



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة بابل / كلية العلوم للبنات
قسم فيزياء الليزر

توصيف وخصائص لب/ قشرة $Fe_2O_3@SiO_2$ المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر
النبضي لتطبيقات الفيزياء النانوية

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم للبنات - جامعة بابل، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم فيزياء الليزر

من قبل الطالبة

حنين ابراهيم كاظم

بكالوريوس علوم فيزياء 2019

بإشراف

أ.د. الاء جواد كاظم الكدس

أ.م.د. جنان علي عبد

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ ①
الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ ②
الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ ③ مَلِكِ يَوْمِ الدِّينِ ④
إِيَّاكَ نَعْبُدُ وَإِيَّاكَ نَسْتَعِينُ ⑤ أَهْدِنَا
الصِّرَاطَ الْمُسْتَقِيمَ ⑥ صِرَاطَ الَّذِينَ أَنْعَمْتَ
عَلَيْهِمْ غَيْرِ الْمَغْضُوبِ عَلَيْهِمْ
وَلَا الضَّالِّينَ ⑦

صدق الله العلي العظيم

سورة الفاتحة

إهداء

إلى من تبددت ظلمات الجهل بنورة معلم الانسانية محمد صلى الله عليه وعلى آله وسلم

إلى قدوتي الاول ونبراسي الذي ينير دربي
إلى سندي الذي يدفعني قدما نحو الامام لنيل المبتغى
إلى الذي وهبني كل ما يملك لأحقق احلامي
إلى من رفعت رأسي عاليا افتخارا به

والدي الحبيب *** اكراماً وحباً واجلالاً

إلى التي رآني قلبها قبل عينها
إلى الظل الذي أوي اليه كل حين
إلى شجرتي التي تعبق نفسها بأريجها
إلى جنتي في الدنيا والاخرة

والدتي الحبيبة *** تقديراً وحباً ووفاءً

إلى القلوب الحنونه التي تكتمل بهم سعادتني
إلى من تهناً نفسي وقر عيني برويتهم

اخواني واخواتي *** حباً واعتزازاً

إلى رفيق دربي وغالي على قلبي
إلى انيسي في دنيتي ومزيج من أب وأخ وصديق

زوجي حبيبي *** حباً واعتزازاً

أهدي ثمرة جهدي المتواضع

حين

شكر وتقدير

شكراً لله رب العالمين، الحمد لله حمداً كثيراً دائماً لا ينقطع ابداً واحمده فوق حمد الحامدين وشكر الشاكرين
إلى أبد الأبدين، والصلاة والسلام على سيدنا محمد خاتم الأنبياء، وآله الطيبين الأخيار الأبرار.....
أقدم أولاً حمدي وشكري لله على اتمام بحثي ومن ثم الشكر وفائق تقديري واحترامي إلى
(الاستاذ المساعد الدكتور جناب علي عبد والاستاذ الدكتور الاء جواد) لما لهما من الفضل الكبير والاثر
الطيب لرعايتهما وتوجيههما المستمر لهم بدوام العافية والزيادة داعياً بالعلم والموقفية.....

أقدم شكري وامتناني إلى الدكتور (صدام فليح الجبوري) تعجز الحروف أن تكتب ما يحمل قلبي
من تقدير واحترام، وأن تصف ما يدور في فؤادي من ثناء، فما أجمل أن يكون الإنسان
شمعة تيردروب الحائرين التائهين، شكراً لك من القلب، داعيه الله أن يوفقه في مسيرته العلمية....
أقدم شكري وامتناني إلى الدكتور (حازم يحيى) على موقفه الرائع وعلى مساعدته العلمية داعيه
الله أن يوفقه في مسيرته العلمية.....

كما اتقدم بالشكر الجزيل إلى رئاسة قسم فيزياء الليزر - كلية العلوم للبنات - جامعة بابل وإلى أساتذة القسم، لما أبدوه
من مساعدة، وجزيل الشكر للأستاذ رافع طعمة احمد لتقديم المساعدة في إنجاز خطوات البحث.
والشكر والتقدير إلى والدي العزيز، وأمي، وإخوتي وأخواتي الذي طالما افنوا عمرهم ومجهودهم
كبي أصل إلى هذه الدرجة بفضل دعواهم وأمنياتهم الخير حفظكم الله وادامكم ذخرا لي.....

الخلاصة

بدأت تجذب الجسيمات النانوية لب/ قشرة تدريجياً المزيد والمزيد من الاهتمام في الآونة الأخيرة ، حيث ظهرت هذه الجسيمات النانوية في مجالات كيمياء المواد والعديد من المجالات الأخرى ، مثل الإلكترونيات والطب الحيوي والصيدلاني والبصريات والتحفيز . في هذا البحث تم تحضير جسيمات النانوية (Fe_2O_3 ، SiO_2) والتراكيب النانوية من اللب / القشرة ($Fe_2O_3@SiO_2$ ، $SiO_2@Fe_2O_3$) باستخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الوسط السائل PLAL, حيث تمتاز هذه التقنية بكونها بسيطة ورخيصة وغير ملوثة , بالإضافة الى كونها تجهزنا بطريقة مسيطر عليها لتحفيز جسيمات نانوية بميزات خاصة معتمدة على شروط التحضير ومعلمات الليزر. تتميز هذه المواد بخصائص فيزيائية تؤهلها للاستخدامات في عملية التحفيز الضوئي والتي تشمل ازالة التصبغات العضوية .

تم استئصال المواد (Fe_2O_3 ، SiO_2) النانوية باستخدام منظومة ليزر النديميوم – ياك النبضي ذو طول الموجي 1064nm بطاقة 260mJ وبعدد نبضات مختلفة (300,400,500) نبضة. وتم تحضير التراكيب النانوية من اللب /قشرة ($Fe_2O_3@SiO_2$) من خلال تسليط حزمة الليزر (Nd-YAG) على اللب Fe_2O_3 بطول موجي 1064nm بطاقة 260mJ وبعدد نبضات (500) نبضة وتم استئصال القشرة SiO_2 بنفس الظروف ولكن بعدد نبضات مختلف (100,200,300) نبضة ، حيث تم تثبيت عدد نبضات اللب وتغير بعدد نبضات القشرة . وبـنفس الطريقة بالضبط تم تحضير ($SiO_2@Fe_2O_3$) . تم تحضير صبغة الميثيل البرتقالي (MO) بتراكيز مختلفة ($1*10^{-6}$, $5*10^{-6}$, $1*10^{-5}$, $2.5*10^{-5}$, $5*10^{-5}$, $7.5*10^{-5}$ M) لغرض دراسة تأثير المواد النانوية المحضرة في عملية اختزال الصبغة .

الخواص التركيبية و المورفولوجيا والبصرية للمحاليل المحضرة تم فحصها باستخدام جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) ، وجهاز المجهر الالكتروني الماسح عالي الدقة (FE-SEM) ، ومطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-VIS) .

بينت نتائج XRD أن المحاليل النانوية متعددة التبلور ووجود بعض القمم البلورية المنخفضة الشدة للمواد النانوية بأحجام بلورية تقرب من (33nm) . واطهرت نتائج XRD للـب / قشرة ان جسيمات القشرة النانوية غلفت جسيمات اللب .

لقد بينت صور FE-SEM انتاج الجسيمات النانوية من اوكسيد الحديد و اوكسيد السيلكون وذات شكل شبة كروي وبقطر معدله تقريبا 60nm و 100nm على التوالي . حيث اظهرت صور FE-SEM تشكيل لب / قشرة بشكل واضح .

أما الامتصاصية للأشعة المرئية – فوق البنفسجية فتقل بزيادة الطول الموجي ،وان قمم الامتصاص اظهرت عند الطول الموجي بحدود 354nm . كما لوحظ ان الامتصاصية تزداد بزيادة عدد نبضات المسلطة على الهدف .ونقصان معامل الامتصاص مع زيادة الطول الموجي . بينما لوحظ زيادة النفاذية بزيادة الطول الموجي .

تم اجراء التطبيق ازالة الصبغة الميثيل البرتقالي من خلال عملية الامتزاز ،حيث تم اختيار افضل تركيز للصبغة من حيث الامتصاصية ومزجه مع المواد النانوية والتراكيب النانوية (لب / قشرة) . نستنتج ان عملية التحلل الضوئي للصبغة تزداد تدريجياً مع زيادة شدة الضوء . وان الامتصاصية تنخفض مع زمن تحلل الصبغة . تم حساب كفاءة التحلل الضوئي للعينات التي تم مزجها مع المادة النانوية حيث بينت النتائج ان كفاءة اوكسيد الحديد بحدود (94.49%) وكفاءة اوكسيد السيلكون بحدود (73.14%) .حيث ان اوكسيد الحديد حقق كفاءة اعلى من اوكسيد السيلكون . اما كفاءة التحلل الضوئي لللب / قشرة $Fe_2O_3@SiO_2$ تبلغ (90.27 %) وكفاءة التحلل الضوئي لـ $SiO_2@Fe_2O_3$ (93.88%) .

قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	قائمة المحتويات	
IV	قائمة الاشكال	
VII	قائمة الجداول	
VIII	قائمة الرموز	
IX	قائمة الاختصارات	
X	الخلاصة	
الفصل الاول: نبذة عن فيزياء النانو وتطبيقاتها والدراسات السابقة		
1	المقدمة	1-1
2	تصنيع المواد النانوية	2-1
3	تصنيف المواد النانوية	3-1
3	المواد النانوية احادية الابعاد	1-3-1
4	المواد النانوية ثنائية الابعاد	2-3-1
4	المواد النانوية ثلاثية الابعاد	3-3-1
5	اشكال المواد النانوية	4-1
5	النقاط الكمية	1- 4-1
5	الفولورين	2-4-1
6	الكرات النانوية	3-4-1
6	الجسيمات النانوية	4-4-1
7	الانابيب النانوية	5-4-1
8	الالياف النانوية	6-4-1
8	الاسلاك النانوية	7-4-1
9	المركبات النانوية	8-4-1
9	فيزياء النانو	5-1
10	خواص المواد النانوية	6-1
10	الخواص الميكانيكية	1-6-1
10	الخواص الكيميائية	2-6-1
10	الخواص الفيزيائية	3-6-1
11	الخواص البصرية	4-6-1
11	الخواص الكهربائية	5-6-1
12	المادة النانوية قشرة / لب	7-1
13	او كسيد الحديد	8-1
14	او كسيد السيليكون	9-1
15	صبغة الميثيل البرتقالي	10-1
16	الدراسات السابقة	11-1
26	الهدف من البحث	12-1
الفصل الثاني : الجانب النظري		
27	المقدمة	1-2
27	استئصال الليزر النبضي في السائل	2-2

30	عملية الامتزاز	3-2
31	انواع الامتزاز	4-2
32	العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز	5-2
32	تأثير درجة الحرارة	1-5-2
32	تركيز المادة الممتزة	2-5-2
32	طبيعة المادة الممتزة	3-5-2
32	طبيعة المادة المازة	4-5-2
33	تأثير زمن الاتزان	5-5-2
33	التحفيز الضوئي	6-2
34	التحفيز الضوئي المتجانس	1-6-2
35	التحفيز الضوئي غير المتجانس	2-6-2
35	الخواص البصرية	7-2
35	الامتصاص	1-7-2
36	معامل الامتصاص	2-7-2
37	حافة الامتصاص الاساسية	3-7-2
39	انواع الانتقالات الالكترونية	4-7-2
39	الانتقالات الالكترونية المباشر	1-4-7-2
40	الانتقالات الالكترونية غير المباشر	2-4-7-2
41	معامل الانكسار	5-7-2
42	معامل الخمود	6-7-2
43	الخصائص التركيبية	8-2
43	حيود الاشعة السينية	1-8-2
44	المجهر الالكتروني الماسح عالي الدقة (FE-SEM)	9-2
الفصل الثالث : الجانب العلمي		
46	المقدمة	1-3
46	منظومة الاستئصال بالليزر النبضي	2-3
47	تحضير النماذج	3-3
47	تحضير الجسيمات النانوية	1-3-3
47	تحضير الجسيمات النانوية Fe_2O_3 Np _S و SiO_2 Np _S	1-1-3-3
48	تحضير الجسيمات النانوية (لب / قشرة) $SiO_2@ Fe_2O_3$ و $Fe_2O_3@SiO_2$	2-1-3-3
48	تحضير صبغة الميثيل البرتقالي (MO)	2-3-3
49	دمج الصبغة مع المادة النانوية	4-3
50	المواد الكيميائية المستخدمة في الجزء العملي	5-3
50	الاجهزة البصرية	6-3
50	قياس طيف الامتصاص	1-6-3
52	الاجهزة التركيبية والمورفولوجيا	7-3
52	قياس حيود الاشعة السينية (XRD)	1-7-3
54	المجهر الالكتروني الماسح عالي الدقة (FE-SEM)	2-7-3
55	تأثير شدة الليزر على عملية التحلل الضوئي المحفز لصبغة الميثيل البرتقالي	8-3
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة		
56	مقدمة	1-4
56	الخصائص التركيبية	2-4
56	نتائج قياسات حيود الاشعة السينية (XRD)	1-2-4
60	نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح عالي الدقة (FE-SEM)	2-2-4
64	الخصائص البصرية	3-4

64	طيف الامتصاص	1-3-4
69	طيف امتصاص صبغة ميثيل البرتقالي (MO)	2-3-4
69	النفاذية	3-3-4
72	معامل الامتصاص البصري	4-3-4
75	فجوة الطاقة البصرية	5-3-4
78	تطبيق ازالة الصبغة من الماء باستخدام المواد النانوية	4-4
78	ازالة الصبغة من الماء باستخدام Fe_2O_3 Nps	1-4-4
80	ازالة الصبغة من الماء باستخدام SiO_2 Nps	2-4-4
82	ازالة الصبغة من الماء باستخدام $Fe_2O_3@SiO_2$	3-4-4
84	ازالة الصبغة من الماء باستخدام $SiO_2@Fe_2O_3$	4-4-4
86	تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المادة النانوية Fe_2O_3 Nps	5-4
89	تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المادة النانوية SiO_2 Nps	6-4
91	تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المركب النانوي $Fe_2O_3@SiO_2$	7-4
93	تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المركب النانوي $SiO_2@Fe_2O_3$	8-4
96	الاستنتاجات	9-4
97	الدراسات المستقبلية	10-4
98	المصادر	

قائمة الأشكال

الرقم	عنوان الشكل	رقم الصفحة
الفصل الأول / نبذة عن فيزياء النانو وتطبيقاتها والدراسات السابقة		
1-1	طريقة تصنيع من الأعلى إلى الأسفل وطريقة تصنيع من الأسفل إلى الأعلى	3
2-1	التركيب الجزيئي للفولورين	5
3-1	صورة توضيحية لكرات النانوية	6
4-1	الجسيمات النانوية	7
5-1	انابيب النانو كربون	7
6-1	الالياف النانوية	8
7-1	صورة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح لأسلاك نانوية	8
8-1	تصاميم لأنتاج بنى نانوية مختلفه لكل من (a) لب - قشرة ، (b) متعدد اللب و (c) متعدد القشرة	12
9-1	التركيب الجزيئي والكيميائي لصبغة الميثيل البرتقالي	16
الفصل الثاني / الجانب النظري		
1-2	رسم تخطيطي يصف الاستئصال الليزر النبضي في السائل لتكوين الجسيمات النانوية لب - قشرة	27
2-2	خطوات تكوين الجسيمات النانوية (لب - قشرة) بعد امتصاص نبضة الليزر	30
3-2	التفاعلات الكيميائية التي تحدث اثناء عملية التحفيز الضوئي	34
4-2	المناطق الرئيسية لحافة الامتصاص	39
5-2	أنواع الانتقالات الإلكترونية	41
6-2	انعكاس براك من مستوي الشبكية	44
الفصل الثالث / الجانب العملي		
1-3	ليزر Q-switch Nd: YAG	47

51	مخطط وصورة جهاز فحص الامتصاصية	2-3
53	جهاز حيود الاشعة السينية	3-3
54	مخطط وصورة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة FE-SEM	5-3
الفصل الرابع / النتائج والمناقشة		
56	حيود الاشعة السينية لأوكسيد الحديد (Fe_2O_3)	1-4
57	حيود الاشعة السينية لأوكسيد السيليكون	2-4
58	حيود الاشعة السينية لـ $Fe_2O_3@SiO_2$	3-4
59	حيود الاشعة السينية لـ $SiO_2@Fe_2O_3$	4-4
61	صورة FESEM لأوكسيد الحديد	5-4
62	صورة FESEM لأوكسيد السيليكون	6-4
63	صورة FESEM لـ $Fe_2O_3@SiO_2$	7-4
64	صورة FESEM لـ $SiO_2@Fe_2O_3$	8-4
65	طيف الامتصاص لأوكسيد الحديد	9-4
66	طيف امتصاص لأوكسيد السيليكون	10-4
67	طيف امتصاص لـ $Fe_2O_3@SiO_2$	11-4
68	طيف امتصاص لـ $SiO_2@Fe_2O_3$	12-4
68	طيف الامتصاص عند اعلى تركيز لجميع المواد المحضرة	13-4
69	طيف امتصاص صبغة الميثيل البرتقالي (MO)	14-4
70	النفاذية كدالة لطول الموجي لأوكسيد الحديد	15-4
70	النفاذية كدالة لطول الموجي لأوكسيد السيليكون	16-4
71	النفاذية كدالة لطول الموجي لقسرة لبـ $Fe_2O_3@SiO_2$	17-4
71	النفاذية كدالة لطول الموجي لقسرة لبـ $SiO_2@Fe_2O_3$	18-4
72	معامل الامتصاص لأوكسيد الحديد	19-4
73	معامل الامتصاص لأوكسيد السيليكون	20-4
73	معامل الامتصاص لقسرة لبـ $Fe_2O_3@SiO_2$	21-4

74	معامل الامتصاص لبقشرة لب $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$	22-4
74	معامل الامتصاص عند اعلى تركيز لجميع المواد المحضرة	23-4
75	فجوة الطاقة لأوكسيد الحديد	24-4
76	فجوة الطاقة لأوكسيد السيليكون	25-4
77	فجوة الطاقة $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$	26-4
77	فجوة الطاقة $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$	27-4
78	يوضح فجوة الطاقة لب / قشرة $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$ عند تركيز 500p@300p	28-4
79	طيف امتصاص $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Nps}$	29-4
81	طيف امتصاص SiO_2Nps	30-4
83	طيف امتصاص $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$	31-4
85	طيف امتصاص $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$	32-4
86	افضل نتائج لكل من المواد النانوية المحضرة وتركيبى لب / قشرة عند زمن 120min	33-4
88	التغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Nps}$	34-4
88	كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Nps}$	35-4
90	التغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام SiO_2Nps	36-4
90	كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام SiO_2Nps	37-4
92	التغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$	38-4
92	كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$	39-4
94	تغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$	40-4
94	كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$	41-4
95	يبين افضل كفاءة لأفضل عدد نبضات لكل من SiO_2Nps و $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Nps}$ و $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2$	42-4

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
الفصل الأول / مقدمة عامة		
14	خصائص أكسيد الحديد Fe_2O_3	1-1
15	خواص أكسيد السيليكون	2-1
16	مواصفات صبغة الميثيل البرتقالي MO	3-1
الفصل الثالث / الجانب العملي		
53	العينات المحضرة التي تم فحصها	1-3
الفصل الرابع / النتائج والمناقشة		
60	قيم منتصف العرض عند أعلى شدة والحجوم البلورية	1-4
87	تغير A_t/A_0 خلال وقت التثبيح على شدة ضوء الليزر Fe_2O_3Nps لـ	2-4
89	تغير A_t/A_0 خلال وقت التثبيح على شدة ضوء الليزر SiO_2Nps لـ	3-4
91	تغير A_t/A_0 خلال وقت التثبيح على شدة ضوء الليزر $Fe_2O_3 @ SiO_2$ لـ	4-4
93	تغير A_t/A_0 خلال وقت التثبيح على شدة ضوء مختلفة لليزر باستخدام $SiO_2 @ Fe_2O_3$	5-4

قائمة الرموز

الرمز	المصطلح الانكليزي	المصطلح عربي	الوحدة
A	Absorbance	الامتصاصية	---
α	Absorption coefficient	معامل الامتصاص	cm^{-1}
I	Light Intensity	الشدة الضوئية النافذة	W/m^2
I_0	Incident Light Intensity	الشدة الضوئية الساقطة	W/m^2
ϵ	Molar Extinction Coefficient	معامل الخمود المولاري	$\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$
C	Molar Concentration	التركيز المولاري	M
T	Transmittance	النفاذية	---
h	Planck constant	ثابت بلانك	J .s
v	Speed of light in media	سرعة الضوء في الوسط المادي	m/sec
E_g	Energy gap	فجوة الطاقة	ev
n	Refractive Index	معامل الانكسار	---
c	Speed of Light in Vacuum	سرعة الضوء في الفراغ	m/sec
n^{\sim}	complex refractive index	معامل الانكسار المعقد	---
k	Extinction coefficient	معامل الخمود	---
λ	Wavelength	الطول الموجي	nm
θ	Diffraction angle	زاوية الحيود	deg
W_m	Weight	الوزن	mg
V	Volume	الحجم	ml
M_w	Molecular Weight	الوزن الجزيئي	g/mol
D	Grain size	الحجم الحبيبي	nm
k	Scherrer constant	ثابت شرر	---
β	Full width at half maximum	العرض الكامل عند منتصف الشدة العظمى	---
A_0	reactant concentration at $t = 0$	تركيز المادة المتفاعلة عند $t=0$	---
A_t	reactant concentration at $t = t$	تركيز المادة المتفاعلة عند $t=t$	---

قائمة الاختصارات

المختصر	الوصف
SWNT	single wall nano tube
MWNT	Multi wall nanotube
TEOS	Tetraethyl Orthosilicate
XRD	X-ray diffraction
TEM	transmission electron microscope
FE-SEM	Field Emission - Scanning Electron Microscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
EDS	Energy-dispersive X-ray spectrometry
DTA	differential thermal analysis
TG	Thermogravimetry
VSM	vibrating sample magnetometer
TRCVD	temperature regulated chemical vapour deposition
PEC	photo electrochemical
ALD	atomic layer deposition
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
ODH	oxalyl dihydrazide
PEG	polyethylene glycol
NPs	Nanoparticles
FWHM	Full width half maximum
PDE	photocatalytic degradation efficiency
PLAL	pulsed laser ablation in liquid

الفصل الأول

نبذه عن فيزياء النانو وتطبيقاتها والدراسات السابقة

1-1 المقدمة

Introduction

أُعتبرت تكنولوجيا النانو حقلاً متعدد التخصصات لعلوم الفيزياء والكيمياء وعلوم المواد، يعنى بتصميم وتصنيع المواد النانوية وتطبيقها. ويهدف هذا الفرع من العلوم لفهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية الأساسية للمواد النانوية، وبسبب تنوع وحداثة التطبيق للمواد النانوية، تطور تبعاً لذلك علم المواد النانوية وأصبح في صدارة الإهتمامات البحثية التطبيقية، حيث نتج عن هذه التقنية طفرة هائلة في جميع فروع العلوم و الهندسة، بالإضافة الى تطبيقات عديدة في المجالات الطبية و الحيوية، الزراعية، الصناعية، الإلكترونية، البتروكيميائية، والعسكرية [1].

تقنية النانو هي التقنية التي تتعامل مع التراكيب الصغيرة أو المواد ذات الاحجام الصغيرة التي تكون ضمن مقياس النانوميتر. النانوميتر (nm) هو واحد من المليار من المتر اي 10^{-9} m. إن المواد التي تقع ضمن المقياس المايكرومتر عادة ما تعكس صفات فيزيائية مشابهة للمواد ذات القياسات الكبيرة او ما تدعى بـ bulk materials, بينما المواد ذات المقياس النانوي تتميز بخصائص فيزيائية مختلفة بشكل كبير عن المواد ذات القياسات الكبيرة bulk materials وهي مواصفات خاصة مثيرة للاهتمام والبحث [2].

لا تقتصر تطبيقات تقنية النانو على فرع واحد من العلوم، بل تمتد تطبيقاتها لتشمل جميع الفروع والتطبيقات. إذ تدخل المواد النانوية لتحسين كثير من الخواص للمواد العضوية و اللاعضوية مثل الخواص الكهربائية والبصرية والميكانيكية والمغناطيسية والحرارية [3]. يتضمن هذا الفصل مقدمة عامة عن مفاهيم النانو و ضرورتها و المقياس النانوي و الجسيمات النانوية و مميزاتها و تطبيقاتها و الاختلاف الاساسي ما بين المواد الحجمية و المواد في البعد النانوي .

في السنوات الأخيرة، أصبح جميع المواد النانوية نهجاً مهماً لإعداد مواد نانوية جديدة متعددة الوظائف، من بينها المواد النانوية ذات القشرة / لب التي كانت أحد اهتمامات العديد من العلماء. يتكون بناء الهيكل لب/ قشرة من جسيمات نانوية كنواة وطبقة غلاف نانوية ملفوفة على سطحها. يمكن للمحفزات التي تم تصنيعها في هيكل القشرة / لب أن تمنع بشكل فعال تكتل الجسيمات النانوية، وتزيد من مساحة التلامس بين المحفز والمتفاعل وتحسين النشاط التحفيزي، والذي تم إثباته كاستراتيجية فعالة للغاية للحصول على خصائص ممتازة [4].

تم استخدام المواد النانوية (SiO_2 ، Fe_2O_3) حيث ان Fe_2O_3 يعتبر المحفز اكثر فعالية لاداء التحلل الضوئي واستخدامه واسع في عمليات التحفيز الضوئي والامتزاز واجهزة الاستشعار .

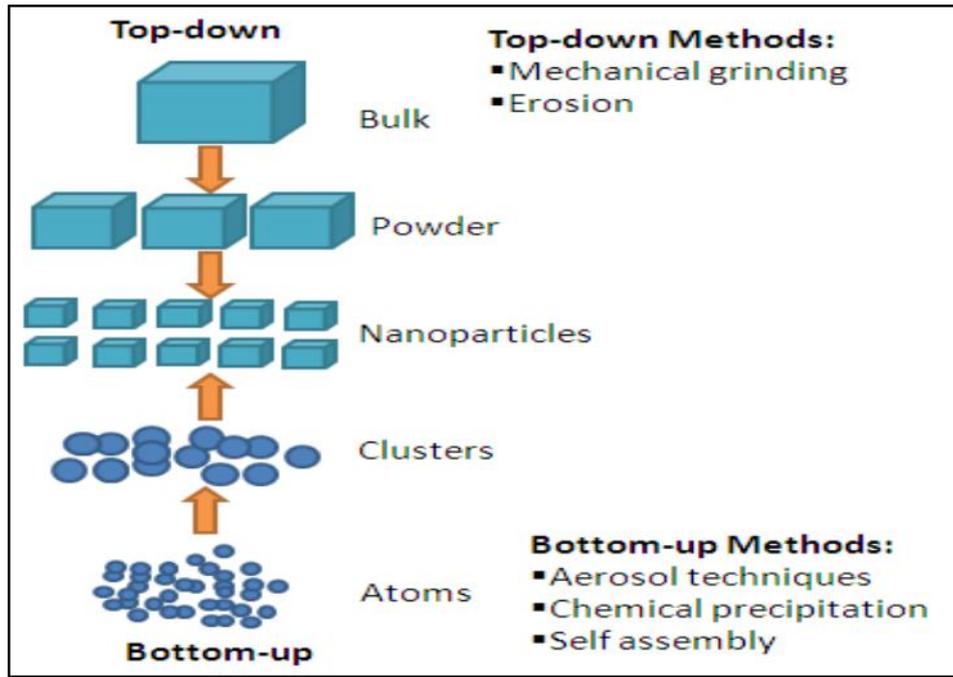
تم استخدام SiO_2 لمنع التكتل وكذلك يعتبر واحد من اكثر المواد التي تدعم التفاعل التحفيز الضوئي نظراً لخصائص المرغوبة والتي تشمل الصلابة الفيزيائية والاستقرار الحراري .

2-1 تصنيع المواد النانوية Manufacturing of nanomaterials

عند تصنيع مواد النانوية , يلعب التركيب الفيزيائي و التركيز الكيميائي للمواد الخام المستعملة في التصنيع دوراً مهماً في خصائص المادة النانوية الناتجة ، على عكس ما يحدث عند تصنيع او تحضير المواد المحسوسة (الحجمية) . تتكون المواد عادة من مجموعة من الحبيبات التي تحتوي على عدد من الذرات. قد تكون هذه الحبيبات مرئية أو غير مرئية للعين المجردة ، بحسب حجمها ، ويمكن ملاحظتها بواسطة المجهر. في هذه المواد ، يختلف حجم الجسيمات من مئات الميكرومترات إلى السنتيمترات ، بينما في المواد النانوية ، يتراوح حجم الجسيمات في نطاق 1-100 نانومتر (nm).

هناك طريقتان لتصنيع المواد النانوية ، إحداهما من أعلى إلى أسفل (Top-down) ، حيث تبدأ هذه الطريقة بتكسير المادة الاصلية (الكبيرة) و تصغر تدريجياً حتى تصل إلى الحجم النانوي. التقنيات المستخدمة في هذه الطريقة تشمل الحفر الضوئي , القطع , الكشط والطن. تم استعمال هذه التقنيات للوصول إلى المركبات الإلكترونية الدقيقة مثل رقائق الكمبيوتر وغيرها.

أما الطريقة الأخرى فهي من الأسفل إلى الأعلى (Bottom –up) ، حيث تبدأ هذه الطريقة بجزئيات مفردة باعتبارها أصغر وحدة وتتجمع لتكوين تركيب اكبر . غالباً ما يستخدم في ذلك الطرق كيميائية ، وتتميز بصغر حجم المادة الناتجة ، إذ تصل إلى نانومتر واحد (1nm) ، وخسائر اقل من المادة الاصلية والحصول على رابطة قوية بين الجسيمات النانوية الناتجة [5] .



الشكل (1-1): طريقة تصنيع من الأعلى الى الأسفل و طريقة تصنيع من الأسفل الى الأعلى [6].

Classification of Nanomaterial

3-1 تصنيف المواد النانوية

One Dimensional Nanomaterials

1-3-1 المواد النانوية احادية الابعاد

جميع المواد التي تقل أبعادها عن 100 نانومتر تندرج تحت هذه الفئة. وسميت هذه الفئة بالمواد النانوية أحادية الأبعاد (أي تلك التي تحتوي على بُعد نانوي واحد فقط). تشمل الأمثلة على هذه المواد الرقيقة أو الاغشية مثل المواد النانوية المستعملة في أعمال طلاء الأسطح (Nano Coating Surface)، مثل تلك المستعملة في طلاء أسطح المنتجات الفلزية بفرض حمايتها من التآكل بالصدأ، أو تلك الأغشية الرقيقة thin films المستعملة لتغليف المنتجات الغذائية من أجل الحماية من التلوث والتلف او لمقاومة البكتريا او لعزلها من الماء او لتكون اكثر متانة وصلابة [7].

Two Dimensional Nanomaterials**2-3-1 المواد النانوية ثنائية الابعاد**

في هذه المجموعة من المواد النانوية ، يلزم أن يكون مقياس البعدين أقل من 100 نانومتر. تعد الأنابيب النانوية (Nano Tubes) بما في ذلك الأنابيب النانوية الكربونية والألياف النانوية والأسلاك النانوية (Nano Wires) نماذج مهمة لهذه الفئة من المواد ، وتعمل الأنابيب النانوية الكربونية كمواد داعمة ومقوية لقوالب الفلزات لرفع قيم صلابتها وتحسين خواصها. فهو يجمع بين خصائص فريدة أخرى مثل القدرة الفائقة على التوصيل الحراري والكهربائي ، بالإضافة إلى خصائصهما الكيميائية المتميزة [8].

Three Dimensional Nanomaterials**3-3-1 المواد النانوية ثلاثية الابعاد**

تمثل الكرات spheres النانوية الأبعاد ، مثل الحبيبات النانوية والمواد السيراميكية فائقة النعومة ، وبالنظر إلى المقاييس التي تكون أبعادها على المحاور الثلاثة (X ، Y ، Z) أقل من 100 نانومتر ، تجدر الإشارة إلى أن هذه الفئة من المواد النانوية ثلاثية الأبعاد ، سواء في شكل حبوب أو مساحيق فائقة الدقة ، تعد تطبيقات المركبات النانوية واعدة جداً في مجالات التعبئة الإلكترونية الدقيقة، والأدوية ، والسيارات ، والدوائر البصرية المتكاملة ، وتوصيل الأدوية ، وأجهزة الاستشعار ، والأغشية ، والفضاء ، ومواد التغليف ، والطلاء ، ومسببات الحريق ، والمواد اللاصقة ، والسلع الاستهلاكية ... إلخ. يتم إنتاج الجسيمات ذات الأهمية الاقتصادية بشكل أكاسيد المعادن أو أكسيد السيليكون (SiO₂) ، وأكاسيد التيتانيوم (TiO₂) ، وأكسيد الألومنيوم (Al₂O₃) وكذلك أكاسيد الحديد (Fe₂O₃) لتستخدم في صناعات الإلكترونيات ومواد البناء والطلاء ، وكذلك في صناعة الأجهزة البصرية لتحل محل المواد التقليدية [9,10].

Shape of Nanomaterials

4-1 اشكال المواد النانوية

يمكن تصنيف المواد النانوية بأشكال عدة و ذلك بناء على الاستخدام المقرر لهذه المواد، و من أهم هذه الأشكال ما يأتي :

Quantum dots

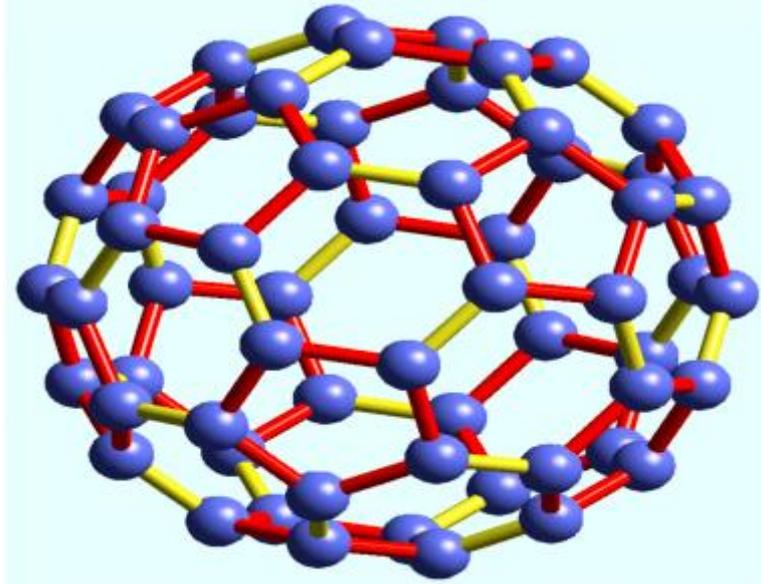
1-4-1 النقاط الكمية

عبارة عن تركيب نانوي شبة موصل ثلاثي الابعاد يتراوح إبعاده من 2 الى 10 نانومتر، وهذا يقابل 10 الى 50 ذرة في القطر الواحد. وتقوم النقاط الكمية بتقييد الكترونات حزمة التوصيل وفجوات حزمة التكافؤ اي تكوين زوج الكترون - فجوه [5] .

Fullerene

2-4-1 الفولورين

والذي يمثل الصورة الثالثة من صور الكربون بعد الماس و الغرافيت يعرف باسم الكربون الستيني (C_{60})، نظرا الى أن الجزي الواحد له يتكون من ستين ذرة من الكربون ترتبط كل واحدة منها بثلاث ذرات اخرى مماثلة كما هو الحال في مادة الغرافيت , لكن الخاصية المميزة وغير المسبوقة التي ينفرد بيها الفولورين هي ان ذرات الكربون لجزيئة الواحدة تكون هيكلًا هندسيا كروي الشكل يبلغ قطره نحو 1 نانومتر. كما هو موضح في الشكل (2-1)[11] .

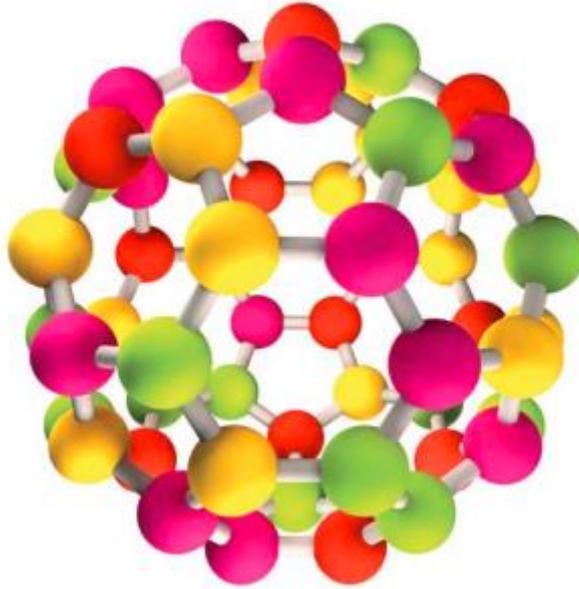


الشكل (2-1): يوضح التركيب الجزيئي للفولورين [12] .

Nanoballs

3-4-1 الكرات النانوية

أهمها كريات الكربون الثانوية ، والتي ينتهي بها المطاف في فئة الفولورينات ، من مادة C_{60} ، لكنها تختلف قليلاً عنها في التركيب ، لأنها متعددة القشرة كما في الشكل (3-1) .



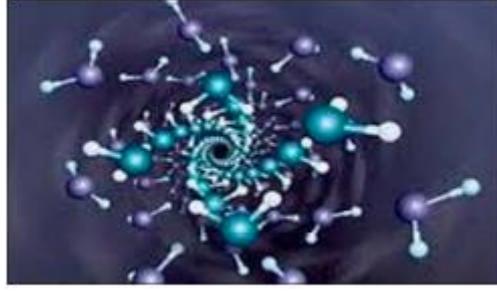
الشكل (3-1): صورة توضيحية لكرات النانوية [5] .

وهي أيضاً شاغرة في المركز ، على عكس الجسيمات الثانوية ، بينما لا توجد ثقوب على السطح كما هو الحال في الأنابيب النانوية متعددة الطبقات. ولأن تركيبها يشبه البصل ، فقد أطلق عليها العلماء اسم (البصل) Bucky ، وقد يصل قطر الكرات الثانوية إلى 500 نانومتر أو أكثر [13] .

Nanoparticles

4-4-1 الجسيمات النانوية

وهي عبارة عن تجمع ذري أو جزئي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزئي) إلى مليون ذرة ، مرتبطة مع بعضها بشكل كروي تقريباً بنصف قطر أقل من 100 نانومتر . وبالتالي فإن الجسيمات ذات الأحجام المختلفة تقوم بتشتيت أطوال موجبة مختلفة من الضوء مما ينتج عنه ظهور ألوان مختلفة من الزجاج , فعلى سبيل المثال ، تبدو أحياناً بعض الألوان الجميلة من نوافذ الزجاج الصدئة ، وذلك بسبب وجود مجموعات عنقودية صغيرة جداً من الأكاسيد الفلزية في الزجاج , إذ يصل حجمها قريباً من الطول الموجي للضوء , كما في شكل (4-1) [14] .



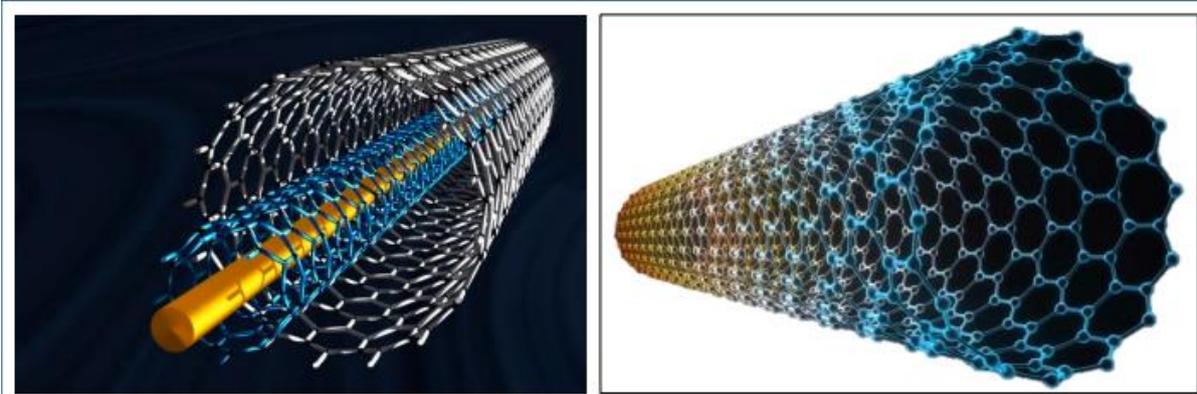
الشكل (4-1): يوضح الجسيمات النانوية [14].

Nanotubes

5-4-1 الانابيب النانوية

وهي عبارة عن شرائح تطوى على شكل أسطواني ، وغالبًا ما تكون نهاية الأنبوب مفتوحة والأخرى مغلقة بشكل نصف دائرة. وهي مصنوعة من مواد عضوية (كربون) أو مواد غير عضوية (أكاسيد الفلزات). هذه الأنابيب لها قوة وصلابة وموصلية كهربائية ، لكن أكاسيد الفلزات أثقل وأضعف من أنابيب الكربون.

يبلغ قطر الأنابيب النانوي من 1 نانومتر إلى 100 نانومتر ويبلغ طوله 100 مايكرومتر لتشكيل أسلاك نانوية وقد يكون جدار الأنبوب النانوي مفرد فيسمى انبوب نانوي احادي الجدار (single wall nanotube (SWNT) او قد يكون ذو جدار متعدد فيسمى انبوب نانوي متعدد الجدران (Multi wall nanotube (MWNT) [15].

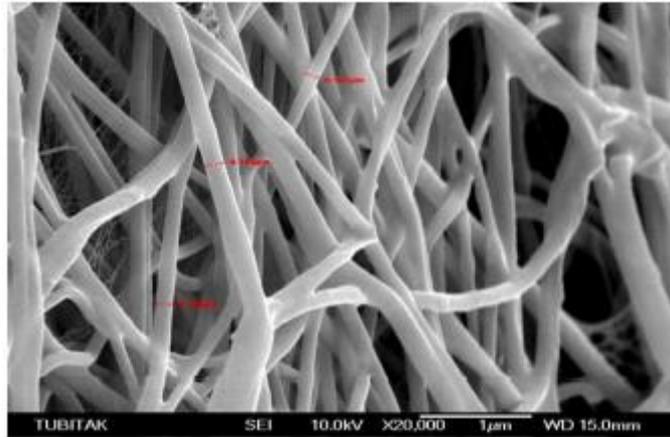


شكل (5-1) : يوضح انابيب النانو كربون [15].

6-4-1 الالياف النانوية

Nanofibres

لاقت الألياف النانوية اهتماماً كبيراً لتطبيقاتها الصناعية، ولها العديد من الأشكال كالألياف السداسية و الحلزونية و من أشهر الألياف النانوية تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات . تتميز الألياف النانوية بأن نسبة مساحة السطح إلى الحجم كبيرة ، إذ إن عدد ذرات السطح كبير مقارنة بالعدد الكلي ، مما يمنحها خصائص ميكانيكية مميزة مثل الصلابة وقوة الشد وغيرها. كما في الشكل (6-1) [13] .

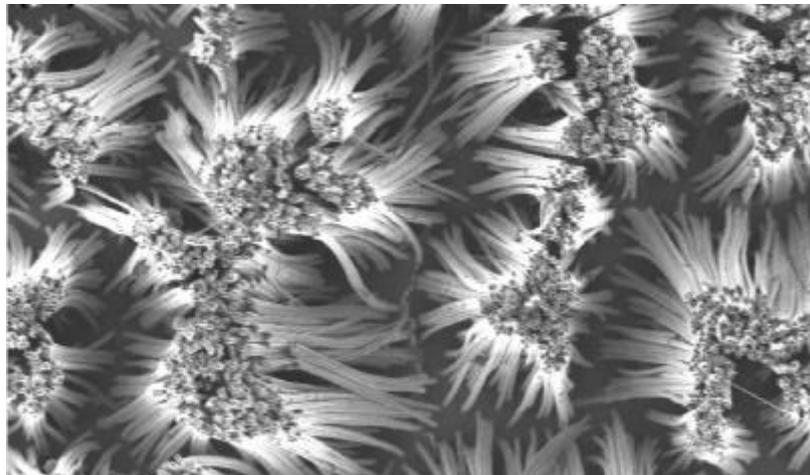


شكل (6-1) : يوضح الالياف النانوية [13] .

7-4-1 الاسلاك النانوية

Nano Wires

هي مواد نانوية ثنائية الأبعاد، تحضر في المختبر من مواد عضوية أو غير عضوية أو عازلة أو شبه موصله أو مواد فلزية , يكون قطرها أقل من نانومتر واحد وبأطوال مختلفة قد تصل الى 100 مايكرومتر ، و قد يكون شكلها اما حلزوني او متمائلة خماسية , متعلقة من طرفها الاعلى او مترسبة على السطح [16] . كما هو موضح في الشكل (7-1) .



شكل (7-1): يوضح صورة بواسطة المجهر الالكتروني الماسح لأسلاك نانوية [17] .

8-4-1 المركبات النانوية

Nano composites

إنها مواد تضاف إليها الجسيمات النانوية أثناء تحضير تلك المواد ، ونتيجة لذلك ، تُظهر المادة النانوية تطوراً كبيراً في سمات التوصيل الكهربائي والحراري للمادة ، وقد تؤدي إضافة أنواع أخرى من الجسيمات النانوية إلى تغيير الخواص البصرية ، وكذلك الخواص الميكانيكية مثل القوة والصلابة. واحدة من أكثر المركبات النانوية شيوعاً في الوقت الحاضر هي المركبات البوليمرية النانوية [18] .

5-1 فيزياء النانو

Nano physics

إن الاهتمام الكبير بتقنية النانو على مواد النانو لخواصها الجديدة والمميزة فعند تصغير المادة لتكون أبعادها ضمن المقياس النانوي (أقل من 100nm) فإنها تظهر خواصاً فيزيائية و كيميائية جديدة تختلف عن خواصها الطبيعية، و هنالك سببان رئيسيان وراء تغير خصائص المواد عندما تكون بمقياس النانو:

❖ زيادة المساحة السطحية

لإيضاح أهمية مساحة السطح في المواد النانوية نفرض أن لدينا مكعباً طول ضلعه 1cm، فحجم المكعب هو 1cm^3 و المساحة الكلية لأوجه المكعب تساوي 6cm^2 ، فعند تقسيم هذا المكعب لجزئين سوف تزداد مساحة سطحه مع بقاء حجمه ثابتاً ، و عند تقسيم المكعب لمليون جزء فإن مساحة السطح لجميع المكعبات الصغيرة سوف تكون هائلة بالنسبة إلى حجمه و يعني هذا، أن الذرات تصبح أكثر على سطح المادة كلما قسمت المادة لأجزاء أدق [19]، إن نسبة مساحة السطح إلى الحجم لمادة مصنوعة من الجسيمات النانوية لها تأثير كبير على خصائص المادة [20].

❖ تأثير ظاهرة الحصر الكمي

إن تأثير الكم يظهر بوضوح أن هذه المواد لم تعد تخضع لقوانين الفيزياء الكلاسيكية، لكون أبعادها صغيرة و التي تقترب من الأعداد الذرية، لذا فإنها تخضع لقوانين فيزياء الكم و الذي ينعكس على خواصها. يزداد عدد الذرات الموجودة على سطح المادة بزيادة مساحة السطح للمادة و يؤدي هذا إلى زيادة تفاعل المادة و تصبح ذات نشاط كيميائي أعلى، إذ إن ذرات سطح أي مادة تكون هي المسؤولة عن التفاعلات الكيميائية مع الذرات الأخرى لامتلاكها إلكترونات غير مقيدة داخل المادة، و هذا ما يوضح فعالية و نشاط المواد النانوية عن حالتها الاعتيادية [19] .

6-1 خواص المواد النانوية Properties of Nanomaterials :

تتغير خصائص بعض المواد عند تصغيرها الى الحجم النانوي ومن هذه الخصائص

1.6.1 الخواص الميكانيكية

إن الخصائص الميكانيكية للمواد تأتي على قمة الخصائص المستفيدة من تصغير حجم حبيبات المادة و وجود اعداد كبير من ذرات المادة على اوجه سطحها الخارجي. فمثلاً، ترتفع قيم الصلادة Hardness للمواد الفلزية و سبائكها، و تزداد مقاومتها لمواجهة إجهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها، و ذلك من خلال تصغير مقياس حبيبات المادة و التحكم في ترتيب ذراتها [21].

2.6.1 الخواص الكيميائية

من العوامل المؤثرة في زيادة النشاط الكيميائي للمواد النانوية هي المساحة السطحية الكبيرة للجسيمات النانوية و وجود عدد كبير من ذرات المادة على أوجه أسطحها الخارجية ، مما يجعلها على رأس قائمة المواد المرغوب باستعمالها في التطبيقات الكيميائية المختلفة. أحد أهم الأمثلة التطبيقية لهذه الفئة من المواد هي المحفزات النانوية Nanocatalysts و المؤلفة من حبيبات فائقة النعومة و التي لا تتعدى مقياس أقطار حبيباتها الداخلية 100 nm، حيث تتفاعل حبيبات المحفزات النانوية بقوة مع الغازات الضارة مثل أكاسيد النتروجين الناتجة عن حرق الوقود الأحفوري سواء في المحولات الكهربائية، السيارات و المعدات، مما يرشحها، لأن تؤدي الدور الرئيسي بالحد من الملوثات البيئية في هذه المركبات العضوية السامة [11].

3.6.1 الخواص الفيزيائية

إن قيم درجات حرارة انصهار المادة تتأثر بتصغير أبعاد حبيباتها. على سبيل المثال، أن درجة الحرارة التي يتحول عندها فلز الذهب من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة تعرف بنقطة الانصهار MeltingPoint وهي (1064°C)، تتباين قيم نقاط انصهار الذهب بتباين قياس ابعاد اقطار حبيباته حيث تقل بنقصان اقطار هذه الحبيبات تناقصاً ملحوظاً لتصل الى (500°C) عند انخفاض قياس أقطار حبيبات الذهب الى (1.35nm) [22].

4.6.1 الخواص البصرية

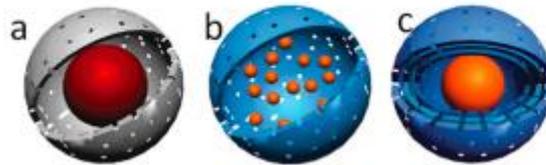
يعد مجال الالكترونيات و البصريات أحد أهم الحقول التطبيقية الخاصة في المواد النانوية والتي تجمع بسماتها خواصاً بصرية و قدرة فائقة على التوصيل الكهربائي مثل، حبيبات الذهب و انابيب الكربون النانوية، بحيث تستخدم تلك المواد بصناعة شاشات عالية الدقة مثل، شاشات التلفاز و الحاسبات الحديثة . أهتم الباحثون في مجال البصريات بالمواد النانوية نظراً للخواص غير المسبوقة التي تمتلكها تلك المواد، من المثير امتداد تأثير حجم الجسيمات إلى تغيير الخصائص البصرية للمادة و منها التشتت الضوئي (Light Scattering) لسطح المادة. مثلاً، ان لون حبيبات الذهب النقي والتي تزداد أبعادها عن 200 nm هو اللون الاصفر المعروف، لكن عند تقليل أبعاد تلك الحبيبات دون 20 nm تصبح عديمة اللون، و بزيادة تقليل أبعادها تظهر بألوان متباينة من الاخضر إلى البرتقالي ثم الأحمر، و ذلك طبقاً لقيم قياسات ابعاد أقطاره [23] .

5.6.1 الخواص الكهربائية

أن صغر أحجام حبيبات المواد النانوية له أثر فعال على خواصها الكهربائية و المتمثلة في قدرتها الفائقة على توصيل التيار الكهربائي. و يمكن الآن استخدام المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة و الشرائح الإلكترونية في مختلف الأجهزة الحديثة [11]

7-1 المادة النانوية قشرة / لب core-shell

اكتسبت الجسيمات النانوية اهتمامًا متزايدًا، بسبب خصائصها الرائعة الناتجة عن أبعادها النانوية. كان التطور المستمر في أبحاث الجسيمات النانوية مدفوعًا بالبحث عن تطبيقات جديدة، وتحسين الأداء، ووظائف المواد النانوية المركبة (أي تطوير المواد النانوية متعددة الوظائف). تتمثل إحدى طرق تحقيق هذه الأهداف في طلاء الجسيمات النانوية بطبقة واحدة أو أكثر من المواد الأخرى التي لها خصائص مثيرة للاهتمام. تسمى الطبقة المحيطة بالقشرة، وتسمى الجسيمات النانوية الأصلية اللب. لقد تم اكتشاف أن الطبقة المركبة، أو الغلاف، يمكن أن يغير وظيفة وخصائص اللب الأصلي. بمعنى آخر، يمكن أن يُظهر اللب تفاعلًا كيميائيًا أو تحفيزيًا جديدًا مع تكوين القشرة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن تحسين الاستقرار الحراري أو التشتت dispersibility من خلال تنمية مثل هذه القشرة. في الواقع، يمكن اكساب جسيمات اللب النانوية خصائص بصرية ومغناطيسية وإلكترونية جديدة من خلال تكوين بنية قشرة - لب. حيث يمكن لهذه البنية المعدلة ان تمتلك خصائص جديدة مشتركة لكل من اللب والقشرة بدلا من الخصائص الاحادية لكل منهما [24]. ويوضح الشكل (8-1) تصاميم لإنتاج بنى نانوية مختلفة .



الشكل (8-1) : تصاميم لإنتاج بنى نانوية مختلفة لكل من (a) لب - قشرة ، (b) متعدد اللب و (c) متعدد القشرة [24] .

Iron Oxide

8-1 اوكسيد الحديد (Fe_2O_3)

اوكسيد الحديد (Fe_2O_3) يعد مركبا مستقرا عندما يكون بتماس مع المحاليل الالكتروليتيّة تحت الضوء لذلك يستعمل بوصفه قطبا لإنتاج الهيدروجين في الخلايا الكيميائية والضوئية والكهربائية. ويعد الحديد ثاني فلز بعد الألمنيوم من حيث وفرته في القشرة الارضية , وللحديد ثلاث حالات لتأكسد II و III ونادراً VI، وان فقدان (e^3) من ذرة الحديد يترك اوريبتالات (d) نصف مملوءة , وله ثلاث اكاسيد :-

1- FeO .

2- Fe_2O_3 و يدعى (Hematite) .

3- Fe_3O_4 ويدعى (Magnetite) .

و يمكن الحصول على اوكسيد الحديد Fe_2O_3 من التسخين الشديد لكبريتات الحديدوز أو من تأكسد الحديدوز عند اضافة القلويات إلى محلول الحديدوز أو من المركبات ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) او ($FeCl_2 \cdot 5H_2O$) , ويبين الجدول (1-1) الخواص الكيميائية والفيزيائية لهذه المادة [25].

تستخدم الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد الممغنطيسي (Fe_2O_3 NPs) على نطاق واسع في مجال التحفيز الضوئي [26] وأجهزة الاستشعار [27] و الامتزاز [28]. إذ إن الهياكل النانوية لـ Fe_2O_3 مثل الهيماتيت ($\alpha-Fe_2O_3$ (hematite) و $\beta-Fe_2O_3$ و $\gamma-Fe_2O_3$ والتي تسمى (maghemite) أثارت اهتماماً ملحوظاً، بسبب تطبيقاتها المحتملة في أجهزة النانوية . $\alpha-Fe_2O_3$ عبارة عن مادة (antiferromagnet) و $\beta-Fe_2O_3$ عبارة عن مادة (paramagnetic) و $\gamma-Fe_2O_3$ عبارة عن مادة ذات طبيعة بارامغناطيسية فائقة (super paramagnetic) [29] (paramagnetic in nature).

جدول (1-1): يمثل بعض خصائص أكسيد الحديد Fe_2O_3 [25].

Melting point	boiling point	Density gm/cm ³	Crystalline formula	Molecular weight	Colour	Chemical formula
1565 °C	1987°C	5.24	Hexagonal	159.69g/mol	Red-brown	Fe ₂ O ₃



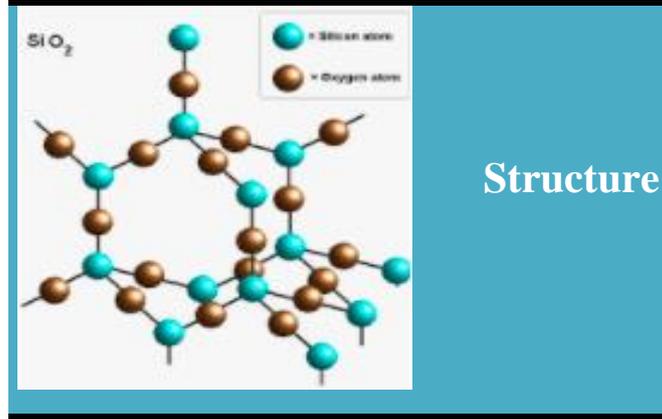
Silicon oxide

9-1 اوكسيد السيليكون (SiO₂)

تعد SiO_2 واحدة من أكثر المواد شيوعاً التي تدعم تصنيع المواد نظراً لخصائصها المرغوبة ، وتشمل هذه الخصائص الصلابة الفيزيائية والمسامية القابلة للضبط والخمول الكيميائي والاستقرار الحراري [30] ، ويمكن تطبيق جسيمات SiO_2 النقية ذات الطور البلوري كمصدر للمواد في الخلايا الكهروضوئية ، والأجهزة الإلكترونية أشباه الموصلات ، والحفز ، والسيراميك ، وأجهزة استشعار الرطوبة [31]، ويعد أيضاً المادة الأكثر وفرة على وجه الأرض وهو مهم في العديد من المجالات التكنولوجية. تم استخدام الجزيئات الصغيرة التي تحتوي على Si و O و H لنمذجة خصائص أكسيد السيليكون الكتلتي [32]. ويبين الجدول (2-1) بعض خواص الفيزيائية والكيميائية .

جدول (2-1) : يمثل بعض خواص اوكسيد السيليكون [32].

Melting point	Boiling point	Density	Molecular weight	Chemical formula
1713°C	2950°C	2.648gm/cm ³	60.08g/mol	SiO ₂



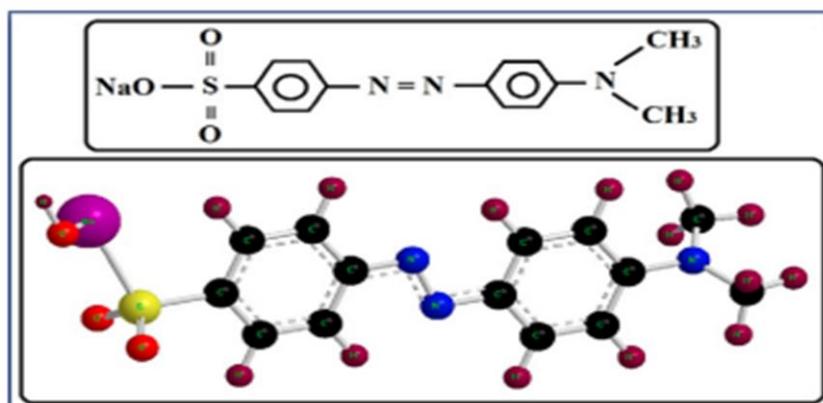
Methyl Orange Dye

10-1 صبغة الميثيل البرتقالي

وهي صبغة عضوية تستعمل كمؤشر حامضي قاعدي Acid-Base indicator ، ذلون أصفر- برتقالي على شكل مسحوق أو صلب ، وتمتلك قابلية ذوبان (300 °C). وكثافتها (0.987 g/cm³ عند 25 درجة مئوية) ، عديم الرائحة ومستقر ومتوافق مع عوامل مؤكسدة قوية. حيث لها قابلية للذوبان في الإيثانول وقابلة للذوبان جزئياً في الماء الساخن ، بينما تذوب قليلاً في الماء البارد . و غير قابلة للذوبان في بعض المذيبات غير القطبية مثل الأثير. تظهر هذه الصبغة بالون الأحمر في الوسط الحامضي PH < 1.3 والأصفر في الوسط الأساسي PH > 4.4 ، وتستعمل في البلورات السائلة والأغشية الرقيقة وأجهزة الاستشعار (المستشعرات) والموجهات الموجية (Wave guides) و أدوية و مواد طب الأسنان ، تستعمل كدليل الأس الهيدروجيني في محلول مائي 0.1% لمعايرة الأحماض المعدنية (وليس الأحماض العضوية) والقواعد القوية [33]. ويبين الجدول (3-1) بعض مواصفات الصبغة الميثيل البرتقالي .

جدول (3-1) : بعض مواصفات صبغة الميثيل البرتقالي MO [34].

$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Molecular formula
327.33 gm/mol	Molecular weight
4-[4 (Dimethylamino) phenylazo] benzenesulfonic acid sodium salt, Acid Orange 52, Helianthin, Orange III	Scientific name



الشكل (9-1) : يمثل التركيب الجزيئي و الكيميائي لصبغة الميثيل البرتقالي [34] .

Previous Studies

11-1 الدراسات السابقة

في عام 2011 ، قام الباحث Niranjan Panda وجماعته بإزالة اللون للميثيل البرتقالي Methyl Orange (MO) بسرعة بواسطة محفز شبيه الفنتون - Fe_2O_3 . تمت دراسة تأثير عوامل مختلفة مثل الأس الهيدروجيني PH الابتدائي ، تركيز H_2O_2 الابتدائي ، محتوى الحديد في المحفز وتركيز الصبغة الابتدائي في عملية إزالة اللون. اظهرت النتائج أن 20 mg من متراكب Fe_2O_3 / SiO_2 mesoporous (مع Si $Fe = 10$ /) كان كافياً لإزالة اللون من 0.6 mg/ml من ميثيل البرتقالي Methyl Orange وبوجود 2ml من H_2O_2 عند PH ابتدائي بمقدار 2.93 في غضون 20 دقيقة. كما تم استنتاج ان المقدار PH الذي يعطي مقدار فعال لإزالة الصبغة (بمقدار اكبر او يساوي 90%) هو 1-3. أشارت اختبارات التنقية Leaching tests إلى أن فاعلية

المحفز لم تتأثر حتى ثلاثة اشواط متتالية على الرغم من أن 0.2 ppm من ايون Fe تم ترشيحه باستخدام الماء في كل شوط [35].

في عام 2011 ، حضر الباحث W.Deligeer وجماعته المركب النانوي Mesoporous $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ والذي يحتوي على 30 mol % من $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بطريقة (sol-gel) الخالية من القوالب باستخدام $\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6(\text{NO}_3)_3$ و TEOS كمواد أولية . في هذه الطريقة ، يمكن تشكيل الهيكل المتوسط المسام للمركب النانوي عن طريق استخراج الأنواع الغازية التي تتشكل في عملية التخليق. يمكن وصف امتزاز MO على المركب النانوي بشكل جيد بواسطة كل من نماذج الامتزاز Langmuir و Freundlich أظهر المركب النانوي $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ قدرة ممتازة على إزالة MO ؛ وبالتالي من المتوقع أن تكون مادة ماصة واعدة لصبغات الأزو في مياه الصرف الصناعي [36].

في عام 2011 ، قام الباحث Xiaoxiao Yu وجماعته بتصنيع كرات مايكروية من متراكب (FST) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ المسامي الهرمي ذات البنية التركيبية الشبيهة بالساندويتش من خلال نهج فعال من ثلاث خطوات. على وجه التحديد ، تم استخدام كرات مشكلة مسبقاً من Fe_3O_4 أحادية التشتت monodisperse كقوالب لتوجيه الترسيب المتسلسل لطبقة SiO_2 بواسطة طريقة Stöber المعدلة تلحقها طبقة TiO_2 بواسطة مسار البخار الحراري vapor-thermal route . وتجدر الإشارة إلى أن قوالب Fe_3O_4 السوداء الداخلية يتم تحويلها إلى اللون البني الغامق $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ أثناء ترسيب TiO_2 بمساعدة البخار والحرارة. من خلال إدخال طبقة SiO_2 بين القلب $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ والقشرة TiO_2 ، إن الخواص المغناطيسية الفائقة بقيت مستقرة إلى حد كبير ، تم أيضاً تحسين نشاط التحفيز الضوئي تجاه تحلل جزيئات صبغة رودامين B (RhB) بشكل ملحوظ ، مقارنةً بتلك الموجودة في نظائر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (FT). يُعزى هذا التحسين في النشاط الضوئي بشكل أساسي إلى تأثيرين إيجابيين لطبقة SiO_2 المدمجة بين قلب Fe_2O_3 والقشرة TiO_2 ، أولهما ، يتم حظر الاتصال المباشر وحقن الإلكترون من TiO_2 إلى $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بواسطة الحاجز الإلكتروني SiO_2 ذي فجوة الطاقة العريض ، والذي يمنع إعادة اتحاد الشحنة . ثانيًا ، الطبقة الوسطى SiO_2 هي مادة ماصة جيدة لجزيئات الصبغة ، مما يعزز من وجود جزيئات الصبغة الملوثة حول طبقة التيتانيا titania المسامية النشطة ضوئياً وبالتالي يحسن من الكفاءة التحفيزية الضوئية. يمكن لمثل هذه الكرات الميكروية الجديدة المحفزة

ضوئيا و متعددة الوظائف , إن تحلل الملوثات العضوية بشكل فعال ويمكن استعادتها بسهولة بواسطة المغناطيس ، وقد تم اعادة استخدامها لخمس مرات على الأقل من دون أي انخفاض ملموس في كفاءتها في التحفيز الضوئي [37] .

في عام 2013 ، حضر الباحث Xin Zhang وجماعته الجسيمات النانوية (NPs) للمغزل قلب قشرة $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ باستعمال طريقة التوليف الحراري المائي hydrothermal synthesis وطريقة Stöber المعدلة. من خلال هذه العمليات ، يمكن تعديل سمك القشرة بسهولة عن طريق التحكم بكمية رباعي إيثيل أوثوسيليكات tetraethylorthosilicate (TEOS) ، عن طريق الفحوصات التركيبية ، وجد ان $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ NPs هي جسيمات نانوية بأحجام معينة و أحادية التشنت ومتجانسة. ولمعرفة الثبات الحراري ، تم تلدين $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$ و SiO_2NPs عند 600 و 800 و 1000 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة ، على التوالي. باستخدام طريقة differential thermal analysis (DTA) و Thermogravimetry (Tg) تم معرفة ان لها استقراره حرارية جيدة. تؤكد أنماط XRD أن $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ NPs لها استقرار هيكلي تحت 1000 درجة مئوية. وفرت هذه النتائج استراتيجيات جديدة لتصميم وإعداد البلورات الضوئية ذات درجة الحرارة العالية وتحمي من الحرارة فضلاً عن كونها مواد مغناطيسية [38] .

في عام 2015 ، استخدم الباحث MENG Shao-cong وجماعته كرات SiO_2 المجهرية أحادية التشنت بمتوسط قطر مقداره 230 نانومتر والتي تم تصنيعها بواسطة طريقة Stöber المحسنة كقلب لتحضير محفزات لب - قشرة $\text{SiO}_2\text{@Fe}_2\text{O}_3$ ذات اسماك قشرة مختلفة من خلال ترسيب التحلل المائي. تم استخدام المجهر الإلكتروني (SEM) ، المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) ، الامتزاز الفيزيائي N_2 وحيود الأشعة السينية (XRD) لتشخيص حجم المحفزات وتركيبها وشكلها وكذلك فقد تم مناقشة تأثيرات ظروف التحضير المختلفة على شكل المنتج. تشير نتائج التشخيص التركيبي إلى أن محفزات $\text{SiO}_2\text{@Fe}_2\text{O}_3$ تمتلك بنية لب - قشرة واضحة وان الشكل للمحفز يبقى محتفظا بكونه . ترتبط جزيئات أكسيد الحديد النانوية بسطح السيليكا من خلال اصرة الهيدروكسيل وتتشكل قشرة كثيفة بسمك 2-10 نانومتر [39] .

في عام 2015، درس الباحث Moushumi Hazarika وجماعته التخليق الحيوي Biosynthesis للجسيمات النانوية $Fe_2O_3@SiO_2$ باستخدام طريقة اقتصادية و صديقة للبيئة. وتم التشخيص باستخدام تقنية XRD و SEM و TEM و EDX. تم استخدام الجسيمات النانوية $Fe_2O_3@SiO_2$ بكفاءة كمحفز ضوئي لتحلل صبغة الميثيل الحمراء (MR). أوضحت النتائج أن $Fe_2O_3@SiO_2$ أظهر نشاط تحفيزي ضوئي معنوي ومؤثر مقارنة مع SiO_2 و Fe_2O_3 و $Fe_2O_3@SiO_2$ جسيمات نانوية تجارية/ المركب النانوي. لا توجد خسارة كبيرة في نشاط التحفيز الضوئي لـ $Fe_2O_3@SiO_2$ في تحليل صبغة MR وصولاً إلى خمسة دورات [40].

في عام 2016، حضر الباحث Dong Chen وجماعته المركب النانوي المغناطيسي لب/ قشرة (M- γ FS) $SiO_2 / \gamma-Fe_2O_3$ باستخدام $\gamma-Fe_2O_3$ كحاملات مغناطيسية. بينت الخواص التركيبية ان M- γ FS له بنية لب / قشرة غير منتظمة ، وقد تم اثبات ان SiO_2 غطى بنجاح سطح $\gamma-Fe_2O_3$. تتمتع M- γ FS بقدره امتزاز تبلغ mg/g 116.09 وحسبت من خلال كمية طلاء SiO_2 على M- γ FS وهذه القيمة أعلى بكثير مما هو عليه في $\gamma-Fe_2O_3$ و SiO_2 ، وتحت الظروف القلوية التي تكون مفيدة لامتنزاز methylene blue (MB) dye . ان كل من الايونات الموجبة المتواجدة معا Coexisting cations والقوة الأيونية ionic strength و حمض الهيوميك humic acid (حمض الدبالية) تؤثر على سعة الامتنزاز ، في الوقت نفسه تظهر بيانات حركية امتزاز M- γ FS ملائمة جيدة لنموذج pseudo-second-order kinetics model ، وتعد معادلة Langmuir الأكثر ملاءمة لوصف سلوك امتزاز MB على M- γ FS. اكدت النتائج بعد إعادة التدوير أربع مرات ، لا يزال بإمكان M- γ FS الذي تم غسلها بواسطة الإيثانول الحفاظ على قدرة امتزاز عالية ل MB [41].

في عام 2017، صنع الباحث T. D. Khokhlova المركب $SiO_2 / \gamma-Fe_2O_3$ عن طريق الترسيب المشترك coprecipitation للحامل المغناطيسي $\gamma-Fe_2O_3$ (مساحة سطح الخاصة (specific surface area) $S = 17m^2 / g$ ، حجم المسام $V = 0.51cm^3 / g$) وثاني أكسيد السيليكون من محلول sodium-liquid glass. تمت دراسة تأثير ظروف التصنيع (محتوى SiO_2 ، درجة الحرارة ، إدخال الالكترولايت electrolyte في خليط التفاعل) على الخصائص التركيبية وخصائص الامتنزاز للمركبات

الناتجة. لقد وجد أن الترسيب المشترك في وجود كلوريد الصوديوم يجعل من الممكن الحصول على مركب مسامي للغاية له قدرة امتصاص كبيرة فيما يتعلق بالأصباغ والإنزيمات. يمكن استخدام هذه المركبات كمواد ماصة مغناطيسية sorbents magnetic للتنقية أو التركيز أو تجميد immobilization المواد العضوية القابلة للذوبان في الماء والبوليمرات الحيوية [42].

في عام 2017، قام الباحث Fang Wang وجماعته، بتصنيع المترابك لب - قشرة $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@TiO_2$ بشكل يشبه الذرة بواسطة طريقة اختزال مذيب حراري solvothermal reduction المعدل بمصاحبة طريقة sol-gel. تم ترسيب قشرة SiO_2 على كريات Fe_3O_4 الميكروية أحادية التشتت monodisperse بطريقة sol-gel. تم الحصول بعد ذلك على تركيب غير متجانسة تشبه الذرة من $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ عن طريق الطلاء المتتابع ل TiO_2 ، والتي تم خلالها تفاعلات ثنائية القطب المغناطيسية التي بدورها تسببت في عملية التجميع الذاتي متباينة الخواص anisotropic self-assembly process. بعد التلدين عند 350 درجة مئوية يتم تحسين نشاط التحفيز الضوئي ل TiO_2 المتبلور، بينما يتحول Fe_3O_4 إلى $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. المحفز الضوئي $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@TiO_2$ الشبيه بالذرة يمكن إعادة تدويره وإعادة استخدامه عن طريق الفصل بالمغناطيس magnet extraction. على الرغم من انخفاض نشاط التحفيز الضوئي في كل دورة، يمكن استعادته تمامًا عن طريق التسخين المعتدل عند 200 درجة مئوية [43].

في عام 2018، صنع الباحث Sridharan Balu وجماعته المركب النانوي الشبيه بالزهور SnS_2 و $SnS_2-SiO_2@-\alpha\text{-Fe}_2O_3$ بنسب مختلفة من الوزن بنجاح بطريقة مائية حرارية بسيطة. عزز المركب النانوي المحضر كمية امتزاز جزيئات الصبغة الموجبة (MB) methylene blue عن طريق إضافة مركبات $-\alpha\text{-SiO}_2$ Fe_2O_3 على أزهار SnS_2 وبالتالي زيادة نشاط التحلل الضوئي نظرًا لبساطة التحضير، ومن الممكن إنتاج محفز ضوئي منخفض التكلفة للغاية والذي يجعله نشاطه واستقراره العالي مادة مرشحة جيدة للتطبيقات في تنقية البيئة [44].

في عام 2019، استخدم الباحث Bahareh Dabirvaziri وجماعته تقنية فعالة لتخليق Ag - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@TiO_2$ المحفز الضوئي القابل للفصل مغناطيسيًا عن طريق الجمع بين طرق الترسيب المشترك ، و sol-gel ، وطرق الترسيب الضوئي. تم تطبيق سلسلة من الفحوصات بما في ذلك FTIR و SEM و EDS و XRD و VSM لتوصيف المواد المحضرة وتم إنجاز التحقيقات حول النشاط التحفيزي للمركبات المحضرة. كان المركب Ag-doped أكثر نشاطًا من حيث خصائص التحفيز الضوئي. حيث تزداد إزالة الصبغة بزيادة جرعة المحفز وتناقص نسبة إزالة اللون مع زيادة تركيز الصبغة وكان هذا واضحًا عندما كان تركيز المواد الوسيطة مرتفعًا. أشارت النتائج إلى تأثر انحلال الصبغة بشكل إيجابي ل pH المياه الضحلة (الشائبة) واستند إلى النموذج الحركي من الدرجة الأولى. بعد انتهاء تفاعل التحلل الضوئي ، كان من الممكن فصل المحفزات من محلول المنتج باستخدام عملية فصل مغناطيسي بسيطة. تمكن الباحثون من استخدام المحفز الضوئي Ag - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@TiO_2$ بعد عملية إعادة التدوير وسيكون مستقرًا خلال خمس دورات فصل مما يؤدي إلى الأداء الواعد للمكونات كتقنية منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة للمعالجة التحفيزية الضوئية من مياه الصرف الصحي (المياه الشائبة). أظهرت المزيد من التجارب المضادة للبكتيريا أن Ag - $\text{Fe}_2\text{O}_3@SiO_2@TiO_2$ كان له نشاط مضاد للجراثيم ممتاز ضد نوعين مختلفين من السلالات البكتيرية تحت ظروف الضوء المرئي [45].

في عام 2019 ، قام الباحث Yul Hong وجماعته بتصنيع جزيئات أكسيد الحديد النانوية (~ 10 نانومتر) بواسطة طريقة TRCVD (temperature regulated chemical vapour deposition) متنوعة بعملية تليدين حراري (عند 750 درجة مئوية ، 8 ساعات ، تدفق هواء جاف ثابت قدره 30 متر مكعب في الدقيقة) على جزيئات SiO_2 متوسطة المسام. تم فحص كفاءة الإزالة وإعادة الاستخدام لجزيئات أكسيد الحديد / SiO_2 ومقارنتها مع تلك الموجودة في SiO_2 ضئيل جدًا. عند ترسيب الجسيمات النانوية لأكسيد الحديد ، لم تتحسن فقط قدرة امتصاص الأتزان لـ SiO_2 المسامية لصبغة الميثيلين الأزرق (MB) ولكن أيضًا تمت زيادة قابلية إعادة استخدام SiO_2 المتمز بشكل ملحوظ. يمكن استعادة قدرة امتصاص جزيئات أكسيد الحديد / SiO_2 النقية بشكل كامل تقريبًا عن طريق التليدين الحراري البسيط تحت ظروف الجوية (400 درجة مئوية) ، بينما تقل قدرة SiO_2 bare بشكل كبير في نفس الظروف. يمكن تحقيق أكسيد الحديد / SiO_2 من خلال

عملية التلدين 100 درجة مئوية. أشارت تحليلات فورييه للأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري الوزني والتحليل الطيفي للإلكترون بالأشعة السينية إلى أن جزيئات أكسيد الحديد النانوية حفزت التحلل الحراري لجزيئات MB الممتصة ، مما أدى إلى تحسين إعادة استخدام أكسيد الحديد / SiO_2 . المميزات . بالإضافة إلى قابلية إعادة الاستخدام ، يمكن تحسين قدرة امتصاص الاتزان لجزيئات SiO_2 المتوسطة المسامية لجزيئات الصبغة الموجبة المختلفة ، مثل MB ، والأخضر المالاكيت (malachite green) ، والرودامين B ، من خلال الجمع بين جزيئات أكسيد الحديد النانوية [46] .

في عام 2019 ، صنع الباحث Sandip Mandal وجماعته أغلفة السيليكا النانوية المسامية المنتظمة بطريقة المستحلب لاستخدامها كدعم للتوزيع المتجانس لجسيمات الحديد النانوية Fe_2O_3 على سطح السيليكا. تم تقييم التحميل المتنوع من Fe_2O_3 على سطح السيليكا من أجل التحلل التحفيزي الضوئي حيث أظهر تحميل 20 wt% بالوزن من Fe_2O_3 على السيليكا أعلى كفاءة تحلل ضوئي بحوالي 88% لكل من الميثيلين الأزرق وأحمر الكونغو في 180 و 240 دقيقة من مدة التفاعل. بالإضافة إلى ذلك ، فإن الملوثات العضوية عديمة اللون 2-كلوروفينول 2 ، 4-ديكلوروفينول قد تم تحللها بكفاءة عالية في وجود مؤكسد H_2O_2 . أكدت التجارب أن جذور الهيدروكسيل هي الأنواع الرئيسية المشاركة في هذا النظام التحفيزي. يُظهر النظام المركب أيضاً قابلية جيدة لإعادة التدوير للمواد ويدافع عن الطبيعة الواعدة للنظام المصمم للعديد من الملوثات البيئية الخطرة [47] .

في عام 2020 ، حضر الباحث HESTI MEKARSARI وجماعته بإجراء تخليق أخضر لجسيمات الحديد النانوية Fe_2O_3 وتثبيتها على مركب النانو السيليكا الحيوي (Fe_2O_3 NPs / SiO_2) لتطبيق التحفيز الضوئي. و تم تصنيع الجسيمات النانوية المغنثيت باستخدام طريقة اختزال السلائف Fe(III) باستخدام مستخلص الجلد Parkia speciosa hassk (stinky bean) ، وفي الوقت نفسه تم استخراج السيليكا الحيوية من رمد أوراق الخيزران. تم تقييم الفعالية الضوئية للمادة في إزالة اللون الأزرق من البرومو الفينول (bromo phenol blue) عن طريق الأكسدة الضوئية بناءً على نتائج تحليل XRD و TEM ، احتوى المركب النانوي على Fe_2O_3 بحجم النانو يتراوح بين 10-100 نانومتر (nm) بمتوسط 48nm. أظهر المركب النانوي إزالة تلوين ضوئي ممتازة لأزرق البرومو الفينول كما يتضح من كفاءة التحلل بحوالي 98% لمدة ساعة من

العلاج. يتمشى نشاط التحفيز الضوئي مع قيمة طاقة فجوة النطاق البالغة 2.4eV على النحو المحدد في تحليل الأشعة فوق البنفسجية UV-DRS [48].

في عام 2020، درس الباحث HaoLu وجماعته المركبات النانوية TiO_2/Fe_2O_3 لب/قشرة بواسطة عملية ترسيب الليزر النبضي (PLD) واستخدامها أيضاً كأقطاب كهروضوئية نحو تقسيم الماء الكهروضوئي المرئي عالي الأداء (PEC) photoelectrochemical تم التحقيق بشكل منهجي في آلية التشكل، والطور، والتوصيل الحامل للمركب النانوي TiO_2 و TiO_2/Fe_2O_3 لب/القشرة. تُظهر قياسات PEC أن البنية النانوية لب/القشرة TiO_2 / Fe_2O_3 تعزز كثافة التيار الضوئي بمقدار ضعفين تقريباً عن تلك العادية، وتزيد من امتصاص الضوء المرئي من 400 إلى 550 نانومتر (nm)، وترفع معدل فصل on/off وتوفر ثباتاً عالياً مع انخفاض نسبة 3% فقط في كثافة التيار للاختبارات التي تزيد عن 14 يوماً. تمكن الباحثون من الوصول إلى طريقة لتصميم بنية نانوية فعالة من خلال الجمع بين العملية الحرارية المائية السهلة وعملية PLD عالية الجودة لتصنيع سطح نظيف وبلورة ممتازة لفصل الشحنات ونقلها وجمعها نحو خصائص PEC محسنة [49].

في عام 2020، قام الباحث Yan-Qiang Cao وجماعته بتعديل مساحيق TiO_2 anatase التجارية باستخدام طبقة Fe_2O_3 فائقة الرقة عن طريق ترسيب الطبقة الذرية (ALD) atomic layer deposition. يمكن لطلاء Fe_2O_3 الرقيق جداً الذي يحتوي على فجوة نطاق صغيرة تبلغ 2.20 فولت يمكن أن يزيد من امتصاص الضوء المرئي لتدعيم TiO_2 ، في هذه الأثناء يمكن أن يحسن التداخل المتغاير TiO_2 / Fe_2O_3 بشكل فعال عمر أزواج الكترول-فجوة المتولدة ضوئياً. أظهرت نتائج محفز TiO_2 المعدل Fe_2O_3 ALD، بالتالي، تحللاً محفزاً بالضوء المرئي لبرتنال الميثيل مقارنةً بـ TiO_2 اصلي. تعرض 400 دورة من Fe_2O_3 ALD (~2.6 نانومتر) مساحيق TiO_2 المطلية أعلى كفاءة تحلل بنسبة 97.4% في 90 دقيقة، وهي أعلى بكثير من مساحيق TiO_2 الأصلية بنسبة 12.5% فقط. بالإضافة إلى ذلك، كان $ALD Al_2O_3$ شديد الرقة (حوالي 2 نانومتر) قادراً على تحسين ثبات محفز $Fe_2O_3-TiO_2$. ووضحت النتائج أن تعديل سطح ALD مع طلاء كثيف يعد طريقاً قوياً جداً للتطبيقات في بناء محفزات ضوئية فعالة ومستقرة [50].

في عام 2020 ، قام الباحث M. R. Anil Kumar وجماعته بالكشف عن طريقة الاحتراق الأخضر لتخليق المركبات النانوية TiO_2 و Fe_2O_3 و $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ كمحفزات ضوئية لإزالة ألوان تيتان أصفر Titan Yellow (TY) والميثيل البرتقالي (MO) عند درجة حرارة الغرفة بتركيز محلول مائي 20ppm تحت الأشعة فوق البنفسجية. لاحظنا أن المركب النانوي $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ يُظهر نشاطًا تحفيزيًا ضوئيًا فائقًا لصبغة (TY) مقارنةً بـ TiO_2 و Fe_2O_3 النقي. تم تقييم المعدل الثابت (k) لـ TiO_2 و Fe_2O_3 و $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ لـ (TY) و (MO) هي 0.0194 و 0.0159 و 0.04396 و 0.00931 و 0.00772 و 0.0119 min^{-1} على التوالي. تم العثور على مساحة السطح وحجم المسام لمركب النانو $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ لتكون $71.56 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.076 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، على التوالي كما أوضحت دراسات BET. من مخطط (BJH) Barrett-Joyner-Halenda ، وجد أن متوسط قطر المسام للجسيمات النانوية $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ يبلغ 2.43 نانومتر. بالإضافة إلى ذلك ، أظهر المركب النانوي $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سلوكًا كهروكيميائيًا جيدًا كمواد قضيب كهربائي للمكثفات الفائقة بالمقارنة مع جزيئات TiO_2 و Fe_2O_3 النانوية ، مما أدى إلى أداء كهروكيميائي مستقر مع كفاءة كولومبية coulombic efficiency بنسبة % 100 تقريبًا بمعدل مسح يبلغ 10mV/s لمدة 1000 دورة. تميز هذا البحث هو أن المكثفات الفائقة المصممة أظهرت أداءً كهروكيميائيًا مستقرًا حتى في الدورة 1000 cycles ، والتي يمكن أن تكون مفيدًا لتطبيقات المكثفات الفائقة القابلة لإعادة الشحن. وتمت مقارنة الخواص الكهروكيميائية للمركبات النانوية من خلال البيانات التي تم الحصول عليها بواسطة التصوير الفولتوميوجرافي الدوري (cyclic voltammograms) واختبارات تفريغ الشحنات والدراسات الطيفية للمقاومة الكهروكيميائية. أظهرت هذه النتائج أن مركب $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ النانوي أظهر أداءً مستقرًا مقارنةً بجزيئات TiO_2 و Fe_2O_3 النانوية عند الكثافة الحالية البالغة 5 Ag^{-1} [51].

في عام 2021 ، قام الباحث Kakanpreet Kaur وجماعته بتصنيع جزيئات أكسيد الحديد النانوية (Fe_2O_3 NPs) بطريقة الاحتراق باستخدام أنواع مختلفة من الوقود مثل أوكساليل ثنائي هيدرازيد oxalyl dihydrazide (ODH) ، بولي إيثيلين جلايكول (PEG) polyethylene glycol واليوريا. حيث أن تشكيل الاطوار (α -، γ -، Fe_2O_3) يعتمد على الوقود المستخدم. تميزت NPs المُصنَّعة محليًا بأدوات تحليلية مختلفة. أكدت نتائج فحص XRD وجود الاطوار (α -، γ - Fe_2O_3)، وكان فحص الصور

المجهرية TEM متوسط حجم الجسيمات أقل من 30 نانومتر. يتم تضخيم مغنطة التشبع مع زيادة محتوى γ -Fe₂O₃، والذي يرتبط بالوقود المستخدم في التوليف. اختبر الباحث القدرة الامتزازية والتحفيزية الضوئية للجسيمات النانوية Fe₂O₃ NPs باستخدام صبغة الملكيت الخضراء malachite green (MG) كمركب نموذجي. درس الباحثون تأثير سلوك الامتصاص لصبغة (MG) بمحلول المائي PH ووقت التلامس وجرعة الممتزات ودرجة الحرارة وتركيز الصبغة. وأشارت الدراسات الديناميكية الحرارية إلى الطبيعة الماصة للحرارة لظاهرة الامتزاز. وتم تعريف الامتزاز بشكل جيد باستخدام متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich مقارنة بنموذج Dubinin Radushkevitch الامتزاز متساوي الحرارة. كان الاتجاه بالنسبة المئوية لإزالة صبغة MG باستخدام NPs المصنعة بواسطة أنواع مختلفة من الوقود: ODH > PEG > urea. سهلت انحلال صبغة (MG) باستخدام Fe₂O₃ NPs تحت الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي [29].

في عام 2021، صنع الباحث Aliakbar Dehno Khalaji وجماعته ثلاثة جسيمات نانوية مغناطيسية α -Fe₂O₃ (MNPS) (Fe-1 و Fe-2 و Fe-3) بواسطة الترسيب الكيميائي الرطب البسيط. وتم تشخيص المادة باستخدام (FT-IR)، (XRD) و (TEM). تم دراسة السلوك المغناطيسي للجسيمات النانوية Fe₃O₄ المحضرة باستخدام مقياس مغناطيسي لعينة الاهتزاز (VSM). بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام الجسيمات النانوية α -Fe₂O₃ المحضرة كمحفز ضوئي لتدهور وإزالة صبغة الميثيل البرتقالي (MO) تحت إشعاع الضوء المرئي من محلول مائي. تم فحص ومناقشة تأثير العوامل المختلفة مثل وقت التلامس وجرعة المحفز. أظهرت الدراسات أن تحلل MO وصل إلى 95% (Fe-1) و 88% (Fe-2) و 62% (Fe-3) خلال 120 دقيقة عن طريق زيادة جرعة المحفز من 0.02g إلى 0.06g. كانت معدلات تحلل MO بواسطة Fe-1 و Fe-2 و Fe-3 0.0249 و 0.0177 و 0.0081 دقيقة على التوالي، مما يشير إلى أن التحلل يعتمد على الحجم البلوري ومورفولوجيا الجسيمات النانوية المغناطيسية α -Fe₂O₃. [52].

The aim of the research**12-1 الهدف من البحث**

- 1- تحقيق طاقة امتزاز عالية من خلال شد سطحي عالي وطاقة امتزاز عالية .
- 2- تحضير مواد قشرة @لب النانوية $Fe_2O_3@SiO_2$ باستعمال طريقة الاستئصال بالليزر وبتراكيز مختلفة .
- 3- تحضير مواد قشرة @لب النانوية $SiO_2@Fe_2O_3$ باستعمال طريقة الاستئصال بالليزر وبتراكيز مختلفة .
- 4- دراسة الخصائص التركيبية من خلال فحص حيود الاشعة السينية XRD .
- 5- دراسة الخواص المورفولوجيا باستخدام مجهر FE- SEM .
- 6- دراسة الخواص البصرية الخطية للمواد المحضرة .
- 7- استخدام افضل النتائج المستحصل عليها من افضل النسب والتراكيز في تطبيقات المحفزات الضوئية في إزالة التصبغات لصبغة (MO) methyl orange .



الفصل الثاني

الجانب النظري



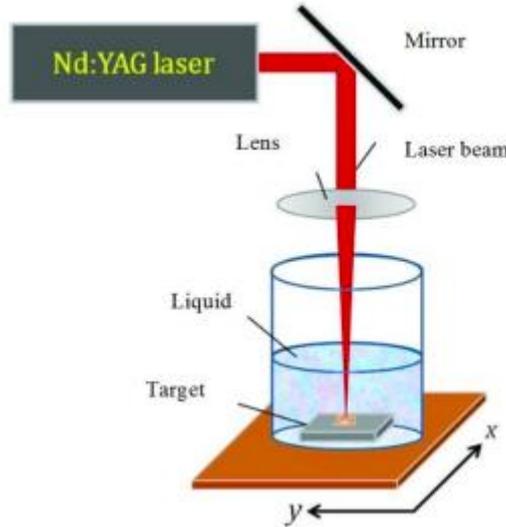
Introduction

1-2 المقدمة

يتضمن هذا الفصل الجانب النظري وكذلك يتضمن وصفا نظريا لتقنيات تحضير الجسيمات النانوية العالقة باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر وهي عملية ازالة المواد من سطح هدف صلب (موضوع في سائل او غاز او فراغ) عن طريق التشعيع بإشعاع نبضات ليزر قصيرة وعالية الطاقة. يعتمد تفاعل الليزر مع المادة على الطول الموجي لليزر, مدة النبضة, وشدة نبضة الليزر والخصائص البصرية للهدف [54,53]. يتم تكوين ونمو الجسيمات النانوية من خلال العديد من العمليات الفيزيائية مثل تكوين عمود البلازما والتكثيف والتكتل والتنوي [55]. كذلك يشتمل الفصل توضيح مفاهيم نظرية لبعض العلاقات الرياضية للخواص التركيبية والبصرية.

2-2 استئصال الليزر النبضي في السائل Pulsed laser ablation in liquid

يعد استئصال الليزر النبضي في السائل (PLAL) من أكثر الطرق فعالة لتوليد الجسيمات النانوية من الأعلى الى الأسفل بصورة نقية وغير ملوثة و بعملية سريعة نسبيا وانتاج ضخم وتكلفة منخفضة [56, 57]. يعد أعداد (LAL) بسيطا ومناسب كما موضح في الشكل (1-2).



الشكل (1-2): رسم تخطيطي يصف الاستئصال الليزر النبضي في السائل لتكوين الجسيمات النانوية لب - قشرة [58].

لقد أثبت الاستئصال بالليزر وتوليد الجسيمات النانوية في السوائل أنها تقنيات فريدة وفعالة لتوليد مجموعة كبيرة ومتنوعة من تراكيب نانوية وإثارتها وتفتيتها ودمجها بطريقة قابلة للتطوير ونظيفة. هناك اهتمام متزايد بهذه تراكيب نانوية ، لأنها تشير إلى نهج واعد لمعالجة المواد النانوية ويمكن استخدامها في السوائل fluidics ، والإلكترونيات ، والبصريات ، والأجهزة الميكانيكية. ومع ذلك، من المعروف أن التراكيب النانوية الموضعية المتكونة باستخدام نبضات ليزر بالفيمتو ثانية لا يمكن تفسيره بواسطة النماذج التقليدية ، الميكانيكيات الفيزيائية لذا انتاج مثل هذه التراكيب النانوية هو موضوع مهم للدراسة. ولقد أصبح استئصال المعادن في السوائل بالليزر تقنية قوية لها تطبيقات علمية وصناعية وطبية كبيرة. وعلى وجه الخصوص ، يعد نمو التراكيب النانوية على سطح معدني في وجود بيئة سائل محصورة ذات أهمية خاصة وقد كان محور للعديد من الدراسات . واعتماداً على تطبيقات الاستئصال بمساعدة السائل تم دراسة العديد من معاملات التشعيع مثل الطول الموجي لطاقة نبضة الليزر ومدة النبضة وعدد نبضات الليزر المتداخلة من قبل العديد من الباحثين . وقد ثبت أيضاً أن المادة المستهدفة والظروف المحيطة لها تأثير قوي على التفاعلات ، كما تمت دراسة تأثير الماء أو السوائل الأخرى مثل الإيثانول والأسيتون وما إلى ذلك على الاستئصال بالليزر من ناحية حدوث تبخير متفجر و/ أو حصر تمدد البلازما [55]. ويتضمن استئصال الليزر في السوائل (LAL) في نطاق النانو ثانية العديد من العمليات أثناء وبعد نهاية نبضة الليزر. تشمل هذه العمليات التسخين الهدف ، وتحولات الطور ، وتشكيل عمود البلازما ، ونقل الحرارة ، وتوليد موجات الصدمة ، وتبخير المادة والبيئة المحيطة [59].

عند استخدام الليزر في مقياس ns لاستئصال هدف موضوع في سائل ، يتم إنشاء عمود بلازما في الواجهة . ينتج عمود البلازما بشكل أساسي عن امتصاص الفوتونات المتعددة ويحتوي على عدد كبير من الذرات المحايدة والأيونات والإلكترونات من الهدف الصلب. بعد أن تتفاعل النبضة مع السطح المستهدف بمئات النانو ثانية بمقياس زمني ، يحدث تكوين البلازما بينما يكون عمر فقاعة التجويف في حدود 100-200 μ s اعتماداً على طاقة النبض [60]. إن عمود البلازما محصور بشدة بالسائل على عكس بيئات الفراغ والغاز. عندما يمتص الهدف الصلب الجزء الأخير من نبضة الليزر يتمدد عمود البلازما لإنتاج موجة صدمة. أثناء تمدد وتكثيف الأنواع في عمود البلازما ، تنتقل الطاقة إلى السائل المحيط ، والذي يشكل طبقة رقيقة من البخار. تعتبر طبقة البخار هذه المرحلة المبكرة من فقاعات التجويف و بعد انهيار

فقاعة التجويف يؤدي الضغط وانخفاض درجة الحرارة إلى تبريد عمود البلازما وإطلاق جزيئات نانوية صغيرة [61].

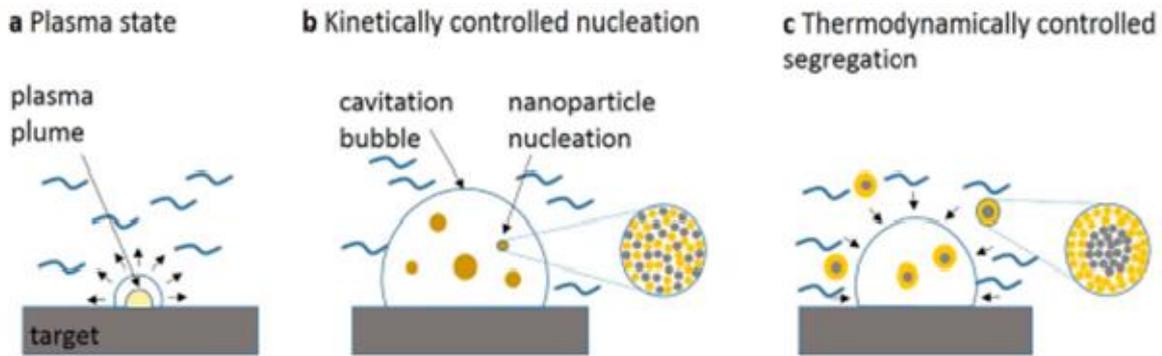
الاستئصال بالليزر في السائل في مقياس البيكو ثانية (ps) مشابه لما هو عليه في ليزر ns ، بسبب توزيع درجة الحرارة المتطابق داخل الهدف. لكن معدل التكرار العالي لليزر ps يعزز إنتاج الجسيمات النانوية بمعدل متولد بنفس تأثير الليزر [62].

يتم التحكم في التفاعلات بين نبضات ليزر fs والمواد من خلال آليات مختلفة عن تلك الموجودة في تفاعلات الليزر ns و ps مع المواد. يتم استئصال الفيمتو ثانية بالليزر في السائل من خلال اربع عمليات بناءً على كثافة القدرة المسلطة: انفجار الطور phase explosion ، والتشفت fragmentation ، وانفجار كولوم Coulomb explosion ، والاستئصال بالبلازما plasma ablation. أثناء عملية التشعيع بالليزر fs ، وبعد ان تمتص طاقة الفوتون من قبل ناقلات الشحنة في المواد ، الإلكترونات الحرة للمعادن و الإلكترونات في حزمة التوصيل للمواد الشبه موصلة او العازلة، ويوفر التأين متعدد الفوتون الطاقة الحركية الأولية للإلكترون لإنتاج ناقلات حرة إضافية من خلال (impact ionization avalanche process) عملية الانهيار المتأين. في إشعاع الليزر fs ، يتم تحويل المزيد من المواد المستهدفة الصلبة إلى معدن سائل ، بسبب انتشار النبضة في الهدف. يؤدي الاسترخاء السريع للضغط داخل السائل إلى تمدد الطبقة العليا ، مما يؤدي إلى تكوين فجوة (فراغ). تنمو هذه الفجوة بسرعة وتتهار في النهاية لإخراج كمية كبيرة من المواد. هذه العملية تسمى انفجار الطور (phase explosion) وتحدث بمقياس زمني تقريباً 10^{-10} - 10^{-12} s. يحدث تصلب المادة المنصهرة غير المتأصلة لاحقاً في 10^{-9} - 10^{-11} s, مع زيادة كثافة الطاقة تشتتت المادة المقذوفة مخروطية بشكل بنية عنقودية ، وتُعرف هذه العملية بالتشتت او التجزئة fragmentation [62].

عندما تزداد كثافة الطاقة إلى مسافة قريبة جداً من قيمة عتبة الاستئصال (ablation threshold) ، تمتص المواد طاقة النبضة ويتم تجريد الإلكترونات من الذرات عن طريق الانبعاث الكهروضوئي والحراري. بعد ذلك يتم إنتاج مجال كهربائي بكثافة عالية جداً على سطح المنطقة المشعة . ينتج هذا المجال الكهربائي قوة تنافر قوية بين الأيونات الموجبة . هذه القوة الطاردة أكبر من قوة الرابطة ، والتي تتسبب في تجريد سطح المادة الصلبة وتشير هذه العملية إلى انفجار كولوم (Coulombic explosions) [63].

لإنتاج البلازما ، يجب أن يرتفع شدة نبضة الليزر الى مستوى الذروة لعتبة تكوين البلازما في وقت أقصر بكثير من النطاق الزمني من تمدد البلازما. وبالتالي فإن هذه المحددات من شدة وكمية نبضة الليزر تتطلب معرفة بعتبة تكوين البلازما للمادة المستهدفة [64]. تنتج هذه العملية مواد مؤينة ومتبخرة لتكوين بلازما بدرجة حرارة عالية وكثافة عالية. يوفر استئصال الليزر في السائل (LAL) التحكم في حجم الجسيمات والتشكل وسماكة الغلاف من خلال التحكم في معلمات الليزر مثل الطول الموجي لليزر ، والتأثير ، ومدة النبضة [65- 66] .

يتمدد عمود البلازما ويبرد في نطاق زمني ns وتتفاعل أنواع العمود مع محلول الخلفية background solution ، مما ينتج مركبات جديدة تحتوي على ذرات من كلتا المادتين الهدف الأصلي وتلك الموجودة في السائل [67]. كما هو موضح في الشكل (2-2)



الشكل (2-2): يوضح خطوات تكوين الجسيمات النانوية (لب - قشرة) بعد امتصاص نبضة الليزر [60].

Adsorption Process

3-2 عملية الامتزاز

يعرف الامتزاز على انه تراكم المواد (سواء كانت سائلة او غازية) على سطح المادة. حيث ان درجة الامتزاز تعتمد على العلاقة بين طبيعة وحجم المادة الممتزة والمساحة السطحية للمادة المازة [68].

عندما يتلامس محلول يحتوي على مادة مذابة قابلة للامتصاص مع مادة صلبة ذات بنية سطح شديدة المسامية فإن قوى الجذب بين الجزيئات الصلبة و السائلة تتسبب في تركيز بعض الجزيئات الذائبة من المحلول أو ترسيبها على السطح الصلب [69]. يعمل الامتزاز على مبدأ الالتصاق ويمكن أن يحدث في أي من الأنظمة الأتية : غاز سائل ، سائل - سائل ، صلب -

سائل ، صلب - غاز . مرحلة الامتصاص هي المادة الماصة ، والمادة المركزة أو الممتزة على سطح طور الامتصاص هي المادة الممتزة [70] .

تستخدم تقنية الامتزاز كعملية معالجة عالية الجودة لإزالة الملوثات العضوية الذائبة ، مثل الأصباغ من مياه الصرف الصناعي . معظم الأصباغ المستخدمة في الصناعات النسيجية مستقرة عند التعرض للضوء وليست قابلة للتحلل بيولوجياً [71] . ينتج امتزاز الصبغة (مركب عضوي) من عمليتين (الامتزاز والتبادل الأيوني) ويتأثر الامتزاز بالعديد من العوامل مثل تفاعل الصبغة مع الممتزات ومساحة سطح الممتزات وحجم الجسيمات ودرجة الحرارة والدالة الحامضية ومدة التلامس [72] .

Type of Adsorption

4-2 انواع الامتزاز

اشارت عدة دراسات الى ان عملية الامتزاز يمكن تقسيمها الى نوعين فعندما تقترب المادة الممتزة من السطح الماز تحدث عملية الامتزاز بالاعتماد على طبيعة المادة الممتزة والسطح الماز وحرارة عملية الامتزاز [73] . اذا كانت الجزيئات متصلة بواسطة روابط ضعيفة ممثلة بقوى فاندرفالز (Vander Waals Forces) فيسمى بالامتزاز الفيزيائي (Physical Adsorption) ومختصره (Physisorption) وهي عبارة عن قوى فيزيائية ضعيفة نسبياً او قوى تجاذب طبيعية تحدث بين السطح الماز وبين الذرات او الأيونات التي تمتز على السطح، الجزي او الذرة التي يتم امتزازها على السطح الماز غير مرتبط كيميائياً بالسطح الماز ولكنه تشغل مساحة معينة من السطح ، تعتمد هذه المساحة على حجم الجزيئات او الذرات او الايونات الممتزة ، لذلك فإنه لا يتميز بأي خصوصية أي غير انتقائي (Non-Specific) [74] . كما أن للامتزاز الفيزيائي طاقة لا تتجاوز (40KJ/mol) وطاقة التنشيط منخفضة والامتزاز الفيزيائي يحدث بكفاءة عند درجة الحرارة الاعتيادية . وقد يكون السطح أحادي الطبقة أو متعدد الطبقات على السطح الماز [75] .

إذا كان الارتباط بين الجزيئات بأواصر كيميائية قوية يدعى بالامتزاز الكيميائي (Chemical Adsorption) وسمي بهذا الاسم ، وذلك لأن السطوح فيه تميل الى تكوين أواصر تساهمية او كيميائية او أيونية او خليط منها مع الذرات و الجزيئات والأيونات للمادة التي يتم امتزازها . وتحدث هذه العملية على سطح المادة الصلبة ، وهذا النوع من الامتزاز يحتاج الى طاقة تنشيط عالية ، لأنه يعد الخطوة الأولى للتفاعل الكيميائي ، يحدث الامتزاز الكيميائي على سطح معين تحت ظروف مناسبة من ضغط ودرجة الحرارة لذلك يمتاز هذا النوع من

الامتزاز بالانتقائية Selectivity ، يكون المحتوى الحراري للامتزاز الكيميائي اعلى بكثير مما هو عليه في الامتزاز الفيزيائي إذ يكون حوالي (80KJ/mol) [68].

5-2 العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز Adsorption Process

1-5-2 تأثير درجة الحرارة Temperature

تؤثر درجة الحرارة على كل من مدى ومعدل الامتزاز الذي يحدث عنده الامتزاز ، إذ أن معدل الامتزاز يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة وينخفض مع انخفاض درجة الحرارة ، على الرغم من أن عملية الامتزاز تعتبر عملية باعثة للحرارة ، اما بالنسبة لمدى الامتزاز عند درجات الحرارة المنخفضة سيزيد ويقل مع ارتفاع في درجة الحرارة [77,76].

2-5-2 تركيز المادة الممتزة Concentration of adsorbate

من أهم العوامل التي تؤثر على عملية الامتزاز تركيز المادة المؤثرة .إنها تُعد (القوة الدافعة) لعملية نقل الكتلة للجزيء من الطور المائع إلى الطور الصلب [78]. حيث ان بزيادة التركيز تزداد كمية المادة الممتزة ,ويؤدي هذا إلى زيادة سعة الامتزاز كنتيجة لزيادة معدل الانتشار وانتقال الكتلة على السطح الماز [79].

3-5-2 طبيعة المادة الممتزة Nature of adsorbate

تتأثر عملية الامتزاز بطبيعة المادة الممتزة من حيث الخواص الفيزيائية ، حيث يزداد الامتزاز مع زيادة الكتلة الجزيئية للمادة الممتزة ، وتتأثر عملية الامتزاز بالخصائص الكيميائية للمادة الممتزة في شروط وجود او غياب المجاميع النشطة في تكوين المادة الممتزة ، فضلا عن قابلية ذوبانها في المذيبات المختلفة. كلما قلت قابلية ذوبان المادة الممتزة في المحلول ، زادت سعة الامتزاز. كل هذه العوامل لها دور فعال في تحديد التداخل مع سطح المادة الممتزة وكفاءة الامتزاز [80].

4-5-2 طبيعة المادة المازة Nature of adsorbent

تعتمد كفاءة الامتزاز على الخواص الكيميائية والفيزيائية ، وبشكل أساسي على التركيب الكيميائي والمساحة السطحية للمادة المازة فيما يتعلق بوجود المجاميع القاعدية والحامضية ، إذ أن مساحة السطحية لها تأثير في عملية الامتزاز ، كلما زادت المساحة السطحية ينخفض

حجم دقائق المادة المازة كلما زاد العدد من المواقع النشطة على سطح الماز ، ويؤدي هذا إلى زيادة سعة الامتزاز [82,81].

Effect of equilibrium time

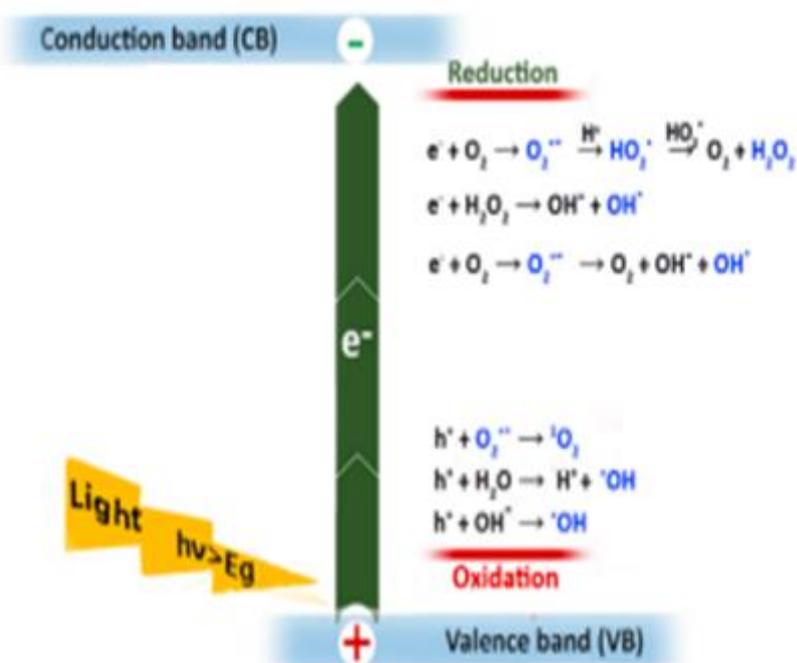
5-5-2 تأثير زمن الاتزان

يعرف على انه الزمن الذي يحدث خلاله التوازن بين المادة الممتزة والمادة المازة ,وقد يستغرق هذا الوقت لساعات او ايام او اسابيع [83] .

photocatalytic

6-2 التحفيز الضوئي

التحفيز الضوئي هو عمليات الأكسدة المتقدمة جداً advanced oxidation processes (AOP) التي تستخدم في التحلل الضوئي للمركبات السامة كما أنها تستخدم لتنقية المياه [84]. ويعتبر هو سلسلة من التفاعلات الكيميائية التي تحدث عادةً عن طريق الإشعاع الكهرومغناطيسي. هذا سيؤدي إلى إثارة ذرات المواد المشعة مما ينتج عنه جذور تؤثر على البيئة المحيطة [85] . يعتمد مبدأ التحفيز الضوئي على تنشيط جسيمات مادة شبه موصلة عن طريق تسليط إشعاع بطول موجي مناسب. يستخدم التحفيز الضوئي للتخلص من العديد من الملوثات [86] . هناك عمليتان رئيسيتان للأكسدة والاختزال ، أحدهما عملية أكسدة واختزال مباشرة يتم عن طريق توليد المزدوج (h^+/e^-) ضوئياً على سطح المحفز الضوئي ، اما عملية أكسدة واختزال الثانية يتم إنجازها بواسطة أنواع الأكسجين الفعالة (ROS) reactive oxygen species والتي يتم توليدها من العملية الأولى وكما هو موضح في الشكل (2-3) تتضمن أنواع الأكسجين الفعالة الرئيسية الأكسيد الفائق $(O_2^{\bullet-})$ ، والأكسجين المفرد $(^1O_2)$ ، وجذر الهيدروكسيل (HO^{\bullet}) جذر الهيدروكسيد وبيروكسيد (HO_2^{\bullet}) ، وبيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) [87].



الشكل (2-3) : يوضح التفاعلات الكيميائية التي تحدث اثناء عملية التحفيز الضوئي [87].

ويمكن تصنيف عمليات التحفيز الضوئي الى نوعين رئيسيين :

1-6-2 التحفيز الضوئي المتجانس Homogeneous photocatalysis

هو نظام أحادي الطور (أي استخدام مرحلة واحدة من المواد المتفاعلة) في عملية التحفيز الضوئي، وتعود هذه العملية إلى أوائل السبعينيات ، وكانت التطبيقات الأولى تتعلق باستخدام (UV / O_3) و (UV / H_2O_2) ، واستخدام الأشعة فوق البنفسجية UV-light . يمكن تصنيف التحلل الضوئي للعديد من الملوثات العضوية إلى مجالين رئيسيين [88]:

- 1- الأكسدة الضوئية التي تتعامل مع استخدام الأشعة فوق البنفسجية مع عامل مؤكسد لتوليد جذور الهيدروكسيل (.OH) التي تعد أقوى جذري لتدمير الملوثات العضوية.
- 2- التحلل الضوئي المباشر الذي يعتمد على الإثارة المباشرة للملوثات العضوية بواسطة الأشعة فوق البنفسجية [88].

Heterogeneous photocatalysis

2-6-2 التحفيز الضوئي غير المتجانس

من السهل فهم عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة من خلال تعريفها على أنها استخدام أشباه الموصلات الصلبة الثابتة تحت إشعاع مثل (TiO₂) لتحفيز تفاعل السطح البيئي الصلب / المحلول [88]. من المتطلبات الرئيسية للتحفيز الضوئي الكامل في الأنظمة غير المتجانسة هو الامتصاص المتزامن للمادة المتفاعلة وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية , بالإضافة إلى ذلك ، يجب أن يكون ثابتاً في جميع ظروف التفاعل و يكون خاملاً (من دون تفاعل كيميائي) [89].

Optical Properties

7-2 الخواص البصرية

ان التفاعل بين طبيعة وتوزيع الشحنة الداخلية للمادة (الإلكترونات أو الجزيئات أو الأيونات) والإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط على المادة يؤدي إلى ظهور الخصائص البصرية للمادة [90]. عندما يسقط الإشعاع الكهرومغناطيسي على المادة ويتفاعل معها تحدث العديد من العمليات و أن جزء من الإشعاع الكهرومغناطيسي يتم امتصاصه من قبل المادة و يسمى الجزء الممتص Absorbed Part اما الجزء الاخر الذي يمر عبر المادة يدعى بالجزء النافذ Transmitted Part بينما ينعكس جزء آخر من الإشعاع الكهرومغناطيسي عن سطح المادة و يدعى بالجزء المنعكس Reflected Part [91]. ومن اهم الخواص البصرية الخطية :

Absorption

1-7-2 الامتصاص

هي العملية التي ينقل بها الإشعاع بعض أو كل طاقته إلى المادة التي يمر بها ، مما يعني أنها عملية تقليل شدة ترددات معينة (أطوال موجية معينة) للإشعاع الكهرومغناطيسي الذي يؤدي إلى ارتفاع الإلكترونات من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة أعلى بسبب التفاعل بين العزم الكهربائي لثنائي القطب لهذه الجسيمات والمركبة الكهربائية للإشعاع الكهرومغناطيسي . في المواد السائلة ، يتناسب احتمال امتصاص المحلول للفوتونات الساقطة طردياً مع تركيز الجزيئات الممتصة في العينة. إن التعبير الرياضي بين كثافة الجزيئات (التركيز) في العينة وسمك العينة الذي يمر خلاله الشعاع الساقط (ما يدعى بطول المسار البصري) هي الامتصاصية أو الكثافة البصرية Optical Density [92]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c \ell \quad \text{-----(1-2)}$$

حيث ان I : رمز يشير الى شدة الأشعة النافذة عبر المادة لطول موجي λ , اما I_0 : رمز يشير الى شدة الأشعة الساقطة على العينة و C : رمز يشير الى تركيز المادة الماصة و ϵ : رمز يشير الى معامل الخمود المولاري ووحداته $(\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1})$ و ℓ : رمز يشير لسماك المادة الذي يقطعه الشعاع الساقط على المادة .

عندما تمتص المادة الشعاع الساقط سوف يتسبب ذلك في انتقال إلكتروني إذا كانت قيمة الطاقة الممتصة من قبل المادة كافية لانتقال الالكترون إلى مستوى طاقة أعلى وطبقا لقانون بير لامبرت فأن احتمالية امتصاص المادة للفوتونات الساقطة تزداد بزيادة تركيز المادة [93] .
 فقانون بير لامبرت Beer- Lambert هو علاقة تربط امتصاص الأشعة بخصائص المادة التي تمر الأشعة من خلالها. ان نص هذا القانون هو ان كمية الضوء الممتص تتناسب مع عدد الجزيئات الماصه له فإذا دخل الإشعاع في محلول معين فإن كمية الأشعة الممتصة أو النافذة تكون دالة أسية لتركيز المحلول (المذاب) [93,94] . هذا يعني إذا كان الإشعاع المستخدم في التجارب العملية أحادي اللون Light Monochromatic فيمكن تطبيق قانون بير لامبرت على مناطق طيفية مختلفة مثل الأشعة فوق البنفسجية , والضوء المرئي إلخ [95].

Absorption coefficient

2-7-2 معامل الامتصاص

معامل الامتصاص (α) او ما يسمى التوهين لشدة الضوء الذي يمر عبر مادة ما, هو العامل الذي يعبر عن جزء من الحزمة الممتصة لوحدة السمك من المادة [96] . و وفقا لقانون بير- لامبرت فإن يمكن ايجاد معامل الامتصاص من خلال العلاقة الآتية [97] :

$$2.303 A = \alpha_0 \ell \quad (2-2)$$

$$\alpha_0(\text{cm}^{-1}) = 2.303 \frac{A}{\ell} \quad (3-2)$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-2)$$

حيث ان A :تمثل الامتصاصية , T: تمثل النفاذية

عندما يمتص الوسط جزءا من الشعاع الساقط فالشعاع النافذ هو ناتج من شعاع ساقط عانى امتصاص داخل المادة المار من خلالها وهذه هي العلاقة بين فيض الإشعاع النافذ من الوسط و فيض الإشعاع الساقط عليه وتدعى هذه العلاقة بنفاذية الوسط Transmittance ورمزها (T) و رياضيا هي نسبة شدة الضوء النافذة (I) الى شدة الضوء الساقطة (I₀) [99,98].

$$T = \frac{I}{I_0} \text{-----(5-2)}$$

تبعاً لقانون بير- لامبرت فان النفاذية تتناقص بزيادة التركيز المولاري (c) وطول (المسار البصري) الذي يمر خلاله الضوء [100].

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l} \text{-----(6-2)}$$

وأن امتصاصية الوسط ترتبط بالنفاذية و الشدة الساقطة والشدة النافذة بالعلاقة الأتية [101]:

$$A = \log_{10}(I_0/I) = -\log_{10}(T) \text{-----(7-2)}$$

حيث نلاحظ من هذه العلاقة أن النفاذية (T) تعتمد على امتصاصية الوسط فكلما قلت النفاذية الوسط زادت الامتصاصية .

3-7-2 حافة الامتصاص الاساسية Fundamental Absorption Edge

تعرف بانها الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مساوية تقريبا لفجوة لطاقة المحظورة , فهي تمثل اقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ (V.B) واوطأ نقطة في حزمة التوصيل (C.B) . إن منطقة الامتصاص يمكن تقسيمها الى ثلاث مناطق أساسية و كما موضح في الشكل (4-2) [102] وهي

1- منطقة الامتصاص العاليه High Absorption Region (A)

يكون مقدار معامل الامتصاص في هذه المنطقة ($\alpha \geq 10^4 \text{cm}^{-1}$)، وتنتج هذه المنطقة بسبب الانتقالات الالكترونية الحاصلة بين المستويات الممتدة (Extended Levels) لحزمة التكافؤ والمستويات الممتدة لحزمة التوصيل , فان علاقة معامل الامتصاص بطاقة الفوتون تعطى

بهذه العلاقة ويمكن من خلال هذه المنطقة التعرف على مقدار فجوة الطاقة كما موضح في الشكل (4-2) [102].

2 - منطقة الامتصاص الاسي Exponential Absorption Region (B)

ان مقدار معامل الامتصاص يتراوح فيها cm^{-1} ($1 < \alpha < 10^4$), و هي منطقة الانتقال بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية بقعر حزمة التوصيل و بالعكس من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل , ويمكن التعبير عن معامل الامتصاص بالعلاقة الاتية التي تسمى بعلاقة (Urbach) [102]:

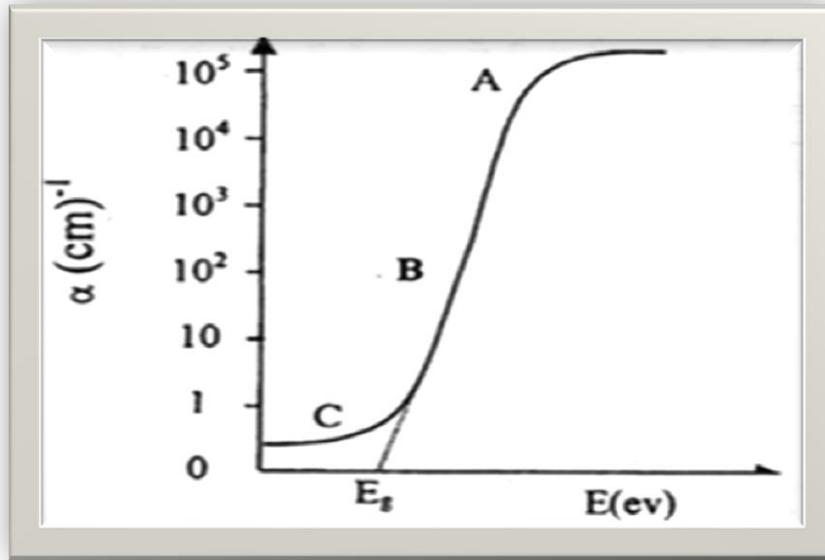
$$\alpha = B \exp(h\nu / E_t) \text{-----(8-2)}$$

حيث ان :

E_t : عرض الذبول للمستويات الموضعية في منطقة الفجوة الممنوعة , وتكون مساوية الى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية ($h\nu$) و ($\ln \alpha$). ويوضح هذه المنطقة الجزء (B) من الشكل (4-2).

3 - منطقة الامتصاص الواطئ Low Absorption Region (C)

و يكون مقدار معامل الامتصاص ضئيلاً جداً ($\alpha < 1 cm^{-1}$), وتعزى الى الانتقالات بين الذبول الطاقية داخل الفجوة البصرية [102].



الشكل(4-2) : يوضح المناطق الرئيسية لحافة الامتصاص [102].

Types of electronic transitions

4-7-2 انواع الانتقالات الالكترونية

تنقسم الانتقالات الالكترونية الى نوعين انتقالات مباشرة وانتقالات غير مباشرة .

Direct Transitions

1-4-7-2 الانتقالات الإلكترونية المباشرة

ينتقل الإلكترون في هذه الحالة من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل عند نفس النقطة في فضاء متجه الموجة (K) و بصورة عمودية أذ $(\Delta K=0)$ ، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند $(h\nu=E_g)$ وهذا النوع من الانتقال يحدث من دون تغيير ملحوظ في الزخم ، و يوجد نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة ، فعند حدوث الانتقال بين اعلى نقطة حزمة التكافؤ وأوطى نقطة حزمة التوصيل ، و عندما يكون موقع قمة حزمة التكافؤ و قعر حزمة التوصيل متطابقاً و عند نفس مقدار المتجه الموجي اي أن $(\Delta K=0)$ ويعرف هذا الانتقال بالانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition) ، أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى و اوطأ نقطة فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) ، ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة الأتية ، كما في الشكل (5-2) [25].

$$(\alpha hv) = B_x (hv - E_g)^r \text{-----}(9-2)$$

حيث ان :

B_x : ثابت يعتمد على طبيعة المادة .

hv : طاقة الفوتون الممتص .

E_g : فجوة الطاقة الممنوعة .

r : قيمة تعتمد على طبيعة الانتقال , فإنها تأخذ القيم (1/2) في حالة الانتقال المباشر المسموح ، وتأخذ القيمة (3/2) في حالة الانتقال المباشر الممنوع .

Indirect Transitions

2-4-7-2 الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة

في الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة عند عدم وجود تطابق بين طاقتي قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في لفضاء متجه الموجه (k) ، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة جسم ثالث يسمى الفونون من اجل حفظ الزخم (Conservation of Momentum) الناتج عن تغير متجه الموجه (Wave Vector) للإلكترون. ويوجد هناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة، فعندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل مع تغير في قيمة متجه الموجة (k) فانه يدعى بالانتقال غير المباشر المسموح. أما إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطئ نقطة في حزمة التوصيل فانه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع , كما في الشكل (5-2) [25] .

ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية :

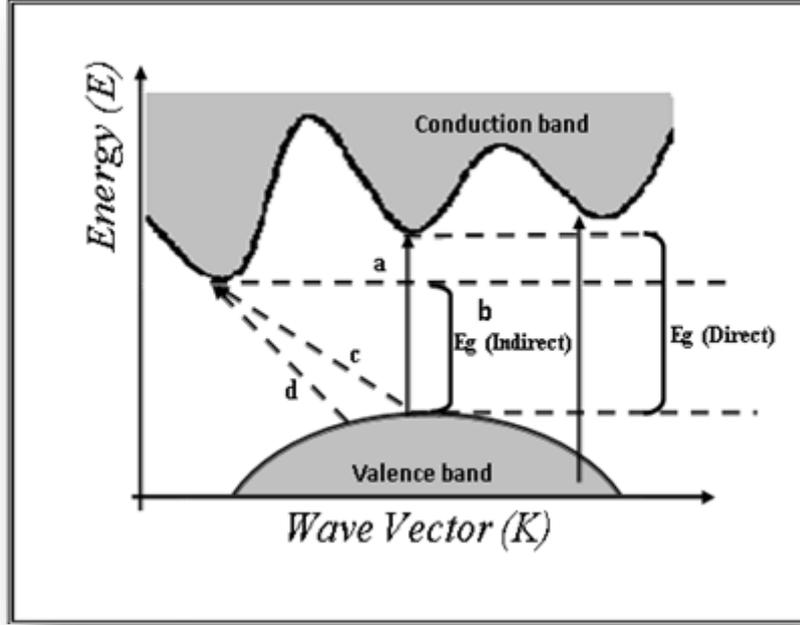
$$\alpha = B/hv (hv - E_g + E_{ph})^r \text{-----}(10-2)$$

حيث ان :

B : ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_{ph} : طاقة الفونون و تمثل الإشارة (+) انبعاث فونون ، و الإشارة (-) امتصاص فونون .

r : ثابت و تساوي (2) في الانتقالات غير المباشرة المسموحة، و تساوي (3) في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة .



الشكل (2-5) : يوضح أنواع الانتقالات الإلكترونية [25].

a : مباشر مسموح b : مباشر ممنوع c : غير مباشر مسموح d : غير مباشر ممنوع

Refractive Index

5-7-2 معامل الانكسار

وهو معلمة اساسية لأي مادة بصرية عادة ما تكون معادلات ماكسويل الموجية المصدر الاساسي لاشتقاق الخصائص البصرية المهمة والتعريفات والصيغ والمفاهيم الاساسية للمواد. ويعرف على انه النسبة بين سرعة الموجة الكهرومغناطيسية في الفراغ الى سرعة الطور للموجه داخل المادة بالنسبة للمادة الضوئية الشفافة [103] ويعطى بالعلاقة الآتية :

$$n = \frac{c}{v} \text{-----(11-2)}$$

حيث ان :

n : معامل الانكسار , c : سرعة الضوء في الفراغ , v : سرعة الضوء في المادة .

يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل , بما في ذلك نوع المادة وتركيبها البلوري , حيث يتغير (n) اعتمادا على التغير في الحجم الحبيبي , حتى لو كان التركيب البلوري هو نفسه بالنسبة للمادة [104] . و يكون غير ثابت بل يعتمد على طول الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة على مادة معينة . كذلك فانه باستثناء بعض المواد فإن معامل الانكسار يتغير أيضا وفقا لاتجاه الموجات الكهرومغناطيسية في المادة وتستخدم هذه المواد لتغيير اتجاه الاستقطاب لهذه الموجات [105] و يمكن تعيين معامل الانكسار المعقد العلاقة التالية :

$$\bar{n} = n + ik \text{ -----(12-2)}$$

حيث ان :

\bar{n} : معامل الانكسار المعقد , n : معامل الانكسار الحقيقي , k : معامل الخمود (يمثل الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المعقد) .

وان كل من (n و k) يعتمد على الطول الموجي [106] . حيث أن الاستقطاب في المادة ، بسبب الإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط على المادة له مقياس لمعامل الانكسار للمادة لذلك كل ما زاد الاستقطاب زاد تأثير التأخير وكل ما زاد معامل الانكسار فإن سرعة الضوء في المادة تقل , والمواد التي لا تمتلك استقطابا لا تمتلك أي تأخير في ارجاع الضوء وبالتالي فإن معامل انكسار لها ($n = 1$) لأغلب حالات فإن معامل انكسار اكبر من واحد وقيمته تتناسب مع كثافة الوسط [107] .

Extinction coefficient

6-7-2 معامل الخمود

وهو كمية الطاقة التي تمتصها الكترونات حزمة التكافؤ عند سقوط الاشعة الكهرومغناطيسية على المادة, اي مقدار الطاقة التي أخدمتها هذه الالكترونات من الأشعة الساقطة او مقدار التوهين في طاقة الاشعة الساقطة, ويعتمد على معامل الامتصاص و الطول الموجي للأشعة الساقطة لكل مادة, ويمكن حساب معامل الخمود (k) Extinction Coefficient من العلاقة الأتية [108] :

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \text{-----(13-2)}$$

Structural Properties

8-2 الخصائص التركيبية

التقنية القياسية لدراسة الخصائص و المميزات التركيبية لأشباه الموصلات والمواد الأخرى هي حيود الأشعة السينية ، حيود الإلكترون ، تحليلات حيود النيوترونات ، أطياف رامان ، مجهر القوة الذرية (AFM) ، المسح المجهر الإلكتروني (SEM) ، المجهر الإلكتروني النافذ (TEM) ، تستخدم هذه التقنيات للحصول على معلومات التركيبية ، على سبيل المثال الحالة البلورية (مثل ما إذا كانت المادة بلورية ، متعددة البلورات ، عشوائية) ، العيوب البلورية ، الاجهاد الحاصل في المادة وتحولات الطور. تحليلات التراكيب البلورية لها أهمية كبيرة في وصف المادة. مثل التحليلات النموذجية التي يتم إجراؤها بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية ، وهناك تقنية أخرى تتضمن حيود الإلكترون والنيوترون ، وأهم المعلمات التي تحصل عليها من أنماط الحيود هي (الفاصلة d_{hkl} ، نوع الشبكة البلورية ، معلمات الشبكة) [109] .

X-ray Diffraction

1-8-2 حيود الأشعة السينية

تعد (XRD) أحد من أقوى التقنيات لتوصيف الخصائص الهيكلية لأشباه الموصلات و المواد الأخرى . وفي هذه التقنية ، يتم تشعيع العينة بحزمة موازية من الأشعة السينية (بأطوال موجية تتراوح بين حوالي 0.5 و 2 Å) ويتم الكشف عن الأشعة السينية (XRD) المتناثرة باستخدام كاشف مناسب، تعتمد على عدة عوامل مثل اتجاهات العينة والكاشف ، وعلى البنية البلورية المحددة لمادة العينة ، يمكن تسجيل نموذج XRD. يتكون هذا النموذج من قمم في كثافة الأشعة السينية المبعثرة كدالة لزاوية التشتت. (لاحظ أن القمم ترجع إلى التداخل البناء للأشعة السينية المبعثرة) . في XRD تتحرف الأشعة السينية عن طريق المادة البلورية وفقاً لقانون Bragg (laws) ، ويعطى بالعلاقة (2-17) . يوضح الشكل (2-6) حيود براك (Bragg diffraction) ، والذي يوضح أن فرق المسار بين موجات الأشعة السينية ، والتي تنعكس بشكل منتظم من مستويين متجاورين (متوازيين) ، هو $2d \sin \theta$ (لاحظ أنه في الانعكاس المنتظم ، فإن زاوية السقوط تساوي زاوية الانعكاس). يحدث التداخل البناء (ويتم ملاحظة

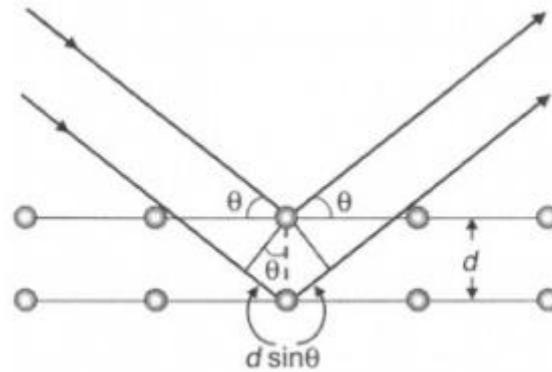
وتسجيل النقاط أو الخطوط المنحرفة) ، عندما يكون اختلاف المسار هذا عدداً لا يتجزأ من الأطوال الموجية ، أي يحدث الحيود للحالة التالية .

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ -----(17-2)}$$

حيث ان :

n : عدد صحيح ، λ : الطول الموجي للإشعاع ، d : المسافة بين المستويات الشبكية التي تحدث فيها الذروة ، θ : الزاوية بين المستويات الشبكية والحزمة الساقطة .

يمكن الحصول على معلومات حول المراحل الموجودة ، البنية البلورية ، العيوب ، أحجام البلورات ، الاتجاه البلوري ، والأجهاد [110] .



الشكل (6-2) : يمثل انعكاس براك من مستوي الشبكية [102] .

9-2 المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة

Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

هي تقنية فعالة تستخدم للحصول على معلومات مفصلة عن مورفولوجيا وتركيب وهيكل المواد المحضرة . في الفحص المجهر الإلكتروني SEM , يتم قصف العينة بحزمة من الإلكترونات . إذ تم الكشف عن فئتين من الإلكترونات: الإلكترونات الثانوية (SE)

والإلكترونات المبعثرة الخلفية (BSE) Back Scattered Electron .الإلكترونات المبعثرة المرتدة هي إلكترونات يتردد صداها بعد الاصطدام المرنة لحزمة الإلكترونات بالعينة ، مما يؤدي إلى إعادة توجيه الإلكترونات . تنشأ الإلكترونات الثانوية

من ذرات العينة وتنتج عن الاصطدام غير المرن لحزمة الإلكترون بالعينة ولها طاقة أقل من الإلكترونات المبعثرة المرتدة . نتيجة للتصادم غير المرن لحزمة الإلكترون مع سطح العينة ، يتم نقل طاقة إلكترونات حزمة الإلكترون إلى إلكترونات نطاق التوصيل وأحياناً نطاق التكافؤ للعينة الذي يفصل هذه الإلكترونات عن ذرة العينة ، وهو ما يسمى الإلكترونات الثانوية. تعود الإلكترونات المبعثرة الخلفية BSEs من نقاط أعمق للعينة وتعتمد على العدد الذري للمادة ، فكلما زاد العدد الذري ، تظهر المادة في الصورة الأكثر إشراقاً [103] .



الفصل الثالث

الجانب العملي

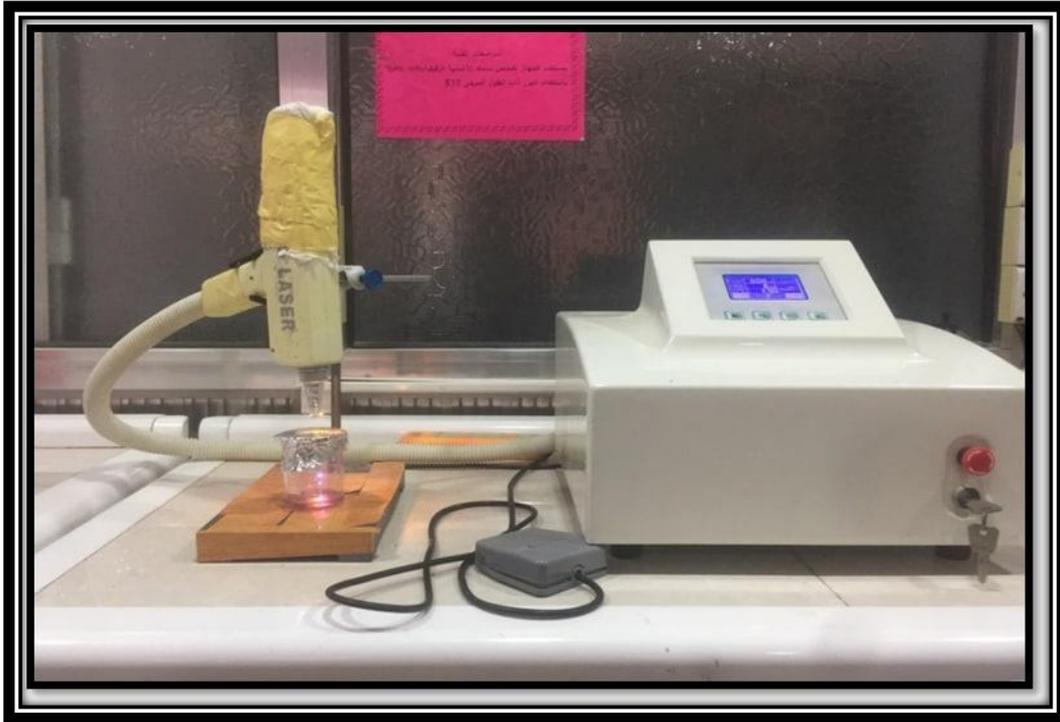


Introduction**1-3 المقدمة**

يتضمن هذا الفصل وصف عمليات تحضير العينات التي أجريت و الأجهزة المستخدمة في البحث ، متضمنة تهيئة الأفراس لمادة (SiO_2 و Fe_2O_3) ، و تحضير الصبغة العضوية وبتراكيز مختلفة ، كذلك تضمن الأجهزة المستخدمة لأجراء الفحوصات التركيبية و البصرية و المورفولوجيا وهي : منظومة حيود الأشعة السينية XRD ، المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة FE-SEM ، مطيافية امتصاص الأشعة المرئية - فوق البنفسجية UV-Vis spectroscopy .

Laser Ablation System**2-3 منظومة الاستئصال بالليزر النبضي**

يوضح الشكل (1-3) جهاز الليزر النبضي لاستئصال الجسيمات النانوية لهدف صلب مغمور في محاليل مختلفة . مصدر الليزر المستخدم هو ليزر (Nd-YAG Q-switch) ، يجهز نبضات للطول الموجي (1064 nm) ، مع أقصى طاقة (260 mJ) لكل نبضة . أمد النبضة (7 nm) ومعدل تكرار (6HZ) ، و قطر الحزمة الفعال هو (5mm) ، التي تستخدم لاستئصال الليزري والعدسة المستخدمة تكون ذات بعد بؤري (25cm) ، لتحقيق فلونيس (Flounce) عالي لليزر .



الشكل (1-3): ليزر Q-switch Nd: YAG.

Preparation of Samples

3-3 تحضير النماذج

Nanoparticles preparation

3-3-1 تحضير الجسيمات النانوية

3-3-1-1 تحضير الجسيمات النانوية $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ NPs}$ و $\text{SiO}_2 \text{ NPs}$

تم تحضير نوعين مختلفين من الجسيمات النانوية ($\text{SiO}_2 \text{ NPs}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ NPs}$) (Purity >99.99%, sigma Aldrich, Germany) وسمك القرص يبلغ (0.5mm) عن طريق تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (LAL), باستخدام ليزر Q-switched Nd:YAG first harmonic مع طاقة ثابتة (260mJ) و بعدد نبضات مختلفة (300p,400p,500p), وبدرجة حرارة الغرفة. من خلال عملية التحضير باستخدام طريقة (LAL), تم تركيز ضوء الليزر على عدسة ذات انعكاسية عالية على هدف معدني Fe_2O_3 و SiO_2 في ماء مقطر مقداره 7ml.

2-1-3-3 تحضير الجسيمات النانوية (لب / قشرة) $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ و $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$

تم تحضير نوعين من الجسيمات النانوية ذات القشرة - لب هما $(\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2, \text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3)$ بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL).

تم استخدام طريقة الاستئصال (PLAL) بخطوتين two-steps: أولاً , تحضير $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ وذلك من خلال غمر هدف قرص اوكسيد الحديد (Fe_2O_3) في كمية من الماء المقطر بحدود (7ml) لإنتاج الجسيمات النانوية الأساسية اللب (core) بعدد نبضات (500p) وبعد ذلك رفع قرص Fe_2O_3 ووضع قرص SiO_2 كقشرة بعدد نبضات (100p) , اي (200p, 300p) , اي 500@300 p, 500@200 p, 500@100 p. ثانياً, نفس الطريقة اجريت لتكوين $(\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3)$ تم غمر هدف قرص (SiO_2) في الماء المقطر لإنتاج الجسيمات النانوية الأساسية اللب (core) بعدد نبضات (500p) وبعد ذلك رفع قرص SiO_2 ووضع قرص Fe_2O_3 كقشرة بعدد نبضات (100p,200p,300p) , اي 500@300p, 500@200p, 500@100p, والغرض من اختلاف عدد نبضات القشرة هو دراسة افضل نتيجة ممكنة لتحقيق هدف البحث .

3 - 3 - 2 تحضير صبغة الميثيل البرتقالي (MO)

لتحضير محلول من مادة معينة بتركيز محدد يتم اذابة كمية مناسبة من المادة في حجم معين من المذيب , ولتحضير محلول من صبغة الميثيل البرتقالي (Methyl Orange) بتركيز (10^{-4} M) , تم اذابة (0.0654 mg) من مسحوق الصبغة (MO) بحجم (20ml) لمذيب الايثانول وحسب المعادلة الآتية [111] :

$$W_m = \frac{C \times V \times M_w}{1000} \text{-----(1-3)}$$

حيث أن :-

W_m : وزن الصبغة اللازمة لنحصل على التركيز المطلوب بوحدة (mg) .

C : التركيز المراد تحضيره بوحدة (M) .

V: حجم المذيب اللازم اضافته الى المادة (ml) .

M_w : الوزن الجزيئي للصبغة (g/mol).

وللحصول على محاليل مخففة أخف من التركيز الذي تم تحضيره , يتم إضافة حجم معين من المذيب نفسه الى حجم معين من ذلك التركيز العالي من خلال استخدام العلاقة ادناه [111] :

$$C_1V_1=C_2V_2\text{-----}(2-3)$$

يمثل :- C_1 : التركيز الاول .

C_2 : التركيز الثاني .

V_1 : الحجم اللازم من التركيز الاول .

V_2 : الحجم اللازم من التركيز الاول لكي يتم الحصول على التركيز الثاني .

قمنا بتخفيف التركيز العالي ($10^{-4}M$) الى ($1*10^{-5}$, $2.5*10^{-5}$, $5*10^{-5}$, $7.5*10^{-5}$ M) . وتم أخذ طيف الامتصاص لهذه التراكيز المختلفة من الصبغة بواسطة مطياف UV-Visible spectrometer لاختيار افضل تركيز لكل منها , والذي سيتم استخدامه في عملنا .

4-3 دمج الصبغة مع المادة النانوية

بعد تحضير الصبغة بتراكيز مختلفة ($1*10^{-5}$, $2.5*10^{-5}$, $5*10^{-5}$, $7.5*10^{-5}$ M) وكذلك الجسيمات النانوية بأنواع وأحجام وتركيزات مختلفة , تم اختيار افضل تركيز من الصبغة وهو ($5*10^{-5}M$) , لأن افضل امتصاصية من بين التراكيز الأخرى وخطه بأنواع وتركيزات مختلفة من الجسيمات النانوية لغرض تقليل الملوثات .

3-5 المواد الكيميائية المستخدمة في الجزء العملي

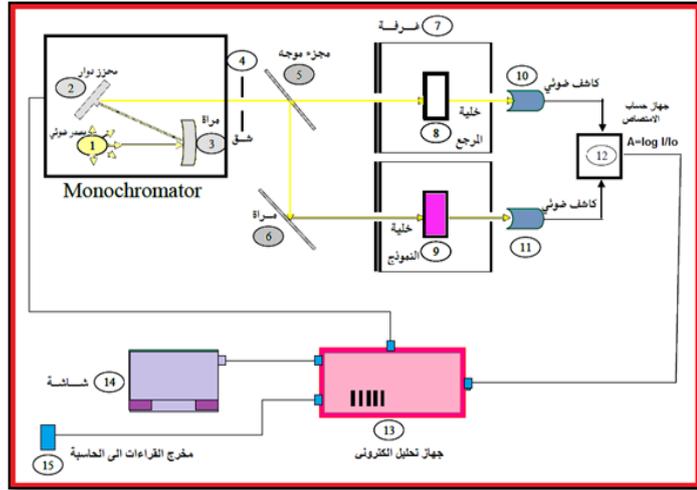
Material	Chemical Formal	Company and Country	Purity
Methylene Orange	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ 327.33 g/mol	Sigma – Aldrich, USA	Without further purification
Iron Oxide	Fe_2O_3	Sigma –Aldrich, Germany	99.9%
Silicon oxide	SiO_2	Sigma -Aldrich, Germany	99.9%
Ethanol	C_2H_6O 46.07 g/mol	Sigma-Aldrich, Germany	99.9%
Distilled water	H_2O 18 g/mol	-----	-----

3-6 الأجهزة البصرية

Absorption Spectrometry

3-6-1 قياس طيف الامتصاص

تم قياس طيف الامتصاص باستخدام مطياف (Spectrophotometer UV-VIS) حيث يتم قياس الامتصاصية ضمن المدى (900 – 190 nm) في هذه الدراسة تم استخدام المطياف (CECIL CE 7200(ENGLAND) الموجود في جامعة بابل / كلية العلوم للنبات/ قسم فيزياء الليزر (مختبر الليزر المتقدم). الشكل (2-3) يوضح جهاز المطياف ومبدأ عمله .



الشكل (2-3) : مخطط وصورة جهاز فحص الامتصاصية .

يحتوي الجهاز على مصدرين للتهيج هما مصباح التنكستن (Tungsten lamp) ومصباح الديوتيريوم (Deuterium lamp) حيث ان مصباح الديوتيريوم يتكون من انتفاخ من الكوارتز ، يحتوي على بعض الديوتيريوم ، وقطبين معدنيين لتدمير تيار. وبمجرد مرور تيار كاف بين القطبين ، حيث ان بعض جزيئات الديوتيريوم تنتقل من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة ، ثم تعود إلى الحالة الأرضية بعد أن تنفكك ، وينبعث شعاع من الأطوال الموجية في المدى من 190-360 nm . اما في مصباح التنكستن يتكون من انتفاخ زجاجي مفرغ من الهواء ، ويحتوي على خيط (filament) دقيق من التنكستن (يتحمل حرارة عالية جداً). عندما يمر تيار في خيط التنكستن فإنه يسخن ويتوهج ، معطياً طيفاً مستمراً من الأطوال الموجية من 360-1100 nm ، أي ما يغطي منطقة المرئية بالكامل ويمتد جزئياً إلى منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة.

وللتحقق من فحص الامتصاصية لسائل الصبغة نضع خلية من الكوارتز بسمك (1cm) تملئ بالمذيب المستخدم أمام الشعاع القادم من المصدر ونضع خلية ثانية نفس الخلية الأولى مملوءة بالصبغة المذابة المراد فحص امتصاصيتها أمام الشعاع القادم من المصدر أيضاً [112].

3-7 الاجهزة التركيبية والمورفولوجيا

3-7-1 قياس حيود الاشعة السينية (XRD)

استخدمنا جهاز حيود الاشعة السينية (نوع XRD-6000 , ياباني المنشأ , الشركة المصنعة (SHIMADZU) الموجود في كلية التربية ابن الهيثم / جامعة بغداد) من أجل معرفة خصائص التركيب وطبيعة نمو البلوري للعينات المرسبة والموضحة في الجدول (3-1) , والشكل (3-3) يمثل جهاز حيود الاشعة السينية . يمكن تقدير حجم البلوري (D) للمواد المحضرة التي تلعب دوراً مهماً في خصائص المواد بسهولة من طيف الاشعة السينية عن طريق العرض الكامل بنصف الحد الاقصى (FWHM) التي يمكن حسابها بواسطة علاقة شرر (Scherrer) [113] .

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \text{-----(3-3)}$$

حيث ان :

D: يمثل الحجم البلوري .

k : هو ثابت شرر او ما يسمى عامل الشكل ، لأنه يعتمد على شكل البلورة وقيمته هي (0.9).

λ : يمثل الطول الموجي لـ XRD الساقطة ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

β : تمثل العرض الكامل عند منتصف الشدة العظمى (Full Width at Half Maximum(FWHM)) .

θ : تمثل زاوية الحيود براك Bragg's لذروة XRD .

الجدول (1-3) : العينات المحضرة التي تم فحصها

Sample	No. of pulse
Fe_2O_3	300
SiO_2	300
$Fe_2O_3@SiO_2$	500@300
$SiO_2@Fe_2O_3$	500@300

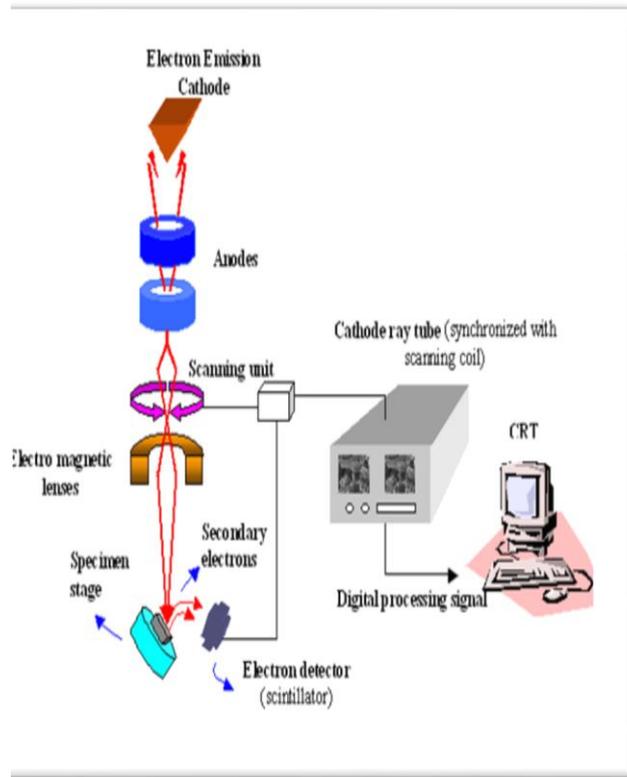


الشكل (3-3) : يوضح جهاز حيود الاشعة السينية .

2-7-3 المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة

Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

تمت دراسة حجم الجزيئات وأشكالها والبنى النانوية المعدة بواسطة استخدام المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة (FE-SEM). حيث تم ترسيب بضع قطرات من Fe_2O_3 , SiO_2 , $Fe_2O_3@SiO_2$, $SiO_2@Fe_2O_3$ على شرائح زجاجية وترك لتجف لاختبار (FE-SEM) من العينات. يوضح الشكل (4-3) صورة المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة المستخدم في البحث ذي المواصفات (type - S - 1640 HITACHI company Japan).



الشكل (4-3): مخطط وصورة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح عالي الدقة FE-SEM.

8-3 تأثير شدة الليزر على عملية التحلل الضوئي المحفز لصبغة الميثيل البرتقالي

تم اجراء العديد من التجارب لدراسة تأثير شدة الليزر المستخدم على عملية التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) , ولحساب النسبة المئوية لكفاءة التحلل الضوئي photocatalytic degradation efficiency% لصبغة MO باستخدام المعادلة (4-3) إلى جانب وقت التحلل ، ترتبط كفاءة التحلل ارتباطاً وثيقاً بكمية المواد التحفيزية الضوئية المستخدمة في الدراسة . حيث يتم تعريف كفاءة التحلل لكل كتلة أو لكل منطقة على أنها كفاءة تدهور مقسومة على الكتلة أو مساحة سطح الأقطاب الكهربائية المعرضة للإضاءة ، على التوالي [114,115] .

$$\text{PDE}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad \text{----- (4-3)}$$

حيث ان : A_0 و A_t هو تركيز المادة المتفاعلة عند $t = 0$ و $t = t$.



الفصل الرابع

النتائج والمناقشة



1-4 المقدمة

Introduction

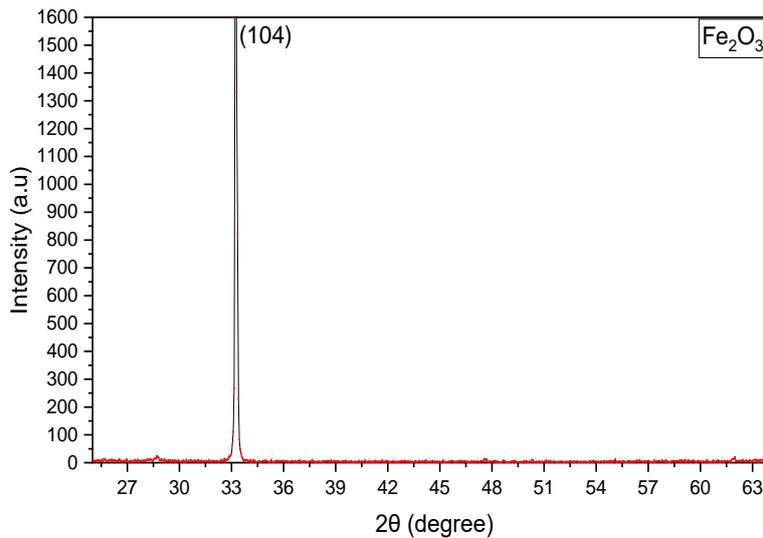
في هذا الفصل سيتم استعراض نتائج فحوصات الخصائص التركيبية التي تم استحصالها من خلال (XRD, FE-SEM) والبصرية التي تم الحصول عليها من خلال جهاز مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-Visible Spectrophotometer) , لـ (Fe_2O_3 , SiO_2 , $(Fe_2O_3@SiO_2)$, $(SiO_2@Fe_2O_3)$) ومناقشتها .

2-4 الخصائص التركيبية (Structural Properties):

1-2-4 نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (XRD)

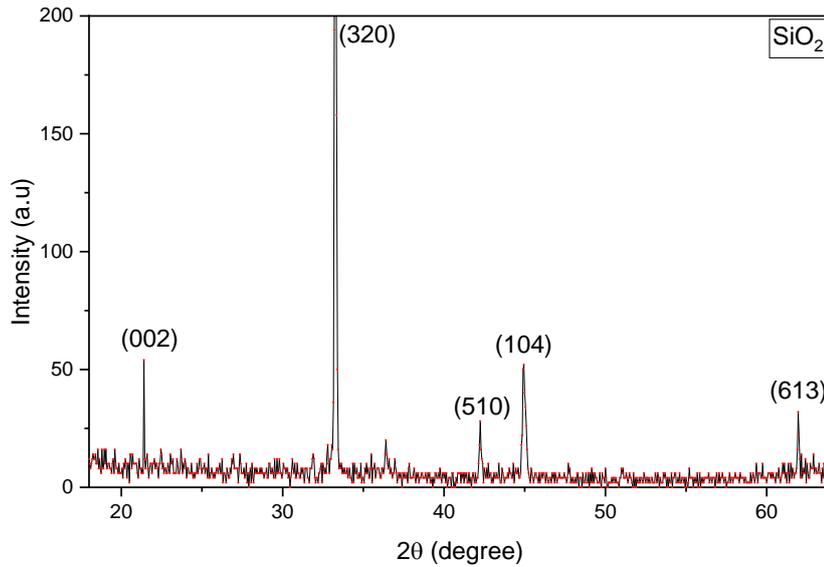
Results of X-Ray Diffraction measurements

تم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري لكل من أكسيد الحديد , أكسيد السيليكون , $(Fe_2O_3@SiO_2)$, و $(SiO_2@Fe_2O_3)$. يوضح الشكل (1-4) طيف حيود الأشعة السينية لأوكسيد الحديد (Fe_2O_3) حيث اظهر قمة حيود عند $2\theta=33.273^\circ$ وباتجاهية عند المستوي (104) وبتركيب سداسي الشكل وتتوافق مع البطاقة الدولية المرقمة [116] (JCPDS card no. 33- 0664).



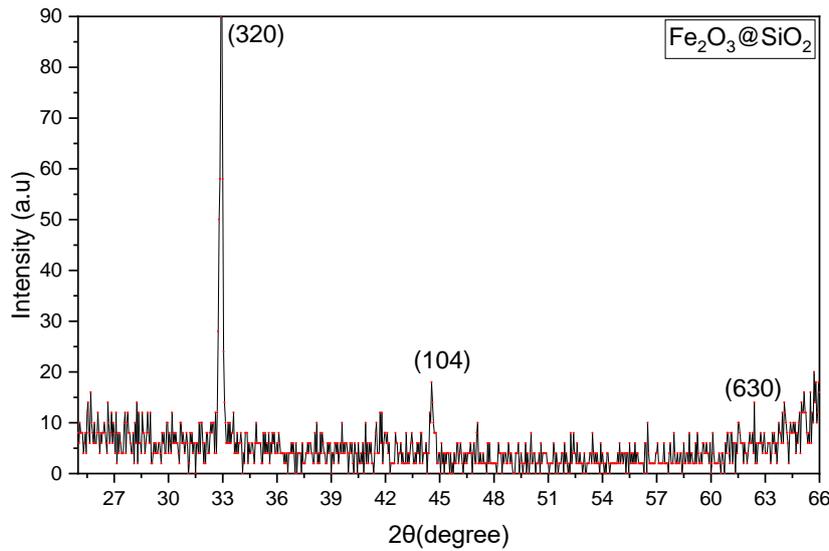
الشكل (1-4): يوضح حيود الأشعة السينية لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 .

يوضح الشكل (2-4) طيف حيود الأشعة السينية لأوكسيد السيليكون (SiO_2) حيث اظهر قمة حيود عند $2\theta = 21.397^\circ, 33.255^\circ, 44.966^\circ$ والمقابلة للمستويات (002), (320), (104) على التوالي, ان المادة المتكونة (SiO_2) لها بنية بلورية سداسية وتتوافق مع البطاقة الدولية المرقمة [117] (ICDD card no. 45-0131).



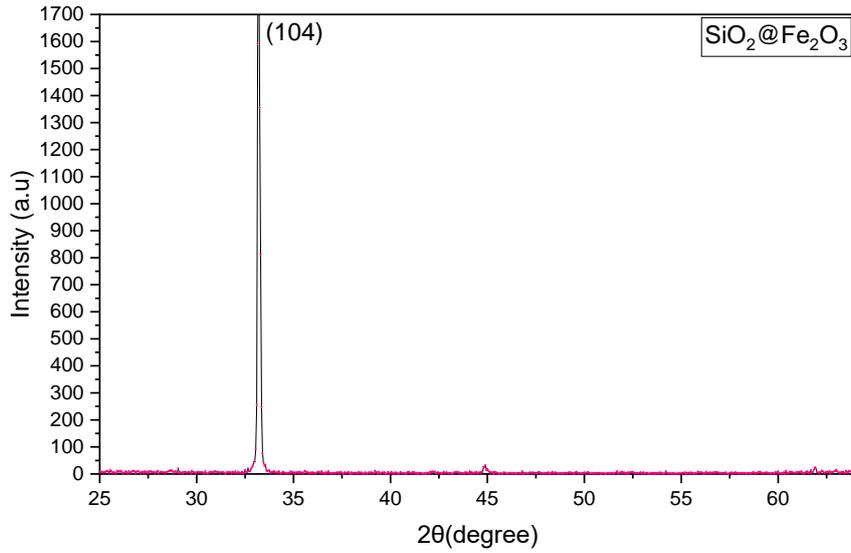
الشكل (2-4): يوضح حيود الأشعة السينية لأوكسيد السيليكون .

نلاحظ من الشكل (3-4) عند تكوين $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ ان اعظم قمة عند $(2\theta = 32.893^\circ, 44.601^\circ)$ عند الاتجاهية (104) (320) على التوالي. الشكل يبين تطابق تركيب $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ مع تركيب SiO_2 وبحسب البطاقة المرقمة (ICDD card no. 45-0131). ولم يتم اكتشاف قمم حيود Fe_2O_3 وتنتمي جميع القمم إلى SiO_2 لأن جسيمات SiO_2 النانوية غطت بشكل كامل على جسيمات Fe_2O_3 ، وهذا يشكل التكوين لب – قشرة. و يعد هذا السلوك لأوكسيد السيليكون SiO_2 مطابق لسلوك اوكسيد الحديد مع الذهب [118] و كذلك لا تُظهر مخططات الحيود أي تحول في الذروة عند الطلاء والتشغيل في $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -glycine [119].



الشكل (3-4) : يمثل حيود الاشعة السينية لـ $Fe_2O_3@SiO_2$.

الشكل (4-4) يمثل التحليل الطيفي لحيود الاشعة السينية لمركب $SiO_2@Fe_2O_3$. نلاحظ من الشكل ان اعظم قمة $2\theta=33.216^\circ$ والاتجاهية (104) وهذه تتوافق مع بطاقة Fe_2O_3 المرقمة (JCPDS card no. 33-0664). ولم يتم اكتشاف قمم حيود SiO_2 حيث هذه القمه تنتمي إلى Fe_2O_3 ، لأن جسيمات Fe_2O_3 النانوية غطت بشكل كامل جسيمات SiO_2 [118,120]. لم يتم ملاحظة أي ذروة مقابلة لمركب $Si-Fe$ ، وهذا يؤكد بان المواد تحتفظ بتركيبتها الهيكلية وبالتالي من المتوقع أن تتشكل مركب نانوي وهذه النتيجة تتوافق مع نتائج لبحوث ودراسات أخرى [121].



الشكل (4-4): يمثل حيود الاشعة السينية لـ $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

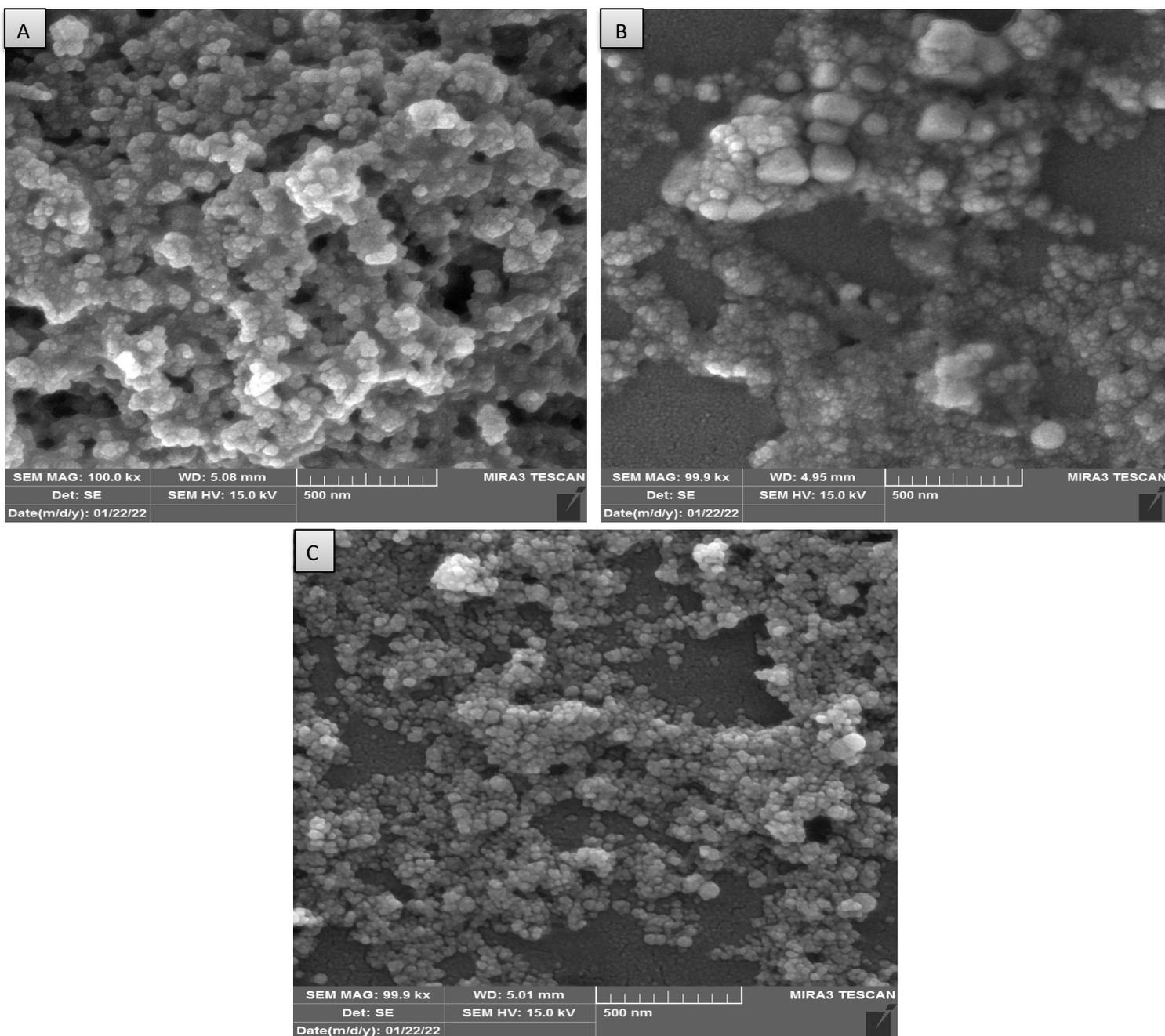
وتم حساب الحجم البلوري للمواد المحضرة باستخدام معادلة شرر بعد تحويل الزاوية من مقياس درجة الى نصف قطرية وكما هو موضح في الجدول (4-1). ونلاحظ من الجدول ان جميع المواد المحضرة ذات حجم بلوري ضمن المدى النانوي. كما نلاحظ عند استخدام اوكسيد الحديد Fe_2O_3 كقشرة $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ وتكون اعلى قيمة للحجم البلوري لأوكسيد الحديد وهذا يطابق ما توصل اليه الباحث Abdelmajid Lassoued وجماعته [122], وهي قيمة متوقعة كون اوكسيد الحديد قيمة الحجم البلوري له اكبر من اوكسيد السليكون لوحده. نلاحظ وجود ازاحة بسيطة في 2θ كما موضح في الجدول (4-1) نحو زاوية أعلى مع زيادة سمك الغلاف. يتعلق التحول في موضع الذروة بانخفاض ثابت الشبيكة عند تشكل القشرة / لب وهذا ناجم عن الاجهاد strain الذي ينشأ من عدم توافق الشبيكة lattice mismatched اثناء نمو القشرة وهذا التفسير يتفق مع بحوث اخرى [123,124].

الجدول (1-4): قيم منتصف العرض عند أعلى شدة والحجوم البلورية .

Sample	2 Theta (deg.)	FWHM	Crystallite Size (nm)
Fe ₂ O ₃	33.273	0.315	26.3
SiO ₂	33.255	0.375	22.1
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	33.216	0.251	33

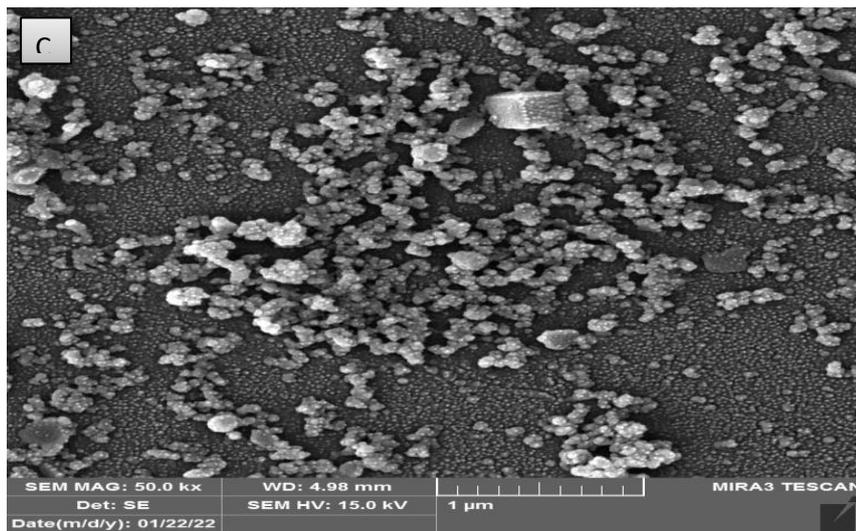
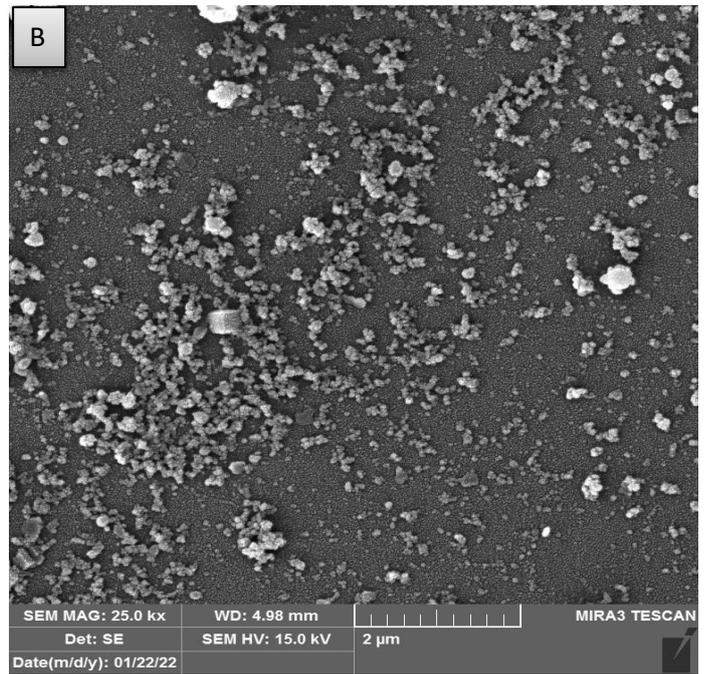
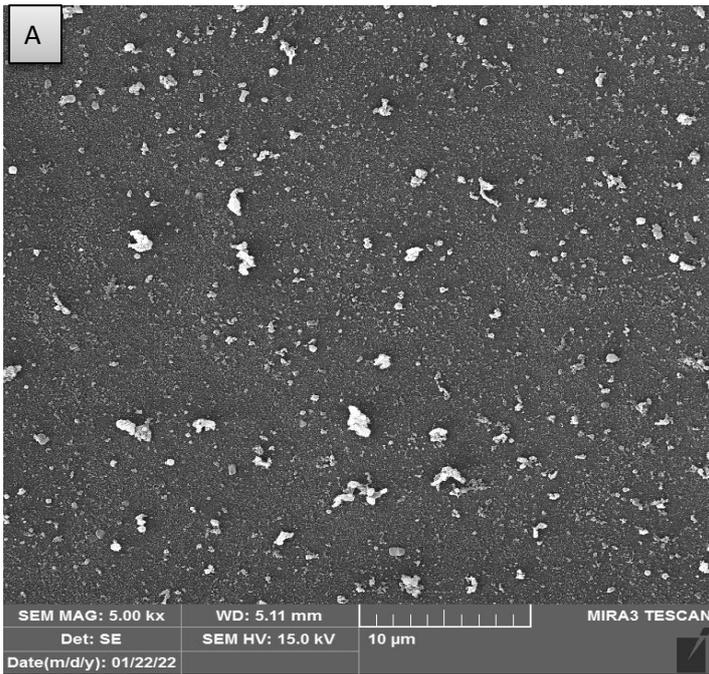
2-2-4 نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح عالي الدقة (FE-SEM)

تمت دراسة مورفولوجيا السطح والتركيب للمواد المحضرة باستخدام الجهاز FE-SEM . يوضح الشكل (4-5) صورة FE-SEM لأوكسيد الحديد (Fe₂O₃) المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر, حيث ان (A) صورة FE-SEM لأوكسيد الحديد (Fe₂O₃) عند عدد نبضات 300p و (B) صورة FE-SEM لأوكسيد الحديد (Fe₂O₃) عند عدد نبضات 400p و (C) صورة FE-SEM لأوكسيد الحديد (Fe₂O₃) عند عدد نبضات 500p ، حيث لوحظ يزداد تركيز المادة النانوية داخل السائل بزيادة عدد نبضات الليزر الساقطة على الهدف عند طاقة ثابتة ، كما تبين أن شكل هذه الجسيمات النانوية تمتلك شكل شبة كروي . حيث تبين من خلال الفحص ان حجم الجسيمات النانوية Fe₂O₃ بقطر حوالي (60-80nm) حيث تتوافق هذه النتيجة بشكل مقبول مع نتائج لبحوث اخرى [125,126].



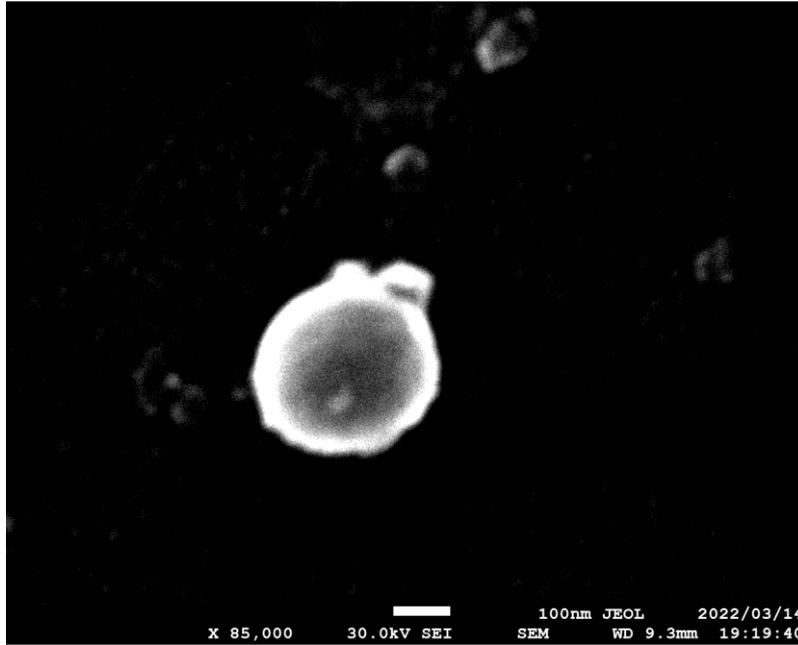
الشكل (4 - 5) : صورة FESEM لأوكسيد الحديد .

وتحت الظروف نفسها التي حضرت فيها دقائق اوكسيد الحديد النانوية Fe_2O_3 تم تحضير دقائق اوكسيد السيليكون النانوية SiO_2 . يوضح الشكل (6-4) صورة FE-SEM لأوكسيد السيليكون SiO_2 , حيث ان (A) تمثل صورة FE-SEM لأوكسيد السيليكون SiO_2 عند عدد نبضات 300p و (B) تمثل صورة FE-SEM لأوكسيد السيليكون SiO_2 عند عدد نبضات 400p و (C) تمثل صورة FE-SEM لأوكسيد السيليكون SiO_2 عند عدد نبضات 500p نلاحظ تجمع الجسيمات يكون بشكل غير منتظم ويكون شكلها ايضا شبه كروي و حجم الجسيمات النانوية SiO_2 حوالي (80-100)nm.



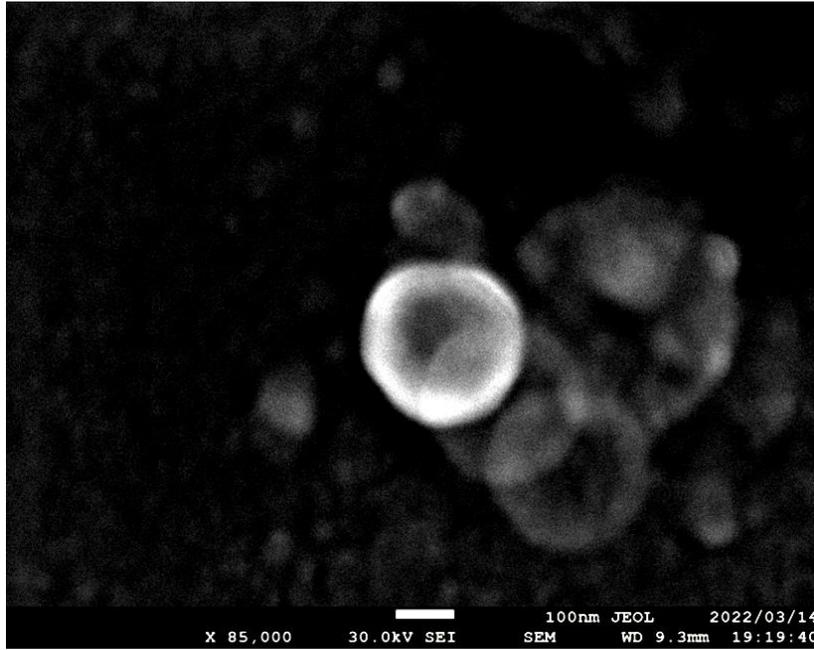
الشكل (6-4): صورة FESEM لأوكسيد السيليكون .

الشكل (7-4) يوضح صورة FE-SEM للقشرة - لب $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, نلاحظ من الشكل أن حجم الجسيمات النانوية لأوكسيد الحديد (80nm) بينما حجم اوكسيد السليكون حوالي (20nm) , وهذا الحجم يعتمد على عدد نبضات الليزر المتولدة منها اللب (Fe_2O_3) التي كانت 500p وعدد النبضات المتولدة منها القشرة (SiO_2) بحدود 300p , وسمك القشرة في هذا النمط له خاصية بصرية جيدة نظرًا لتفاعل الضوء مع سطح الجسيمات النانوية , يمكن للفوتون أن يصل إلى لب الجسيمات النانوية [127].



الشكل (7-4): صورة FESEM لـ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

الشكل (8-4) يوضح صورة FE-SEM لقشرة - لب $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$, نلاحظ من الشكل ان حجم الجسيمات النانوية SiO_2 (90nm) بينما حجم Fe_2O_3 حوالي (25nm) , وهذا الحجم يعتمد على عدد نبضات الليزر المتولدة منها اللب (SiO_2) التي كانت 500p وعدد النبضات المتولدة منها القشرة (Fe_2O_3) بحدود 300p . من الشكل نلاحظ ان تركيب القشرة / لب يزداد انتشاره وبذلك تزداد المساحة السطحية للمادة المازة للصبغة وهذا يتوافق مع ما استنتجته Sini Kuriakose وجماعتها [128] .



الشكل (8-4): صورة FESEM لـ $\text{SiO}_2@Fe_2O_3$.

Optical Characterizations

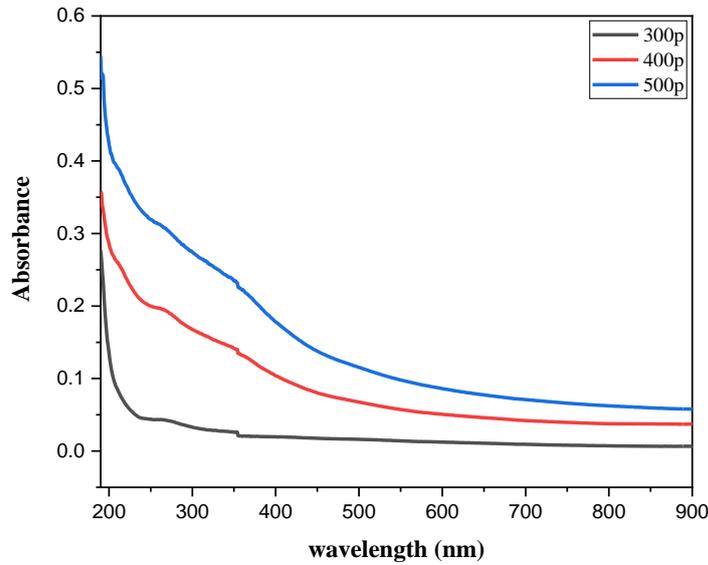
3-4 الخصائص البصرية

1-3-4 طيف الامتصاص

تم قياس اطياف الامتصاص لعينات Fe_2O_3Nps , SiO_2Nps , $Fe_2O_3@SiO_2$ باستخدام مقياس الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية ويظهر سلوكهم في الاشكال ادناه .

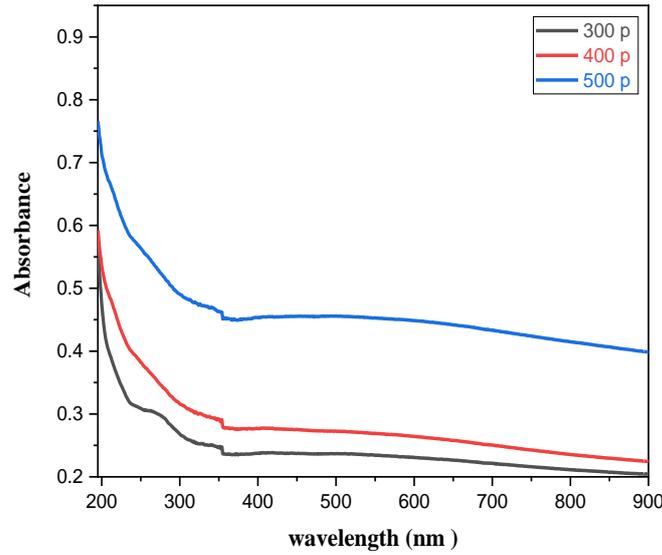
حيث يوضح الشكل (9-4) طيف الامتصاص كدالة لطول الموجي لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 ، حيث اظهرت المادة النانوية Fe_2O_3 المحضرة بعدد نبضات مختلف وبطاقة ثابتة، ان ذروه طيف الامتصاص تزداد بزيادة عدد النبضات المسلطة على الهدف، وهذا يرجع الى أن زيادة عدد نبضات الليزر تساهم في زيادة احداث العيوب induced defects ولزيادة مستويات الطاقة بين حزمتي التوصيل والتكافؤ وهذه النتيجة توافقت مع نتائج سابقة لبحوث اخرى [129,130].

و تقع حافة الامتصاص عند الطول الموجي (275nm). الشكل يوضح أن هنالك ازاحة في حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الأعلى (red shift (bathochromic effect) وهذه النتيجة تتوافق مع بحوث أخرى [131] وهذا يشير الى امكانية التنبؤ بانخفاض فجوة الطاقة [132] , وهذا يشير الى زيادة في تركيز Fe_2O_3 [133] .



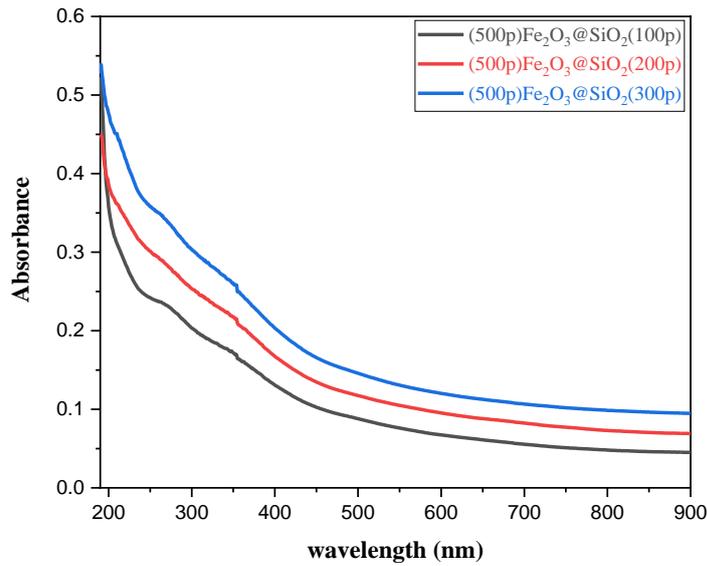
الشكل (4-9): طيف الامتصاص لأوكسيد الحديد .

الشكل (4-10) يوضح طيف الامتصاص كدالة للطول الموجي لأوكسيد السيليكون وحافة الامتصاص تقع عند الطول الموجي (250nm) وهذه النتيجة مقاربة لما جاء به الباحث [134]. الشكل يوضح أن هنالك ازاحة نحو الأطوال الموجية العالية (red shift) ان هذه الازاحة قد تشير إلى زيادة في اقطار الجسيمات النانوية وهذا يتوافق مع ما توصلت إليه بعض الابحاث [135] كما يؤيد ما توصلنا اليه من النتائج في الفحوصات التركيبية.



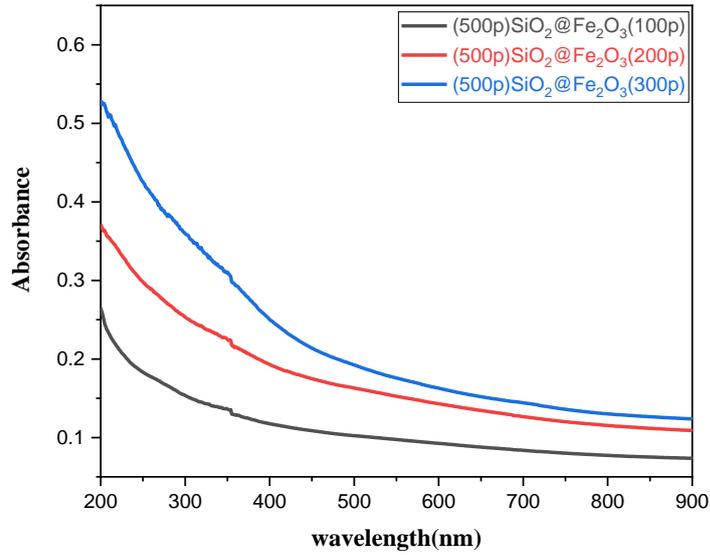
الشكل (10-4): طيف امتصاص لأوكسيد السيليكون .

الشكل (11-4) يوضح طيف الامتصاص لقرشرة - لب $Fe_2O_3@SiO_2$ مع ثلاثة تراكيز مختلفة للقرشرة Shell، حيث يوضح الشكل أن هنالك حافة امتصاص تقع عند الطول الموجي (260nm) , يتضح من الشكل ان طيف الامتصاص يزداد مع زيادة عدد نبضات الليزر المسلطة على الهدف ، وذلك لزيادة انتاج الجسيمات النانوية التي تتجمع حول بقعة الليزر وعندما يكون عدد الجسيمات كبير بصورة كافية يقوم بحجب شعاع الليزر عن الهدف وبذلك تتوقف الزيادة في عدد الجسيمات النانوية المتكونة الى أن تصبح الامتصاصية ثابتة [136,137].

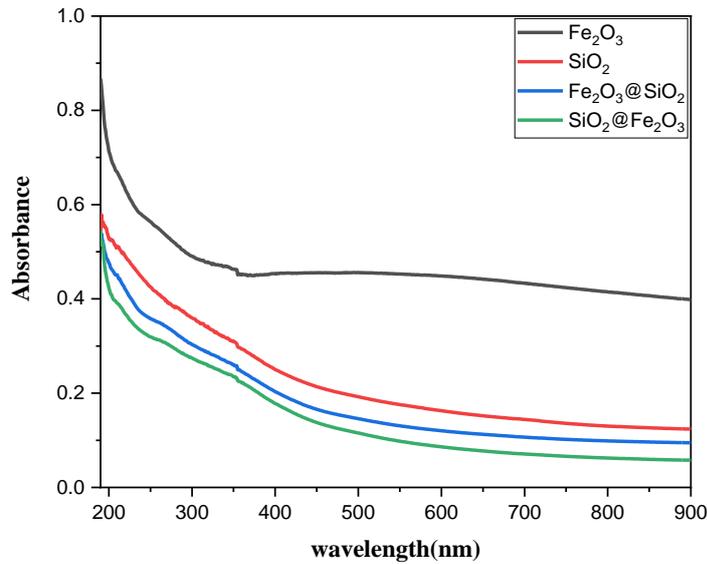


الشكل (11-4): طيف امتصاص لـ $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

يوضح الشكل (12-4) طيف الامتصاص لقطرة - لب $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ و تقع حافة الامتصاص عند الطول الموجي (267nm)، إذ إن التغير بحافة الامتصاص نحو الاطوال الموجية العالية. كما نلاحظ أنه كلما زادت عدد نبضات الليزر تزداد شدة الامتصاص المركب النانوي، و ذلك بسبب زيادة حجم الجزيئات الموجودة بطريق الشعاع و بالتالي تزداد شدة الامتصاصية و هذا يتوافق مع قانون بير - لامبرت، ان زيادة الامتصاصية بزيادة تركيز المضاف من المادة النانوية مشاهدات رصدتها كثير من البحوث [138].



الشكل (4-12): طيف امتصاص لـ $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

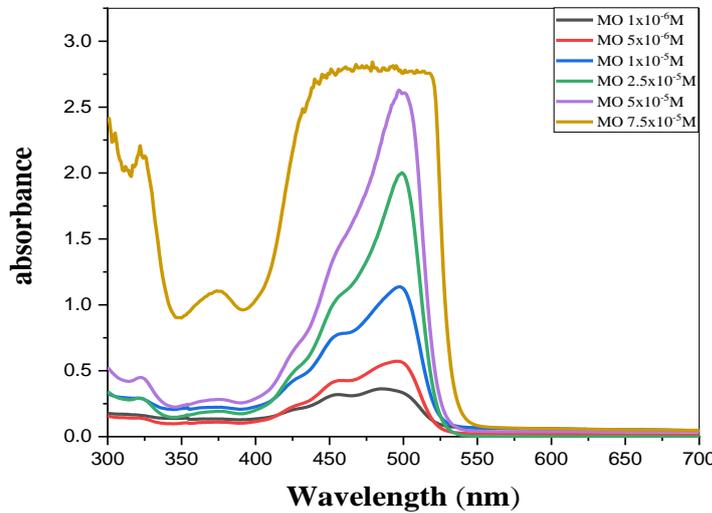


الشكل (4-13): طيف الامتصاص عند اعلى تركيز لجميع المواد المحضرة .

بصوره عامة أن الازاحة نحو الاطوال الموجية الأعلى Red shift وانخفاض طيف الامتصاص يشير الى احتمال وجود تفاعل كيميائي عند تشكيل تركيب القشرة – لب وهذا ما يشير الى وجود خصائص فيزيائية او كيميائية جديدة قد لا تمتلكها المكونات قبل تكوين القشرة - لب وهذا الاستنتاج يتوافق مع استنتاج ETH Zurich وجماعته [139] .

4-3-2 طيف امتصاص صبغة الميثيل البرتقالي (MO)

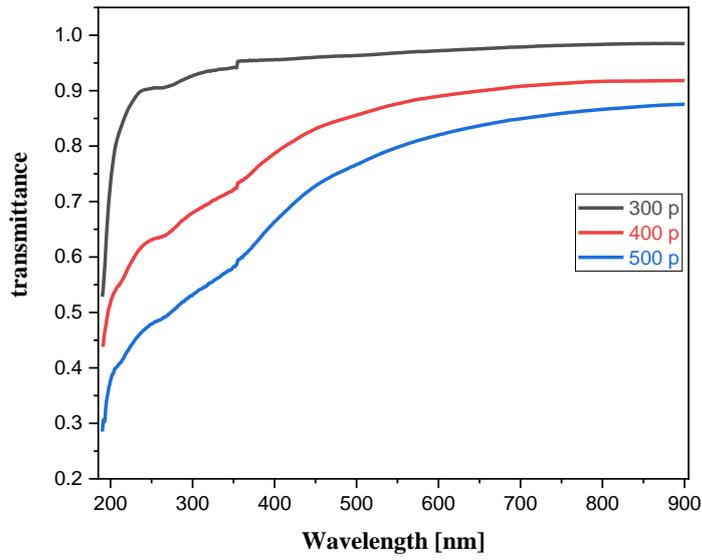
نلاحظ من الشكل (4-14) ان طيف الامتصاص لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) يزداد كلما أزداد تركيز الصبغة , وان اطياف الامتصاص لجميع التراكيز تقع ضمن المدى (497 nm) وهذا المدى يقارب ما وجدته Uthpala M. Garusinghe وجماعته [140], حيث تم تسجيل طيف الامتصاص لصبغة الميثيل البرتقالي باستخدام محلل طيفي UV-VIS, وتم اختيار افضل تركيز من بين التراكيز (5×10^{-5} M).



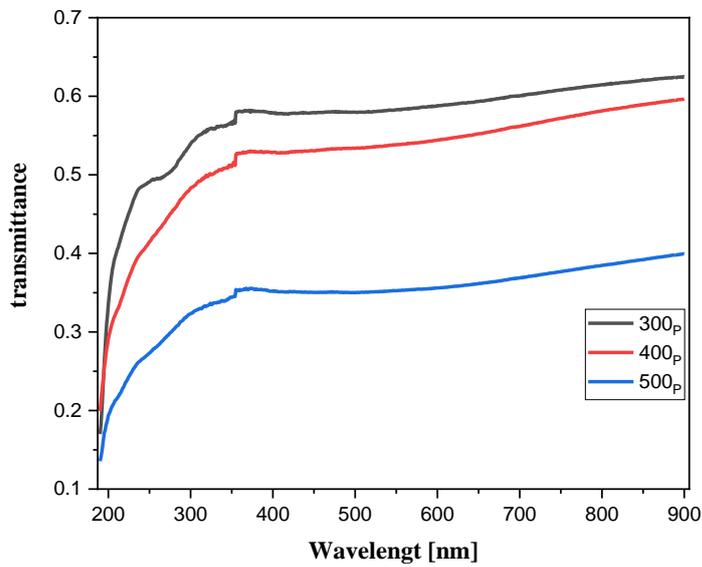
الشكل (4-14): طيف امتصاص صبغة الميثيل البرتقالي (MO).

4-3-3 النفاذية Transmittance

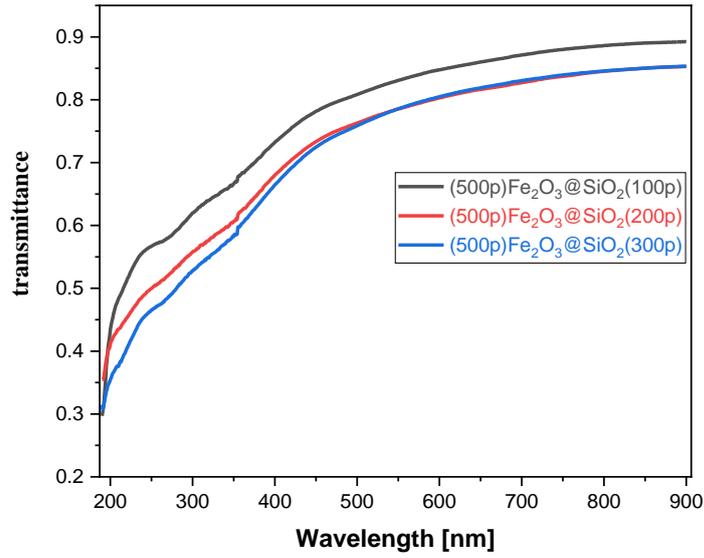
يظهر منحنى النفاذية للعينات كافة سلوكا معاكسا للامتصاصية , حيث تبدأ زيادة المنحنى عند الطول الموجي (350nm) ثم يميل الى التشعب بعد الطول الموجي (500nm), حيث ان النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي , إن هذه النتائج فيما يتعلق بالنفاذية مقابل الطول الموجي مقارنة لكثير من البحوث [141]. كما يلاحظ ان النفاذية تقل بزيادة عدد نبضات الليزر المسلطة على الهدف كما رصدت هذه النتيجة من قبل T. Lippert وجماعته [142,143].



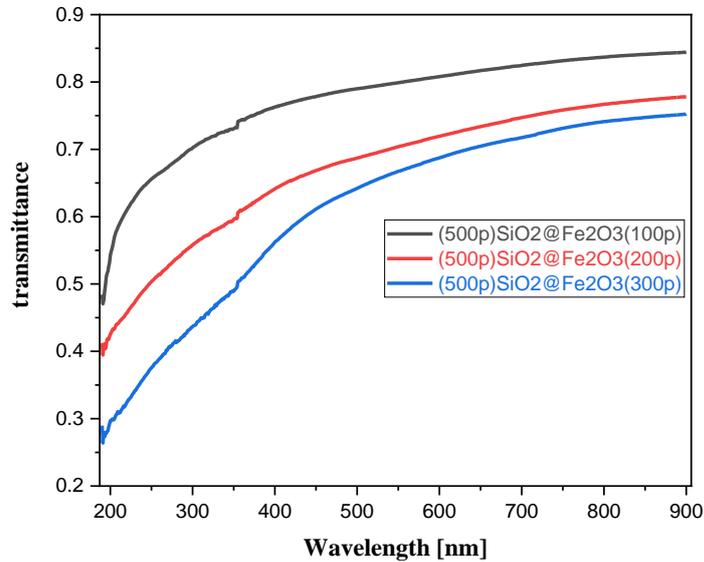
الشكل (4-15): النفاذية كدالة لطول الموجي لأوكسيد الحديد .



الشكل (4-16): النفاذية كدالة لطول الموجي لأوكسيد السيليكون .



الشكل (17-4): النفاذية كدالة لطول الموجي لقشرة لب $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

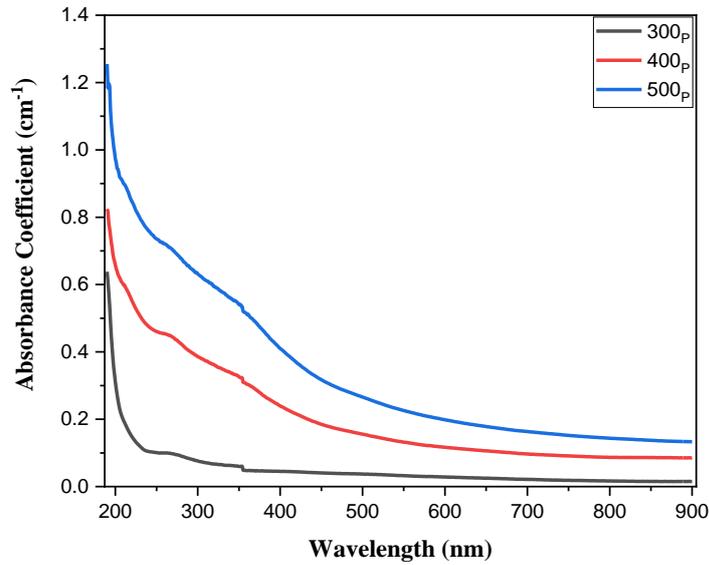


الشكل (18-4): النفاذية كدالة لطول الموجي لقشرة لب $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

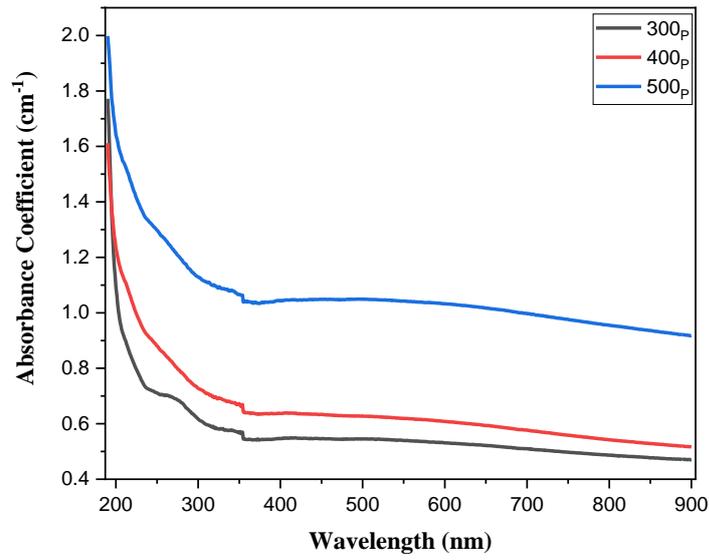
توضح الاشكال (15-4), (16-4), (17-4), و(18-4) ان جميع المواد المحضرة لها سلوك متشابه ، أي أن النفاذية تنخفض مع زيادة التركيز بحسب قانون بير-لامبرت [144].

4-3-4 معامل الامتصاص البصري Optical Absorption Coefficient

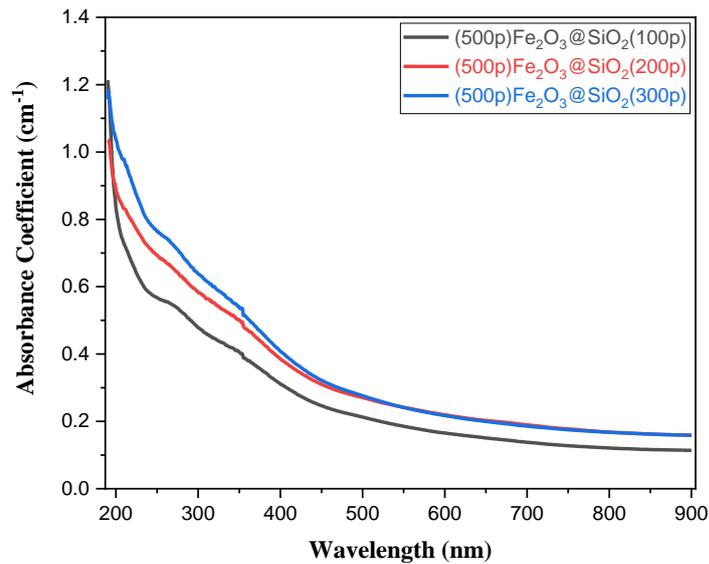
تم رسم معامل الامتصاص مع الطول الموجي لكل المواد المحضرة و تم حساب قيمة معامل الامتصاص باستخدام المعادلة (2-3) ، اذ إن سلوكيته مماثلة لسلوكية الامتصاصية ، إذ يقل الامتصاص بزيادة الطول الموجي ، هذه النتيجة تدل على علاقة وثيقة بين زيادة الامتصاص مع ازدياد طاقة الفوتون الساقط وهذه النتيجة لوحظت من قبل باحثين آخرين [145] يرجع ذلك الى ازدياد احتمالية الانتقال الالكتروني بين مستويات التكافؤ الى حزمة التوصيل بزيادة طاقة الفوتون الساقط [146,138] ، وأن أعلى قيمة لمعامل الامتصاص هي بحدود (1.25cm^{-1}) ، كما يلاحظ من الشكل (4-19) ان معامل الامتصاص يزداد بزيادة عدد نبضات الليزر اي يزداد بزيادة كثافة Fe_2O_3 و SiO_2 وهذا يرجع إلى زيادة كثافة الجسيمات الماصة للطاقة الساقطة وبالتالي زيادة الامتصاص وهذا السلوك رصد من قبل بحوث اخرى [147,138].



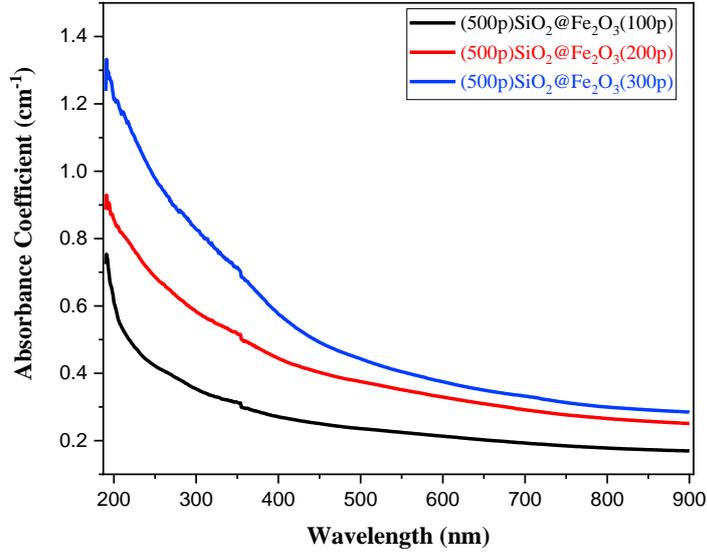
الشكل (4-19): يوضح معامل الامتصاص لأوكسيد الحديد .



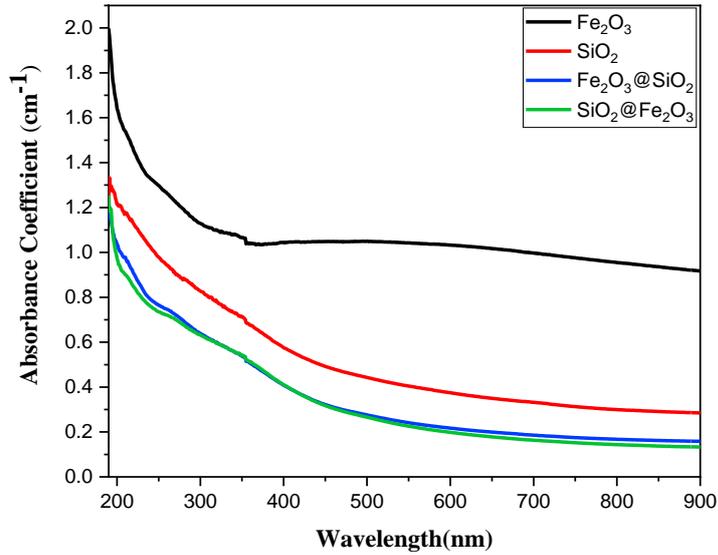
الشكل (20-4): يوضح معامل الامتصاص لأوكسيد السيليكون.



الشكل (21-4): يوضح معامل الامتصاص لقرشرة لب $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$.



الشكل (22-4): يوضح معامل الامتصاص لقرشرة لب $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$.

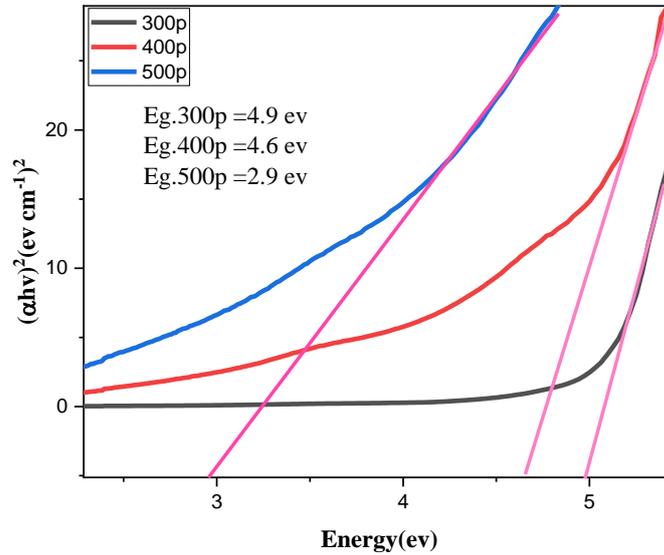


الشكل (23-4): يوضح معامل الامتصاص عند اعلى تركيز لجميع المواد المحضرة.

نلاحظ ان سلوك الشكل (23-4) يشابه سلوك المنحنيات في الشكل (13-4).

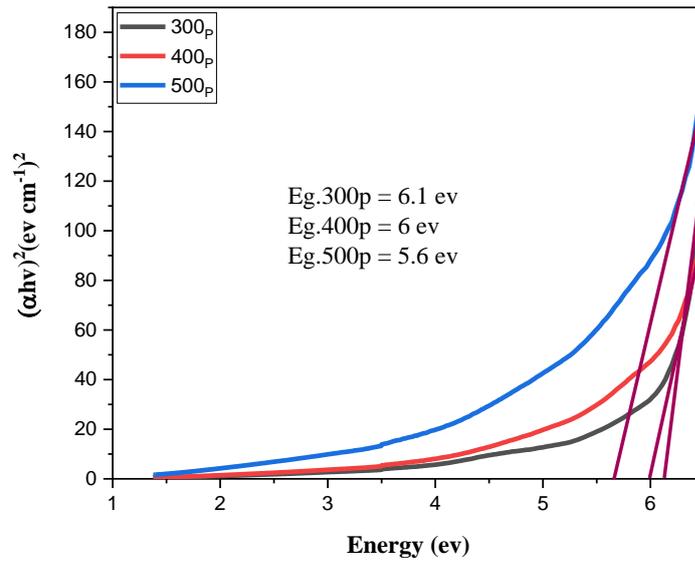
5-3-4 فجوة الطاقة البصرية Optical Band Gap

تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة من خلال العلاقة الخطية $(\alpha h\nu)^2$ مقابل للطاقة بعدد نبضات مختلف كما موضح في الشكل (4-24) حيث ان الشكل يمثل فجوة الطاقة البصرية لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 , ونلاحظ انخفاض بقيمة فجوة الطاقة من (4.9 eV) الى (2.9 eV) وتقع هذه القيم ضمن مدى فجوة الطاقة البصرية لـ Fe_2O_3 المستحصلة من الدراسة السابقة [148]. نلاحظ من الشكل أدناه أن فجوة الطاقة تقل بزيادة عدد النبضات اي بزيادة تركيز Fe_2O_3 وهذا السلوك تم رصده من قبل باحثين اخرين [149,150] وهذا السلوك نتيجة لزيادة كثافة المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الذي يؤدي إلى نقصان في فجوة الطاقة مع زيادة التركيز [151].



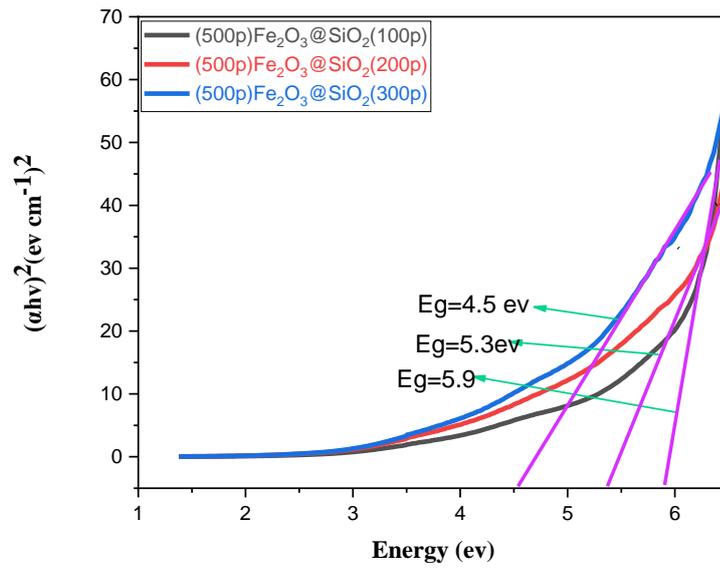
الشكل (4-24): فجوة الطاقة لأوكسيد الحديد .

يوضح الشكل (4-25) فجوة الطاقة البصرية لأوكسيد السيليكون SiO_2 , حيث نلاحظ انخفاض في قيم فجوة الطاقة من 6.1 eV الى 5.6 eV وهذه القيم تتفق مع القيم التي حصل عليها الباحث Susumu Okada [152], كما انها تماثل في السلوك كما هو ملاحظ في سلوك Fe_2O_3 .

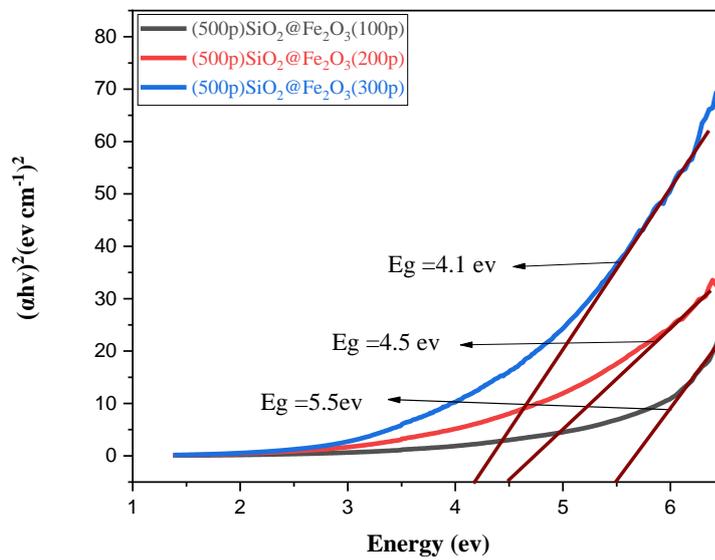


الشكل (4-25): يمثل فجوة الطاقة لأوكسيد السيليكون .

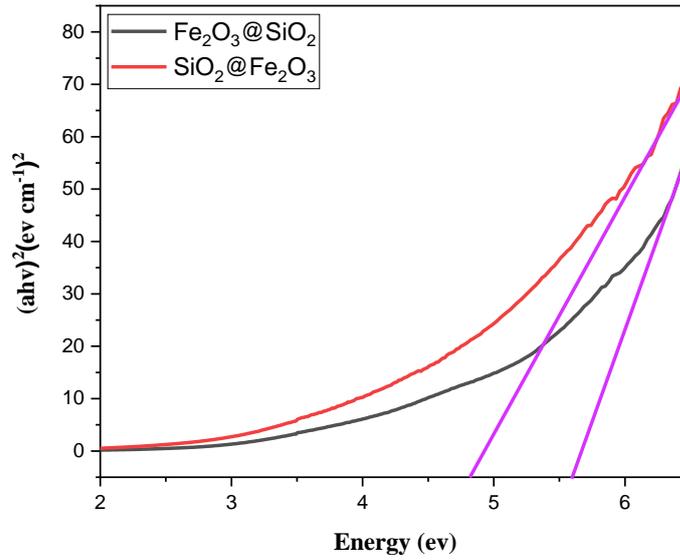
يبين الشكل (4-26) فجوة الطاقة $Fe_2O_3@SiO_2$ حيث ان فجوة الطاقة تنخفض من (5.9ev) الى (4.5ev) . كما يبين الشكل (4-27) فجوة الطاقة $SiO_2@Fe_2O_3$ نلاحظ أن فجوة الطاقة تنخفض من (5.5ev) الى (4.1ev) . نلاحظ تغيراً في فجوة الطاقة مع زيادة عدد نبضات الليزر اي بزيادة التركيز كما ان هناك تغير في فجوة الطاقة نتيجة لتكوين مركب القشرة / لب , إذ إن تغير التركيب يؤدي الى اعادة تموضع المستويات الموضعية بين فجوتي التكافؤ وفجوة التوصيل [153] .



الشكل (4-26): فجوة الطاقة $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.



الشكل (4-27): فجوة الطاقة $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$.



الشكل (4-28): يوضح فجوة الطاقة لب / قشرة $\text{SiO}_2@Fe_2O_3$ و $Fe_2O_3@SiO_2$ عند تركيز $300p@500p$.

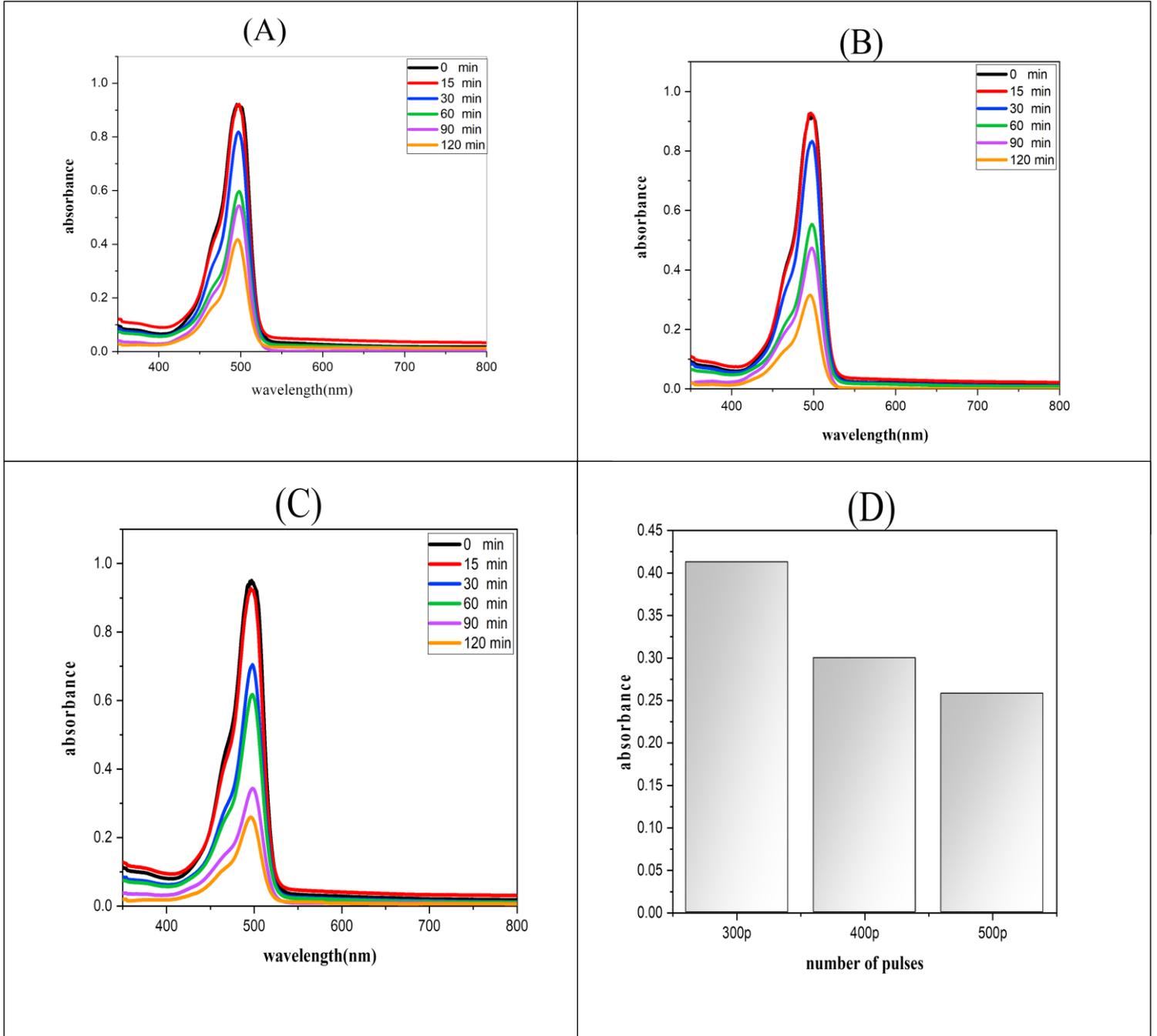
العينة	فجوة الطاقة
$Fe_2O_3@SiO_2$	5.6ev
$SiO_2@Fe_2O_3$	4.8ev

4-4 تطبيق ازالة الصبغة من الماء باستخدام المواد النانوية

1-4-4 ازالة الصبغة من الماء باستخدام $Fe_2O_3 N_{PS}$

يوضح الشكل (4-29) طيف امتصاص صبغة الميثيل البرتقالي (MO) بتركيز ($5 \times 10^{-5} M$) ممزوجا بالمادة النانوية $Fe_2O_3 N_{PS}$ وبعدها نبضات مختلفة ($300p, 400p, 500p$) وزمن مختلف (0, 15, 30, 60, 90, 120)min، حيث ان (A) يمثل طيف امتصاص $Fe_2O_3 N_{PS}$ عند 300 نبضة، (B) يمثل طيف امتصاص $Fe_2O_3 N_{PS}$ عند 400 نبضة، (C) يمثل طيف امتصاص $Fe_2O_3 N_{PS}$ عند 500 نبضة و (D) يبين تجارب ازالة الصبغة مع $Fe_2O_3 N_{PS}$ عند زمن 120min. نلاحظ اعتماد تحلل الصبغة على زمن التعرض لطيف UV-Vis وهذا السلوك تم رصده من قبل بحوث سابقة [154, 155]، بالنسبة لجميع التراكيز الجسيمات النانوية في الصبغة، تقل ذروة الامتصاص عند زيادة نسبة الجسيمات النانوية داخل الصبغة، كما ظهرت قمم امتصاص عند الطول الموجي (496nm) كما نلاحظ أن هناك انخفاضاً في قمة الامتصاص تبدأ بعد 500nm لكل زمن مما أكد تفاعل تحلل الصبغة، وهذا الاستنتاج تم

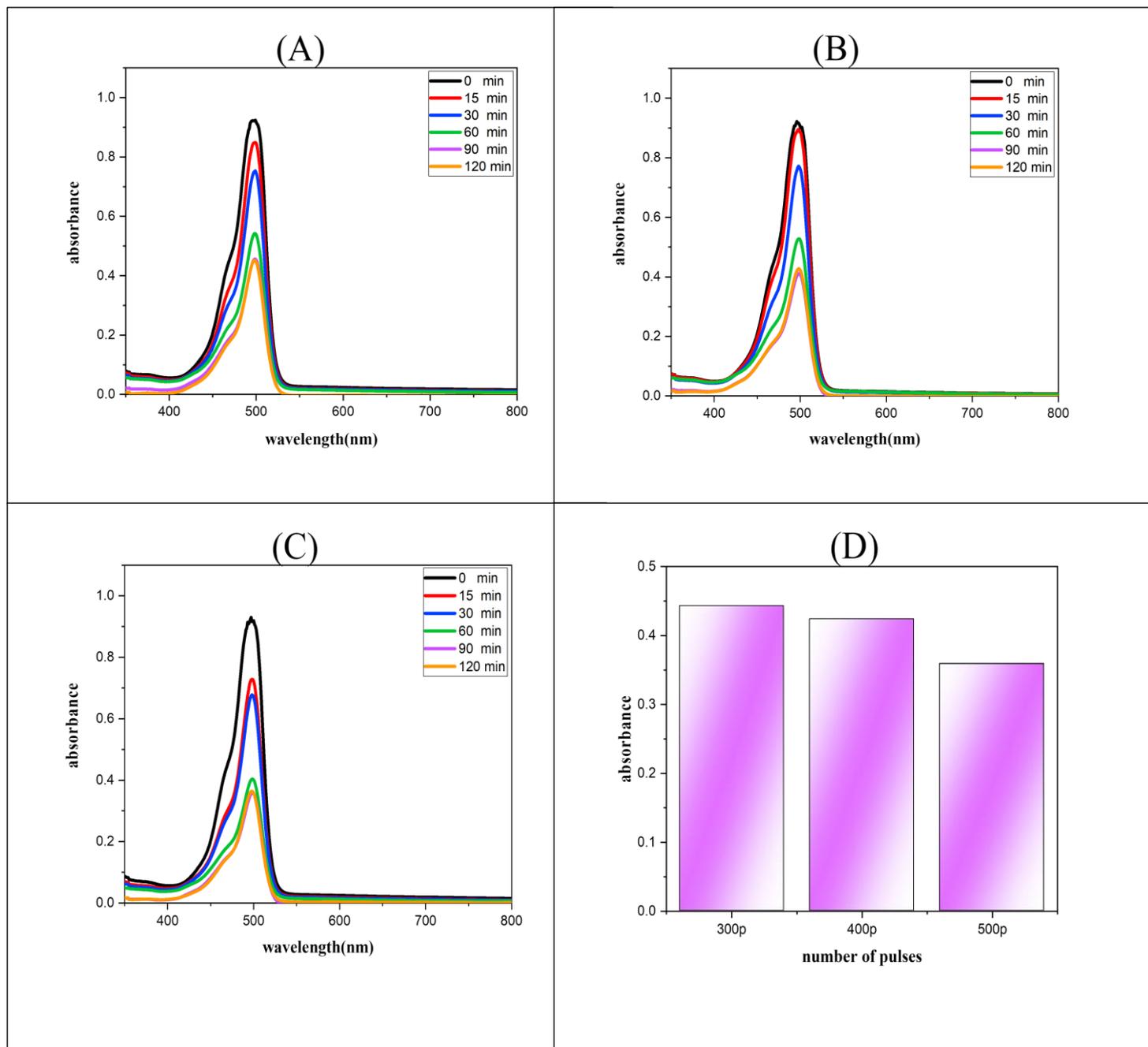
التوصل اليه من قبل Adeeba Ahmed وجماعتها [155] وهذا بسبب الانتقال الإلكتروني من الصبغة الى الاوكسيد النانوي بتأثير وبتحفيز الطيف الضوئي اي أن Fe_2O_3 تقوم بتحسين شدة الانبعاث لبعض الصبغات العضوية او يمكن التعبير عنه بأنه يقوم بتحسين انتقال الالكترونات من حزمة التوصيل الى حزمة التكافؤ [156]. كما لوحظ تداخل امتصاص Fe_2O_3 NPs مع امتصاص الصبغة ، كما هو موضح في الشكل ادناه .



الشكل (4-29): طيف امتصاص Fe_2O_3 Nps .

2-4-4 ازالة الصبغة من الماء باستخدام SiO_2Nps

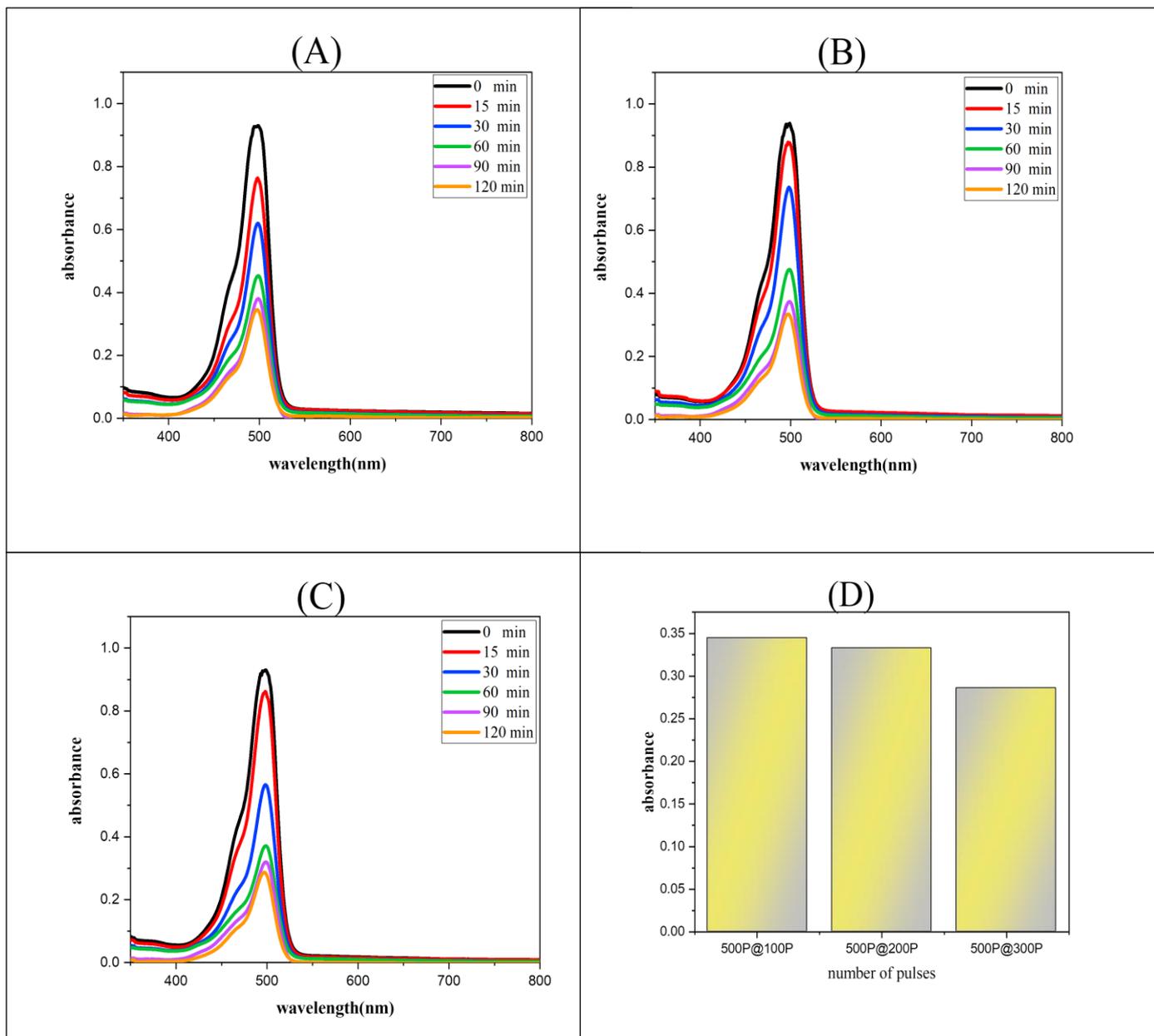
يمثل الشكل (4-30) طيف امتصاص صبغة الميثيل البرتقالي (MO) بتركيز ($5 \times 10^{-5} M$) ممزوجا بالمادة النانوية SiO_2Nps وبعدهد نبضات مختلفة ($300p, 400p, 500p$) وزمن مختلف SiO_2Nps طيف امتصاص الشكل (4-29) (A) طيف امتصاص SiO_2Nps عند $300p$, (B) طيف امتصاص SiO_2Nps عند $400p$, (C) طيف امتصاص SiO_2Nps عند $500p$ و (D) يبين تجارب ازالة الصبغة مع SiO_2Nps عند زمن $120min$ حيث تم الحصول على قمم امتصاص ($497nm$ and $498nm$) ، كما لوحظ تداخل امتصاص SiO_2Nps مع امتصاص الصبغة ، كما هو موضح في الشكل . ويوضح الشكل (4-29) (D) افضل تركيز حقق ازالة للصبغة من خلال المخطط عند التركيز المتحقق من عدد النبضات هو $500p$ ، لأن امتصاصية الصبغة انخفضت في المنطقة المرئية من الطيف أثناء عملية ازالة اللون بسبب تحطيم نطاق azo ($-N = N-$) باعتباره أكثر المواقع تفاعلية لجزيء الصبغة .[157]



الشكل (4-30) : طيف امتصاص SiO_2Nps .

3-4-4 ازالة الصبغة من الماء باستخدام $Fe_2O_3@SiO_2$

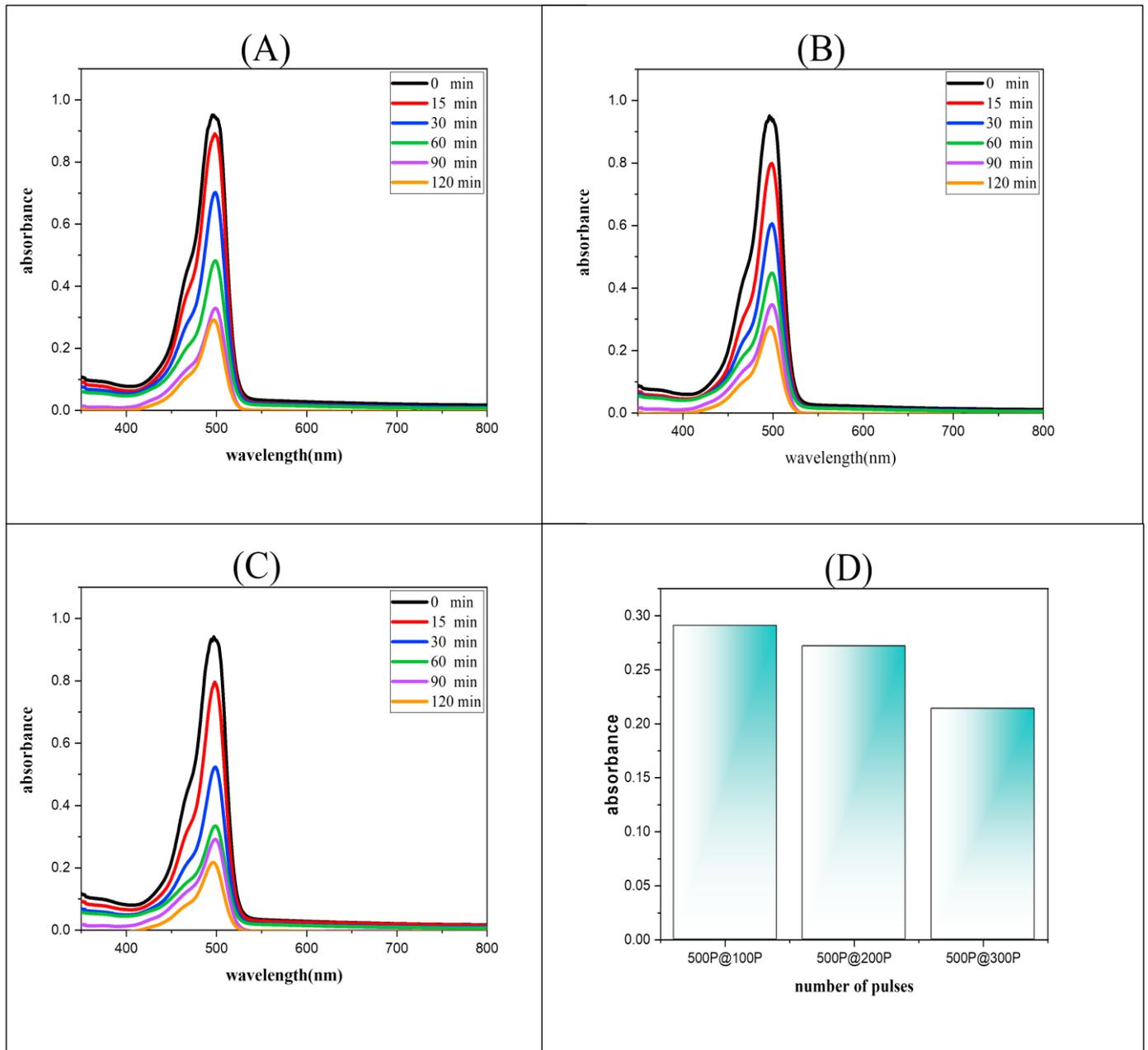
يوضح الشكل (31-4) طيف امتصاص $Fe_2O_3@SiO_2$ و بعدد نبضات مختلفة (500p@100p , 500p@200p , 500p@300p) بتركيز (MO) الصبغة (A) $(5 \times 10^{-5} M)$ وزمن مختلف (0,15,30,60,90,120)min , حيث ان الشكل (31-4) (A) يمثل طيف امتصاص $Fe_2O_3@SiO_2$ عند 500p@100p (B) , يمثل طيف امتصاص $Fe_2O_3@SiO_2$ عند 500p@200p (C) , يمثل طيف امتصاص $Fe_2O_3@SiO_2$ عند 500p@300p (D) ويبين تجارب ازالة الصبغة مع $Fe_2O_3@SiO_2$ عند زمن 120min . وكانت ذروة الامتصاص عند (497nm) . يوضح الشكل طيف UV-VIS مقابل فاعلية ازالة اللون decolouration لـ MO الذي تم امتزازه من قبل $Fe_2O_3@SiO_2$ ومن الشكل يمكننا الاستنتاج بأن نسبة ازالة اللون للمثيل البرتقالي تزداد مع ازدياد زمن الامتزاز وهذا يدل على ان المتراكب $Fe_2O_3@SiO_2$ يمتلك خاصية امتزاز كيميائي جيدة لـ MO [158].



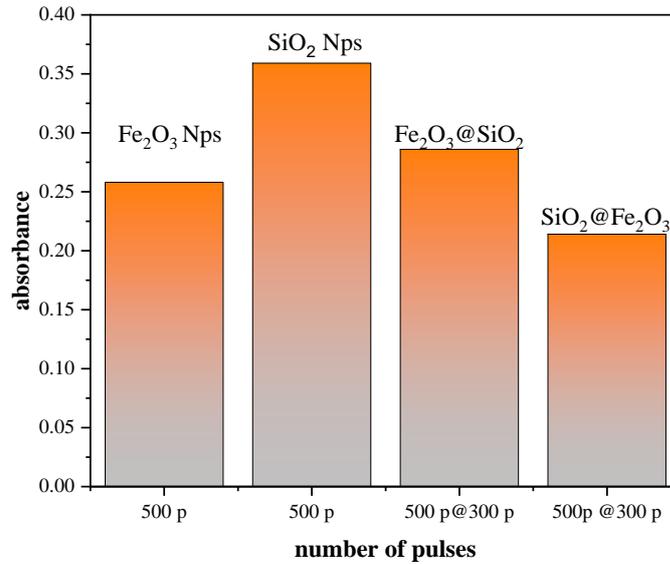
الشكل (4-31): طيف امتصاص $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$.

4-4-4 ازالة الصبغة من الماء باستخدام $\text{SiO}_2@Fe_2O_3$

يوضح الشكل (4-32) طيف امتصاص $\text{SiO}_2@Fe_2O_3$ و بعدد نبضات مختلفة (500p@300p , 500p@200p , 500p@100p) مخلوط مع الصبغة (MO) بتركيز ($5 \times 10^{-5} M$) وزمن مختلف (0,15,30,60,90,120)min , يوضح الشكل (4-32) (A) طيف امتصاص $\text{SiO}_2 @Fe_2O_3$ عند 500p@100p , (B) يمثل طيف امتصاص $\text{SiO}_2 @Fe_2O_3$ عند 500p@200p , (C) يمثل طيف امتصاص $\text{SiO}_2@Fe_2O_3$ عند 500p@300p و (D) يبين تجارب ازاله الصبغة مع $\text{SiO}_2 @Fe_2O_3$ عند زمن 120min . كانت ذروة الامتصاص عند (498nm) , نلاحظ ان سلوك $\text{SiO}_2@Fe_2O_3$ في ازالة الصبغة يشابه سلوك $Fe_2O_3@SiO_2$.



الشكل (4-32): طيف امتصاص $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$.



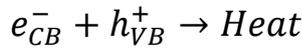
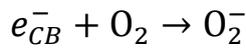
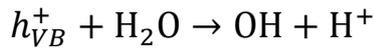
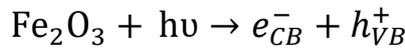
الشكل (4-33) : افضل نتائج لكل من المواد النانوية المحضرة وتركيبها لب /قشرة عند زمن 120min .

5-4 تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO)

باستخدام المادة النانوية Fe₂O₃Nps

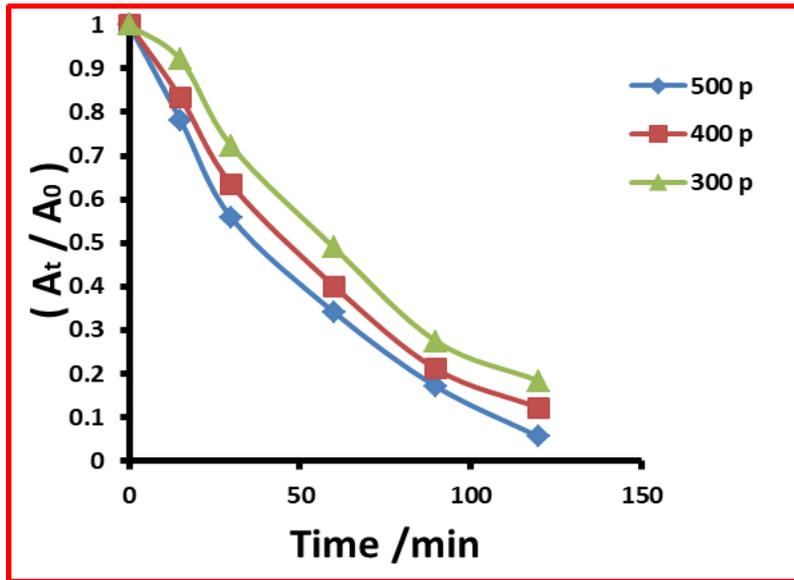
تم إجراء تجارب مختلفة لدراسة تأثير الكثافة على التحلل الضوئي لصبغة برتقال الميثيل (MO) عن طريق تغيير بعدد النبضات (Concentration) (300_p, 400_p, and 500_p). تظهر النتائج في الجدول (4-2) , حيث نلاحظ من الشكل (4-34) أن المنحني ينخفض بصورة واضحة بمرور 20 دقيقة من زمن التشعيع اسرع نسبة ازالة صبغة decolorization rate هي عند 500p حيث ان تحلل MO يرجع الى ان امتزاز الصبغة من قبل Fe₂O₃Nps وقد تم رصد هذا السلوك بالنسبة من قبل Yingying Sha وجماعته [159] وكذلك Sini Kuriakose وجماعته [160] . أن التحسن الملاحظ في فاعلية التحلل الضوئي لـ Fe₂O₃Nps يرجع تحسين استجابته لضوء الشمس لما يمتلك من plasmonic Response اضافة للإعاقة الفعالة في اعادة اتحاد recombination حاملات الشحنة التي تم انتاجها باستخدام الضوء photogenerated charge carriers [160] .

ويتضح من الشكل (4-35) أن التحلل الضوئي Photocatalytic degradation للصبغة يزداد تدريجياً مع شدة الضوء. عندما يمتص Fe_2O_3 فوتونات طاقة أكبر من أو تساوي فجوة النطاق يتم تحفيز الإلكترونات الموجودة على سطح Fe_2O_3 في نطاق التوصيل وتتشكل فجوة موجبة في نطاق التكافؤ، يمكن للإلكترونات والفجوات إما أن تتحد وتنتج طاقة حرارية أو تتفاعل مع جزيئات أخرى، وكذلك يمكن لهذه الفجوات أن تتفاعل مع مانح الإلكترون في المحلول لإنتاج جذور حرة مؤكسدة قوية مثل جذور الهيدروكسيل والتي تعمل على أكسدة المواد العضوية على السطح ويمكن أن تؤكسد الفجوات أيضاً عن طريق النقل المباشر للإلكترون وكلاهما يسبب انحلال صبغة MO. باختصار يمكن تلخيص ردود الفعل على النحو التالي [161].

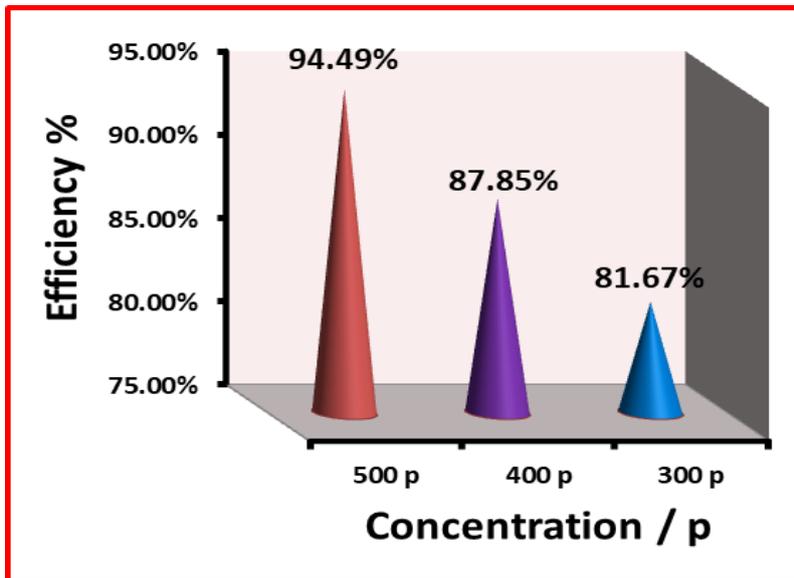


جدول (4-2) : تغير A_t/A_0 خلال وقت التشعيع على شدة ضوء الليزر لـ Fe_2O_3Nps .

light intensity of laser	300P	400P	500P
Time (min)	A_t/A_0		
0	1	1	1
15	0.78	0.83	0.92
30	0.56	0.63	0.72
60	0.34	0.40	0.49
90	0.17	0.21	0.27
120	0.06	0.12	0.18



الشكل (34-4): التغير (A_t / A_0) مع وقت التثعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام Fe_2O_3Nps .



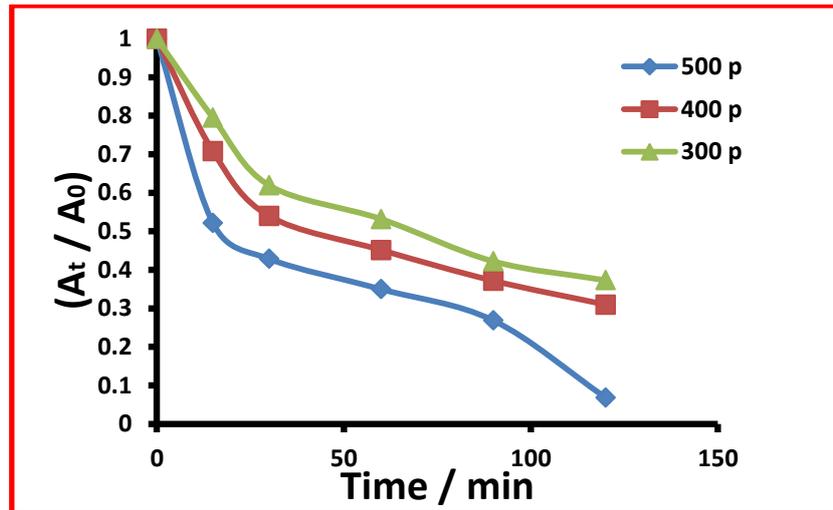
الشكل (35-4): كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام Fe_2O_3Nps

6-4 تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المادة النانوية SiO_2Nps

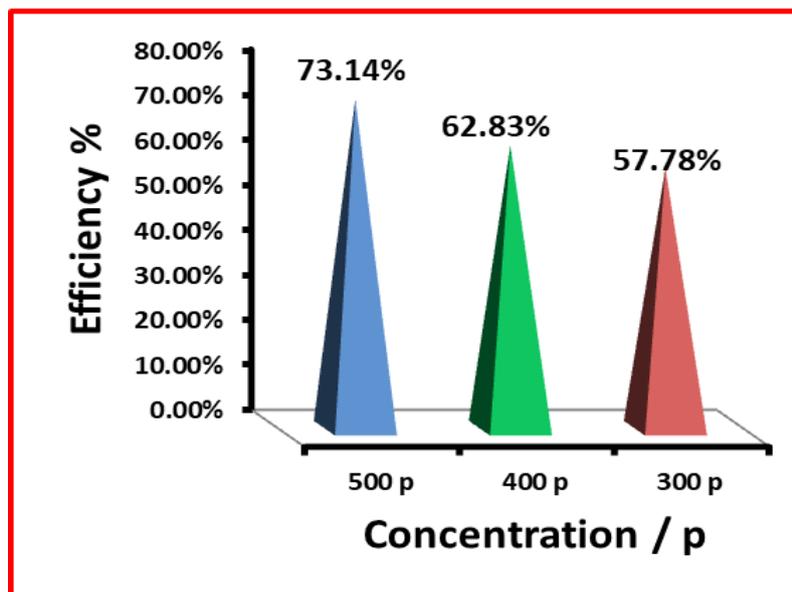
تم إجراء سلسلة من التجارب مختلفة لدراسة تأثير الكثافة على التحلل الضوئي لصبغة برتقال الميثيل (MO) عن طريق التغيير بعدد النبضات (Concentration) ($300p$, $400p$, and $500p$) وتظهر النتائج في الجدول (3-4). حيث تؤثر كل من شدة الضوء ووقت التشعيع على انحلال الصبغة، حيث يوضح الشكل (36-4) تأثير وقت التشعيع على التحلل الضوئي للميثيل البرتقالي، حيث تم العثور على التحلل الضوئي للميثيل البرتقالي أعلى عند ساعتين من التشعيع للضوء المرئي على تفاعل التحفيز الضوئي. ومن ثم فإن هذا يؤكد أن التحلل الضوئي يزداد مع زيادة وقت التشعيع على تفاعل التحفيز الضوئي [162]. والشكل (37-4) يبين أن التحلل الضوئي Photo catalytic degradation للصبغة يزداد تدريجياً مع شدة الضوء. في شدة الضوء العالية، يكون معدل التحلل الضوئي مستقلاً عن شدة الضوء، لأنه في شدة الضوء المنخفضة تكون التفاعلات التي تتضمن تكوين زوج الإلكترون-فجوة هي السائدة وتكون عملية اتحاد الإلكترون-فجوة ضئيلاً. من ناحية أخرى، عندما تزداد شدة الضوء، يتنافس الفصل بين الإلكترون-فجوة مع إعادة الاتحاد، مما يتسبب في تأثير أقل على معدل التفاعل [162].

جدول (3-4): تغيير $At / A0$ خلال وقت التشعيع على شدة ضوء الليزر لـ SiO_2Nps .

light intensity of laser	300P	400P	500P
Time (min)	A_t/A_0		
0	1	1	1
15	0.52	0.71	0.79
30	0.43	0.54	0.62
60	0.35	0.45	0.53
90	0.27	0.37	0.42
120	0.07	0.31	0.37



الشكل (36-4): التغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام SiO_2Nps .



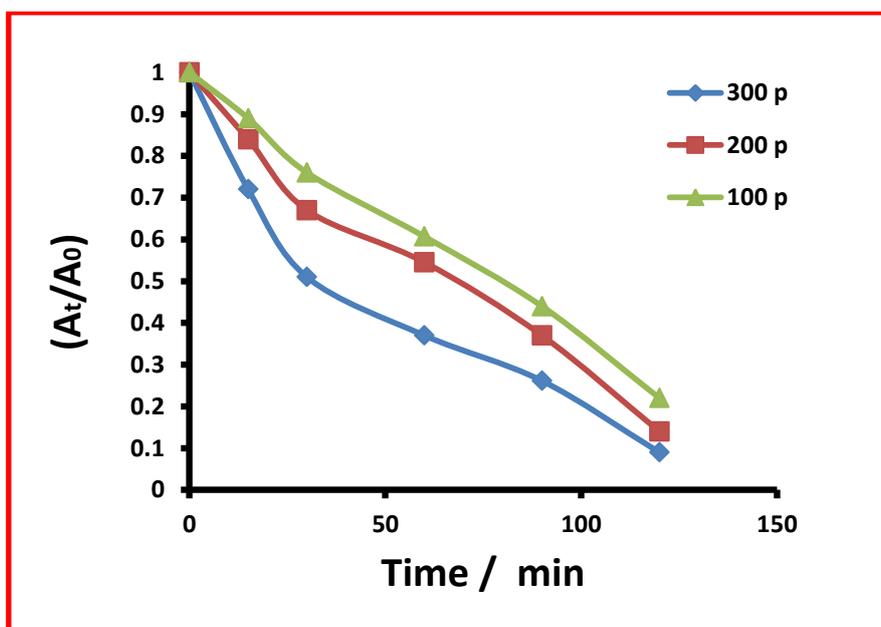
الشكل (37-4): كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام SiO_2Nps .

7-4 تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المركب النانوي $Fe_2O_3@SiO_2$

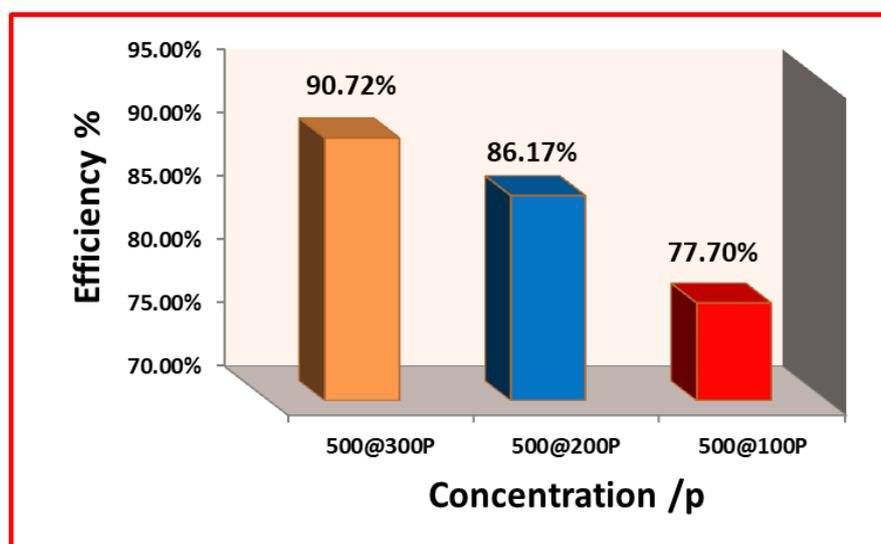
يظهر في الجدول (4-4) والشكل (4-38) تأثير الكثافة على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) عن طريق التغيير بعدد النبضات (Concentration) (500p@100p, 500p@200p, and 500p@300p). كما هو موضح في الشكل (4-39)، تزداد عملية التحلل الضوئي للصبغة تدريجياً مع زيادة شدة الضوء. أصبح معدل التحلل الضوئي مستقلاً عن شدة الضوء. حيث ان في شدة الضوء المنخفضة، أن فصل الإلكترونات المثارة ضوئياً والفجوة يتنافس مع إعادة اتحاده recombination، مما يعيق توليد الجذور التفاعلية. يصبح توليد زوج الإلكترون-فجوة هو العملية السائدة مع زيادة شدة الضوء، مما يؤدي إلى معدل تحلل ضوئي أعلى [163, 164].

جدول (4-4): تغيير A_t / A_0 خلال وقت التشعيع على شدة ضوء مختلفة لليزر باستخدام $Fe_2O_3 @ SiO_2$.

light intensity of laser	500p@100p	500p@200p	500p@300p
Time (min)	A_t/A_0		
0	1	1	1
15	0.72	0.84	0.89
30	0.51	0.67	0.76
60	0.37	0.55	0.61
90	0.26	0.37	0.44
120	0.09	0.14	0.22



الشكل (4-38): التغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام $Fe_2O_3@SiO_2$.



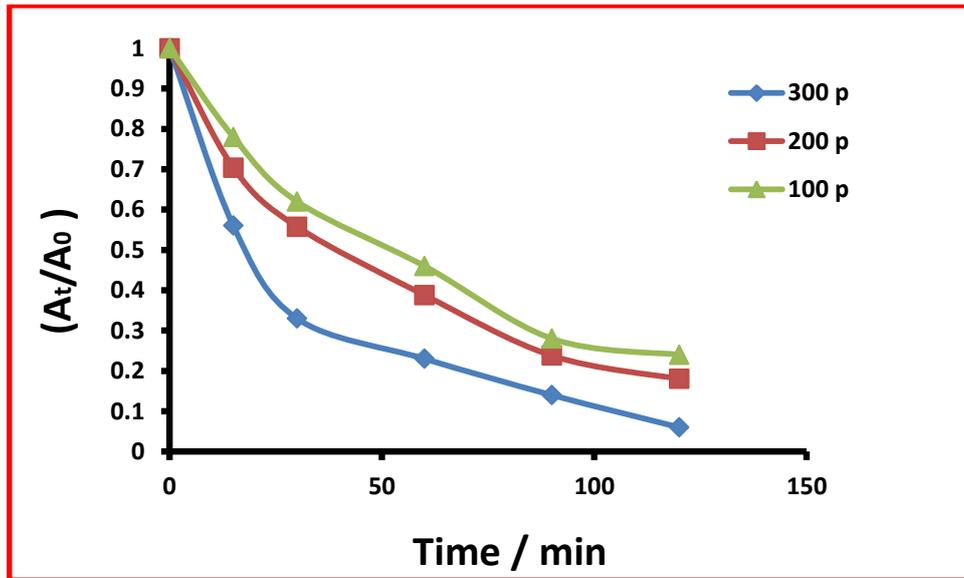
الشكل (4-39): كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام $Fe_2O_3@SiO_2$.

8-4 تأثير شدة الضوء على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) باستخدام المركب النانوي $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$

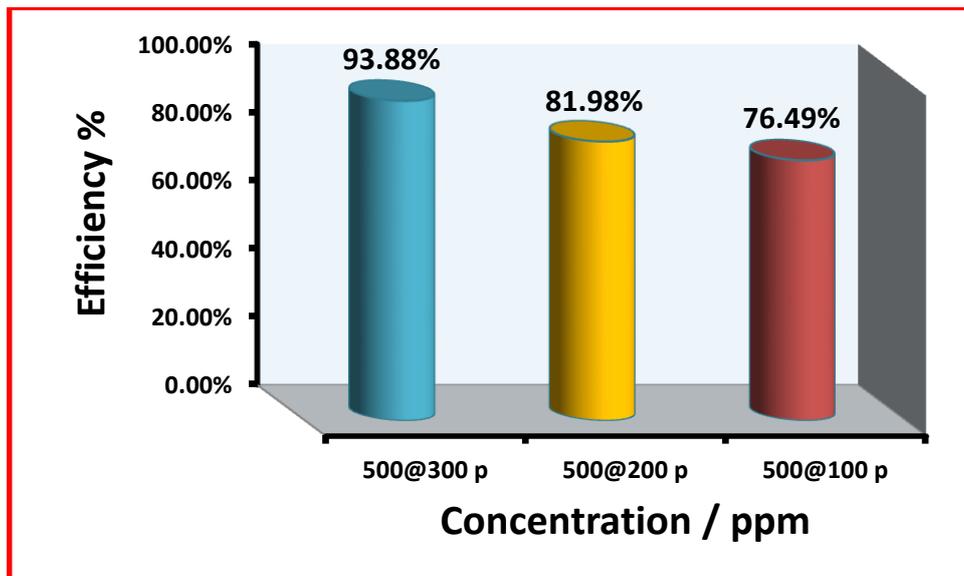
يظهر في الجدول (5-4) والشكل (4-4) تأثير الكثافة على التحلل الضوئي لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) عن طريق تغيير مدى شدة الضوء (Concentration) ($500\text{p}@100\text{p}$, $500\text{p}@200\text{p}$, and $500\text{p}@300\text{p}$). كما هو موضح في الشكل (4-4) (41-4), تزداد عملية التحلل الضوئي للصبغة تدريجياً مع زيادة شدة الضوء. أصبح معدل التحلل الضوئي مستقلاً عن شدة الضوء. حيث ان في شدة الضوء المنخفضة، أن فصل الإلكترونات المثارة ضوئياً والفجوة يتنافس مع إعادة اتحادها، recombination مما يعيق توليد الجذور التفاعلية. يصبح توليد زوج الإلكترون-فجوة هو العملية السائدة مع زيادة شدة الضوء، مما يؤدي إلى معدل تحلل ضوئي أعلى [164].

جدول (5-4): تغيير A_t / A_0 خلال وقت التشعيع على شدة ضوء مختلفة لليزر باستخدام $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$.

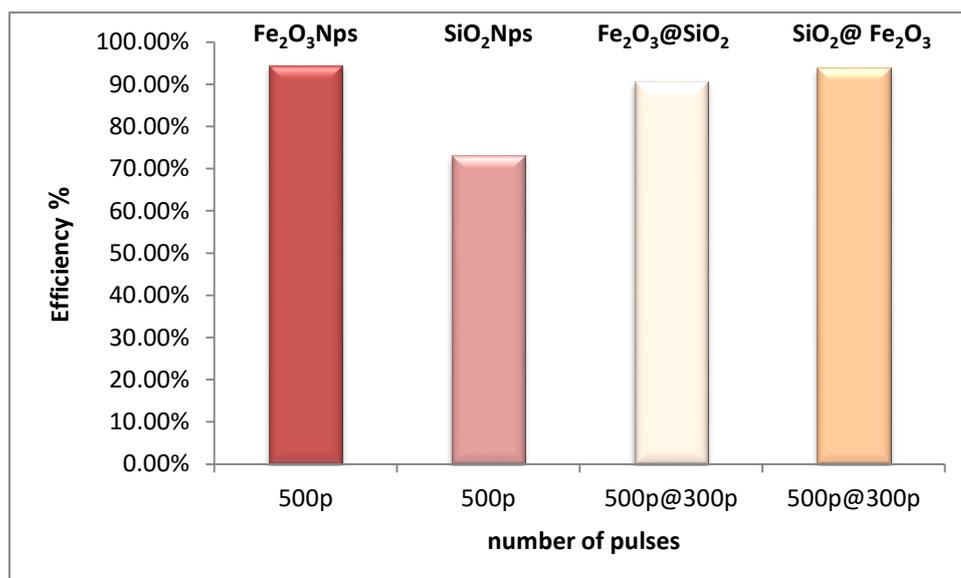
light intensity of laser	500p@100p	500p@200p	500p@300p
Time (min)	A_t/A_0		
0	1	1	1
15	0.56	0.70	0.78
30	0.33	0.56	0.62
60	0.23	0.39	0.46
90	0.14	0.24	0.28
120	0.06	0.18	0.24



الشكل (40-4): تغير (A_t / A_0) مع وقت التشعيع (min) عند شدة ضوء مختلفة باستخدام $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$.



الشكل (41-4): كفاءة التحلل الضوئي للصبغة باستخدام $\text{SiO}_2 @ \text{Fe}_2\text{O}_3$.



الشكل (4- 42) : يبين افضل كفاءة لأفضل عدد نبضات لكل من Fe₂O₃Nps, SiO₂Nps, Fe₂O₃@SiO₂ و SiO₂@Fe₂O₃.

- 1- بالإمكان تحضير المواد النانوية (Fe_2O_3, SiO_2) والمركب النانوي ($SiO_2 @ Fe_2O_3$ و $Fe_2O_3 @ SiO_2$) باستخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السوائل (PLAL) .
- 2- زيادة عدد نبضات الليزر (التركيز) ادى الى حصول ازاحة نحو الاطوال الموجية العالية (Red shift) لطيف امتصاص ($Fe_2O_3 @ SiO_2$, Fe_2O_3 , $SiO_2 @ Fe_2O_3$, SiO_2, Fe_2O_3) ويشير هذا الى زيادة في اقطار الجسيمات النانوية .
- 3- استخدام اوكسيد الحديد Fe_2O_3 كقشرة $SiO_2 @ Fe_2O_3$ يكون له اعلى قيمة للحجم البلوري وهي قيمة متوقعة كون اوكسيد الحديد قيمة الحجم البلوري له اكبر من اوكسيد السليكون لوحده.
- 4- زيادة شدة الامتصاص و حصول نقصان في فجوة الطاقة لمواد المحضرة عند زيادة عدد نبضات الليزر .
- 5- استخدام المواد المحضرة ($Fe_2O_3 @ SiO_2$, Fe_2O_3 , $SiO_2 @ Fe_2O_3$, SiO_2, Fe_2O_3) كمحفز لتخلص من التصبغات لصبغة الميثيل البرتقالي (MO) .
- 6- بعد استخدام المواد (Fe_2O_3, SiO_2) تبين ان نسبة التحلل الضوئي لـ Fe_2O_3 بحدود (94.49%) وهي اعلى من نسبة SiO_2 حيث ان نسبة SiO_2 (73.14%)
- 7- كفاءة تحلل الضوئي للـ ب/قشرة $SiO_2 @ Fe_2O_3$ بحدود (93.88%) وكفاءة التحلل الضوئي لـ $Fe_2O_3 @ SiO_2$ بحدود (90.27 %).

- 1- تحضير وتوصيف اغشية $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ باستخدام طريقة الترسيب بالليزر PLD (Pulsed Laser Deposition) لتطبيقات المستشعرات الغازية .
- 2- تحضير وتوصيف مواد $(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Nps}$, SiO_2Nps , $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ و $\text{SiO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$) واستخدامها في تطبيقات المستشعرات الغازية .
- 3- تحضير مواد نانوية لأكاسيد شبه موصلة واستخدامها في عمليات التحفيز الضوئي .

المصادر



[1] Rao, C. N. R., Müller, A., and Cheetham, A. K., (Eds.), " The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications". John Wiley and Sons, 2006.

[2] Cao, Guozhong. "Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications". Imperial college press, 2004.

[3] Hashim, Ahmed, Alaa J. Kadham Algidsawi, Hind Ahmed, Aseel Hadi, and Majeed Ali Habeeb. "Synthesis of PVA/PVP/SnO₂ Nanocomposites: Structural, Optical, and Dielectric Characteristics for Pressure Sensors", Vol.19, no. 2, 2021, pp. 353–362.

[4] Ji, Wei, and Yu-xuan XU. "Preparation and characterization of SiO₂/Fe₂O₃ core-shell catalyst and its catalytic performance of AP/RDX." SSRN Electronic Journal, 2022.

[5] أ.د. محمود محمد سليم صالح "تقنية النانو وعصر علمي جديد"، رقم الايداع : 1433/9007, مكتبة الملك فهد الوطنية, الرياض, السعودية , 2015 .

[6] Zheng , Zhanfeng. "Synthesis and modifications of metal oxide nanostructures and their applications." PhD diss., Queensland University of Technology, 2009.

[7] ياسر محمد صلاح الدين محمود المغربي ، "تكنولوجيا النانو وتأثيرها على العمارة من حيث أساليب البناء و مواد التشطيب"، جامعة القاهرة ، (2013) .

[8] Z.D. Bolashicove and A.K Melikove, Building and Environment, Vol. 44, 2019, pp.1378-1385.

[9] Kadham, Alaa J., Dalal Hassan, Najlaa Mohammad, and Ahmed Hashim Ah-yasari. "Fabrication of (Polymer Blend-magnesium Oxide) Nanoparticle and Studying their Optical Properties for Optoelectronic Applications." Bulletin of Electrical Engineering and Informatics, vol. 7, no. 1, 2018, pp. 28-34.

[10] عبد العزيز، فهد، "عمارة النانو الخضراء" رسالة ماجستير ،كلية الهندسة، جامعة الإسكندرية ،ص12(2010).

[11] محمد شريف الإسكندراني، "تكنولوجيا النانو من أجل غد أفضل"، إصدارات المجلس الوطني للثقافة و الفنون و الآداب ، عالم دار المعرفة ، الكويت ، 2010.

[12] Nimibofa, Ayawei, Ebelegi Augustus Newton, Abasi Yameso Cyprain, and Wankasi Donbebe. "Fullerenes: synthesis and applications." *J Mater Sci*, vol. 7, 2018, pp. 22-33.

[13] سرى غانم سرحان "المواد النانوية وتطبيقاتها", جامعة القادسية, كلية العلوم / قسم الكيمياء, 2019.

[14] Waldner, Jean-Baptiste. *Nanocomputers and swarm intelligence*. London: ISTE. ISBN 978-1-84704-002-2, 2008.

[15] عبدالله أحمد عبدالله حسب الله "تطبيقات تقنية النانو", كلية الهندسة – جامعة القاهرة – الجيزة - جمهورية مصر العربية, 2017.

[16] نهى علوي أبو بكر الحبشي، "ما هي تقنية النانو"، الطبعة الأولى، رقم الإيداع 1430/2707، مكتبة الملك فهد الوطنية، الرياض، السعودية، 2009.

[17] Piraux, Luc. "Magnetic nanowires." *Applied Sciences* vol. 10, no. 5, 2020, pp. 1832.

[18] محمد بن صالح الصالحي و عبد الله بن صالح الضويان، "مقدمة في تقنية النانو"، اصدار بمناسبة ورشة عمل أبحاث النانو في الجامعات، قسم الفيزياء و الفلك، كلية العلوم، جامعة الملك سعود، الرياض، السعودية، 2007.

[19] Wu, Yahui, Mingce Long, Weimin Cai, Sidi Dai, Chao Chen, Deyong Wu, and Jing Bai. "Preparation of photocatalytic anatase nanowire films by in situ oxidation of titanium plate." *Nanotechnology*, vol. 20, no. 18, 2009, pp. 185703.

[20] Theivasanthi, T., and M. Alagar. "Studies of copper nanoparticles effects on micro-organisms." *arXiv preprint arXiv:1110.1372* (2011).

[21] P. Kong and A . K . , "Plasma Synthesis of Nano particles for Nanocomposite energy Applications" 8th world congress Nanocomposites,(2008).

[22] Lue, Juh Tzeng. "Physical properties of nanomaterials." *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology* 10, no. 1 (2007): 1-46.

[23] Coronado, Eduardo A., Ezequiel R. Encina, and Fernando D. Stefani. "Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale." *Nanoscale* 3, no. 10 (2011): 4042-4059.

- [24] El-Toni, Ahmed Mohamed, Mohamed A. Habila, Joselito Puzon Labis, Zeid A. ALothman, Mansour Alhoshan, Ahmed A. Elzatahry, and Fan Zhang. "Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures." *Nanoscale*, vol. 8, no. 5, 2016, pp. 2510-2531.
- [25] Chiad, S. "Optical and Structural Properties of (SnO₂) Doped by Flourine Irradiated by Gamma Rays." PhD diss., M. Sc. Thesis, College of Science for Women, Baghdad University, 2005.
- [26] Tong, Mengli, Derong Sun, Ranran Zhang, Hui Liu, and Rufen Chen. "Preparation of Si- α -Fe₂O₃/CdS composites with enhanced visible-light photocatalytic activity for p-nitrophenol degradation." *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 862, 2021, p. 158271.
- [27] Kumar, Vishal, Anshu Kumar, Mrinmoy Kumar Chini, and Soumitra Satapathi. "Fluorescent Fe₂O₃-CdSe nanocomposite probe for selective detection and removal of picric acid." *Materials Chemistry and Physics*, vol. 260, 2021, p. 124130.
- [28] Dehbi, Ali, Younes Dehmani, Hind Omari, Adil Lammini, Kaoutar Elazhari, Sadik Abouarnadasse, and Abdelaziz Abdallaoui. "Comparative study of malachite green and phenol adsorption on synthetic hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃)." *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, 2020, p. 100637.
- [29] Kaur, Kakanpreet, Manpreet Kaur, Manpreet Kaur Ubhi, and Pervinder Kaur. "Comparative studies on adsorptive and photocatalytic potential of differently synthesized ferric oxide nanoparticles for malachite green." *Water Science and Technology*, vol. 84, no. 10-11, 2021, pp. 2857-2870.
- [30] Zhu, H. Y., R. Jiang, Y-Q. Fu, J-H. Jiang, L. Xiao, and G-M. Zeng. "Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃/SiO₂/chitosan composite." *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 4, 2011, pp. 1337-1344.
- [31] Joni, I. M., L. Nulhakim, M. Vanitha, and C. Panatarani. "Characteristics of crystalline silica (SiO₂) particles prepared by simple solution method using sodium silicate (Na₂SiO₃) precursor." *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1080, 2018, p. 012006.
- [32] Wang, Lai-Sheng, Hongbin Wu, Sunil R. Desai, Jiawen Fan, and Steve D. Colson. "A Photoelectron Spectroscopic Study of Small Silicon Oxide Clusters:

SiO₂, Si₂O₃, and Si₂O₄." The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, no. 21, 1996, pp. 8697-8700.

[33] Alqaragully, Mohammed Bassim. "Removal of textile dyes (maxilon blue, and methyl orange) by date stones activated carbon" , Int J Adv Res Chem Sci 1.1: 48-59 ,2014.

[34] Dey, Pijush Ch, and Ratan Das. "Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange dye on interaction with synthesized ligand free CdS nanocrystals under visible light illumination." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 231, 2020, p. 118122.

[35] Panda, Niranjana, Hrushikesh Sahoo, and Sasmita Mohapatra .

"Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite." Journal of Hazardous Materials, vol. 185, no. 1, 2011, pp. 359-365.

[36] Deligeer, W., Y. W. Gao, and S. Asuha. "Adsorption of methyl orange on mesoporous γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites." Applied Surface Science, vol. 257, no. 8, 2011, pp. 3524-3528.

[37] Yu, Xiaoxiao, Shengwei Liu, and Jianguo Yu. "Superparamagnetic γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ composite microspheres with superior photocatalytic properties." Applied Catalysis B: Environmental, vol. 104, no. 1-2, 2011, pp. 12-20.

[38] Zhang, Xin, Yongan Niu, Yang Li, Yao Li, and Jiupeng Zhao. "Preparation and thermal stability of the spindle α -Fe₂O₃@SiO₂ core-shell nanoparticles." Journal of Solid State Chemistry, vol. 211, 2014, pp. 69-74.

[39] MENG, Shao-cong, W. A. N. G. Hong, Q. I. N. G. Ming, Cheng-wu QIU, Y. A. N. G. Yong, and Yong-wang LI. "Preparation and characterization of SiO₂@Fe₂O₃ core-shell catalysts." Journal of Fuel Chemistry and Technology, vol. 43, no. 6, 2015, pp. 692-700.

- [40] Hazarika, Moushumi, Indranirekha Saikia, Jadumoni Das, Chandan Tamuly, and Manash R. Das. "Biosynthesis of $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ nanoparticles and its photocatalytic activity." *Materials Letters*, vol. 164, 2016, pp. 480-483.
- [41] Chen, Dong, Ziyang Zeng, Yubin Zeng, Fan Zhang, and Mian Wang. "Removal of methylene blue and mechanism on magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nanocomposite from aqueous solution." *Water Resources and Industry*, vol. 15, 2016, pp. 1-13.
- [42] Khokhlova, T. D. "Synthesis, Structural, and Adsorption Characteristics of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Composite." *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 53, no. 6, 2017, pp. 995-998.
- [43] Wang, Fang, Manhong Li, Lifang Yu, Fan Sun, Zhuliang Wang, Lifang Zhang, Hao Zeng, and Xiaohong Xu. "Corn-like, recoverable $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$ photocatalyst induced by magnetic dipole interactions." *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, 2017.
- [44] Balu, Sridharan, Kasimayan Uma, Guan-Ting Pan, Thomas C-K. Yang, and Sayee Kannan Ramaraj. "Degradation of Methylene Blue Dye in the Presence of Visible Light Using $\text{SiO}_2@ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanocomposites Deposited on SnS_2 Flowers." *Materials*, vol. 11, no. 6, 2018, p. 1030.
- [45] Dabirvaziri, Bahareh, Mohammad Hadi Givianrad, Iman Sourinejad, Ali Mashinchian Moradi, and Pargol Ghavam Mostafavi. "A simple and effective synthesis of magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2\text{-Ag}$ microspheres as a recyclable photocatalyst: dye degradation and antibacterial potential." *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 17, no. 2, 2019, pp. 949-960.
- [46] Hong, Yul, Byeong Jun Cha, Young Dok Kim, and Hyun Ook Seo. "Mesoporous SiO_2 Particles Combined with Fe Oxide Nanoparticles as a

Regenerative Methylene Blue Adsorbent." ACS Omega, vol. 4, no. 6, 2019, pp. 9745-9755.

[47] Mandal, Sandip, Sangeeta Adhikari, Shengyan Pu, Xiaoke Wang, Do-Heyoung Kim, and Raj Kishore Patel. "Interactive Fe₂O₃/porous SiO₂ nanospheres for photocatalytic degradation of organic pollutants: Kinetic and mechanistic approach." Chemosphere, vol. 234, 2019, pp. 596-607.

[48] MEKARSARI, HESTI, AGUS TAFTAZANI, AZLAN KAMARI, and IS FATIMAH. "GREEN SYNTHESIZED FE₂O₃ NANOPARTICLES AND IMMOBILIZATION ONTO BIOGENIC SILICA AS PHOTOCATALYST FOR PHOTO-DECOLORIZATION OF BROMOPHENOL BLUE", Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 15, No. 6 ,2020,pp. 4356 – 4366.

[49] Lu, Hao, et al. Lu, Hao, Song Fang, Jundie Hu, Bo Chen, Run Zhao, Huishu Li, Chang Ming Li, and Jinhua Ye. "Fabrication of a TiO₂/Fe₂O₃ Core/Shell Nanostructure by Pulse Laser Deposition toward Stable and Visible Light Photoelectrochemical Water Splitting ." ACS Omega, vol. 5, no. 31, 2020, pp. 19861-19867.

[50] Cao, Yan-Qiang, Tao-Qing Zi, Xi-Rui Zhao, Chang Liu, Qiang Ren, Jia-Bin Fang, Wei-Ming Li, and Ai-Dong Li. "Enhanced visible light photocatalytic activity of Fe₂O₃ modified TiO₂ prepared by atomic layer deposition." Scientific Reports, vol. 10, no. 1, 2020.

[51] Kumar, M. R., Buzuayehu Abebe, H. P. Nagaswarupa, H. C. Murthy, C. R. Ravikumar, and Fedlu Kedir Sabir. "Enhanced photocatalytic and electrochemical performance of TiO₂-Fe₂O₃ nanocomposite: Its applications in dye decolorization and as supercapacitors." Scientific Reports, vol. 10, no. 1, 2020.

- [52] Dehno Khalaji, Aliakbar, Pavel Machek, and Marketa Jarosova. " α -Fe₂O₃ Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Magnetic Properties and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange." Advanced Journal of Chemistry-Section A, vol.4,no.4 2021,pp. 317-326 .
- [53] Mazhukin, V. I., V. V. Nossov, and I. Smurov. "Modeling of plasma-controlled evaporation and surface condensation of Al induced by 1.06 and 0.248 μ m laser radiations." Journal of Applied Physics, vol. 101, no. 2, 2007, p. 024922.
- [54] Hussein, A. E., P. K. Diwakar, S. S. Harilal, and A. Hassanein."The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air." Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 14, 2013, p. 143305.
- [55] Bashir, Shazia, M. Shahid Rafique, Chandra Sekher Nathala, and Wolfgang Husinsky. "Surface and structural modifications of titanium induced by various pulse energies of a femtosecond laser in liquid and dry environment." Applied Physics A, vol. 114, no. 1, 2013, pp. 243-251.
- [56] Wiedwald, Ulf, Luyang Han, Johannes Biskupek, Ute Kaiser, and Paul Ziemann. "Preparation and characterization of supported magnetic nanoparticles prepared by reverse micelles." Beilstein Journal of Nanotechnology, vol. 1, 2010, pp. 24-47.
- [57] Ortaç, Bülend, Elif Uzcengiz Şimşek, and Canan Kurşungöz. " Nanoparticles, Nanocrystals, and Nanocomposites Produced with Pulsed Laser Ablation and Their Applications." Laser Ablation - From Fundamentals to Applications, 2017.
- [58] Herbani, Y., R. S. Nasution, F. Mujtahid, and S. Masse. "Pulse laser ablation of Au, Ag, and Cu metal targets in liquid for nanoparticle production." Journal of Physics: Conference Series, vol. 985, 2018, p. 012005.

- [59] Scaramuzza, Stefano, Mirco Zerbetto, and Vincenzo Amendola. "Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Environment by Laser Ablation with Geometrically Confined Configurations: Insights To Improve Size Control and Productivity." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 17, 2016, pp. 9453-9463.
- [60] Wagener, Philipp, Jurij Jakobi, Christoph Rehbock, Venkata Sai Kiran Chakravadhanula, Claas Thede, Ulf Wiedwald, Mathias Bartsch, Lorenz Kienle, and Stephan Barcikowski. "Solvent-surface interactions control the phase structure in laser-generated iron-gold core-shell nanoparticles." *Scientific Reports*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [61] Reich, Stefan, Patrick Schönfeld, Alexander Letzel, Sebastian Kohnsowski, Margie Olbinado, Bilal Gökce, Stephan Barcikowski, and Anton Plech. "Fluence Threshold Behaviour on Ablation and Bubble Formation in Pulsed Laser Ablation in Liquids." *ChemPhysChem*, vol. 18, no. 9, 2017, pp. 1084-1090.
- [62] Xiao, J., P. Liu, C. X. Wang, and G. W. Yang. "External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly." *Progress in Materials Science*, vol. 87, 2017, pp. 140-220.
- [63] Werner, Daniel, Akihiro Furube, Toshihiro Okamoto, and Shuichi Hashimoto. "Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump–Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 17, 2011, pp. 8503-8512.
- [64] Von der Linde, D., and H. Schüler. "Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction." *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 13, no. 1, 1996, pp. 216.

[65] Chen, Yanrong, Haihua Wu, Zhipeng Li, Peijie Wang, Longkun Yang, and Yan Fang. "The Study of Surface Plasmon in Au/Ag Core/Shell Compound Nanoparticles." *Plasmonics*, vol. 7, no. 3, 2012, pp. 509-513.

[66] Zhang, Chao, Bao-Qin Chen, Zhi-Yuan Li, Younan Xia, and Yue-Gang Chen. "Surface Plasmon Resonance in Bimetallic Core–Shell Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 29, 2015, pp. 16836-16845.

[67] Ledoux, Gilles, David Amans, Christophe Dujardin, and Karine Masenelli-Varlot. "Facile and rapid synthesis of highly luminescent nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid." *Nanotechnology*, vol. 20, no. 44, 2009, pp. 445605.

[68] إسراء محمد توفيق, "دراسة قابلية وحركية امتزاز بعض الصبغات العضوية على سطح مسحوق الصخور السليسية العراقية, " رسالة ماجستير ,كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم – جامعة بغداد . 2019

[69] Rashed, Mohamed Nageeb. "Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater." *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment vol.7* , 2013, pp.167-194.

[70] Kandasamy J., Vigneswaran S. and Hoang T.T.L, "Adsorption and biological filtration in wastewater treatment.", Research, University of technology, Sydney, 2005.

[71] Ardejani, F. Doulati, Kh Badii, N. Yousefi Limaee, N. M. Mahmoodi, M. Arami, S. Z. Shafaei, and A. R. Mirhabibi. "Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent." *Dyes and Pigments*, vol. 73, no. 2, 2007, pp. 178-185.

[72] Kyzas, George Z., Jie Fu, and Kostas A. Matis. "The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters." *Materials*, vol. 6, no. 11, 2013, pp. 5131-5158.

[73] Sharma, K. K., Sharma, L. K. "A Text Book of Physical Chemistry." 8th edition, Van educational books, India, pp. 551-553, 1986.

[74] A. Scharm, F. Ricca, " Adsorption- Desorption Phenomena ." Academic Press, Inc, New York, p:57, 1972.

[75] Basmadjian, "The little Adsorption Book ." London, University, London, pp.366 -372, 1996.

[76] Benefield, L. D., Judkins, J. F. Jr., & Weand ,B. L., "Prentice- Hall." Englewood, 191, 1982.

[77] Schramke, Janet A., Sheila F. Murphy, William J. Doucette, and Wendell D. Hintze. "Prediction of aqueous diffusion coefficients for organic compounds at 25°C." *Chemosphere*, vol. 38, no. 10, 1999, pp. 2381-2406.

[78] أفراح عبود حسن , " إزالة الصبغة الزرقاء من مياه المخلفات بعملية الامتزاز بالفحم المنشط", رسالة ماجستير , علوم في الهندسة المدني , 2005 .

[79] Kruyt, H. R. & J.T.G Over Book, "Introduction to Physical Chemistry",Hott, Rinehart and Winston, Inc, 91, 1964.

[80] Warren,V. & Hammer, M. J. "Water Supply and Pollution control ", 7 th edition. Prentice – hall, ISBN 0-13-140970-0, USA, pp.42, 2005.

[81] Scharmke ,J.A. S. F. Murphy, W. J. Doucette , & W. D. Hintze, "Chemosphere",38 (10), 2381, 1999.

[82] Crosby, D. G. "Environmental Toxicology and Chemistry ." New York, p33, 1998.

[83] Clark,M. R. "Evaluation of BAT for VOCs in Drinking Water", *Journal of Environment Engineering*, 1991.

- [84] Kumar, Azad. "A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials." *Material Science & Engineering International Journal*, vol. 1, no. 3, 2017.
- [85] Andrade, George RS, Cristiane C. Nascimento, Zenon M. Lima, Erico Teixeira-Neto, Luiz P. Costa, and Iara F. Gimenez. "Star-shaped ZnO/Ag hybrid nanostructures for enhanced photocatalysis and antibacterial activity." *Applied Surface Science*, vol. 399, 2017, pp. 573-582.
- [86] Rakshit Ameta, Suresh C. Ameta , " PHOTOCATALYSIS Principles and Applications. " CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business,2017.
- [87] Friehs, Elsa, Yamen AlSalka, Rebecca Jonczyk, Antonina Lavrentieva, Andre Jochums, Johanna-Gabriela Walter, Frank Stahl, Thomas Scheper, and Detlef Bahnemann. "Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 29, 2016, pp. 1-28.
- [88] J. B. Galvez, and S. M. Rodriguez, "Solar Detoxification", Plataforma Solar de Almeria, Spain, 2003.
- [89] M. Sathish, "Photocatalytic and electrochemical processes for generation of hydrogen and decontamination of water", PhD thesis of department of chemistry, Indian Institute of the technology Madras Chennai-600036, April 2006.
- [90] Aboud, Lazem Hassan, Zaineb F. Mahdi, and Worood J. Abed AlZahra, "Linear and Nonlinear Optical Properties of the Dye Laser (Acridine Dye) ", *Academic Research International* 5.4: 135 (2014).
- [91] Hemerik, Marcel," Design of a mid-infrared cavity ring down spectrometer", Technische Universiteit Eindhoven, (2001).
- [92] Andreasen, Jonathan, Patrick Sebbah, and Christian Vanneste. "Nonlinear effects in random lasers." *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 28, no. 12, 2011, pp. 2947 -2955.
- [93] Fowles, Grant R." Introduction to modern optics." Courier Corporation, (1989).

- [94] Li, Jianping, Minqiang Wang, Zhonghai Lin, Xiao Huo, and Guangmei Zhai. "Optical linearity and nonlinearity of ZnSe nanocrystals embedded in epoxy resin matrix investigated by Z-scan technique." *Ceramics International*, vol. 34, no. 4, 2008, pp. 1073-1076.
- [95] Verhaegen, Georges, and Jean Drowart. "Mass Spectrometric Determination of the Heat of Sublimation of Boron and of the Dissociation Energy of B₂." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 6, 1962, pp. 1367-1368.
- [96] Nelson, Jenny. "The Physics of Solar Cells." 2003.
- [97] Straughan, B. P., and S. Walker. "Molecular Quantum Numbers of Diatomic Molecules." *Spectroscopy*, 1976, pp. 1-25.
- [98] Parikh, Vastupal M." Absorption spectroscopy of organic molecules", Reading, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company, 1974.
- [99] Demtröder, Wolfgang. "Atoms, Molecules and Photons." *Graduate Texts in Physics*, 2010.
- [100] McWeeny, Roy. "Atoms, molecules, matter—the stuff of chemistry." 2007.
- [101] Menzel, Ralf. " Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter." Springer Science & Business Media, 2013.
- [102] لقاء غالب صبحي مصطفى "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية ZnS المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", رسالة ماجستير , الجامعة المستنصرية, 2009.
- [103] Jackson, J. D. ": Classical electrodynamics. " John Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sydney, pp.641 ,1962.
- [104] Bushra kadhem hassun Al-maiyaly, " Study the Effect of Annealing and Doping by Halogens on the Optical and Electrical Properties of Fe₂O₃ & Co₃O₄ Oxide Films and Their Mixture", University of Baghdad, College of Education Ibn Al-Haithem , 2007.
- [105] Hollas, J. Michael." Modern spectroscopy." John Wiley & Sons, 2004.

[106] Brown, Matthew S., and Craig B. Arnold. "Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification." *Laser Precision Microfabrication*, 2010, pp. 91-120.

[107] Davies, Mansel. "Infra-red spectroscopy and molecular structure." 1963.

[108] Salam H. Fayyad, "Preparation and study the structural and optical properties of Cd Te :Cu", M. Sc , University of Baghdad, College of Education, 2015.

[109] B . G . Yacobi " Semiconductor Materials an Introduction to Basic Principles" Kluver Academic Publislers New York, Boston , Pordrecht, London , Moscow ,2004.

[110] Joy, David C. "Scanning Electron Microscopy: Theory, History and Development of the Field Emission Scanning Electron Microscope." *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy*, 2019, pp. 1-6.

[111] Sara Ali Razzak Kadhim AL – Tae, "Study the effect of some physical and chemical parameters on the emission intensity of laser active medium ." Master in Laser Physics ,University of Babylon,2017.

[112] Hassan Ali Majeed "Study the effect of Environment and wavelength on the spectral and nonlinear properties of organic materials ." Master in Laser Physics ,University of Babylon,2021.

[113] Cui, Xuewen, Ruijiang Liu, Ziwen Liu, Xiangqian Shen, Qiuju Wang, and Xiaoli Tan. "Cationic Poly-L-Lysine–Fe₂O₃/SiO₂ Nanoparticles Loaded with Small Interference RNA: Application to Silencing Gene Expression in Primary Rat Neurons." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, no. 4, 2014, pp. 2810-2815.

[114] Liao, Jianjun, Shiwei Lin, Li Zhang, NengQian Pan, Xiankun Cao, and Jianbao Li. "Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using a TiO₂/Ti Mesh Electrode with 3D Nanotube Arrays." *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 4, no. 1, 2011, pp. 171-177.

[115] Azim, M. Bakhtiar, Intaqer Arafat Tanim, Riad Morshed Rezaul, Rizwan Tareq, Arafat Hossain Rahul, A. S. Kurny, and Fahmida Gulshan. "Degradation of methylene blue using graphene oxide-tin oxide nanocomposite as photocatalyst." arXiv preprint arXiv:1806.06481 (2018).

[116] Tsuchida, Yoshihiko, and Takehiko Yagi. "New pressure-induced transformations of silica at room temperature." *Nature* 347, no. 6290 (1990): 267-269..

[117]Hoyle , S. Penn State Univ , University Park , PA , USA , ICDD Grant - in - Aid . (1993).

[118] Wasfi, Ahmed S., Hammad R. Humud, and Noor K. Fadhil. "Synthesis of core-shell Fe₃O₄-Au nanoparticles by electrical exploding wire technique combined with laser pulse shooting." *Optics & Laser Technology*, vol. 111, 2019, pp. 720-726.

[119]Alterary, Seham S., and Anfal AlKhamees. "Synthesis, surface modification, and characterization of Fe₃O₄@SiO₂ core@shell nanostructure." *Green Processing and Synthesis*, vol. 10, no. 1, 2021, pp. 384-391.

[120] Ansari, Anees A., Shahanavaj Khan, Ali Aldalbahi, Abdul K. Parchur, B. Kumar, Ashok Kumar, Mohammad Raish, and S. B. Rai. "In-vitro cytotoxicity evaluation of surface design luminescent lanthanide core/shell nanocrystals." *Arabian Journal of Chemistry* 13, no. 1 (2020): 1259-1270.

[121] Khosravi-Nouri, Mehdi, Nasser Shahtahmasebi, Ebrahim Attaran-Kakhki, and Gholamhossein Zohuri. " Fabrication and characterization of silver-tin dioxide core-shell structured nanocomposite particles." *Materials Physics and Mechanics* , vol.17,2.13,pp. 29-32 .

[122] Lassoued, Abdelmajid, Brahim Dkhil, Abdellatif Gadri, and Salah Ammar. "Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method." *Results in Physics*, vol. 7, 2017, pp. 3007-3015.

- [123] Goransson, D. J. O., M. T. Borgstrom, Y. Q. Huang, M. E. Messing, D. Hessman, Irina A. Buyanova, W. M. Chen, and H. Q. Xu. "Measurements of Strain and Bandgap of Coherently Epitaxially Grown Wurtzite InAsP–InP Core–Shell Nanowires." *Nano Letters*, vol. 19, no. 4, 2019, pp. 2674-2681.
- [124] Gheshlaghi, Negar, Mehrdad Faraji, and Hadi Sedaghat Pisheh. "Interfacial strain and shell thickness effect on core squeeze/stretch in core/shell quantum dots." *SN Applied Sciences*, vol. 2, no. 4, 2020.
- [125] Waseem, Muhammad, Sajida Munsif, and Umer Rashid. "Physical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles fabricated by modified hydrolysis technique." *Applied Nanoscience*, vol. 4, no. 5, 2013, pp. 643-648.
- [126] Lassoued, Abdelmajid, Brahim Dkhil, Abdellatif Gadri, and Salah Ammar. "Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method." *Results in Physics*, vol. 7, 2017, pp. 3007-3015.
- [127] Haddawi, S. F., Hammad R. Humud, and S. M. Hamidi. "Signature of plasmonic nanoparticles in multi-wavelength low power random lasing." *Optics & Laser Technology*, vol. 121, 2020, p. 105770.
- [128] Kuriakose, Sini, Vandana Choudhary, Biswarup Satpati, and Satyabrata Mohapatra. "Facile synthesis of Ag–ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange." *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 33, 2014, pp. 17560 -17568.
- [129] Nedyalkov, Nikolay, Mihaela Koleva, Nadya Stankova, Rosen Nikov, Mitsuhiro Terakawa, Yasutaka Nakajima, Lyubomir Aleksandrov, and Reni Iordanova. "Laser-assisted fabrication of gold nanoparticle-composed structures embedded in borosilicate glass." *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 8, 2017, pp. 2454-2463.
- [130] Al-Mousawi, Mousa Muhammad Ali, Amer Al-Nafiey, and Ghaleb Al-Dahesh. "Studying the effect of the number of laser pulses on the structure, morphology, and optical properties for a thin film of GO-Ag nanocomposites." *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1999, no. 1, 2021, p. 012141.
- [131] Hadi, Aseel A., Juhaina M. Taha, Rana O. Mahdi, and Khawla S. Khashan. "Influence of laser pulse on properties of NiO NPs prepared by laser

ablation in liquid." In AIP Conference Proceedings, vol. 2213, no. 1, pp. 020308. AIP Publishing LLC, 2020.

[132] Solís-Casados, D., L. Escobar-Alarcón, M. Fernández, and F. Valencia. "Malachite green degradation in simulated wastewater using Ni :TiO₂ thin films." Fuel, vol. 110, 2013, pp. 17-22.

[133] Dr. Evan T. Salim , Halah H. Rashed. "Laser Pulses Effect on the Structural and Optical Properties of ZnO Nan particles Prepared by Laser Ablation in Water. "Eng. & Tech. Journal , Vol.32, no.2, 2014.

[134] Nandanwar, Ruchi, Purnima Singh, and Fozia Z. Haque. "Synthesis and Characterization of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Process and Its Degradation of Methylene Blue." American Chemical Science Journal, vol. 5, no. 1, 2015, pp. 1-10.

[135] Sadeghi, Hajar, and Davoud Dorrnian. "Influence of size and morphology on the optical properties of carbon nanostructures." Journal of Theoretical and Applied Physics, vol. 10, no. 1, 2015, pp. 7-13.

[136] Dr.Uday M. Nayef , Ali J. Hadi . "Study of the Effect of laser Pulses on Synthesis of SnO₂ Nanoparticles by Laser Ablation in Methanol."Eng. &Tech.Journal, Vol. 32, No.6, 2014.

[137] Desarkar, H. S., P. Kumbhakar, and A. K. Mitra. "Effect of ablation time and laser fluence on the optical properties of copper nano colloids prepared by laser ablation technique." Applied Nanoscience, vol. 2, no. 3, 2012, pp. 285-291.

[138] Abbas, Nada K., Majeed Ali Habeeb, and Alaa J. Kadham Algidsawi. "Preparation of Chloro Penta Amine Cobalt(III) Chloride and Study of Its Influence on the Structural and Some Optical Properties of Polyvinyl Acetate." International Journal of Polymer Science, vol. 2015, 2015, pp. 1-10.

[139] Guo, Huizhang, Yuanzhi Chen, Xiaozhen Chen, Ruitao Wen, Guang-Hui Yue, and Dong-Liang Peng. "Facile synthesis of near-monodisperse Ag @Ni core-shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen." Nanotechnology, vol. 22, no. 19, 2011, p. 195604.

- [140] Garusinghe, Uthpala M., Vikram S. Raghuwanshi, Warren Batchelor, and Gil Garnier. "Water Resistant Cellulose – Titanium Dioxide Composites for Photocatalysis." *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1-13, 2018.
- [141] Mandal, Pramod, Udai P. Singh, and Sudesna Roy. " Co-sputtering of Lu_2O_3 , Eu_2O_3 and Ga_2O_3 for optoelectronics applications ." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 872, no. 1, 2020, p. 012062.
- [142] Lippert, T., R. L. Webb, S. C. Langford, and J. T. Dickinson. "Dopant induced ablation of poly(methyl methacrylate) at 308 nm." *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 3, 1999, pp. 1838-1847.
- [143] Najeeb, H. N., G. A. Dahash, S. F. Haddawi, and K. M. Jassim. "Study of Changes in Optical Properties of PMMA Film before and after Irradiation by Laser." *Chemical and Materials Engineering*, vol. 2, no. 6, 2014, pp. 145-147.
- [144] Najeeb, Hussein Neama, Asim Alaa Balakit, Ghaleb Abdul Wahab, and Ahmed Kadem Kodeary. "Study of the optical properties of poly (methyl methaacrlyate)(pmma) doped with a new diarylethen compound." *Academic Research International* , Vol. 5, no. 1,2014,pp. 2223-9944 .
- [145] O. Karrar Abdali , O. Abdulazeez . "Optical and Dielectrical Properties of (PEG-CMC) Films Prepared by Drop Casting Method ." *World Scientific News* no.46 ,2016, pp.189-203.
- [146] Karar Abdali, "Enhancement of Some Physical Properties of Polyethylene Glycol by Adding Some Polymeric Cellulose Derivatives and Its Applications" Ph.D. thesis, College of Science, Babylon University, 2015.
- [147] R. Mansour, "Study the Physical Properties of Some Cosmetics and Their Effect on Human Skin", M.Sc. thesis, Babylon University, College of Sciences, 2015.
- [148] Kumar, Pawan, Nitin Rawat, Da-Ren Hang, Heung-No Lee, and Rajesh Kumar. "Controlling band gap and refractive index in dopant-free $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ films." *Electronic Materials Letters*, vol. 11, no. 1, 2015, pp. 13-23.
- [149] Zhang, X. D., M. L. Guo, W. X. Li, and C. L. Liu. "First-principles study of electronic and optical properties in wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$." *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 6, 2008, pp. 063721.

- [150] Hafiz, M. M., N. El-Kabany, H. Mahfoz Kotb, and Y. Bakier. " Determination of Optical Band Gap and Optical Constants of GexSb40-xSe60 Thin Films ." International Journal of Thin Films Science and Technology, vol. 4, no. 3, 2015,pp.179-185.
- [151] Anyaegbunam, F. N. C., and C. Augustine. "A study of optical band gap and associated urbach energy tail of chemically deposited metal oxides binary thin films." Dig J Nanomater Biostruct ,Vol. 3, No. 3,2018, pp. 847 – 856.
- [152] Okada, Susumu. " Energetics and electronic structure of semiconducting nanotubes adsorbed on SiO₂ Surfaces ." Chemical Physics Letters, vol. 474, no. 4-6, 2009, pp. 302-306.
- [153] Nadeem, M. Y., T. B. Sadhana, M. Altaf, and M. A. Chaudhry. "OPTICAL BAND GAP IN MnO-CdO-P205 GLASSES." Journal of Research (Science), Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan, Vol.15, no.3, 2004, pp. 245-251.
- [154] Hu, Bing, Jin Zhou, and Xiu-Min Wu. "Decoloring Methyl Orange under Sunlight by a Photocatalytic Membrane Reactor Based on ZnO Nanoparticles and Polypropylene Macroporous Membrane." International Journal of Polymer Science, vol. 2013, 2013, pp. 1-8.
- [155] Ahmed, Adeeba, Aysha Fatima, Sonam Shakya, Qazi Inamur Rahman, Musheer Ahmad, Saleem Javed, Huda Salem AlSalem, and Aiman Ahmad. "Crystal Structure, Topology, DFT and Hirshfeld Surface Analysis of a Novel Charge Transfer Complex (L3) of Anthraquinone and 4- {[anthracen-9-yl)methyl] amino }-benzoic Acid (L2) Exhibiting Photocatalytic Properties: An Experimental and Theoretical Approach." Molecules, vol. 27, no. 5, 2022, p. 1724.
- [156] Yu, Lihong, Jingyu Xi, Hung Tat Chan, Tao Su, David Lee Phillips, and Wai Kin Chan. "The degradation mechanism of methyl orange under photocatalysis of TiO₂." Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 14, no. 10, 2012, pp. 3589 -3595.
- [157] Dabirvaziri, Bahareh, Mohammad Hadi Givianrad, Iman Sourinejad, Ali Mashinchian Moradi, and Pargol Ghavam Mostafavi. "A simple and effective synthesis of magnetic γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂-Ag microspheres as a recyclable photocatalyst: dye degradation and antibacterial potential." Journal of

Environmental Health Science and Engineering, vol. 17, no. 2, 2019, pp. 949-960.

[158] Zhang, Linfeng, Xiaojun Yang, and Yuanxin Wu. "Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MnO}_2$ composite magnetic submicrospheres as adsorbent for methyl orange decolouration ." Micro & Nano Letters, vol. 10, no. 1, 2015, pp. 12-15.

[159] Sha, Yingying, Iswarya Mathew, Qingzhou Cui, Molly Clay, Fan Gao, Xiaoqi Jackie Zhang, and Zhiyong Gu. "Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles." Chemosphere, vol. 144, 2016, pp. 1530-1535.

[160] Kuriakose, Sini, Vandana Choudhary, Biswarup Satpati, and Satyabrata Mohapatra. "Facile synthesis of Ag–ZnO hybrid nanospindles for highly efficient photocatalytic degradation of methyl orange." Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 16, no. 33, 2014, pp. 17560 -17568.

[161] Reza, Khan Mamun, A. S. W. Kurny, and Fahmida Gulshan. "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review." Appl Water Sci ,vol. 7,pp.1569–1578,2017.

[162] Kumar, Azad. "A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials." Material Science & Engineering International Journal, vol. 1, no. 3, 2017.

[163] Chiu, Yi-Hsuan, Tso-Fu Mark Chang, Chun-Yi Chen, Masato Sone, and Yung-Jung Hsu. "Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts." Catalysts, vol. 9, no. 5, 2019, pp. 430.

[164] Alkaykh, Suhila, Aïcha Mbarek, and Elbashir E. Ali-Shattle. "Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO_3 nanoparticles under sunlight irradiation." Heliyon, vol. 6, no. 4, 2020, pp. e03663.

Abstract

Core/shell nanoparticles have gradually started to attract more and more attention in recent times, as these nanoparticles have appeared in the fields of materials chemistry and many other fields, such as electronics, biomedicine, pharmaceuticals, optics and catalysis. In this research, nanoparticles (Fe_2O_3 , SiO_2) and nanostructures were prepared from the core/shell ($\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$) using the method of pulsed laser ablation in liquid medium PLAL, where this technique is characterized by being simple, cheap and non-polluting, in addition to being We prepared in a controlled manner to stimulate nanoparticles with special properties dependent on the preparation conditions and laser parameters. These materials are characterized by physical properties that qualify them for use in the photocatalytic process, which includes the removal of organic pigments.

(Fe_2O_3 , SiO_2) nanomaterials were ablation using a pulsed Ndmium-Yak laser system with a wavelength of 1064nm with a power of 260mJ and with different number of pulses (300,400,500). The nanostructures were prepared from the core/shell ($\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$) by shining a (Nd-YAG) laser beam on the Fe_2O_3 core with a wavelength of 1064nm with a power of 260mJ and a number of 500 pulses. Pulse, in which the number of core pulses is fixed and the number of cortex pulses is changed. In the exact same way, ($\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$) was prepared. Methyl orange (MO) dye was prepared with different concentrations

for the purpose of (1×10^{-6} , 5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 2.5×10^{-5} , 5×10^{-5} , 7.5×10^{-5} M) studying the effect of the prepared nanomaterials on the dye reduction process.

The structural, morphological and optical properties of the prepared solutions were examined using X-ray diffraction (XRD), high-resolution scanning electron microscopy (FE-SEM), and UV-VIS spectrometer.

The XRD results showed that the nano-solutions are polycrystalline and the presence of some low-intensity crystalline peaks of nanomaterials with crystal sizes of approximately (33 nm). The XRD results of the core/shell showed that the shell nanoparticles encapsulated the core particles.

The FE-SEM images showed the production of iron oxide and silicon oxide nanoparticles with spherical shape with average diameter of approximately 60nm and 100nm, respectively. Whereas, FE-SEM images clearly showed core/shell formation.

As for the absorption of visible-UV rays, it decreases with increasing wavelength, and the peaks of absorption appeared at the wavelength of about 354 nm. It was also noted that the absorbance increases with the increase in the number of pulses directed at the target, and the absorption coefficient decreases with the increase in the wavelength. While the transmittance increases with increasing wavelength.

The application was carried out to remove the methyl orange dye through the adsorption process, where the best concentration of the dye was selected in terms of absorbance and mixed with the nanomaterials and nanostructures (core/shell). We conclude that the photolysis process of the dye increases gradually with the increase of the light intensity. And that the absorbency decreases with the time of dye dissolution. The photolysis efficiency was calculated for the samples that were mixed with the nanomaterial. The results showed that the efficiency of iron oxide was about (94.49%) and the efficiency of silicon oxide was around (73.14%). Whereas, iron oxide achieved a higher efficiency than silicon oxide. The photolysis efficiency of $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ core/shell is (90.27%), and the photolysis efficiency of $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ is (93.88%).

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Babylon
College of Science for Women
Department of Laser Physics



**Synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2$ core
@shell prepared by pulse laser ablation for
nanophysics applications**

A Thesis

Submitted to the Council of the College of Science for Women , University
of Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science in Laser Physics

By

Haneen Ibrahim Kadham

B.Sc. Physics 2019

Supervised by

Dr. Jinan Ali Abd

Dr. Alaa Jewad Kadham

2023A.D

1444 A.H