nanotechnology

Department of Food Science

المحاضرة الاولى عملي

ا.د. لميس ثامر الحديدي

تشخيص الجسيمات النانوية

تستخدم عدة تقنيات لإجراء توصيف NP والتقنيات الأنموذجية التي تستخدم:

هي الأشعة فوق البنفسجية ، والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) وجهاز الالكتروني الماسح (SEM) فوريي مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) الخ.....

يعد مجهر المجس الماسح Scanning Probe Microscopy الذي يشار له اختصاراً SPM ، التقنية الأساس لعدد واسع من التقنيات التي تسمى مجاهر المجسات الماسحة ، وهي تمكن الباحثين من تصوير العينات الكيميائية و الحيوية ، وتنقسم هذه التقنية الى قسمين رئيسين هما: مجهر التأثير النفقي الماسح Scanning Tunneling Microscopy والذي يشار له اختصارا STM ، اخترع سنة 1981، و مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy الذي يشار له AFM .

و في جميع هذه المجاهر تقوم المجسات (probes) التي تبلغ سماكة رؤوسها الماسحة (tips) بضع ذرات بمسح سطح العينات المدروسة من طرف إلى طرف و يتم تسجيل تفاعل حركة هذه المجسات خلال عملية المسح، في الظروف المثالية تستطيع هذه التقنيات أنْ تعطي حساسية قياس تصل إلى مستوى واحد نانو متر، و عليه فإن كلا الجهازين STM و AFM يستطيعان أن يعطيا صوراً دقيقةً للذرات في الداخل أو على أسطح العينات المدروسة.

اجهزة فحص وتوصيف التراكيب النانوية :

هناك اجهزة متنوعة لفحص وتوصيف التراكيب النانوية على اختلاف انواعها وهيئاتها وهذه النوعية من الاجهزة تكون ذات كفاءة ودقة عاليتين وتحتاج على كادر متمرس لاستخدامها وتكون هذه الاجهزة عادة مرتبطة بحواسيب وتدار ببرامج خاصة, اضافة الى كونها باهضة الثمن وتستطيع هذه الاجهزة ان تعطي معلومات واسعة على التراكيب النانوية (تسمى عينة عند وضعها تحت الفحص في جهاز معين) من حيث الهيئة والتركيب الداخلي والالكتروني وغيرهم , والعينات بالعادة تكون على هيئة

صلب كشريحة او باودر او بالحالة السائلة ,كما ان بعض الاجهزة تحتاج الى تحضير العينة بشكل معين لغرض فحصها والبعض الاخر لا يحتاج الى مثل هذا التحضير .

واهم هذه الاجهزة هي :

1. ميكروسكوب القوة الذرية (AFM): وهو مجهر يعطي معلومات دقيقة عن سطح العينة على المستوى الذري ,حيث يستخدم مجسات تطلق ضوء ليزر فينعكس بشدات مختلفة من السطح فيسجلها الكشاف على شكل يمثل تضاريس السطح .
2. المجهر الالكتروني الماسح (SEM): مجهر الكتروني يقوم بتصوير سطح العينة عن طريق حزمة الكترونية يتم تركيزها على السطح المدروس , فتتفاعل مع الكترونات العينة و الشعاع المتشتت منها يمكن تمثيله على شكل صورة للعينة , تصل قوة تكبيره الى نصف مليون مرة , ومنها تعرف درجة جودة العينة .
3. المجهر الالكتروني النافذ (TEM) : كما في المجهر الالكترون الماسح ,يستخدم هذا المجهر ايضا حزمة الكترونية لفحص العينات . يمتاز هذا المجهر بقدرته على النفاذ الى داخل العينة وبقوة تكبير قد تصل الى مليون مرة وبالتالي فحص البنية الداخلية للعينة وكيفية ترتيب الذرات فيها وقياس ابعاد المواد والجسيمات النانوية و يستخدم كذلك في تعين بعض الخواص الفيزيائية مثل : نقطة الانصهار , الصلابة , الاجهادات الداخلية , الموصلة الكهربائية و النشاط الكيميائي .
4. المجهر الماسح النفقي (STM): مجهر الكتروني يستخدم حزمة من الالكترونات عالية الطاقة لدراسة التركيب الدقيق للعينات عن طريق نفاذية الاشعة لالكترونية للعينة المفحوصة , وهذا الجهاز يمسح في التحكم بتحريك الذرات وتكوين تراكيب جديدة وذلك بواسطة ابر دقيقة يتضمنها هذا المجهر تستطيع استشعار الذرات, وتصل قوة تكبيره مئة مليون مرة .
5. حيود وتحليل الاشعة السينية (XRD):جهاز يعتمدعلى الاشعة السينة لتحديد التراكيب الدقيقة لذرات وجزيئات البلورات مثل قياس المسافات بين الذرات ,كيفية ترتيب الذرات والعيوب البلورية .
6. مطياف التالق الضوئي (PL): وهو مطياف يستخدم لمعرفة التركيب الالكترونية للعينة المفحوصة كما يمكن بواسطة هذا الجهاز معرفة دراجة نقاوة العينة ونسبة الشوائب والعيوب البلورية كذلك .

7. مطياف رامان : يعطي ما يسمى بطيف رامان ,

وبتحليله يمكن الحصول على معلومات حول التركيب الكيمائي الجزيئي للعينة على اساس الطول الموجي وشدة الضوء المار من خلال العينة وبالتالي تحديد هوية العنصر (الكيميائي) من خلال الانتقالات الاهتزازية وانماطها .

د.لميس الحديدي

المحاضرة الثانية عملي ا.د. لميس ثامر الحديدي

تقنيات توصيف المواد النانوية :-

تقدم التقنيات الواردة أدناه نظرة عامة على القياسات الشائعة التي تجري على الجسيمات النانوية لمجموعة من التطبيقات جدول (4-1) .

1- الطور الصلب:-

توجد الجسيمات النانوية في المرحلة الصلبة إما كمسحوق أو مغلف في وسط صلب. يمكن أن تتخذ الأولى عدة أشكال بما في ذلك المساحيق الحره الجافة او الرطبة و لتسهيل التعامل. على هذا النحو ، يجب أن يأخذ أي تحليل في الحسبان الكيفية التي ستُستخدم بها الجسيمات في النهاية ، لأن ذلك سيؤثر على حالة التكتل النهائي وغيرها من الخصائص.

- الحجم: هناك العديد من الطرق لقياس حجم الجسيمات (أو بشكل أكثر دقة توزيع الحجم) ولكن يستخدم المجهري الالكتروني على نطاق واسع ، جنبا إلى جنب مع القياسات الأخرى. حيود الليزر وهي تقنية شائعة للقياس حجم العينات تحت الظروف المحيطة والمسحوق ويمكن استخدام حيود الأشعة السينية أيضا من خلال فحص اتساع القمة الناتجة .
- المساحة السطحية: الأسلوب الأكثر شيوعًا هو تقنية امتصاص النيتروجين ويتم تنفيذها بشكل روتيني في العديد من المختبرات
- التركيب: وتستخدم تقنيات سطح مناسبة تشمل التحليل الطيفي للأشعة السينية (وغيرها من طرق التحليل بالأشعة السينية) ومطياف الكتلة الأيونية الثانوية. وتقنيات اخرى مثل التحاليل الكيميائية الرطبة التقليدية التي تشمل مطياف الكتلة ، الطيف الانبعاث الذري و كروماتوجرافيا الأيونات.
- علم البلوريات: ويستخدم مسحوق الأشعة السينية أو حيود النيوترون لتحديد التركيب البلوري للهياكل الشبكية البسيطة. كما يمكن تطبيقه على المواد الصلبة العضوية المتبلورة ، ولكن تحليل البيانات أكثر صعوبة .

- الغبار": هو ميل المسحوق ليصبح رذاذًا عن طريق التحفيز الميكانيكي. تعتمد غبار عينة معينة اعتمادًا كبيرًا على محتواها من الرطوبة وخصائصها الكهربائية الساكنة.
- مورفولوجيا: يتم تحديد شكل الجسيمات ونسبة الارتفاع إلى أقصى حد بسهولة عن طريق تحليل صورة الصور المجهر الإلكترونية.

2-الطور السائل:-

غالباً ما يتم خلط الجسيمات النانوية المعلقة في الطور السائل مع المواد الخافضة للتوتر السطحي لتخفيف حالة التكتل. علاوة على ذلك ، قد يكون هناك مجموعة من الأنواع الكيميائية أو حتى البيولوجية موجودة وتؤثر على النتائج المتحصل عليها ، خاصة في العينات المأخوذة من البيئة. ولذلك ، يجب توخي الحذر لإعداد العينة لمنع تأثيرات خارجية غير المرغوب فيها أو التغييرات على العينة.

- الحجم: انتشار الضوء الديناميكي (dynamic light scattering) وطرق الطرد المركزي مي تقنيات شائعة الاستخدام. تشمل الطرق الأخرى أدوات تتبع الصور.
- المساحة السطحية: يمكن استخدام المعايرة البسيطة لتقدير المساحة السطحية. كما يمكن استخدام تجارب الرنين النووي المغناطيسي ، وقد تم تطوير أجهزة مخصصة لهذا الغرض في الآونة الأخيرة.
- جهد زيتا: هذا يعطي معلومات تتعلق باستقرار التشتت. لا يمكن قياسه بشكل مباشر ، ولكن غالبًا ما يتم قياسه بطريقة غير مباشرة باستخدام طريقة كهربائية .
- التركيب: الهضم الكيميائي للجسيمات يسمح باستخدام مجموعة من الطيف الكتلي والطرق اللونيه المستخدمة.
- مورفولوجيا: من الصعب قياس مورفولوجية الجسيمات تتحرك بحرية في السائل. يستخدم الترسيب على سطح المجهر الإلكتروني بشكل شائع

3- طورالغازي:-

يمكن مراقبة الجسيمات النانوية في الطور الغازي باستخدام مجموعة من الاجهزة منخفضة التكلفة

ومتوفرة تجاريًا. ، وان هذه الاجهزة قوية جدا ويمكن استخدامها لفترات طويلة مع القليل من الاهتمام. يمكن أن تؤثر الرطوبة النسبية والأنواع العضوية المتطايرة في بعض الأحيان على

القياسات ولا يمكن تخزين العينات لتحليلها في وقت لاحق ، ومن ثم فإن أخذ العينات المتكاثرة أمر مهم للغاية. تم تصميم مجموعة من المداخل لتطبيقات مختلفة لتقليل التناقضات في هذا الصدد.

- المساحة السطحية: هناك عدد قليل من تقنيات المساحات الروتينية المتاحة. الاكثر شيوعا ينطوي شحن الهباء الجوي (aerosol) باستخدام تفريغ الإكليل وقياس تركيز الشحنة. عادة ما يتم معايرة هذه الطرق مقابل قياسات توزيع الحجم.
- الشحنة : تصادم أيونات الهواء مع الجسيمات يؤدي إلى توزيع شحن مستمر الحالة. حيث تكون الجسيمات الصغيرة أقل احتمالا بكثير لتحمل أي شحنة من الجسيمات الأكبر. عادة ما يتم قياس هذا التوزيع في المختبر ثم يتم استخدامه بواسطة تقنيات قياس أخرى.

- الحجم: هناك العديد من الطرق لقياس حجم الجسيمات ولكن قابليتها للمقارنة مشكلة. وهي تشمل الطرق البصرية والقدرات الديناميكية الهوائية ، ولكنها لا تعطي أي معلومات عن الاختلافات في الشكل المورفولوجي.
- مورفولوجيا: هناك عدد قليل من الأدوات المتاحة لقياس مورفولوجيا. الأسلوب الأكثر شيوعًا هو التقاط الجسيمات إما كهروستاتيكيًا أو بالترشيح من أجل التصوير اللاحق باستخدام الفحص المجهري الإلكتروني.

التركيب: إن قياس تركيبة الهباء الجوي يشكل تحدياً كبيراً بسبب الكميات الصغيرة من المادة الموجودة. تتطلب معظم طرق الانتقاء تجميع الجسيمات ثم إخضاعها لتقنيات كيميائية طيفية أو رطبة.

جدول (4-1) يبين القياسات الشائعة التي تجري على الجسيمات النانوية

Characteristics	Solid	Liquid	Gaseous
SIZE	Electron Microscope and Laser Diffraction for Bulk Samples	Photon correlation spectroscopy and centrifugation	SMPS and optical particle counter
Surface area	BET Isotherm	Simple titration and NMR experiments	SMPS , DMA
Composition	XPS and Chemical digestion followed by wet chemical analysis for bulk samples	Chemical digestion for mass spectrometry atomic emission spectroscopy and ion chromatography	Particles are collected for analysis by spectrometric or wet chemical techniques
Surface morphology	Image analysis of electron micrographs	Deposition onto a surface for electron microscopy	Capture particles electrostatically or by filtration for imaging using electron microscopy
Surface charge	Zeta potential	Zeta potential	DMA
Crystallography	Powder X-ray or netron diffraction		
Concentration			CPC

مواصفات العينات :-

بعد اتباع احد الطرق للحصول على الجسيمات النانوية يتم تحضير العينات للتاكد من وصولها الى مقياس النانو هناك بعض الموصفات التي تتصف بها العينه والتي يلزم بها الباحث عند تقديمها الى الشخص المسؤول عن الفحص على كل جهاز فعلى سبيل المثال عند تقديم الباحث عيناته الى مركز بحوث النانو يجب ان تتصف بما ياتي جدول (4-2) .

جدول (4-2) مواصفات العينات المقدمة للقياس في مركز بحوث النانو

الجهاز	المادة المستخدمة	الشروط
Scanning Electron Microscope (SEM)	باودر(powder) o قطع معادن. o سلايد مرسب عليه.	☐ أبعاد العينة لاتتجاوز1*1 سم. ☐ تكون العينة جافة تماما, وبخلافه يتم تجفيف العينة بالطرق التقليدية مما قد يضرها. ☐ أن عدد مرات التكبير يعتمد على نوع العينة. ☐ يذكر عند تسليم العينة في ما اذا كانت العينة سامة أو مشعة أو معدية. ☐ قد يؤدي هذا الجهاز إلى تلف العيينات في بعض الحالات.
Atomic Force Microscope (AFM)	o سلايد (1*1)سم مرسب عليه ويجب أن يكون السطح غير خشن(واضح). o معدن (1*1)سم السطح غير خشن . o لا يجوز فحص أي سائل ألا أذايكون مرسب السائل على سلايد.	☐ أبعاد العينة لا تتجاوز (2.5*2)سم. ☐ تقاس بهذا الجهاز السطوح الناعمة جدا مثل الغشاء والزجاج والسيراميك....الخ ☐ لا يمكن قياس السوائل في هذا الجهاز. ☐ عدد مرات التكبير يعتمد على نوع العينة . ☐ يمكن قياس الجسيمات النانوية باستخدام جهاز الطلاء المغزلي(spin coaterبعد تجفيفها (نقطة واحدة تكفي لإجراء الفحص).
X-Ray Diffraction (XRD)	o باودر(powder) . o معادن. o سلايد	☐ إبعاد العينة لا تتجاوز (2*2)سم. ☐ المساحيق يجب أن تكون مطحونة بصور جيدة. ☐ يجب أن تكون المسحوق جافا

	(slide).	تماما.
FTIR	o باودر (powder) o ترسيب على سلايد(slide) .	☐ أبعاد العينة لا تتجاوز (2*2) سم. ☐ جلب نموذج من القاعدة التي تم ترسيب الغشاء عليها وبنفس الأبعاد(2*2). ☐ المساحيق يجب أن تكون مطحونة بصورة جيدة وتكون الحبيبات بأصغر حجم ممكن ☐ يجب أن يكون المسحوق جاف تماما.
UV/VIS	o السائل فقط o سلايد (slide) وبأي حجم.	☐ أبعاد العينة (2*2)سم. ☐ جلب نموذج من القاعدة التي تم ترسيب الغشاء عليها وبنفس الأبعاد(2*2)سم. ☐ يجب أن تكون العينة معتمة تماما. ☐ لا تقل كمية السائل عن (4)ملل. ☐ جلب نموذج من السائل الذي تم إذابة المادة فيه وبنفس الكمية.
Particle Size Analyzer	o عالق لبودر(powder) ضمن سائل	☐ يستخدم الجهاز لقياس الحجم الحبيبي للدقائق المواد ضمن عالق على أن لا يحدث تفاعل بين الدقائق والسائل. ☐ كمية المادة (1-3)ملل. ☐ ذكر نوع السائل الذي يحتوي على العلق .على أن يكون احد السوائل المذكورة أدناه. ☐ Water ☐ Benzene ☐ Cyclo hexane ☐ Hexane

د. أنيس الحمادي

nanotechnology

Department of Food Science

المحاضرة الثالثة عملي **ا.د. لميس ثامر الحديدي**

المجهر الإلكتروني الماسح Scanning electron microscope (SEM)

هو شكل من أشكال الفحص المجهري السطحي ، اخترعه العالم (الالماني) مانفريد فون اردين (Manfred von Ardenne)في ثلاثينيات القرن العشرين ، الذي يستخدم فى تحليل وتعيين خواص اسطح العينات السميكة أو الرقيقة من المادة و معرفة شكلها و القيام بتحديد مقاييس ابعادها الخارجية شكل (4-1) و تصل قوته التكبيرية من 10- اكثر من 300000 مرة ، على الرغم من أن صورة SEM هي تمثيل ثنائي الابعاد (2D) للجزيئات ثلاثية الابعاد (3 D) من زاوية عرض معينة ، إلا أن صورة SEMتحتوي على قدر معين من المعلومات ثلاثية الابعاد التي يمكن ان توفر معلومات حول الطوبولوجيا والتركيب الكيمياوي للمواد. على مدى العقود القليلة الماضية ، وجد أن هذه التقنية لها تطبيقات في عدد من القطاعات الصناعية والتجارية، وتحقيقات الطب الشرعي ، وكذلك تحليل البحوث الروتينية للعلوم والصناعة.

مكونات الجهاز ومبدأ عمله :

يتكون المجهر الالكتروني الماسح كما موضح في الشكل (2-4)

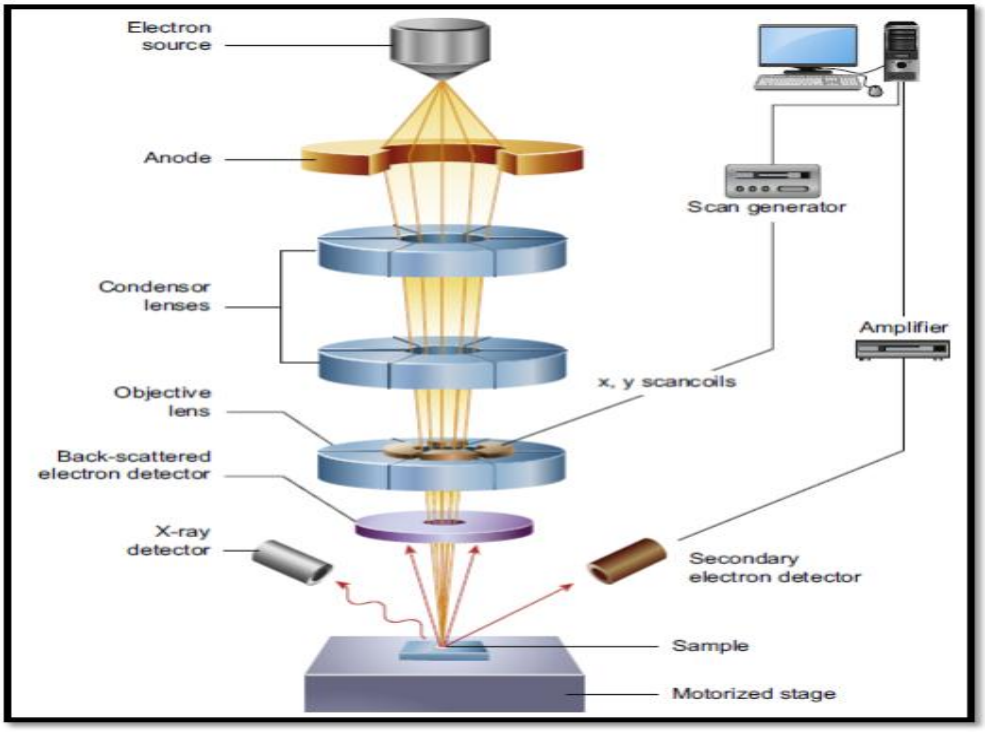
1- عمود إلكترون الذي يخلق حزمة من الالكترونات .

2- غرفة تفريغ تكون مغلقة تثبت فيها العينة .

3- -عدسات كهرومغناطيسية التي توجه الحزمة الالكترونية إلى العينة .

4- أجهزة الكشف لجمع الاشارات المنبعثة من العينة

5- نظام عرض يبني صورة من الاشارة.



الشكل(2-4) المكونات الاساسية للمجهر الالكتروني الماسح SEM

مبدأ عمل الجهاز:

يعمل SEM من خلال إنتاج الكترونات عن طريق الانبعاث الحراري ، الذي يستخدم تيار كهربائي لتسخين فتيلة تصنع عادة من التنجستن ، ويُطبّق عليها جهد تعجيل تتفاوت قيمته ما بين(50-0.1) KeV عبر عينة صلبة يمكن ملاحظتها. ثم تمر حزمة الالكترونات خلال عمود المجهر المفرغ ، ويتم تركيز هذه الحزمة بواسطة مجموعة من العدسات الكهرومغناطيسية إلى نقطة حادة من أجل مسح العينة

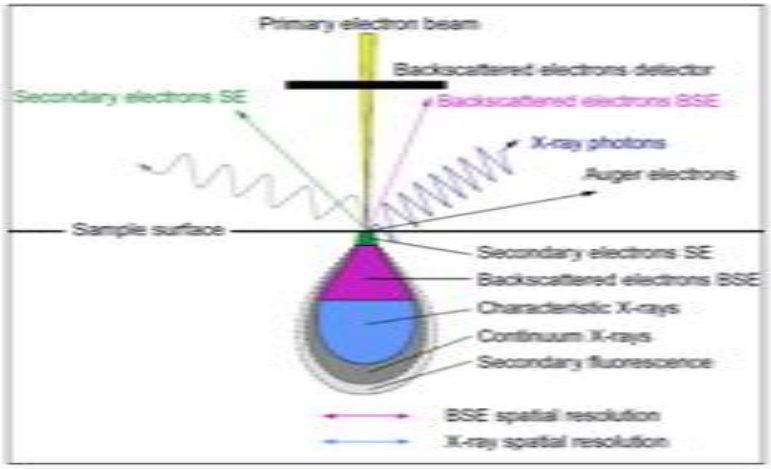
الموجودة داخل غرفة الجهاز . تتداخل هذه الالكترونات وتتفاعل مع الذرات الموجودة داخل العينة على أعماق مختلفة، وبالتالي تنتج إشارات تحتوي على معلومات حول تضاريس سطح العينة وتركيبها الكيميائي .

الاشارات التي يتم توليدها على هذا النحو هي شكل (3-4) :

1- انبعـــــاث الالـكترونات الثانوية (SE) التـــي تتـــولد نتيجـــة تشـــتت الالكترونات الاولـــــية (PE) والتي تتفاعل مع الالكترونات في الذرات ولاتتفاعل مع النواة.

2- انبعاث الالكترونات المنعكسة والتي تسمى ايضا الاستطارة الخلفية (BSE) التي توفر معلومات تركيبية تتعلق بالكشف عن العناصر والمركبات نتيجة تفاعل الالكترونات الناتجة من المصدر مع نواة ذرة العينة .

3-إشارة الاشعة السينية X - Ray المنبعثة من تحت سطح العينة التي توفر معلومات العناصر والمعادن .

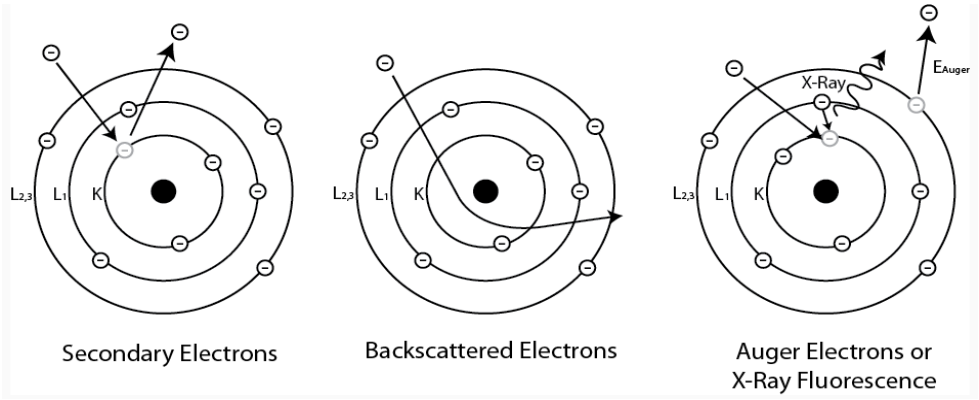


تُترجم هذه المعلومات إلى شاشة تتيح عرض
الصور ثلاثية الابعاد بوضوح .

تتمثل إحدى أعظم مزايا SEM في قدرتها على إعادة إنتاج المعلومات النصية بطريقة متناسقة ومتماسكة. يوضح الشكل(4-4) تمثيلا تخطيطيًا لعمل مجهر المسح الالكتروني.

تحتوي الإلكترونات الثانوية على طاقات منخفضة للغاية بقيمة 50 إلكترون فولط، ما يحد من متوسط مسارها الحر في المادة الصلبة. ونتيجةً لذلك، سوف تنعكس الإلكترونات الثانوية من النانومترات القليلة العلوية لسطح العينة. تميل الإشارة الصادرة عن الإلكترونات الثانوية إلى أن تكون موضعية للغاية عند

نقطة تأثير شعاع الإلكترون الأولي، ما يجعل من الممكن جمع صور لسطح العينة بدقة تصل الى أقل من 1 نانومتر. اما الإلكترونات المبعثرة المرتدة (BSE) هي إلكترونات شعاعية تنعكس من العينة عن طريق الانتثار المرن. تظهر من مواقع أعمق داخل العينة، ومن ثم فإن دقة الصور بالإلكترونات المبعثرة المرتدة أقل من دقة الصور بالإلكترونات الثانوية. ومع ذلك، غالبًا ما تُستخدم الإلكترونات المبعثرة المرتدة في المجهر الإلكتروني الماسح التحليلي، إلى جانب الأطياف المصنوعة من الأشعة السينية المميزة، لأن شدة إشارة الإلكترونات المبعثرة المرتدة ترتبط ارتباطًا وثيقًا بالعدد الذري للعينة. قد توفر الصور بالإلكترونات المبعثرة المرتدة معلومات حول توزيع العناصر المختلفة في العينة .



شكل (4-4) الفروقات بين SE و BSE وx-ray

تنبعث الأشعة السينية المميزة عندما يزيل شعاعُ الإلكترون غلافَ التكافؤ الداخلي من العينة، ما يتسبب بإلكترون بمستوى طاقة أعلى لملئ الغلاف وإطلاق الطاقة. يمكن قياس الطاقة أو الطول الموجي

لهذه الأشعة السينية المميزة بواسطة مطيافية تشتت الطاقة بالأشعة السينية أو مطيافية تشتت طول الموجة بالأشعة السينية، وتُستخدم لتحديد العناصر في العينة وقياس وفرتها وتحديد توزيعها.

من الملاحظ اذا كانت عدد الالكترونات النافذه من العينة لاتساوي عدد الالكترونات الساقطة عليها هذا يعني حدوث عملية الشحن والباتالي لاتكون القراءات بشكل واضحة وصحيحة لهذا يجب ان يتم طلاء العينة بطبقة رقيقة جدا للتجنب هذه المشكلة .

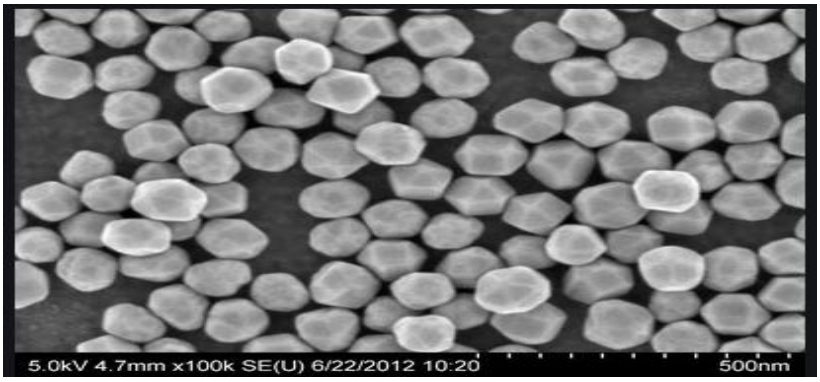
كما ان وضوح العينات والتناقض في لون العينه في صورة SEM يرجع الى الاختلاف في الاعداد الذرية فكلما كان العدد الذري اعلى كلما كانت اكثر وضوح.

تحضير العينة :

التحضير الدقيق للعينة هو مفتاح الفحص المجهر الالكتروني الماسح ، وقضاء ساعات قليلة إضافية في تحسين إعداد العينة والنظافة يمكن أن يوفر أياًما من الجهد الضائع في وقت الفحص المجهري وتحليل الصور حيث ان جودة الجسيمات النانوية الصغيرة ونتائج قياس الشكل تعتمد بشدة على إعداد العينة . في الحقيقة لا توجد طريقة واحدة آمنة من الفشل لاعداد جميع الجسيمات النانوية بل أكثر أو أقل من الطرق المعتادة تحددها خصائص الجسيمات النانوية والقياس أو الكمية أو الخاصية التي سيتم قياسها. يجب الحفاظ على الادوات المستخدمة لاعداد ومعالجة الجسيمات النانوية نظيفة وتخزينها جافة في علب صغيرة مغلقة أو مجففات ، ويفضل أن يكون ذلك في الهواء المرشح عالي الكفاءة (HEPA) المفلتر حيث تجري تحضيرات العينة .

المعلومات حول الاثار الصحية لمختلف الجسيمات النانوية ليست كاملة بعد. من المعروف أن بعض الجسيمات النانوية خطرة على الصحة ، لذلك من المهم دائما ارتداء معدات الحماية الشخصية المناسبة ، بما في ذلك القفازات التي تستخدم لمرة واحدة ، ونظارات السالمة ، والمعاطف المختبرية ، وأجهزة التنفس المرشحة ، واتخاذ الاحتياطات المناسبة عند التعامل مع المواد النانوية.

عادة ما تكون عينات الجسيمات النانوية مساحيق أو في مرحلة غروانية سائلة ، أي معلقة داخل مادة أخرى والتي غالبًا ما تحتاج إلى تخفيفها لتصوير الجسيمات المنفصلة أو لتقليل تكتل الجسيمات. وقد لاحظ ان الشطف الدقيق لوسط التعليق يعطي نتائج ممتازة عن التخفيف فقط ، انظر الشكل(4-5) لاحظ الخلفية الانظف والتباين الافضل الذي يسمح بقياس الحجم والشكل بصورة أسهل وأكثر.



الشكل(4-5) صور SEM لجزيئات الذهب النانوية

المحاضرة الرابعة ا.د. لميس ثامر الحديدي

مطياف تشتت الطاقة بالاشعة السينية Energy-dispersive X-ray spectroscopy : :

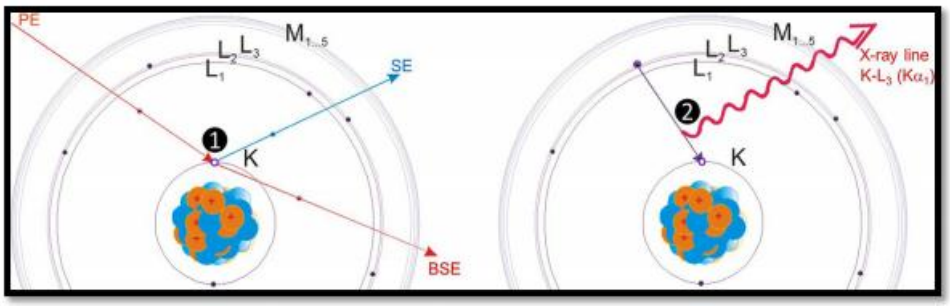
مطياف تشتت الطاقة بالاشعة السينية (EDX)هو تقنية تعتمد على الاشعة السينية يستخدم في الكشف عن التركيب الكيمياوي لعناصر المادة باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ويرمز لها EDSأو EDX .

هذا النوع من الفحص يعتبر لا أتلافي (لا يسبب تلف للعينة) ويكون قادر على اكتشاف العناصر التي تمتلك العدد الذري أعلى من البورون ويمكن الكشف عن هذه العناصر بتركيز تصل الى 0.1 ٪ على الاقل . لتقنية EDX دوًرا محوريًا في علم المواد وغالبًا ما تتشابك مع الفروع الاخرى لعلوم المواد مثل الفيزياء وعلم الاحياء والجيولوجيا وعلم المعادن وما إلى ذلك. تقنيات تحليل EDS مهمة في العديد من المجالات بما في ذلك الصناعات الكيميائية في تصنيع الاسمدة والقلويات والاحماض والاملاح والاصباغ والبوليمرات والعقاقير والصابون والمنظفات والمعادن والسبائك وغيرها من المواد الكيميائية غير العضوية والعضوية ، بما في ذلك المواد النانوية الجديدة.

مبدا العمل :-

بما أن لكلّ عنصر بنيته الذرّيّة المميّزة، فإنّ له مجموعة قمم مميّزة في طيف الأشعّة السينيّة ، حيث ان الاشعة السينية تحدث نتيجة تفاعل الالكترونات الاولية مع نواة ذرة العينة عند طاقات تصل إلى 30 كيلوفولت في (SEM) أو حتى 300 كيلوفولت عند(TEM) حيث ان هذا التفاعل يحدث عن طريق التصادم غير المرن بحيث تكون قادرة على إخراج الالكترونات الثانوية من القشرة الداخلية للنواة الذرة وتنتج فجوة ألكترنية كما موضح في الخطوة الاولى شكل(3-8) ، بعد الخطوة الاولى (انبعاث الالكترون الثانوي) تكون الحالة النشطة لنواة الذرة المتأينة غير مستقرة ، وسيملئ الالكترون الاضعف من الغلاف الخارجي الفجوة الالكترونية التي تكونت بالقشرة الداخلية على سبيل المثال ، غلاف L3 إلى غلاف K كما موضح في الخطوة الثانية من الشكل(4-9) ويرافق هذا الاسترخاء للايون انبعاث فائض بالطاقة على شكل فوتون الاشعة السينية لها طاقة موافقة لفرق الطاقة بين المدارات الذرّيّة. هذا الفرق في الطاقة هو مميّز لكل عنصر كيميائي.

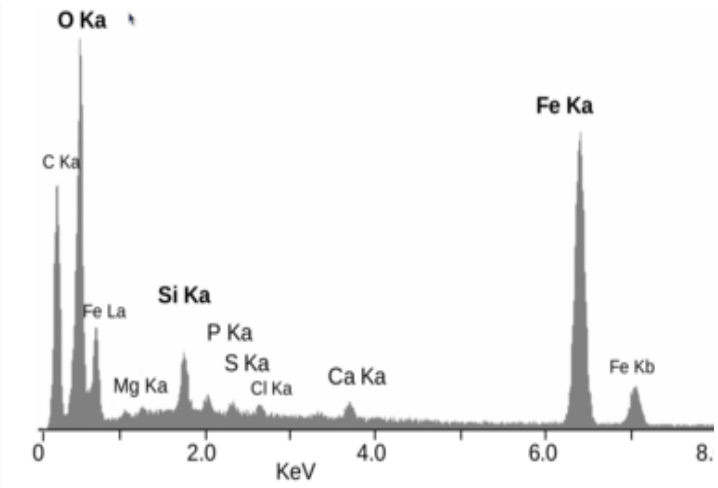
لكل عنصر هناك عدد من الانتقالات المسموحة بين المدارات الذرّيّة، وذلك حسب المدار الذرّي للإلكترون الذي سبّب الشاغر وللإلكترون الذي سدّ ذاك الشاغر. هذه الانتقالات، والتي توصف بأنّها انتقالات كمومية يرمز لها K_α و K_β و L_α



الشكل (4-9) توضيح عملية انبعاث الاشعة السينية على خطوتين عن طريق التحفيز بالالكترونات:)1 - يصطدم إلكترون أولي(PE) مع طاقات في نطاق كيلوفولت مع ذرة العينة ويخرج إلكترونًا ثانويًا (SE) من القشرة الداخلية 2 - حالة التوازن الأيون المتحفز.

الية عمل المكشاف :

يقوم المكشاف بقياس طاقة فوتونات الأشعّة السينيّة الناتجة. عندما يمتص المكشاف الفوتون ضمن المنطقة الحساسة، ينتج عن ذلك عدد متناسب من الإلكترونات، تحدث عملية تضخيم لها بحيث نحصل على معيار كمّي يستخدم مؤشّرًا ليعطي قيمة تظهر كقيمة طاقة وذلك على محور السينات في الطيف الناتج شكل (4-11)



شكل (4-11) مطياف تشتت الطاقة للاشعة السينية لعينة ما

مامقصود بالتصادم المرن والتصادم الغير المرن ؟

التصادم المرن تكون الطاقة الحركية الكلية بعد التصادم مساوية لطاقة الحركة الكلية قبل التصادم، فالتصادم المرن يحدث فقط عندما لا يتحول أي جزء من طاقة الحركة خلال التصادم إلى طاقة من نوع آخر. وخلال التصادم تتحول طاقة الحركة أولا إلى طاقة وضع مصحوبة بقوة رد فعل طاردة بين الأجسام، وبعدها تتحول ثانيا إلى طاقة حركة منقسمة على الأجسام بحسب كتلة كل منها. ويعتبر تصادم جزيئات الهواء من جزيئات أكسجين وجزيئات نيتروجين نوع تصادم مرن.

فعند اصتدام الجزيئات أو الذرات في الحالة الغازية أو السائلة قليلا ما يحدث التصادم المرن المثالي، فبعض من طاقة الحركة تأخذها بعض الجزيئات كطاقة دورانية أو طاقة اهتزازية بحسب ما لها من إمكانيات (إمكانيات الجزيئ للحركة الانتقالية، أو الحركة الدورانية أو الحركة الاهتزازية، تُسمي درجة حرية الجزيء). ففي حالة الغازات تعتبر نصف التصادمات غير مرنة وهذا معناه أن جزءا من طاقة الحركة الابتدائية تتحول إلى أنواع أخرى من الطاقة.في حين يحدث الاصطدام غير المرن في أي وقت يتم فيه فقدان الطاقة الحركية اثناء الاصطدام .

المحاضرة الخامسة

ا.د. لميس ثامر الحديدي

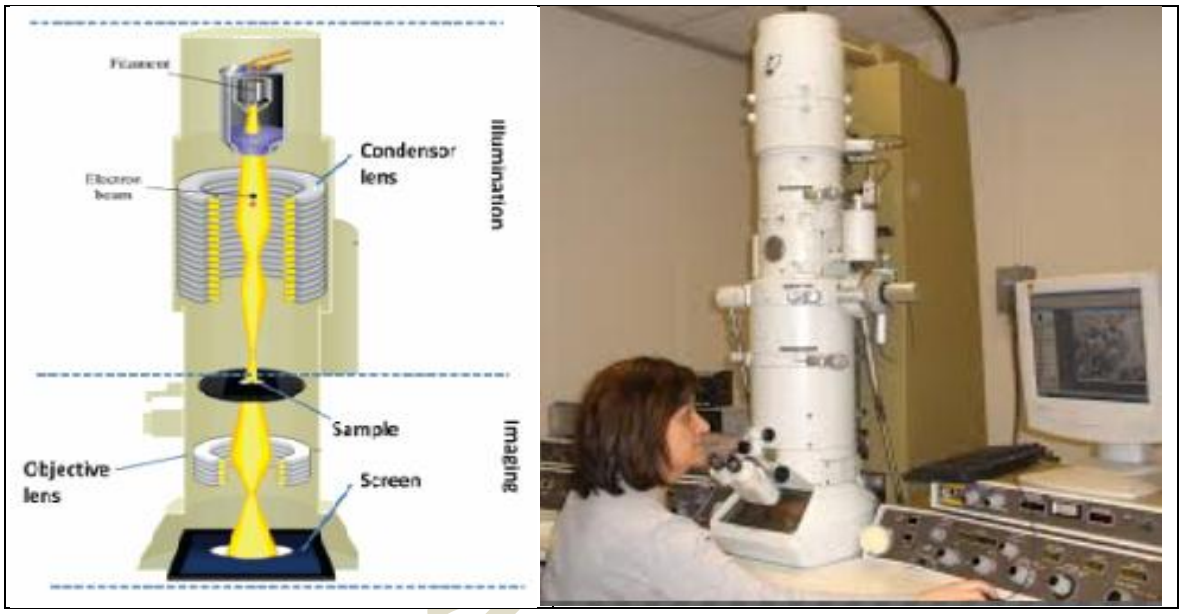
المجهر الالكتروني النافذ(Transmission electron microscopy (TEM)

وهو يستخدم ايضا شعاعا من الالكترونات لفحص و اختبار العينات ، و فى الوقت الذى يقوم فيه المجهر الالكترونى الماسح بفحص اسطح العينات و توصيف خواصها السطحية ، يتميز المجهر النافذ بقدرته على اختراق العينة التى توضع فى مسار الشعلع الاكترونى القادم من مصدر توليد الاشعة الالكترونية الموجود اعلى مكان وضع العينة و النفاذ من خلالها .

طريقة عمله:

يتم انتاج الالكترونات عن طريق الانبعاث الحراري، وذلك بتسخين فتيلة تصنع غالباً من التنجستين، حيث يتم تطبيق جهد تعجيل على هذه الفتيلة يتراوح ما بين (60-100 KeV) ، وتمتلك الالكترونات المعجلة طاقة يتحكم بها عن طريق المستخدم حسب المطلوب. وتمر حزمة الالكترونات بعد ذلك خلال عمود المجهر المفرغ، ويتم تركيز هذه الحزمة بواسطة مجموعة من العدسات الكهرومغناطيسية على طول هذا العمود، كما تعمل فتحات التحكم الموجودة على طول هذا العمود على التحكم في عرض حزمة الالكترونات، وذلك بحجز الالكترونات المشتتة. وتصل الحزمة الالكترونية بعد ذلك إلى العينة و ينتج عن ذلك تفاعل لهذه الالكترونات مع سطح العينة، حيث ينفذ جزء من الحزمة الساقطة يسمى الحزمة النافذة، وهي عبارة عن حزم الكترونية نافذة من دون انحراف، وحزم الكترونية متشتتة ومنحرفة من ذرات وجزيئات العينة. يتم بعد ذلك تحسن الحزمة الالكترونية باستخدام العدسات الكهرومغناطيسية وفتحات التحكم واستقبالها واظهارها على شاشة فلورسنت بشكل صورة. وتحتوي الصورة الناتجة على مناطق مظلمة ومناطق مضيئة، حسب نوع العينة ونوع العناصر التي تحتويها، حيث تشير المناطق المظلمة إلى أن الالكترونات لم تصل إلى الشاشة من هذه المناطق، ويحدث ذلك نتيجة امتصاصها من ذرات هذه المناطق أو تشتتها بشكل كبير، وهذا يدل على أن العينة في هذه المناطق التي تظهر بشكل مظلم تحتوي على عناصر ذرات ثقيلة (أعداد ذرية كبيرة). أما المناطق المضيئة فتشير إلى وصول أعداد كبيرة من الالكترونات إلى هذه المناطق، مما يدل على أن الالكترونات لم تعاني أي امتصاص أو تشتت كبير من ذرات هذه المناطق، مما يدل على أن العينة في هذه المناطق التي تظهر بشكل مضيء تحتوي على عناصر

لذرات خفيفة (أعداد ذرية صغيرة), الشكل (3-2) يوضح TEM مقسم الى جزئين الاول الاضائة والثاني التصوير.



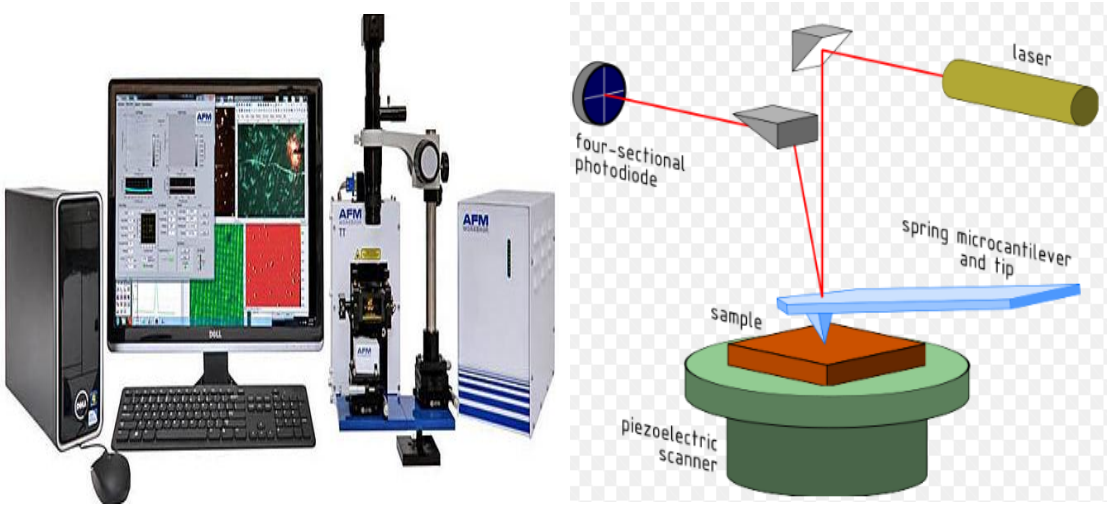
شكل (3-1) المجهر الالكتروني النافذ (TEM) مقسم الى جزئين الاول الاضائة والثاني التصوير

المحاضرة السادسة **ا.د. لميس ثامر الحديدي**

جهاز القوة الذرية Atomic Force Microscope(AFM))

في عام 1986 قام كل من بينينغ (Binnig) وكوات (Quate)) بعمل تعديلات على المجهر النفقي الماسح و أطلقا عليه اسم مجهر القوة الذرية ، و قد أدت هذه التعديلات إلى زيادة مساحة المواد التي يمكنى اختبار خواص السطح لها بحيث شملت المواد رديئة التوصيل الكهربى و مواد العوازل الكهربائية ، تم تطوير رأسه المدبب ليضمن مسح أكثر دقة لأبعاد أقل و يمكن من خلاله الحصول على صورة طوبوغرافية ثلاثية الأبعاد للعينة المدروسة

ويستخدم AFM في تصوير وقياس وتحريك المادة عند مستويات النانو.ويمتاز بدقة عالية في قياس الارتفاع تصل إلى نصف انجستروم، حيث تعتمد دقته على مدى دقة الابرة. لكنه قد يفشل في دراسة السطوح ذات الخشونة الظاهرة التي تزيد خشونتها عن (10) ميكرونات ويحتوي على ذراع طولها بحدود الميكرومتر، وفي نهايتها يوجد رأس حاد منحن (مجس) بنصف قطر انحناء في حدود النانومتر. ويُصنع هذا الرأس عادة من مادة السيليكون أو نترات السيليكون، ويستخدم لمسح سطح العينة المدروسة، وعندما يقترب الرأس الحاد ليلامس سطح العينة تنشأ قوى بين الرأس والسطح مما يؤدي إلى حدوث انحراف في ذراع المجهر طبقاً لقانون هوك. ويتم قياس هذه القوة عن طريق انعكاس شعاع ليزر على سطح الذراع عند انحرافه، ومن ثم يسقط هذا الشعاع على شبكة من الكاشفات الثنائية الضوئية لتكوين صورة دقيقة للسطح، وعند تحريك الرأس الحاد للمجهر على السطح على ارتفاع ثابت، يصطدم الرأسبالسطح المتعرج للعينة مما يتسبب في إحداث تلف للراس. ويتم غالبا عمل تغذية راجعة في الجهاز تقوم بضبط المسافة بين الرأس وسطح العينة والمحافظة على وجود قوة ثابتة بين الرأس والعينة، وهنا يتم تثبيت العينة على قضيب كهروضغطي ماسح، مما يمكّن العينة من الحركة إلى أعلى (باتجاه المحور) للحفاظ على حدوث قوة ثابتة ، ويتم مسح العينة بالاتجاهين García. الشكل (3-3) يوضح جهاز القوة الذرية (AFM)



الشكل (3-3) يوضح جهاز القوة الذرية (AFM)

المحاضرة السابعة **ا.د. لميس ثامر الحديدي**

حيود أشعه أكس X-ray diffraction :

هي تشتت أشعه أكس من العينات البلوريه والذي يعطي أنماط تداخل معينه يمكن من خلالها دراسه التراكيب الدقيقه لهذه البلورات. يستخدم جهاز الحيود لتحديد التركيب البلوري للمواد الصلبة وذلك من خلال حيود الاشعة السينية بعد تفاعلها مع ذرات المواد البلوية. اكتشفت اشعة اكس (X) من قبل العالم الفيزيائي Rontgen عام 1895واسماها X لعدم معرفة اصلها وهي عبارة عن اشعة كهرومغناطيسية طولها الموجي 10-0.01 نانومتر . في عام 1915 حصل العالم براك على جائزة نوبل نتيجة تصنيعه جهاز لقياس اشعة اكس لبلورة ملح الطعام باستخدام البلاتين كمصدر للاشعة (كاثود) .فعند سقوط اشعة على بلورة اومادة بلوية سوف ينعكس الضوء مولد زاوية A ومعطية شكل اشبة بالمثلث

(AB+BC = n λ ... (1-3

.n= 2, 3….., 2 is 2nd order and 3 is 3rd order

: يمثل الطول الموجي للضوء المولد للاشعة السينية ويكون غالبا لعنصر النحاس λ : حيث ان

Kα1 Cu=1.5405Å=0.1540 nm

(AB+BC= 2d Sin**θ** ... (2-3

وتمثلd المسافة بين مستويين في البلورة (d-Spacing)

وتمثل θ زاوية براك

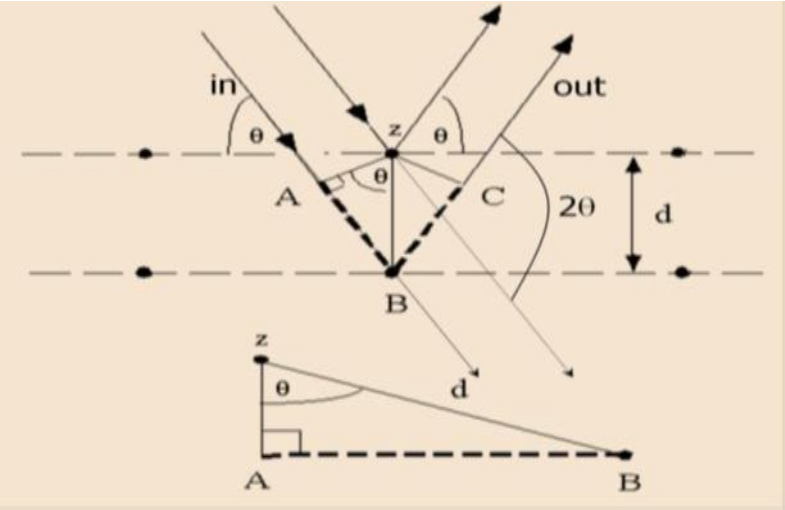
وبمساواة معادلة (1) مع (2) ينتج معادلة براك ((Bragg

علما ان λ المناسبة يجب ان تكون اقل او تساوي d2

nλ = 2d Sin **θ** ...(3-3

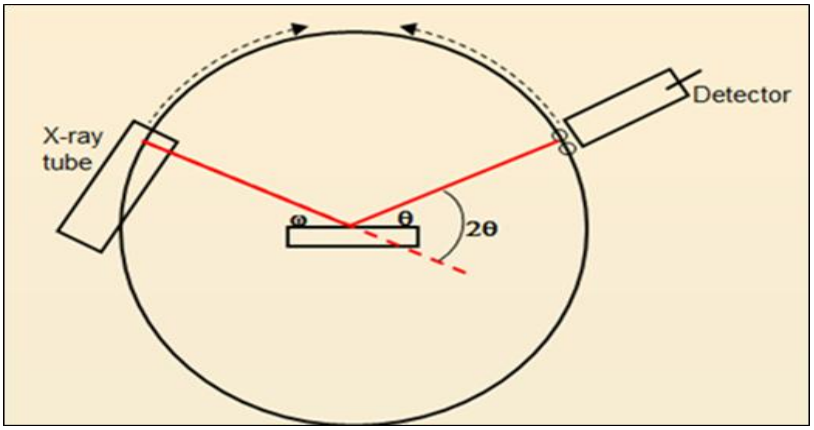
الشكل) 3-4) يبين مبدا حيود الاشعة السينية في البلورات.

الشكل يبين مبدا حيود الاشعة السينية في البلورات.



تركيب جهاز XRD :-

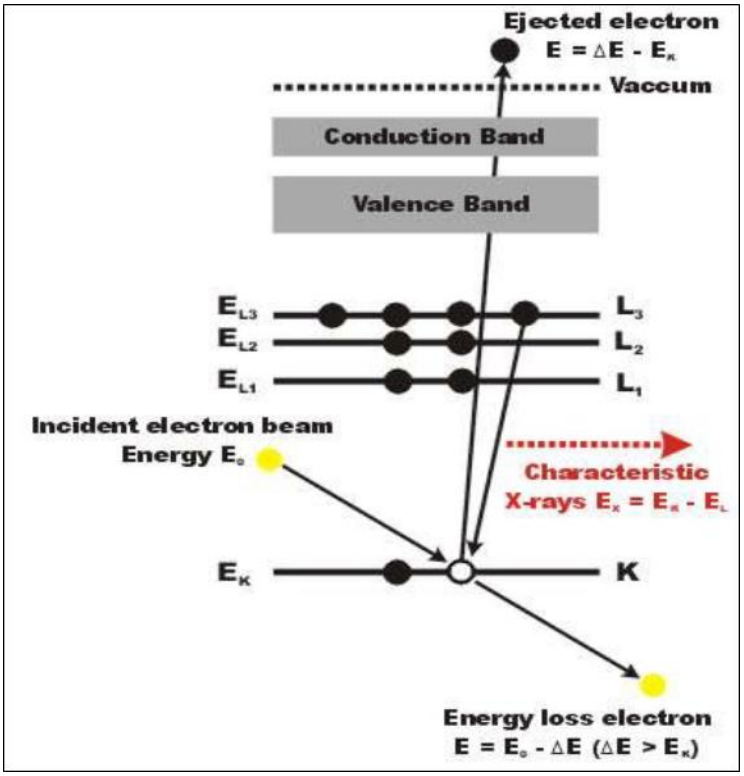
يتكون جهاز XRD من انبوب للعنصر المولد لاشعةX.Ray (كاثود (مثل Cu بالاضافه الى موحد الطول الموجي مثل ال Ni وخلية فحص العينة)بهيئة باودروبحجم جدا قليل 1-2ملغم) ومن ثم جهاز الكاشف (Christina and Wayne ,2012 ,Detector).شكل (3-5) يوضح مبدا عمل جهاز حيود الاشعة السينية .



شكل (3-5) مبدا عمل جهاز حيود الاشعة السينية

اذ تتولد اشعة X عند قصف معدن معين باشعة معينة عندئذ سوف يقفز الكترون من المستويات

الداخلية القريبة من النواه K (عندئذ سيضطر e)) الكترون من المستوى L من النزول الى المستوى K محررا طاقة كهرومغناطيسية بهيئة اشعة اكس ،حيث تكون شدة الاشعة المتولدة لدى نزول الكترون من المستوي L3 الى المستوى K اكثر شدة مقارنة بنزول الكترون من المستوي L1 الى المستوى K . ويستفاد من تحليل حيود الاشعة السينية لمعرفة مكونات الطور وتشخيصها)التعرف على نقاوة المادة(والنسب المئوية للمكونات، وحساب الحجم البلوري بشكل تقريبي)لمعرفة هل البلورة نانوية ام لا(وللاشعة السينية استخدام طبي يهدف الى تصوير العظام لاغراض العلاج. الشكل (3-6) يوضح ميكانيكية تولد اشعة اكس



شكل (3-6) ميكانيكية تولد اشعة اكس

المحاضرة الثامنة ا.د. لميس ثامر الحديدي

مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Spectrophotometer:

طيف الاشعة المرئية يقع اطوال موجاته ضمن المجال 400-700 نانومتر اما طيف الاشعة الفوق البنفسجية يقع ضمن المجال 200-400 نانومتر

- أقسام الأشعة فوق البنفسجية :

1 - الأشعة فوق البنفسجية القريبة : ذات المدى الطويلA ويتراوح طولها المـــوجي بين (320 – 400 نانومتر) ، وهي قريبة من الطيف المرئي ، تتخلل الجلد أكثر من الأشعة الفوق البنفسجيةالمتوسطة وبالتالي تعمل على تدمير بعض الخلايا مما يؤدى إلى الإصابة فيما بعد بسرطان الجلد

2- الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة ذات المدى المتوسط ويتراوح طولها المـــوجي بين (240 – 320 نانومتر) ، فهي تسبب الإصابة بسرطان الجلد

3 - الأشعة فوق البنفسجية البعيدة ذات المدى القصير ويتراوح طـولها المـــــوجي بين (200 – 240 نانومتر) ، وهي ذات طاقة عالية جدا وقريبة من الأشعة السينية (x-ray) . وهذا النوع من الأشعة يسبب أذى كبيرا للكائنات الحية بمختلف أنظمتها.وهي أخطرها على الإطلاق وتضر بالحياة على سطح الأرض لكنها لا تنفذ إليها بفضل طبقة الأوزون ولذلك فهي لا تهدد حياة.

المطيافية الإلكترونية هي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بهذا الإسم لأن إمتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة.

الإثارة الإلكترونية:

كما هو معروف تتكون الجزيئات من ذرات كل منها يتألف من نواة ومن إلكترونات تدور حولها في مستويات طاقة محددة . فإذا إمتصت الجزيئات طاقة معينة إنتقلت الإلكترونات من مستوى الطاقة الأدنى (ground state) إلى مستوى طاقة أعلى . (excited state) وهذا مايدعى بالإثارة الإلكترونية . ولكي يسبب شعاع ضوئي إثارة إلكترونية ينبغي أن يكون هذا الشعاع في مجال الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية . وتردد الشعاع الممتص يرتبط بالطاقة بالعلاقة

$$E = h\upsilon$$

انواع الالكترونات الموجوده بالجزيئة العضوية :

1- إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكربون ، والكربون والكربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة (برابطة σ) وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة σ أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لاتمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة .

2- الإلكترونات التي تشترك في رابطة غير مشبعة . وهذه المركبات تحتوي عادة على (رابطة σ) و (رابطة π) وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة (conjugated) البنزين وهيكساتترايين المتناوب

3- الإلكترونات التي لاتشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بإلكترونات n الحرة . والمركبات العضوية المشبعة لاتحوي إلكترونات n لأن كل الإلكترونات في المستويات الخارجية للكربون والهيدروجين تشترك في الروابط الكيميائية .

أما المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات n ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة يمكنها إثارة الإلكترونات n .

والخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك

بالمجموعة الماصة أو الكروموفور. (chromophore) .

يعتبر طيف إمتصاص الأشعة في المجال المرئي وفوق البنفسجي وسيلة مفيدة لتأييد دليل على تركيب بنائي معين لمركب ما ويندر وجود إمتصاص مختار يعطي برهاناً قاطعاً على تفاصيل تركيب معين لكن بالطبع يمكن أن تساعد في ترجيح أحد الإحتمالات المتعددة . وعلى سبيل المثال فإن عدم وجود إمتصاص في المجال 270 – 280 نانو ميتر يعتبر دليلاً قاطعاً على عدم وجود حلقة بنزين في المركب . كما أن إنعدام الإمتصاص من 210 نانوميتر حتى المجال المرئي دليل قاطع على عدم وجود روابط ثنائية متناوبة . وإن عدم وجود الإمتصاص حتى 180 نانوميتر فإن هذا دليل على عدم وجود رابطة ثنائية في المركب.

ان الطيف الإلكتروني لمركب ما عبارة عن منحنى يوضح تغير شدة الإمتصاص (الإمتصاصية) مع تغير طول موجة الأشعة المارة في محلول المركب تحت الدراسة . ويهمنا من هذا المنحنى معرفة طول الموجة التي تكون عندها شدة الإمتصاص أكبر مايمكن ويرمز لها بالرمز λ max وكذلك معامل الإمتصاص المولي او المولاري ε عند هذه الموجة . وترتبط شدة الإمتصاص (A) بتركيز المحلول (C) وطول الخلية (L) بالمعادلة التالية :

$$A = \varepsilon C L$$

وتعرف هذه المعادلة أحياناً بإسم قانون لامبرت- بير ومنها يتضح أن شدة الإمتصاص للمركب (أو إمتصاصية المركب) تتناسب تناسباً طردياً مع كل من التركيز المولي (C) وطول الخلية (L) ، وأن معامل الإمتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الإمتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه

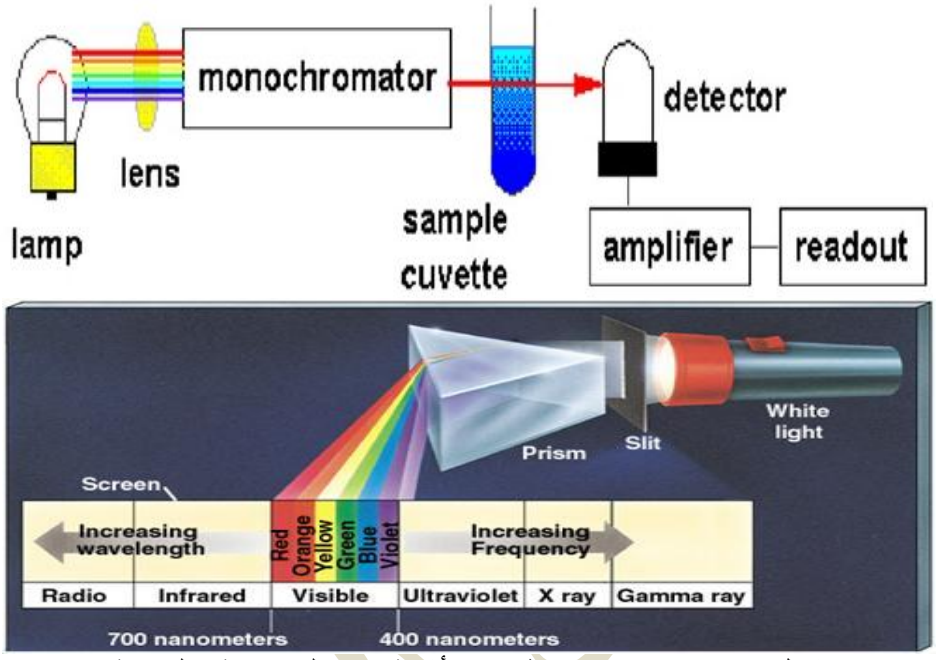
1 مول / لتر وموضوع في خلية طولها 1 سم . أهم صفتين طيفيتين يمكن الاستفادة منهما هما الطول الموجي الاعظم λ max ومعامل الامتصاص المولاري ε max أو يعرف بشدة الامتصاص والتي تستعمل في تشخيص المادة نوعيا كما يستفاد منها أيضا في الحسابات الكمية.

ويعتبر كلاً من λ max و ε من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها . ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً . لذا ينصح في التطبيق العملي إستعمال المنحنى العياري (Calibration curve) للإمتصاص بدلالة التركيز عند قمة الإمتصاص الضوئي للمركب . كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص (Chromophore)

في مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد ، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية لمبة مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية والحيوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-380 نانوميتر).

وتتناسب الطاقة الممتصة تناسبا طرديا مع تركيز هذه المركبات ، فكلما زاد التركيز تزداد كمية الطاقة الممتصة. ويوضح شكل (3-7) جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.



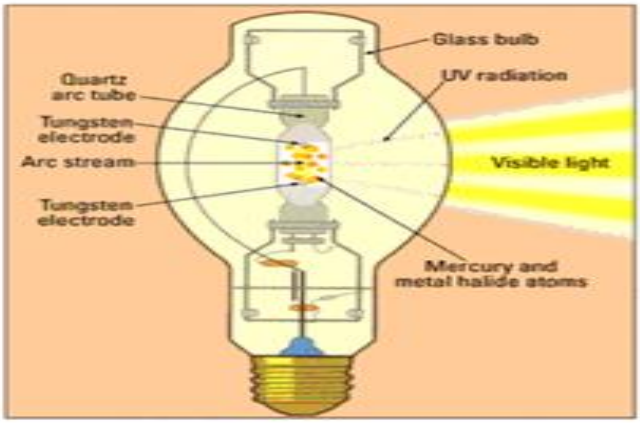
شكل (3-7) مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

مصدر الأشعة الفوق بنفسجية والمرئية : للحصول على الأشعة فوق البنفسجية تستخدم لمبة الهيدروجين Hydrogen lamb أو لمبة الديوتيريوم Deuterium discharge

شكل (3-8) ، وتتكون من قطبين في أنبوبة زجاجية ذات نافذة كوارتز ومملوءة بغاز الهيدروجين أو الديوتيريوم على ضغط منخفض ويتطلب شرارة كهربية وهي تعمل تحت ضغط منخفض وتيار كهربي متردد DC لانتاج الأشعة فوق البنفسجية وعند غلق الدائرة تثار الأليكترونات في الجزيء الغازي الى مستويات الطاقة الأعلى وعند عودة الأليكترونات المثارة الى المستويات الأقل تتسع الاشعاعات في نطاق مستمر 180 - 350 nm . تستخدم لمبة التنجستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي ، وتتكون لمبة التنجستن شكل (3-9) من فتيل من التنجستن في أنبوبة زجاجية ، ويسخن هذا الفتيل بواسطة تيار

كهربي مستمر منتظم ويشع فتيل التنجستن طيف مستمر بين 350 - 2500 nm وتنتج هذه الأشعة المستمرة نتيجة لتذبذب الذرات في الفتيل عند ارتفاع درجة حرارته الى درجة التوه.

الشكل (3-8) مصباح الهيدروجين

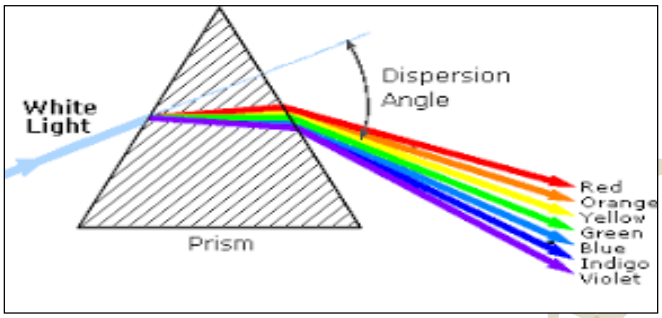


الشكل (3-9) مصباح التنجستن

موحد أطوال الموجات Monochromator

يعتبر المنشور prism شكل (3-10) ، والمحزوز grating من أهم موحدات الموجات monochromators التي تستخدم للحصول على نطاقات ضيقة من طيف الأشعة فوق البنفسجية حيث يمكنها تمييز النطاق المستمر للطيف المختلط الى حزم ضيقة narrow bands وبالتالي تزداد القدرة

على التمييز resolution للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة مما يزيد من حساسية الجهاز ، وتختلف وحدة فصل الأطوال الموجية باختلاف تصميم الجهاز



شكل (3-10) المنشور prism

ويمتاز كل من المنشور ومحزوز الحيود المستخدم في مطياف الأشعة فوق البنفسجية عن المرشحات الضوئية المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية بما يلي:

1- درجة الفصل تكون على درجة أعلى وتكون الحزم المفصولة في مدى ضيق جدا تتراوح بين 0.1 - 35 mμ في حالة المنشورات والمحزوزات ، بينما تكون في حالة المرشحات 50 - 0.2 mμ

2- يمكن توجيه الحزم المفصولة الواحدة بعد الأخرى على العينة وبصورة مستمرة عن طريق تغيير الوضع الهندسي للمنشور ، وبذلك يمكن عمل scanning للامتصاص على أطوال موجات مختلفة. ولذلك بدأت تحل موحدات الموجات محل المرشحات في أجهزة قياس الطيف المرئي ، وبذلك نجد أن موحد الموجات لها قدرة عالية على تمييز الاشعاع المختلط polychromatic radiation الى أطوال موجات منفردة في حزم مستدقة. حيث المرشحات عبارة عن مادة زجاجية ملونة بلون معين حيث كل لون يمرر حزمة من الاطوال الموجية المتعددة فتكون عملية التفريق بينها قليلة ويتم استبدالها ان كان المراد القياس في طول موجي مغاير لا يرشحه المرشح الملون .

خلايا العينات Sample containers

قد تكون العينات المختبرة بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عينات سائلة أو غازية ، وتوضع العينات في خلايا مصنوعة من الكوارتز أو fused silica بينما يمكن استخدام الزجاج العادي في نطاق الأشعة المرئية. وتكون سمك خلية القياس في خلايا الغازات من 10 - 0.1 mm بينما تكون في حالة المحاليل

بين 1-10 cm وقد تستخدم خلايا دقيقة يطلق عليها micro cells في وجود مكثف شعاع يسمى beam condenser لكي نتمكن من فحص العينات الصغيرة الحجم. ويجب الحفاظ على نوافذ الخلايا نظيفة تماما من بصمات الأصابع والخدوش وآثار العينات السابقة وذلك لتفادي أي خطأ في القياس ويمكن تنظيف خلايا الكوارتز بشطفها بالماء أو الصابون مع الماء أو بحمض النتريك المركز.

ومكان وضع العينة يكون بعد موحد الموجات monochromator في جهاز الـ UV-VL spectrophotometer كما وسبق أن بينا في كل جهاز على حدة. الشكل (3-11) يوضح خلايا الكوارتز

شكل (3-11) خلايا الكوارتز

وحدة قياس طاقة الأشعة Detectors

يمتص الكشاف طاقة الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية ، ومعظم الكشافات الحديثة تولد اشارات أليكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين ، ويتميز الكشاف الجيد بالآتي:

1- أن يكون له حساسية عالية مع انخفاض الضجيج background noise حتى يمكنه كشف الأشعة الضعيفة أيضا.
2- أن يكون له مدى قصير للاستجابة.
3- الثبات على مدى واسع لضمان العلاقة الكمية بين قوة الاشارة وقوة الاشعاع الساقط عليه.
4- يعطي اشارة أليكترونية يسهل تكبيرها وقراءتها.

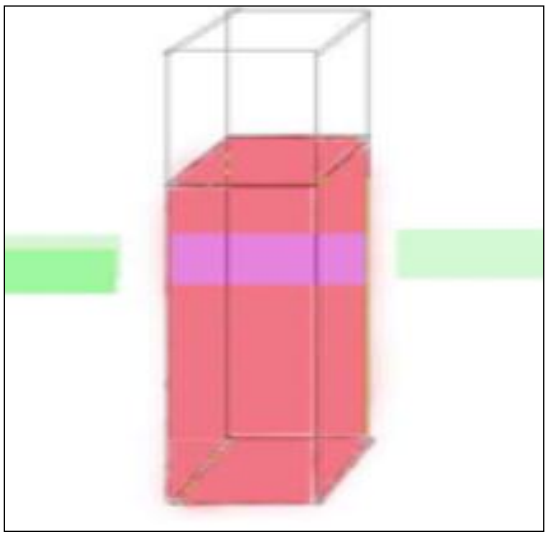
والكشافات المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية هي الكشافات الكهروضوئية وهي تستخدم مع جميع أجهزة Spectrophotometers التي تستخدم المنشور أو المحزوز في فصل الأشعة لأن طاقة هذه الأشعة منخفضة جدا .

ان اختيار المذيب في طيف الاشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص و من امثلة المذيبات كما في منطقة الـ UV ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV ويوضح االجدول التالي اهم المذيبات

جدول (3-1) اهم المذيبات المستخدمة في التحليل

المذيب	الطول الموجي nm	المذيب	الطول الموجي nm
Acetonitrile	190	n-Hexane	201
Chloroforme	240	Méthanol	205
Cyclohexane	195	Isooctane	195
1,4Dioxane	215	Water	190
Trimethyl phosphate	210	95%Ethanol	205

آلية الامتصاص : حيث يمر شعاع ذو كثافة ضوئية I_0 في خلية طول ممر الضوء فيها 1 سم ويخرج من الجانب الأخر وكثافته الضوئية أصبحت I حيث امتصت الجزيئات طولا موجيا لأحد الألوان المكملة للون المحلول في الخلية ، الشكل (3-12)يوضح خلية القياس



الشكل (3-12) خلية القياس

كيف يحسب الجهاز I_0 و I :-

1) عندما نضع البلانك . في خلية القياس :

المفروض انه لا يحتوى علي أى تركيز من المادة المراد قياس تركيزها وبالتالي في حالة عدم وجود تداخلات فإن الشعاع الضوئي الساقط ينفذ من الخلية كما هو وبالتالي فإن الكاشف detector يسجل شدة الضوء علي انها I_0 ويقوم بحفظها في ذاكرة برنامج الجهاز وبالتالى هذه الخطوة خطيرة جدا ويجب الحذر تماما عند الوصول اليها

2) عندما نضع محلول آخر في خلية القياس يحتوى على تركيز معين من المادة المراد قياسها سيحدث امتصاص لجزء من الضوء ويمر جزء آخر دون امتصاص وسيسجل الكاشف شدة الضوء I ويقوم بحساب الامتصاص بهذا الشكل:

A =Log(1/T)

T=I/I0

عن هذه الكيرفات ووكيف يكون فرق بالامتصاصية حسب الماده المستعمله اي بين الفضة والذهب