

Study of optical and structural properties of prepared gold nanoparticles by pulse laser ablation method

Noor Mohammad Ali Fadhil Jihad^{1*}, Fathi Mohammad Jasim²

^{1*}Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, Iraq.

² Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, Iraq.

E-mail: ^{1*}noor.esp124@student.unmosul.edu.iq , ²phyfathe1@uomosul.edu.iq

(Received March 11, 2021; Accepted May 06, 2021; Available online September 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2021.129702.1148](https://doi.org/10.33899/edusj.2021.129702.1148), © 2021, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

In this paper, the ablation of pure gold target in distilled water (DW) using Nd:YAG laser of wavelength 1064 nm and different laser energies (480, 680, 880) mj, with repetition frequency of 6Hz and number of pulses 300 pulse were studied. The optical properties were studied by UV-VIS spectroscopy, and the spectra showed the appearance of sharp peaks as a result of the plasmonic absorption surface at (532, 531, 529) nm corresponding to the above mentioned energies. The results of the atomic force microscope (AFM) test also showed that the average size of gold nanoparticles decreases with the increase of the energy of the pulsed laser, that gold nanoparticles possess a cube crystalline phase (FCC) according to x-ray diffraction (XRD) test whereas the results of the scanning electron microscope (SEM) showed that the gold nanoparticles have an almost spherical shape.

Laser skimming of solids in liquid has opened up unique prospects for the manufacture of nanostructures and as a result there has been rapid growth of studies in the composition of nanostructures by this new technology in recent years. The resulting nanoparticles are somewhat crystallized, and can be obtained in an easy and one-step way without any subsequent heat treatment. Due to the high potency of the cut-off parts, pure colloidal solutions of nanoparticles can form a product that accumulates in the colloidal solution obtained in a very easy way. Colloidal gold is very attractive to many applications in biotechnology and biomedicine because of its unique physical and chemical properties.

Keywords: Pulsed laser ablation, Gold nanoparticles, Surface plasmon resonance (SPR), Optical properties.

دراسة الخواص البصرية والتركيبية لجسيمات الذهب النانوية المحضرة
بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي

نور محمد علي فاضل جهاد^{1*} ، فتحي محمد جاسم²

^{2,*1} قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق.

الملخص

أجري في هذا البحث استئصال لهدف معدني من الذهب النقي في الماء المقطر (DW) باستخدام ليزر النديميوم ياك ذو طول موجي 1064 nm وعند طاقات ليزر مختلفة (480, 680, 880) mJ بتردد التكرار 6 Hz عدد النبضات 300 pulse. درست الخواص البصرية بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) وبينت الاطياف ظهور ذروات حادة نتيجة الامتصاص السطحي البلازموني عند (532, 531, 529) nm المقابلة للطاقات المذكورة اعلاه. كما اظهرت نتائج فحص مجهر القوة الذرية (AFM) ان معدل حجم جسيمات الذهب النانوية يتناقص بزيادة طاقة الليزر النبضي، وان جسيمات الذهب النانوية تمتلك طورا بلوريا مكعباً (FCC) وفقاً لنتائج حيود الأشعة السينية (XRD) في حين أن نتائج فحص المجهر الالكتروني الماسح (SEM) اظهرت ان لجسيمات الذهب النانوية شكلاً كروياً تقريباً.

القسط الليزري للمواد الصلبة في السائل فتحت آفاقاً فريدة من نوعها لتصنيع التراكيب النانوية وكننتيجة لهذا كان هناك نمو سريع للدراسات في تكوين التراكيب النانوية بواسطة هذه التقنية الجديدة في السنوات الأخيرة. تكون الجسيمات النانوية الناتجة متبلورة إلى حد ما، ويمكن الحصول عليها بطريقة سهلة وبخطوة واحدة بدون أي معالجة حرارية لاحقة بسبب الفعالية العالية للأجزاء المقشوقة، يمكن أن تشكل المحاليل الغروية النقية للجسيمات النانوية منتجا يتجمع في المحلول الغروي الذي تم الحصول عليه بطريقة سهلة جدا. الذهب الغرواني جذاب للغاية للعديد من التطبيقات في مجال التكنولوجيا الحيوية والطب الحيوي بسبب خصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة.

الكلمات الدالة: الاستئصال بالليزر النبضي، جسيمات الذهب النانوية، رنين البلازمون السطحي (SPR)، الخواص البصرية.

المقدمة

النانو هي كلمة يونانية تعني صغير الحجم، تصنف الجسيمات التي لها بعدان أو أكثر في نطاق الحجم (1-100) nm على أنها جسيمات نانوية حسب مواصفات الجمعية الأمريكية لإختبار المواد (ASTM) [1]. إن تواجد المواد في قياس النانو يكسبها عدة مميزات وخصائص مختلفة وفريدة من نوعها عن خصائص المواد في القياس التقليدي، أهمها زيادة المساحة السطحية ونشاطية سطح الجسم، فمن المعروف أن تصغير قياس جسمٍ ما سيؤدي إلى ميله للتأثر بسلوك الوحدات الأساسية المكونة لذلك الجسم (الذرات والجزيئات)، وبالتالي تظهر خصائص مختلفة عن خصائص الأجسام ذات القياس التقليدي مثل التغير في الخصائص الفيزيائية كدرجة الانصهار، والخصائص النوعية كثابت العزل، وتحدث تغيرات في النشاطية والذوبانية وجميع الخصائص المتعلقة بالكتلة وانتقال الحرارة، وتسمى التغيرات في الخصائص الناتجة عن التغيرات في قياس الجسيمات بالتأثير الحجمي (Effect Size) وذلك بسبب تغير ارتباط الذرات والجزيئات المكونة لتلك الأجسام. كما أن الذرات والجزيئات الموجودة على السطح تكون نشطة جداً، مما يُسهل ارتباطها بمواد أخرى، معطيةً بذلك خصائص مغايرة لخصائص الأجسام الكبيرة [2].

يُستخدم في تقنية النانو كغيرها من التقنيات عددٌ من المصطلحات الخاصة منها علم النانو وهو العلم الذي يهتم بدراسة المبادئ الأساسية والخواص التركيبية للمواد في مقياس النانو وتعرف الجسيمات النانوية بأنها تجمع ذري أو جزيئي يتراوح عددها من بضع (ذرات أو جزيئات) إلى مليون ذرة مرتبطة بعضها البعض بشكل كروي تقريباً له نصف قطر أقل من (100 nm) إن جسيماً نانويًا نصف قطره نانومتر واحد سوف يحتوي على 25 ذرة، أغلبها على سطح الجسيم. وتؤدي أبعاد الجسيم النانوي لحدوث ظواهر فيزيائية معينة، مثل تغيير

متوسط المسار الحر الذي تقطعه الإلكترونات بين تصادمين متتاليين مع الذرات المهتزة، وهذا يحدد التوصيلية الكهربائية. كما أن الخواص الميكانيكية للجسيمات تتغير؛ ومن الخصائص الأخرى للجسيمات النانوية إمكانية تعليقها داخل سائل أو محلول من دون أن تطفو أو تغمر؛ وذلك لأن التفاعل بين سطح الجسيمات والسائل يكون قوياً بحيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما [2].

تقسم تقنية تصنيع المواد النانوية إلى طريقتين أساسيتين: الأولى هي الانهيار من الأعلى إلى الأسفل (Top-down) ويتم ذلك بتسليط قوة خارجية تؤدي إلى تفكيك المادة إلى جزيئات صغيرة أي تبدأ من حجم كبير إلى أن تنتهي بالنانو مثل الاستئصال بالليزر النبضي (PLA)، سلك التفريغ النبضي (PVD)، تحلل المذيب - حرارياً والتصنيع الميكانيكي - الكيميائي. والثانية هي التراكم من الأسفل إلى الأعلى (down-Top) وتبدأ من الذرات والجزيئات إلى أن يصل البناء إلى النانو مثل الترسيب بالليزر النبضي (PLD)، ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، تقنية SOL-GEL، الترسيب الكهربائي [3, 4].

يمكن إنتاج الجسيمات النانوية عن طريق الاستئصال بالليزر قصير النبضة لهدف صلب في وسط سائل، توفر هذه الطريقة فرصة فريدة لحل التأثيرات السامة للخلايا التي تم الإبلاغ عنها للجسيمات النانوية الناتجة عن التوليف الكيميائي [5]. الاستئصال بالليزر هو عملية إزالة مادة من سطح صلب أو سائل أحياناً عن طريق تشعيها باستخدام شعاع الليزر. عند استخدام طاقة ليزر عالية يتم تسخين المادة بواسطة طاقة الليزر التي يمتصها الهدف مما يتسبب في التبخر أو التسامي بسبب درجة الحرارة العالية. عندما تسقط طاقة الليزر العالية لوحدة الزمن على الهدف، تتحول المادة إلى بلازما. تستخدم عملية الاستئصال لإزالة المواد باستخدام الليزر النبضي حيث يعتمد معدل الاستئصال (كمية المادة التي يتم إزالتها بواسطة نبضة ليزر واحدة) على طاقة الليزر، عمق الاختراق، الخصائص البصرية للمادة، طول موجة الليزر ومدته النبض [6]. يعمل الليزر ذو الطاقة العالية الموجه إلى عينة الهدف على زيادة درجة حرارة مادة العينة بواسطة الطاقة الممتصة من الليزر، تصل درجات الحرارة إلى 20000 كلفن في هذه الأثناء تتشكل البلازما. يعمل المجال الكهربائي المرافق لنبضة الليزر الكهرومغناطيسية على تعجيل الإلكترونات الحرة إلى طاقة قياسية لتأين الذرات التي تصطدم بها، مما ينتج إلكترونات أخرى تساهم في التأين [7]. عند إنتهاء نبضة الليزر تبدأ عملية التبريد بتوسع البلازما بموجة صدمة في المقدمة. أثناء تبريد البلازما، لوحظ انبعاث إشعاعي عند طول موجة مميز للعينة بسبب عودة الذرات والأيونات المثارة إلى الحالة الأرضية [8]. يمكن أن تختلف مدة نبضات الليزر من ميلي ثانية إلى فيمتوثانية، مما يجعل الاستئصال بالليزر ذا قيمة كبيرة لكل من التطبيقات البحثية والصناعية [9]. استخدمت تقنية الاستئصال بالليزر وهي نوع خاص من ترسيب البخار الفيزيائي لتحضير الجسيمات النانوية التي لها العديد من التطبيقات [10]. ويمكن أن تخلق جزيئات نانوية من مواد لا يمكن تبخيرها بسهولة بطرق أخرى حيث يتم استخدام الاجتثاث بالليزر لتصنيع بعض أنواع الموصلات الفائقة من مواد ذات درجة انصهار عالية وبلورات الليزر [11].

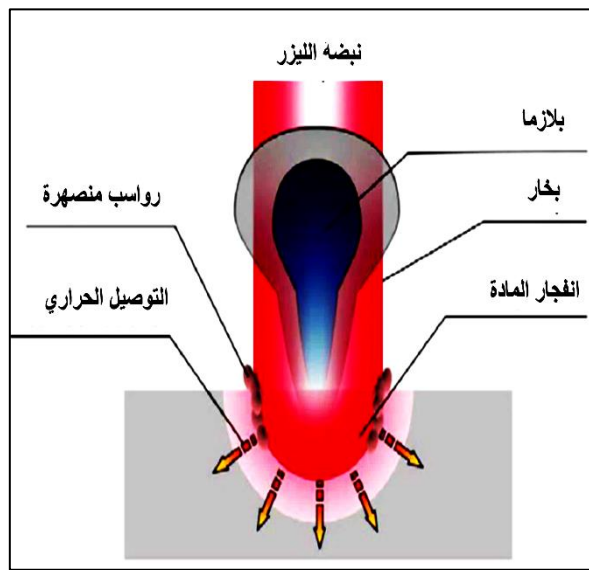
تمتلك جسيمات الذهب النانوية AuNPs خصائص بصرية فريدة في المنطقة المرئية بسبب تذبذب البلازمون السطحي للإلكترونات الحرة عند سقوط الضوء عليها [12]. Surface Plasmon Resonance (SPR) وهو الرنين الذي يكمن في التردد المرئي للمعادن النبيلة مثل الفضة والذهب والنحاس، وهذه الخاصية هي المسؤولة عن تغيير اللون هذه العناصر عند وصولها لحجم النانو وتعتمد على حجم الجسيم وشكله والوسط الموجود فيه، تتسبب هذه الخاصية في رفع درجة حرارة الوسط المحيط بالجسيم النانوي عند سقوط الضوء عليه ولها خصائص وتطبيقات عدة منها [13]. قتل الخلايا السرطانية من خلال استخدام جسيمات الذهب. واستخدام جسيمات الذهب النانوية في صناعة كبسولات وفي داخلها دواء ولا تخرج هذه ما بداخلها من دواء إلا عند سقوط اشعة الليزر عليها فتصهر البوليمر المتكون منه الكبسولة [13]. تُستخدم جسيمات الذهب النانوية بشكل شائع في نطاق واسع في مجال التكنولوجيا الحيوية والطب الحيوي، نظراً لطبيعتها الخاملة، واستقرارها، وتباينها العالي، وعدم تسممها الخلوي، وتوافقها الحيوي أثبتت جزيئات الذهب النانوية أنها أكثر العوامل أماناً وأقل سمية بكثير لتوصيل الأدوية (drug delivery) [14].

طريقة العمل

تم تحضير جسيمات الذهب النانوية AuNPs عن طريق الاستئصال بالليزر النبضي (PLA) لقطعة ذهب ذات نقاوة عالية (99.99%) دائرية الشكل قطرها (1.8 mm) وسمكها (0.05 mm) تم قياس ابعادها باستخدام الورنية، في محلول الماء المقطر (DW) باستخدام جهاز الليزر Nd:YAG بطول موجي 1064 nm وزمن النبضة 9ns وتردد التكرار 6Hz وعدد النبضات 300pulse. تم وضع العينة في قاع وعاء ماء ويتم تركيز شعاع الليزر على سطح العينة باستخدام عدسة لامة من الكوارتز بعدها البؤري (9cm) توضع امام العينة لغرض الحصول على كثافة الطاقة اللازمة للقشط. وكان ارتفاع الماء فوق الهدف 10mm وقطر شعاع الليزر 10mm قبل العدسة وحجم الماء في حاوية الاجتثاث 3ml وتم استئصال الهدف عند طاقات ليزر مختلفة (480, 680, 880)mj.

يستخدم الليزر النبضي Nd:YAG (عقيق الألومنيوم الأيتريوم المشبع بالنيوديميوم) في العديد من التطبيقات كمصدر للطاقة. إذ أن هذا النوع من الليزر هو الأكثر الأنواع شيوعاً من ليزر الحالة الصلبة ويستخدم على نطاق واسع لأنه موثوق به وسهل الاستخدام. إضافة الى امكانية استخدامه عند الاطوال الموجية التوافقية الثانية والثالثة (523nm الإنبعاث المرئي) و(355nm الإنبعاث فوق البنفسجي) على التوالي. حيث يتم انشاء هذه التوافقيات عن طريق ادخال بلورة بصرية غير خطية في مسار اشعاع الليزر 1064 nm علاوة على ذلك يمكن تشغيل هذه الليزرات في موجة مستمرة او وضع Q-switching (وضع النبض).

من الجدير بالذكر إن درجة حرارة جهاز الليزر يجب مراقبتها والتحكم فيها لكي لا تتجاوز درجة حرارة التشغيل 37 درجة مئوية وذلك من اجل الحفاظ على الجهاز بعيداً عن التلف والخلل في الوسط الفعال (بلورة YAG). ومن الضروري أيضاً إعادة ضبط الليزر لتجهيزه للعمل مرة أخرى وذلك من خلال إعادة ضبط عداد النبض. يوضح الشكل 1 تفاصيل الجهاز المستخدم للاستئصال بالليزر. تم استخدام تقنية صب القطرة (Drop Casting) وهي أبسط الطرق لتصنيع الأغشية الرقيقة، حيث يتم إسقاط المحلول النانو لجسيمات الذهب (AuNPs) عن طريق استخدام الماصة على قواعد زجاجية موضوعة بصورة أفقية بعد ان تمرر بعدة مراحل لضمان تنظيفها التام لما له من أهمية في تكوين مادة الغشاء المحضر، وان وجود الشوائب يؤثر بصورة كبيرة على دقة القياسات الناتجة، ثم يتم تعريضها لدرجة حرارة 300 كلفن لكي تجف لغرض استخدامها في اجزاء الفحوصات المطلوبة.



ب- الجهاز المستخدم للاستئصال بالليزر النبضي

أ-تقنية الاستئصال بالليزر النبضي

الشكل 1. تفاصيل الجهاز المستخدم للاستئصال بالليزر.

النتائج والمناقشة

أولاً: التحليل الطيفي (UV-VIS) لجسيمات الذهب النانوية UV-Visible spectroscopy of AuNPs

ان تحليل UV-Visible طريقة فعالة لمعرفة شكل وحجم الجسيمات النانوية، وتم فحص معلقات جسيمات الذهب النانوية المحضرة في الماء بواسطة الليزر النبضي Nd-YAG بطول موجي 1064 nm وطاقات ليزر (480, 680, 880) mJ عن طريق الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية. يوضح الشكل 2 ان لون محلول AuNPs قد تغير مع زيادة طاقة الليزر بسبب زيادة تركيز الجسيمات النانوية المتولدة



الشكل 2. عينات جسيمات الذهب النانوية المحضرة في الماء المقطر (DW).

الخصائص البصرية Optical Properties

عندما يتفاعل الضوء مع المادة يمكن تصنيف العمليات البصرية التي لوحظت في المواد الصلبة على أنها انعكاس وانكسار وامتصاص ونفاذية. يجب أن تساوي شدة الحزمة الواقعة على سطح الوسط الصلب I_0 مجموع شدة الحزم النافذة والمرتدة والمنعكسة ، والمشار إليها بـ I_T و I_A و I_R ، على التوالي [15].

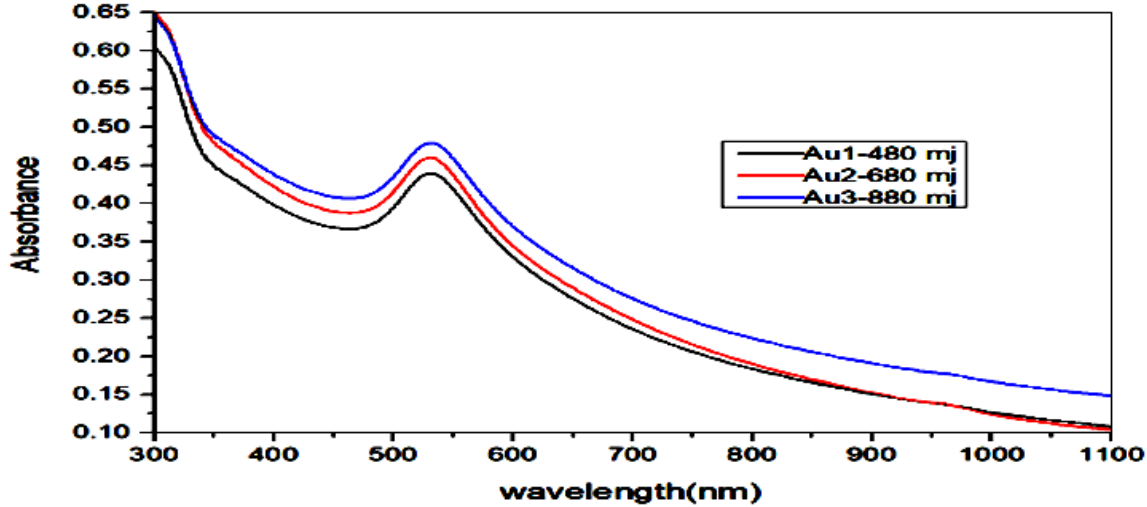
$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (1)$$

$$T + A + R = 1 \quad (2)$$

1- طيف الامتصاصية Absorption spectrum

يبين الشكل 3 تغيير أطيايف الامتصاص للمحلول المائي AuNPs كدالة للطول الموجي للمدى (400-1100)nm وظهور قمم الذروة لرنين البلازمون السطحي (SPR) Surface Plasmon Resonance لجسيمات الذهب النانوية عند الاطوال الموجية (529, 531, 532) nm المقابلة لطاقات الليزر (480, 680, 880) mJ على التوالي. إن سبب ظهور تلك القمم يعزى الى صغر معدل حجم الجسيمات النانوية الناتجة مع زيادة طاقة نبضة الليزر المستخدمة في عملية القشط وذلك بسبب زيادة تكوين الجسيمات النانوية وبالتالي زيادة قيم الامتصاصية تبعاً لذلك حيث بلغت (0.439, 0.449, 0.460) [5]. تؤكد هذه القمم تكوين NPs في

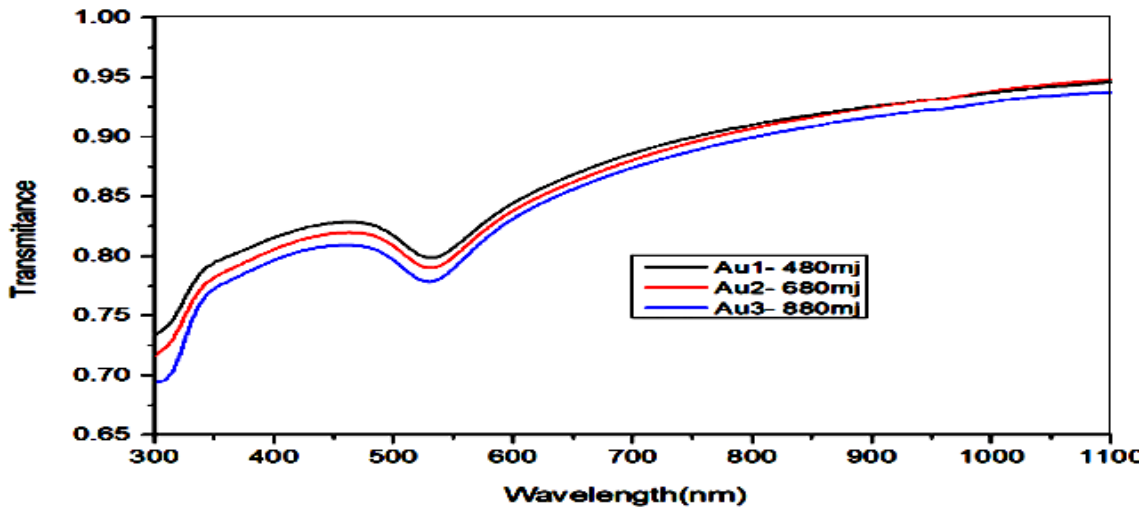
المحلول وان ظهور ذروة رنين البلازمون السطحي (SPR) مع زيادة طاقة الليزر كانت باتجاه الطول الموجي الأقصر (ازاحة زرقاء) وذلك يعود الى تشتت مي (Mie scattering) الذي يحدث عند سقوط موجة كهرومغناطيسية على جسيمات نانوية كروية والتي انصاف اقطارها مساوية للطول الموجي للضوء الساقط [16].



الشكل 3. طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لجسيمات Au النانوية المحضرة عند طاقات ليزر نبضي مختلفة.

2- طيف النفاذية Transmittance spectrum

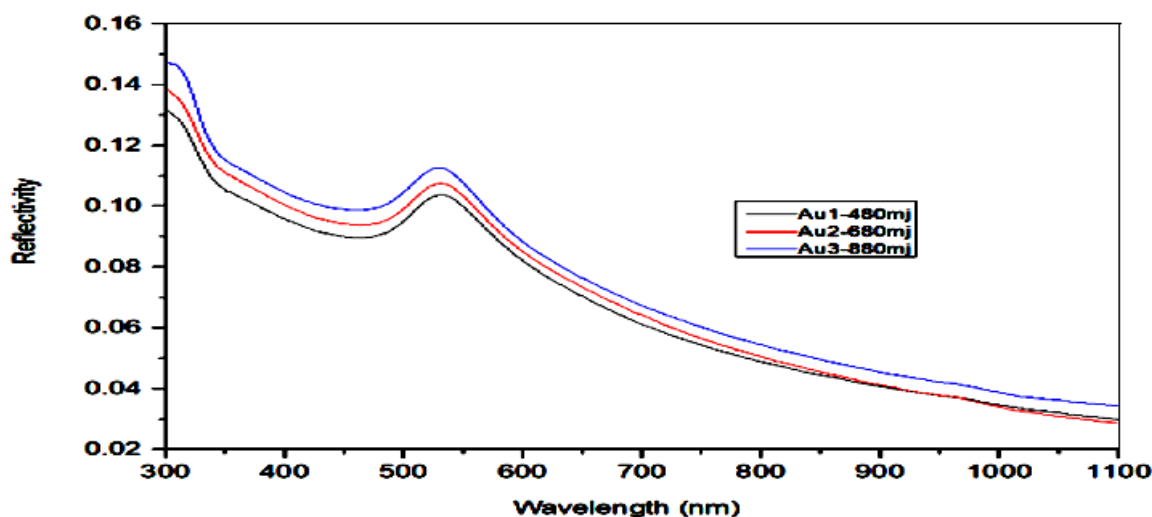
يوضح الشكل 4 تحليل طيف النفاذية AuNPs كدالة للطول الموجي والذي يكون معاكساً لطيف الامتصاص حيث ان النفاذية ازدادت كلما زاد الطول الموجي وتبلغ اعلى قيمة لها عند مدى الاطوال الموجية تحت الحمراء القريبة ($\lambda_{max}=1100 \text{ nm}$) كما يبين الشكل أن النفاذية قد قلت عند زيادة طاقة نبضة الليزر ويعزى السبب في ذلك الى زيادة نسبة القشط الناتجة والتي تؤدي الى زيادة عدد الجسيمات الماصة لطاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي مما يؤدي الى زيادة الامتصاصية وبالتالي يقلل من النفاذية [15].



الشكل 4. يوضح طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لجسيمات Au النانوية المحضرة عند طاقات ليزر نبضية مختلفة.

3- طيف الانعكاسية Spectrum Reflectivity

تم حساب طيف الانعكاسية من خلال طيفي الامتصاصية والنفاذية وفق المعادلة (2). يوضح الشكل 5 اطياف انعكاس AuNPs كدالة للطول الموجي المحضرة في DW. نلاحظ أن ارتفاع ذروة الانعكاسية يزداد بزيادة طاقة نبضة الليزر في المناطق المرئية بسبب زيادة عدد الجسيمات المستأصلة و RMS.



الشكل 5. يوضح طيف الانعكاسية كدالة للطول الموجي لجسيمات Au النانوية المحضرة عند طاقات ليزر نبضية مختلفة.

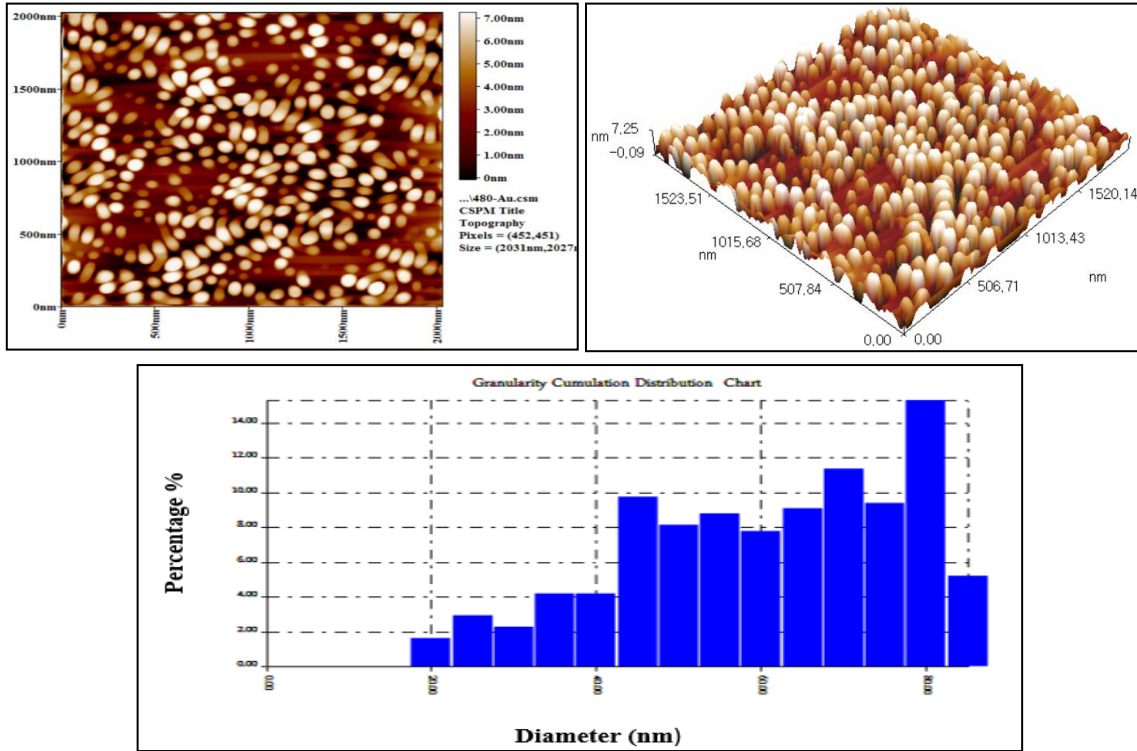
ثانياً: فحص مجهر القوة الذرية (AFM)

استخدم جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) وهو جهاز امريكي المنشأ (AA3000 Probe Scanning Microscope SPM, tip NsC35/AIBS). ويعتبر هذا الميكروسكوب الأكثر شهرة كأداة تكبير وقياس تحريك على المستوى النانوي. تم استخدام الجهاز لفحص طوبوغرافية الأغشية الرقيقة المرسبة عند طاقات ليزر مختلفة (480, 680, 880) mj وعدد نبضات ثابت (300 pulse). تم التعرف على معدل الخشونة والحجم الحبيبي ومعدل الجذر التربيعي لخشونة السطح من خلال صور مجهرية ثنائية الأبعاد 2D و ثلاثية الأبعاد 3D.

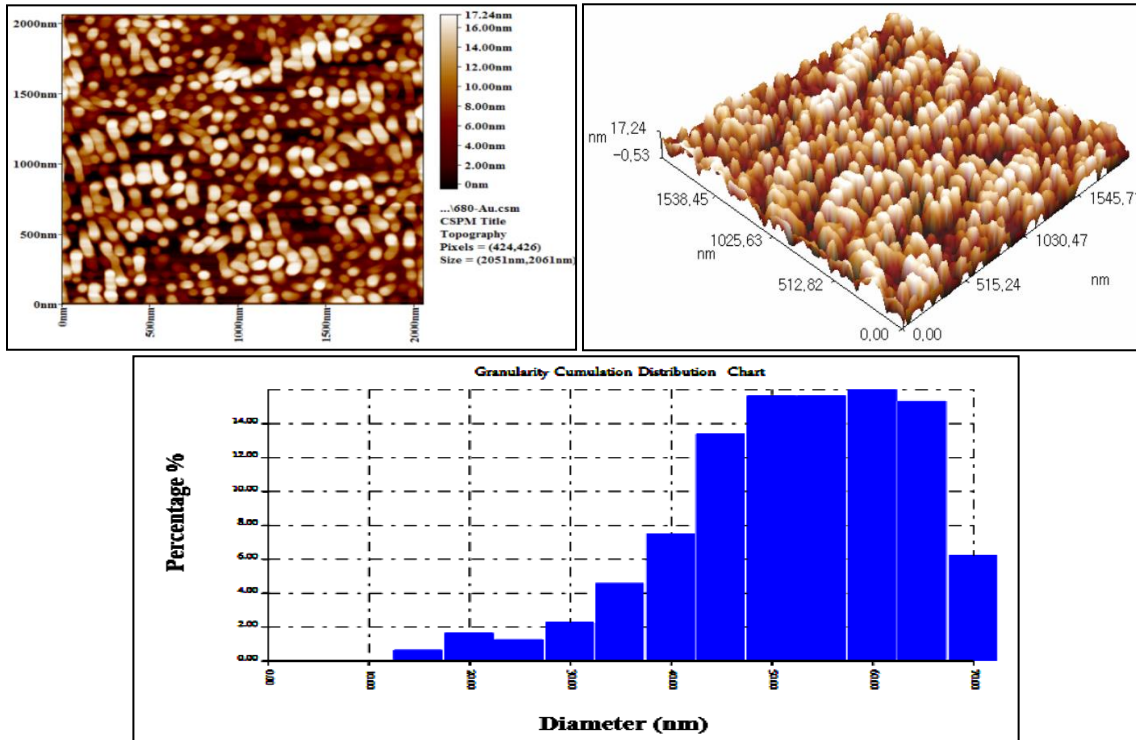
تبين الأشكال 6,7,8 صور مجهر القوة الذرية وتوزيعها التراكمي الحبيبي لـ AuNPs المحضرة عند طول موجي $(\lambda=1064 \text{ nm})$ وطاقات ليزر مختلفة (480, 680, 880) mj وعدد النبضات 300 pulse. إذ يتضح من تلك الأشكال أن متوسط قطر عينات AuNP هو (57.89, 49.74, 25.78)nm عند طاقات الليزر المستخدمة (480, 680, 880) mj على التوالي. كما تبين الصور المجهرية (ثنائية الأبعاد) أن التدرج اللوني ذو اللون الداكن يمثل الحجم الاصغر للجسيمات النانوية واللون الفاتح يمثل الحجم الأكبر للجسيمات النانوية.

كذلك أظهرت الأشكال المذكورة أنفاً أن متوسط قطر الجسيمات النانوية يتناقص بزيادة طاقة الليزر النبضي وذلك بسبب ان عملية الاستئصال كانت مصحوبة بذوبان السطح المستهدف مع تبخر اقل و حدوث امتصاص تلقائي لفوتون الليزر الساقط من قبل الجسيمات النانوية مما يؤدي الى تكوين جسيمات اصغر نتيجة لتفتيت الجسيمات الاكبر [17]. يبين الجدول 1 معاملات فحص AFM لأغشية AuNPs بضمنها متوسط القطر ومتوسط الخشونة باختلاف طاقة نبضة الليزر. إذ يلاحظ ازدياد قيمة متوسط خشونة السطح (حيث تعرف الخشونة على انها الفرق بين اعلى قمة واوطأ قمة للجسيم النانوي) لعينات AuNPs الى (1.84, 4.44, 6.19) nm بزيادة طاقة

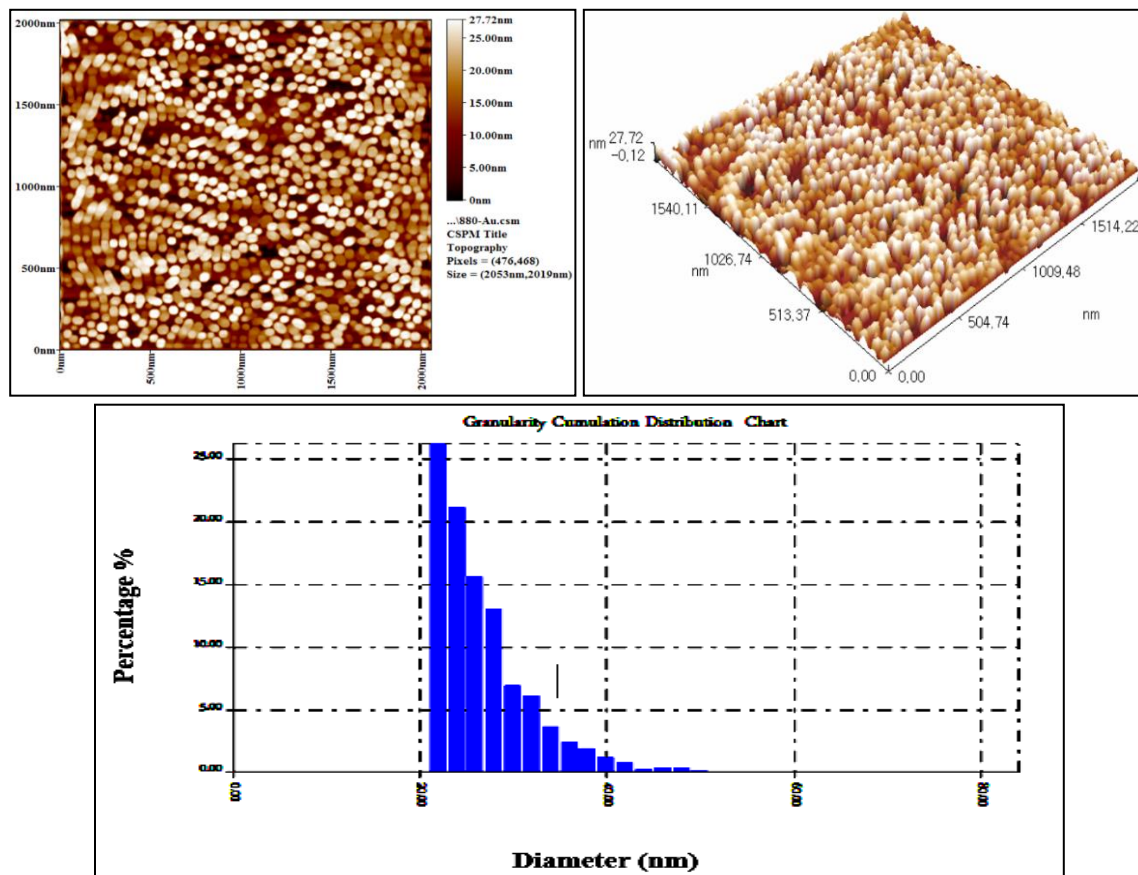
نبضة الليزر (480, 680, 880) nm على التوالي. إن زيادة طاقة نبضة الليزر تسمح للحبيبات الصغيرة بأن تتجمع (agglomerated) وبالتالي تحدث عملية التحام (coalescence) مما ينتج حبيبات كبيرة الحجم، وهذا سيؤدي إلى زيادة خشونة السطح. أي إن زيادة الطاقة أدت إلى تقليل حجم الجسيمات النانوية وفي نفس الوقت أصبحت الحبيبات ذات أحجام المختلفة.



الشكل 6. صور ثنائية وثلاثية الأبعاد لفحص مجهر القوة الذرية (AFM) مع مخطط التوزيع لعشاء جسيمات الذهب النانوية عند طاقة الليزر النبضي (480 mj).



الشكل 7. صور ثنائية وثلاثية الأبعاد لفحص مجهر القوة الذرية (AFM) مع مخطط التوزيع لعشاء جسيمات الذهب النانوية عند طاقة الليزر النبضي (680 mj).



الشكل 8. صور ثنائية وثلاثية الأبعاد لفحص مجهر القوة الذرية (AFM) مع مخطط التوزيع لعشاء جسيمات الذهب النانوية عند طاقة الليزر النبضي (880 mj).

الجدول 1. معلمات فحص AFM لأغشية AuNPs بأختلاف طاقة نبضة الليزر .

Bulk	Laser Energy(mj)	Avg. Diameter (nm)	Avg. Roughness (nm)	Root Mean Square (nm)
Au	480	57.89	1.84	2.12
	680	49.74	4.44	5.13
	880	25.78	6.19	7.27

ثالثاً: حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Investigation

تمت دراسة الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة المحضرة من المحلول النانوي بواسطة حيود الأشعة السينية باستخدام (XRD Shimadza-6000) ومصدر الأشعاع Cu(K α) بطول $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ، قيمة التيار (30 mA) الجهد (40Kv) والسرعة (5.00 deg/min) زوايا المسح الضوئي 2θ بمدى ($20^\circ - 80^\circ$) [18]. إن حيود الأشعة السينية هي واحدة من أهم التقنيات للتحليل النوعي والكمي للمركبات البلورية كما تم وصف مبدأ حيود هذه الأشعة بواسطة قانون براك .

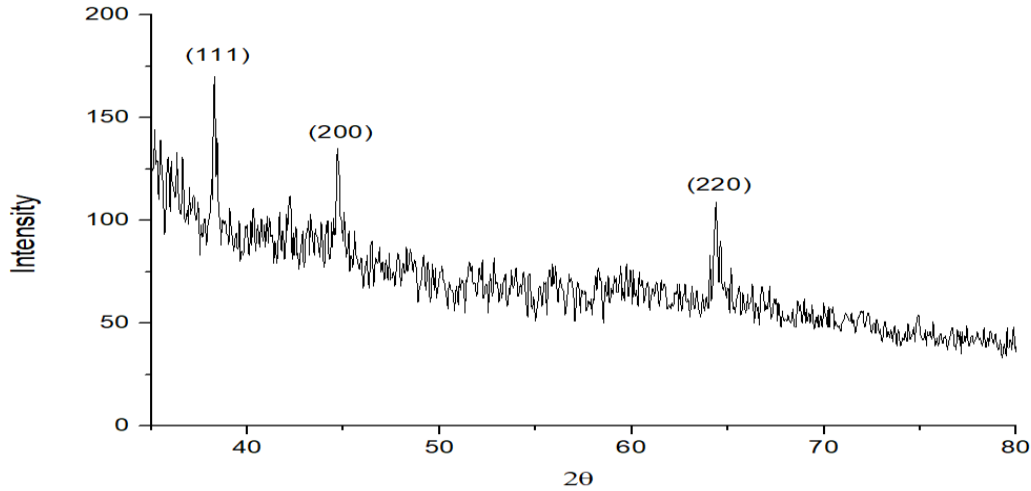
أجري تحليل XRD لتحديد توزيع الطور وتبلور الجسيمات النانوية المركبة لمعرفة أنماط حيود الأشعة السينية لعينة AuNPs والتي تم تحضيرها بواسطة الاستئصال بالليزر النبضي باستخدام طول موجي 1064 nm وعند طاقة الليزر 880mj. اظهرت نتائج فحص AuNPs كما هو موضح في الشكل 9 أن هذه العينة لها تركيب متعدد التبلور وإنما تحتوي على مجموعة من القمم (Peaks) تمثل تركيب الذهب الذي يمتلك طوراً بلورياً مكعباً (Cubic Au) بزوايا مقدارها (2θ) عند $(38.2457^\circ, 44.6563^\circ, 64.3698^\circ)$ وظهور مستويات بلورية عند تلك القمم وهي (200)، (111)، (220) على التوالي. تم حساب المسافات البينية للمستويات الذرية للتركيب البلوري (d_{hkl}) حسب قانون براك للحيود

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

حيث ان d_{hkl} المسافة البينية بين المستويات البلورية، θ زاوية سقوط الأشعة السينية، n عدد صحيح يمثل رتبة التداخل. وتم تقدير متوسط الاحجام البلورية للجسيمات النانوية (C.S.) من صيغة ديبيي شرر المبينة ادناه:

$$D_{av} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

إذ D_{av} = الحجم الحبيبي، K = ثابت الطور، λ = الطول الموجي، β = عرض الموجة الكلي، θ = زاوية براك.



الشكل 9. نمط حيود الأشعة السينية لجسيمات الذهب النانوية الناتجة عن الاستئصال بالليزر عند الطاقة 880 mj.

إستنادا الى ما تم ذكره أنفاً يتبين أن جسيمات الذهب النانوية لها هيكل مكعب وان قيمة ثابت الشبكة $(a = 4.1450 \text{ \AA})$ حيث نلاحظ توافق جيد بين النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها مع معايير (ASTM) ذات الرقم (96-901-3045) [19]. الجدول 2 يبين الخصائص التركيبية AuNPs.

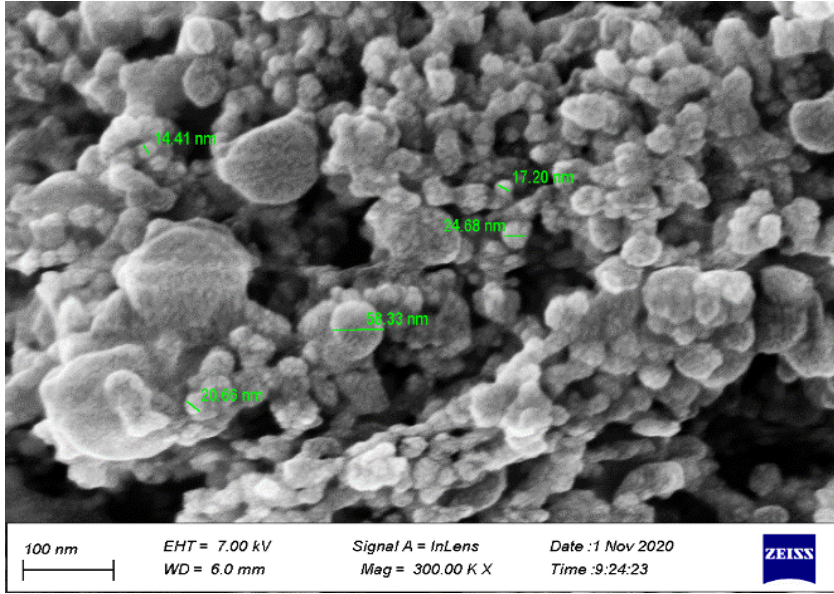
الجدول 2. الخصائص التركيبية الناتجة من فحص XRD.

Bluk	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	d_{hkl} Exp.(Å)	C.S (nm)	Phase	hkl	Card No.	Avg. C.S (nm)
Au	38.4257	0.1968	2.3408	42.7	Cubic	(111)	96-901-3045	36.67
	44.6563	0.2952	2.0276	29.1	Cubic	(200)		
	64.3698	0.2460	1.4462	38.2	Cubic	(220)		

رابعاً: المجهر الإلكتروني الماسح للجسيمات النانوية

Scanning Electron Microscopy for Nanoparticles

إن الغرض من هذا الفحص هو تحليل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية لسطوح أغشية العينات للجسيمات النانوية المحضرة بعد ترسيبها على شرائح زجاجية وتم التصوير باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) من نوع JSM-7600F من إنتاج شركة JEOL Ltd. Japan واجري هذا الاختبار في إيران - جامعة طهران. يوضح الشكل 10 صورة SEM بقوة تكبير 200K لـ AuNPs المحضرة عند الطاقة 880mj بطول موجي 1064nm وعدد النبضات 300 pulse. ان جسيمات الذهب النانوية لها أشكال كروية تقريباً وتتنوع في أقطارها من بضعة نانومتر إلى 58 نانومتر.



الشكل 10. صورة المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال FESEM لجسيمات AuNPs المحضرة عند طاقة 880 mj.

الاستنتاجات

- 1- يزداد تركيز المحلول لجسيمات الذهب النانوية (عدد الجسيمات المستأصلة) بزيادة طاقة نبضة الليزر.
- 2- حدوث ازاحة زرقاء (blue shift) في طيف الأمتصاصية بزيادة طاقة نبضة الليزر دلالة على تكوين جسيمات نانوية بحجم اصغر، وحدث رنين البلازمون السطحي (SPR). إذ بلغت أعلى قيمة للأمتصاصية (0.489) عند الطول الموجي (529 nm) وطاقة نبضة الليزر (880 mj).
- 3- تقل النفاذية بزيادة طاقة الليزر الملسط بسبب زيادة عدد الجسيمات الماصة للإشعاع الكهرومغناطيسي.
- 4- أظهرت نتائج فحص (AFM) لأغشية AuNPs نقصان متوسط حجم الجسيمات النانوية مع زيادة الطاقة حيث كانت قيم متوسط القطر (57.89, 49.47, 25.78) nm عند الطاقات (480, 680, 880) mj على التوالي.
- 5- أظهر فحص (XRD) ان AuNP تمتلك طوراً بلورياً مكعباً (Cubic Au) بزوايا مقدارها (2θ) عند (38.2457°, 44.6563°, 64.3698°) وظهور مستويات بلورية عند تلك القمم وهي (220)، (200)، (111) على التوالي.
- 6- تبين من خلال تحليل الخصائص الهيكلية والمورفولوجية لأغشية AuNP المحضرة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ان AuNP تمتلك اشكال كروية تقريباً وتتنوع في اقطارها من بضعة نانومتر الى 58 nm.

المصادر

- [1] K. Alaqad and T. A. Saleh, "Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs," *J. Environ. Anal. Toxicol*, vol. 6, pp. 525-2161, 2016, doi: 10.4172/2161-0525.1000384.
- [2] M. Ahmeda, N. Ahmida, and A. Ahmeida, "Introduction to nanotechnology: definition, terms, occurrence and applications in environment," *Libyan International Medical University Journal*, vol. 2, p. 12, 2017, doi: 10.21502/limuj.003.02.2017.
- [3] K. D. Sattler, *Handbook of nanophysics: nanoparticles and quantum dots*: CRC press, Taylor & Francis Group, LLC, 2011.
- [4] A. J. Aswad, S. J. Fathi, and R. M. S. Al-haddad, "Study optical and structural properties of copper oxide nanoparticles prepared by pulse laser ablation technology in (LC/MS) water," *Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)*, vol.12, Issue 1, January 2017, ISSN 1992 – 0849.
- [5] F. A. Mytlak, "Synthesis and characterization of Au nanoparticles for nanomedicine application," *Iraqi Journal of Physics (IJP)*, vol. 15, pp. 109-116, 2017.
- [6] K. Sugioka, M. Meunier, and A. Piqué, *Laser precision microfabrication*: Springer Series in Materials Science, vol. 135, 2010, doi 10.1007/978-3-642-10523-4_2.
- [7] N. Kumar, S. Dash, A. Tyagi, and B. Raj, "Dynamics of plasma expansion in the pulsed laser material interaction," *Sadhana*, vol. 35, pp. 493-511, 2010.
- [8] R. Bernath, C. G. Brown, J. Aspiotis, M. Fisher, M. Richardson, "Shock-wave generation in transparent media from ultra-fast lasers," *Proc. SPIE 6219, Enabling Technologies and Design of Nonlethal Weapons*, 62190A (26 May 2006); doi: 10.1117/12.663818.
- [9] S. Link, C. Burda, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, "Electron dynamics in gold and gold–silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron–phonon relaxation," *The Journal of chemical physics*, vol. 111, pp. 1255-1264, 1999.
- [10] S. J. Hill, "*Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*" , 2nd Edition, Wiley-Blackwell, 448 pages, November 2007.
- [11] J. A. Grant-Jacob, S. J. Beecher, T. L. Parsonage, P. Hua, J. I. Mackenzie, D. P. Shepherd, *et al.*, "An 11.5 W Yb: YAG planar waveguide laser fabricated via pulsed laser deposition," *Optical Materials Express*, vol. 6, pp. 91-96, 2016.
- [12] M. A. K. Abdelhalim, M. M. Mady, and M. M. Ghannam, "Physical properties of different gold nanoparticles: ultraviolet-visible and fluorescence measurements," *J. Nanomed Nanotechol*, vol. 3, pp. 178-194, 2012.
- [13] R. K. I. AL-Ageedie, "Surface Plasmon Resonance of Gold and Silver Nanoparticles for Biomedical Physics Applications," *PhD Thesis, College of Science, University of Diyala, Iraq.*, 2019.

- [14] E. Y. Lukianova-Hleb, D. S. Wagner, M. K. Brenner, and D. O. Lapotko, "Cell-specific transmembrane injection of molecular cargo with gold nanoparticle-generated transient plasmonic nanobubbles," *Biomaterials*, vol. 33, pp. 5441-5450, 2012.
- [15] H. K. Ghazi, "An Investigation Linear and Nonlinear Optical Properties of PVA Doped with Ag NPs Created by Nd-YAG Pulse Laser," *MSc.Thesis, College of Education, University of Al-Qadisiyah, Iraq*, 2018.
- [16] V. Subha, S. Kirubanandan, and S. Renganathan, "Green synthesis of silver nanoparticles from a novel medicinal plant source roots extract of *Mukia maderaspatana*," *Colloid and Surface Science*, vol. 1, pp. 14-17, 2016.
- [17] M. C. Sportelli, M. Izzi, A. Volpe, M. Clemente, R. A. Picca, A. Ancona, *et al.*, "The pros and cons of the use of laser ablation synthesis for the production of silver nano-antimicrobials," *Antibiotics*, vol. 7, p. 67, 2018.
- [18] A. A. Manty, "Producing Metal oxides for Nano-particals by Laser Induced Plasma and Studying Some physical Properties," *MSc.Thesis, College of Science, University of Wasit, Iraq.*, 2019.
- [19] I.-K. Suh, H. Ohta, and Y. Waseda, "High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction," *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 757-760, 1988.