

نویسنده

ساناز شبیکه

*researchers4u@yahoo.com

بخش اول

کاربردهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع در حوزه‌های مختلف

واژه‌های کلیدی

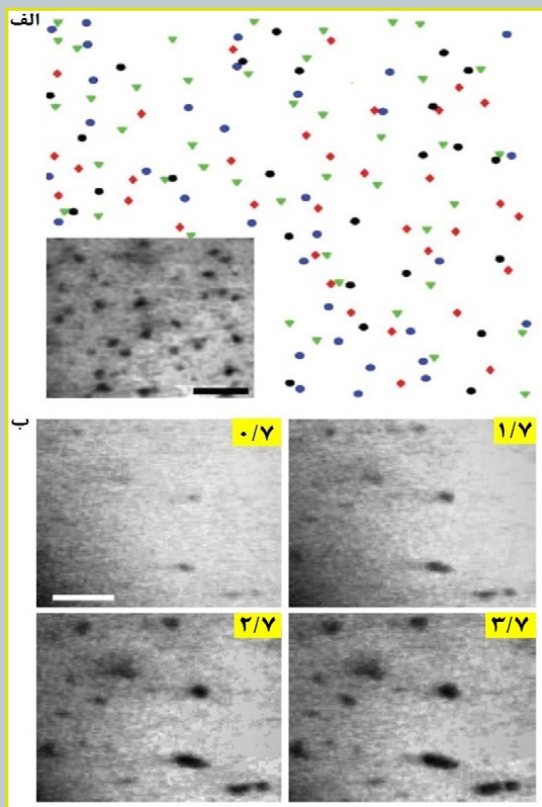
سلول مایع، میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/ بهنگام مجهز به سلول مایع، نانومواد، ریخت‌شناسی.

چکیده

از زمان ظهور میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم^۱، این دستگاه به‌عنوان ابزاری جدایی ناپذیر و ضروری برای دانشمندان و محققان تمامی حوزه‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. با گذشت دهه‌ها، اصلاحات انقلابی بسیار موثری نظیر: تامین قابلیت کرایو/انجماد، بررسی درجا/بهنگام با سلول گازی یا مایع، اصلاح ابیراهی برای تصویربرداری در مقیاس اتمی و غیره در زمینه این نوع میکروسکوپ اعمال شده است. یکی از مهمترین پیشرفت‌های حاصل در این زمینه، دستیابی به قابلیت مشاهده و تصویربرداری از نمونه‌ها درون فاز مایع با قدرت تفکیک‌پذیری مکانی و زمانی بی‌سابقه و بسیار مطلوب است. شاید از خود این پرسش را پرسیده باشید که چرا محققان به تصویربرداری نمونه درون محیط مایع نیازمند هستند؟ به‌منظور پاسخگویی به این پرسش ابتدا باید درک صحیحی از محدودیت‌های CTEM به‌دست آورد. نمونه‌ها باید برای پایدار بودن درون خلاء CTEM فاقد آب یا به اصطلاح خشک باشند، این امر برای برخی از نمونه‌ها مسئله‌ساز نیست اما برای دیگر نمونه‌ها امکان‌پذیر نبوده یا در روند بررسی نهایی اطلاعات واقعی به‌دست نخواهد آمد. به‌منظور تحمل مشخصه خلاء فوق‌العاده بالا CTEM برخی از نمونه‌ها درون رزین تعبیه شده یا به سرعت منجمد می‌شوند. در تمام این روش‌ها احتمال افزوده شدن آرتیفکت/ناخالصی به نمونه در طول مرحله آماده‌سازی وجود دارد و مهم‌تر از همه، روش‌های مذکور، نمونه‌ها را تثبیت/بی‌حرکت نموده و در نتیجه مشاهده فرآیندهای پویا نظیر: رشد، برهم‌کنش‌ها، خوردگی‌ها و غیره را غیرممکن می‌سازند. علاوه بر تصویربرداری و بررسی فرآیندهای پویا، انواع بسیار متنوعی از مواد مایع یا حاوی آب از جمله: رنگ‌ها، روغن‌ها، لوازم آرایشی، نانوذرات، نمونه‌های زیستی و غیره نیز می‌توانند از قابلیت تصویربرداری مستقیم در مقیاس اتمی در محیط طبیعی خود برخوردار شوند. میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع^۳ فرصت بررسی نمونه‌ها درون محیط طبیعی‌شان و ردیابی هر گونه فرآیند پویا را بلافاصله فراهم می‌آورد. هم‌اکنون محققان فرآیندهایی نظیر: اعمال گرمایش، فراهم آوردن شرایط الکتروشیمیایی، استاتیک/ایستایی، جریان و مخلوط نمودن مایعات را هر کدام با یک نوع سلول مایع ویژه انجام داده و به درک عمیق‌تری نسبت به دستکاری و سنتز نانومواد، علم مربوط به باتری‌ها و سلول‌های زیستی دست پیدا کرده‌اند. تولید و ساخت مؤثر نانومواد کاربردی در بسیاری از موارد به درک عمیق از فرآیندهای اولیه در طول عملیات سنتز نیازمند است. این فرآیندهای اولیه سنتز مذکور مربوط به رویه هسته‌زایی در مرحله نخست به‌طور معمول تاثیر بسزایی بر مشخصات محصولات نهایی (همچون: توزیع اندازه نانوذره، ریخت‌شناسی، ترکیب و ساختار بلور) بر جای می‌گذارد. در این مقاله، به‌منظور فراهم آوردن درک عمیقی از عملکرد میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع، کاربردهای متنوع آن مورد بررسی قرار گرفته است.

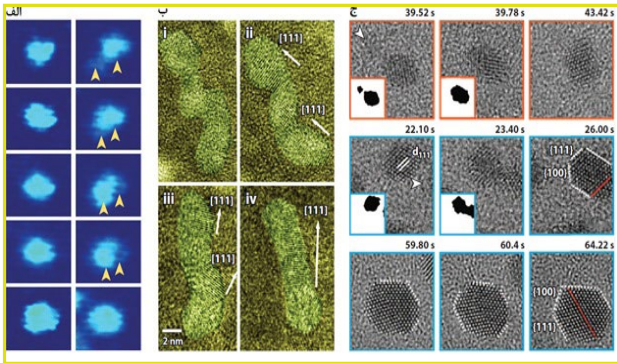
روش‌های درجا/بهننگام برای درک سینتیک^۴ و سازوکار واکنش‌های شیمیایی، رشد و هسته‌زایی بلور، بسط ریخت‌شناسی، فرآیندهای گذار/تحول ساختاری، تغییرات درون ترکیب شیمیایی و ساختار الکترونیکی و شکل‌گیری ساختارهای نقص نظیر: جایگاه‌های خالی/تهی، نابجایی‌ها و پیچ خوردگی‌ها از اهمیت بسزایی برخوردار هستند. انجام آزمایش‌ها به‌صورت درجا/بهننگام اطلاعاتی را آشکار ساخته که به احتمال زیاد در صورت انجام آنها با روش غیر درجا دسترسی به آنها امکان‌پذیر نبود (به‌عنوان مثال: مرحله گذار در فرآیند واکنش). همچنین در بیشتر موارد، استنتاج اطلاعات مکانیک‌گرایی تنها با در دست داشتن ریخت‌شناسی، ساختار یا ترکیب نهایی بسیار دشوار یا غیر ممکن است. بنابراین، عدم وجود قدرت تفکیک‌پذیری زمانی در آزمایش‌های غیر درجا، قابلیت آنها در راستای فراهم آوردن درک جامع در رابطه با فرآیندهای پویا درون مواد مورد نظر را محدود می‌سازد. به همین منظور، اصلاحات معینی درون ابزارهای مشخصه‌یابی متعددی نظیر: میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ نیروی اتمی^۵، میکروسکوپ تونلی روبشی^۶، طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس^۷، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۸ برای دستیابی به قابلیت بررسی فرآیندهایی همچون: واکنش‌های شیمیایی، رشد بلور، ویژگی‌های مکانیکی، گذار فاز و دیگر فرآیندهای پویا انجام شده‌است. هر یک از این روش‌های درجا/بهننگام دارای معایب و مزایای مختص به خود هستند. به‌عنوان مثال، میکروسکوپ نوری و طیف‌سنجی اطلاعاتی درباره اندازه، ترکیب، فاز و ریخت‌شناسی ذره مورد نظر در طول وقوع واکنش‌های شیمیایی با قدرت تفکیک‌پذیری در حد چند ده تا چند صد نانومتر را ارائه می‌کنند. AFM درجا/بهننگام نیز برای تصویربرداری از اندازه و تغییرات ریخت‌شناسی ذره در مایعات با قدرت تفکیک‌پذیری عرضی در مقیاس ۱ تا ۱۰ نانومتر و فراهم آوردن نمایه‌ای از مشخصه‌های سطحی سه بعدی در طول وقوع واکنش‌ها با قدرت تفکیک‌پذیری زیر آنگستروم^۹ کاربرد دارد. به همین دلیل، AFM درجا/بهننگام ابزاری موثر برای بررسی فرآیند هسته‌زایی و رشد فازهای زیست‌کانی است. لازم به ذکر است AFM مرسوم دارای سه عیب اصلی است. عیب نخست عبارت است از سپری شدن یک الی دو دقیقه زمان به‌منظور ثبت تصویر در AFM مرسوم، البته با پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه تولید AFM سریع، این زمان به یک ثانیه یا کمتر به ازای تهیه هر تصویر در محیط هوا و سیالات تقلیل یافته اما در عوض، قدرت تفکیک‌پذیری نیز در این روش کاهش چشمگیری داشته‌است. دومین عیب AFM، عدم توانایی در ارائه اطلاعات مورد نیاز درباره فاز یا ساختار بلور است. عیب سوم نیز، لزوم رخدادهای فرآیندهای مورد نظر روی یک زیرلایه ثابت بوده که این امر به احتمال زیاد می‌تواند بر فرآیند مربوطه تأثیرگذار یا حتی با آن ناسازگار باشد. روش STM درجا/بهننگام هم‌زمان با بررسی اندازه و ریخت‌شناسی ذره مورد نظر با قدرت تفکیک‌پذیری عرضی ۰/۱ nm و قدرت تفکیک‌پذیری ارتفاعی ۰/۱ nm، اطلاعاتی درباره ساختار الکترونیکی نیز ارائه می‌دهد. از این روش نمی‌توان برای بررسی مواد عایق استفاده نمود که همین امر کاربرد آن در تحقیقات کانی‌سازی زیستی را به‌طور قابل توجهی محدود می‌کند. XPS درجا/بهننگام به‌طور مستقیم تغییرات به وقوع پیوسته درون ترکیب عنصری، حالت شیمیایی و حالت الکترونیکی مواد مورد نظر مستقر در ۱ nm الی ۱۰ nm بالاتر از سطح مواد مربوطه در طول فرآیندهای واکنشی را اندازه‌گیری می‌کند. البته باید به برخی از عیب‌های این روش نیز توجه نمود. یکی از این عیب‌ها، نیاز به برقراری شرایط خلاء فوق‌العاده بالا^{۱۰} است. عیب دیگر آن به این صورت شرح داده شده‌است: با وجودی که امروزه سلول‌های مایع مخصوص برای XPS طراحی شده‌اند، اما این روش به‌طور اختصاصی بیشتر برای واکنش‌های جامد مورد استفاده قرار گرفته و تنها در چند مورد محدود برای تحقیقات کانی‌سازی زیستی کاربرد داشته‌است. روش پراش پرتو ایکس درجا/بهننگام ابزاری دقیق و سریع برای شناسایی ساختار، فازها و اندازه‌های بلورها بوده اما به حجم زیادی از نمونه نیازمند است و در ازای آن نیز اطلاعات کمی درباره ریخت‌شناسی یا تغییرات مقیاس کوچک در ساختار ارائه می‌کند. TEM درجا/بهننگام دارای چندین مشخصه کاربردی بوده که با استناد به آنها می‌توان این روش را به‌عنوان ابزاری مفید و مؤثر برای تحقیقات کانی‌سازی معرفی نمود. مشخصه نخست این است که این روش علاوه بر فراهم آوردن اطلاعات در زمینه اندازه، فاز و ریخت‌شناسی بلور دارای قابلیت بررسی فرآیندهای پویا و گذار نظیر: رشد و هسته‌زایی، تکامل ریخت‌شناسی، تجمع، تفکیک و گذار فاز با قدرت تفکیک‌پذیری مکانی اتمی در نرخ‌های ویدئو است. در ضمن با پیدایش TEM پویا که در آن منبع نشر میدانی یا گرما-یونی جای خود را به منبع انتشار نور داده می‌توان به دستیابی به قدرت تفکیک‌پذیری زمانی تقریبی برابر با 10^{-6} ~ 10^{-7} s امیدوار بود. انجام عملیات با TEM برخلاف روش AFM نیازمند برقراری شرایط خلاء فوق‌العاده بالا است (10^{-8} Torr الی 10^{-6} Torr). بنابراین، کاربردها در سال‌های اولیه درون محیط خلاء انجام می‌شدند. در سال‌های ۱۹۸۶-۱۹۹۸ از قابلیت تهیه ویدئو TEM درجا/بهننگام برای مشاهده و بررسی سازوکارهای اتمی فرآیند گذار فاز مربوط به نقص‌های انباشتگی و نابجایی، پویایی‌های مرز فاز میانی، هسته‌زایی نانوبلورک و فرآیند رشد و درشت شدن دانه‌ای فوری در دماهای بالا استفاده شده‌است. در سال ۱۹۹۸ راس^{۱۱} عضو شرکت آی‌بی‌ام^{۱۲} فاز گازی را با کمک

TEM درجا/بهنگام بررسی نموده و با موفقیت از فرآیند رشد جزیره ژرمانیوم^{۱۳} درون یک TEM دربر گیرنده خلاء فوق العاده بالا مجهز به قابلیت رسوبدهی بخار شیمیایی تصویربرداری کرد. توسعه کاربرد TEM به حوزه بررسی نمونه‌ها در محیط‌های مایع در سال ۲۰۰۳ به وقوع پیوست، زمانی که راس موفق به تصویربرداری فوری از فرآیند رشد خوشه‌های مس^{۱۴} درون فاز مایع شد (شکل (۱)). در این فعالیت تحقیقاتی از یک سلول مایع مهر و موم شده سازگار با شرایط خلاء فوق العاده بالا تهیه شده از جنس ویفرهای سیلیکونی استفاده شده است. این سلول دربر گیرنده یک لایه نازک ساندویچ شده میان دو غشاء فوق نازک از جنس نیتريد سیلیکون^{۱۵} بوده که از میان آن پرتو الکترونی عبور می‌کند. این سلول مایع بعداً به منظور کنترل فعالیت‌های الکتروشیمیایی اصلاح شد. در سال‌های بعد تصویربرداری از ساختار پروتئین‌ها و سلول‌ها نیز با استفاده از همین طرح از سلول مایع انجام شد.



شکل (۱): بررسی فرآیند هسته‌زایی و رشد خوشه به صورت درجا/بهنگام. (الف): مرکز جرم موقعیت‌های خوشه‌های Cu در طول چهار آزمایش رسوبدهی (رنگ‌های مختلف) روی یک ناحیه از الکتروود. رسوبدهی جریان پای/گالوانوستاتیک^{۱۶} در 50 mA cm^{-2} درون سولفات مس^{۱۷} 0.3 M انجام شده است. تصویر کوچک واقع در قسمت پایین سمت چپ نشان دهنده مناطق دایره‌های سیاه رنگ است. نوار مقیاس برابر است با 500 nm . (ب): مناطق کوچک استخراج شده از ویدئو تهیه شده در طول فرآیند رسوبدهی در 5 mA cm^{-2} . تصاویر پس از جاری شدن جریان بر حسب ثانیه‌های درج شده در قسمت بالا سمت راست هر تصویر تهیه شده‌اند. نوار مقیاس هر تصویر برابر است با 500 nm . [۱].

همچنین محققان با استفاده از این نوع سلول‌های مایع و در اختیار داشتن TEM دارای قدرت تفکیک پذیری اتمی موفق به تصویربرداری از فرآیند اتصال جهت‌دار میان نانوذرات ایزوفروپلاتین^{۱۸} و فری هیدرات^{۱۹} شدند. در سال ۲۰۱۲، نوع جدیدی از سلول مایع مبتنی بر به تله انداختن لایه/فیلم مایع بسیار نازک میان لایه‌های گرافن معرفی شد. این نوع سلول مایع نیز قابلیت دستیابی به قدرت تفکیک‌پذیری اتمی را فراهم می‌آورد. البته لازم به ذکر است که در اصل، ضخامت لایه مایع مورد نظر قدرت تفکیک‌پذیری تصویر در هر دو نوع سلول مایع TEM را محدود ساخته و تاکنون نیز اعمال کنترل دقیق بر ضخامت ذکر شده بسیار دشوار است. بنابراین، قدرت تفکیک‌پذیری اتمی در موارد زیادی حاصل نشده است. از زمان تولید نخستین سلول مایع برای TEM، طرح‌های زیادی به منظور اصلاح آن برای دستیابی به قابلیت کنترل فرآیندهای الکتروشیمیایی و دما و همچنین جریان تک کانال و دو کانال ارائه شده‌اند. از آنجایی که تقاضا برای خرید TEM درجا/بهنگام افزایش چشمگیری داشته، لذا تولیدکنندگان نگهدارنده‌های TEM بسیار متنوعی برای اهداف مختلف نظیر: اعمال دماهای متفاوت، بایاسینگ الکتريکی^{۲۰}، مغناطش و جاری ساختن مایع مورد نظر تولید نموده‌اند. در این مقاله، کاربردهای مختلف سلول‌های مایع در حوزه‌های مختلف بررسی شده است [۲].



شکل (۲): بررسی خط‌های سیر رشد تک نانوذره با استفاده از سلول مایع. (الف): تصاویر ترتیبی از فرآیند رشد نانوذره پلاتینیوم از طریق روش اتصال تکپار یا روش ائتلاف نانوذره است که منجر به حصول ذره‌ای با ابعاد یکسان می‌شود. سیر پیکان‌های زرد رنگ نماینده فرآیند اتصال نانوذرات است [۳]. (ب): تصاویر ترتیبی میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک‌پذیری بالا نشان دهنده تغییرات شکل و جهت‌گیری بلور مورد نظر در طول مرحله صاف کردن زنجیره بیچ خورده نانوذرات است [۴]. (ج): رشد نانوبلور پلاتینیوم از طریق روش ائتلاف و فرآیند تکامل ساختار بلور نیز با قدرت تفکیک‌پذیری اتمی درون سلول مایع گرافنی قابل بررسی است. سیر پیکان‌های سفید رنگ نمایش دهنده نانوبلورهای کوچک ورودی جدید بوده و خطوط نقطه چین قرمز رنگ نماینده مرز دوقلوبی هستند. جعبه‌های حاوی تصاویر با دور قرمز و آبی رنگ واقع در قسمت پایین سمت چپ ردیف اول و دوم تصاویر اصلی نشان دهنده مجموعه داده‌های متفاوتی هستند [۵].

علاوه بر مطالعات ذکر شده، گزارش‌های متعددی در رابطه با رشد نانوذرات با استفاده از روش اتصال تکپار یا ائتلاف نانوذرات (از جمله اتصال جهت‌دار) ارائه شده‌اند. در قسمت ذیل به برخی از آنها اشاره می‌شود. مطالعات انجام شده درباره فرآیند رشد نانوذرات با استفاده از سلول مایع TEM اطلاعات ارزشمندی را در زمینه درک هر چه بهتر سازواره‌های رشد سیستم نانوذره منتخب فراهم می‌آورند. لیو^{۲۸} و همکاران [۶] به این نتیجه دست یافتند که روش عمل‌آوری استوالد و همچنین ائتلاف هر دو سازواره‌های رشد در مرحله اولیه برای رسوب‌دهی نانوذره اکسید روی^{۲۹} بوده، البته رشد تجمعی نانوذرات در مرحله پایانی غالب می‌شود.

ژو^{۳۰} و همکاران [۷] در تحقیقات خود نشان دادند که پس از هسته‌زایی یک خوشه با پروب پرتو می‌توان به فرآیند رشد دندریت/دندانه‌های پالادیوم^{۳۱} دست پیدا کرد. ووتل^{۳۲} و همکاران [۸] رابطه میان نرخ رشد نانوذره و نرخ دوز پرتو الکترونی را بررسی نمودند. آنها دریافتند که جریان پرتو پایین منجر به سهولت فرآیند رشد محدود به واکنش و در نهایت حصول نانوبلورهای وجه‌دار می‌شود، در حالی که جریان پرتو بالاتر از فرآیند رشد محدود به انتشار پشتیبانی نموده و باعث تولید نانوبلورهای کروی شکل می‌شود. نتایج آنها اثبات نموده که نانوذرات سولفید سرب^{۳۳} از طریق تجزیه گزینشی پیش ماده شیمیایی از محلول چند جزئی رشد می‌کنند [۹].

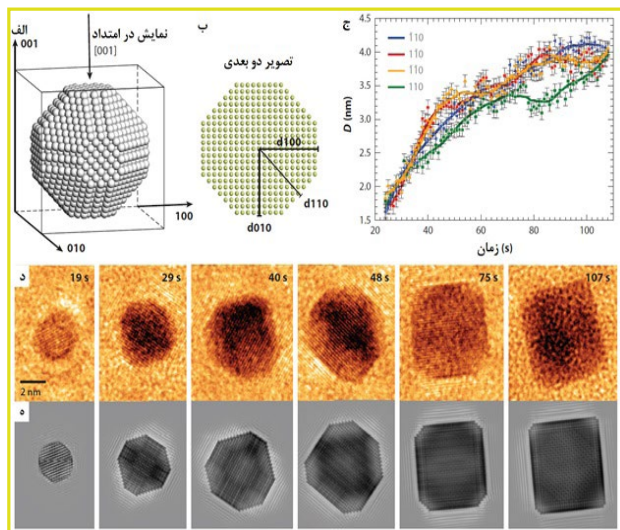
نیو^{۳۴} و همکاران [۱۰] پس از تحقیقات فراوان به این نتیجه رسیدند که دستیابی به ائتلاف متقارن در شرایط حضور دو نانوذره دارای اندازه برابر و ائتلاف نامتقارن در شرایط وجود دو یا چند نانوذرات دربر گیرنده اندازه‌های نابرابر در طول فرآیند رشد نانوذرات بیسموت^{۳۵} امکان‌پذیر است. انتشار سطحی و انتشار مرز دانه‌ای

کاربرد TEM در جا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای ردیابی خط سیرهای فرآیند رشد تک نانوذره:

با توجه به این نکته که فرآیند سنتز نانوذرات کلوئیدی^{۲۱} پیشرفت قابل توجهی در ۲۰ سال اخیر داشته و قادر به دستیابی به نانوذراتی با ساختار، شکل و اندازه متفاوت است، اما رویکرد مرسوم برای ایجاد نانومواد هنوز همان رویکرد آزمون و خطا مبتنی بر نانساختارهای به‌دست آمده است. بنابراین، فرآیندهای رشد را تنها می‌توان از ساختار سینتیک استنتاج نمود. این فرآیند تحلیل انجام شده پس از رخداد رویداد، قادر به ارائه اطلاعات کافی درباره رویکرد سنتز نیست. قابلیت ردیابی نمودن خط‌های سیر رشد تک نانوذره با استفاده از سلول مایع، فرصتی را برای دستیابی به درک عمیقی از فرآیند تکامل نانوذرات و همچنین شفاف‌سازی سازوکار رشد این نانوذرات را فراهم می‌کند. مطابق با نظریه کلاسیک عمل‌آوری استوالد، رشد نانوذره با اتصال مونومر/تکپار به هسته موجود رخ می‌دهد. فرض بر این است که به‌منظور حصول نانوذرات تک توزیع باید از وقوع فرآیند رشد با ائتلاف نانوذرات جلوگیری به عمل آید. ژنگ^{۲۲} و همکاران [۳] از طریق مشاهده مستقیم فرآیند رشد نانوذره پلاتینیوم^{۲۳} به این مسئله پی بردند که دو نوع از فرآیندهای رشد به وقوع پیوسته از طریق اتصال تکپار یا روش ائتلاف منجر به حصول اندازه ذره یکسان می‌شوند. همان‌طور که در شکل (۲-الف) نمایش داده شده، نانوذرات با روش ائتلاف مشابه نانوذرات حاصل شده از روش اتصال تکپار سرانجام به نانوذرات کروی شکل تبدیل می‌شوند. فرآیند رشد با اتصال نانوذرات در رویکرد شکل‌گیری نانوسیم Pt₃Fe نیز نمایش داده شده است.

لیائو^{۲۴} و همکاران [۴] از طریق اتصال انتها به انتهای نانوذرات شاهد فرآیند رشد نانوسیم‌های Pt₃Fe بودند (شکل ۲-ب). این گونه شکل‌گیری زنجیره‌ای نانوذرات مربوط به برهم‌کنش دو قطبی میان نانوذرات مورد نظر می‌شود. یاک^{۲۵} و همکاران [۵] با استفاده از سلول مایع گرافنی و قدرت تفکیک‌پذیری بسیار بالا موفق به مشاهده فرآیند رشد نانوذره پلاتینیوم شدند. آنها به این نتیجه رسیدند که در طول فرآیند اتصال نانوذره، استفاده از ائتلاف که در واقع وجهی معین با مشخصه انتخابگر مکان دربر گیرنده پایین‌ترین انرژی سطح یا پایین‌ترین پوشش لیگاند^{۲۶} {۱۱۱} (برای fcc^{۲۷}) بوده، برتری دارد. از طریق بکارگیری بازآرایی اتمی پس از وقوع فرآیند ائتلاف، تک بلور یا نانوذره درهم تنیده یا دوقلو شکل می‌گردد (شکل ۲-ج).

مربوط به آرایش هزاران اتم یا مولکول نزدیک به سطح بوده و البته با مواردی همچون: برهم کنش‌های میان اتم‌ها و شرایط تاثیرگذار محیط اطراف پیچیده‌تر نیز می‌شود. در صورت اعمال تغییرات و اصلاحات محیطی به‌عنوان مثال، در عواملی نظیر: دما، پیش ماده و مواد فعال سطحی، آنگاه می‌توان فرآیندهای واکنش و رشد را برای ایجاد نانوبلورهای با اشکال و ساختارهای متفاوت کنترل کرد. البته بیشتر سازواره‌های کنترل شده از نظر شکل در طول فرآیند سنتز کلونیدی به خوبی قابل درک و تشخیص نیستند. محققان و دانشمندان اثبات نمودند که سلول مایع TEM روشی منحصربفرد و مؤثر به‌منظور بررسی فرآیند رشد نانوذره و همچنین آشکار ساختن نقش مؤلفه‌های مختلف در کنترل ساختار و ریخت‌شناسی نانوذرات است. به‌منظور پیش‌بینی شکل تعادل نانوبلورها از ساختار ولف^{۴۲} [۱۷ و ۱۸] استفاده شده‌است. قانون اصلی این ساختار را می‌توان اینگونه بیان نمود: طول بردار قائم کشیده شده از مرکز بلور تا سطحی خارجی متناسب است با انرژی آزاد همان سطح. این امر به اثبات رسیده است که در فرآیند رشد، وجه‌های دربر گیرنده انرژی بالا با نرخ سریع‌تری نسبت به وجه‌های دربر گیرنده انرژی پایین رشد می‌کنند (شکل (۳)). بنابراین، وجه‌های با رشد سریع در نهایت ناپدید شده و منجر به اتمام نانوبلور با وجه‌های دربر گیرنده انرژی پایین می‌شود [۱۹ و ۲۰]. فرض بر این است که مواد فعال سطحی مرسوم از طریق فرآیند جذب سطحی ترجیحی قادر به اصلاح انرژی برخی از وجه‌های معین بوده و در نتیجه بر نرخ رشد نسبی وجه‌های مختلف و در نهایت بر شکل نانوبلور تاثیرگذار هستند [۲۱ و ۲۲]. لازم به ذکر است که بخش اعظمی از تکامل ریخت‌شناسی نانوذرات هنوز ناشناخته بوده و تحقیقات و بررسی‌های بیشتری باید در زمینه سازواره‌های کنترل شکل نانوبلورها انجام شود.



شکل (۳): (الف): شکل‌گیری وجه نانومکعب پلاتینیوم در امتداد محور [۰۱۱] نمایش داده شده‌است. (ب): مدل اتمی نانومکعب پلاتینیوم مسطح و تصویر آن در امتداد محور منطقه نمایش [۰۱۱]. فاصله بین مرکز بلور مذکور و هر یک از وجه‌های (۱۰۰)، (۰۱۱) و (۱۱۱) نمایش داده شده‌است. (ج): نمایش میانگین فاصله اندازه‌گیری شده از مرکز بلور مربوطه تا هر یک از وجه‌ها به‌عنوان تابعی از زمان. (د): تصاویر ترتیبی از فرآیند رشد نانومکعب پلاتینیوم. (ه): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری شبیه‌سازی شده از نانوذره پلاتینیوم موجود درون شکل (د) [۲۳].

هر دو در طول مدت زمان آسایش پس از فرآیند ائتلاف به‌عنوان سازواره‌های انتقال جرم عمل می‌کنند. مدت زمان آسایش با اندازه ذره مورد نظر افزایش می‌یابد. در اینجا رقابتی میان زمان برخورد و ائتلاف برقرار است. لازم به ذکر است که زمان برخورد با عواملی نظیر: غلظت نانوذره و سرعت حرکت نانوذره ذکر شده تعیین می‌شود و تنها پرتو الکترونی بر فرآیند ائتلاف تاثیرگذار است. آبدین^{۳۶} و همکاران [۱۱] تحقیقات خود را بر فرآیند پیوند نانوبلور طلا درون محلول متمرکز ساخته و در نهایت به دو نتیجه دست پیدا کردند:

♦ وقوع فرآیند پیوند بی‌نقص و منجسم/همدوس زمانی رخ می‌دهد که دو نانوبلور که شبکه‌های توری آنها در محدوده زاویه بحرانی/حد همتراز شده به یکدیگر متصل می‌شوند.

♦ فراتر از این زاویه بحرانی/حد، نقایصی در رابط‌ها یعنی همان مکان‌هایی که نانوبلورها ادغام شده‌اند شروع به شکل‌گیری می‌کنند. برهم کنش میان نانوذرات یکی از مهمترین عوامل در طول فرآیند رشد نانوذره بوده که برخی از آنها عبارتند از: نیروهای واندروالسی^{۳۷}، برهم کنش آب گریز، نیروی مغناطیسی و برهم کنش شارژ‌آبار. لیو و همکاران [۱۲] به‌منظور شکل دادن زنجیره‌های نانوذره‌ای، فرآیند خودآرایی نانوذره طلا-سلولز تری استات^{۳۸} را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه حاصل از این تحقیقات با نتایج به‌دست آمده از مقاله لیائو و همکاران [۴] که برهم کنش دو قطبی الکترواستاتیک میان نانوذرات Pt₃Fe را بررسی کردند هم راستا بود؛ در این مقاله وقوع مواردی نظیر: برهم کنش‌های جاذبه‌ای ناهمسانگرد و تفکیک وابسته به اندازه گزارش شده‌است. ووتل و همکاران [۱۳] به این نتیجه دست پیدا کردند که فرآیند رشد نانوذرات نقره به طول-مقیاس وابسته است، در این صورت هر یک از نانوذرات با فرآیند اتصال تکپار رشد کرده و در نهایت، فرآیند تجمع بر فرآیند رشد مقیاس بزرگ غالب می‌شود. بررسی مستقیم و زنده این فرآیند تجمع، علاوه بر آشکار ساختن پیروی فرآیند رشد از مدل اسمولوکوفسکی^{۳۹}، دستیابی به میانگین نرخ رشد و توزیع اندازه ذره را نیز امکان‌پذیر می‌سازد. لی^{۴۰} و همکاران [۱۴] اتصال جهت‌دار را در طول فرآیند رشد نانوذره اکسید آهن بررسی نمودند. نانوذرات مورد نظر پیش از یافتن شبکه توری به‌طور کامل منطبق با جهت‌گیری یکسان به‌طور پیوسته در حال چرخش و برهم کنش هستند. مؤلفان مقاله فوق از طریق اندازه‌گیری شتاب‌های چرخشی و انتقالی به این نتیجه دست یافتند که برهم کنش‌های قوی با وابستگی بالا به مسیر، در واقع فرآیند رشد بلور را از طریق اتصال جهت‌دار کنترل می‌کنند.

□ کاربرد TEM در جا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای بررسی فرآیند تکامل شکل نانوذره:

شکل نانوبلورها تاثیر بسزایی بر عملکرد آنها درون کاربردهایی نظیر: کاتالیز، حسگری و دیگر کاربردهای ارتقاء دهنده سطح دارد [۱۵ و ۱۶]. تاکنون نانوذراتی با شکل‌های متفاوت از جمله: نانوقطای، نانوسیم‌ها و نانولوله‌های تک بعدی^{۴۱}، نانوذرات وجه‌دار و نانو ساختارهای چند غلافی ایجاد شده‌اند. پیچیدگی فرآیند تبلور

استفاده قرار گرفته‌اند. گروه تحقیقاتی ژنگ [۳] برای فرآیند رشد نانومکعب‌ها و نانوکره‌های پلاتینیوم نانوسیم‌های Pt_3Fe نانوکره‌های بیسموت و غیره از حلال آلی پنتادکان^{۴۷}، دی کلرو بنزن^{۴۸} و اتر بنزن^{۴۹} استفاده کردند.

یاک و همکاران [۵] به‌منظور دستیابی به فرآیند رشد نانوذره پلاتینیوم درون سلول مایع گرافنی از مخلوط اتر دی کلرو بنزن^{۵۰} و اولئیل آمین (با نسبت حجمی ۹:۱) استفاده کردند. مایع یونی را می‌توان به‌طور مستقیم و بدون رویارویی با چالش‌های تبخیر و اثرات شارژ/باردهی درون محیط خلاء بکار برد. کیمورا^{۵۱} و همکاران [۲۶] با استفاده از تعبیه $C_9H_{13}BrN_2$ روی حفره گرید TEM از طریق کشش سطحی، فرآیند هسته‌زایی سدیم کلرات^{۵۲} را بررسی کردند. آنها علاوه بر شکل‌گیری و انحلال خوشه‌های پیش‌هسته‌زا، شاهد تشکیل فازهای مختلف نیز بودند.

□ کاربرد TEM در جا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای بررسی رشد نانوذرات با ساختار ناهمگن:

تحقیقات زیادی در رابطه با رشد ناهمگن نانوذرات با استفاده از دانه‌های نانوذره درون سلول مایع TEM موجود است. در این راستا دستیابی به نانو ساختارهایی با اشکال و معماری‌هایی پیچیده نیز امکان‌پذیر بوده است. در اینجا به بررسی برخی از این تحقیقات می‌پردازیم که هر کدام در مورد سیستم‌های مختلف نتایج متنوعی را نمایش می‌دهند. ساتر^{۵۴} و همکاران [۲۷] و [۲۸] با استفاده از سلول‌های مایع به بررسی فرآیند رشد ناهمگن پالادیوم روی دانه‌های ذرات طلا پرداختند. آنها با بکارگیری دانه‌های نانوذره درون محلول پیش‌ماده شیمیایی و استفاده از مزیت روش پرتو کافت یا جایگزینی گالوانیکی موفق به رشد دادن نانوذرات هسته-پوسته از جنس طلا-پالادیوم شدند. مولفان مذکور به این نتیجه رسیدند که ریخت‌شناسی پوسته‌های پالادیوم با استفاده از شکل و اندازه دانه‌های طلای مورد نظر تعیین می‌شوند. در ازای وجود ذرات کوچک طلا (۵ nm) دستیابی به پوسته‌های پیوسته و یکنواخت با ترکیب تکپار پالادیوم از محلول مورد نظر امکان‌پذیر است. در شرایط حضور ذرات بزرگ (۱۵ nm و ۳۰ nm) رشد غیر یکنواخت باعث متغیر شدن ضخامت پوسته پالادیوم شده و همچنین فرآیند آهسته تخلیه یون‌های پالادیوم درون محلول مربوطه روند رشد رقابتی را به وجود می‌آورد. محققان مورد بحث پیشنهاد کردند که الکترون‌های هیدراته حاصل شده از تابش پرتو الکترونی قابلیت کاهش کمپلکس‌های^{۵۵} کلروپالادیت^{۵۶} و ایجاد فرآیند رشد ناهمگن را دارا است. در این روش، رشد ناهمگن با فرآیند پخش الکترون‌های هیدراته درون محلول مورد نظر محدود شده است (شکل (۴-الف)). تحقیقات بیشتر اثبات نمود که پوسته پالادیوم به‌طور کامل رشد کرده و حاوی کمپلکس‌های پالادیوم-کلروپالادیت است و واکنش اکسایش-کاهش نیز با توجه به غلظت الکترون‌های هیدراته مرتبه اول است.

ساتر و همکاران [۲۸] با استفاده از سلول مایع TEM به

وجه‌های {۱۱۰} تا زمان رسیدن به حدی معین به رشد خود ادامه داده و پس از آن، آنها لبه نانومکعب را تشکیل می‌دهند. رشد مداوم وجه‌های {۱۱۱} گوشه‌های نانومکعب مذکور را پر می‌کند. از طریق بکارگیری محاسبات نظریه تابعی چگالی به همراه چنین مشاهدات مستقیمی از فرآیند شکل‌گیری وجه اتمی در روند رشد نانومکعب پلاتینیوم می‌توان سازواره‌های کنترل‌گزینه‌ی شکل وجه‌ها را به‌طور شفاف آشکار کرد. این شکل مثالی عالی به‌منظور نمایش کاربرد مؤثر سلول مایع TEM برای آشکار ساختن سازواره‌های پنهان رشد نانوبلور با قدرت تفکیک‌پذیری بالا مکانی و زمانی است. مواد فعال سطحی علاوه بر اصلاح نرخ رشد برخی از وجه‌های معین، به شدت بر ریخت‌شناسی نانوذرات نهایی تأثیر گذاشته، از تجمع نانوذرات جلوگیری به عمل آورده و مانع از وقوع فرآیند ائتلاف می‌شود. ژنگ و همکاران [۳] به این نتیجه رسیدند که از طریق کاهش ماده فعال سطحی درون فرآیند رشد نانوذره پلاتینیوم می‌توان به ورقه و دندریت‌ها دست یافت. لیاو و همکاران [۲۴] نشان دادند که برای دستیابی به نانوذرات پلاتینیوم-آهن با شکل دلخواه، کنترل غلظت اولئیل آمین^{۴۳} الزامی است. به‌عنوان مثال، افزودن ۲۰ درصد اولئیل آمین درون محلول پیش‌ماده مورد نظر باعث حصول زنجیره ناپایدار نانوذرات شده که در نهایت پس از شکستن به نانوذرات مجزا تبدیل می‌شود؛ همچنین وجود ۳۰ درصد اولئیل آمین منجر به حصول نانوسیم‌های پایدار درون محلول می‌شود؛ و در اینجا وجود ۵۰ درصد اولئیل آمین از ادغام نانوذرات جلوگیری به عمل آورده و شکل نانوذرات نیز تحت تأثیر ذرات مجاور قرار می‌گیرد. در برخی مقالات از طریق کنترل دما دستیابی به فرآیند رشد امکان‌پذیر گزارش شده است.

زین^{۴۴} و ژنگ [۲۵] با استفاده از نگهدارنده نمونه تجاری با قابلیت اعمال دما موفق به بررسی فرآیند رشد نانوذرات بیسموت درون سلول مایع TEM در دمای بالا شدند. هنگامی که دمای سلول مایع مورد نظر تا $180^{\circ}C$ افزایش یابد، آنگاه پویایی رشد نوسانی قابل مشاهده خواهد بود. در این مقاله دستیابی به نوسانات رشد تکی و جفتی و تغییرات جمعی در مقیاس طول کلی گزارش شده است. مؤلفان، وجود منطقه‌ای تهی/تخلیه در اطراف یک ذره را اثبات کردند. در این مقاله امکان خنثی‌سازی فرآیند با انرژی مطلوب عمل‌آوری اوستوالد^{۴۵} به‌منظور جلوگیری از درشت دانه شدن نانوذرات گزارش شده که این امر در طراحی بسیاری از واکنش‌های صنعتی نظیر: کاتالیز^{۴۶} نانوذرات ناهمگن بسیار مفید واقع می‌شود. یکی دیگر از مولفه‌های مهم در امر کنترل ریخت‌شناسی، حلال است. به‌طور متداول از میان سه حلال مرسوم (آب، حلال آلی و حلال یونی) استفاده شده در آزمایش‌های سلول مایع TEM، کنترل محلول آبی از همه چالش برانگیزترین است. برهم‌کنش میان مولکول‌های آب و پرتو الکترونی منجر به پونش آب شده که در اثر آن، رادیکال‌های مختلفی تولید می‌شوند. اخیراً حلال‌های آلی نیز به‌طور گسترده مورد

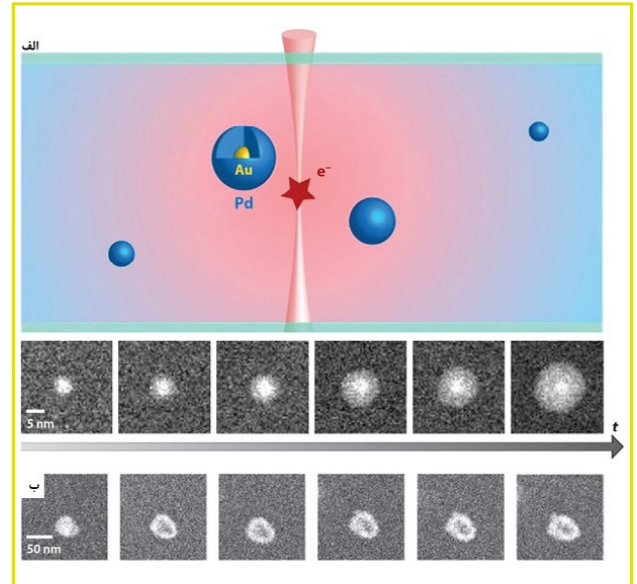
دو بعدی را با استفاده از سلول مایع مورد بررسی قرار دادند. آنها به این نتیجه رسیدند که فرآیندهای تجمع محدود به انتشار و رسوبدهی اتمی مسئول رشد دندریت هستند. لويس^{۶۲} و همکاران [۳۲] در حین بررسی سنتز فاز مایع پویا/دینامیک نانوساختارهایی به شکل هسته-پوسته واقع درون محلول مورد نظر، با استفاده از فرآیند توزیع ترکیبی عملیات نقشه برداری عنصری را برای چند عنصر درون مواد حاصل نیز انجام داده‌اند. دی کلرک^{۶۳} و همکاران [۳۳] رشد نانوذرات پلاتینیوم-پالادیوم را با استفاده از سلول مایع از جنس اکسید گرافن گزارش کردند. آنها دریافتند که پویایی‌های رشد مطابق با مدل LSW (لیفشیتز - سلویوف - واگنر)^{۶۴} در مواردی که فرآیند رشد محدود به واکنش سطحی بوده از یک قانون توان با نمای رشد ۰/۵ پیروی می‌کند. آنها پیشنهاد کردند که فرآیند رشد محدود به واکنش سطحی در اصل از اثرات زیرلایه اکسید گرافن (که خوشه به طور کامل رشد یافته را ثابت نگاه داشته و ائتلاف ذرات را محدود ساخته) حاصل می‌شود. لیائو و همکاران [۳۴] سازوکار رشد نانوبلورهای طلا پنج بار دوقلوزاده را با تصویربرداری از فرآیند رشد ذره درون مایع یونی به صورت بهنگام/درجا بررسی کردند. آنها مسیرهای رشد نانوبلورهای پنج بار دوقلوزاده را شناسایی نموده و پیشنهاد کردند که تف جوشی نانوذرات، نقش مهمی را در شکل‌گیری نانوبلور چند بار دوقلوزاده بر عهده دارد.

ژو و همکاران [۳۱] رشد نانوساختارهای دندریتی/دندانهای پالادیوم دو بعدی را با بکارگیری TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع بررسی کردند. آنها با استفاده از مشخصه‌یابی تفصیلی و دقیق میکروسکوپ الکترونی عبوری-روشی^{۶۵} با قدرت تفکیک‌پذیری بالا و همچنین انجام تحلیل‌های بعد فراکتالی^{۶۶} اثبات نمودند که فرآیندهای تجمع محدود به انتشار و رسوب اتمی مستقیم، مسئول رشد نانوساختارهای دندریتی پالادیوم هستند.

□ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای فرآیند سنتز با قالب:

پرنت^{۶۷} و همکاران [۳۵] با استفاده از طبقه نگهدارنده نمونه‌های مایع دستگاه STEM موفق به بررسی مستقیم فرآیند سنتز درون قالب بلور مایع حلالیت افزا بسیار چسبناک در مقیاس نانو شدند (شکل (۵)). نانوذرات مورد نظر هسته‌زایی نموده و به اندازه ۵ nm رشد کردند، آنها پس از رسیدن به این میزان، رشد خود را از طریق اتصال به دیگر نانوذرات حول مایسل‌ها^{۶۸} ادامه دادند. به محض رسیدن به اندازه بحرانی (۱۰-۱۵ nm) خوشه‌ها درون قالب مد نظر بسیار متحرک شده و عملیاتی نظیر جابجایی و به تله انداختن مایسل‌ها درون ساختار در حال رشد را به منظور شکل‌دهی نانوذرات کروی و متخلخل انجام می‌دهند. محصولات نهایی حاصل شده از فرآیند فوق، مشابه محصولات سنتز شده به روش غیر درجا درون آزمایشگاه است.

بررسی واکنش‌های جایگزینی گالوانیکی میان یک نانوذره نقره و محلول نمکی پالادیوم آبی پرداختند که نتیجه این تحقیق به صورت تبدیل ذرات نقره به نانوساختارهای نقره-پالادیوم توخالی حاصل شده است.



شکل (۴): (الف): رشد ناهمگن پالادیوم روی دانه‌های طلا که در نهایت نانوساختارهای هسته-پوسته طلا-پالادیوم شکل می‌گیرند [۲۷]. (ب): فرآیند تکامل ذره نقره درون محلول آبی کلرید پالادیوم $(PdCl_2)^{2-}$ [۲۸].

مؤلفان از طریق مقایسه نتایج تحقیقات خود با آزمایش‌های غیر درجا به این نتیجه دست یافتند که پرتو الکترونی تاثیر بسزایی بر فرآیندهای از نوع گالوانیکی درون سلول مایع بر جای می‌گذارد (شکل (۴-ب)). وو^{۶۸} و همکاران [۲۹] اخیراً به بررسی روند رشد و هسته‌زایی طلا روی نانوذرات بیست وجهی پلاتینیوم پرداختند. آنها تحلیل کمی سینتیک رشد را براساس مشاهدات درجا درون TEM اجرا نمودند. آنها اثبات کردند که فرآیند رشد شامل ۳ مؤلفه بوده که عبارتند از:

♦ تعبیه طلا روی گوشه‌های کناری نانوذرات بیست وجهی پلاتینیوم؛

♦ پخش/نفوذ طلا از گوشه‌های کناری به لبه‌ها و تراس‌ها؛

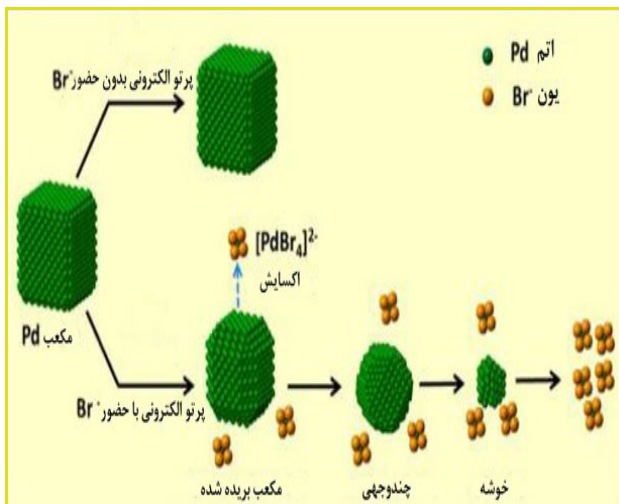
♦ رشد لایه به لایه متعاقب طلا روی سطوح طلا به منظور شکل‌دهی نانوذرات هسته-پوسته پلاتینیوم-طلا.

نتایج حاصل از TEM درجا/بهنگام براساس اندازه‌گیری‌های ضرایب پخش/نفوذ انجام شده برای این گونه فرآیندهای رشد اثبات نمود که روند پخش/نفوذ طلا از جزایر کناری به تراس‌ها و لبه‌ها به صورت سینتیکی کنترل می‌شود. کراوس^{۶۹} و دی جانگ^{۶۰} [۳۰] فرآیند رشد دندریت‌های طلا را روی دانه‌های نانوذره طلا بررسی نمودند. آنها به این نتیجه رسیدند که هیچ گونه ارتباط و همبستگی میان ریخت‌شناسی دانه محلی و ریخت‌شناسی دندریت نوظهور وجود نداشته و اینکه رشد دندریت با فرآیند پخش/نفوذ محدود شده است.

زبانگ و همکاران [۳۱] فرآیند رشد دندریت‌های پالادیوم

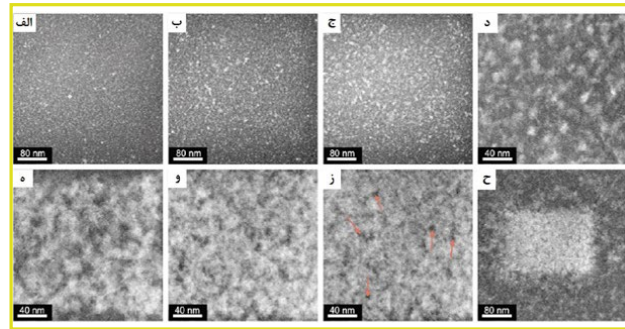
□ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهر به سلول مایع برای تحلیل فرآیندهای زدایش و خوردگی:

زدایش اکسایشی به‌طور مرسوم در فرآیند سنتز نانوبلورها مورد استفاده قرار می‌گیرد. جیانگ^{۷۱} و همکاران [۳۷] با استفاده از سلول مایع واقع درون دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری/روبشی فرآیند زدایش اکسایشی نانوبلورهای مکعبی شکل پالادیوم را مورد بررسی قرار دادند (شکل (۷)). فرآیند زدایش با استفاده از واکنشگرهای تابشی اکسایشی حاصل شده از برهم‌کنش الکترون-آب در حضور یون‌های منفی برم^{۷۲} محقق می‌شود. آنها پویایی‌های تجزیه و انحلال نانوبلورهایی که به‌صورت تک پراکنده شده و تجمعی را بررسی و مقایسه نمودند. علاوه بر موارد فوق، سینتیک انحلال نانوبلورها و سینتیک جذب مواد حل شده نیز تحلیل شدند.



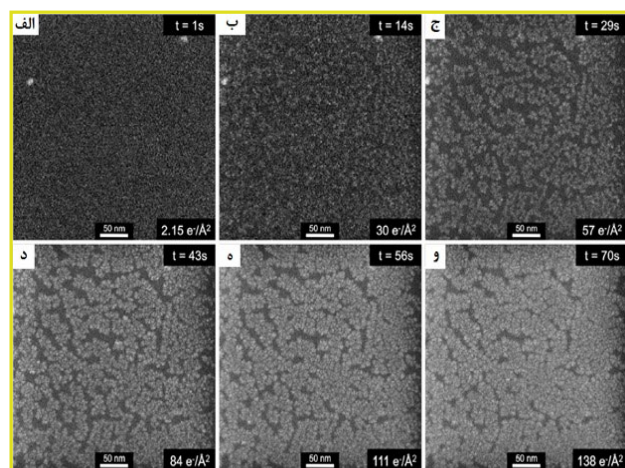
شکل (۷): تصویری برای درک بهتر فرآیند زدایش اکسایشی نانومکعب‌های پالادیوم درون سلول مایع میکروسکوپ الکترونی عبوری/روبشی (STEM) که با تابش پرتو الکترونی تحریک می‌شود [۳۷].

نتایج تحقیقات ذکر شده، اطلاعات کمی مفیدی را درباره واکنش زدایش اکسایشی فراهم آورده است. یکی دیگر از حوزه‌هایی که سلول مایع TEM قادر به ارائه اطلاعات کاربردی مهمی بوده، حوزه خوردگی فلزات یا آلیاژها است. درک سازوکار خوردگی محلی هنوز چالشی بزرگ برای محققان محسوب می‌شود. چی^{۷۳} و همکاران [۳۸] با استفاده از سلول مایع TEM درباره خوردگی محلی فیلم‌ورقه‌های نازک از جنس مس و آلومینیوم قرار گرفته در معرض محلول‌های آبی سدیم کلرید^{۷۴} تحقیق کردند. آنها از طریق اعمال پتانسیل الکتریکی به فیلم‌ورقه آلومینیومی نقطه شروع فرآیند خوردگی را نمایش دادند (شکل (۸)). با استفاده از این اطلاعات و تغییرات ترکیبی می‌توان آسیب‌پذیری خوردگی را اصلاح نمود.



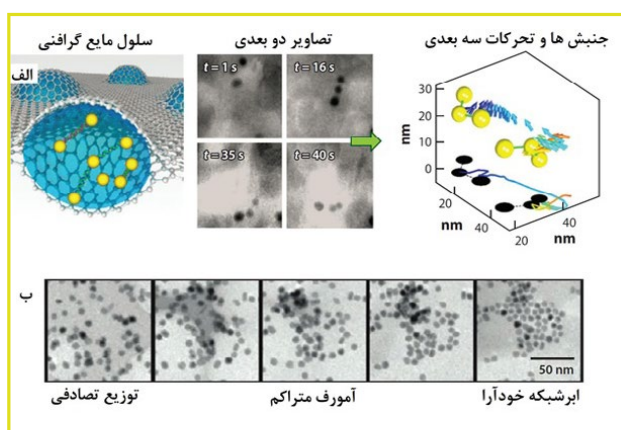
شکل (۵): تصاویر STEM تهیه شده از فرآیند رشد نانوساختارهای Pd فلزی با استفاده از روند کاهش نمک‌های Pd القاء شده با پرتو الکترونی درون قالب ماده فعال سطحی آبی پلی اکسی اتیلن (۱۰) ستیل اتر^{۶۹}. دوره رشد کلی برابر با پانزده دقیقه است. پیکان‌های قرمز رنگ درون (ز) نماینده ناحیه‌هایی با Pd کمتر بوده که این امر به دلیل مایسل‌های به تله افتاده رخ داده است. تصاویر (الف) تا (ج): در فواصل ۴۵ ثانیه‌ای، تصاویر (ج) تا (ز): در فواصل ۳ دقیقه‌ای و تصاویر (ز) و (ح): نیز در فواصل ۹۰ ثانیه‌ای ثبت شده‌اند. بزرگنمایی تصاویر (الف) تا (ج) و همچنین (ح) برابر با ۴۰۰ k و بزرگنمایی تصاویر (د) تا (ز) نیز برابر با ۸۰۰ k است. مستطیل سفید رنگ تشکیل شده از Pd متخلخل درون تصویر (ح) با بزرگنمایی ۸۰۰ k نشان دهنده حجم مکانی است که فرآیند رشد در آنجا القاء شده است [۳۵].

قابلیت بررسی مستقیم و درجا فرآیند سنتز در مقیاس نانومتری درون مایعات رئولوژیکی/روانه‌شناسی نظیر: مواد فعال سطحی مایع غلیظ درک بی‌سابقه‌ای از مراحل اصلی روند رشد نانومواد را در اختیار کاربران قرار می‌دهد. پرنه و همکاران [۳۶] در شرایط سنتز مختلف فرآیند رشد پالادیوم متخلخل را درون قالب بسیار ناهمگن دسته‌ای/بلوکی حلال پوشی شده نیز مشاهده کردند (شکل (۶)). پرتو الکترونی در فاز آبی حول مایسل‌ها منجر به تحریک رویه هسته‌زایی ذرات کوچک می‌شود. این ذرات کوچک در کنار یکدیگر انباشته و به ساختاری متراکمتر حول مایسل‌ها تبدیل شده و به نوبه خود یک ساختار متخلخل مرتب را تشکیل می‌دهند.



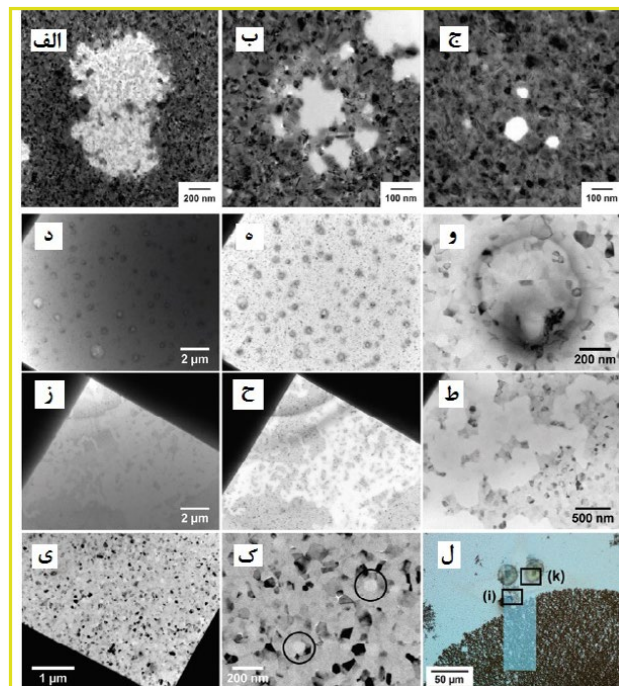
شکل (۶): تصاویر STEM تهیه شده از فرآیند رشد نانوساختار Pd (ظاهر شده با شدت بالا) با کاهش نمک‌های Pd درون قالب بلوک بسیار ناهمگن اکسید اتیلن-بلوک-پلی استایرن^{۷۰} (ظاهر شده با شدت پایین) القاء شده به واسطه پرتو الکترونی پس از گذشت ۵ دقیقه قرار گرفتن در معرض هوای محیط. با در نظر گرفتن این مورد که پیش از ثبت تصویر (الف): پرتو الکترونی بر نمونه تابیده نشده، می‌توان از تصاویر برداشت کرد که کل دوره رشد ۷۰ ثانیه به طول می‌انجامد. دوز الکترون تابیده شده در زمان تهیه هر یک از تصاویر در گوشه پایین سمت راست آنها و زمان مورد نظر نیز در گوشه بالا سمت راست درج شده است [۳۶].

بخار-مایع یا زیرلایه-مایع و همچنین تفاوت‌های ذاتی موجود در ویژگی‌های آسایش و انتقال درون لایه مایع فوق‌العاده باریک در مقایسه با گونه حجیم/توده‌ای آن، بر حرکت ذره تاثیر قابل توجهی می‌گذارند. گرانبوی درون لایه مایع فوق‌العاده باریک بسیار بیشتر از گرانبوی درون مایع توده‌ای بوده و به همین دلیل برهم‌کنش میان مولکول‌های حلال مورد استفاده و سطح زیرلایه بر توزیع و پخش نانوذرات تاثیرگذار خواهد بود. پیش‌بینی درباره چگونگی توزیع و پخش نانوذرات درون چنین لایه‌های مایع باریکی فراتر از قابلیت‌های موجود در حوزه محاسبات تئوری است. تاکنون بسیاری از تحقیقات با استفاده از سلول‌های مایع مهر و موم شده و سلول‌های مایع دارای جریان، فرآیند حرکت نانوذرات را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری دربرگیرنده سلول مایع، تصویربرداری کرده‌اند. ژنگ و همکاران [۳۹] با بکارگیری TEM ارائه دهنده قدرت تفکیک‌پذیری مکانی بالا موفق شدند در طول فرآیند تبخیر سیال حرکت نانوذرات را با جزئیات بسیار ریز مشاهده کنند. ردیابی توزیع نانوبلورهای کروی (۱۵-۵) و لوله‌ای شکل از جنس طلا واقع درون لایه‌های باریک از ترکیب آب-گلیسرول ۱۵ درصد، بلافاصله در زمان واقعی حرکات پیچیده نانوذرات از جمله: حرکت غلتشی مرتبط با حرکات گام بلند و نقض‌های بزرگ مقیاس رابطه استوکس-انیشیتین^{۷۷} برای فرآیند توزیع را آشکار می‌سازد. هم‌زمان با تشکیل تکه‌های در حال خشک شدن در مراحل نهایی تبخیر، حرکت نانوذرات تحت تاثیر جبهه مایع در حال عقب‌نشینی قرار می‌گیرد. چن^{۷۸} و همکاران [۴۰] در شکل (۹-الف) حرکت سه بعدی نانوکونژوگه/نانوزوج‌های از جنس طلا-دی‌ان‌ای را درون سلول مایع گرافنی نمایش دادند. تحلیل کمی فوری خطوط سیر نانوبلورها نشان داده که در طول دقیق تصویربرداری دی‌ان‌ای^{۷۹} دو رشته‌ای حرکات نانوبلورهای متصل بهم را تعیین می‌کند.



شکل (۹): (الف): تصویربرداری از حرکت سه بعدی نانوزوج‌های از جنس طلا-دی‌ان‌ای [۴۰]. (ب): مشاهدات درجا/بهنگام از شکل‌گیری ابرنشکه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مجهز به سلول مایع [۴۱].

دی جانگ و همکاران [۴۲] با استفاده از STEM مخصوص موفق به تصویربرداری از نانوذرات طلا درون لایه‌های از جنس آب با ضخامت چند میکرومتر شدند. وایت^{۸۰} و همکاران [۴۳] ویژگی‌های پویای نانوذرات پلاتینیوم باردار شده را درون آب بررسی کردند. مولر^{۸۱}



شکل (۸): (الف تا ج): شکل حفره‌ها در مراحل مختلف پس از جاری ساختن محلول 6M (NaCl) به مدت دو ساعت روی ورقه‌های مسی (مقیاس ۵۰ nm). (د تا و): برآمدگی‌های تاول شکل ایجاد شده پس از قرار دادن ورقه آلومینیومی ۱۰۰ nm در معرض محلول 0/01M (NaCl) به مدت ۱۵ ساعت. (ز تا ط): اثر خوردگی پر پیچ و خم شکل گرفته روی ورقه آلومینیومی ۱۰۰ nm پس از قرار گرفتن در معرض محلول 1M (NaCl) به مدت ۴ ساعت. در شکل‌های (ی) و (ک) تک حفره‌هایی در گوشه مقابل منطقه پنجره‌ای مشاهده می‌شود. از طریق بالا بردن بزرگنمایی در شکل (ک)، این حفره‌ها با وضوح بهتر نمایش داده شده و همچنین برای مشاهده بهتر دور آنها یک دایره سیاه رنگ نیز کشیده شده‌است. تصاویر (الف تا د) به همراه (ز) زمانی تهیه شده‌اند که مایع درون سلول مورد نظر بوده است. در مقابل تصاویر (ه)، (و) به همراه (ح تا ک) پس از حذف مایع مورد نظر با استفاده از مخلوط‌های آب-اتانول^{۷۵} تهیه شده‌اند. (ل): تصویر میکروسکوپ نوری تهیه شده از ناحیه پنجره‌ای واقع درون تراشه پس از قرار دادن ورقه آلومینیومی در معرض محلول 1M (NaCl). مناطق موجود درون تصاویر (ط) و (ک) به‌طور واضح مشخص شده‌اند. از مشاهده تصویر (ل) می‌توان نتیجه گرفت که تصویر (ط) دنباله‌ای از الگوی خوردگی شبه فراکتالی در حال پیشرفت بوده و تصویر (ک): نیز از منطقه دست نخورده ورقه آلومینیومی تهیه شده‌است. دو مشخصه دایره‌ای شکل در حقیقت ناخالصی‌های حاصل شده از اعمال فرآیند حذف مایع هستند [۳۸].

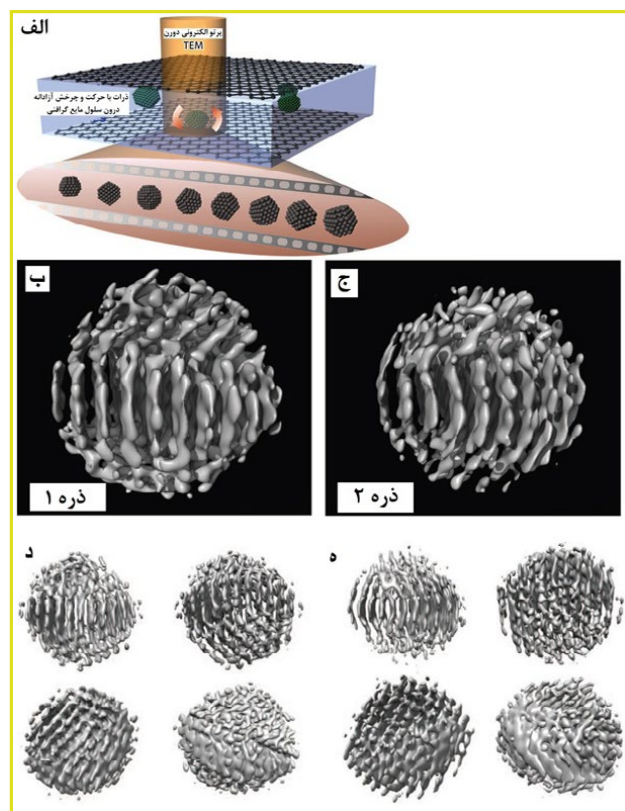
کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای ردیابی حرکت تک ذره:

به‌طور معمول نانوذرات درون محلول حرکت می‌کنند. حرکت نانوذرات درون سلول مایع می‌تواند دلایل مختلفی نظیر: حرکت براونی^{۷۶}، تغییرات محیطی محلی القاء شده در اثر وقوع واکنش شیمیایی، جریان مایع و اثرات مربوط به پرتو الکترونی داشته باشد. درک بهینه فیزیک و منشاء حرکت نانوذرات از اهمیت بسزایی برخوردار است. از آنجایی که ضخامت محلول مورد استفاده درون سلول مایع مربوطه به مقیاس نانومتر نزدیک شده‌است، لذا چندین عامل از جمله: نوسانات سطحی حلال، رابط/واسطه

بازجه گیری

TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع قابلیت‌های منحصر بفردی را برای بررسی فرآیندهای استحاله/تغییر مواد درون مایعات با قدرت تفکیک پذیری مکانی و زمانی بالا فراهم می‌کند. این دستگاه فرصت‌های فوق‌العاده‌ای را برای مشاهده درجا/بهنگام فرآیند هسته‌زایی و رشد نانوذرات کلونیدی و بسیاری مواد و فرآیندهای دیگر درون محیط‌های مایع، از جمله: خودآرایی نانوذرات، فرآیندهای الکتروشیمیایی مرتبط با باتری‌ها و تصویربرداری نمونه‌های زیستی را در اختیار محققان قرار می‌دهد. در چند سال اخیر، مقالات بسیاری برای پژوهش و تحقیقات از TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع استفاده شده‌است. البته با توجه به گذشتن مدت زمان کوتاهی از ظهور این روش کاربردی، هنوز می‌توان آن را بهبود بخشید. به‌عنوان مثال، اخیراً محققان با استفاده از غشاهای نیتريد سیلیکون فوق نازک یا گرافن برای سلول مایع مورد نظر موفق به حصول قدرت تفکیک‌پذیری در مقیاس اتمی شده و هم اکنون نیز به دنبال بهبود بخشیدن قدرت تفکیک‌پذیری مکانی هستند. تاکنون تصویربرداری از فرآیندهای الکتروشیمیایی با قدرت تفکیک‌پذیری پایینی انجام شده که بخشی از دلیل آن مربوط به آسیب پرتو الکترونی است. در کنار دیگر رویکردهای موجود برای کنترل این نوع آسیب، استفاده از یک آشکارساز فوق‌العاده حساس نیز در آینده‌ای نزدیک در دستور کار محققان قرار دارد. علاوه بر این، بهینه‌سازی قدرت تفکیک‌پذیری زمانی نیز برای بررسی پویایی شناسی تغییر/استحاله مواد نظیر: پویایی مولکولی درون مایعات از اهمیت بسزایی برخوردار است. البته با تولید دوربین آشکارساز مستقیم و سریع الکترون‌ها که عملیات تصویربرداری را با نرخ ۱۶۰۰ فریم در ثانیه انجام می‌دهند، قدرت تفکیک‌پذیری زمانی نیز تا حد قابل قبولی بهبود یافته است. یکی از موثرترین عوامل تعیین کننده قدرت تفکیک‌پذیری زمانی، ضخامت لایه مایع مورد نظر بیان شده‌است. بسیاری از قابلیت‌ها را می‌توان درون سلول مایع مورد نظر تعبیه نمود که از جمله می‌توان به: آشکارسازی و نگاشت فوق سریع و حساس واکنش‌های شیمیایی اشاره نمود. لازم به ذکر است که کنترل مایعات با فشار بخار بالا (همچون: آب و دیگر حلال‌های آلی در بر گیرنده نقطه جوش پایین) به دلیل احتمال خشک شدن در طول بارگذاری نمونه یا ناپدید شدن در شرایط تابیده شدن پرتو الکترونی چالش‌هایی را برای آزمایش‌ها ایجاد نموده و به نوبه خود کاربرد سلول مایع مذکور را نیز محدود می‌سازد. در ضمن به منظور بررسی برخی از واکنش‌های کنترل شده معین به سلول‌های مایعی نیاز بوده که در بر گیرنده محیط به خوبی تنظیم شده باشند. هم اکنون دانشمندان تمرکز خود را به سمت ایجاد سلول مایعی معطوف نمودند که قادر به ارائه قابلیت‌هایی نظیر: مخلوط کردن مایعات مختلف به صورت درجا/ بهنگام، آشکارسازی و نگاشت سریع گونه‌های شیمیایی متفاوت و محیط محلی کنترل شده باشد. این نوع سلول همواره بر حوزه‌های زیست‌شناسی، فیزیک، شیمی و علم مواد تاثیرگذار بوده و به پیشرفت آنها کمک مؤثری می‌کند. با توجه به پیشرفت سریع فناوری‌ها می‌توان پیش‌بینی نمود که سلول مایع مورد نظر نیز در آینده‌ای نزدیک با پیشرفتی انقلابی روبرو خواهد شد.

همکاران [۴۴] نیز حرکت نانولوله‌های طلا درون سلول مایع با جاری بودن سیالی معین را ثبت کرده‌اند. از این حرکت نانوذرات می‌توان برای بازسازی سه بعدی آنها نیز استفاده کرد. پارک ^{۸۲} و همکاران [۴۵] روشی ترکیبی را برای بازسازی ساختارهای سه بعدی تک نانوذرات موجود درون محلول‌ها ارائه دادند. آنها برای تصویربرداری از نانوذرات پلاتینیوم آزادانه در حال چرخش درون محلول مورد نظر از سلول مایع گرافنی استفاده کرده و از طریق بکارگیری تصاویر سریالی تهیه شده از تک نانوذرات موفق به استخراج ساختار سه بعدی این نوع نانوذرات در مقیاس نزدیک به اتمی شدند. در این صورت می‌توان از این روش برای درک بهتر ساختار و پایداری/ناپایداری نقص‌ها در مقیاس نانو استفاده کرد (شکل (۱۰)).



شکل (۱۰): نمایش تصاویر تهیه شده از نانوبلورهای پلاتینیوم که به طور آزادانه درون سلول مایع گرافنی TEM درجا/بهنگام در حال چرخش بوده و همچنین نقشه‌های چگالی سه بعدی میکروسکوپ الکترونی محاسبه شده از تک نانوذرات پلاتینیوم واقع درون محلول مورد نظر. (الف): نمایش رویکرد آزمایشی با تهیه فیلم از یک نانوذره پلاتینیوم در حال چرخش درون تصویر دو بعدی. (ب): نقشه چگالی میکروسکوپ الکترونی تهیه شده از فرآیند بازسازی سه بعدی ذره ۱. جهت‌گیری ذره مذکور به گونه‌ای تراز شده که صفحات {۱۱۱} محدوده و دامنه هسته را آشکار نماید. سه محدوده متمایز بلور را می‌توان شناسایی کرد. (ج): نقشه چگالی میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از بازسازی سه بعدی ذره ۲. (د): نقشه چگالی سه بعدی میکروسکوپ الکترونی ذره ۱ به همراه زوایای دید متفاوت. (ه): نقشه چگالی سه بعدی میکروسکوپ الکترونی ذره ۲ به همراه زوایای دید متفاوت. تصاویر (د) و (ج): متناسب با جهت‌گیری‌های نمایش داده شده درون تصاویر (ب) و (ج)، دو ذره را با زوایا و جهت‌های یکسان ارائه داده‌اند [۴۵].

۱. لیسانس الکترونیک، کارشناس آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری دانشگاه شیراز و عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ الکترونی

2. Conventional Transmission Electron Microscopy (CTEM)
3. In-situ Transmission Electron Microscopy equipped with liquid cell
4. kinetics
5. Atomic Force Microscopy (AFM)
6. Scanning Tunneling Microscopy (STM)
7. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
8. Transmission electron microscopy (TEM)
9. Angstrom
10. Ultra-High Vacuum (UHV)
11. Ross
12. International Business Machines Corporation (IBM)
13. Germanium (Ge)
14. Copper (Cu)
15. Silicon nitride (Si₃N₄)
16. Galvanostatic
17. Copper Sulfate (CuSO₄)
18. Isoferroplatinum (Pt₃Fe)
19. Ferrihydrite
20. Electrical biasing
21. Colloidal synthesis
22. Zheng
23. Platinum (Pt)
24. Liao
25. Yuk
26. Ligand
27. 1-phenyl-3,3-bis(pyridin-4-ylmethyl)indol-2-one
28. Liu
29. ZINC OXIDE (ZnO)
30. Zhu
31. Palladium
32. Woehl
33. Lead(II) sulfide
34. Niu
35. Bismuth
36. Aabdin
37. Van der Waals
38. Cellulose triacetate (CTA)
39. Smoluchowski model
40. Li

41. One-dimensional (1D)
42. Wulff
43. Oleylamine
44. Xin
45. Ostwald ripening
46. Catalysis
47. Pentadecane
48. Dichlorobenzene
49. Benzene ether
50. O-dichlorobenzene
51. Kimura
52. 5-Bromo-N,N-diethylpyridin-2-amine
53. Sodium chlorate (NaClO₃)
54. Sutter
55. Complexes
56. Chloropalladate
57. Palladium(II) chloride
58. Wu
59. Kraus
60. De Jonge
61. Zhang
62. Lewis
63. De Clercq
64. Lifshitz-Slyozov-Wagner
65. Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)
66. Fractal
67. Parent
68. Micelles
69. Polyoxyethylene(10) cetyl ether
70. Poly(styrene-block-ethylene oxide) (PS-b-PEO) block copolymer (BCP)
71. Jiang
72. Bromine (Br⁻)
73. Chee
74. Sodium Chloride (NaCl)
75. Ethanol
76. Brownian motion
77. Stokes-Einstein
78. Chen
79. DNA
80. White
81. Mueller
82. Park

- [1] Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid-liquid interface, 2003, by: M.J Williamson, R.M Tromp, P.M Vereecken, R Hull, F.M Ross.
- [2] Design, Fabrication, and Applications of In Situ Fluid Cell TEM, by: Dongsheng Li, Michael H. Nielsen, James J. De Yoreo.
- [3] Zheng HM, Smith RK, Jun YW, Kisielowski C, Dahmen U, Alivisatos AP. 2009. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. *Science* 324:1309–12.
- [4] Liao H-G, Cui LK, Whitlam S, Zheng HM. 2012. Real-time imaging of Pt3Fe nanorod growth in solution. *Science* 336:1011–14.
- [5] Yuk JM, Park J, Ercius P, Kim K, Hellebusch DJ, et al. 2012. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells. *Science* 336:61–64.
- [6] Liu Y, Tai K, Dillon SJ. 2013. Growth kinetics and morphological evolution of ZnO precipitated from solution. *Chem. Mater.* 25:2927–33.
- [7] Zhu G, Jiang Y, Lin F, Zhang H, Jin C, et al. 2014. In situ study of the growth of two-dimensional palladium dendritic nanostructures using liquid-cell electron microscopy. *Chem. Commun.* 50:9447–50.
- [8] Woehl TJ, Evans JE, Arslan I, Ristenpart WD, Browning ND. 2012. Direct in situ determination of the mechanisms controlling nanoparticle nucleation and growth. *ACS Nano* 6:8599–610.
- [9] Evans JE, Jungjohann KL, Browning ND, Arslan I. 2011. Controlled growth of nanoparticles from solution with in situ liquid transmission electron microscopy. *Nano Lett.* 11:2809–13.
- [10] Niu K-Y, Liao H-G, Zheng H. 2014. Visualization of the coalescence of bismuth nanoparticles. *Microsc. Microanal.* 20:416–24.
- [11] Aabdin Z, Lu J, Zhu X, Anand U, Loh ND, et al. 2014. Bonding pathways of gold nanocrystals in solution. *Nano Lett.* 14:6639–43.
- [12] Liu YZ, Lin XM, Sun YG, Rajh T. 2013. In situ visualization of self-assembly of charged gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 135:3764–67.
- [13] Woehl TJ, Park C, Evans JE, Arslan I, Ristenpart WD, Browning ND. 2013. Direct observation of aggregative nanoparticle growth: kinetic modeling of the size distribution and growth rate. *Nano Lett.* 14:373–78.
- [14] Li D, Nielsen MH, Lee JR, Frandsen C, Banfield JF, De Yoreo JJ. 2012. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science* 336:1014–18.
- [15] Murphy CJ, San TK, Gole AM, Orendorff CJ, Gao JX, et al. 2005. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *J. Phys. Chem. B* 109:13857–70.
- [16] Daniel MC, Astruc D. 2004. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 104:293–346.
- [17] Gibbs JW, Bumstead HA, Van Name RG, Longley WR. 1902. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*. Madison, WI: Longmans, Green & Co.
- [18] Wulff G. 1901. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces. *Z. Krystallogr. Mineral.* 34:449–530.
- [19] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. 2009. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* 48:60–103.
- [20] Tian N, Zhou Z-Y, Sun S-G, Ding Y, Wang ZL. 2007. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science* 316:732–35.
- [21] Bealing CR, Baumgardner WJ, Choi JJ, Hanrath T, Hennig RG. 2012. Predicting nanocrystal shape through consideration of surface-ligand interactions. *ACS Nano* 6:2118–27.
- [22] Ringe E, Van Duyne RP, Marks LD. 2011. Wulff construction for alloy nanoparticles. *Nano Lett.* 11:3399–403.
- [23] Liao HG, Cui LK, Whitlam S, Zherebetsky D, Xin HL, et al. 2014. Facet development during platinum nano-

cube growth. *Science* 345:916–19.

[24] Liao H-G, Zheng HM. 2013. Liquid cell transmission electron microscopy study of platinum iron nanocrystal growth and shape evolution. *J. Am. Chem. Soc.* 135:5038–43.

[25] Xin HL, Zheng H. 2012. In situ observation of oscillatory growth of bismuth nanoparticles. *Nano Lett.* 12:1470–74.

[26] Kimura Y, Niinomi H, Tsukamoto K, Garcia-Ruiz JM. 2014. In situ live observation of nucleation and dissolution of sodium chlorate nanoparticles by transmission electron microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 136:1762–65.

[27] Jungjohann KL, Bliznakov S, Sutter PW, Stach EA, Sutter EA. 2013. In situ liquid cell electron microscopy of the solution growth of Au-Pd core-shell nanostructures. *Nano Lett.* 13:2964–70.

[28] Sutter E, Jungjohann K, Bliznakov S, Courty A, Maisonhaute E, et al. 2014. In situ liquid-cell electron microscopy of silver-palladium galvanic replacement reactions on silver nanoparticles. *Nat. Commun.* 5:4946.

[29] Wu J, Gao W, Wen J, Miller DJ, Lu P, et al. 2015. Growth of Au on Pt icosahedral nanoparticles revealed by low-dose in situ TEM. *Nano Lett.* 15:2711–15.

[30] Kraus T, de Jonge N. 2013. Dendritic gold nanowire growth observed in liquid with transmission electron microscopy. *Langmuir* 29:8427–32.

[31] Zhu G, Jiang Y, Lin F, Zhang H, Jin C, et al. 2014. In situ study of the growth of two-dimensional palladium dendritic nanostructures using liquid-cell electron microscopy. *Chem. Commun.* 50:9447–50.

[32] Lewis EA, Haigh SJ, Slater TJA, He Z, Kulzick MA, et al. 2014. Real-time imaging and local elemental analysis of nanostructures in liquids. *Chem. Commun.* 50:10019–22.

[33] De Clercq A, Dachraoui W, Margeat O, Pelzer K, Henry CR, Giorgio S. 2014. Growth of Pt-Pd nanoparticles studied in situ by HRTEM in a liquid cell. *J. Phys. Chem. Lett.* 5:2126–30.

[34] Liao H-G, Shao Y, Wang C, Lin Y, Jiang Y-X, Sun S-G. 2014. TEM study of fivefold twined gold nanocrystal formation mechanism. *Mater. Lett.* 116:299–303.

[35] Parent LR, Robinson DB, Woehl TJ, Ristenpart WD, Evans JE, et al. 2012. Direct in situ observation of nanoparticle synthesis in a liquid crystal surfactant template. *ACS Nano* 6:3589–96.

[36] Parent LR, Robinson DB, Cappillino PJ, Hartnett RJ, Abellan P, et al. 2014. In situ observation of directed nanoparticle aggregation during the synthesis of ordered nanoporous metal in soft templates. *Chem. Mater.* 26:1426–33.

[37] Jiang Y, Zhu G, Lin F, Zhang H, Jin C, et al. 2014. In situ study of oxidative etching of palladium nanocrystals by liquid cell electron microscopy. *Nano Lett.* 14:3761–65.

[38] Chee SW, Pratt SH, Hattar K, Duquette D, Ross FM, Hull R. 2014. Studying localized corrosion using liquid cell transmission electron microscopy. *Chem. Commun.* 51:168–71.

[39] Zheng HM, Claridge SA, Minor AM, Alivisatos AP, Dahmen U. 2009. Nanocrystal diffusion in a liquid thin film observed by in situ transmission electron microscopy. *Nano Lett.* 9:2460–65.

[40] Chen Q, Smith JM, Park J, Kim K, HoD, et al. 2013. 3D motion of DNA-Au nanoconjugates in graphene liquid cell electron microscopy. *Nano Lett.* 13:4556–61.

[41] Park J, Zheng HM, Lee WC, Geissler PL, Rabani E, Alivisatos AP. 2012. Direct observation of nanoparticle superlattice formation by using liquid cell transmission electron microscopy. *ACS Nano* 6:2078–85.

[42] de Jonge N, Poirier-Demers N, Demers H, Peckys DB, Drouin D. 2010. Nanometer-resolution electron microscopy through micrometers-thick water layers. *Ultramicroscopy* 110:1114–19.

[43] White ER, Mecklenburg M, Singer SB, Aloni S, Regan BC. 2011. Imaging nanobubbles in water with scanning transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Express* 4:05201.

[44] Mueller C, Harb M, Dwyer JR, Miller RD. 2013. Nanofluidic cells with controlled pathlength and liquid flow for rapid, high-resolution in situ imaging with electrons. *J. Phys. Chem. Lett.* 4:2339–47.

[45] Park J, Elmlund H, Ercius P, Yuk JM, Limmer DT, et al. 2015. Nanoparticle imaging. 3D structure of individual nanocrystals in solution by electron microscopy. *Science* 349:290–95.