جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم

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

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

من قبل:

هاله جاسم فيحان
بكالوريوس علوم فيزياء/كلية العلوم/جامعة ديالى 2017

بإشراف:
أ. م. د. جاسم محمد منصور

بإشراف:
أ. م. د.عمار عايش حبيب

1442 هـ

2021 م

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

Diyala University

College of Science

Preparation of Zirconium Oxide nanoparticles by pulse laser Ablation in liquid and study some Biological Applications

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

By:

Halah Jasim Fehan

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

Supervised By:
Asist. Prof. Dr.:
Jasim Mohammed Mansoor

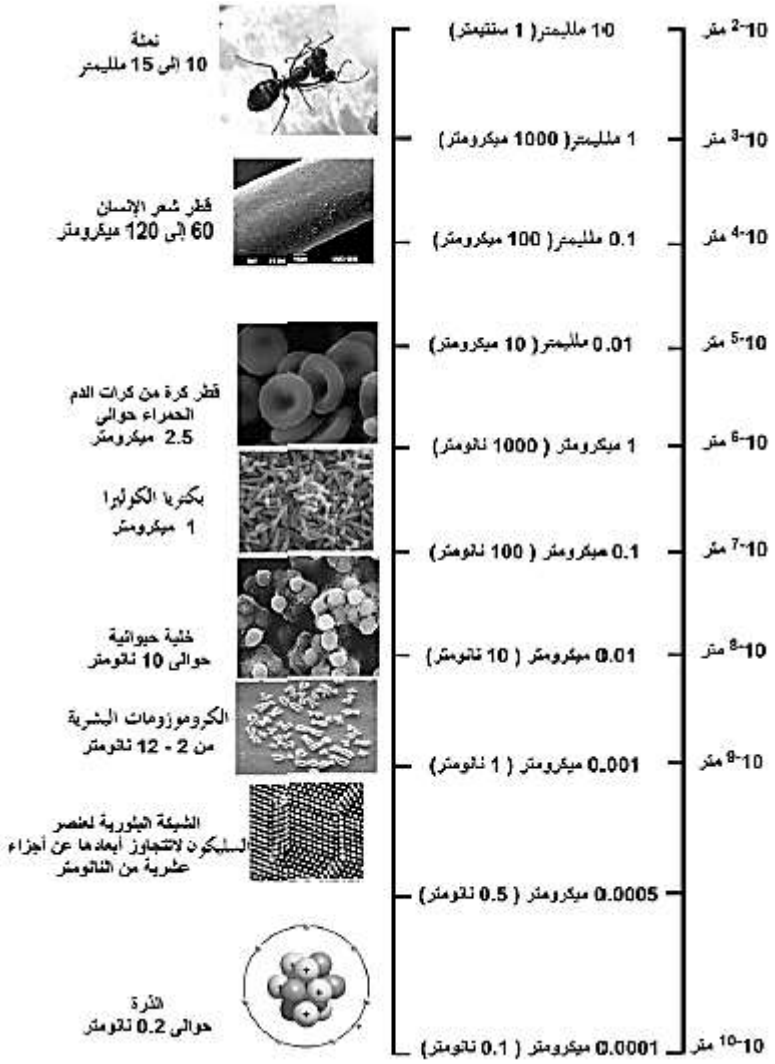
Supervised By:
Asist. Prof. Dr.:
Ammar Ayesh Habeeb

1442A. H. **2021A.D.**

(1-1) المقدمة Introduction

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

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



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

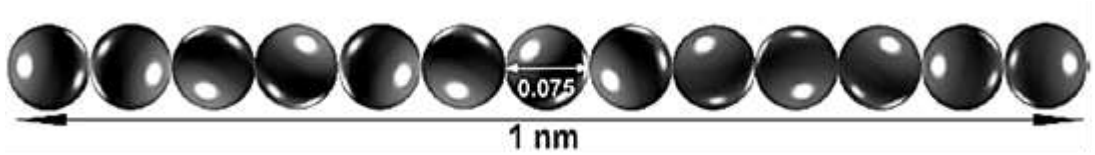
(2-1) تقنية النانو Nanotechnology

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

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

(3-1) علم النانو Nano Science

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



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

(4-1) المواد النانوية Nanomaterials

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

(1-4-1) الجسيمات النانوية Nanoparticles

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

(2-4-1) المتراكبات النانوي Nanocomposites

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

(3-4-1) البلورات النانوية Nanocrystals

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

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

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

(1-5-1) الخواص البصرية Optical Characteristics

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

(2-5-1) الخواص الميكانيكية Mechanical Characteristics

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

(3-5-1) الخواص الكيميائية Chemical Characteristics

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

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

(1-5-4) الخواص الكهربائية Electric Characteristics

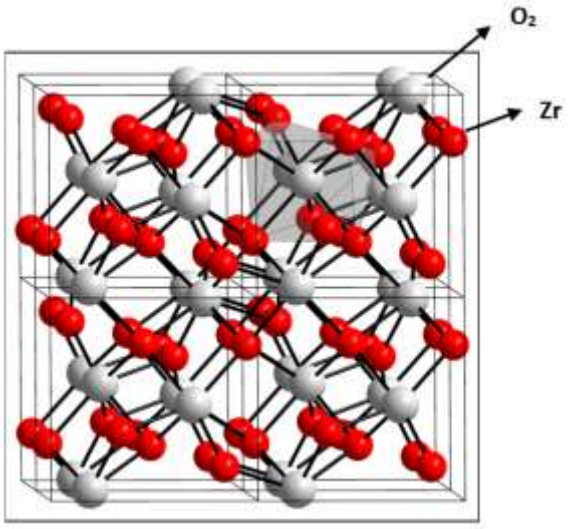
إنَّ تحضير إحجام جسيمات المواد النانوية يؤثر على الخواص الكهربائية لتلك المواد إذ أَنَّ قدرة المواد تزداد على التوصيل الكهربائي لذلك تستخدم المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة وفي الشرائح الالكترونية في الأجهزة الحديثة وتكون ذات مواصفات عالية [1,10].

(1-5-5) الخواص المغناطيسية Magnetic Characteristics

إنَّ حجم الجسيمات النانوية وتزايد مساحتها السطحية الخارجية تودي الى زيادة قوة المغناطيس وشدته وهذا يعني ان القوة المغناطيسية تعتمد كليا على إحجام إبعاد تلك المواد المصنوع منها المغناطيس [1].

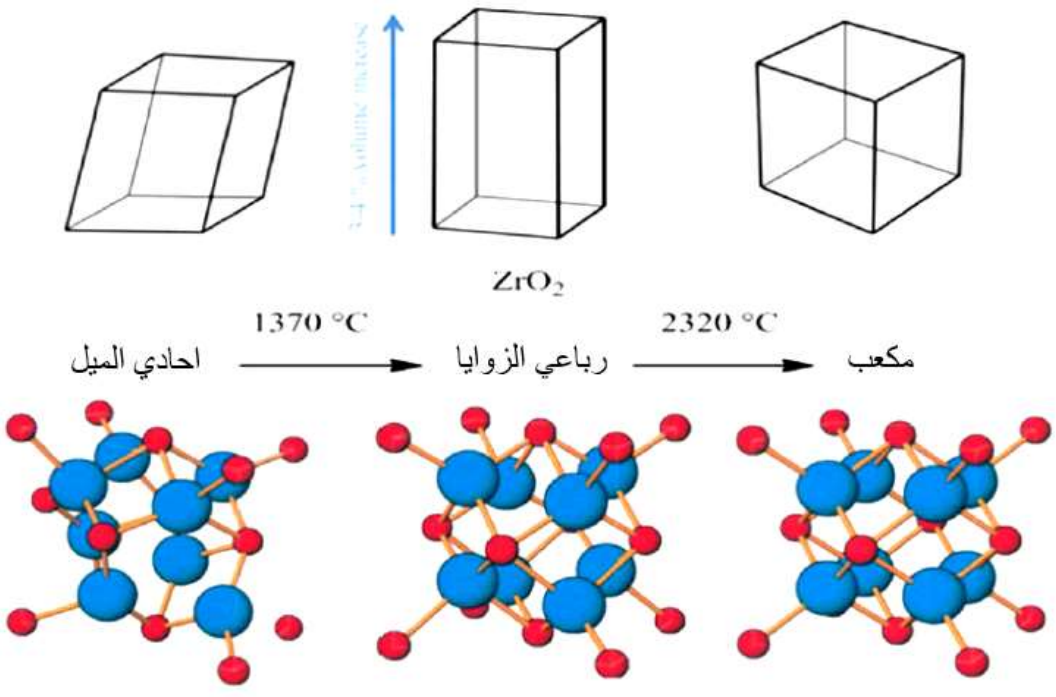
(1-6) ثنائي أوكسيد الزركونيوم Zirconium Dioxide (ZrO_2)

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



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

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



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

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

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

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

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

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

(8-1)الدراسات السابقة previous Studies

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

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

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

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

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

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

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

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

(1, 3, 5, 7, 10 wt %) مع مصفوفة Bis-GMA/TEGDMA (30 wt%, 70 wt%) والتحقق باستخدام اختبارات مختلفة وتم قياس الزيادة الحجمية بعد التخزين في الماء لمدة 180 يومًا. يضاف الى ذلك قد تم قياس قوة معامل الانثناء وأظهرت النتائج أن المركبات المحضرة المحتوية على جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2NPs) ارتفاعاً ملحوظاً في امتصاص الماء والذوبان وزيادة الحجم بالمقارنة مع مجموعة التحكم. زاد امتصاص الماء والذوبان مع زيادة تركيز جزيئات الزركونيا النانوية. ويتراوح عمق المعالجة للمركبات المركبة التي تم اختبارها من (2.3-2.94 mm) وقد أظهر المركب الذي تم اختباره بنسبة (1 %) أعلى قوة انثناء (118.98 MPa) وأدنى ملاحظة لـ(47.32 MPa) هي (10 wt%) وقد أَظهر المركب الذي يحتوي على أقل كمية من (1 wt%) من جسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2NPs) أعلى قيمة لقوة الانحناء وقيم(DTS) الأعلى وأدنى قيمة للامتصاص وقابلية الذوبان. يبدو أن التركيز الأمثل لجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2NPs) هو (3 wt%) وهو الأعلى والذي حسنت من خصائص المركبات. وأَنَّ النتائج التي قد تم الحصول عليها في هذه الدراسة أظهرت أن الخصائص الفيزيائية والميكانيكية يمكن استخلاصها إضافة كمية مختلفة من جسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2NPs) المضافة إلى الحشو والممتزج بـ(Bis - GMA) والذي تؤثر على الخصائص الفيزيائية والمعدنية. ويزداد امتصاص المياه وقابليتها للذوبان مع زيادة تركيز الجسيمات النانوية بالإضافة إلى زيادة الحجم وتقليل مقاومة الانثناء و (DTS) عند زيادة الجسيمات النانوية لاوكسيد الزركونيوم (ZrO_2NPs). إن دمج (ZrO_2NPs) بكميات دقيقة تبلغ حوالي (1 wt%) سيؤثر إيجاباً على الخواص الفيزيائية والميكانيكية للمركب. دمج نسبة عالية من الوزن من جسيمات أوكسيد الزركونيوم النانوية (ZrO_2NPs) من شأنه أن يؤثر سلباً على الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمركب [27].

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

قياس قوة الانثناء باستخدام اختبار الانحناء ثلاثي النقاط. وتم قياس قوة التأثير باستخدام اختبار تأثير شاربي. وتم تحسين قوة الانحناء وقوة التأثير لمركبات الألياف الزجاجية (Fiberglass) و أوكسيد الزركونيوم النانوي (ZrO_2) و بولي مثيل ميتاكريلت (PMMA) بشكل ملحوظ عند مقارنتها بولي مثيل ميتاكريلت (PMMA) النقي ($P < 0.05$). وتم الحصول على أقصى قوة انثناء (94.05 ± 6.95 MPa) وقوة التأثير(3.8 ± 0.46 KJ/m^2) باستخدام خليط الألياف الزجاجية و بوليميثيل إيثيل ميكريليت (PMMA) بنسبة (2.5 %) أوكسيد الزركونيوم النانوي ويمكن استخدامها لتصنيع الأطراف الاصطناعية القابلة للإزالة [28].

- قام الباحث (Ayanwale) وآخرون سنة (2020) في هذه الدراسة بإنتاج أوكسيد الزركونيوم النقي (ZrO_2) و أوكسيد الفضة (Ag_2O) والجسيمات النانوية (ZrO_2-Ag_2O) بطريقة (sol-gel). تم قياس واختبار الجسيمات النانوية من حيث نشاطها المضاد للبكتيريا ضد البكتيريا الموجبة وبكتيريا سالبة تم إجراء العديد من القياسات مثل حيود الاشعة السينية XRD وتحويلات فورير للاشعة تحت الحمراء FT-IR والمجهر الالكتروني الماسح SEM لكل من أوكسيد الزركونيوم و أوكسيد الفضة ومزيج من أوكسيد الزركونيوم واوكسيد الفضة (ZrO_2-Ag_2O). وكشف الفحص عن طريق قياس الاكار ولوحظ حصول زيادة في النشاط المضاد للبكتيريا لمزيج من أوكسيد الزركونيوم واوكسيد الفضة (ZrO_2-AgO_2) ضد البكتيريا المختبرة جميعها مقارنة مع أوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) واوكسيد الفضة (Ag_2O) النقيتين. وينتج النشاط المضاد للبكتيريا لمزيج من أوكسيد الزركونيوم و أوكسيد الفضة (ZrO_2-Ag_2O) الى حد كبير عن استقرار الكيميائي الممنوح له من أوكسيد الزركونيوم (ZrO_2) [29].

(9-1) هدف البحث Aim of The work

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