

دراسة تشتت اشعة السينكروترون لكشف طبيعة البنية النانوية لبعض المواد

لنيل درجة الاكاديمية

دكتوراه العلوم الطبيعية

من كلية العلوم الطبيعية – جامعة زيورخ

سويسرا

مقدمه من

احمد شعبان عبد الفضيل محمد

مصر

المشرفون:

Prof. Dr. Johan Chang (Leitung der Dissertation)

Prof. Dr. Titus Neupert

Prof. Dr. Piero Macchi

Dr. Antonio Cervellino

Zürich

٢٠١٩

## المخلص

دراسة تشتت اشعة السينكروترون لكشف طبيعة البنية النانوية لبعض

المواد

إن طبيعة الكيانات الموجودة في المرحلة المبكرة من التشكيلات الصلبة النانوية في السوائل اخذت حيز كبير من الجدل الواسع فيما يتعلق بوجودها وخصائصها. قد تقود هذه الكيانات آليات التنوي والنمو بأكملها للتشكيلات الصلبة في المرحلة النهائية. إن فهم تكوين هذه الكيانات له أهمية أساسية من أجل تحقيق تحكم مناسب على المستوى الماكروسكوبي للتكوين الصلب، على سبيل المثال من حيث التشكل والخصائص الفيزيائية والكيميائية والمرحلة البلورية.

في هذه الأطروحة، أهداف تحقيقات المرحلة المبكرة من (i.e. pre-nucleation stage) Nucleation kinetics من المحاليل فائقة التشبع هي كربونات الكالسيوم (CaC) والفوسفات (CaP)، كونها أكثر المعادن الحيوية دراسة. على الرغم من الأهمية العلمية العالية عبر مجموعة واسعة من التطبيقات، لا يُعرف سوى القليل عن تشكيلاتها المبكرة.

من أجل التحقيق من مسار التشكيلات الصلبة من أنظمة CaC و CaP، تم إجراء سلسلة من تشتت الأشعة السينية ذات الزاوية العريضة (WAXS) وتجارب تشتت الأشعة السينية بزواوية صغيرة (SAXS) في محطة تشتت اشعه سنيه MS-X04SA الموجودة بالمعجل الاليكتروني (SLS) التابع لمعهد PSI في Villigen ، سويسرا. على وجه الخصوص، تعد إشارة SAXS مهمة للكشف عن الكيانات غير المتبلورة in-suspensions مثل العناقيد أو قطرات النانو بكثافة أعلى من كثافة المذيب وحجمها وشكلها.

بالنسبة لأنظمة CaC و CaP، تم إجراء تجارب SAXS in-situ في الموقع باستخدام microjet سائل أفقي مصمم خصيصًا لمثل هذه القياسات. تم إنشاء Jets باستخدام capillary أنبوب شعري متصل ب mixer ، حيث كانت أربع مضخات HPLC تقدم السوائل من أجل الحصول على الرقم الهيدروجيني المطلوب ومستوى التشبع للأنظمة. تم تقييم مستوى التشبع بفضل نموذج الترسيب الحركي الحراري الدقيق لأنظمة CaC و CaP. تم جمع السائل في catcher حيث تم مراقبة درجة الحرارة (T) ودرجة الحموضة (pH) للمحلول ، تحت التحريك ، على الخط. كانت microjets مستقرة للغاية، مع قطر قابل للضبط وخالية من النبض (free-pulsation) ويمكن ضبط التأخير بين نقطة mixing ونقطة القياس. تم إجراء قياسات تم حلها بمرور الوقت باستخدام نظام WAXS أيضًا على نظام حلول تشكيل كربونات الكالسيوم في quartz capillary .

تم إنشاء إجراء عملي لمعايرة الكثافة المطلقة لدراسات SAXS على microjets الدقيقة السائلة، باستخدام gold nanoparticles suspension كمعيار. وبهذه الطريقة، تم تعيين intercept لمنحنى تشتت SAXS ومن ثم scaling reference يتعلق بالتجارب. تم نمذجة بيانات SAXS التي تم جمعها من الجزيئات الدقيقة السائلة من كربونات الكالسيوم غير المتبلورة (ACC) ومعلقات فوسفات الكالسيوم غير المتبلورة (ACP) باستخدام نماذج

إحصائية بارامترية. تم توفير رؤى حول حجم وشكل توزيع المادة الأكثر كثافة في jets السائل.

تم الإشارة الي الآثار النظرية على المرحلة المبكرة من مسار التكوين الصلب. علاوة على ذلك، تم استخدام تحليل وظيفة التوزيع الزوجي (PDF) لاستخراج المعلومات من بيانات WAXS حول البنية المتطورة لكاربونات الكالسيوم. تعطي جدوى جمع بيانات WAXS إشارة واضحة في moderate acquisition times، بترتيب الدقائق – فهي كانت قادرة على التمييز بين الكتل غير المتبلورة والجسيمات النانوية البلورية.