عند اي درجة حرارة حيث يؤدي توليد هذه الفقاعات الى تسخين السطح المعدني الى الحد الذي قد يجتاز الاستقرار الثرموديناميكي اثناء تشعيع الليزر قصير النبضة وبذلك توسع الفقاعات للبخار ثم الى غليان متفجر ويكون ذو انتقال سريع ينقل شظايا المادة من الصلبة الى السائلة الذي هو في الاساس خليط من البخار والقطرات السائلة [55].

أو يمكن تفسيرها وفق أُسس الديناميكا الحرارية الكلاسيكية ويمكن حدوثها وفق عمليات حرارية ما بين (P-T) والتي تعطى بمعادلة (Claudius Chaperon) (4-2):

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{L}{T\Delta V} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (4-2)$$

اذ ان:

L: الحرارة الكامنة.

Δ: تغير حجم تحول الطور.

P: الضغط.

T: درجة الحرارة.

(3-1-4-2) موجة الصدمة وتكوين البلازما

Shock wave and plasma formation

يمكن أن يؤدي الضغط الى توليد موجات الصدمة وهذا سيؤدي إلى حدوث كسور داخل الهدف [56]. مما يؤدي الى تولد بخار هذا البخار يتولد في ضغط و حرارة عاليين في بخار عمود بعيد عن سطح الهدف وان نسبة السائل المتبخر يتم تحديدها من درجة حرارة السطح الاولية وكما موضح في المعادلة (5-2) [54].

$$j_{ev} = n_{\iota}\left(\frac{K_B T_{\iota}}{2\pi m_a}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{h_{\iota v}}{K_B T_{\iota}}\right) - \theta_s n_i \left(\frac{K_B T_v}{2\pi m_a}\right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (5-2)$$

اذ ان:

j_{ev}: نسبة السائل المتبخر.

h_w: الحرارة الكامنة للتبخير.

n_i: عدد الذرات بوحدة الحجم.

m_a: الكتلة الذرية.

Θ_s: معامل الالتصاق

K_B: ثابت بولتزمان.

T_v: درجة حرارة التبخر.

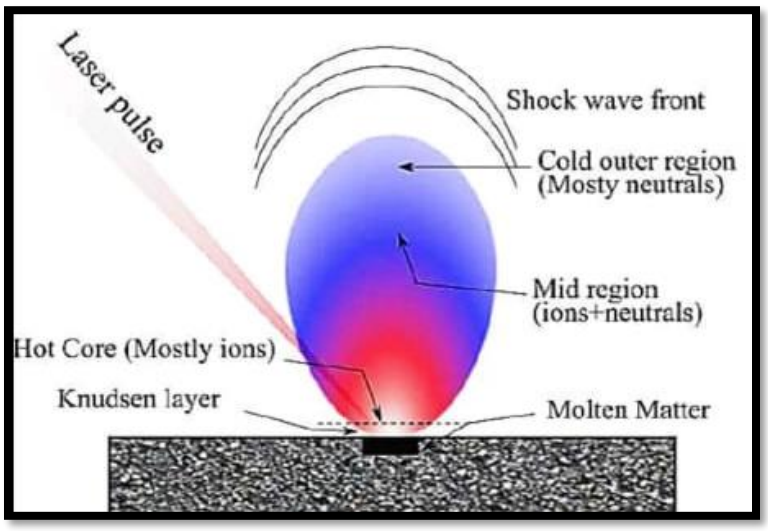
وان هذه المنطقة تتميز بثلاث مناطق:

1- حيث يوجد بالقرب من سطح الهدف الجزء الأكثر سخونة والأكثر كثافة من البلازما ويسمى (اللب) في هذه المنطقة توجد المادة في الغالب في الحالة المتأينة بسبب ارتفاع درجة الحرارة.

2- طبقة كوندسن (Knudsen layer) وهي طبقه داخل اللب المجاور للسطح المستهدف تكون ذات سماكة تساوي عددًا قليلاً من المسارات الحرة المتوسطة. تُعرَّف طبقة كوندسن بأنها المنطقة التي يحقق فيها الجسيم توزيعًا لسرعة التوازن من التوزيع غير المتوازن في المنطقة الوسطى من البلازما تتعايش الأيونات والعناصر المحايدة (الجزيئات + الذرات) بسبب عمليات التأين وإعادة التركيب المستمرة.

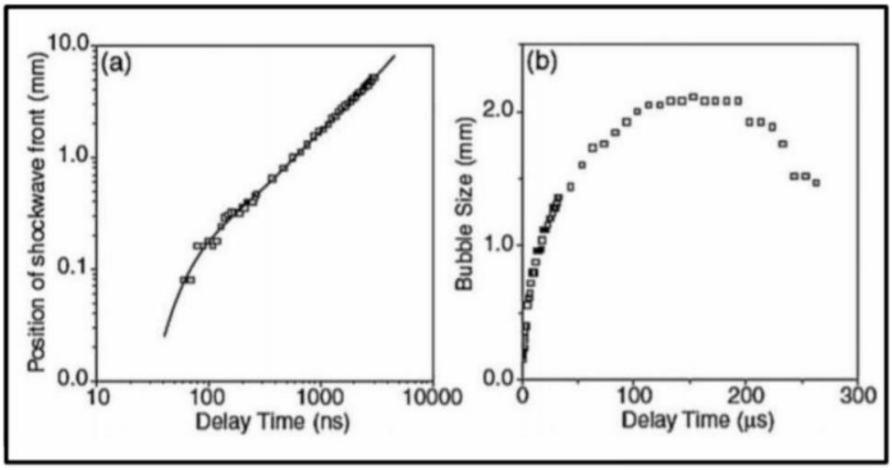
3- المنطقة الخارجية من البلازما وتكون باردة نسبيًا اذ تقوم بامتصاص الإشعاعات الخارجة من لب البلازما والمناطق الوسطى منها.

وبعد تفاعل الهدف مع نبضات الليزر ذات الطاقة العالية تتوسع البلازما بسرعة تفوق سرعة الصوت بعدها تتولد موجة صدمة تحت الوسط السائل (الصدمة الاهتزازية) للبلازما وتتميز بضغط و حرارة عاليتين وقد تصل الحرارة داخل البلازما الى عشرة الاف من درجة الحرارة المطلقة وكما موضح في الشكل (2-3) [57].



الشكل(2-3) البلازما المتولدة من نبضات الليزر.

حيث يمكن ملاحظة موجة الصدمة من خلال تقنية الرسم البياني وكما موضح ب الشكل اذ ان الرسم البياني (a.4-2) يبين انتشار موجة الصدمة المنبعثة من سطح السائل والبالغ سرعتها (2600 m/s~) وبسرعة (1600 m/s~) عند المسافة الاخيرة واثناء انتشار موجة الصدمة في السائل تضمحل موجة الصدمة أما الشكل (b.4-2) فيوضح حجم الفقاعات وانتشارها من سطح الهدف من قبل موجة الصدمة [57].



الشكل (2-4): رسم بياني a- لموجة الصدمة b- فقاعة التجويف[58].

بعد مرور شعاع الليزر عبر السائل، يشع شعاع الليزر المركز على السطح الصلب. امتصاص طاقة الليزر بواسطة المادة الصلبة بعدها يبعث السطح موجات صدمة لتخفيف الطاقة الزائدة. لان موجة الصدمة هي تشكيل الانقطاعات في متغيرات التدفق، مثل الكثافة. بعد ذلك تنبعث موجتان انضغاطيتان وتنتشر في كل من المادة الصلبة والسائلة. تكون في المادة الصلبة سريعة التمدد يتبع ذلك مباشرة موجة الصدمة في السائل،

الصدمة الأمامية تغير معامل الانكسار ثم يتولد بعدها تمدد سريع وهو مؤشر الانكسار وأن طاقة موجة الصدمة تصبح مرئية عند (50ns) وان طاقة موجة الصدمة هو تدفق للطاقة خلال منطقة توجد فيها موجة الصدمة وكما في المعادلة (2-6) [52].

$$E_s = \frac{4\pi r_s^2}{\rho_i} + \int_0^{t'} \frac{(P_S - P_i)}{U_s - ((P_s - P_i)/\rho_i U_S)} dt \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6-2)$$

اذ ان:

Es: طاقة موجة الصدمة.

Us: سرعة الصدمة الامامية.

P: ضغط موجة الصدمة.

Ps: ضغط عند اخر موجة الصدمة

Pi: ضغط موجة الصدمة الامامية.

rs: المسافة المشعه لموجة الصدمة.

t: وقت انتهاء الصدمة.

(2-4-1-4) تقشير الصلب Solid Exfoliation

وهي عملية غير حرارية إذ تكون اكثر تأثيرا لأنها تقوم بكسر الروابط المتواجدة بين الجزيئات وتولد ذرات والكترونات وايونات، وهذه الخاصية تكون مواد مهمة للمواد الهشه (القابلة للكسر) مثل السليكون والمواد الزجاجيةو المقاومة للانصهار اي ان الاجهاد الناتج كبير تحت شرط اجهاد الحصر (Stress confinement) [59].

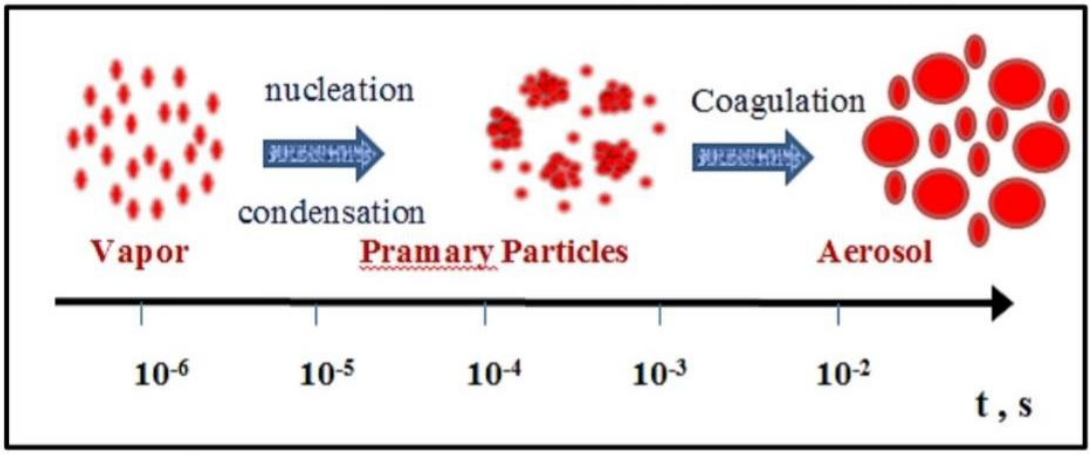
(2-4-1-5) تحرير الجسيمات (التشظية) Particles Ejection (spallation)

بعد عدة مرحل تمر بها الية الاستئصال بالليزر من تشعشع السطح والتبخر وتكوين البلازما تطرد الجسيمات النانوية من سطح الهدف بشكل مباشر بشكل قطرات ساخنة وشظايا وبعدها يتولد عمود البلازما وبخار مع طاقة ليزر بكثافة عالية تصل الى ($10^8 - 1010\ w/cm^2$).

تعدُّ عملية تحرير الجسيمات النانوية عملية ميكانيكية في طبيعتها وتتشكل بين الهدف الصلب والسائل اي الحد الفاصل بينهما ففي نظام الاجهاد المحصور فأن هناك اجهاد يسببه الليزر يؤدي الى حدوث كسر [60].

(2-1-4- 6) التنـوي والتكـاثف Nucleation and Condensation

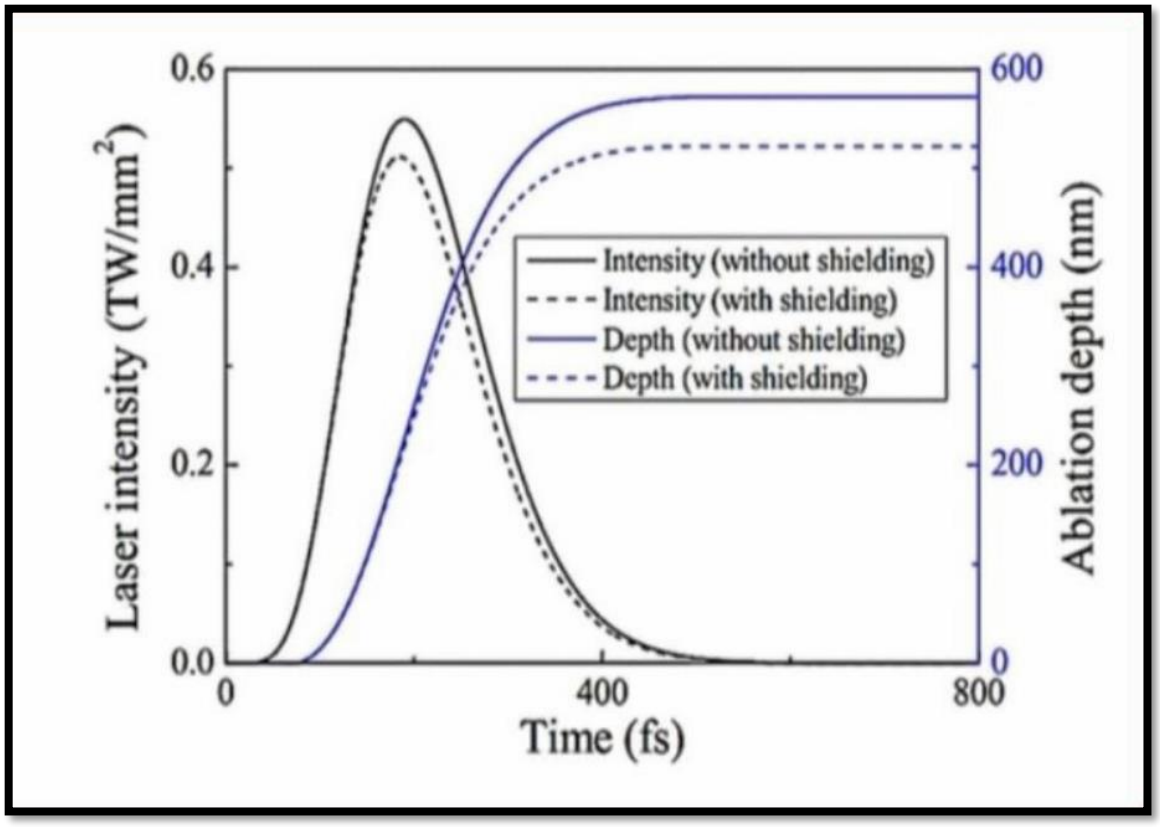
أن تكوين العناقيد او التراكيب النانوية يعتمد بشكل أساسي على مزيج السرعة الفائقة في إخماد البلازما الساخنة وتفاعلها مع الوسط السائل، ويجب أن تكون هناك عدة خطوات لتشكيل الجسيمات النانوية، ان التوسع الحاصل بالموجات الضوئية و فوق الصوتية في البلازما عندما تكون بضغط وحرارة عاليان يؤدي الى تبريد منطقة السحابة (Plume Region) وسبب ذلك هو تأثير التبريد من السائل مما يؤدي الى تكوين عناقيد, ان التفاعل ما بين هذه العناقيد وجزيئات المذيب تؤدي الى تكوين الجسيمات النانوية وتكون على حافة سحابة البلازما. ان زمن تكوين هذه الجسيمات النانوية يكون اقصر من (50 µs) بعد سقوط النبضة على الهدف. وان هذا الزمن يعتبر زمن كافي لتكثيف جسيمات البخار النانوية من ذرات مادة الهدف المتبخرة وكذلك يجب معرفة أن قيم الاس الهيدروجيني و التحلية المائية ودرجة الحرارة والمذيبات الكيميائية و التي تعرف بخواص السائل التي تلعب دورا مهما في تنوية هذه الجسيمات ، كما موضح في الشكل (2-5) [61].



الشكل (2-5): مخطط توضيحي لنمو وتشكل الجسيمات النانوية NPs.

(2-1-4- 7) تأثير التدريع بالبلازما Effect of plasma shielding

تقع البلازما على السطح المستهدف في منطقة تفاعل المادة الليزرية. ويمر الليزر عبر البلازما ويعمل على السطح المستهدف. خلال هذه العملية يجب أن يمتص الجسيم طاقة الليزر عبر آلية التأين الضوئي. لذلك فإن البلازما تقلل من كمية طاقة الليزر التي تصل إلى السطح المستهدف. كما هو مبين في الشكل (2-6) يقل تأثير الحماية من البلازما شدة الليزر ويبطئ زيادة عمق الاستئصال [62].



الشكل(2-6): مقارنة بين عمق الاختراق والاستئصال [63].

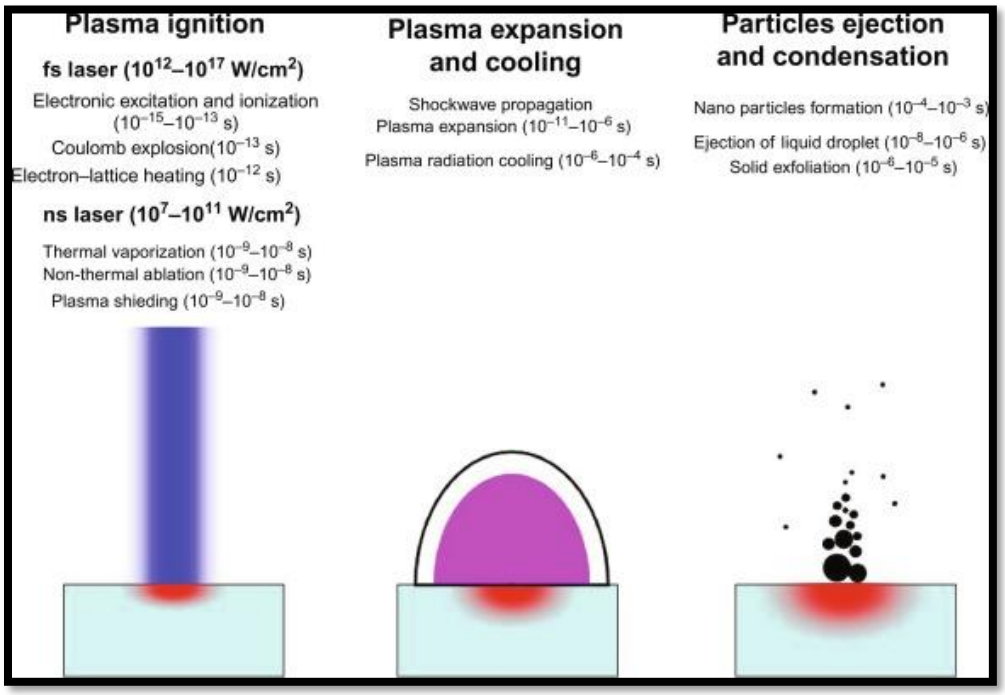
(2-4-2) الاستئصال بالليزر وتكوين الجسيمات

Laser Ablation and Particles Formation

عند وصول نبضة الليزر إلى سطح الهدف تنعكس بعض الطاقة عن طريق سطح المادة وإن هذه الانعكاسية تعتمد على الطول الموجي لليزر ومادة الهدف ويتم نقل الطاقة التي تمتصها مادة الهدف من الفوتونات إلى الالكترونات ومن ثم إلى الشبيكة التي تقوم بعد ذلك بنشر الطاقة في مادة الهدف حيث يتطلب الاستئصال بالليزر في السوائل تركيز طاقة عالية على سطح الهدف المغمور في السائل [64].

يمكن أن تصل حرارة السطح إلى درجة حرارة قريبة من درجة الحرارة الحرجة (درجة حرارة التبخر) يؤدي الذوبان والتبخير السريع للأنواع المستهدفة في تكوين البلازما (plasma) التي تتكون من ذرات متأينة والكترونات ومن الممكن أن تمتص سحابة البلازما جزء من طاقة الليزر الساقطة وبالتالي لا يسمح الا بجزء قليل من طاقة الليزر للوصول الى سطح المعدن. تتوسع البلازما بشكل فقاعة وتسخن بسبب امتصاص الفوتون ثم تنفجر الفقاعة، وفي وقت لاحق يبرد البخار في الأوساط السائلة وتبدأ في التشكيل أما باقي الطاقة

فأنها تنتشر في المادة عن طريق انتقال الحرارة كما في الشكل (2-7). إن الارتفاع المفاجئ في معامل الأمتصاص هو السبب في تشكيل البلازما الكثيفة المعروفة ايضا بالانهيار الناجم عن الليزر(Laser-induced breakdown.) [65]



الشكل(2-7): رسم تخطيطي لعملية الاستئصال بالليزر في السائل [66].

(5-2) البوليمرات Polymers

يتميز البوليمر إذ ما قورن مع المعادن والسيراميك بأمتلاكه صفات مميزة كالشفافية، وثبات اللون، وخواص العزل الحراري و الكهربائي ومقاومة التآكل. وتوجد البوليمرات على نوعين، اما بوليمرات طبيعية مثل المطاط او بوليمرات صناعية مثل البولي استر و الأيبوكسي والكاربوكسيل ميثيل سيليلوز (CMC) وغيرها [67]. والبوليمرات العضوية هي عبارة عن مواد خاملة (Inert Materials)وخفيفة الوزن (Light Wight) وتمتلك درجة عالية من اللدونة، فعند مقارنتها مع المعادن فأنها تكون ذات أستطالة كبيرة (stretch) و كثافة واطئة عندما يكون هناك تفاوت في درجات الحرارة ، وعليه فأن خصائصها تعتمد بشكل أساسي على درجة الحرارة لذلك فانها قد تكون ذات مرونة (Flexibility) و متانة (Toughness) عند درجة حرارة الغرفة وذات هشاشية (Brittle) عند درجة حرارة منخفضة [68].

(2-5-1) تقسيم البوليمرات اعتمادا على نوع السلاسل [69]:

Classification of polymers according to the type of chains

(2-5-1- 1) البوليمرات الخطية Linear Polymer

تتألف من سلسلة طويلة من الذرات التي ترتبط مع مجموعة جانبية ومن أمثلتها فينيل بيروليدون (PVP) (Polyvinyl pyrrolidone)، وكربوكسي ميثيل سيليلوز (Carboxy methyl Cellulose) (CMC). ويمكن تصنيفها ضمن المواد التي لها قابلية على التشكيل بالأنحناء والطي.

(2-5-1- 2) البوليمرات المتفرعة Branched Polymer

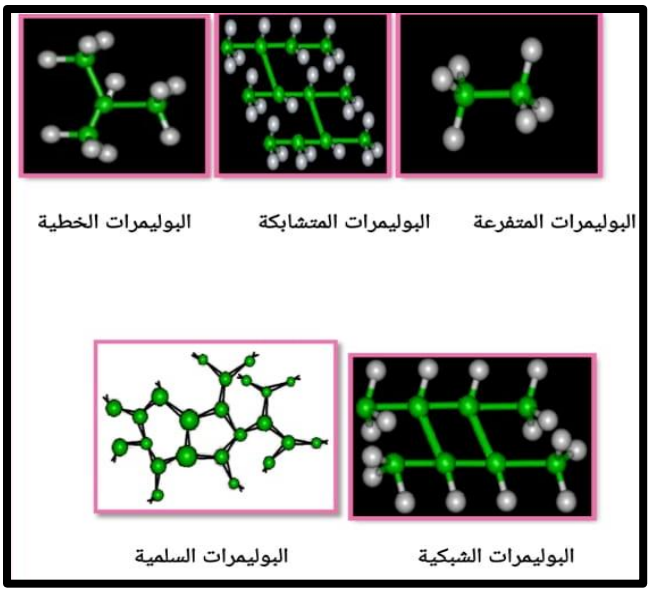
تتألف من تفرعات جانبية متشابهة في تركيبها وترتبط مع السلسلة الرئيسة، أن هذه التفرعات بالأمكان حدوثها في البوليمرات الخطية أو أي نوع آخر من البوليمرات ومن أمثلتها،والبولي بروبلين و البولي ستايرين.

(2-5-1- 3) البوليمرات التشابكية Cross – Linked Polymers

تتكون من جزيئات ذات سلسلة واحدة مرتبطة بآواصر كيميائية مع سلسلة أخرى وأن هذا التشابك للسلاسل الجزيئية ينتج عن شبكة بأبعاد ثلاثية (Three- Dimensional Network) حيث تجعل انزلاق الجزيئات الواحدة على الأخرى أكثر صعوبة ومن ثم تنتج بوليمرات قوية وذات صلابة عالية.

(2-5-1- 4) البوليمرات السلمية Ladder Polymers

وتتألف من سلسلتين من البوليمرات الخطية مرتبطة في تناسق تتابعي منتظم، تكون أكثر صلابة من ناحية التركيب إذ ما قورنت بالبوليمرات الخطية الأعتيادية وتعد من المواد ذات المقاومة الجيدة للحرارة. الشكل (2-8) يبين انواع البوليمرات بالأعتماد على طبيعة شكل السلاسل البوليمرية.



الشكل (2-8) :انواع تراكيب السلاسل البولمرية [70]

(6-2) الخلائط البوليمرية Polymer Blends

تعرف الخلائط البوليمرية على أنها مزج نوعين أو أكثر من البوليمرات مزجا فيزيائيا، تتكون دون وجود أواصر تساهمية بين كلا البوليمرين تربط أحدهما بالأخر وتكون للمزيج الناتج خصائص ميكانيكية مرغوبة. ان عملية مزج بوليمرين معا قد تؤدي إلى تكوين مركب معقد ويملك خواص تختلف كثيراً عن خواص البوليمرات المنفردة الأصلية المكونة له. وان هناك الكثير من الخلائط البوليمرية التي تمتلك خواص وسط أو تفوق خواص العناصر المكونة لها، في حين تكون جودة بعض الخلائط البوليمرية اقل من أي من العناصر ألمكونة لها، وتظهر الخلائط سلوكاً واسعاً ومتغيراً من السلوك الهش (Brittle) للبوليمرات إلى السلوك المرن (Flexible)، فهي بذلك تظهر تحسناً ملحوظاً في المتانة (Toughness) ومقاومة الصـدمة (Impact Strength) [71].

(2-6-1) تصنيف الخلائط البوليمرية تبعا لنوع البوليمر المستعمل

Classification of Polymer Blend According to The Type Of Polymer Used

(2-1-6-1) خلائط المطاط Rubber Blend

المطاط الصناعي لا يمتلك في معظم الأحيان الصفات الصناعية المرغوبة، لذا فأنه يخلط عادة مع أنواع طبيعية أخرى إثناء التصنيع، ويستعمل حوالي (75%) من المطاط المعروف بوصفه سبائك مزدوجة وليس بوصفه بوليمرات منفردة مثل سبائك المطاط الطبيعي مع مطاط النتريل.

(2-1-6-2) خلائط البوليمرات المطاوعة للحرارة Thermoplastic Polymer Blends

تحضر سبائك البوليمرات المطاوعة للحرارة لغرض تحوير بعض الصفات مثل مقاومة الاحتكاك، ومقاومة الصدمة، وسهولة التشكيل، وعلى هذا الأساس فأن سبائك البوليمر المطاوعة للحرارة تسد الفراغ بين البوليمرات غالية الثمن والمطاوعة للحرارة ذات الاستهلاك الاقتصادي، ومن الأمثلة على ذلك سبائك بولي اوكسي مثيلين مع بولي نترافلوروثيلين.

(2-1-6-3) خلائط المطاط والبوليمرات المتصلدة حراريا

Rubber Blend and Thermosetting Polymers

إن إضافة المطاط إلى البوليمرات المتصلدة حراريا يؤدي إلى زيادة قابلية الاستطالة وتقليل قوة الشد و معامل المرونة إلى حد كبير حيث يصبح البوليمر المتصلد حراريا اقل تقصفا مع نقصان درجة الانتقال الزجاجي (T_g). ان هذا التحول الفيزيائي للبوليمرات المتصلدة حراريا بإضافة كمية من المطاط له فائدة صناعية واقتصادية كبيرة، ومثال على ذلك مطاط البولي يوريثان و خلائط الايبوكسي [72].

(2-7) المواد المتراكبة Composite Materials

هي تلك الأنظمة الناتجة من أتحاد مادتين او اكثر فيزيائيا، حيث تمثل كل مادة طوراً منفصلاً في النظام، وذلك بهدف الحصول على مواد جديدة ذات تراكيب و خواص مناسبة ما بين خواص المواد الأولية الداخلة

في تحضير المادة المتراكبة وتتجاوز الصفات غير المرغوب فيها لتكون أكثر ملائمة للتطبيقات الصناعية وغالباً ما تحدث تفاعلات الكيميائية أثناء التشغيل عند منطقة السطح البيني وعندها قد يوجد طور واحد مختلفاً عن أطوار المواد الأولية، لكن في حالات عدة تبقى الأطوار الأساسية دون تغيير يذكر وقد تكون المواد الداخلة في تشكيل هذه المواد معدنية، اوغيرعضوية أو عضوية وفي أشكال هندسية متنوعة [73].

(2-7-1) تصنيف المواد المتراكبة بالأعتماد على نوع المادة الأساس

Classification Of Composite Materials Based on The Type Matrix Material

(2-7-1-1) المتراكبات المعدنية (MMC) Metallic Matrix Composites

تعتبر المتراكبات المعدنية مواد متراكبة ذات أساس معدني نقي إذ أن هذه المتراكبات تدعم بمواد على هيئة (دقائق أو الياف أو شعيرات) وذلك لأجل الحصول على مواد متراكبة ذات خصائص ميكانيكية عالية ملائمة للتطبيقات المختلفة. اذ تتميز المتراكبات المعدنية بوجود ترابط قوي بين المادة الأساس ومواد التدعيم، إضافة إلى إمكانية حدوث عملية الانتشار فيما بينهما، ولهذا يتطلب وجود استقرارية فيزيائية وكيميائية للطورين (مادة الاساس ومواد التدعيم). حيث تمتاز المواد المتراكبة المعدنية بالكثافة العالية وتحمل حراري ومقاومة عاليتين ومعامل تمدد حراري واطئ ومتانة عالية وموصلية حرارية عالية إضافة إلى الاستقرارية بالأبعاد [74].

(2-7-1-2) المتراكبات السيراميكية Ceramic Matrix Composites (CMC)

تكون المادة الأساس في هذا الصنف من المواد المتراكبة عبارة عن مادة سيراميكية عادة يتم التدعيم فيها باستخدام الحبيبات أوالألياف القصيرة أو مايسمى (Whiskers) مثل الألياف المصنعة من كاربيد السيلكون وتتريد البورون، اذ تمتاز المتراكبات السيراميكية بأن لها القابلية على تحمل درجات حرارة عالية، الامر الذي جعلها تستعمل في تطبيقات تتحمل درجات حرارة عالية جدا ولها القابلية على تحمل الاجهادات العالية إضافة إلى المتانة العالية ومقاومة تأكسد عالية وذات معامل حراري قليل [75].

(3-1-7-2) المتراكبات البوليمرية (PMC) Polymeric Matrix Composites

تعد المواد المتراكبة ذات الاساس البوليمري واحدة من أكثر المواد انتشارا لما تمتاز به من خفة وزن ومتانة عالية، إذ استعملت البوليمرات في هذا النوع من المواد المتراكبة كمادة أساس والتي تدعم بمختلف الألياف الطبيعية والصناعية مثل الياف الزجاج والكاربون والنايلون وغيرها، اذ تمتاز هذه المتراكبات مقارنة بالمواد البوليمرية الأخرى بإمكانية استعمالها في تطبيقات تكون درجات الحرارة غير عالية، وتتميز هذه المواد أيضا بصلادة ومتانة واستقرارية ذات ابعاد اعلى مما هي في البوليمر [76].

(2-7-2) مكونات المواد المتراكبة Components of Composite Materials

(1-2-7-2) المادة الأساس Matrix Material

هي المادة الرابطة للمواد الداخلة في تركيب المواد المتراكبة (مواد التدعيم)، وتمثل الطور المستمر في المادة المتراكبة إذ تعمل بوصفها قالباً يحتوي على الأطوار الأخرى فهي تعمل على ربط وتماسك مواد التدعيم معاً لتكّون نظام تركيبي متماسك يمكنه تحمل القوى الخارجية المؤثرة عليه. والمادة الأساس ممكن ان تكون مادة معدنية اوبوليمرية أو سيراميكية وتقوم المادة الأساس بوظيفة نقل القوى والأجهادات إلى مواد التدعيم، وايضآ تحافظ على مواد التدعيم من ظروف التجوية وتغير درجات الحرارة والتآكل والأكسدة ويتم اختيار المادة الأساس إعتماداً على عدة عوامل منها، سهولة تصنيع او تجميع هذه المادة، وتوافقها او مدى ملائمتها. أن لمواد التدعيم خصائص فيزيائية جيدة مثل التوصيلية الحرارية والكهربائية والتمدد الحراري والتليين ودرجة الأنصهار والشفافية، تستخدم البوليمرات بصورة واسعة في السنوات الأخيرة كمادة اساس (Polymeric Matrix) في تطبيقات واسعة كالبطاريات (Batteries) والمتحسسات (Sensors) والمحفزات (Catalysts) وتطبيقات بايلوجي و طبية اخرى، إذ تم ملئ البوليمرات بالعديد من الحشوات الصناعية او الطبيعية من اجل الحصول على الخصائص المرغوبة مثل زيادة التوصيلية الحرارية و الكهربائية، زيادة المقاومة الميكانيكية. هناك عدة بوليمرات تستخدم كأساس منها :كربوكسي ميثيل سيليلوز (Carboxymethyl cellulose) (CMC)، و بولي اثيلين كلايكول (Polyethylene glycol) (PEG) [78 ,77].

(2-7-2-1-1) كربوكسي ميثيل سيليلوز Carboxymethyl Cellulose(CMC)

كربوكسي ميثيل السليلوز (CMC) يصنف بأنه بوليمر حيوي مشتق من السليلوز، وهو الأكثر وفرة في العالم بسبب حالته المتجددة، لونه ابيض يكون بشكل باودر كربوكسي ميثيل السليلوز (CMC) عبارة عن بولي السكاريـــد (polysaccharide) الخطي ذو السلاســـل الطويلـة، إذ يتكون مـن وحـــــــدات (β-D- glucopyranose) مرتبطة بواسطة روابط جليكوسيدية (β-1, 4- glycosidic). يفتقد السليلوز إلى بعض الخصائص مثل ضعف مقاومة التجعد وضعف الذوبان في المذيبـات الشائعة بالإضافة إلى ضعف ثبات الأبعاد (Poor dimensional stability) يستخدم (CMC) في العديد من المجالات التطبيقية كالغذائية والصناعية والطبية. يعد (CMC) أحد أهم مشتقات السليلوز وهو ملح الصوديوم، يتكون عن طريق عملية الكربوكسي ميثيل (Carboxymethylation Of The Hydroxyl Group) لمجموعة الهيدروكسيل في السليلوز. يعد (CMC) أهم المشتقات التي لها قابلية الذوبان في الماء، ويتميز بالعديد من التطبيقات كالمحفزات و الدوائر الكهربائية، وكذلك في الصناعـات الغذائية والأدوية ومستحضرات التجميل والمنظفات وغيرها ، نظرا لأن بوليمر (CMC) يمتلك مجموعة واسعة من التطبيقات، فإن قابليته السريعة للذوبـان (High Solubility) وطبيعته العشوائيـة (Amorphous Structure) وإنخفاض خصائصه الكهربائيـة تقيد التطبيق في مجال الدوائر الكهربائيـة كالمتحسسات (Sensors) والخلايا الشمسية (Solar Cells)، وايضآ في مجال معالجة المياه (Water Treatment) ولأجل تحسين هذه الخصائص، يتـم مزج بوليمر (CMC) وربطه مع بوليمرات آخرى [79].

(2-7-2-1-2) بولي إيثيلين جلايجول Poly Ethylene Glycol (PEG)

الصيغة الكيميائية هي [H $(OCH_2CH_2)_n$ OH]، له قابلية ذوبان في الماء، قد تشكل المحاليل المائية ذات الدرجات العالية من الوزن الجزيئي مواد هلامية. وتمتلك أكبر مجموعات من سلاسل الأوزان الجزيئية من (10000) إلى (10000000). البولي إيثيلين جلايكول السائل قابل للذوبان في الأسيتون والكحول والبنزين والجلسرين والجليكول. مادة البولي إيثيلين جلايكول الصلبة قابلة للذوبان في الأسيتون وثاني كلورو ميثان والإيثانول والميثانول والماء، إنها قابلة للذوبان بشكل طفيف في الهيدروكربونات والأثير، ولكنها غير قابلة للذوبان في الدهون والزيوت الثابتة والزيوت المعدنية. يكون لونه ابيض وبشكل قشور (Flacks) يستخدم (PEG) لصنع المنظفات وكمواد ملدنة ومرطبات ومواد تشحيم نسيجية قابلة للذوبان في الماء. يوفر النطاق الواسع لأطوال السلاسل خصائص فيزيائية وكيميائية متطابقة ويستخدم على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من المستحضرات الصيدلانية بما في ذلك المستحضرات الوريدية والموضعية والعينية والفموية.

يستخدم البولي إيثيلين جلايكول أو البولي إيثيلين في مجموعة متنوعة من التطبيقات بسبب تركيبها الكيميائي، وسميتها المنخفضة، وقابليتها للذوبان في الماء وخصائصها التزييتية وقد قامت الشركة المصنعة للبوليمرات بدراسة فكرة توسيع البنية الجزيئية إلى أوزان جزيئية عالية جدًا عن طريق تفاعل التكثيف المستمر [80].

(2-2-7-2) مواد التدعيم Reinforcement Materials

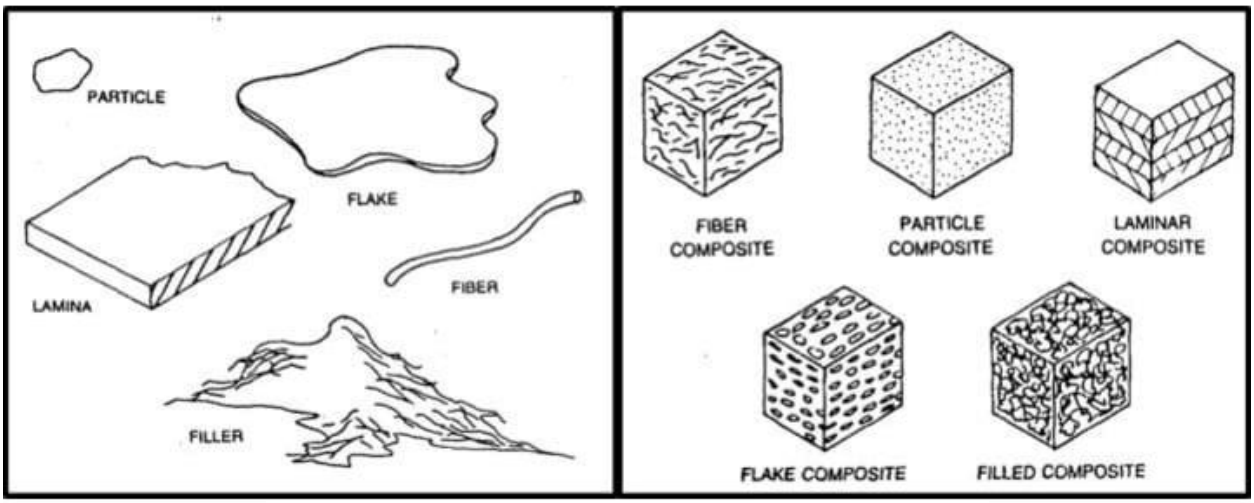
هناك العديد من المواد تضاف الى المادة الأساس (Matrix Material) وذلك لغرض تطوير و تحسين المنتج النهائي (المادة المتراكبة). هذه المواد تعمل على تدعيم (Reinforcement) المادة الأساس، وقد تكون لدنة (Polymers) أو مادة سيراميكية (Ceramics) او معدنية (Metals)، وتتصف بصورة عامة بالمقاومة العالية (High Strength) أما مطيليتها (Ductile) فهي متنوعة فقد تكون متباينة عالية أو منخفضة أعتماداً على الغرض المستعملة لأجله ونوع المادة، وتصنف اعتماداً على الشكل والأبعاد إلى جسيمات (Particles)، او ألياف (Fibers)، أو قشور (Flacks) وغيرها، أو بهيأة خليط من هذه المواد (التهجين ما بين الأنواع) والشكل (2-9) يبين انواع مواد التدعيم. إنَّ صفات المواد المتراكبة ذات الأساس البوليمري (Polymeric Composites) تحددها صفات المواد المضافة (Additives Materials) إلى البوليمر وطبيعة التداخل وطبيعة تركيبها ما بين المواد المضافة والبوليمر، كذلك النسبة المئوية الوزنية أو الحجمية للمواد المضافة حيث تؤدي دوراً رئيسياً في التأثير على الخواص الضوئية والكهربائية والحرارية والميكانيكية والتركيبية للمادة المتراكبة ذات الأساس البوليمري.

يتم تحضير المتراكبات البوليمرية النانوية من بوليمر (Polymer) أو خليط من البوليمرات (Polymeric Blends) يحتوي على مواد غير عضوية (Inorganic Materials) نانوية كمواد مالئة ذات أشكال هندسية محددة [81].

يعد التدعيم بالجسيمات النانوية (Nanoparticles) العضوية (Organic) او غير العضوية (Inorganic) احد أهم المواد النانوية المستخدمة في تدعيم المادة الاساس وذلك لما تتميز به من تشتت متجانس (Homogeneous Dispersion) داخل المادة الاساس مما ينتج عنه خصائص منتظمة للمادة المتراكبة المصنعة. تتضمن الجسيمات النانوية (Nanoparticles) مقياس نانوي في جميع الابعاد الديكارتية الثلاثة، حيث يوجد هناك اختلاف في الخصائص الفيزيائية والكيميائية (Physical and Chemical Properties) بين المواد النانوية والمواد الغير نانوية. تحتوي الجسيمات النانوية على العديد من الخصائص المميزة أهمها مساحة السطح العالية إلى نسبة الحجم. تختلف الجسيمات المعدنية النانوية في أحجامها. لذلك

يتم تصنيعها بطرق كيميائية متعددة، مما يؤدي الى تأثيرات كبيرة على الخصائص الكهربائية والفيزيائية والميكانيكية للمتراكبات.

ان التدعيم باستخدام الجسيمات النانوية لأكاسيد المعادن (Metal Oxides Nanoparticles) يعدُ من الطرق الجيدة المستخدمة في السنوات الاخيرة من اجل تحسين الخصائص التركيبية والحرارية والكهربائية والبصرية للمادة الأساس [82].



الشكل (2-9): مواد التدعيم المختلفة والهجينة.

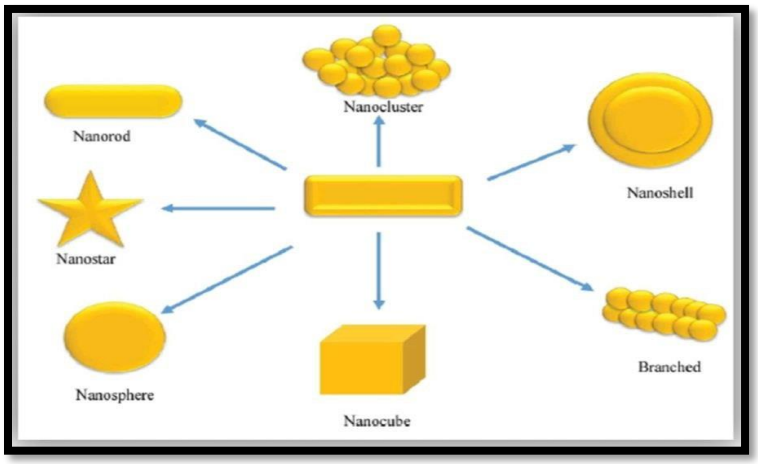
(2-7-2-2-1) الذهب النانوي Nano Gold

إنَّ الكتلة الذرية للذهب (196.966 g/mol) وعدده الذري (79) وبنيته البلورية مكعب متمركز الوجه (FCC) ولقد حظيت المعادن النبيلة باهتمام كبير من العلماء وذلك بسبب الخصائص البصرية و المغناطيسية وخصائصها التحفيزية المعتمدة على الحجم الحصري وما شابه، تستخدم المعادن النبيلة في العديد من التطبيقات مثل التطبيقات الحيوية وتوصيل الادوية التحسين الحيوي والمضادات البكتيرية ويعتبر الذهب هو احد الموضوعات الأساسية للدراسة في العلوم وهو معدن يتحمل مقاومة كبيرة للأكسدة والتأكل حتى في درجات الحرارة العالية وهذه الخصائص تجعله معدناً ذا قيمة. ان لجزيئات الذهب النانوية خاصية تحويل الترددات الراديوية المسموح بها الى ترددات عالية وتعرف بأسم (النقاط الكمية) ويمكن استخدامها لتدمير الخلايا السرطانية [84]. علاوة على ما سبق تظهر الجسيمات النانوية الذهبية قابلية في تعزيز فعالية مختلف علاجات السرطان مثل العلاج الاشعاعي والعلاج بالحرارة الضوئية

وتمتلك (Au NPs) خصائص كيميائية و فيزيائية مختلفة عند مقارنتها بمعدن الذهب و ابرز مثال على ذلك هو تغير اللون من الأصفر الى الأحمر الياقوتي عند تحويله الى ذهب نانوي.

يتم وضع ذروة رنين البلازمون السطحي (SPR)عند (520 nm) وهذه القمة مسؤولة عن اللون الأحمر الياقوتي المعروض بواسطة غرويات الذهب ويمكن تفسير هذا اللون الأحمر الياقوتي لـ (Au NPs) من خلال نظرية تسمى (رنين البلازمون السطحي) فعندما تصطدم مجموعة من جزيئات الذهب بالمجال الكهرومغناطيسي للضوء الوارد فأن الالكترونات خارج السطح تتأرجح ذهابا و إيابا مما يؤدي الى تكوين ذروة امتصاص بالمنطقة المرئية عند (530-540 nm) [85].

تعرض جزيئات الذهب النانوية أشكالًا مختلفة مثل ثماني السطوح، وشبه ثماني السطوح، وكروي، وعشاري السطوح، والوجوه متعددة، ورباعية السطوح، وغير منتظمة الشكل، ومثلثات نانوية، وكما في الشكل (2-10).



الشكل (2-10): انواع الذهب النانوي [86].

(2-2-7-3) السطح البيني وقوة التلاصق Interface and Bonding Force

إن مصطلح (Interface) يعرف على أنه سطح يكَّون منطقة معروفة إلى حد ما ويكون مشابه في العديد من النواحي للحدود الحبيبية الموجودة في المواد ذات الطور الواحد، أي بمعنى أن المادة الاساس ومواد التدعيم كل على حدة تمثل طوراً بحد ذاته، أن سلوك المادة المتراكبة هو نتيجة لاتحاد سلوك كل من المادة الاساس والسطح البيني ومواد التدعيم بينهما، لذا من المهم أن نشير الى أهمية منطقة السطح البيني لاي نظام

متراكب[87]. أن سلوك السطح البيني يؤثر على كيفية فشل المادة والشغل اللازم لتشققها وتمزقها والتصاق السطح البيني هو الإلتصاق الذي تكون به السطوح البينية عند الاطوار او العناصر محافظة على بنيتها بواسطة القوى بين الجزيئات وتشابك السلسلة او كليهما عبر السطح البيني، ويؤدي خواص و تركيب السطح البيني دوراً مهماً في تحديد الخواص الميكانيكية و الفيزيائية للمواد المتراكبة، إذ أن الاجهاد الذي يسلط على المادة الاساس ينتقل عبر السطح البيني الى مواد التدعيم كالدقائق والالياف، ويعتمد السطح البيني على نوع الربط (Bond) بين المادتين، وهناك آليات عدة عن طريقها يمكن معرفة طبيعة الربط بين المادة الأساس والمواد المدعمة وهي [88,89]:

1- **الأمتزاز والترطيب** **Adsorption and Wetting**

يعتمد على قوة الجذب الفيزيائية عندما يقترب سطحان متجاوران من بعضهما البعض بصورة كافية، فيحصل ترطيب السطوح الصلبة بوساطة السوائل.

2- **الأنتشار البيني** **Inter Diffusion**

يتم بأنتشار الجزيئات لأحد السطوح إلى داخل الشبكة الجزيئية للسطح الأخر في حال الألتصاق القوي (أي عندما يكون الترابط قوياً بين المادة الأساس والمادة المدعمة فأن الفشل لا يكون عند السطح الفاصل بل يكون أما في المادة المدعمة أو الأساس.

3- **نظرية الجذب الكهروستاتيكي** **Electrostatic Attraction**

هذه النظرية تفترض أنه نتيجة تفاعل اللاصق (Adhesive) والملصق (Adherent) فسوف تتكون طبقة مشحونة مزدوجة بسبب أن كل مادة تمتلك شبكة من الشحنات مختلفة عن الأخرى وبذلك يتكون التآصر الأيوني.

4- **الربط الكيميائي** **Chemical Bonding**

ويصنف بأنه اقوى أنواع الربط للسطح البيني، ولإجل الحصول على سطح بيني ذو متانة تشابه متانة المواد المتراكبة يتم اللجوء الى هذا النوع من الربط، ومن أهم انواعه هو ربط التفاعل (Reaction Bonding) ويحدث نتيجة انتقال الذرات او الجزيئات من مادة إلى أخرى.

5- **الربط الميكانيكي** **Mechanical Bonding**

يعتمد الربط الميكانيكي على مقدار التشابك لكلا المادتين (مادة التدعيم والمادة الأساس) ، فقد تحتوي إحدى المادتين على شقوق اوثقوب او نتوءات تتغلغل او تتداخل بالمادة الأخرى، أن تأثير الاحتكاك

و خشونة السطح بين المادتين تعدّ من العوامل المهمة التي تؤثر على هذا النوع من الربط وبهذا يكون الربط الميكانيكي ضعيفاً بصورة عامة.

(8-2) الخصائص التركيبية Structural Properties

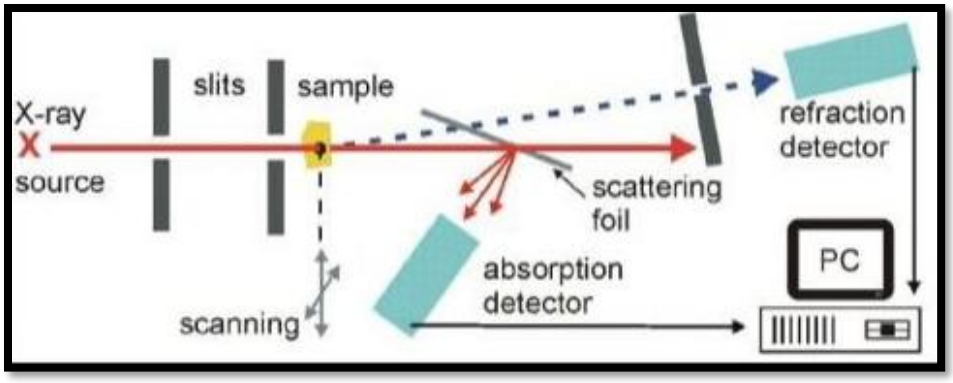
(1-8-2) حيود الأشعة السينية X-ray Diffraction (XRD)

الاشعة السينية تعرف بأنها موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الاشعة فوق البنفسجية واشعة كاما، إذ إن اطوالها الموجية تتراوح بين (0.1 - 10 Å) لذا يفضل استعمالها في تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على الطول الموجي والتركيب البلوري للأشعة المستعملة أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساويا او مقاربا لثابت الشبيكة [90]. فعند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي آحادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء سوف تظهر قمم نتيجة لأنعكاسات براك عند السطوح البلورية المتوازية، والشكل (2-11) يوضح آلية التشخيص بالأشعة السينية. إن تقنية حيود الاشعة السينية تحدد ان كانت المادة تحت الاختبار عشوائية متبلورة كالآتي:

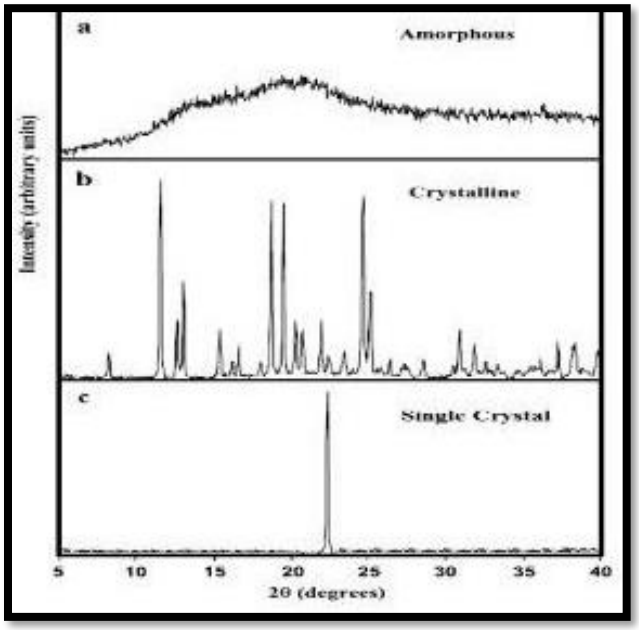
الحيود في المواد العشوائية او غير المتبلورة (Amorphous) لا يظهر الانعكاس المتعلق بتبلور واحد وأنما يظهر عدد من القمم الواسعة (Broad Peaks)، كما موضح في الشكل (2-a12).

حيود الاشعة السينية للمواد المتبلورة (Crystalline) يظهر قمم متنوعة بزوايا حيود مختلفة، كما في الشكل (2-b12).

حيود الاشعة السينية للمواد احادية التبلور (Single Crystal) يظهر انعكاس لقمة حادة واحدة كما يوضحها الشكل (2-c12) [90].



الشكل (2-11): الية التشخيص بالأشعة السينية [91].



الشكل (2-12): حيود الاشعة السينية a- عشوائي (Amorphous) b- متبلور (Crystalline)

c– احادي التبلور (Single Crystal) [90].

(2-1-8-1) قانون براك Bragg's Law

عند سقوط الاشعة السينية تتأثر الشبيكة البلورية التي تكون فيها الجزيئات أو الذرات متباعدة بانتظام، ونتيجة لتفاعل الأشعة الساقطة مع المادة فانها ستعاني انحراف او حيود عن مسارها فاذا فقد الجسيم او الفوتون المشتت جزء من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن (Inelastic Dispersion)، وإن لم يحدث تغيير في الطاقة عندها يدعى بالتشتت المرن (Elastic Dispersion) [92]. لقد تمكن العالم براك

من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساوياً لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الاطوال الموجية، والشكل (2-13) يمثل قانون براك والمستويات البلورية، وإن الشرط الأساسي لحدوث انعكاس براك هو تحقيق المتباينة ($2d \geq \lambda$)، وقانون براك يصف هذا الحيود بالمعادلة الاتية [93]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{.....(7-2)}$$

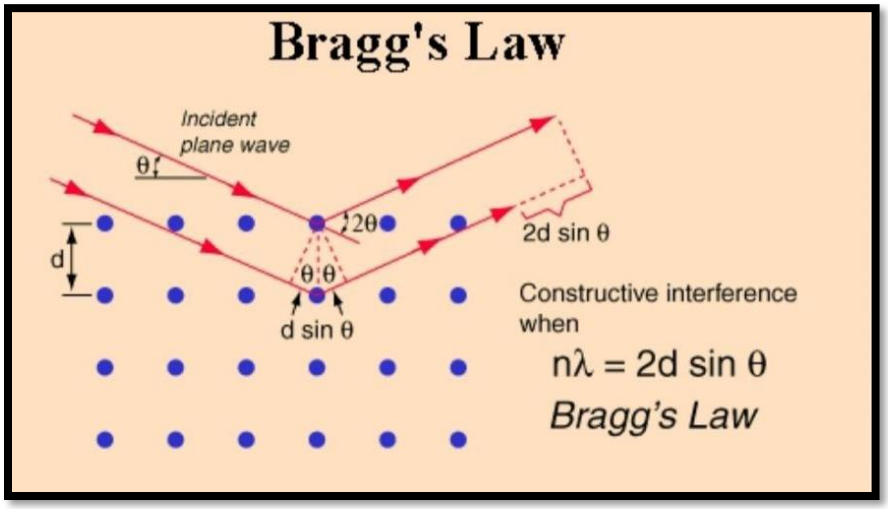
إذ أن:

n: عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود.

λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدات (nm).

θ: زاوية حيود براك بوحدات (degree).

dhkl: المسافة بين مستويين متعاقبين في البلورة (hkl).



الشكل (2-13): قانون براك و عملية الحيود هندسيا.

(2-1-8-2) المعلمات التركيبية Structure Parameters

1- ثوابت الشبيكة Lattice Parameters

بالنسبة للتركيب الثلاثي يتم حساب ثوابت الشبيكة (a, c) باستعمال العلاقة الأتية [94]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{[h^2+k^2+l^2]^{1/2}} \quad \text{..... (8-2)}$$

إذ أن:

h, k, l: معاملات ميلر.

2- حجم البلورات Crystallite Size (D)

يمكن حساب الحجم البلوري بأستعمال علاقة شيرر Scherer's Formula [95]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9\text{-}2)$$

إذ إن:

K: عامل الشكل (Shape Factor) وهو يعتمد على شكل المادة وقيمته ضمن المدى (1- 0.9).

B: عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM) (Full Width at Half Maximum) يقاس بالوحدات نصف القطرية.

Θ: زاوية حيود براك.

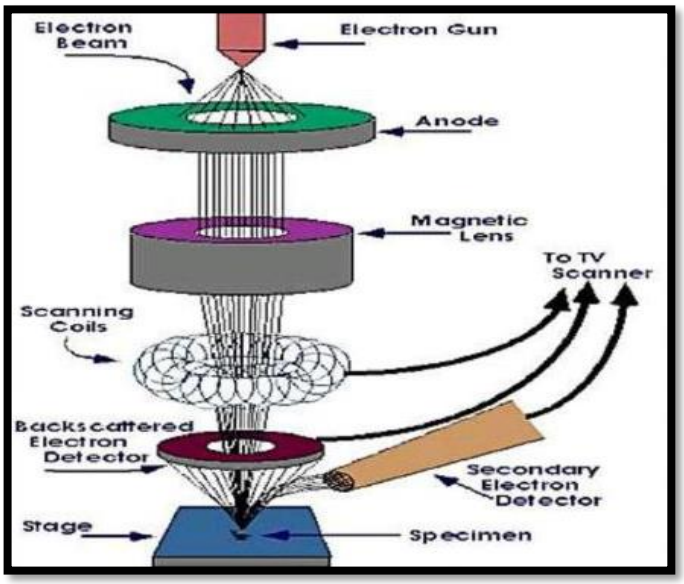
λ: الطول الموجي للأشعة السينية.

(2-8-2) المجهر الالكتروني الماسح بمجال الانبعاث (FE-SEM)

Field Emission Scanning Electron Microscope

المجهر الالكتروني الماسح يصور العينة بمسحها ضوئيا بحزمة من الالكترونات عالية الطاقة في نمط المسح النقطي وتتفاعل مع ذرات الالكترونات التي تشكل العينات كما في الشكل (2-14) يحتوي المجهر على عمق كبير للمجال الذي يسمح لمزيد من العينات لتكون مركزة في وقت واحد ويمتاز بدقة عالية لذا يمكن تكبير العينات المتباعدة عن كثب بمستويات أعلى من ذلك بكثير. يتطلب (FE-SEM)، أن تكون العينة موصلة لأنه يستخدم بدلاً من الضوء الالكترونات لتشكيل الصورة. الأنود هو القطب الموجب فيشكل قوة جذب كبرى للإلكترونات فيعجل تسريع الالكترونات نحو الأنود بمجال كهربائي عالي داخل عمود مفرغ تماماً مكان العينة فتسمى بالابتدائية وتركز وتشتت الالكترونات بواسطة العدسات الالكترونية لكي ينتج شعاع مسح الكتروني ضيق يقصف العينة لذا تنبعث الالكترونات الثانوية من كل منطقة من العينة. يلتقط الكاشف الالكترونات الثانوية وينتج لذلك اشارة الكترونية اذ يتم تكبيرها وتحويلها إلى فيديو, يمكن رؤيتها

على الصورة الرقمية او على الشاشة حيث يمكن حفظها ومعالجتها بما ان المعادن موصلة للكهرباء عند قصفها بالإلكترونات ومع ذلك تحتاج اللافلزات إلى أن يتم تجهيزها باستخدام رش طبقة طلاء رقيقة من مادة موصلة وعادة ما تكون المادة ذهبية. باستخدام غاز الأركون والمجال وبذلك يتم الحصول على إلاكترون من الذهب ويتم إزالة الأركون بواسطة المجال الكهربائي مما يؤدي إلى ظهور أيونات ذات شحنة موجبة .تجذب رقائق الذهب سالبة الشحنة هذه الأيونات موجبة الشحنة (أيونات الأركون) تطرد ذرات الذهب التي تسقط على العينة وتغطيتها بموصل طلاء رفيع [96].



الشكل (2-14):مخطط مجهر المسح الالكتروني [96].

(3-8-2) المجهرالالكتروني النافذ Transmission Electron Microscopy (TEM)

المجهر الالكتروني النافذ (TEM)هو تقنية مميزة جداً تستخدم لوصف بنية الجسيمات النانوية، إذ من السهل تحديد حجم وشكل الجسيمات النانوية بواسطة المجهر الاكتروني النافذ ويحتوي النظام الحديث على نظام عدسات واضاءة ونظام تكبير و انظمة تسجيل البيانات وأحياناً نظام التحلل الكيميائي. الجزء الرئيس من نظام حراري أو مصدر انبعاث كهربائي. وممكن أن نوضح عمل (TEM) بعدة نقاط [97]:

1- مصدر الاكترونات المدفع الاكتروني الذي يُكون أعلى الجهاز والذي يتكون من فتيلة يتم توصليها بفرق جهد عالً يتراوح بين (100,000 – 300,000 V) حيث يولد تيار كافي لأعطاء انبعاث الكتروني أما بطريقة الانبعاث الحراري أو بطريقة الانبعاث بواسطة المجال الكهربائي.
2- تقوم عدسات المكثف المزدوجة بتركُز شعاع الالكترونات على العينات.

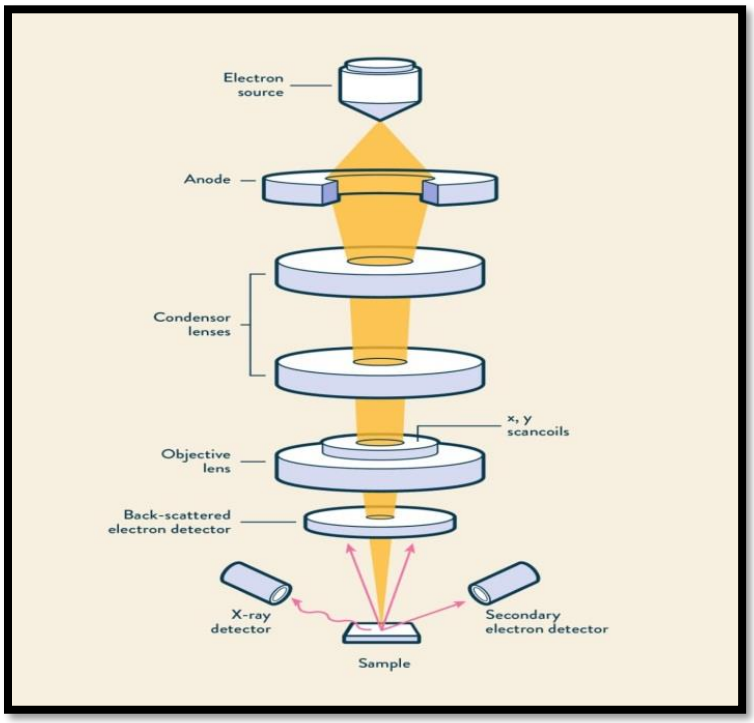
3- يتم تقييد الشعاع بواسطة فتحة المكثف التي تقوم بإخراج الإلكترونات بزاوية عالية.

4- شعاع الالكترون يصطدم بالعينة ويصيبها اعتمادا على كثافة المادة الموجودة بعض الالكترونات مبعثرة وتختفي من الحزمة وٌتم ارسال اجزاء منها .

5- ركز هذا الجزء المنقول (Objective lens) بواسطة العدسة الشيئية على الصورة.

6- يتم منع الالكترونات غيرالمركزة من فتحة الهدف مما سيؤدي الى تحسٌن تباين الصورة تم تمرير الصورة اسفل العمود من خلال العدسات المتوسطة وعدسات الاسقاط (Projector lenses).

7- تضرب الالكترونات غير المبعثرة على شاشة فسفورٌة ويتم انتاج الضوء مما يسمح للمستخدم رؤية صورة الظل للعينة بأجزائها المختلفة المعروضة في مناطق ظلام مختلفة حسب كثافتها الشكل (2-15) يوضح نظام المجهر الالكتروني النافذ.



الشكل (2-15): نظام المجهر الالكتروني النافذ [97].

(9-2) الخصائص البصرية Optical Properties

يتم دراسة الخواص البصرية للمواد لمعرفة الخواص البصرية والمتغيرات لها ويتم ذلك عن طريق دراسة طيف الامتصاصية والنفاذية لمدى واسع من الأطوال الموجية. إن طبيعة الشحنات وطريقة توزيعها في البوليمرات تكون مسؤولة عن الخواص البصرية. وان طيف الامتصاصية ينتج عن طريق ظاهرة الفقد في الطاقة ويكون ناتج عن التفاعل الحاصل بين الضوء والشحنات التي تحتويها المادة.

(1-9-2) حافة الأمتصاص الأساسية Fundamental Absorption Edge

حيث تمثل مقدار الزيادة السريعة الحاصلة في الأمتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة الطاقة، إذ أن حافة الأمتصاص الأساسية تمثل أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ واوطأ نقطة في حزمة التوصيل. تقسم مناطق حافة الامتصاص الاساسية الى ثلاث مناطق مميزة وكما موضح في الشكل (16-2)، الذي يوضح العلاقة بين معامل الأمتصاص (α) وطاقة الفوتون ($h\nu$) [98].

- **منطقة الامتصاص العالي High Absorption Region**

يكون معامل الامتصاص في هذه المنطقة مساوية ($\alpha \geq 10^4\ cm^{-1}$)، حيث تحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ويمكن معرفة قيمة فجوة الطاقة (E_g) عن طريق هذه المنطقة والعلاقة المستخدمة في هذه المنطقة هي كالآتي [99]:

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^r \qquad (10\text{-}2)$$

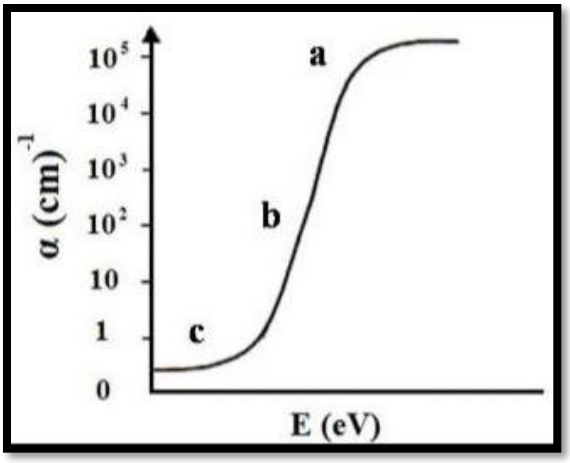
إذ ان:

P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\upsilon$: طاقة الفوتون بوحدات (eV).

E_g: فجوة الطاقة.

r: معامل أُسي يعتمد على طبيعة الانتقال.



الشكل (2-16) :مناطق حافة الامتصاص الاساسية (a) الامتصاص العالي (b) الامتصاص الاسي (c) الامتصاص الواطئ [100].

❖ **منطقة الامتصاص الأسي Exponential Absorption Region**

تكون قيمة معامل الأمتصاص في هذه المنطقة مساوية ($1< \alpha < 10^4$ cm^{-1}) ونتيجة حدوث زيادة تدريجية في الإمتصاص تمتد لبضعة الكترون فولت فان هذه الزيادة تجعل حافة الامتصاص تزداد أسياً, وإن هذه الحافة تدعى حافة أورباخ (Urbach Edge)، وان الأنتقالات في منطقة الأمتصاص الأسي تحدث من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل، وتحدث ايضآ من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في قعر حزمة التوصيل. ويمكن التعبير عن معامل الأمتصاص في هذه المنطقة بأستخدام العلاقة الآتية :[101]

$$\alpha = \alpha_o \exp(h\upsilon/E_u) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (11\text{-}2)$$

إذ إن:

α_o: ثابت التناسب.

E_u: تمثل عرض الذيول للمستويات الموضعية في منطقة فجوة الطاقة (طاقة ذيول اورباخ) وهي مساوية الى مقلوب ميل المستقيم (Ln α) مقابل طاقة الفوتون ($h\upsilon$).

منطقـــة الأمتصـــاص الـــواطئ Low Absorption Region

تكون قيمة معامل الأمتصاص صغيرة جدا في هذه المنطقة (α<1 cm-1)، ويعزى سبب ذلك إلى حدوث انتقالات في الذيلين داخل الحزمة، إذ يلاحظ ذيل الامتصاص (Absorption Tail) في هذا الجزء ومن الصعب دراسته نظراً للمستوى الواطئ من الامتصاص [102].

(2-9-2) النفاذية Transmittance

تعرف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الاشعاع النافذ (I_t) من الغشاء إلى شدة الإشعاع الساقط (I_o) على الغشاء وتحسب من العلاقة الآتية [103]:

$$T = I_t/I_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (12\text{-}2)$$

وان النفاذية ترتبط مع الامتصاصية (A) وفق العلاقة الأتية:

$$A = \log(1/T) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13\text{-}2)$$

(3-9-2) الامتصاصية Absorbance

تعرف الامتصاصية بانها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص (I_A) من قبل الغشاء الى شدة الاشعاع الساقط (I_o) على الغشاء، ويعبر عنها بالعلاقة الآتية [104]:

$$A = I_A/I_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14\text{-}2)$$

وان علاقة النفاذية مع الامتصاصية تتمثل بالعلاقة الآتية [105]:

$$T = e^{-2.303\,A} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15\text{-}2)$$

(4-9-2) الثوابت البصرية Optical Constants

(1-4-9-2) معامل الامتصاص (α) Absorption Coefficient

معامل الامتصاص يعرف بأنه مقياس لنسبة الخسارة الحاصلة في شدة الضوء من الحزمة الضوئية الساقطة مباشرة خلال سمك معين. إذ إن الامتصاص يمثل النقص الحاصل في طاقة الاشعاع

الكهرومغناطيسي عند دخوله وسط معين، يعتمد معامل الامتصاص على عوامل عدة منها نوع الانتقالات الالكترونية، طاقة الفوتون الساقط وايضا يعتمد على خواص المادة بالنسبة لفجوة الطاقة، فعندما تسقط حزمة ضوئية شدتها (I_o) على غشاء فأن شدة الشعاع النافذ تكون (I_t) حسب قانون لامبرت (Lambert Law) [100]:

$$I = I_o e^{-\alpha t} \quad \text{.....} \quad (16\text{-}2)$$

وان العلاقة (16-2) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية:

$$\mathrm{Ln}\frac{I}{I_o} = -\alpha t \quad \text{.....} \quad (17\text{-}2)$$

$$\alpha_t = 2.303 \ \mathrm{Log}\ \frac{I_o}{I} \quad \text{.....} \quad (18\text{-}2)$$

بما أن المقدار $\mathrm{Log}\ (I_o/I)$ يمثل امتصاصية مادة الغشاء لذا يمكن كتابتها بالصيغة الآتية [106]:

$$\alpha = 2.303\ \frac{A}{t} \quad \text{.....} \quad (19\text{-}2)$$

إذ إن معظم الفوتونات الممتصة (63%) تحدث عند المسافة ($\alpha/1$) التي تدعى بعمق الاختراق (Penetration Depth)، يمكن معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين الحزم وذلك عن طريق تحديد قيمة معامل الامتصاص، فإذا كانت قيمة معامل الامتصاص عالية أي أن ($\alpha > 10^4\ cm^{-1}$) فان ذلك يعني احتمالية حدوث انتقال إلكتروني مباشر، أما إذا كانت قيمة معامل الامتصاص (α) قليلة، أي ان ($\alpha < 10^4\ cm^{-1}$) فأن ذلك يدل على احتمالية حدوث انتقال إلكتروني غير مباشر [107].

(5-9-2) الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions

يوجد نوعان من الانتقالات الإلكترونية اعتمادا على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [108]:

(1-5-9-2) الانتقالات الالكترونية المباشرة Direct Transitions

يحدث الانتقال المباشر عندما ينتقل الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (k-space) أي إن (k=0) وفي هذه الحالة فان الامتصاص سوف يظهر عند ($h\upsilon = E_g^{opt}$) وان هذا النوع يحدث من دون تغير ملحوظ في الزخم [108]. ويصاحب هذا النوع من الانتقال

تفاعل بين الفوتون الساقط والالكترون في حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من الطاقة والزخم محفوظين وكما في العلاقة الأتية [109]:

$$E_f - E_i = h\upsilon \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (20\text{-}2)$$

$$K_f - K_i = q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (21\text{-}2)$$

E_f, E_i: الطاقة الابتدائية والنهائية للالكترون في كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.

K_f, K_i: متجه الموجة الابتدائي والنهائي للالكترون في حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$h\upsilon$: طاقة الفوتون الممتص.

q: تمثل متجه الموجة للفوتون الساقط.

وبما ان قيمة (q) تكون صغيرة جدا بالمقارنة مع قيمة الالكترون لذلك فانه يهمل وتصبح العلاقة (21-2) كالاتي:

$$K_f = K_i \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (22\text{-}2)$$

إن هذا الانتقال يعرف بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition) وفي بعض الاحيان يسمى بالانتقال العمودي وكما مبين بالشكل (a-17-2).

أما عندما يحدث انتقال الالكترون بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطئ نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فان هذا النوع من الانتقال يعرف بالانتقال المباشر الممنوع (Transition Direct Forbidden) وكما مبين بالشكل (b-17-2).

وأن معامل الأمتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من علاقة تاوس (Ship Relation Taus). ان قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال الالكتروني، فاذا كانت قيمة (r =1/2) فان الانتقال يكون مباشر مسموح أما اذا كانت قيمة (r =3/2) فان الانتقال يكون مباشر ممنوع (Indirect Electronic Transfers)[110].

(2-5-9-2) الانتقالات الالكترونية غير المباشرة Indirect Electronic Transitions

يقصد بالانتقال غير المباشر الانتقال الذي يحدث عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (k-space)، اذ أن الانتقال يكون بين نقطة في حزمة التكافؤ وأي نقطة في حزمة التوصيل ويكون هذا النوع من الانتقال غير عمودي وبذلك فان قيمة متجه الموجة للالكترون تكون غير متساوية قبل الانتقال وبعده [111]. ان هذا النوع من الانتقال يصاحبه تغير في زخم البلورة وان هذا التغير في الزخم يعوض من قبل الشبيكة، وهذا الانتقال يحدث بمساعدة الفونون من اجل تحقيق قانوني حفظ الطاقة والزخم، ويطلق على المواد التي تمتلك هذا النوع من الانتقال بالمواد ذات فجوة الطاقة غير المباشرة (Indirect-Energy Gap) وان معامل الامتصاص في الانتقالات غير المباشرة يمكن الحصول عليه من العلاقة الاتية [112]:

$$\alpha h\upsilon = P' (h\upsilon - E'^{opt}_g \pm E_p)^r \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (23\text{-}2)$$

إذ إن:

P': ثابت يعتمد على نوع المادة.

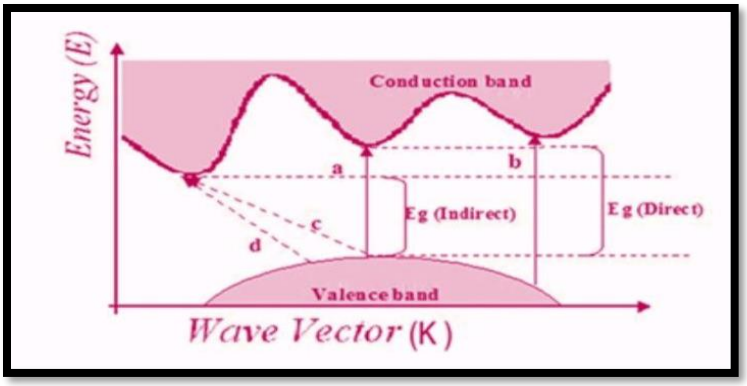
E'^{opt}_g: فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر بوحدات (eV).

E_p: طاقة الفونون المساعد بوحدات (eV).

الإشارة (+): تعني امتصاص فونون.

الإشارة (-): تعني انبعاث فونون.

والانتقالات غير المباشرة تكون على نوعين, الأول عندما ينتقل الالكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل فيسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر المسموح وكما مبين بالشكل (c-17-2) وفيه تكون قيمة (r=2)، أما النوع الثاني فيحدث عندما تكون الانتقالات بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطئ نقطة في حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي ويسمى هذا النوع بالانتقال غير المباشر الممنوع وكما مبين بالشكل (d-17-2) وفيه تكون قيمة (r) مساوية الى (3). ان عملية الامتصاص او الانبعاث في هذه الانتقالات تكون معتمدة على درجة الحرارة على خلاف ما هو عليه في الانتقالات المباشرة [113].



الشكل (2-17) :انواع الانتقالات الالكترونية (a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع (c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع [114].

(10-2) الخصائص الحرارية Thermal Properties

لقد أصبح شائعا استعمال المواد المتراكبة ذات الاساس البوليمري في اغلب التصاميم الحديثة وذلك نظرا لتفوق خصائصها الحرارية على بقية المواد الأخرى ودراسة مدى إمكانية تحملها لدرجات الحرارة. فهناك عدة تطبيقات برزت فيها الحاجة إلى مــواد ذات قابلية كبيرة على تحمل درجات حرارية عالية ومدى تحملها لاجهادات حرارية لذلك نجد إن الهدف الأساس من دراسة الخصائص الحرارية هو لأجل معرفة السلوك الحراري للمواد ليتم تحديد أدوارها المناسبة في المجالات العلمية [115].

(1-10-2) التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

تنتقل الطاقة الحرارية عبر المواد بآليات مختلفة اعتمادا على حالة المادة فعند حالة المادة الصلبة التي تتكون من ذرات في ترتيب دوري تدعى بالشبيكة (Lattice) نجد أن انتقال الطاقة الحرارية ينتج عن تأثيرين هما هجرة الالكترونات الحرة والموجات الاهتزازية للشبيكة، هذا يفسر ان التوصيلية الحرارية هي مجموع المركبة الشبيكية والمركبة الإلكترونية، ففي المواد (الموصلة للحرارة) المعادن تكون المركبة الإلكترونية اكبر بكثير من المركبة الشبيكية اما بالنسبة للمواد العازلة والتي تنتمي لها المواد البوليمرية فتتحدد التوصيلية الحرارية بالموجات المرنة (Elastic Waves) وتكون ناتجه عن تذبذب الجزيئات، إذ تنتقل هــذه الذبذبة من الجزيئة الى الجزيئات التي تجاورها لارتباطهما معآ بالاواصر وبذلك تنتقل الذبذبة من الطرف الساخن إلى البارد على شكل موجات مرنة مكممة يطلق عليها الفونونات (Phones) تنتقل الحرارة في المواد المتراكبة بواسطة الطــرائق الثلاث للانتــقال وهــي التوصيل والحمل والاشعاع، وان كل واحدة

من هذه الطرق تشترك في عملية نقل الطاقة الحرارية إذ تكمل احداها الأخرى لكي تحافظ على المسار المستمر لإنتقال الفيض الحراري، اذ يأخذ مسار متعرج نتيجة مروره بين أطوار مختلفة (مواد التدعيم والمادة الأساس) إذ ان السطح البيني بين المادة الأساسية ومادة التدعيم يعمل على إعاقة حركة مرورالموجات المرنة وان انتقال الطاقة الحرارية على شكل موجة مرنة تبقى عملية صعبة ومعقدة بسبب وجود انقطاع في البنية والتحول من بنية الى أخرى، أي ان الموجة تخسر جزء من طاقتها عند السطوح البينية مابين مادة التدعيم ومادة الأساس وهناك جزء آخر يضيع اثناء انتقال الموجة من مادة الى آخرى [116].

ويعرف التوصيل الحراري بأنه الظاهرة التي بواسطتها تنتقل الحرارة في المادة من المناطق ذات درجات الحرارة العالية الى المناطق ذات درجات الحرارة المنخفضة وكمية الحرارة المنتقلة يمكن ان يعبر عنها بوساطة تطبيق قانون فورير [117]:

$$Q = - KA\ dT/dX \quad \text{..... (24-2)}$$

Q: كمية الحرارة المنتقلة بوحدة (J/sec).

k: التوصيلية الحرارية بوحدة ($W/m.^oK$).

A: مساحة المقطع العمودي على اتجاه انتقال الحرارة بوحدة (m^2) .

dT/dX: الانحدار الحراري (Thermal Gradient) في الوسط بوحدة ($^oC/m$).

والاشارة السالبة تشير هنا إلى إن الأنتقال الحراري يكون من مناطق الحرارة العالية إلى مناطق الحرارة الواطئة، وتختلف طرق قياس التوصيلية الحرارية وذلك اعتماداً على نوع المادة ان كانت موصلة او عازلة وكما يأتي:

1 - **طريقة سيرل (Searle's Method):** تستخدم هذه الطريقة لقياس التوصيلية الحرارية لمادة جيدة التوصيل الحراري مثل النحاس إذ إن مبدأ القياس هو تطبيق لقانون فورير.

2- قرص لي (Lee's Disc): ويكون على شكل قرص يستخدم لقياس التوصيلية الحرارية لمادة رديئة التوصيل الحراري مثل المواد البوليمرية، كما في الشكل (2-18) إذ يوضع النموذج (S) بين قرصين من النحاس (A,B) ويمس القرص (B) المسخن الكهربائي (H) ثم يليه القرص (C) وبالإعتماد على حساب كمية الحرارة المارة عن طريق عينة من المادة والمتمثلة بالقرص(S) ، ويتم حساب قيمة (k) من العلاقة الاتية [118].

$$k\,[(T_B-T_A)/d_s] = e[T_A+ r/2\,(d_A+d_s/4)\,T_A + d_s\,T_B/2r\,] \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (25\text{-}2)$$

حيث ان e: تمثل كمية الطـاقة الحرارية المارة عبـر وحـدة مسـاحة مـادة القـرص لـكل ثانيـة $(W/m^2.K)$ ويمكن حسابها من العلاقة الآتية:

$$IV = \pi r^2 e\,(T_A+T_B) + 2\pi r e\,[d_A T_A + d_s/2\,(T_A+T_B) + d_B T_B + d_C T_C] \ldots\ldots\ldots \quad (26\text{-}2)$$

حيث:

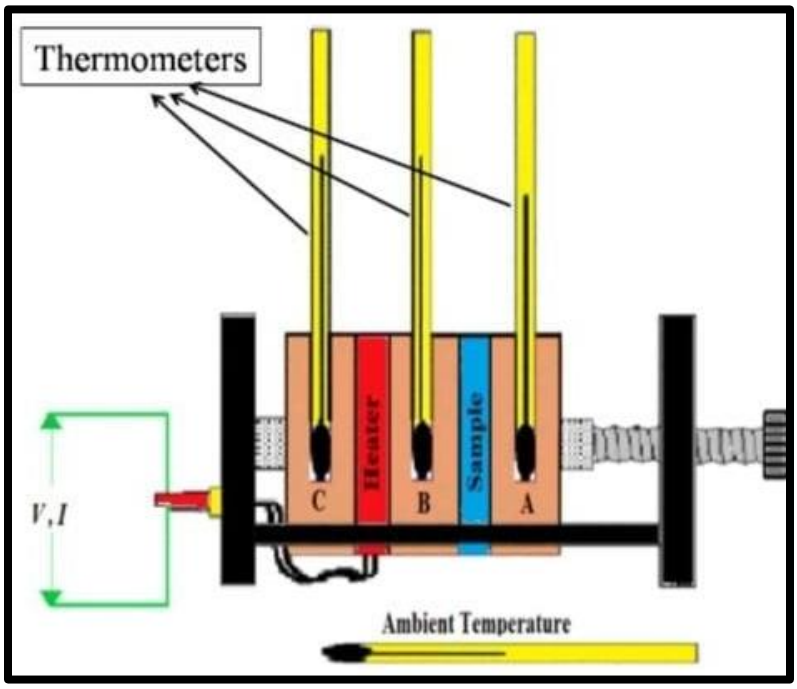
T_A, T_B, T_C: تمثل درجة حـرارة القرص (A,B,C) على التوالي.

d: سُمـك القرص بوحدة (m)

r: نـصف قطر القرص بوحدة (m).

I: التيار المار في ملف المسخن بوحدة (Ampere).

V: فرق الجهد على طرفي ملف المسخن بوحدة (Volt).



الشكل (2-18): جهاز قياس التوصيلية الحرارية قرص لي [119].

(11-2) نشاط الجسيمات النانوية المضاد للميكروبات

Antimicrobial Activity of Nanoparticles

إن التقدم المستمر في تصنيع الجسيمات النانوية يفتح آفاقًا جديدة للعديد من تطبيقات هذه المواد النانوية في مجالات مختلفة، وبالتالي فإن العمل على المستويين الخلوي والجزيئي. سمح ذلك للباحثين بالتلاعب بخصائص المواد السائبة لأجل الحصول على مادة جديدة تمتلك خصائص كيميائية و إلكترونية وبصرية وبيولوجية مميزة. حيث أدى هذا إلى إحداث تطورات كبيرة في علوم الحياة والرعاية الصحية [120]. وهذا يرتبط بتطوير طرق فعالة لتكوين وتثبيت الجسيمات المغناطيسية النانوية والنمو في طرق التحقيق لهذه الجسيمات، على سبيل المثال لا الحصر، أصبح من الممكن تصنيع جسيمات معدن نانوي أو جزيئات أكسيد فلز.

ان زيادة مقاومة البكتيريا للمضادات الحيوية التقليدية، أصبحت من أهم الأبحاث وحظيت باهتمام كبير في العقد الماضي ونتيجة لذلك، فإن انخفاض كفاءة الأدوية دفع العلماء إلى تصنيع أدوية أكثر فاعلية ضد البكتيريا ليجدوا صعوبة في تطوير المقاومة ضدها. تم العثور على المضادات الحيوية العضوية أقل استقرارًا (مدة صلاحية أقل) من المضادات الحيوية غير العضوية عند درجة حرارة أو ضغط مرتفعين. من بين الحلول البديلة لذلك ، ظهرت المواد النانوية كعوامل جديدة مضادة للميكروبات ومن بين هذه الجسيمات النانوية الجسيمات النانوية المغناطيسية اذ أصبحت الجسيمات النانوية مؤخرًا محور الاهتمام العلمي نظرًا لتطبيقاتها الطبية الحيوية الواسعة [121].

(12-2) جدار الخلية البكتيرية The Bacterial Cell Wall

يحيط جدار الخلية بمعظم الخلايا البكتيرية وهو هيكل مهم مسؤول عن سلامة الخلايا ويحافظ على شكل الخلية. وتكون له وظيفة كبيرة لحماية الخلية من الانتفاخ الذي يسببه الضغط الداخلي الناتج عن تراكيز أعلى من البروتينات داخل الخلية عند المقارنة ببيئتها الخارجية، و هذا يسبب تمزق جدار الخلية. يحتوي جدار الخلية البكتيرية على الببتيدوغليكان (polN-acetylglucosamine and N-acetylmuramic acid) وهذا يجعلها مختلفة عن الكائنات الأخرى الحية. يقع الببتيدو غليكان خارج الغشاء السيتوبلازمي، وهو عبارة عن شبكة من جزيئات السكاريد المرتبطة في عديد الببتيد من خلال الروابط وجد أن الجسيمات بحجم (2 nm) يمكن أن تتحرك وتمر عبر الببتيدوغليكان. بشكل عام، يمكن تقسيم جدار الخلية البكتيرية إلى نوعين وفقًا إلى الاستجابة لصبغة جرام بواسطة جدار الخلية، سالبة الجرام و موجبة الجرام باستخدام

عملية التلوين. عادةً ما تكون البكتيريا موجبة الجرام أكثر سمكًا، وتحتوي على نوع واحد من جزيء الببتيدوغليكان (20-80 nm) من جدار الببتيدوغليكان. البكتيريا موجبة الجرام تستجيب لصبغة الجرام وتملك لون أرجواني. جدار الخلية سالب الجرام أكثر الأنواع شيوعًا ويتكون على الأقل من طبقتين مع كمية أقل من الببتيدوغليكان حوالي (1-7nm)، ولا يتفاعل مع الصبغة ذات اللون الأرجواني لذلك فهو يحتوي على لون أحمر. تميل البكتيريا سالبة الجرام إلى أن تكون مقاومة للمضادات الحيوية عندما تتفاعل مع جدار الخلية وذلك بسبب طبقة الغشاء الكيميائية الخارجية المعقدة وهي طبقة هلامية إضافية تحيط بجدار الخلية سالبة الجرام في بعض أنواع البكتيريا [122].

(13-2) التفاعلات البكتيرية والجسيمات النانوية

Bacterial-Nanoparticle Interactions

على الرغم من أن النشاط المضاد للبكتيريا لـ NPs معروف، إلا أنه حتى الآن ليس من الواضح كيف تتفاعل (NPs) مع البكتيريا في الوسائط وكيف تسبب موت البكتيريا. من أجل فهم سمية الجسيمات النانوية في البكتيريا، يجب أن نفهم النقل داخل الخلايا وعبرها. يمكن للجسيمات النانوية أن تخترق الخلايا بسبب صغر حجمها وذلك لأن البكتيريا عادة ما تكون من (1-2) ميكرون، وهذا هو اعلى حد لحجم الجسيمات التي يمكن أن تمر عبر الأغشية. يعد الضرر الذي يلحق بسلامة الغشاء هو أول وأوضح آلية للسمية المهمة للبكتيريا، حيث يمكن للجسيمات النانوية أن ترتبط بغشاء البكتيريا، ويحدث التفاعل الكهروستاتيكي بين السطح الصلب للبكتيريا والسطح البايلوجي للجسيمات النانوية ثم تعطيل سلامة الغشاء البكتيري. يمكن أن تحدث الآليات الكيميائية عندما تتفاعل الجسيمات النانوية مع سطح البكتيريا. يمكن أيضًا إطلاق الأيونات السامة للجسيمات النانوية، والتلف التأكسدي من خلال التحفيز، وأكسدة الدهون، وإعاقة نشاط النقل لغشاء الخلية الأيونية. يعتبر إنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية الطريقة البدائية الرئيسية التي تؤدي إلى عمليات أخرى مثل الحمض النووي، والبروتين، وتلف الغشاء ويؤدي في النهاية إلى تلف الخلايا حتى موت الخلايا [123].

ذكرت بعض الأعمال المنشورة عن النشاط المضاد للبكتيريا لـ (NPs)، تعود سميتها إلى خصائصها المتعلقة بالحجم أو لمجرد تكوينها بشكل عام يكون حجم الخلية البكتيرية في نطاق المايكرومتر بينما تحتوي أغشيتها الخلوية الخارجية على مسام في نطاق النانومتر. نظرًا لأن الجسيمات النانوية يمكن أن تكون أصغر

في حجم المسام البكتيرية وبذلك سيكون لها قدرة فريدة من نوعها على اختراق غشاء الخلية اجتذبت الجسيمات النانوية (NPs) اهتمامًا كبيرًا كعامل مضاد للميكروبات نظرًا لارتفاع مساحة سطحها إلى نسبة الحجم مما يسمح لـ (NPs) بأن تكون فعالة بكميات صغيرة.ان الاهتمام المتزايد بـ (NPs) ينشأ من الخصائص المفيدة لهذه المعادن (الخصائص الكهربائية والحرارية والموصلية)، والتي يتم تحقيقها بتكلفة أقل. تتفاعل الجسيمات النانوية مع أغشية الخلايا وبالتالي تطلق الأيونات، والتي لها مساهمة إضافية في السمية على البكتريا [124]. علاوة على ما ذُكر، فإن تقليل حجم الجسيمات مع التركيز العالي للجسيمات النانوية يمكن أن يكون له تأثير على معدل نمو البكتيريا، وبالتالي سوف تزداد سمية الجسيمات النانوية مع زيادة التركيز. وقد وجد أن معدل نمو البكتيريا يتناقص وهذا يعني تقليل عدد المستعمرات البكتيرية تدريجياً عند زيادة كمية الجسيمات النانوية. يتم تقليل معدل نمو الخلية البكتيرية عن طريق إعاقة نفاذية غشاء الخلية، وتوضح هذه العملية تأثير الجسيمات النانوية في خلايا البكتيريا.قد تؤدي أكسدة الجلوتاثيون بواسطة أيونات الجسيمات النانوية إلى زيادة بيروكسيد الدهون في الغشاء الخلوي الذي قد يتسبب في تسرب المكونات الخلوية من خلال تلف الغشاء. قد تتفاعل (NPs) مع مجموعات الفسفور و الكبريت من الحمض النووي بسبب طبيعتها الحمضية اللينة. قد يساعد هذا النوع من التفاعل في إتلاف الدنا الكروموسومي والحمض النووي البلازميدي، حيث تسبب هذه الآليات موت البكتيريا [125].

(14-2) البكتيريا Bacteria

تصنف بأنها كائنات حيه دقيقة ذات اشكال مختلفة منها العصوية والكروية والحلزونية وتتحد مع بعضها البعض وتكون اشكال متعددة مثل السبحة او العقدة فتسمى المكورات العقدية وتكون بشكل عنقود فتسمى المكورات العنقودية , وتم في هذا البحث أستخدام نوعان من البكتيريا هما:

(1-14-2) بكتريا المكورات العنقودية الذهبية Staphylococcus aureus

هي بكتريا كروية موجبة الكرام يتراوح قطرها (1-5.5) مايكرومتر ، تظهر هذه البكتريا بشكل تجمعات غير منتظمة بشكل عناقيد أو خلايا مفردة أو سلاسل. تتميز بأنها غير متحركة ولا تكون أبواغ وبعض سلالاتها تحتوي على محفظة وهي لا هوائية اختيارية وتنمو بسهولة في الاوساط الزرعية الاعتيادية ولها لون أصفر ذهبي وهو سبب تسميتها بهذا الاسم، ودرجة الحرارة المثلى لنموها 37° C . يمتلك هذا النوع من البكتريا مقاومة عالية للبنسلين بالاضافة الى مدى واسع من المضادات. تتكاثر على المواد الملوثة خصوصاً في المستشفيات ولها القدرة على الالتصاق على الأجهزة المستخدمة في العلاج [126].

(2-14-2) بكتريا الزوائف الزنجارية Pseudomonas Aeruginosa

توصف بأنها جرثومة انتهازية سالبه لصبغة الجرام ، هوائية ، عصوية ،متحركة بواسطة سوط قطبي وحيد (Single Polar Flagellum).لفتت الانتباه وذلك بسبب إنتاجها للعديد من الصبغات مثل صبغة البيوسيبنين (Pyocyanin) الخضراء المزرقة، والبيوفيردين (Pyoverdine) الصفراء المخضرة ،والبيوميالنين(Pyomelanin) ذات اللون البني الفاتح ،و البيورورين (Pyorubrin) البنية والحمراء [127]. ولكن اغلب انواعها او مايعادل (% 95 – 90) من انواعها تنتج صبغة البيوسيبنين والتي غالبا مايشار لها بلقيح الأزرق (Blue pus) يبلغ قطر الخلية (0.3–µ5.1m)، وتمتلك طبقة مخاطية من مادة اللالجنيت (layer Slime Alginate) فضلا عن امتلاكها طبقة متعدد السكريات الخارجية (Extracellar Polysaccharide).

تكون هذه البكتريا على شكل تجمعات زوجية او عصيات مفردة او على شكل هيئة سلاسل قصيرة [128]. من صفات بكتريا (P.aeruginosa) الزرعية انها تنمو على وسط الماكونكي وتظهر غير مخمرة لسكر الاكتوز (Non- Lactose fermentor) وعلى وسط اكار الدم (Blood Agar) تظهر محللة للدم تحللا من نوع بيتا (β- Hemolytic) وذلك لانتاجها انزيم الهيمواليسين وتنتج رائحة الفواكه المخمرة وتظهر موجبة عند فحص الاوكسيديز (Oxidase) والكبتبليز (Catalase) وموجبة في فحص اليوريز(Urease) وتنمو في درجات حرارة من (42 – 50 °C) والاس الهيدروجيني (pH) يتراوح بين (7.6 – 7.4) [129].

الفصل الثالث

الجزء العملي

(1-3) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل شرح مفصل للخطوات العملية التي تم أتباعها في الدراسة الحالية والتي تتضمن وصف المواد المستخدمة وطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (PLAL) لتحضير جسيمات الذهب النانوية (Au NPs)، بالإضافة إلى طريقة تحضير أغشية الخليط البوليمري النقي (CMC/PEG) و والمدعم بدقائق الذهب النانوي المحضرة بأربع طاقات مختلفة (550, 600, 650, 700) mJ وكذلك وصف الأجهزة المستعملة في تحضير النماذج ودراسة الخصائص كالتالي:

1- الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية لجسيمات الذهب النانوي (Au NPs) المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (PLAL).
2- الخصائص البصرية والحرارية لغشاء الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي، واغشية الخلائط البوليمرية (CMC/PEG-Au NPs) والمدعم بتراكيز مختلفة.
3- دراسة تأثير المادة المحضرة (Au NPs) على نوعين من البكتريا (Staph aureus, P .aeruginosa).

(2-3) المواد المستخدمة Materials Used

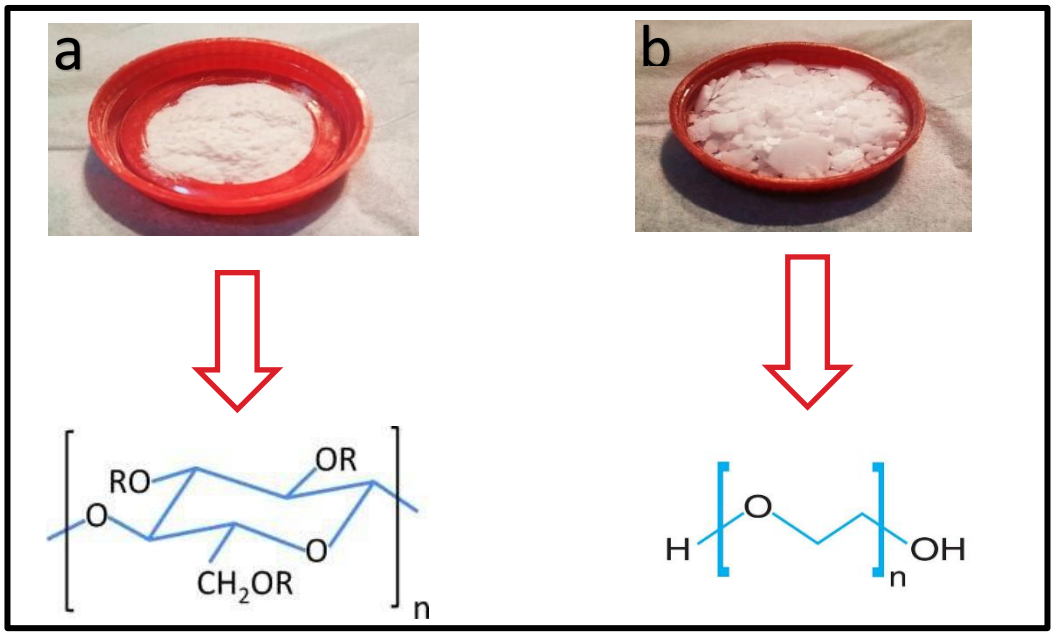
(1-2-3) المادة الأساس Material Matrix

(1-1-2-3) كاربوكسي ميثيل سيليلوز Carboxymethyl Cellulose

إستخدم كاربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) نوع (CAS NO 9000-11-7) في تحضير المادة الاساس (Material Matrix) للأغشية البوليمرية النانوية المحضرة (Polymer Nano Composite Films)، المشتق من السليلوز مع مجموعة الكاربوكسيل (-CH_2-COOH) ويكون عبارة عن مسحوق ابيض إلى كريمي اللون، له قابلية جيدة للذوبان في الماء (Good Solubility)، واستقرارية كيميائية (Chemical Stability)عالية، المصنع من شركة (SINOCMC) الصينية، يوضح الشكل (3-1 a) الصيغة التركيبية والمظهر الخارجي.

(2-1-2-3) بولي اثيلين كلايكول Polyethylene Glycol

استخدم مادة البولي اثيلين كلايكول (PEG) ذات الوزن الجزيئي (Average Molecular Weight) (6000 g/mol)، الصيغة الكيميائية $(C_2H_4O)_nH$ (H−n−OH) ويكون من البوليمرات المطاوعة للحرارة حيث تنصهر بدرجة (54-58 ^oC)، تكون مادة البولي اثيلين كلايكول المختبرية على شكل قشور بيضاء او حبيبات وتمتاز بقابليتها على الذوبان (Solubility) في الماء و الايثانول، والمصنع في دولة روسيا من قبل شركة (EMD Millipore). الشكل (3-1 b) يوضح الصيغة التركيبية والمظهر الخارجي.



الشكل (3-1): الصيغة التركيبة والمظهر الخارجي (a) كاربوكسي ميثيل سيليلوز (CMC) (b) بولي ايثيلين كلايكول PEG

(2-2-3) المادة المدعمة Reinforcement Material

(1-2-2-3) مادة الذهب Target Material

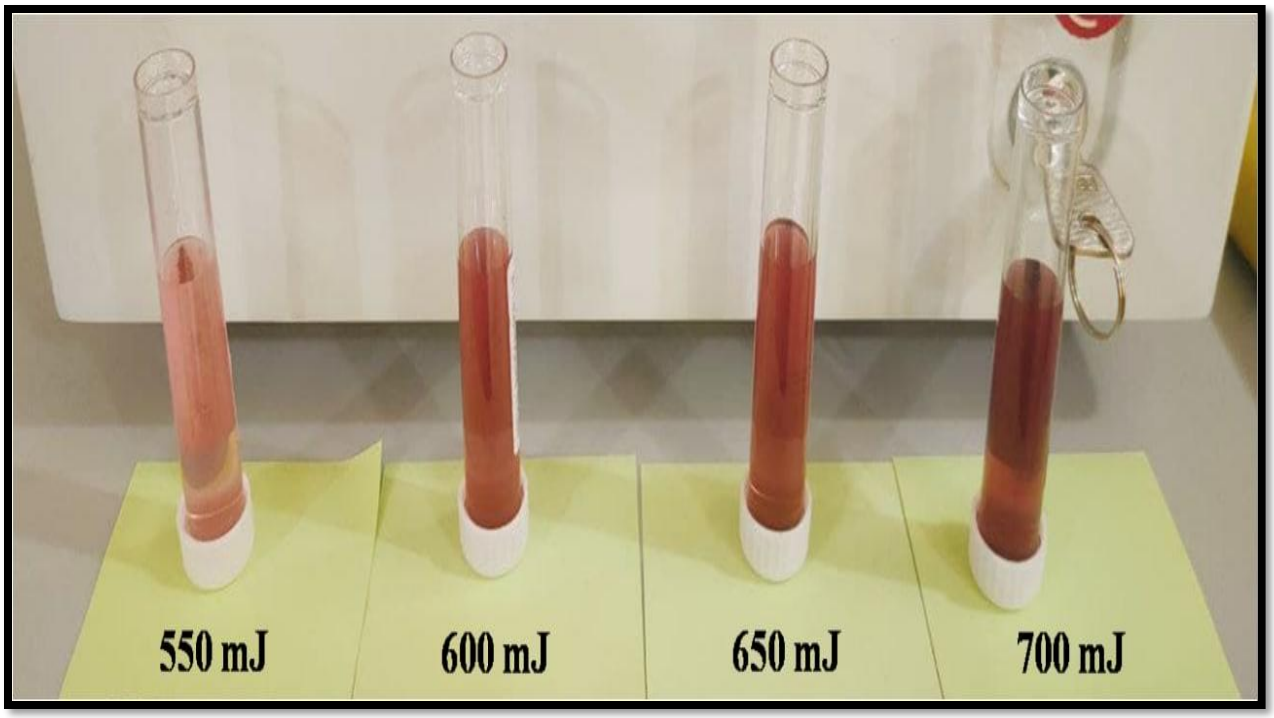
تم استعمال صفيحة معدنية من الذهب Au حيث تم شراؤها من الأسواق المحلية بنسبة نقاوه عالية (99.9 %) وبإبعاد (0.2*14.6* 8.7 mm) كما يوضح الشكل (3-2)، وقبل القيام بعملية تحضير جسيمات الذهب النانوية بطريقة الاستئصال بالليزر يتم تنظيف العينة للتخلص من الشوائب وذلك بغسلها بالايثانول (Ethanol) والماء المقطر (Distilled Water) (DW) والمحضر في مختبر الدراسات العليا للاغشية الرقيقة في كلية العلوم - جامعة بغداد، ويعبأ بعبوات زجاجية منعاً للتلوث، ثم توضع في فرن حراري

مختبري بدرجة حرارة (50 ^{o}C) لغرض التجفيف، ثم يتم مسكها بملقط خاص لتنجب التلوث، توضع القطعة المعدنية مغمورة بالماء المقطر(DW) داخل دورق زجاجي وتكون كمية السائل المستخدمة (5 ml) في تحضير كل العينات. والشكل(3-2) يوضح شكل وابعاد مادة الهدف.

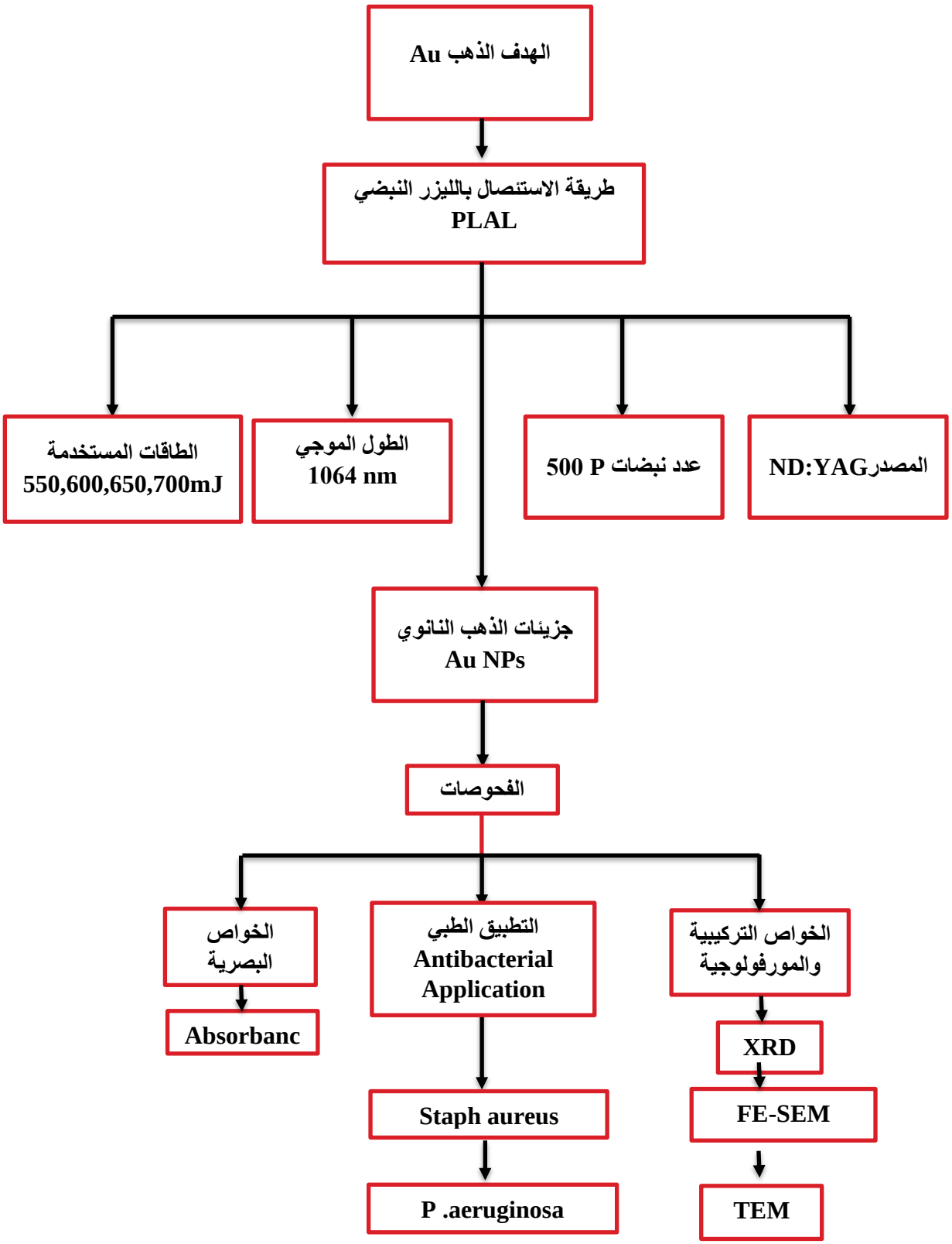
الشكل (3-2): ابعاد مادة الهدف.

(3-3) تحضير المادة النانوية Preparation of Nanoparticles

حُضرت المحاليل للجسيمات النانوية باستعمال الهدف (Au) بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) وبدرجة حرارة الغرفة بعد ان تم صقل الهدف المعدني وتنظيفها وغسلها بالإيثانول والماء المقطر ووضعها في حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic path)، وضعت الاهداف في دورق زجاجي وثم وضع (5ml) من الماء المقطر(DW) وكان البعد بين الهدف والعدسة (7 cm). وضع الدورق على جهاز التدوير ليتم سقوط حزمة الليزر على الهدف ليستأصل الجسيمات النانوية بطاقة (550, 600, 650, 700) mJ وعدد نبضات (500 P) وبتردد (1 Hz) وزمن نبضة (10 ns). للحصول على المحلول الغروي و نلاحظ تغيير اللون بعد كل عمليه استئصال كما موضح بالشكل(3-3). وكان قطر حزمة شعاع الليزر على سطح الهدف المعدني (2 mm).



الشكل(3-3): مادة الذهب النانوية.



الشكل (3-4): مخطط يوضح طريقة تحضير عينات الذهب النانوية المحضرة والاختبارات المنجزة لها.

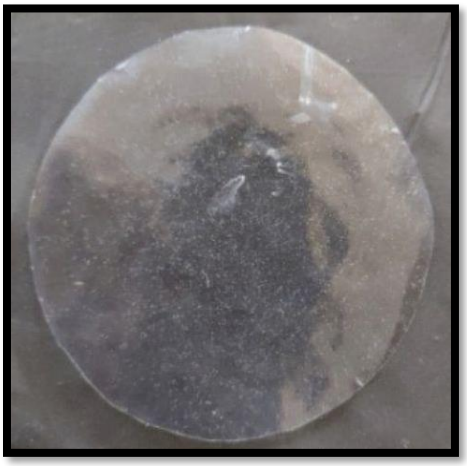
(4-3) تحضير النماذج Preparation Samples

يتضمن تحضير النماذج مرحلتين

(1-4-3) تحضير غشاء الخلائط البوليمرية (CMC/PEG)

Preparation of Films for polymer blend

تم تحضير غشاء الخلائط البوليمرية (Polymers Blend) (CMC/PEG) بواسطة أضافه (0.5 gm) من بوليمر (CMC) و (0.5 gm) من بوليمر (PEG) إلى (15 ml) ماء مقطر (Distilled water) مع الخلط المستمر باستعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) تحت درجة حرارة (30 ^{o}C) لمـدة (60 min) من أجل الحصول على محلول بوليمري، بعدها يتم صب المحلول في قوالب زجاجية خاصة للحصول على أغشية الخليط البوليمري (CMC/PEG) ، بعده صبها في القوالب الزجاجية يتم وضعها على سطح معتدل وتترك الى ان يتبخر المذيب (الماء المقطر) ونحصل على العينات المطلوبة. المرحلة الأخيرة تم رفع الاغشية المحضرة من القوالب بعنايـة وحفظها بأكياس بلاستيكيـة (Plastic Containers) معزولة لتكون جاهزة لأجراء الفحوصات المطلوبة. وتم قياس سمك الغشاء المحضر بواسطة جهاز(Micrometer) وأخذت عدة قياسات من أماكن مختلفه من سطح الغشاء للحصول على معدل السُمك كان (22µm). يبين الشكل (3-5) صورة غشاء الخليط البوليمري النقي (CMC /PEG).



الشكل (3-5): غشاء الخليط البوليمري النقي (CMC/PEG).

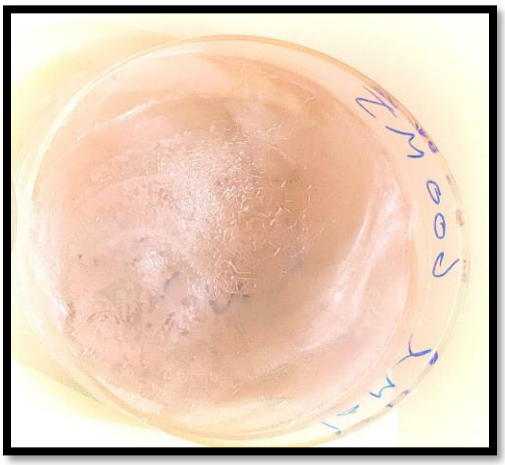
(3-4-2) تحضير الاغشية النانوية المتراكبة

Nano Composite Films Preparation

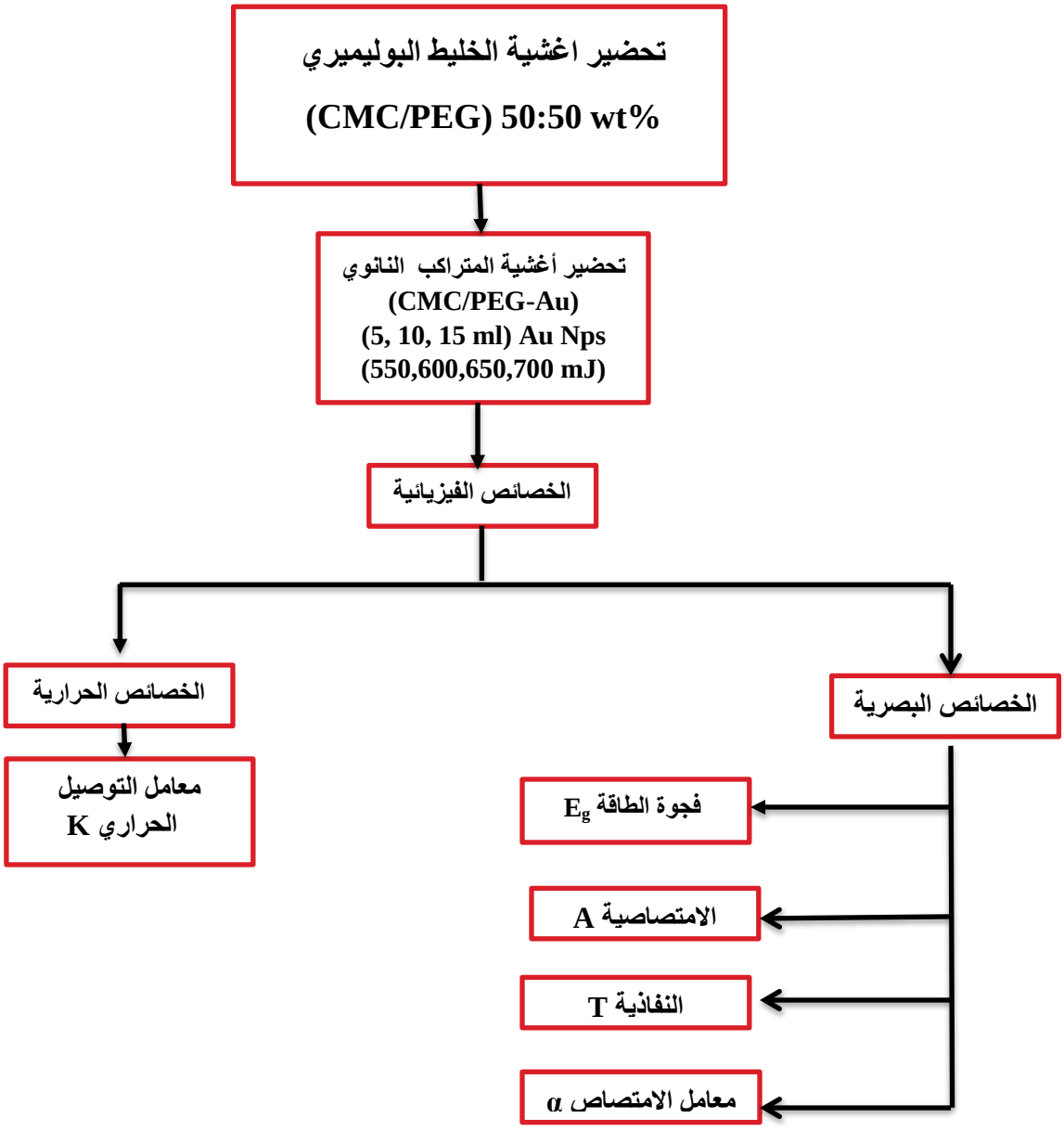
تـم تحضير الأغشية البوليمرية المتراكبة (CMC/PEG) والمحضرة بنسـب وزنية متسـاوية (50:50 wt%) المدعمة بنسب حجمية مختلفة (5, 10, 15 ml) من محلول الذهب النانوي (Au NPs) حيث تم اعتماد طريقة الصب اليدوي (Solution Casting) للمحلول في تحضير العينات و تم اعتماد هذه الطريقة لسهوله التصنيع و للحصول على نماذج ذات أحجام مناسبة لعمل الفحوصات وتكون هذه الطريقه ذات كلفة اقل من الطرق الاخرى. تحضر المتراكبات البوليمرية النانوية كمادة أساس (Material Matrix) والمكونة من الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي، واغشية المتراكبات النانوية المدعمة بمحلول جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطريقه الاستئصال بالليزر النبضي للسائل (PLAL) و بطاقات مختلفة mJ (550,600,650,700)، و بعدد نبضات ثابت (500 P). إذ يتم إذابة أوزان متساوية من بوليمر (CMC/PEG) إلى محلول الماء المقطر(DW) مع الخلط المستمر بالخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة ساعة ثم بعدها تتم أضافة محلول جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بالتدريج إلى المزيج، حتى يبدأ لونه بالتغيير من الشفاف الى اللون الوردي ويترك لمدة ساعة أخرى على جهاز الخلاط المغناطيسي للحصول على خليط متجانس، بعدها يتم صب المزيج بطريقة صب المحلول (Solution Casting) في اطباق زجاجية موضوع بشكل مستوٍ تماما و تكون عملية الصب على شكل سيل في منتصف القالب وذلك لتجنب حدوث فقاعات هوائية عند صب المزيج والتي قد تتسبب بحدوث فشل حيث ينساب الى كل مناطق الطبق بصورة مستمرة ومنتظمة كما في الشكل (3-6)، بعده صبها في القوالب الزجاجية يتم وضعها على سطح معتدل وتترك الى ان يتبخر المذيب (الماء المقطر) ونحصل على العينات المطلوبة، يتم حفظها كما ذُكر سابقاً لغرض إجراء الفحوصات اللازمة. ويبين الجدول (3-1) النسب الوزنية المحضرة في طاقات مختلفة.

الجدول (3-1): النسب الوزنية المحضرة في طاقات مختلفة ونسب حجمية مختلفة لمحلول الذهب النانوي.

CMC/PEG wt%	550 mJ	600 mJ	650 mJ	700 mJ
50:50	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
50:50	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
50:50	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml



الشكل (3-6): غشاء الخليط البوليمري المدعم بالذهب النانوي.



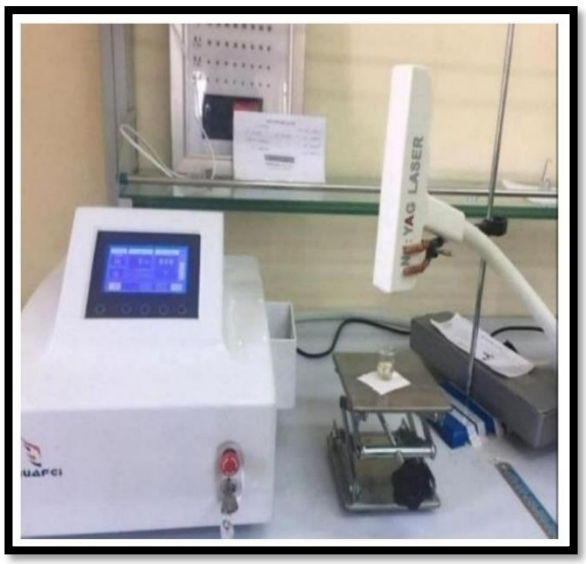
الشكل (3-7): مخطط يوضح الأغشية البوليمرية المحضرة في هذه الدراسة والاختبارات المنجزة.

(5-3) الأجهزة المستخدمة Used Equipment

(1-5-3) منظومة الاستئصال بالليزر Laser Ablation System

(1-1-5-3) ليزر الندميوم ياك (Nd:YAG)

يوضح الشكل (3-8) صورة فوتوغرافية لمنظومة الاستئصال بالليزر النبضي التي تم بها تحضير الجسيمات النانوية للهدف المعدني (Au) عالي النقاوة اذ تم استعمال ليزر الندميوم ياك (Q-Switched Nd:YAG) المصنع من شركة (HUAFEI) الصينية، ذا الطولين الموجيين (532, 1064 nm) مع أقصى طاقة (1000 mJ) لكل نبضة ومعدل تكرار(6 Hz) وزمن نبضة (10 ns) والبعد البؤري للعدسة (20 cm) وقطر الحزمة هو (2 mm)، الجدول (3-2) يوضح ذلك. تم العمل في جامعة ديالى/كلية العلوم/مختبر الدراسات العليا/قسم الفيزياء.



الشكل (3-8): جهاز الاستئصال بالليزر النبضي.

الجدول (3-2): معلومات منظومة الليزر المستخدمة في البحث.

نمط الليزر(مضبط عامل النوعية)	Q-Switched Nd:YAG Laser
الطول الموجي لليزر	1046 nm/532 nm
طاقة النبضة	500-1000 mJ
عرض النبضة	10 ns
تردد النبضه	Maximum 6Hz
النمط المستعرض	TEM_{00}

(6-3) أجهزة الفحص التركيبية Structural Test Equipment

(1-6-3) حيود الأشعة السينية (XRD) X-ray Diffraction

فحص حيود الأشعة السينية (XRD) هو فحص تحليلي غير اتلافي (Non-distractive Test) يعطي معلومات حول التركيب البلوري (Crystal Structure) للمواد المحضرة، تم إجراء فحص حيود الأشعة السينية للأغشية النانوية المحضرة بطريقة الترسيب بالتقطير (Drop Casting) بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية نوع (Shimadzu XRD-6000) مع مادة الهدف نوع (Au)، وتيار كهربائي (30 mA) ، وفرق جهد (40 KV) وطول موجي (0.15405 nm)، الموجود في وزارة العلوم والتكنولوجيا- دائرة بحوث المواد- بغداد، وكما موضح في الشكل (3-9). تم تشخيص مواقع القمم (Peaks) التي يحصل عندها تداخل بناء للاشعة السينية نتيجة انعكاسها من السطوح البلورية ومع مقارنة انماط حيود الأشعة السينية التي تم الحصول عليها مع بطاقات (ICDD) القياسية يمكن عـن طريقها تحـديد التركيب البلـوري (Crystal Structure) للمحاليل المحضرة، كما يمكن الحصول ايضاً من هذه التقنية على معالم تركيبية أخرى منها زوايا الحيود (2Θ)، أقصى عرض عند منتصف الشدة (FHWM) (Full Width of Half) Maximum)، الحجم البلوري (Crystal Size)، المسافة البينية بين المستويات البلورية (d_{hkl})، وغيرها.

الشكل (3-9): جهاز حيود الاشعة السينية.

(2-6-3) المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)

Field Emission-Scanning Electron Microscopes

تــم إجراء اختبار المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) لجسيمات الذهــب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي للسائل (PLAL) بواسطة جهاز من نوع (FEI Inspect F50) المصنع من قبل شركة (FEI) الموجود في إيران - جامعة طهران، مبدأ عمل الجهاز هو المسح بواسطة حزمة إلكترونات تتفاعل مع ذرات العينة تحت الفحص لتنتج إشارات مرتدة من سطح العينة تعطي معلومات عن طبيعة السطح وتكوينه، أي أن الجهاز يلتقط عدة صور لسطح النموذج بالتعاقب، إذ يتم تجميع الصور لتزودنا بصورة شاملة للسطح باللون الاسود والأبيض. الشكل (3-10) يوضح جهاز الماسح الالكتروني المستخدم.

الشكل (3-10): صورة جهاز الماسح الالكتروني.

(3-6-3) المجهر الالكتروني النافذ (TEM)

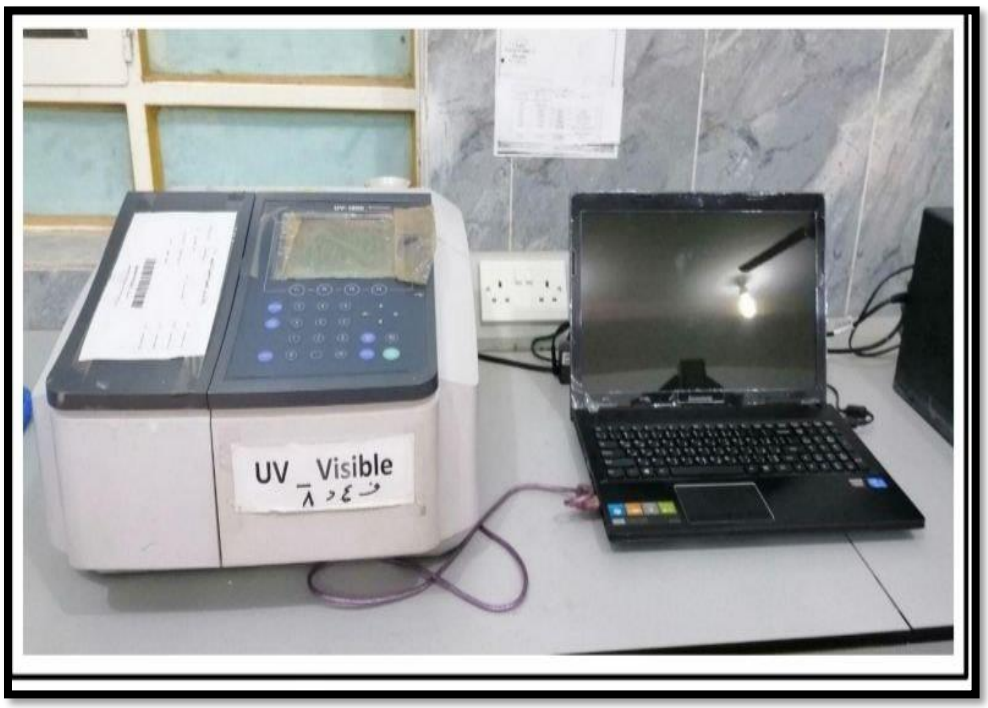
Transmission Electronic Microscopy

تم اجراء فحوصات المجهر الالكتروني النافذ بأستخدام جهاز من نوع (Model: Philips 300nm) والذي يتم باستخدام حزمة من الالكترونات التي تنفذ من خلال عينة المحلول النانوي إذ تحدث عملية التأثر بينها من خلال مرورها مما سيؤدي إلى ظهور صورة تكون خاضعة لعملية تركيز و تضخيم على اجهزة التصوير كالشاشات المفلورة او على فلم فوتوغرافي. تم اجراء فحص عينات محلول جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) في إيران - جامعة طهران. يوضح الشكل (3-11) صورة فوتوغرافية للجهاز.

الشكل (3-11): صورة جهاز المجهر النافذ.

(4-6-3) الفحص البصري Optical Tests

تـــم تسجيل كل من طيف النفاذية (Transmittance Spectrum) وطيف الامتصاصية (Reflectance Spectrum) للعينات البوليمرية النقية والمتراكبة المحضرة في هذه الدراسة كدالة للطول الموجي (Wave Length)، ضمن مدى من الاطوال الموجية (90 – 1100 nm)عند درجة حـــــرارة الغرفة (25 °C)، بواسطـــة استخـــدام جهـــاز المطياف نـــوع (spectrophotometer UV-Visible 1800 double beam) المصنع من قبل شركة (Shimadzu) اليابانية، الموجود في العراق/ كلية العلوم/جامعة ديالى. تم حساب عدة ثوابت بصرية: معامل الامتصاص (Absorption Coefficient (α))، فجوة الطاقة (Energy Gap (E_g)). الشكل (3-12) يوضح مخطط جهاز (UV-VIS) المستخدم.

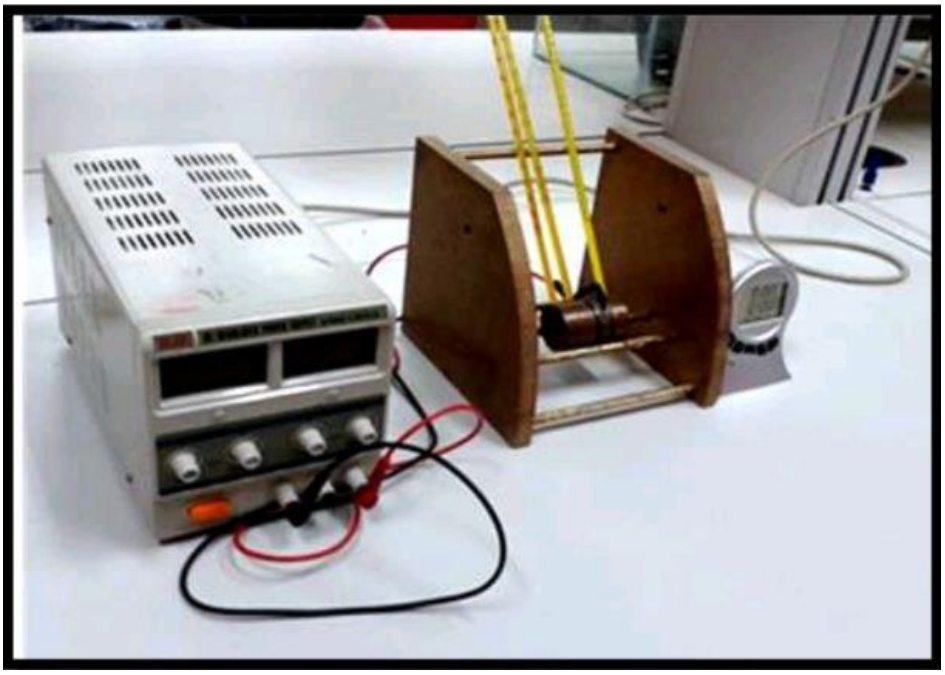


الشكل (3-12): جهاز الفحص البصري.

(3-6-5) جهاز الفحص الحراري Thermal Tests

(3-6-5-1) جهاز التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

في هذا الفحص تم استعمال طريقة قرص لي (Lees Disc) الخاصة بحساب التوصيلية الحرارية للمواد العازلة وذلك باستعمال الجهاز من منشأ انكليزي المصنع من شركة (Griffenand Geody)، كما موضح في الشكل (3-13)، حيث تم حساب التوصيلية الحرارية لغشاء الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي واغشية المتراكب النانوي المدعم بجسيمات الذهب النانوية، حيث يتكون الجهاز من ثلاث اقراص (A, B, C) ومسخن كهربائي (Heart) الى دائرة كهربائية بحيث توضع العينة بين القرصين (A, B) و يوضع المسخن الكهربائي بين القرصين (B, C) وعند بدأ تشغيل مجهز القدرة لتشغيل المسخن الكهربائي (Heater) يتم تسخن الأقراص ويبدأ انتقال الطاقة الحرارة من المسخن الى القرص الذي يليه حتى تصل الى القرص الاخير وعند الوصول الى حالة الاتزان الحراري (Thermal Equilibrium) تسجل قراءة المحارير الموجودة في كل قرص وهي (T_A, T_B, TC)، حيث تم الفحص في العراق/ كلية العلوم – جامعة ديالى.



الشكل (3-13): جهاز قرص لي.

(7-3) التطبيق الحيوي Application of Biological

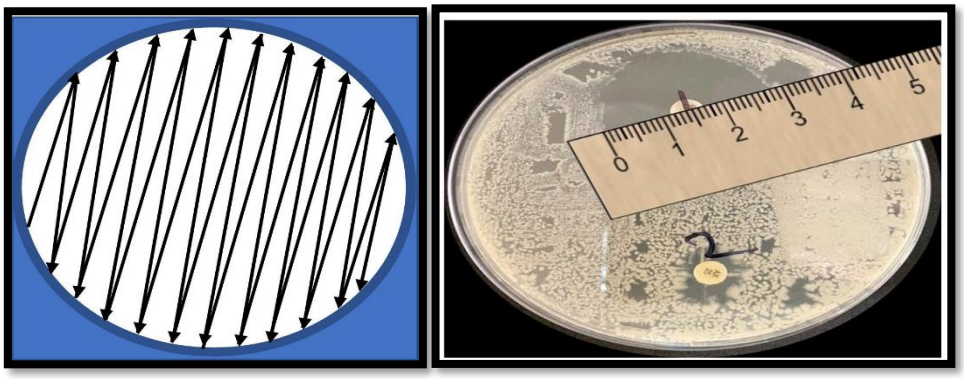
تم اختبار تأثير الفعالية البيولوجية للجسيمات النانوية من الذهب المحضرة عند (500P)، في محلول الماء المقطر(DW) على نوعين من البكتريا (Staph aureus, P .aeruginosa) السالبة والموجبة لصبغة الجرام و المحضرة عند طاقات mJ (550,600,650,700) وبتردد (1Hz).

(1-7-3) تحضير الأوساط الزرعية Culture Preparation of Media

تم تحضير الأوساط الزرعية المستعملة في هذه الدراسة استنادا لتعليمات الشركة المصنعة والمثبتة على العبوات ثم عقمت بدرجة حرارة (121°C) وتحت ضغط باوند/أنج (15) ولمدة (15 min)، حيث نشطت البكتريا في وسط المرق المغذي (Nutrient broth) ثم حضنت بدرجة (37°C) ولمدة (24h) وحفظت في الثلاجة لحين الاستعمال. وحضر الوسط الزرعي للعمل وهو وسط الأكار المغذي (Nutrient agar) وبعد تعقيمه صُب في أطباق بلاستيكية معقمة.

(2-7-3) طريقة تثبيط نمو البكتريا Inhibition Of Bacterial Growth Method

استعملت طريقة الانتشار بالحفر لتحديد تثبيط نمو البكتريا ونشرت خلايا العالق البكتيري لنوعي البكتريا المستعملة في الدراسة بواسطة (Swab) على وسط الأكار المحضر ثم عُملت حفر بحجم قرص المضاد الحيوي وتم اضافة المحلول النانوي المحضر في كل طبق، إذ أختبر تأثير الجسيمات النانوية في تثبيط البكتريا، أيضاً ثم حفظت الأطباق في الحاضنة بدرجة حرارة (37°C) ولمدة (24h) وفي اليوم التالي دونت النتائج من خلال قياس منطقة التثبيط حول كل قرص باستعمال مسطرة كما في الشكل (3-14).



الشكل (3-14): صورة تبين قياس قطر التثبيط.

(3-7-3) الاختبار البايولوجي للمحاليل النانوية

Biological Testing Of Nano-Solutions

تم توظيف جسيمات الذهب النانوية (Au NP) المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي بـ (500P) والمحضرة بمحلول الماء المقطر(DW) وبطاقات مختلفة mJ (550,600,650,700) لتثبيط نـــوعين من البكتريا (P .aeruginosa) من الصـنف السالـــــب للبكتريا (Nagtive Bacteria) و (Staphylococcus aerus) من الصنف المـــوجب للبكتـــريا (Positive Bacteria) من قسم التقانة الأحيائية في الجامعة التكنلوجية، حيت تم استخدام الوسط مولر هنتن اكر (Mueller–Hinton Agar) ذو منشأ (India) كوسط نمو البكتريا ثم تم فرش البكتريا عليه، وفي بداية العمل تمت إذابة (9.5 g) في (250 ml) من الماء المقطر وتم وضعه تحت تأثير حرارة بدرجة (121 ^{o}C) لفترة (15- 20 min) و لتجنب التكتل يجب ان يرج الخليط بشكل مستمر للحصول على الخليط المتجانس من ثم يتم سكب هذا الخليط (Mueller–Hinton Agar) في اطباق بتري بلاستيكية خاصة و معقمة بقطر (6 µm) وتركها لمدة (15- 20 min) لكي تجف وتتصلب بدرجة حرارة المختبر، وبعدما يتم تصلب الخليط في القوالب لفرش البكتريا، حيث تم نقل جزء من العالق البكتيري الذي تم تحضيره مسبقا باستخدام (Swab Sterile) ماسحة قطنية معقمة حيث تم نشره على سطح الوسط الغذائي بالكامل.

الفصل الرابع

النتائج و المناقشة و الاستنتاجات

(1-4) المقدمة Introduction

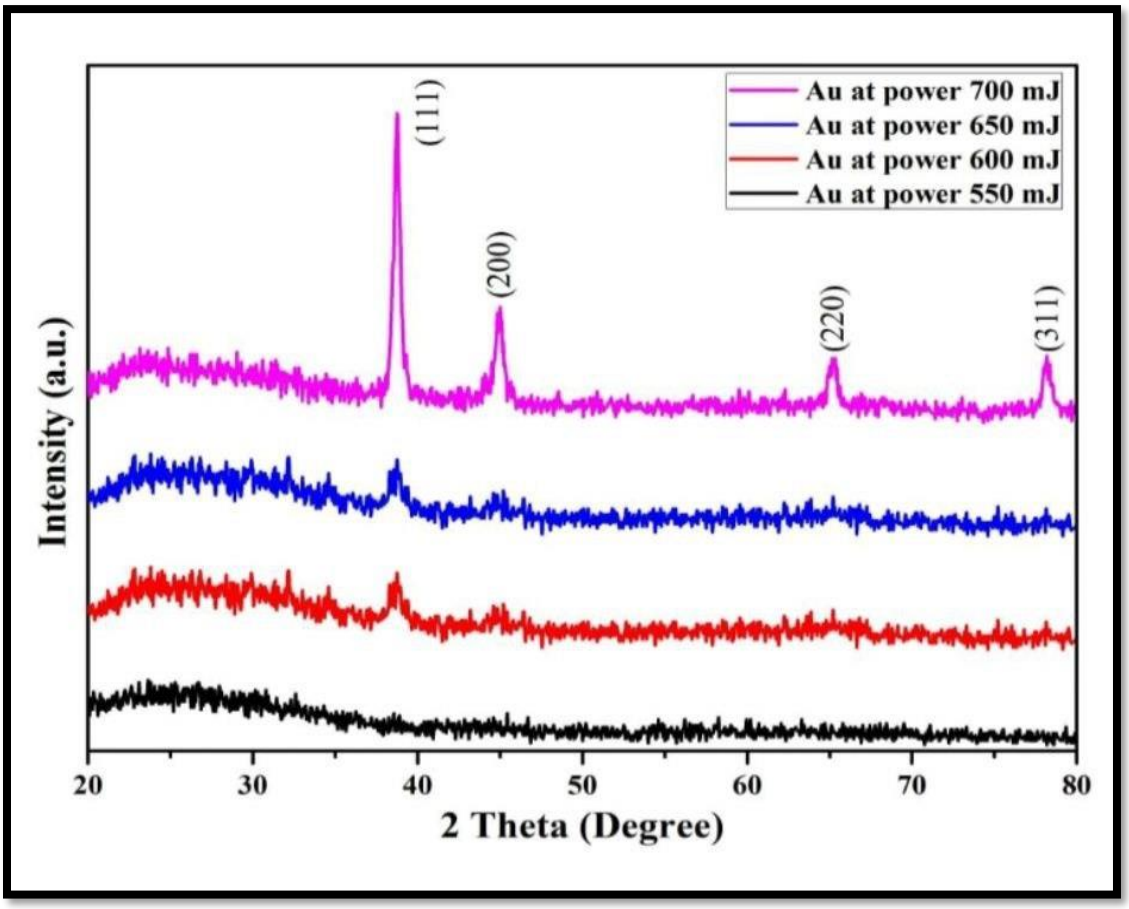
يستعرض هذا الفصل كافة النتائج التي تم التوصل إليها في الدراسة الحالية ومناقشتها، تم توضيح جميع النتائج بالرسوم البيانية لكافة الفحوصات والمتمثلة بالخصائص التركيبية (Structure Properties) والخصائص المورفولوجية (Morphology Properties) والخصائص البصرية (Optical Properties) والخصائص الحرارية (Thermal Properties) للمواد المحضرة في هذه الدراسة، والمتضمنة أغشية الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي بنسب خلط وزنية متساوية والمحضر بطريقة صب المحلول (Solution Casting) والمدعم بنسب مختلفة ml (5, 10, 15) من جزيئات الذهب النانوية (Au NPs) المحضرة بتقنية (PLAL) وبطاقات ليزر مختلفة mJ (550, 600, 650, 700) وعدد نبضات ثابت (500P) وطول موجي (1064 nm)، من أجل دراسة تأثير اختلاف الطاقات (Differencing Energies) ونسب الإضافة (Addition Ratios) على الخصائص التركيبية و البصرية والحرارية لأغشية الخليط البوليمري النقي والمدعم، بالإضافة إلى إختبار تأثير الجسيمات النانوية المحضرة حيوياً على نوعين من البكتريا هما (Staph aureus, p.aeruginosa).

(2-4) الخصائص التركيبية Structural Properties

(1-2-4) حيود الاشعة السينية (XRD) X-ray Diffraction

تم اجراء فحص حيود الاشعة السينية (XRD) للنماذج بطول موجي (λ = 1.54060 A°) وفرق جهد (40 KV). الشكل (4-1) يوضح انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر عند طاقات مختلفة mJ (550, 600, 650, 700). اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية الحصول على القمم التشخيصية (Characteristic Peaks) لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) عند الزوايا (2Θ = 38.39°, 44.75°, 65.96°, 77.84°) عند المستويات البلورية (Crystal Planes) (111) (200) (220) (311) على التوالي، التي تشير الى الحصول على جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) ذات التركيب البلوري المكعب (Cubic Crystal Structure) بمستوى (Space Group) (Fm-3m no.225) وابعاد (a=b=c=4.0699˚A) و زوايا بلورية ($\alpha=\beta=\gamma=$ 90°) عند الطاقات mJ (600, 650, 700) والذي يتطابق مع البطاقة القياسية (JCPDS 01-1172). في حين عند الطاقة (550 mJ) لم تظهر جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بصورة واضحة خلال فحص حيود الاشعة السينية كان التركيب البلوري عشوائي (Amorphous) عند

الطاقة القليله ويتحول إلى متعدد التبلور عند زيادة الطاقة كما مبين في الشكل (4-1)، وهذا يرجع الى ان عند الطاقات العالية فان الليزر يولد حرارة تكون كافية لتشكيل الطور المكعب لجسيمات الذهب النانوية [130]. لم يتم الكشف عن قمم اخرى (Other Peaks) وهذا يشير الى الحصول على جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) النقية (Pure). من النتائج التي تم الحصول عليها تبين ان زيادة طاقة الليزر (Laser Power) ادت الى زيادة تبلور(Crystallization) جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) حيث اصبح الطور اكثر وضوح و اصبحت القمم التشخيصية اكثر حدة وتميز ، وان جسيمات الذهب النانوية تستمر بالنمو البلوري (Crystalline Growth) بنفس الطور المكعب (Cubic Phase) كما مبين بالشكل (4-1).



الشكل (4-1): انماط حيود الاشعة السينية (XRD) لاغشية الذهب النانوي (Au NPs) المحضرة عند طاقات مختلفة (550, 600, 650, 700) mJ.

تم حساب متوسط الحجم البلوري (Average crystalline size) باستخدام معادلة شـــــيرر (Debye-Scherrer) (2-9) لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) ليكون (7.75 nm) (8.5 nm) و

(10.57 nm) و (12.83 nm) عند الطاقات (550, 600, 650, 700) mJ على التوالي، حيث لوحظ زيادة الحجم البلوري مع زيادة طاقة الليزر (Laser Power) وهذا يرجع الى زيادة النمو البلوري (Crystalline growth) نتيجة زيادة درجة الحرارة عند الطاقات العالية وبالتالي زيادة الحجم البلوري (Crystalline Size) [131, 132]. وكما مبين في الجداول (4-1) الذي يستعرض قيم بعض المعلمات البلورية المستخلصة من فحص حيود الاشعة السينية (X-ray Diffraction) لجسيمات الذهب النانوية المحضرة عند طاقات مختلفة.

الجدول (4-1): بعض المعلمات البلورية لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) المحضرة عند طاقات مختلفة.

2Θ (deg) Practical	FWHM (deg)	Crystalline size (nm)	d_{hkl} (°A) Practical	(hkl)
جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) عند الطاقة (700 mJ)				
38.39	0.51014	14.7	2.3428	(111)
44.75	0.63139	11.63	2.0235	(200)
65.96	0.46656	14.36	1.4344	(220)
77.84	0.58069	10.64	1.2261	(311)
جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) عند الطاقة (650 mJ)				
38.39	0.83774	8.95	2.3428	(111)
44.75	0.6988	10.51	2.0235	(200)
65.96	0.56298	11.9	1.4344	(220)
77.84	0.5642	10.95	1.2261	(311)
جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) عند الطاقة (600 mJ)				

38.39	0.77505	9.68	2.3428	(111)
44.75	0.80015	9.18	2.0235	(200)
65.96	0.82547	8.11	1.4344	(220)
77.84	0.87628	7.05	1.2261	(311)
جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) عند الطاقة (550 mJ)				
38.28	0.8391	8.94	2.3493	(111)
44.62	1.1187	6.56	2.0291	(200)

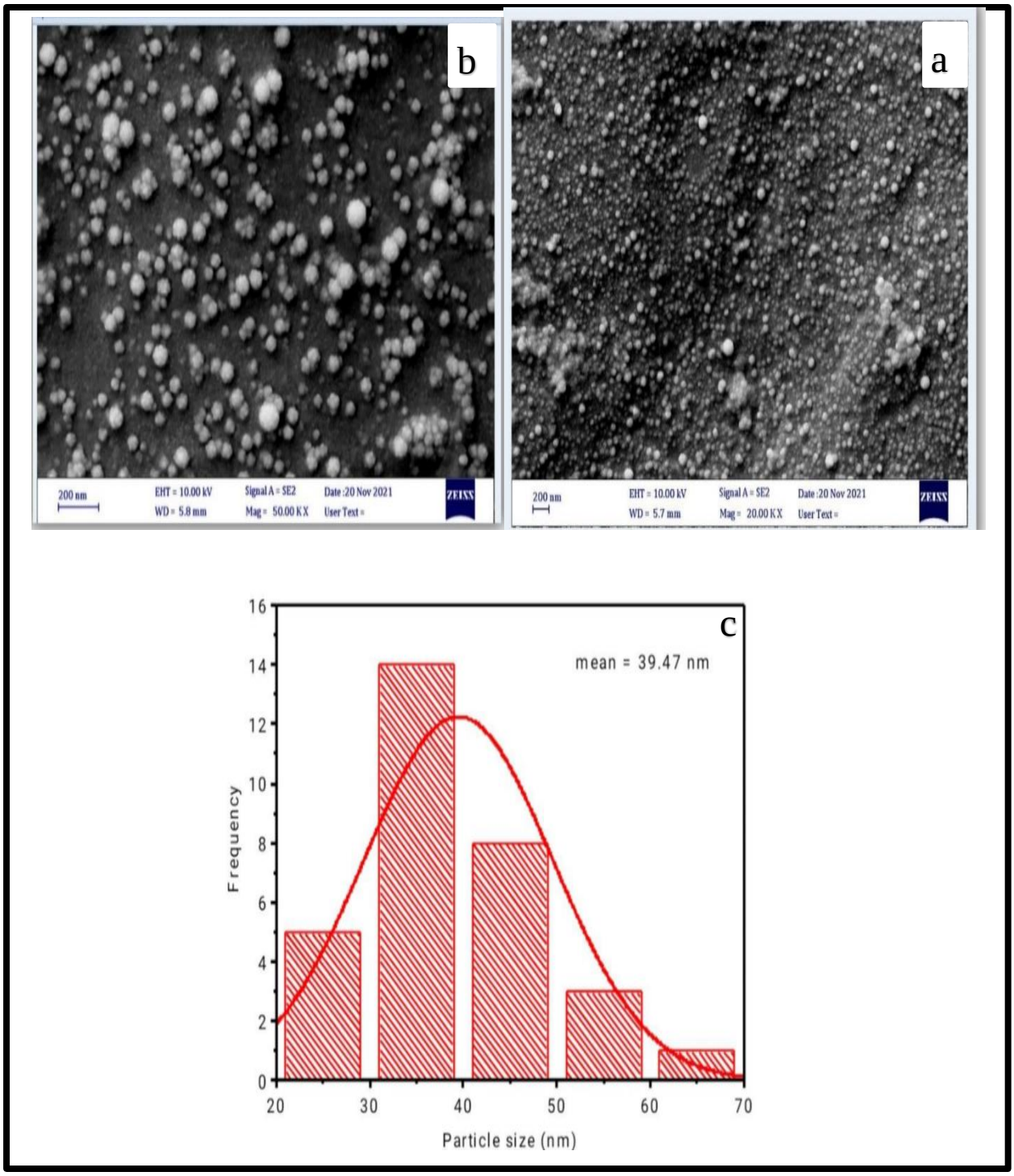
(2-2-4) المجهر الالكتروني الماسح (FE-SEM)

Electron Microscope Scanning Field Emission

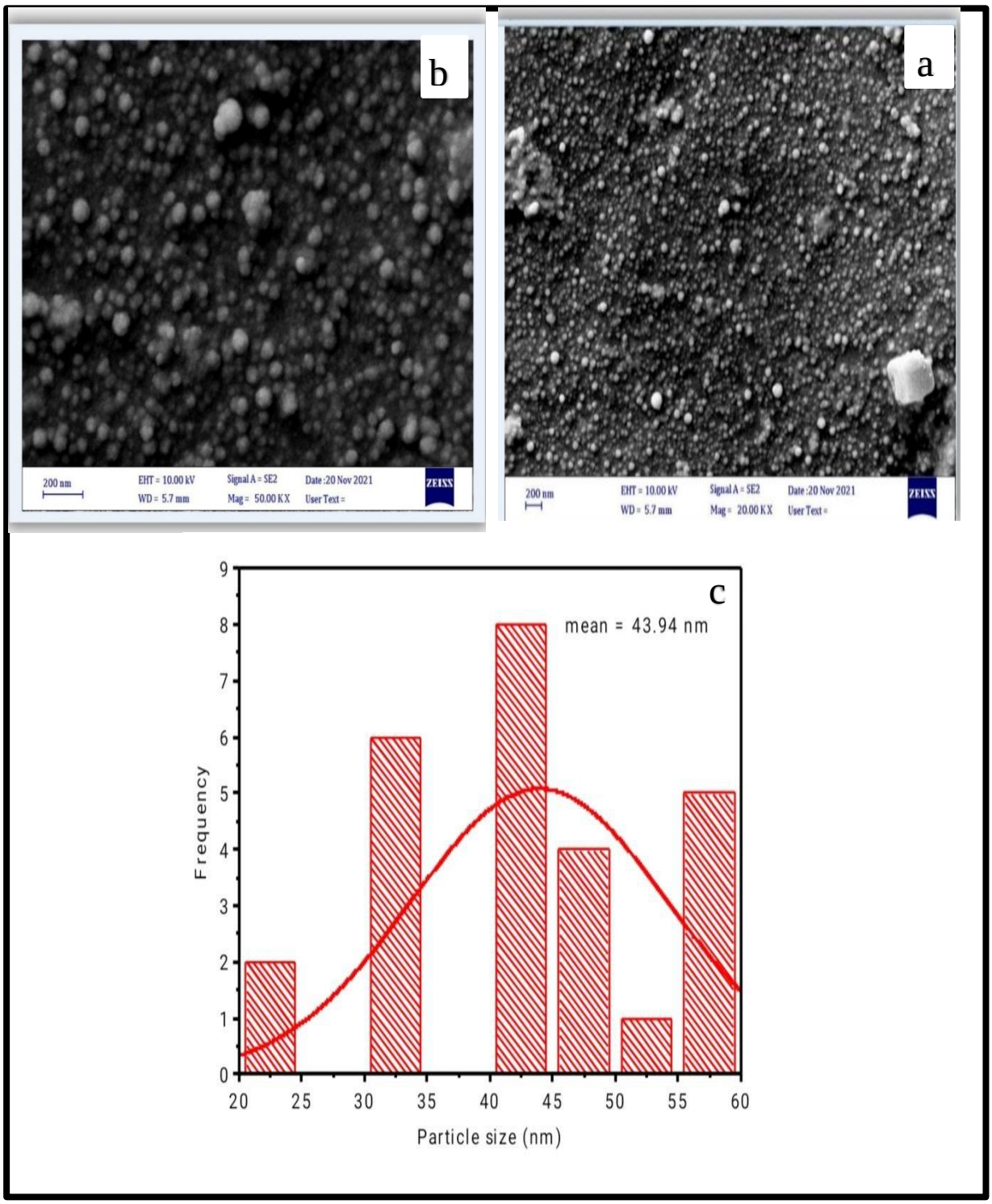
تم إجراء فحص (FE-SEM) لجميع العينات التي تم تحضيرها بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي للسائل (PLAL) لدراسة تضاريس السطح وشكل جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) المحضرة بأربع طاقات مختلفة mJ (550, 600, 650, 700). بينت التشكيلات السطحية من خلال صور المجهر الالكتروني وقوة تكبير (20,50 kx)، تبين الاشكال (4-2) أن دقائق الذهب المحضرة باستخدام طاقة مقدارها (550MJ) تملك أشكال كروية (Spherical) وشبه كروية (Semi - Spherical) متجانسة ونلاحظ عند زياده مقدار الطاقة تزداد التكتلات للدقائق النانوية المحضرة كما هو موضح في الأشكال (4-5) و (4-4).

تم حساب التوزيع الحجمي لدقائق الذهب المحضرة بطاقات مختلفة، حيث اظهرت نتائج الفحص زياده في قيم متوسط الأقطار لدقائق الذهب المحضرة مع زيـــادة طاقة الليزر المستخدمة في تحضير هذه الدقائق، حيث بلــغ مقـــدار متوســـط القطـــر nm (39, 43, 45, 47) عند الطاقات mJ (550, 600, 650, 700) على التوالي وان توزيع الاقطار يتراوح بيـــن (20 - 70 nm) عـــند الطاقة (550 mJ)، nm (20-60) عنـــد الطاقة (600 mJ) و(20- 65 nm) عند الطاقة (650mJ) و (20-100 nm) عند الطاقة (700mJ). وأن هذه الزيادة في الاقطار يعزى الى زيادة تركيز الجسميات النانوية وبالتالي هذا يعزز إلى كثرة الاصطدامات بين الجسيمات النانوية المتولدة [133, 25] . ففي الاستئصال بالليزر أهم العوامل التي

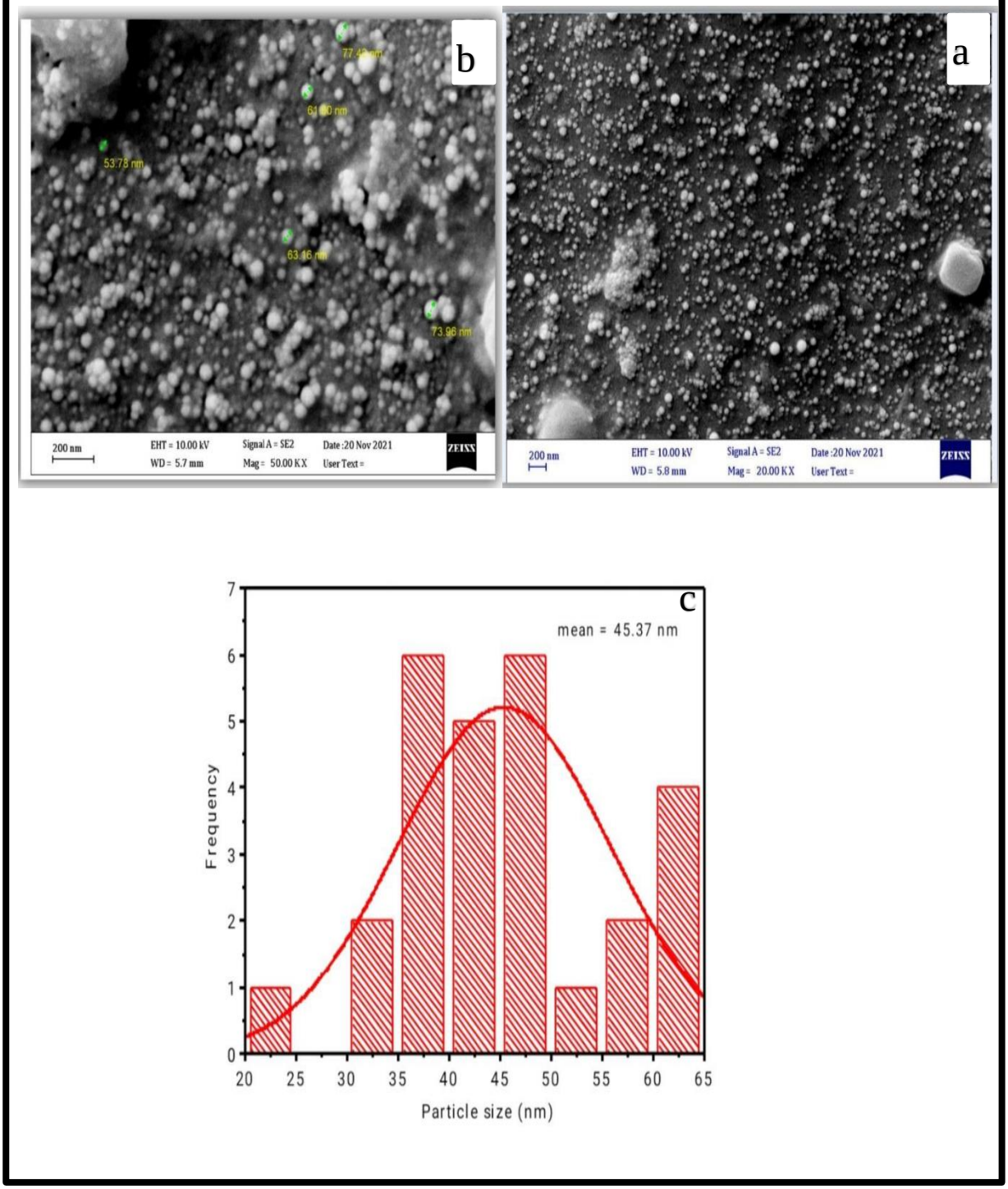
تؤثر على الحجم والشكل هي طبيعة مصدر الليزر والوسط السائل ومعدل تكرار النبضات وطول موجة الليزر. وقد وثقت العديد من الدراسات السابقة أن تكون الجسيمات النانوية المعدنية عن طريق الاستئصال بالليزر يحدث بسبب حرارة عمود البلازما [134]. وتعتمد آلية تكوين الجسيمات النانوية بعد الانتهاء من عملية الاستئصال على عمليتين وهما عمليات التنوي والنمو للجسيمات وتبدأ عملية التنوي بمجرد ان تتجمع الذرات أو النوى المستأصلة ثم يليها أندماج لهذه النوى بالتالي تنتج جزيئات أكبر. وكذلك يمكن تفسير شكل وحجم دقائق الذهب النانوية المستأصلة بالليزر عن طريق تغيير قطر حجم النبضة وضبط البعد البؤري للعدسة ويعتمد حجم دقائق الذهب النانوية على كثافة ذرات المعدن أثناء عمليات التنوي والنمو ودرجة الحرارة [135].



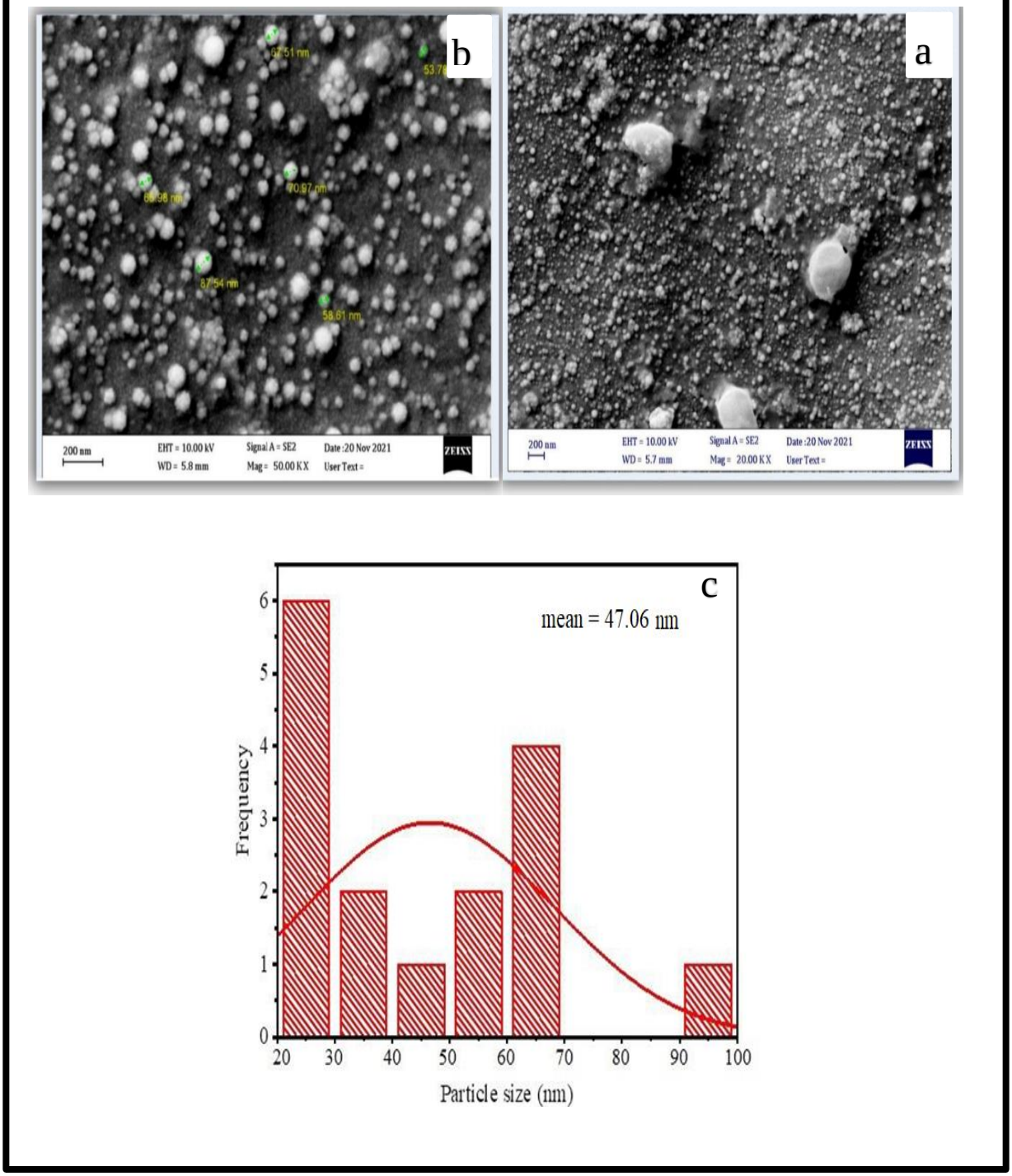
الشكل (4-2): صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (550mJ) وعدد نبضات ثابت (500P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات.



الشكل (4-3): صور(FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (600mJ) وعدد نبضات ثابت (500 P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات.



الشكل (4-4): صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (650mJ) وعدد نبضات ثابت (500 P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات.

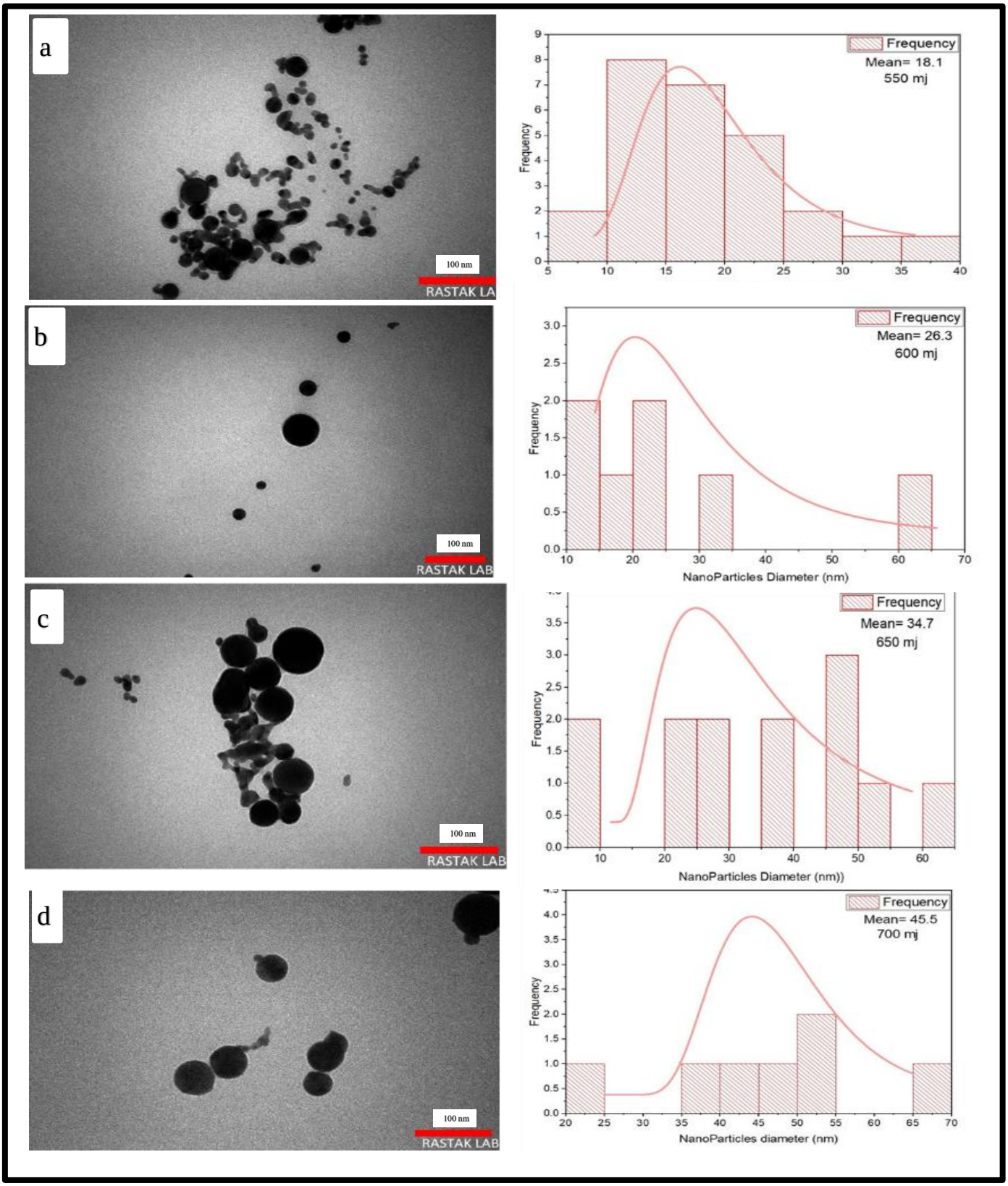


الشكل (4-5): صور (FE-SEM) لجسيمات الذهب النانوية عند طاقة (700mJ) وعدد نبضات ثابت (500 P) a- قوة تكبير (20 kx) b- قوة تكبير (50 kx) c- المدرج الاحصائي لتوزيع الجسيمات.

(3-2-4) المجهر الالكتروني النافذ (TEM)

Transmission Electron Microscopy

من أجل تشخيص شكل وحجم جسيمات الذهب النانوية والمحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (PLAL) وباستخدام طاقات مختلفة mJ (550, 600, 650, 700) وطول موجي (1064 nm) وعدد نبضات ثابت (500P) وتردد (1HZ). حيث يبين الشكل (4-6) إن شكل دقائق الذهب النانوية هو كروي (Spherical) وشبه كروي (Semi-Spherical) ونلاحظ من خلال الاشكال زيادة في حجم الجسيمات النانوية مع زيادة طاقة الليزر على حالات البلازما أثناء عملية الاستئصال بالليزر في الماء النقي (DW) وهذه النتيجة تتشابه في السلوك مع ما تم الحصول عليه مع دراسات سابقة [36]. يوضح الشكل (4-6) أن الأحجام الحبيبية لدقائق الذهـــب النانوية (Au NPs) هي nm (18, 26, 45, 47) للطـــاقات mJ (550, 600, 650, 700) على التوالي. ونلاحظ أن أقل حجم حبيبي هو (18 nm) يعود إلى الطاقة (550 mJ)، وعند زيادة طاقة الليزر تزداد تراكيز دقائق الذهب النانوية المستأصلة داخل الماء المقطر وذلك يؤدي إلى زيادة في حجم دقائق الذهب والتي تميل إلى التجمع [136].



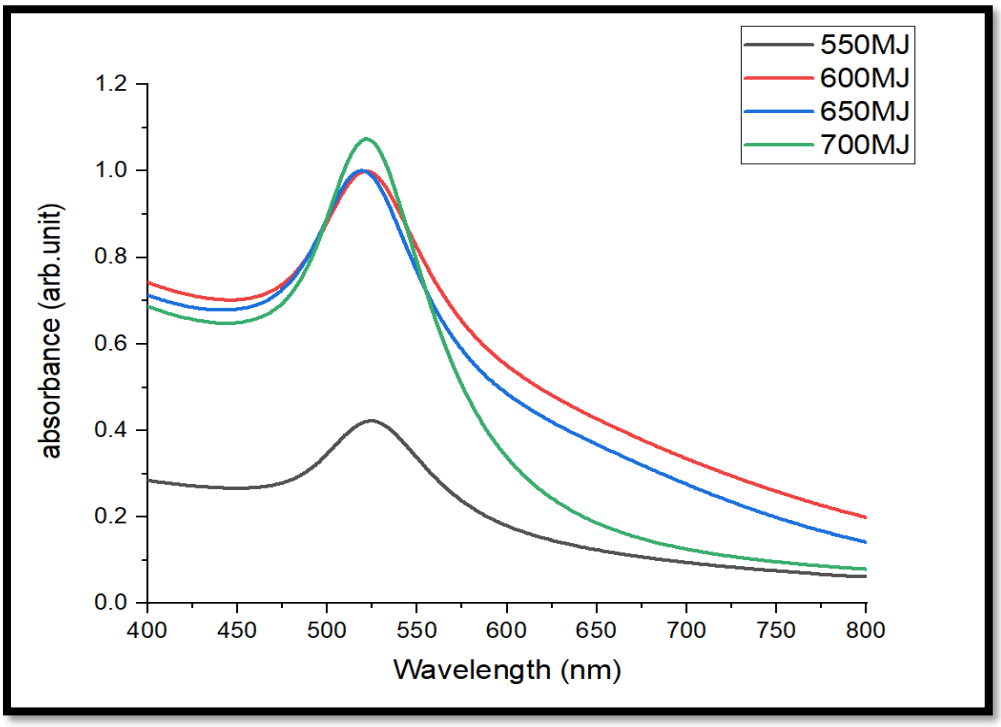
الشكل (4-6): صور TEM لجسيمات الذهب النانوية والتوزيع الحجمي بطاقات (a-550 mJ, b- 600 mJ, c- 650 mJ, d- 700 mJ).

(3-4) تأثير طاقة الليزر على رنين البلازمون السطحي

The Effect of Laser Energy on Surface Plasmon Resonance

ان دراسة تأثير تغير طاقة الليزر على اطياف الامتصاص يعتبر العامل الاكثر اهمية الذي يؤثر على خصائص الجسيمات النانوية (NPs) من حيث الحجم (Size) والتركيز (Concentration). بعد تحضير المحاليل الغروية التي تحتوي على الجسيمات النانوية لمعدن الذهب (Au) بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي للسائل (PLAL) والمغمورة في محلول الماء المقطر (DW) باستخدام طاقات استئصال مختلفة (550, 600, 650, 700) mJ وبطول موجي (1064nm) وتردد (1HZ) وعدد نبضات ثابت (500P)، تبين انه عند زيادة طاقة الاستئصال لليزر حصل تغير تدريجي في لون المحلول من الوردي الفاتح الى الأحمر وسبب اختلاف اللون سببه اختلاف الابعاد البلورية للمادة النانوية كما يوضح ذلك الشكل (3-3)، وهذا يفسر تكون محلول يحتوي على جسيمات نانوية معدنيه من المعدن الذي تمت ازالته بالاستئصال. وأن هذا التغير يعزى إلى تذبذب الالكترونات على سطح جسيمات الذهب وكذلك زيادة في الحجم الحبيبي للذرات المستأصلة عن طريق عملية التجميع (Aggregated) بزيادة طاقة الليزر المستخدمة [137]. من خلال نتائج الفحص الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) لمحلول (Au NPs) التي يوضحه الشكل (4-7)، تبين ظهور قمم واضحة عند الطول الموجي المحصور بين nm (519-523) ضمن منطقة الأشعة المرئية وهذا يدل على تكون المعدن المميز. عند إنهيار الفقاعة تتولد طاقه كبيرة تؤثر هذه الطاقة على خصائص تكوين الجسيمات النانوية المتولدة وان هذه الفقاعات المتولدة من الاستئصال بالليزر لها القابلية على حد انتاجية الجسيمات بواسطة تشتت طاقات الليزر بعد إنْ تنهار الفقاعة فإن (NPs) ستتولد في السائل ويستمر هذا النمو لفتره محددة بعد تكثيف الذرات المستأصلة ثم بعد ذلك يتم دمج الجزيئات معا بسبب ارتفاع درجة الحرارة وعند زيادة الطاقة يزداد حجم الجسيمات النانوية حيث أن الجسيمات المتولدة لها القابلية على امتصاص طاقة الليزر، وعند زيادة طاقة الاستئصال فإنَّ الذرات المستأصلة في السائل يزداد تركيزها وأن معدل الطرد ينخفض. إنّ الاستئصال من الممكن إنْ تقل كفاءته للهدف المعدني بسبب تأثرها بعوامل عده منها زيادة الانتشار المتكون بسبب تغير الاستقطاب وتركيزها العالي في المحلول والعيوب السطحية، ان قمم الامتصاص تظهر في المنطقة المرئية عند طول موجي (520 nm) نتيجة لامتصاص (SPR) وهذا يعتبر من خصائص امتصاص معدن الذهب [138]. يبين الجدول (2-4) قيم الامتصاصية لطاقات الاستئصال المختلفة حيث تؤدي زيادة طاقة الاستئصال لليزر إلى زيادة شدة الامتصاصية وهذا السلوك مشابه للسلوك في الدراسة السابقة [38].

ويشير وجود ذروة رنين البلازمون السطحي (SPR) الى ان الجسيمات النانوية المتكونة كانت كروية (Spherical) او شبه كروية (Semi-spherical) وتم التحقق من ذلك من خلال نتائج فحص (FE-SEM) حيث لاحظنا عدم تغير لون المحلول الذي يحتوي على جسيمات(Au NPs) ذات الشكل الكروي حتى بعد مرور (5 اشهر) تقريبا من التحضير والخزن في درجة حرارة الغرفة مما يؤكد الثبات القوي لجسيمات (Au NPs) المحضرة بتقنية (PLAL).



الشكل (4-7): التحليل الطيفي لجزيئات (Au NPs).

الجدول (4-2): قيم النتائج التجريبية لرنين البلازمون وشدة الامتصاصية للطول الموجي (1064 nm).

جسيمات المادة النانوية	عدد نبضات الليزر	طاقة الليزر mJ	رنين البلازمون SPR(nm)	الامتصاصية
Au	500 Pulse	550	523	0.422
		600	521	1.000
		650	519	1.001
		700	521	1.074

(4-4) الخصائص البصرية Optical Properties

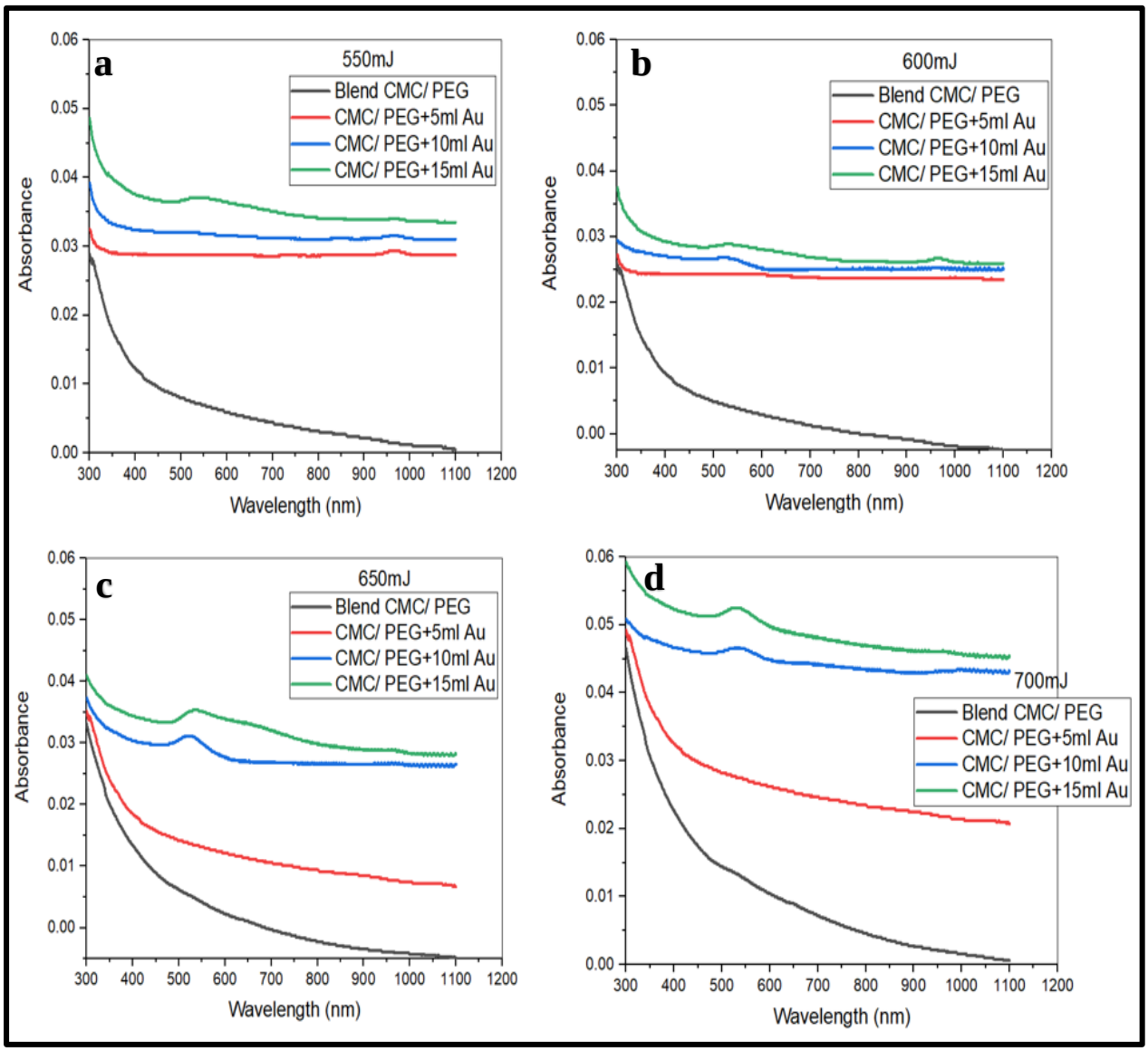
تمت دراسة الخصائص البصرية للخليط البوليمري النقي (CMC/PEG) والمدعم بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) المحضرة بتقنية (PLAL) وبنسب حجمية مختلفة ml (5, 10, 15) وطاقات ليزر مختلفة mJ (550, 600, 650, 700)، تم حساب الثوابت البصرية المتضمنة طيف الامتصاصية وطيف النفاذية ومعامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية. أن الغاية من دراسة هذه الخصائص للنماذج البوليمرية النقية والمدعمة هو لبيان مدى تأثير تدعيم الجسيمات النانوية على بعض الخصائص البصرية لهذه المواد.

(4-4-1) طيف الامتصاصية Absorbance Spectrum

تم دراسة طيف الامتصاصية لأغشية الخليط البوليمري النقي (CMC/PEG) والمدعم بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بنسب حجمية مختلفة ml (5, 10, 15) والشكل (4-8) يوضح طيف الامتصاصية للمتراكبات النانوية كافة كدالة للطول الموجي، حيث بينت النتائج بصورة عامة زيادة الامتصاصية عند التدعيم بجسيمات الذهب النانوية إلى الخليط البوليمري (CMC/PEG) ويمكن تفسير ذلك بانه عند الطول الموجي العالي لا تملك الفوتونات الساقطة طاقة كافية للتفاعل مع الذرات وبنقصان الطول الموجي ينتقل الفوتون ويحدث تفاعل بين الفوتون الساقط والمادة وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة الامتصاصية. بعبارة أخرى تمتص الالكترونات الحرة الضوء الساقط وبالتالي تزداد قيم الامتصاصية بزيادة نسبة التدعيم بالجسيمات النانوية (Au NPs) [139]. وبمقارنة الامتصاصية بزيادة النسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) نجد أن الامتصاصية تكون بأعلى قيمة عند النسبة (15ml) للطاقة (700mJ) كما يوضح ذلك الشكل(8-4d)، ويعزى ذلك إلى أن الامتصاصية عند اي طول موجي تعتمد على عدد الدقائق الواقعة في طريق الضوء الساقط (اي تعتمد على نسبة التدعيم) وكذلك تعتمد على طول المسار الضوئي المار خلال الغشاء وان الفوتونات التي تملك طاقة كافية بإمكانها تكوين زوج (إلكترون- فجوة) يؤدي إلى إنتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل الذي يؤدي بدوره إلى حدوث عملية امتصاص للضوء. أن أطياف الامتصاص لجسيمات (Au NPs) عند النسبة ml (10, 15) لجميع الطاقات تظهر ذروة امتصاص في المنطقة المرئية تساوي (531 nm) حيث يعزى سبب ظهور هذه الذروة هو بسبب رنين البلازمون السطحي (SPR) لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) [140].

عندما تتم إضافة جسيمات (Au NPs) إلى الخليط البوليمري(CMC/PEG) نلاحظ زيادة في الامتصاصية حيث تُزاح حافة الامتصاص نحو الاطوال الموجية الأطول والسبب في ذلك يعود إلى تغير لون

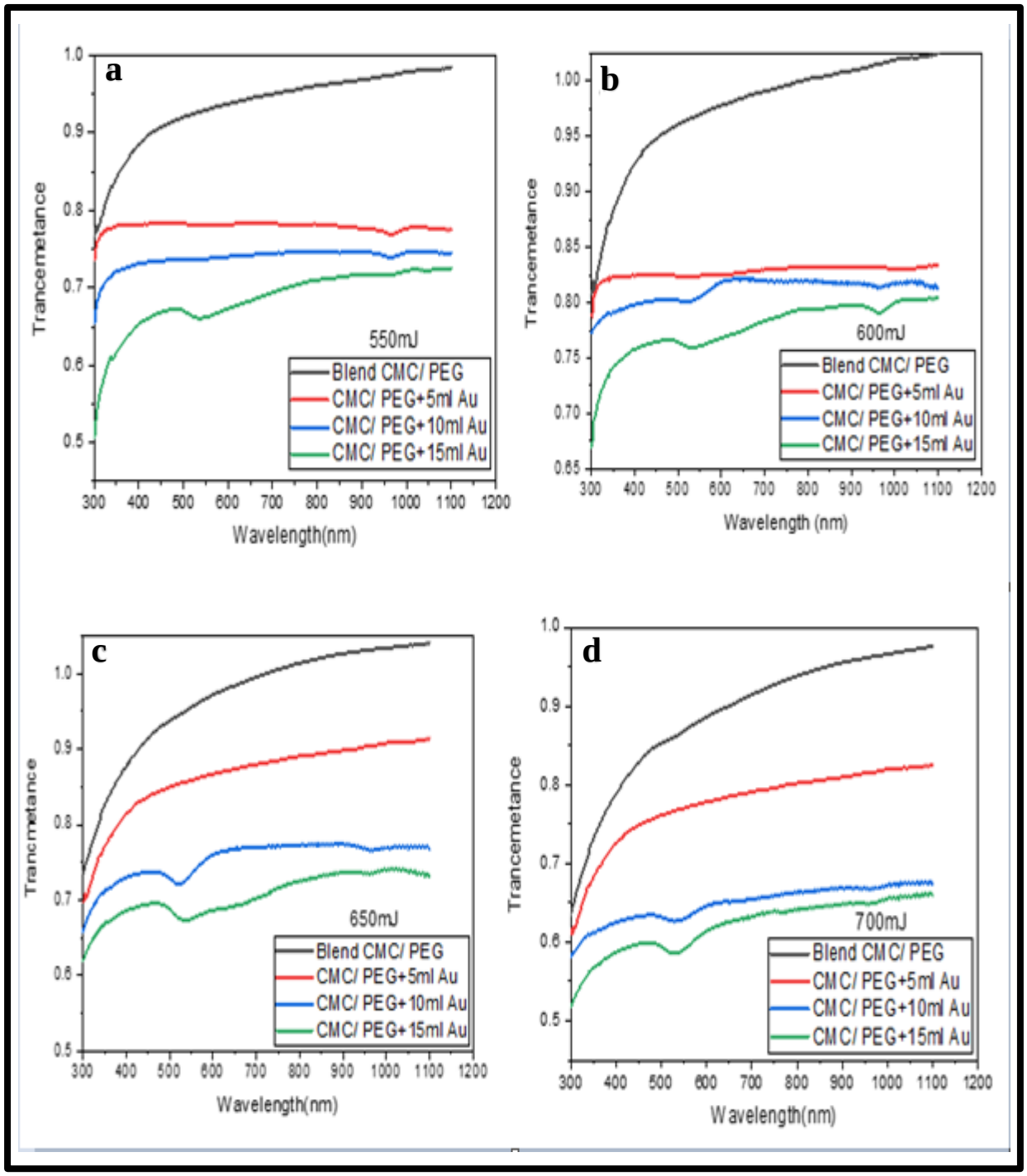
العينة من الوردي الفاتح إلى الأحمر بسبب اختلاف طاقات الاستئصال وهذا التغير في اللون يدل على زيادة عدد الجسيمات داخل الخليط البوليمري [140].



الشكل (4-8): طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية المتراكب البوليمري (CMC/PEG-Au) بطاقات ليزر مختلفة ونسب حجمية مختلفة.

(2-4-4) طيف النفاذية Transmittance Spectrum

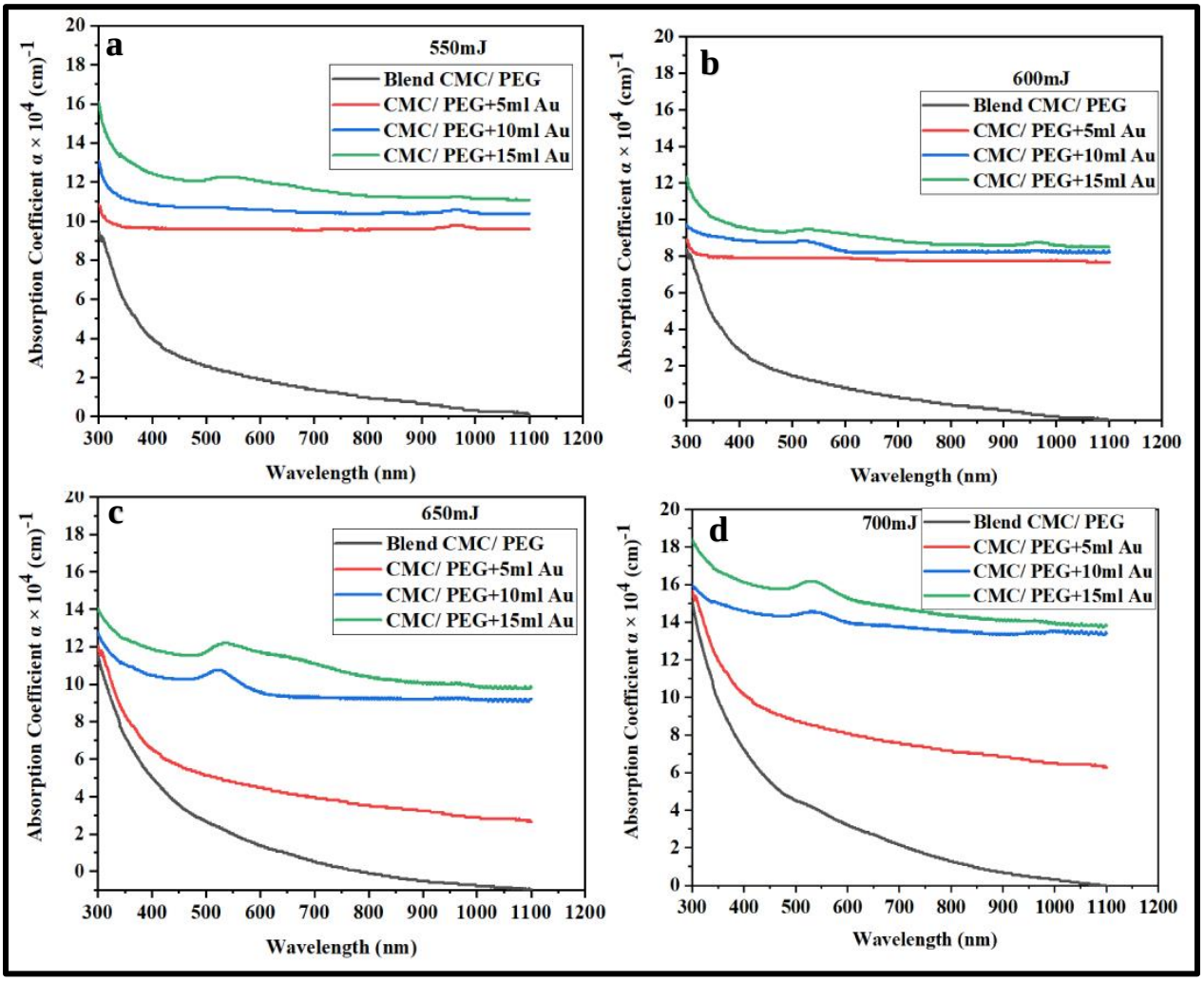
تم حساب طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي والمدعم بجسيمات (Au NPs) بنسب حجمية مختلفة (5, 10, 15) ml والمحضر بطاقات استئصال مختلفة (550, 600, 650, 700) mJ من خلال طيف النفاذية في الشكل (4-9) نلاحظ بصورة عامة أن غشاء الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي ذو نفاذية عالية للضوء المرئي وتنخفض بنقصان الطول الموجي ويبقى هذا السلوك لكافة النماذج وتقل بزيادة تراكيز دقائق الذهب النانوية المضافة، ويعود السبب في ذلك إلى أن إضافة جسيمات (Au NPs) التي تحتوي على وفرة من الالكترونات الحرة في مداراتها الخارجية التي تستطيع أن تمتص الطاقة الكهرومغناطيسية للضوء الساقط ومن ثم إنتقال الالكترونات إلى مستويات طاقة اعلى، وهذه العملية لا يصاحبها انبعاث إشعاع لأن الالكترونات المنتقلة للمستويات العليا قد احتلت مواقع شاغرة من حزم الطاقة وبالتالي فإن جزء من الضوء الساقط سوف يمتص من قبل المادة ولا يخترقها لتقوم جسيمات الذهب النانوية بأشغال المواقع المتبقية من سلاسل البوليمر خاصة عند الأطول الموجية الأقصر. من الشكل(4-9) نلاحظ امتلاك الخليط البوليمري النقي(CMC/PEG)، أعلى قيمة للنفاذية ويعود السبب في ذلك لعدم وجود الالكترونات الحرة (اي بمعنى أن الالكترونات ترتبط بالذرات بواسطة الأواصر التساهمية)، ويحدث هذا بسبب كسر الربط الإلكتروني واتجاه الالكترون نحو حزمة التوصيل يحتاج إلى فوتون ذو طاقة عالية [141].



الشكل (4-9): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية المتراكب البوليمري (CMC/PEG-Au) بطاقات ليزر مختلفة ونسب حجمية مختلفة.

(3-4-4) معامل الامتصاص Absorption Coefficient

تم حساب معامل الامتصاص (cm^{-1}) α باستخدام العلاقة (2-11) لغشاء الخليط البوليمري النقي (CMC/PEG) والمدعم بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بنسب حجمية مختلفة (5, 10, 15) ml والمحضرة بطاقات استئصال مختلفة (550, 600, 650, 700) mJ، من خلال الشكل (4-10) نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الليزر نتيجة لزيادة الحجم الحبيبي للجسيمات، أما الشكل (4-10a) يوضح أن معامل الامتصاص في الطاقة المنخفضة (550mJ) والنسبة الحجمية (5ml) يكون قليل وهذا يعني أن طاقة الفوتون غير كافية لنقل الالكترون من حزمة التكافؤ لحزمة التوصيل، أما في الشكل (4-10) وعند الطاقات الاعلى (650, 700) mJ وزيادة نسبة التدعيم الى (10, 15) ml فان معامل الامتصاص يكون أكبر وهذا يعني إمكانية كبيرة للانتقال الالكتروني وبناء على ذلك فإن طاقة الفوتون الساقط تكون كافية لتحريك الالكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل اي بمعنى آخر أن طاقة الفوتون الساقط هي أكبر من فجوة الطاقة. يشير معامل الامتصاص لأغشية الخليط البوليمري (CMC/PEG) والمدعم بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بنسب حجمية مختلفة هي اكبر من (10^4 cm^{-1}) أي ($\alpha > 10^4$) وهذا يشير إلى أن التحولات الالكترونية هي مباشرة [24].



الشكل (4-10): معامل الامتصاص الطيفي كدالة للطول الموجي لأغشية المتراكب البوليمري (CMC/PEG-Au) بطاقات ليزر مختلفة ونسب حجمية مختلفة

(4-4-4) فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح

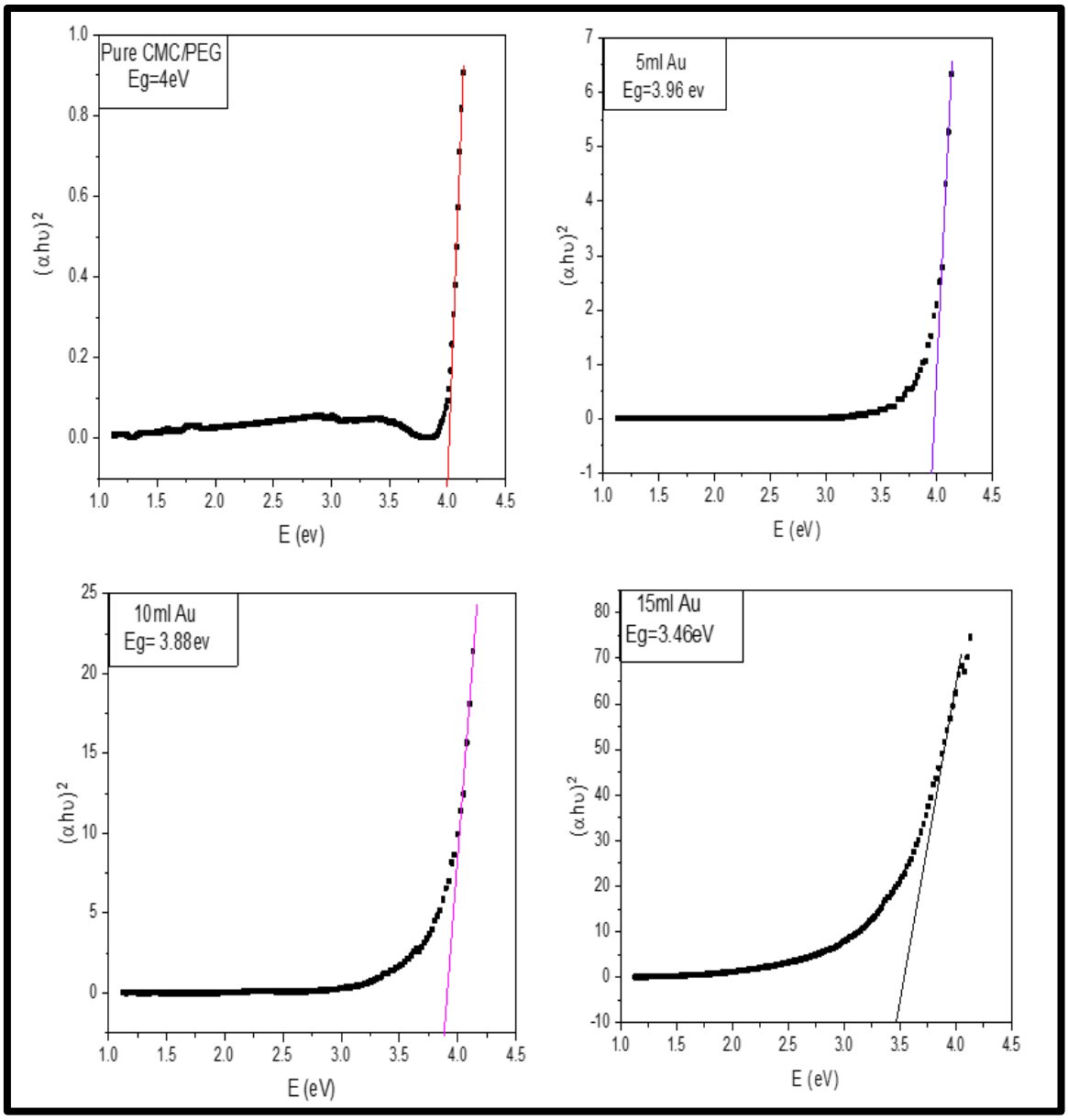
Allowable Direct Transmission Energy Gap

تم حساب فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقال المباشر المسموح باستخدام العلاقة(2-10) اذ ان (r=1/2) والاشكال (4-11)،(4-12)،(4-13)،(4-14) توضح العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون ($h\upsilon$) لأغشية الخليط البوليمري النقي (CMC/PEG) والمدعم بنسب حجمية مختلفة ml (5, 10, 15) من جسيمات الذهب النانوية (Au NPs) والمحضرة بطاقات استئصال مختلفة mJ (550, 600, 650, 700) نلاحظ من خلال الجدول (4-3) أن قيمة فجوة الطاقة لغشاء الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي كانت (4 eV)

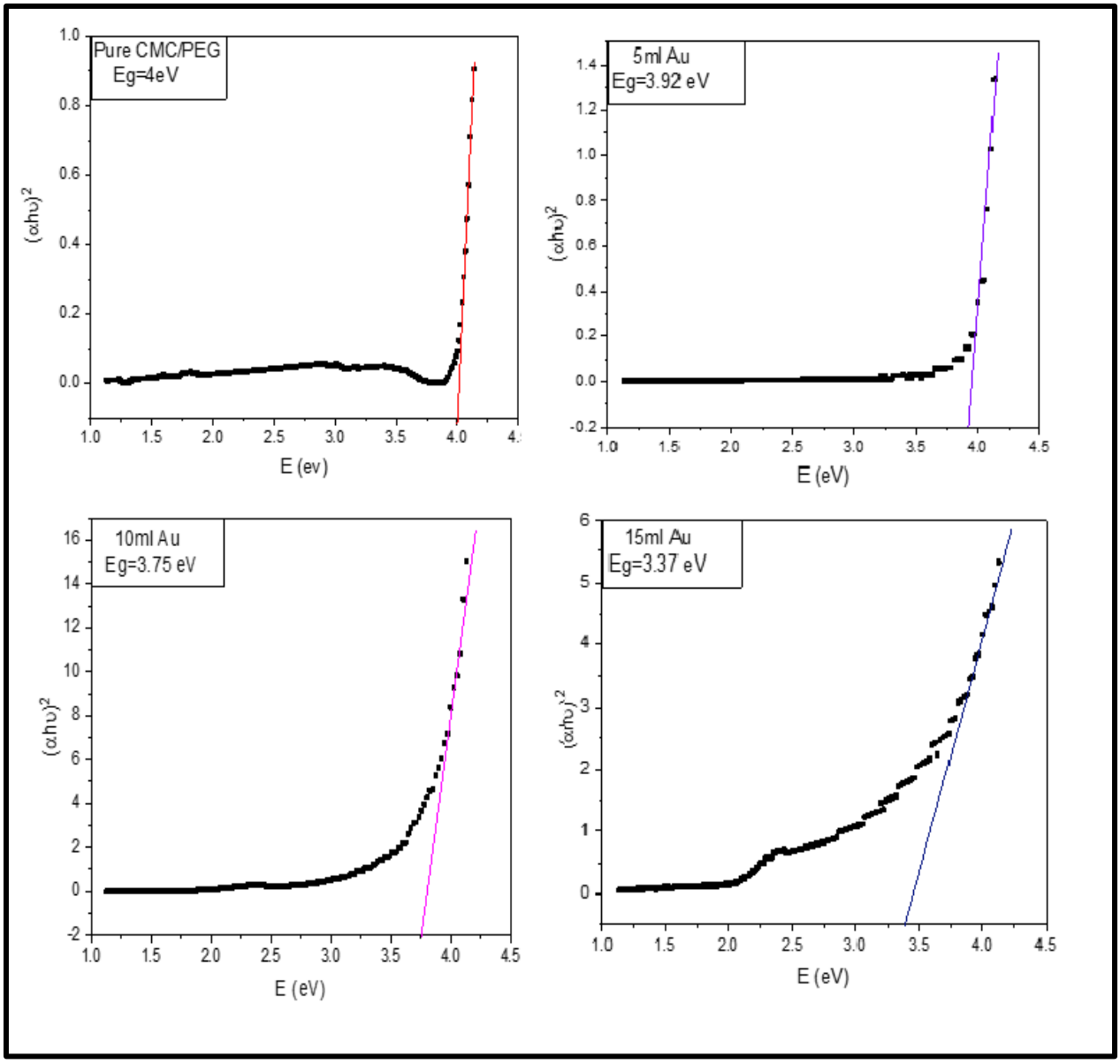
وهذه النتيجة متفقة تقريبا مع الدراسة السابقة [36]. ولكن بعد التدعيم بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة بصورة عامة بدأت بالانخفاض تدريجياً بزيادة محتوى جسيمات الذهب النانوية المضافة. إن تفسير هذا التناقص الحاصل في قيم فجوة الطاقة يعزى إلى حصول تغير في موضع مستويات الطاقة البصرية التي تسمح بمرور الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل بسهولة بسبب نقصان حاجز الجهد بينهما وبالتالي تسهيل انتقال حاملات الشحنة بين المستويين الموضعيين [20]. الجدول (4-3) يبين أن أقل قيمة لفجوة الطاقة كانت عند النسبة الحجمية (15ml) عند الطاقة (700 mJ) حيث تؤدي زيادة نسبة جسيمات (Au NPs) في الخليط البوليمري في التأثير على قيم فجوة الطاقة البصرية حيث تنخفض القيمة لتصل إلى (3.21 eV) (اي يعتمد التوصيل الالكتروني على نسب التدعيم) وتوفر زيادة نسبة دقائق المادة النانوية المضافة في حدوث مسارات إلكترونية في البوليمر مما يسهل عبور الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل حيث تعتبر هي المسؤولة عن تكوين بعض العيوب الموضعية داخل غشاء الخليط البوليمري فتقل فجوة الطاقة البصرية [142, 36].

الجدول (4-3): قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية المتراكبات (CMC/PEG-Au) مع النسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية (Au NPs).

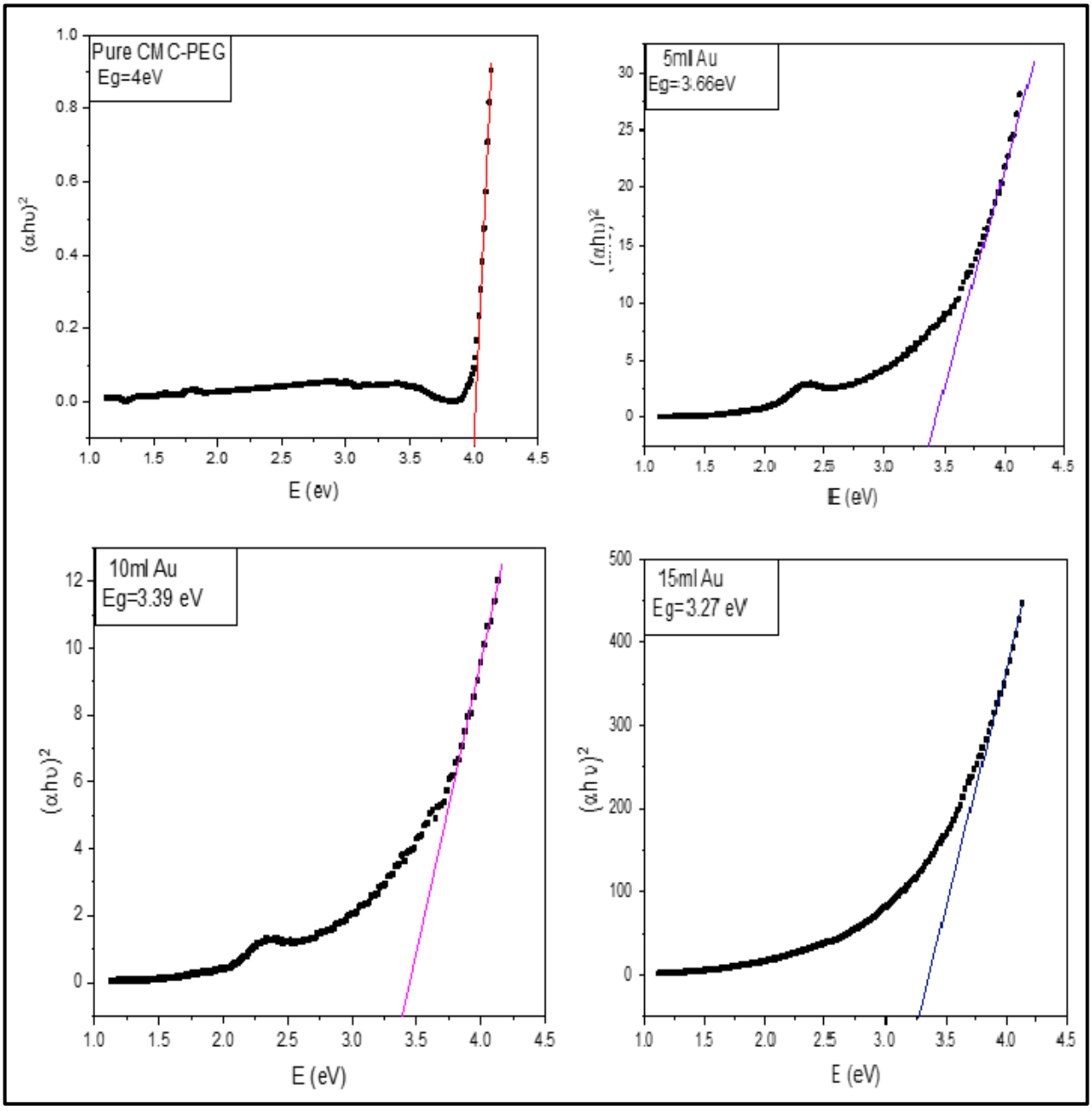
النسب الحجمية للخليط البوليمري CMC/PEG	النسبة الحجمية لـ Au NPs	550mJ E_g^{direct} (eV)	600mJ E_g^{direct} (eV)	650mJ E_g^{direct} (eV)	700mJ E_g^{direct} (eV)
15 ml	Pure	4	4	4	4
	5 ml	3.955	3.92	3.66	3.61
	10 ml	3.88	3.75	3.39	3.37
	15 ml	3.46	3.37	3.27	3.21



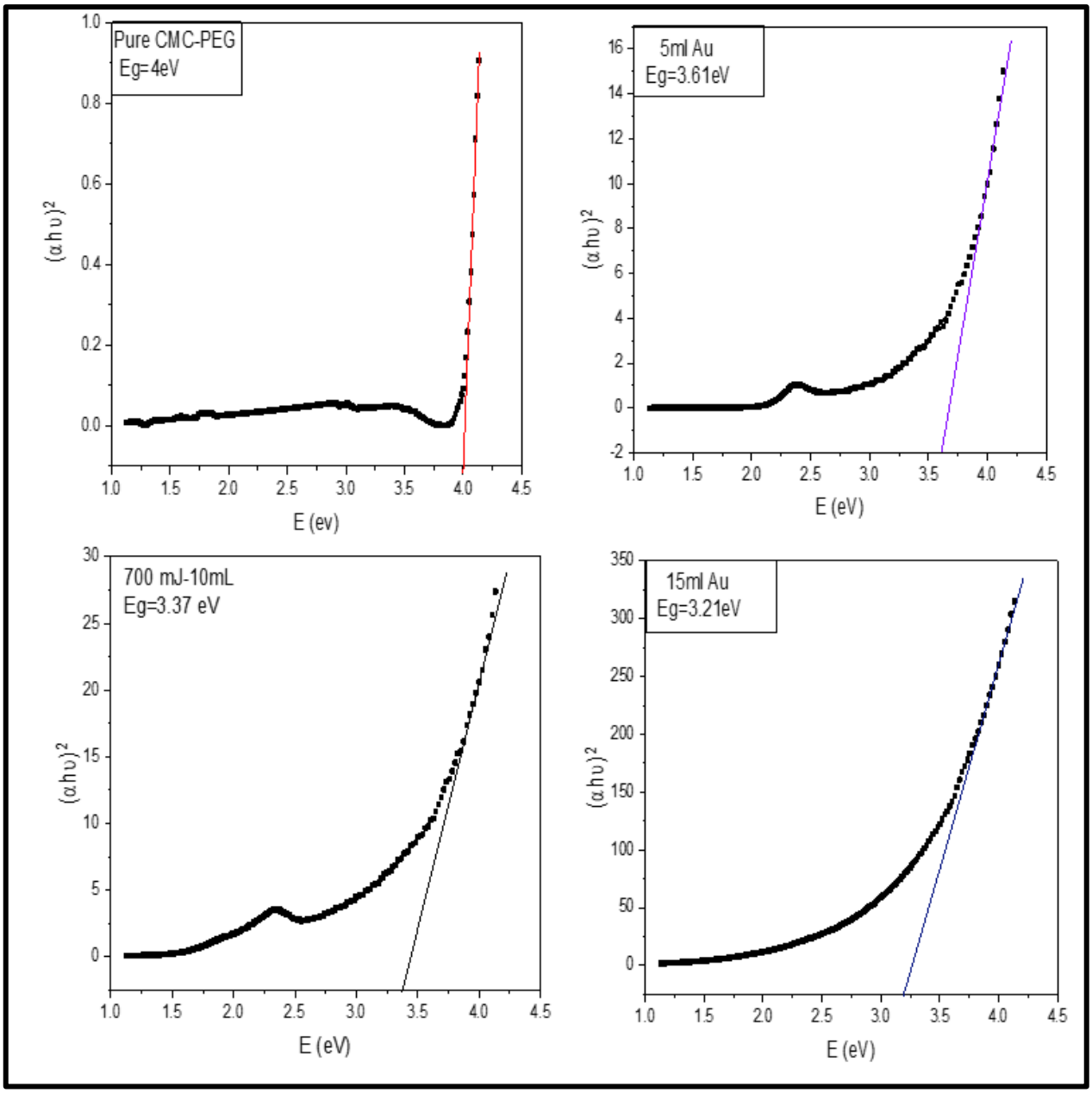
الشكل (4-11): فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 550 mJ.



الشكل (4-12): فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 600 mJ.



الشكل (4-13): فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 650 mJ.

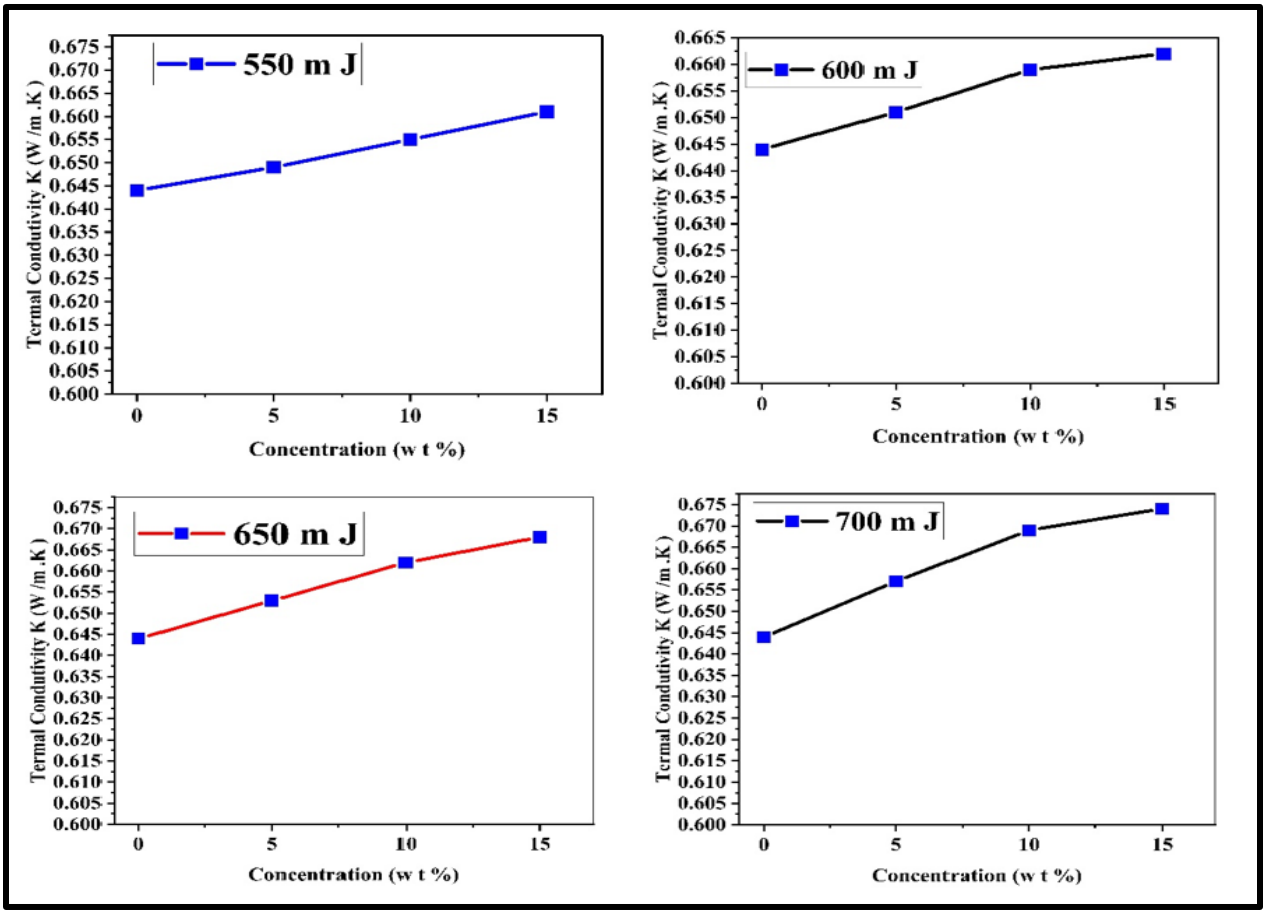


الشكل (4-14): فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية المتراكب النانوي (CMC/PEG-Au) بنسب حجمية مختلفة المحضر بطاقة 700 mJ.

(5-4) التوصيلية الحرارية Thermal Conductivity

تم حساب قيم معامل التوصيل الحراري (Thermal Conductivity Coefficients) لغشاء الخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي وللاغشية المدعمة بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs) بنسب مختلفة (5, 10, 15) ml باستخدام طريقة قرص لي (Lee's Disk method) من خلال العلاقة (2-26). يوضح الشكل (4-15) أن معامل التوصيل الحراري يزداد تدريجياً بأزدياد طاقة الاستئصال وأيضاً بزيادة النسب الحجمية من مادة الذهب النانوية (Au NPs) ويعود السبب في ذلك إلى أن المادة المضافة تعتبر من المعادن عالية التوصيل الكهربائي و الحراري نتيجة أمتلاكها بنية بلورية منتظمة بينما المواد البوليمرية تتميز بتركيب عشوائي (Random Structure) ترتبط فيه السلاسل البوليمرية (Polymeric Chains) فيما بينها بشكل معقد، اي ان زيـــادة النســـب الحجمية لجسيمـــات (Au NPs) يؤدي إلى زيادة نسبة الوسط الحراري الموصل (Conductive Medium) المنتظم في داخل الخليط البوليمري العشوائي حيث تعمل جسيمات الذهب النانوية على انشاء مسارات توصيل داخل المادة الاساس وبالتالي يؤدي إلى زيادة قيم معامل التوصيل الحراري للاغشية المحضرة [143]. يبين الجدول (4-4) تسجيل أعلى قيمة لمعامل التوصيل الحراري (k) عند الطاقة (700 mJ) كانت (0.684 W/m.ºK) عند النسبة (15ml) لمادة الذهب المضافة، ويعزى ذلك إلى امتلاك عنصر الذهب وفرة من الالكترونات الحرة حيث أن إضافة الجسيمات النانوية المعدنية إلى المواد البوليمرية يؤدي إلى تحسين خواص التوصيل الحراري بصورة عامة نتيجة ملئ البوليمر بالجسيمات النانوية إذ أن الجسيمات تعمل على ملئ الفجوات المتكونة داخل البوليمر أثناء عملية التشكيل بالإضافة إلى ذلك فإن جسيمات الذهب النانوية المضافة تعد من المواد عالية التوصيل الحراري اذا ماقورنت مع الخليط البوليمري (CMC/ PEG) بسبب اختلاف البنية التركيبية مقارنة بالمادة الأساس [144]. في حين سجل الخليط البوليمري النقي (CMC/ PEG) اوطئ قيمة لمعامل التوصيل الحراري كانت (0.644 (W/m.ºK) والذي يمكن ان يرجع إلى إن إضافة البوليمر (CMC) الى البوليمر (PEG) أدى إلى زيادة الوسط العشوائي واللاانتظام داخل تركيب الخليط البوليمري مؤدياً بذلك إلى احتمالية تشتت عالية للفونونات (Phonons Dispersion) التي تكون مسؤولة عن عملية نقل الطاقة الحرارية في المواد العازلة، إذ تنتقل الطاقة الحرارية (Thermal Energy) بصعوبة بين الطورين العشوائيين المختلفين (CMC) و (PEG) على هيئة موجات مرنة (Elastic Waves) نتيجة وجود انقطاع في البنية والانتقال من بنية لاخرى، وان هذه الموجات تفقد جزء من طاقتها عند السطح البيني ما بين الطورين ومن ثم خفض معامل التوصيل الحراري (k) للخليط البوليمري [145].

من جانب آخر، يعود سبب زيادة قيم معامل التوصيل الحراري (k) نتيجة زيادة طاقة الاستئصال المستخدمة، حيث تؤدي زيادة الطاقة إلى زيادة الحجم الحبيبي والتركيز لجسيمات الذهب النانوية، حيث نلاحظ أن قيم معامل التوصيل الحراري يزداد تدريجياً عند زيادة طاقة الاستئصال اذا سجل الغشاء المدعم بمادة الذهب النانوية والمحضرة بطاقة استئصال (650,700)mJ أعلى قيم لمعامل التوصيل الحراري (k)، وهذا يعزى ذلك إلى أن زيادة طاقة الاستئصال تؤدي إلى زيادة كل من درجة التبلور(Degree Of Crystallization) وحجم الجسيمات (Particle Size)، هذا بدوره يؤدي الى تحسين التركيب الالكتروني (Electronic Structure) للاغشية المحضرة وبالتالي زيادة التوصيلية الحرارية للمادة المدعمة بجسيمات الذهب النانوية (Au NPs)، إذ إن التوصيلية الحرارية لأكاسيد المعادن تعتمد بصورة كبيرة على الإلكترونات الحرة [146].



الشكل (4-15): معامل التوصيل الحراري للأغشية البوليمرية (CMC/PEG-Au) كدالة للنسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية وبطاقات استئصال مختلفة.

الجدول (4-4): قيم معامل التوصيل الحراري للاغشية البوليمرية (CMC/PEG-Au) مع النسب الحجمية لجسيمات الذهب النانوية مع طاقات استئصال مختلفة.

Thermal Conductivity Coefficients (W/m.ºK)				
(CMC/PEG) Pure	550 mJ	600 mJ	650 mJ	700 mJ
	0.644	0.644	0.644	0.644
5 ml	0.645	0.649	0.665	0.677
10 ml	0.647	0.65	0.669	0.678
15 ml	0.648	0.651	0.673	0.684

(6-4) التطبيق البكتيري Biological Application

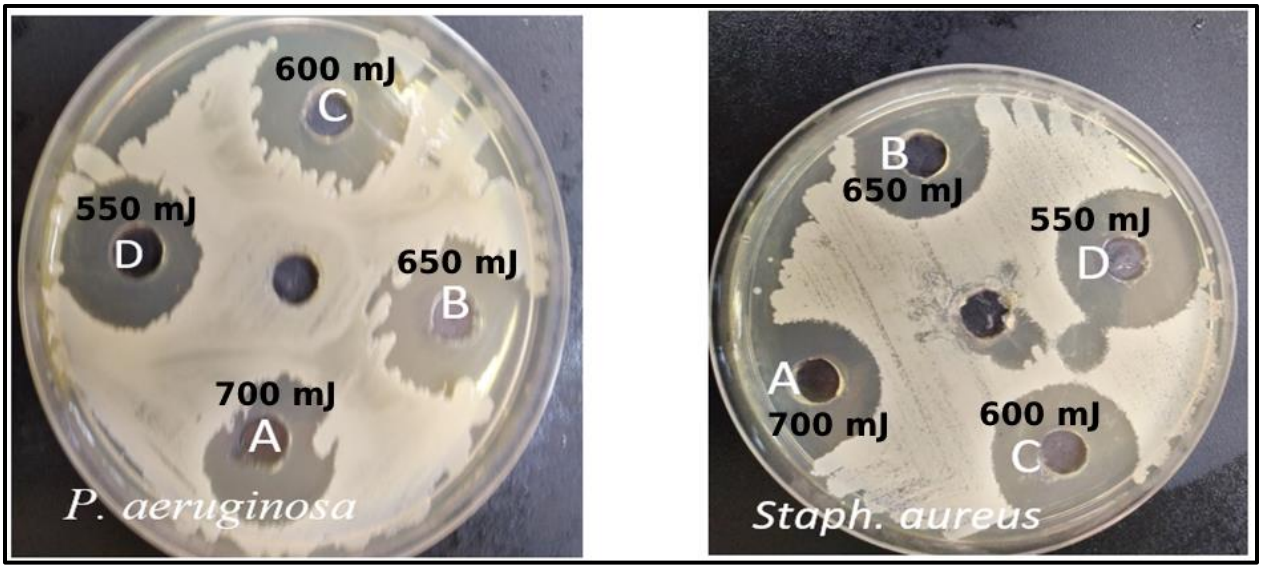
تعتبر حالياً الجسيمات النانوية (NPs) المعدنية المتنوعة بديلاً للمضادات الحيوية بسبب فعاليتها الكبيرة تجاه الأنشطة المضادة للبكتيريا، واقعآ تكشف جزيئات (Au NPs) عن تفاعل مع جدران الخلايا لأنواع مختلفة من البكتريا.

كشفت دراسات سابقة عن الالتصاق والتراكم من جزيئات (Au NPs) لجدران البكتريا بأستخدام طريقة الانتشار بالحفر، تم اجراء اختبار منطقة التثبيط كما في الشكل (4-16) للتحقق نوعيآ في الخاصية المضادة للبكتيريا من قبل (Au NPs) المحضرة بمحلـــول (DW) بـــأستخدام طـاقات استئـصال مختلفة (550, 600, 650, 700) mJ وعدد نبضات ثابت (500 P) وبمعدل احجام أقطار نانوية مختلفة، حيث أظهرت تأثيراً مثبطآ ضد سلالات نوعين من البكتريا (Staph aureus , p.aeruginosa) السالبة والموجبة لصبغة الجرام كما في المخطط (4-17).

أظهرت النتائج أن عرض قطر منطقة التثبيط كان (14 mm) تم الحصول عليها باســـتخدام الطاقة (700 mJ) والحصول على أقطار مناطق تثبيط اعتماداً على قيمة طاقات الليزر المختلفة لسلالات بكتريا (Staph aureus & p.aeruginosa) وكانت أقل في الطاقات المنخفضة (550 mJ) تم قياسه كما موضح في الجدول (4-5).

أشارت الآلية المحتملة للنشاط المضاد للبكتيريا لجسيمات (Au NPs) إلى كفاءة تثبيط البروتين السطحي البكتيري والوقاية اللاحقة من التصاق الخلية تم التأكيد على أن (Au NPs) يمكن أن تتركز على جدران

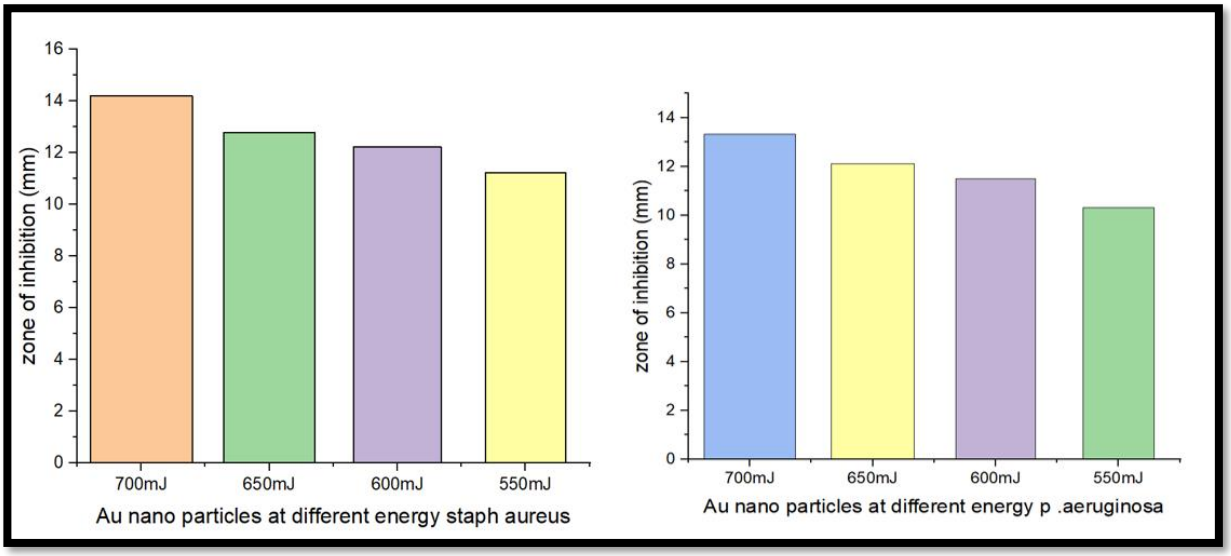
الخلايا البكتيرية وتعطيل بنية الأغشية ثم تُخترق داخل الخلايا لتحطيم بنية الخلية العضيات حيث يمكن فصل غشاء الخلية السايتوبلازم بواسطة فعالية جسيمات (Au NPs) المضادة للبكتيريا والتحقق من تدمير القدرة المزدوجة للحمض النووي (DNA) وفناء البروتين في البكتريا. يمكن تفسير الآلية الكامنة وراء الفعالية المضادة للبكتيريا إذ ترتبط بسماتها الفيزيو كيميائية (Physiochemical) الفريدة التي تمكن الاختراق من خلال غشاء الخلية لخلق الإجهاد التأكسدي وبالتالي فإن بروتين الفرز على سطح الخلية البكتيرية يكون بكفاءة مثبط. أكدت النتائج أنه يمكن لجسيمات (Au NPs) الالتصاق بجدران الخلايا البكتيرية وكسرها قبل التسلل داخل الغشاء لتمزيق المكونات الكيميائية لعضيات الخلية [147]. حيث أن الجسيمات النانوية بمعدل احجام nm (20-50) يمكن أن تدمر الكائنات الحية الدقيقة مثل بكتريا (Staph aureus , p.aeruginosa) عن طريق اختراق الخلية البكتيرية [148,149].



الشكل (4-16): مناطق تثبيط جسيمات (Au NPs) المحضرة بطاقات ليزر مختلفة.

الجدول (4-5): نتائج التطبيق البايلوجي.

Microbiology	(Mean ± SD) مناطق التثبيط (mm)				
	D (550 mJ)	C (600 mJ)	B (650 mJ)	A (700 mJ)	Control
Staph. Aureus	11.22±0.01	12.22±0.01	12.77±0.02	14.21±0.01*	-
P. aeruginosa	10.32±0.01	11.51±0.01	12.11±0.01	13.32±0.01	-



الشكل (4-17): مخطط توزيع طاقات الليزر على نوعين من البكتريا

(Staph aureus , p.aeruginosa)

(7-4) الاستنتاجات Conclusion

- من خلال فحص (TEM) وفحص (FE-SEM) لوحظ أن جسيمات (Au NPs) المحضرة بطاقات مختلفة mJ (550,600,650,700) وعدد نبضات ثابت (500 P) وبطول موجي (1064 nm) وبمحلول (DW) بتقنية (PLAL) كانت بشكل كروي لأغلب العينات.
- لوحظ أن تجمع جسيمات (Au NPs) غير ملحوظ بشكل واضح ومع زيادة طاقة الاستئصال يزداد معدل متوسط حجم الجسيمات النانوية.
- اوضحت أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) أن جسيمات (Au NPs) متعددة التبلور وله هيكل مكعب (Cubic) بالطور(FCC) ومتبلورة اكثر بالطاقات العالية.
- معامل الامتصاص للخليط البوليمري (CMC/PEG) يزداد بزيادة تراكيز جسيمات (Au NPs) المضافة بزيادة طاقة الليزر المحضرة منها تلك الجسيمات مما يدل على حصول انتقالات إلكترونية مباشرة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل للخليط البوليمري النقي والمدعم.
- تزداد الامتصاصية البصرية بزيادة النسب الحجمية لجسيمات (Au NPs) المضافة لمادة الخليط البوليمري(CMC/PEG) بينما تقل النفاذية الضوئية وهذا الانخفاض يزداد بزيادة النسب الحجمية جسيمات (Au NPs) المضافة.
- تقل قيم فجوة الطاقة البصرية تدريجياً بزيادة النسب الحجمية لجسيمات (Au NPs) المضافة، بينما تكون قيمتها (4 eV) للخليط البوليمري (CMC/PEG) النقي.
- تزداد التوصيلية الحرارية لأغشية الخليط البوليمري (CMC/PEG) بصورة ملحوظة بزيادة النسب الحجمية لجسيمات (Au NPs).
- تعمل جسيمات (Au NPs) على تثبيط انواع من البكتريا مثل (Staph aureus , p.aeruginosa) ونلاحظ أزدياد تأثير هذه المحاليل على الخلايا كلما ازدادت طاقة الاستئصال بالليزر.

(8-4) المشاريع المستقبلية Future Projects

استكمالاً لهذا العمل يمكن ادراج بعض المقترحات منها:

1- أمكانية تحضير جسيمات (Au NPs) بوسط الايثانول او الميثانول باستخدام طول موجي (532 nm) ومقارنة النتائج التركيبية والبصرية والمورفولوجية مع نتائج الدراسة الحالية.
2- اختبار فعالية جسيمات (Au NPs) على أنواع من الفطريات.

3- أضافة بوليمر ثالث مثل (PVP) إلى المادة الأساس (CMC/ PEG) ودراسة خواصها التركيبية والبصرية والحرارية.

المصـــــــادر

[1] D. Askeland," The science and Engineering of Material", 2nd Edition Chapman and Hall, London, (1990).

[2] Hammed, Mohammed Ghazi, and Hazim Khaleel Khalaf." Studying Tensile Strength For Epoxy Composites Reinforced With Glass Fibers". Iraqi Journal of Science 52.3 (2011): 335-342.

[3] W. Bolton," Engineering Materials Technology", 3d ed., amender of reed El Sevier Group Butter Worth-Heinemann, (1998).

[4] هبة جمعة جعفر ،"تأثير الالياف على سلوك الأخماد للمواد المركبة ذات اساس بوليمري " ، رسالة ماجستير - الجامعة التكنلوجية ، قسم العلوم التطبيقية ، . (2010)

[5]سامر عصمت كيلاني ، " تحضير وتوصيف مادة مركبة بوليمير - هباب الفحم الناقل " ، رسالة ماجستير ، قسم الفيزياء التطبيقية ، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا ، الجمهورية العربية السورية. (2012)

[6] د. بلقيس محمد ضياء ود. مني خضير عباس، مجلة "التقني-البحوث التقنية"، العدد (٨١)، هيئة المعاهد الفنية 2001 .

[7] Yaşar, Fevzi, Hasan Toğrul, and Nurhan Arslan. "Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel." Journal of food Engineering 81, no. 1 (2007): 187-199.

[8] T. M. Al-Nori(Antibacterial Activity Of Silver And Gold Nanoparticles Against Streptococcus,Staphylococcus Aureus And E.Coli) Al- Mustansiriya J. Sci Vol. 23, No 3, (2012).

[9] W. Roa, X. J. Zhang, L. H. Guo, A. Shaw, X. Y. Hu, Y. P. Xiong, S. Gulavita, S. Patel, X. J. Sun, J. Chen, R. Moore And J. Z. Xing,(Gold Nanoparticle Sensitize Radiotherapy Of Prostate Cancer Cells By Regulation Of The Cell Cycle) Nanotechnology, 20, 375101,(2009) .

[10] Koch, Carl C. Nanostructured materials: processing, properties and applications. William Andrew(2006) .

[11] Suresh, Sagadevan. "Semiconductor nanomaterials, methods and applications :a review." Nanoscience and Nanotechnology 3.3: 62-74.(2013) ,

[12] J.Lam, "Pulsed Laser Ablation in Liquid: towards the comprehension of the growth processes", Ph. D.dissertation,(2015).

[13] A. Zielonka1 and M. Klimek-Ochab, "Fungal synthesis of size-defined nanoparticles." Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology Vol. 8, No. 4, PP. 043001, (2017).

[14] J. Sylvestre, A. V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier, and J. T. Luong, "Stabilization and Size Control of Gold Nanoparticles during Laser Ablation in Aqueous Cyclodextrins," J. AM. Chem. Soc, Vol. 126, No. 23, PP. 7176-7177, (2004).

[15] Ovais, Muhammad, Abida Raza, Shagufta Naz, Nazar Ul Islam, Ali Talha Khalil, Shaukat Ali, Muhammad Adeeb Khan, and Zabta Khan Shinwari. "Current state and prospects of the phytosynthesized colloidal gold nanoparticles and their applications in cancer theranostics." Applied microbiology and biotechnology 101, no. 9 (2017): 3551-3565.

[16] P. Liu, Y. Liang, H. B. Li, and G. W. Yang, "Laser ablation in liquid: from nanocrystals synthesis to nanostructures fabrication," Nanomaterials Applications and Properties, Vol. 1, PP. 133-135,(2011).

[17] T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura, and M. Tsuji, "Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the

ablation efficiency (II)," Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 145, No. 3, PP. 201–207, (2001).

[18] E. Fogarassy, and J. Venturini, "Long Pulse Excimer Laser Doping of Silicon and Silico Carbide for High Precision Junction Fabrication," Recent Advances in Laser Processing of Materials PP. 375-409, (2006).

[19] M. Mahdavi, M. B. Ahmad, M. J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M. Z. Abd-Rahman, and J. Amin, "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications," Molecules, Vol. 18, No. 7, PP. 7533-7548, (2013).

[20] Abdelrazek, E. M., A. M. Abdelghany, S. I. Badr, and M. A. Morsi. "Evaluation of optical parameters and structural variations of UV irradiated (PEO/PVP)/Au polymer nanocomposites." Res J Pharm Biol Chem Sci 7 (2016): 1877-1890.

[21] Hamad, Abubaker, Lin Li, and Zhu Liu. "Comparison of characteristics of selected metallic and metal oxide nanoparticles produced by picosecond laser ablation at 532 and 1064 nm wavelengths." Applied Physics A 122.10 (2016): 1-15

[22] Mohammed, Kahtan A. "Preparation and Characterization of Nano-Gold by Laser Ablation." S.L., Lap Lambert Academic Publ, (2019).

[23] El Fewaty, Noha H., A. M. El Sayed, and R. S. Hafez. "Synthesis, structural and optical properties of tin oxide nanoparticles and its CMC/PEG–PVA nanocomposite films." Polymer Science Series A 58.6 (2016): 1004-1016.

[24]Abdelrazek, ElMetwally M., Amr M. Abdelghany, Shalabya I. Badr, and Mohamed A. Morsi. "Structural, optical, morphological and thermal properties of PEO/PVP blend containing different concentrations of biosynthesized Au

nanoparticles." Journal of materials research and technology 7, no. 4 (2018): 419-431

[25] Mytlak, Falah AH. "Synthesis and characterization of Au nanoparticles for nanomedicine application." Iraqi Journal of Physics 15.35 (2017): 109-116.

[26] Khudhair, Zainab Falah. “Investigation on the Nonlinear Optical Properties and Some Medical Application of Ag&Au Colloidal Mixture Prepared by Pulsed Laser Ablation.” MSc Thesis, (2017).

[27] Arat, Abdulameer Khalaf. "Preparation and Characterization of (Biopolymer blend-PbO2) Nanocomposites For Gamma Ray Shielding Applications." Journal of University of Babylon for Pure and Applied Sciences 26, no. 6 (2018): 31-44..

[28] Morsi, M. A., A. Rajeh, and A. A. Menazea. "Nanosecond laser-irradiation assisted the improvement of structural, optical and thermal properties of polyvinyl pyrrolidone/carboxymethyl cellulose blend filled with gold nanoparticles." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 30.3 (2019): 2693-2705.

[29] Tawfiq, Zainab H., Sallah A. Adnan, Makram A. Fakhri, and Rihab K. Hamad. "Structural, Morphological and Optical Properties of Gold Nanoparticles Using Laser Ablation in Liquid for Sensor Applications." Iraqi journal of computers, communication, control & systems engineering 19, no. 4 (2019).

[30] Morsi, M. A., et al. "Preparation, structural analysis, morphological investigation and electrical properties of gold nanoparticles filled polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose blend." Journal of materials research and technology 8.6 (2019): 5996-6010.

[31] Elashmawi, I. S., N. A. Hakeem, and M. Soliman Selim. "Optimization and spectroscopic studies of CdS/poly (vinyl alcohol) nanocomposites." Materials chemistry and physics 115.1 (2019): 132-135.

[32] Gaabour, L. H. "Effect of selenium oxide nanofiller on the structural, thermal and dielectric properties of CMC/PVP nanocomposites." Journal of Materials Research and Technology 9, no. 3 (2020): 4319-4325.

[33] tommalieh, M. J., et al. "Gold nanoparticles doped polyvinyl alcohol/chitosan blend via laser ablation for electrical conductivity enhancement." Journal of Molecular Structure 1221 (2020): 128814 .

[34] Atta, M. R., et al. "Enhanced optical, morphological, dielectric, and conductivity properties of gold nanoparticles doped with PVA/CMC blend as an application in organoelectronic devices." Journal of Materials Science: Materials in Electronics 32.8 (2021): 10443-10457.

[35] Thuy, Nguyen Thi Thanh, et al. "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plectranthus Amboinicus Leaf Extract for Preparation of CMC/PVA Nanocomposite Film." Journal of Renewable Materials 9.8 (2021): 1393-1411.

[36] Al-Shamari, A. A., et al. "Structural and optical properties of PEO/CMC polymer blend modified with gold nanoparticles synthesized by laser ablation in water." Journal of Materials Research and Technology 12 (2021): 1597-1605.

[37] Abd El-Kader, M. F. H., et al. "Structural, morphological features, and antibacterial behavior of PVA/PVP polymeric blends doped with silver nanoparticles via pulsed laser ablation." Journal of Materials Research and Technology 13 (2021): 291-300.

[38] Rashid, Taha M., et al. "Study of optical and morphological properties for Au-ZnO nanocomposite prepared by Laser ablation in liquid." Journal of Physics: Conference Series. Vol. 1795. No. 1. IOP Publishing, (02021) `.

[39] P. Maneeratanasarn, T. V. Khai, B. G. Choi, and. K. B. Shim, "The effect of laser energy on the preparation of iron oxide by a pulsed laser ablation in ethanol," Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology, Vol. 22, No. 3, PP.134-138, (2012).

[40] E. T. Salim and H. H. Rashed. "Laser pulses effect on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in water," Engineering and Technology Journal, Vol. 32, No. 2, (2014).

[41] F. Luo, Y. Guan, W. Ong, Z. Du, G. Ho, F. Li, S. Sun, G. Lim, and M. Hong, "Enhancement of pulsed laser ablation in environmentally friendly liquid," Optical Society of America (OSA), Vol. 22, No. 20, PP. 1-8, (2014).

[42]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. 113, No. 27, PP. 11892-11906, (2009).

[43] C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, and. S. Barcikowski, "Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid," The Journal of Physical Chemistry, Vol. 114, No. 6, PP. 2421-2427, (2010).

[44] H. Imam, K. Elsayed, M. A. Ahmed, and R. Ramdan, "Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation," Optics and Photonics Journal, Vol. 2, PP. 73-84, (2012).

[45] X.Huang , and M.A.El-Sayed , "Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy," Journal of advanced research, Vol .1, No.1,PP.13-28, (2010).

[46] H.Ahn , H.Song , J.R.Choi , and K.Kim, "A localized surface plasmonresonance sensor using double-metal-complex nanostructures and a review of recent approaches," Sensors, Vol.18, No.1 , (2018).

[47] H.Lian, "Controlling the synthesis of silver nanostructures for plasmonic applications," Ph. D.dissertation, Universite du Quebec, Institut national de la recherche scientifique, (2014).

[48] A.J.Haes , "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy for Fundamental Studies of Nanoparticle Optics and Applications to Biosensors," Ph. D.dissertation. Northwestern University (2004).16:46

[49] M.R.Langille , M.L Personick, and C.A Mirkin,"Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures," Angewandte Chemie International Edition, Vol.52, No.52 ,PP.13910-13940, (2013).

[50] D.B.Sanchez," The surface Plasmon resonance of supported noble metal nanoparticles: Characterization, laser tailoring, and SERS application," Ph. D.dissertation, Madrid University, (2007) .

[51] 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).

[52] Z. Yan and D. B. Chrisey. "Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation," Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 13, No. 3, PP. 204-223,(2012).

[53] 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. 73, No. 13, PP. 134108, (2006).

[54] C. Liu, "study of particle generation during laser ablation with applications," University of California, Berkeley, (2005).

[55] 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).

[56] J. Lam, "Pulsed Laser Ablation in Liquid: towards the comprehension of the growth processes,". PhD diss. Université Claude Bernard-Lyon I, 2015.

[57] 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).

[58] Tsuji, Takeshi, Yuuki Okazaki, Yasuyuki Tsuboi, and Masaharu Tsuji. "Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water." Japanese journal of applied physics 46, no. 4R (2007): 1533

[59]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).

[60] B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, and I. I. Oleynik, "Ablation and spallation of gold films irradiated by ultrashort laser pulses," Physical Review B, Vol. 82. No. 6, PP. 064113, (2010).

[61] A. A. Salim, H. Bakhtiar, N. Bidin, and S. K. Ghoshal, "Unique attributes of spherical cinnamon nanoparticles produced via PLAL technique: synergy

between methanol media and ablating laser wavelength," Optical Materials, Vol. 85, PP. 100-105, (2018).

[62] X. Li. and Y. Guan. "Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review,". Nanotechnology and Precision Engineering. Vol. 3, No. 3, PP. 105-125, (2020).

[63] X. Li. and Y. Guan. "Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review,". Nanotechnology and Precision Engineering. Vol. 3, No. 3, PP. 105-125, (2020).

[64] A.Nath , S.S .Laha, and A. Khare, "Synthesis of TiO2 nanoparticles via laser ablation at titanium-water interface," Integrated ferroelectrics ,Vol.121, No.1 ,PP.58-64,(2010) .

[65] J.Noack , and A.Vogel, "Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds ,absorption coefficients, and energy density," IEEE journal of quantum electronics, Vol.35, No.8 ,PP.1156-1167, (1999).

[66] G. Bajaj and. R.K. Soni, "Effect of liquid medium on size and shape of nanoparticles prepared by pulsed laser ablation of tin," Appl. Phys. A, Vol. 97, No. 2, PP. 481–487, (2009) .

[67] R,J. Grawford, " Plastics engineering " , Second Edition Pregmon Press New York, (1987).

[68] Bolton, William. Engineering materials technology. Elsevier, (2013).

[69] B.D. Agarwal and J.N. Narang," Fiber Science and Technology", Vo1.10, No.1, P.P. (37 – 52), (1977).

[70]Misra, Gauri Shankar. Introductory polymer chemistry. New Age nternational, (1993).

[71] Carraher Jr, Charles E. Introduction to polymer chemistry. CRC press,(2017).

[72] N.G. Mccrum, C.P. Buckley and C.B. Bucknall, "Principle of Polymer Engineering", second Edition, John Wiley and sons, New York, (1997).

[73] M.Grayson. "Encyclopedia of Composite Materials & Components", John Wiley & Sons, New York (1983).

[74] B. Cantor, F. P. E. Dunne and I. C. Stone, “Metal and Ceramic Matrix Composites”, Taylor and Francis Group .(2003) ,

[75] M. A. Meyers and K. K. Chanla , “Mechanical Behavior of Materials” , prentice Hall, New Jersey.(2008) ,

[76] S. I. Somov, G. Reinhardt, U. Guth and W. Göpel, “Multi-Electrode Zirconia Electrolyte Amperometric Sensors”, Solid State Ionics, Vol. 136, p.p. 543-547 , .(2000)

[77] P.A.Thernton & V.J Colangelo," Fundamental of Engineering Materials", prentic - Hall, Inc, (1985) .

[78] Fischer, Hartmut. "Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications." Materials Science and Engineering: C 23, no. 6-8 (2003): 763-772.

[79] Zhang, Ling, Huicui Sun, Bo Han, Li Peng, Fulong Ning, Guosheng Jiang, and V. F. Chehotkin. "Effect of shearing actions on the rheological properties and mesostructures of CMC, PVP and CMC+ PVP aqueous solutions as simple water-based drilling fluids for gas hydrate drilling." Journal of Unconventional Oil and Gas Resources 14 (2016): 86-98.

[80] T. Henning, "Polyethylene Glycol Properties and the Applications in Pharmaceutical Formulation or Technology", Clariant GmbH 65926 Frankfurt, Germany.(2013) ,

[81] Fu, Shaoyun, Zheng Sun, Pei Huang, Yuanqing Li, and Ning Hu. "Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review." Nano Materials Science 1, no. 1 (2019): 2-30.

[82] Zhang, Yaqiong, Yuge Niu, Yangchao Luo, Mei Ge, Tian Yang, Liangli Lucy Yu, and Qin Wang. "Fabrication, characterization and antimicrobial activities of thymol-loaded zein nanoparticles stabilized by sodium caseinate–chitosan hydrochloride double layers." Food chemistry 142 (2014): 269-275.

[83] P. Sheldon , ″ Composite Polymeric Materials ″ School of Materials Science Publishing , London , (1982).

[84] F. S. Rosarin And S. Mirunalini(Nobel Metallic Nanoparticles With Novel Biomedical Properties) Rosarin And Mirunalini J Bioanal Biomed Volume 3(4): pp.085-091 . (2011)

[85] Swapna Mekapothula, " Gold Nanoparticle–Biomolecule Conjugates Synthesis, Properties, Cellular Interactions and Cytotoxicity Studies", M.Sc, thesis, University of Missouri, (2008).

[86] Klabunde ،KJ ،"Nanoscale Materials in Chemistry" ،Wiley-Interscience: New York.(2001) .

[87] Ravi, M., Y. Pavani, K. Kiran Kumar, S. Bhavani, A. K. Sharma, and VVR Narasimha Rao. "Studies on electrical and dielectric properties of PVP: KBrO4 complexed polymer electrolyte films." Materials Chemistry and Physics 130, no. 1-2 (2011): 442-448.

[88] Abdel-Galil, A., H. E. Ali, A. Atta, and M. R. Balboul. "Influence of nanostructured TiO2 additives on some physical characteristics of carboxymethyl cellulose (CMC)." Journal of Radiation Research and Applied Sciences 7, no. 1 (2014): 36-43.

[89] Thi, Tran Minh, Le Van Tinh, Bui Hong Van, Pham Van Ben, and Vu Quoc Trung. "The effect of polyvinylpyrrolidone on the optical properties of the Ni-doped ZnS nanocrystalline thin films synthesized by chemical method." Journal of Nanomaterials (2012).

[90] Xin, Mudi, KunWei Li, and Hao Wang. "Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition." Applied Surface Science 256, no. 5 (2009): 1436-1442.

[91] Schors, Jörg, K-Wolfram Harbich, Manfred P. Hentschel, and Axel Lange. "Non-destructive micro crack detection in modern materials." Proceedings of the 2006 ECNDT, Berlin, Germany (2006).

[92] Kittel, Charles, Paul McEuen, and Paul McEuen. Introduction to solid state physics. Vol. 8. New York: Wiley, (1996) .

[93] Stevens, Malcolm P. Polymer chemistry. Vol. 2. New York: Oxford university press, (1990).

[94] Nair, M. T. S., and P. K. Nair. "Chemical bath deposition of CuxS thin films and their prospective large area applications." Semiconductor science and technology 4, no. 3 (1989): 191

[95]Çaglar, Müjdat, Saliha Ilıcan, and Yasemin Çağlar. "Influence of substrate temperature on structural and electrical properties of ZnO films." Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi (2006).

[96] D. Titus, E. J. J. Samuel, and S. M. Roopan, "Nanoparticle characterization techniques," Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles, PP. 303-319, (2019).

[97]M.A.Hayat, "Principles and techniques of scanning electron microscopy ", Biological applications,Vol.1,Van Nostrand Reinhold Company, (1974).

[98] Jayaraj, M. K., Aldrin Antony, and Manoj Ramachandran. "Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering." Bulletin of Materials Science 25, no. 3 (2002): 227-230.

[99] Wolf, C. M., Holouyak, N. and Stillman, G. B. Physical Properties of Semiconductor", Prentice Hall, New York(1989).

[100] Wilson, Arthur James Cochran. X-ray Optics: the Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals. Methuen, (1962).

[101] Masmali, N. A., Zurina Osman, and A. K. Arof. "Recent developments in zinc-based two-cation oxide spinels: From synthesis to applications." Ceramics International 47, no. 3 (2021): 2949-2962.

[102] Khdayer, Iman H. "Fabrication and studying the photoconducting characteristics of in sb junction with silicon as A single crystal semiconductor." PhD diss., Ph. D. Thesis. Baghdad University, (2005).

[103] Stenzel, Olaf. The physics of thin film optical spectra. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, (2015).

[104] Buba, A. D. A., and J. S. A. Adelabu. "Optical and electrical properties of chemically deposited ZnO thin films." The Pacific Journal of Science and Technology 11, no. 2 (2010): 429-434.

[105] Pippek, J. C. "Semiconductor Optoelectronic Devices." University of California (2006).

[106] Colombo, Daniel Gerard. Molecular precursors for solid state materials: Volatile anhydrous metal nitrates as single-source precursor molecules for the chemical vapor deposition of metal oxide thin films. University of Minnesota, (1999).

[107] French, Roger H., Harald Müllejans, and David J. Jones. "Optical properties of aluminum oxide: determined from vacuum ultraviolet and electron energy-loss spectroscopies." Journal of the American Ceramic Society 81, no. 10 (1998): 2549-2557.

[108] J. I. Pankove, "Optical Processes Semiconductors", prentice – Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.(1971) ,

[109] مارتن أ. كرين, ترجمة د. يوسف مولود، "الخلايا الشمسية"، مطبعة جامعة الموصل، (1989).

[110]S. Shanthi, C. Subramanian and P. R amasmy, "Investigation on the Optical Properties Undoped Flourine Doped and Antimony Doped Tin Oxide Films", Cryst. Res. Technol. Vol. 34, pp. 1037-1046.(1999)

[111] C. A. Hogarth and M. Y. Nadeem, "The Optical Absorption Edge in State Amorphous Thin Films of Germania and Germania with Barium Oxide", Physics Solid State, Vol. 68, pp. 181-184, (1981)

[112] جعفر صادق محمد علي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم النانوية غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم"، رسالة ماجستير، كلية التربية - الجامعة المستنصرية، (2012).

[113] X. Zhange, S. Ma, F. L. F. Yang, J. Liu and Q. Zhao, "Effect of Substrate Temperature on the Growth Orientation and Optical Properties of ZnO:Fe Films

Synthesized Via Magnetron Sputtering", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 574, pp. 149-154(2013) .

[114] A. Nilens, "Deep Impurity in Semiconductors", Wiley – Inter Science Publication, Printing First, (1973).

[115] B. R. Rao, V. R. Raju and K. R. Mohana, "Effect of fibre shape on transverse thermal conductivity of unidirectional composites", Springer India,Vol. 40, p.p. 503-513(2015) .

[116] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites", Progress in Polymer Science, Vol ,36 .No7. p.p. 914-944(2011) .

[117] Tjong, Sie Chin. "Polymer composites with graphene nanofillers: Electrical properties and applications." Journal of Nanoscience and Nanotechnology 14, no. 2 (2014): 1154-1168.

[118] Newnham, Robert E. Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure. Oxford University Press on Demand, (2005).

[119] Park, Won-Hee, and Kyung-Beom Yoon. "Optimization of pyrolysis properties using TGA and cone calorimeter test." Journal of Thermal Science 22, no. 2 (2013): 168-173.

[120] S. L. Iconaru, A. M. Prodan, M. Motelica-Heino, S. Sizaret, and D. Predoi, "Synthesis and characterization of polysaccharide-maghemite composite nanoparticles and their antibacterial properties," Nanoscale research letters, Vol. 7, No. 1, PP. 1-8.(2012).

[121] N. Sanpo, J. Wang, and C. C. Berndt, "Influence of chelating agents on the microstructure and antibacterial property of cobalt ferrite nanopowders," Journal of the Australian Ceramic Society, Vol. 49, No. 1, PP. 84-91.(2013) .

[122] . T. Cabeen and C. Jacobs-Wagner. "Bacterial cell shape," Nature Reviews Microbiology, Vol. 3, No. 8, 601-610, (2005).

[123] L. E. Brunet, D. Y. Lyon, E. M. Hotze, P. J. J. Alvarez, and M. R. Wiesner, "Comparative photoactivity and antibacterial properties of C60 fullerenes and titanium dioxide nanoparticles," Environ. Sci. Technol, Vol. 43, No.12, PP. 4355-4360, (2009).

[124] A. Manikandan and M. Sathiyabama, "Green synthesis of copper-chitosan nanoparticles and study of its antibacterial activity," Journal of Nanomedicine & Nanotechnology Vol. 6, No. 1, PP. 2-5,(2015).

[125]M. Qasim, D-Jin. Lim, H. Park, and D. Na. "Nanotechnology for diagnosis and treatment of infectious diseases," Journal of nanoscience and nanotechnology, Vol. 14, No. 10, PP. 7374-7387, (2014).

[126] G. Udhayakumar, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, and S. B. Santhosh, “Magnesium incorporated Hydroxyapatite Nanoparticles : Preparation, Magnesium incorporated hydroxyapatite nanoparticles : Preparation , characterization , antibacterial and larvicidal activity,” Arab. J. Chem., no. June, (2016).

[127] Meyer, Jean-Marie. "Pyoverdines: pigments, siderophores and potential taxonomic markers of fluorescent Pseudomonas species." Archives of microbiology 174, no. 3 (2000): 135-142.

[128] Todar, Kenneth. "Pseudomonas aeruginosa." Online Text Book for Bacteriology (2008).

[129] Bures, Jan, Jiri Cyrany, Darina Kohoutova, Miroslav Förstl, Stanislav Rejchrt, Jaroslav Kvetina, Viktor Vorisek, and Marcela Kopacova. "Small intestinal bacterial overgrowth syndrome." World journal of gastroenterology: WJG 16, no. 24 (2010): 2978

[130] Ismail, Raid A., Shihab A. Zaidan, and Rafal M. Kadhim. "Preparation and characterization of aluminum oxide nanoparticles by laser ablation in liquid as passivating and anti-reflection coating for silicon photodiodes." Applied Nanoscience 7, no. 7 (2017): 477-487.

[131] Letfullin, R. R., Joenathan, C., George, T. F., & Zharov, V. P. Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer(2006) .

[132] Pandi, P., and C. Gopinathan. "Structural transformation study of TiO2 nanoparticles annealing at different temperatures and the photodegradation process of eosin-Y." Phase Transitions 91, no. 4 (2018): 406-425.

[133] Dheyab, Mohammed Ali, Azlan Abdul Aziz, Pegah Moradi Khaniabadi, Mahmood S. Jameel, Naser Mahmoud Ahmed, and Abdullah Taha Ali. Distinct advantages of using sonochemical over laser ablation methods for a rapid-high quality gold nanoparticles production." Materials Research Express 8, no. 1 (2021) 015009.

[134] Jihad, Noor Mohammad Ali Fadhil, and Fathi Mohammad Jasim. "Study of optical and structural properties of prepared gold nanoparticles by pulse laser ablation method." Journal Of Education And Science 30, no. 4 (2021).

[135] Baiee, Raid Majeed. Generation of ultra-fine nanoparticles by laser ablation in liquid. The University of Manchester (United Kingdom), (2019).

[136] Imam, Hisham, Khaled Elsayed, Mohamed A. Ahmed, and Rania Ramdan. "Effect of experimental parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation." (2012).

[137] W. Norsyuhada , W. Mohd Shukri, H. Bakhtiar, S. Islam, and N. Bidin, "Synthesis and Characterization of Gold-Silver Nanoparticles in Deionized Water by Pulsed Laser Ablation (PLAL) Technique at Different Laser Parameter," International Journal of Nanoscience Vol. 18, No. 0.1,1850015, February.(2019).

[138] Shao, Xiankun, Benxia Li, Baoshan Zhang, Liangzhi Shao, and Yongmeng Wu. "Au@ ZnO core–shell nanostructures with plasmon-induced visible-light photocatalytic and photoelectrochemical properties." Inorganic Chemistry Frontiers 3, no. 7 (2016): 934-943.

[139] P.U.Asogwa"Band gap shift and optical characterization of PVA-Capped PbO thin films : Effect of thermal annealing "Chalcogenid Lett.8,3 ,163-170, March(2011).

[140] Dwivedi, Amarendra Dhar, and Krishna Gopal. "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using Chenopodium album leaf extract." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 369, no. 1-3 (2010): 27-33.

[141] M. E. El-Dahshan, "Introduction to Material Science and Engineering", 2nd Ed., King Saud University Press, Saudi Arabia.(2002) ,

[142] A.M. Abdelghany, E.M. Abdelrazek, A.H. Oraby, M.A. Morsi, Research Journal of Pharmaceutical ,Biological and Chemical Sciences, 3 (2012) 277-293.

[143] M.F.Ashby & D.R.H.Jones , " Engineering Materials , Properties & Application " , second edition , University of Cambridge , UK , Vol.1 (2002) .

[144] Kumaresan, N., Sinthiya, M. M. A., Ramamurthi, K., Babu, R. R & ,. Sethuraman, K. Visible light driven photocatalytic activity of ZnO/CuOnanocomposites coupled with rGO heterostructures synthesized by solid-state method for RhB dye degradation. Arabian Journal of Chemistry, A13(2), 3910 .3928 -(2020).

[145] Parrott, John Edwin, Audrey D. Stuckes, and Paul G. Klemens. "Thermal conductivity of solids." Physics Today 30, no. 2 (1977): 60.

[146] Chen, Cong, Yue Jiang, Jiali Guo, Xiayan Wu, Wenhui Zhang, Sujuan Wu, Xingsen Gao et al. "Solvent-Assisted Low-Temperature Crystallization of SnO2 Electron-Transfer Layer for High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells." Advanced Functional Materials 29, no. 30 (2019): 1900557.

[147] Fadhil, F. A., Hasoon, B. A., Hussein, N. N., & Khashan, K. S.. Preparation and characterization of CuO NPs via laser ablation under electric field and study their antibacterial activity. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2045, No. 1, p. 020002). AIP Publishing LLC(2018, December).

[148] Hasoon, Butheina A., Afnan I. Abdulwahab, Raghad Khwater Maeh, and Khalida F. Al-azawi. "Preparation and Characterization of Silver Nanoparticle by Cordia myxa Extract and their Study Anticancer." Antioxidant, Antibacterial Activity Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology 15, no. 3 (2021).

[149] Sharba, Z. A., Hasoon, B. A., Maeah, R. K., & Hussein, N. N. Cytotoxicity, antioxidant, and antimicrobial activities of crude extract of quercus infectoria plant. Plant Arch, 20, 227-230. (2020).

Abstract

In this work, pure (CMC 50%/PEG 50%) polymeric films reinforced with gold nanoparticles in different proportions (5, 10, 15) ml, were prepared using the solution casting method. A liquid pulse laser ablation technique (PLAL), which is characterized by its ease and low cost, was used to prepare gold nanoparticles (Au NPs) by using a (Nd: YAG) laser with a frequency of (1Hz) and a wavelength of (1064nm) and of different energies (550, 600, 650, 700) mJ and a fixed number of pulses (500P). The structural, morphological, optical and thermal properties of the prepared polyolefin (CMC/PEG) films were studied. The biological activity of gold nanoparticles was also tested on two types of bacteria (Staph aureus, p. aeruginosa), where we notice that the effect of these solutions on cells increases as the energy of laser ablation increases. The results of X-ray diffraction and scanning electron microscopy showed that pure spherical and spherical particles of gold nanoparticles (Au NPs) were obtained, (47 nm) for energies (550, 600, 650, 700) mJ, where the increase of gold nanoparticles was observed with the gradually increasing laser energy. The results of transmission electron microscopy (TEM) also showed that the shape of the particles is spherical with average diameters (18, 26, 34, 45) nm for energies (550, 600, 650, 700) mJ, respectively. The transmittance and absorption spectrum was studied within the wavelength range of nm (190 - 1100) nm, the results showed that mixing gold nanoparticles with the polymeric mixture led to a decrease in the membrane permeability and an increase in absorbance with an increase in the percentage of adding gold nanoparticles. The results showed that the electronic transitions are direct electronic transitions. And the energy gap decreases with the increase in the added volume ratio of gold nanoparticles. The (CMC/PEG) film reinforced with (15%) of the gold nanoparticles achieved the lowest value of the energy gap (3.21eV) at the

preparation energy (700mJ). The effect of gold nanoparticles added to the prepared films was also studied, as it was noted that the value of the thermal conductivity coefficient of the prepared films increases with the increase in the concentration of gold nanoparticles in the prepared films, with a power of (700mJ), the value of the thermal conductivity coefficient is (0.684 (W/m.^{o}K).

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

Preparation of CMC/PEG polymeric blend and study of the effect of adding gold nanoparticles prepared with pulsed laser on some physical properties

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science-University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Physics

by

Dhuha Hassan Abass Al-Obaidi

B.Ed in Physics – University of Baghdad (2007)

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Olfat A. Mahmood

Assist. Prof. Dr. Ammar A. Habeeb

2022 A.D. ***1444 A.H.***