

## دراسة كوانتية لتأثير الضوء في الخصائص البنيوية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية

طلال غسان وردة\* د. سليمان ديبو\*\* أ.د. عدنان كودلاً\*\*\*

\*طالب ماجستير-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

\*\*استاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

\*\*\*استاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

### الملخص

تمّ في هذا البحث دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية (أكسيد الزنك، أكسيد التيتانيوم، أكسيد الحديد، أكسيد المنغنيز) باستخدام المجموعة القاعدية (DFT/B3LYP(3-21g) ضمن الطريقة الكوانتية (B3LYP) المعتمدة على نظرية تابعة الكثافة DFT. حيث نُفذت الحسابات باستخدام البرنامج الكوانتي (Gaussian09) وبرنامج النمذجة (GaussView6)، حيث تم: إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه المركبات في الحالة الأساسية والحالة المثارة وحساب بعض الخصائص الإلكترونية والترموديناميكية ومقارنة طاقات التفكك وعرض المجال المحظور للأكاسيد المدروسة حيث تبين:

- حدوث تغير صغير في أطوال روابط الجزيئات بعد التعريض للضوء.
- حدوث تغير في طاقة التفكك للأكاسيد المعدنية وبالتالي تغير في تماسك الذرات ضمن الجزيئات المكونة للأكاسيد المعدنية نتيجة تعرضها للضوء.
- حدوث تغير في عرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية المدروسة وبالتالي حدوث تغير في الناقلية الكهربائية للأكاسيد المدروسة نتيجة التعرض للضوء.
- كما وجدنا ان اوكسيد الحديد يتمتع بقدرة على اختزان الطاقة الحرارية وإعادة اصدارها على شكل طيف حراري مما يساهم برفع درجة حرارة الوسط المحيط.

الكلمات المفتاحية: تابعة الكثافة، عرض المجال المحظور، طاقة التفكك، الفلورة،

الفسفرة

# Quantum Study of the effect of light on the structural, energetic and thermodynamical properties of some Metal Oxides

## Abstract

In this research, the structural, electronic, and thermodynamical properties of some metal oxides (zinc oxide, titanium oxide, iron oxide, manganese oxide) were studied using the basic set (3-21g) within the quantum method B3LYP based on the density functional theory DFT. The calculations were performed using the Gaussian09 program and the GaussView6 modeling program.

This can be summarized as follows:

Finding the optimized geometric structures in both the ground and excited states, calculating some electronic and thermodynamic properties and comparing the dissociation energies and the energy gape of the studied oxides .Where it shows:

- A small change in the bond lengths of the molecules after exposure to light.
- A change in the dissociation energy which lead to changing the cohesion of atoms within the molecules forming metal oxides as a result of exposure to light.
- A change in the energy gap which lead to changing the electrical conductivity of the studied oxides as a result of exposure to light.
- We also found that iron oxide has the ability to store thermal energy and re-issue it in the form of a thermal spectrum, which contributes to raising the temperature of the surrounding environment

**Key Words:** density functional, dissociation energy, energy gap , Fluorescence , Phosphorescence.

## 1- مقدمة (introduction) :

تعد الأكاسيد المعدنية من أهم هذه المواد المدروسة إذ تعتبر من المواد ذات الأهمية العالية في العديد من التطبيقات كأجهزة الاستشعار الحيوية والكيميائية والترانزستورات. حيث تلعب سطوح هذه الأكاسيد عاملاً رئيسياً في التفاعل مع الجزيئات الأخرى وبالتالي فإن سهولة ضبط الخصائص السطحية لهذه الأكاسيد يسمح بتغيير خصائصها الفيزيائية والكيميائية<sup>[1]</sup>. وبسبب أهمية هذه الأكاسيد واستخداماتها الكثيرة والمتنوعة قمنا في هذا البحث بدراسة تأثير الضوء على الخصائص الإلكترونية والبنوية والترموديناميكية لهذه الأكاسيد.

من أهم الأكاسيد التي تمت دراستها مؤخراً هو أكسيد الزنك (ZnO). من خصائص هذا المركب أنه صلب، أبيض اللون لكن يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، غير سام ولا ينحل بالماء والكحول. إنما ينحل بحمض الخل والحموض المعدنية. يتبلور في ثلاث اشكال (Wurtzite) و (zink blend) و (Rock salt)<sup>[1]</sup>. يُعد أكسيد الزنك من انصاف النواقل (II-VI) ذو عرض مجال محظور واسع مباشر والذي يبلغ حوالي (3.3 eV) في درجة حرارة الغرفة. إن هذه الميزات جعلت من أكسيد الزنك مرشحاً واعداً للاستخدام في الأجهزة الباعثة للضوء، خاصةً في منطقة الطول الموجي القصير من الأزرق إلى الأشعة فوق البنفسجية، وفي الثنائيات الليزرية وأجهزة الكشف الضوئي إضافة إلى الترانزستورات والمحولات الكهروضغطية وأجهزة استشعار الغازات والمحفزات الضوئية والخلايا الشمسية<sup>[2,3,4]</sup>. من الأكاسيد الأخرى المدروسة هو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>)، والذي اجتذب هذا المركب مؤخراً الكثير من الاهتمام نظراً لخصائصه الضوئية الفريدة، فضلاً عن نفاذه الضوئي العالي في النطاق المرئي (Vis) وتحت الأحمر (IR) ومقاومته الميكانيكي ورخص ثمنه واستقراره الكيميائي العالي<sup>[5]</sup>.

ومن أهم الاكاسيد المدروسة أيضاً هو أكسيد الحديد (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، والذي يتمتع بخصائص مغناطيسية مهمة أيضاً، إذ يُعد أكسيد الحديد مركباً مناسباً للدراسة العامة لتعدد الأشكال وانتقالات المرحلة المغناطيسية والهيكلية للجسيمات النانوية<sup>[7]</sup>. بشكل عام، فإن خصائص

(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) مفيدة للغاية في تحويل الطاقة الشمسية، وتلعب دوراً في تصميم المحفزات الضوئية، وتحليل المياه، والخصائص المغناطيسية لـ (maghemite) تلعب دوراً هاماً في التطبيقات المختلفة للرعاية الصحية. لهذا الغرض<sup>[6]</sup>.

• في عام 1985 قام الباحثون بتحديد طاقة تفكك لأوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) وقد وجد انها تساوي (D<sub>0</sub> = 13.066 eV)<sup>[7]</sup>.

• في عام 1996 تم دراسة تأثير العدد التساندي والتكافؤي لأيونات الحديد في (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) على الحساسية الضوئية للمركب وعرض المجال المحظور حيث لوحظ انه بزيادة هذين العددين تزداد الحساسية الضوئية ويقل عرض المجال المحظور<sup>[8]</sup>.

• وفي عام 2010 تم دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية والطاقيّة لأفلام (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) الرقيقة، عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) وطيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM). أظهرت الدراسة أن أفلام (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) تظهر غير متبلورة في الطبيعة. كما أظهر الامتصاص الضوئي وجود فجوة في النطاق البصري المباشر للطاقة (2.2 eV).<sup>[9]</sup>

• و في عام 2013 تم بنجاح تحضير سلسلة من الهياكل المجهرية (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ذات الأشكال المختلفة ووجدت انه يمكن تطبيق (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) المُعد مع العديد من الهياكل الدقيقة كمواد كهربائية قابلة لإعادة الشحن لبطارية ليثيوم أيون ومكثف فائق حيث لاحظت الدراسة ان هياكل (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) الكروية عند اضافتها الى انود بطارية الليثيوم ابدت سعة تخزين ممتازة<sup>[10]</sup>.

• وفي عام 2013 قام الباحثون بدراسة الخصائص التركيبية والضوئية لغشاء أوكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب ، فقد تم قياس النفاذية الضوئية للأغشية حيث لُحظ عند طول موجة (380 nm) انخفاض في منطقة الطيف البنفسجي وهذا يدل على الامتصاص العالي للفوتونات الساقطة على الغشاء كما وجد ان النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي حتى تصل الى (90%) في منطقة الطيف المرئي وتحت الاحمر كما تم ايجاد عرض المجال المحظور (3.29 eV)<sup>[11]</sup>.

• وفي عام 2016 قام الباحثون بدراسة الاجسام النانوية لـ (TiO<sub>2</sub>) ومقارنتها بالألياف النانوية لـ (PAN/TiO<sub>2</sub>) أظهر التحليل الضوئي للمواد المنتجة لكل من الجسيمات

النانوية والألياف المركبة حواف حادة من الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية القريبة. أظهر تحليل عرض المجال المحظور المنفذة على أساس أطياف (UV-Vis) أن مسحوق (rutile) يملك عرض مجال محظور يقدر بـ (2.96 eV) [12].

• وفي عام 2019 أجرى مجموعة من الباحثين دراسة للأنابيب النانوية ل (TiO<sub>2</sub>) . تم العثور على مجال محظور غير مباشر من (TiO<sub>2</sub>) عن طريق رسم الخط البياني ل  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  مقابل طاقة الفوتون (eV). حيث تحسب طاقة المجال المحظور من تقاطع مماس المنحني مع محور الفواصل وتعطى عند القيمة (E<sub>g</sub> = 3.1eV) [13].

وقد لوحظ من الدراسات السابقة انه لم يتم دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والالكترونية والترموديناميكية للأكاسيد المعدنية السابقة، كما ان مسالة تأثير الضوء على اختزان الطاقة واعادة اصداها على شكل حراري للوسط المحيط لم تعالج.

## 2- أهداف البحث (Research Aims):

تُعد الأكاسيد المعدنية من أهم المواد التي تستخدم في الكثير من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية والحيوية لذا فإن دراسة خصائص هذه الأكاسيد والتعمق في تحليل النتائج يعد من الأمور الضرورية لاحتراز مزيد من التقدم في التطبيقات المعتمدة على هذه الأكاسيد لذا سوف نقوم في هذا البحث بدراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والالكترونية والترمودينامية لهذه الأكاسيد في الحالة الأساسية وفي الحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

## 3 - الطريقة الكوانتية (Quantum Method):

تمّ في هذا العمل استخدام طريقة (DFT/B3LYP) [14-19] والمجموعة القاعدية

(3-21G) وهي عبارة عن طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن DFT المطورة من قبل بيكي (A.D.Becke) [20] ولي-يانغ-بار (C.Lee, W.Yang, .G.Parr) [21] وكذلك طريقة تابعة الكثافة المتعلقة بالزمن (DFT/TD-DFT) [22].

## 4- الحسابات (Calculations):

باستخدام برنامجي Gaussian03<sup>[23]</sup> و Gaussian09<sup>[24,25]</sup> نفذت حسابات DFT/B3LYP (3-21g) على الذرات (التيتانيوم والمنغنيز والحديد والنيكل والزنك والأكسجين) وعلى الأكاسيد (أكسيد التيتانيوم وأكسيد المنغنيز وأكسيد الحديد وأكسيد النيكل وأكسيد الزنك) المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة. من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوصيان (Gaussian 03W , Gaussian 09W ... الخ) مثل (GaussView5.0<sup>[26]</sup> ، GaussView6.0<sup>[27]</sup> ، HyperChem<sup>[28]</sup>... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. الأمر الذي سهل العمل كثيراً وجعله أكثر متعة وقلل من الأخطاء المحتملة في أثناء إدخال المعاملات وخاصة تلك المتعلقة بمعاملات الهندسة الفراغية (إحداثيات الذرات داخل المركب بتابعية المسافات والزوايا بالنسبة لجملة إحداثيات فراغية). فمثلاً في حالة الذرات يكفي أن نرسم الكرة التي تمثل الذرة في شاشة الواجهة وفي حالة المركبات أن نرسم المركب باستخدام هذه الواجهة أو أحد برامج الرسم الكيميائية (ChemSketch11 أو ChemBioDraw14 أو ChemBio3D Ultra أو ...) ومن ثم ننسخه ونلصقه على شاشة الواجهة وبذلك نكون قد أدخلنا رموز الذرات المختلفة وعدد الإلكترونات في كل منها إضافةً إلى إحداثيات الذرات المختلفة داخل المركب وكذلك مضروب السبين (التعدد السبيني) (Spin Multiplicity) SM ، الذي يُحسب من العلاقة الآتية:

$$SM = 2S + 1 \quad (17)$$

حيث يمثل S العدد الكوانتي السبيني الكلي للجملة المدروسة (ذرة ، جزيئة ، أيون ، ... الخ) ويحسب من العلاقة:

$$S = k s \quad (18)$$

حيث يمثل s العدد الكوانتي السبيني للإلكترون وقيمته دائماً  $(s = \pm 1/2)$  و k يمثل عدد الإلكترونات الفردية (العازبة) في الجملة المدروسة.

**الجدول (1):** الطاقات الكلية الإلكترونية والتتابع الترموديناميكية للذرات في الحالات المختلفة والمستخدمة في حساب المقادير المميزة للارتباط عند درجة حرارة الغرفة (T=298.15).

Atom	State	SM	$E_i$ (eV)	$H_{tot}$ (eV)	$S_{tot}$ (eV/K)	$G_{tot}$ (eV)
O	Singlet	1	-2027.8938			
	Triplet	3	-2030.7600	- 2030.6958	$157.9232 \times 10^{-5}$	-2031.1667
Ti	Singlet	1	-22988.7061			
	Triplet	3	-22990.5414	-22990.4772	$172.1216 \times 10^{-5}$	-22990.9903
Mn	Doublet	2	31150.4264			
	Quartet	4	31152.6569			
	Sextet	6	31156.0079	-31155.9437	$179.8464 \times 10^{-5}$	-31156.4799
Fe	Singlet	1	34201.8304			
	Triplet	3	34203.3055			
	Quintet	5	34205.8806	-34205.8164	$178.5952 \times 10^{-5}$	-34206.3486
Ni	Singlet	1	40822.5468			
	Triplet	3	40825.8156	-40825.7514	$174.5669 \times 10^{-5}$	-40826.2719
Zn	Singlet	1	-48162.6871	-48162.6229	$166.3824 \times 10^{-5}$	-48163.119

: تمثل الطاقات الكلية الإلكترونية للذرات في الحالة الأساسية. (\*)

$$1 \text{ Hartree} = 1 \text{ a.u} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$$

$$1 \text{ kcal/mol} = 4.18 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ Hartree} = 1 \text{ a.u} = 27.2 \text{ eV}$$

يتم حساب طاقة التفكك ( $D_e$ ) للجزيئة M كما يأتي:

$$D_e (M) = \sum_{A=1}^N E_i (A) - E_i (M)$$

حيث:

$E_i (A)$ : الطاقة الكلية الإلكترونية للذرة A (total electronic energy).

$E_i (M)$ : الطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة M (total electronic energy).

ويمكن أن تُضاف إليها طاقة النقطة الصفرية كحد تصحيح:

$$D_e (M) = \sum_{A=1}^N E_i (A) - (E_i (M) + \epsilon_{ZPE} (M))$$

حيث:

$\epsilon_{ZPE}(M)$ : طاقة النقطة الصفرية للجزيئة M (Zero-point vibrational energy)

ويُحسب عرض المجال المحظور  $E_{gap}$  (energy gap) كما يأتي:

$$E_{gap} = \epsilon_{HOMO} - \epsilon_{LUMO}$$

حيث:

$\epsilon_{HOMO}$ : طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات:

(energy of highest occupied molecular orbital).

$\epsilon_{LUMO}$ : طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات:

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

وتُحسب الانتالبية الكلية للذرة أو للجزيئة كما يأتي:

$$H_{tot} = E_i + H_{corr}$$

حيث:

$H_{corr}$ : الانتالبية الكلية الداخلية وتُحسب من العلاقة:

$$H_{corr} = E_A + k_B T \equiv E_A + \frac{R}{N_A} T$$

حيث:

$E_A$ : الطاقة الكلية الداخلية.

$T$ : درجة الحرارة المطلقة.

$N_A$ : عدد أفوكادرو ( $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ ).

$R$ : الثابت العام للغازات:

$$R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8.31 \times 0.624 \times 10^{12} = 5.1854 \times 10^{12} \text{ eV.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$K_B$ : ثابت بولتزمان:

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 1.38 \times 10^{-23} \times 0.624 \times 10^{12} = 0.8611 \times 10^{-11} \text{ eV.K}^{-1}$$

أما الانتروبية الكلية فتُحسب من العلاقة:

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e$$

حيث :  $S_t$  : الانتروبية الناتجة عن الحركة الانسحابية للجزيئة.

$S_r$  : الانتروبية الناتجة عن الحركة الدورانية للجزيئة.

$S_v$  : الانتروبية الناتجة عن الحركة الاهتزازية لذرات الجزيئة.

$S_e$  : الانتروبية الناتجة عن حركة الإلكترونات.

وطاقة جيبس الكلية من العلاقة:

$$G_{tot} = H_{tot} - T S_{tot}$$

حساب المقادير المميزة للارتباط:

يتم حساب طاقة الارتباط أو التماسك  $\Delta E_b$  (Cohesion energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\Delta E_b(M) = E_i(M) - \sum_{A=1}^N E_i(A)$$

والانتالبية الكلية لارتباط الجزيئة ( $\Delta H_b(M)$ ):

$$\Delta H_b(M) = H_{tot}(M) - \sum_{A=1}^N H_{tot}(A)$$

والانتروبية الكلية للارتباط ( $\Delta S_b(M)$ ):

$$\Delta S_b(M) = S_{tot}(M) - \sum_{A=1}^N S_{tot}(A)$$

وطاقة جيبس الكلية لارتباط الجزيئة ( $\Delta G_b(M)$ ):

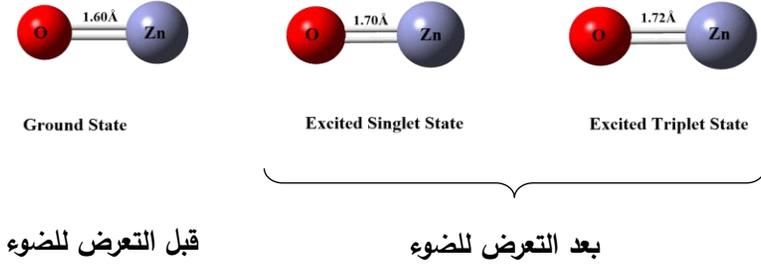
$$\Delta G_b(M) = \Delta H_b(M) - T \Delta S_b(M)$$

## 5- النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

### 1- دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للأكاسيد المعدنية:

#### 1-1 أكسيد الزنك ZnO:

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض أكسيد الزنك للضوء، حيث تمّ ايجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا الأوكسيد في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يبين الشكل (1) أطوال الروابط.



الشكل (1): البنى الهندسية المستقرة لأوكسيد الزنك ZnO في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

كما تم حساب طاقة التفكك ( $D_e$ ) وعرض المجال المحظور ( $E_{gap}$ ) بالإضافة لحساب عزم ثنائي القطب ( $\mu_p$ ) لأوكسيد الزنك (ZnO), ويوضح الجدول (1) القيم التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية والحالات المثارة الأحادية والثلاثية

الجدول (1): الخصائص الإلكترونية لأوكسيد الزنك ZnO قبل التعرض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعرض للضوء	بعد التعرض للضوء		نسبة التغيير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
$D_e$ (eV)	3.3977	3.2299	2.9758	-4.93	-12.41
$\epsilon_{HOMO}$ (eV)	-6.6865	-6.4687	-5.6562	-3.25	-15.40
$\epsilon_{LUMO}$ (eV)	-3.7734	-3.8896	-0.6579	+3.07	-82.56
$E_{gap}$ (eV)	2.9100	2.5790	4.9983	-11.68	+71.47

$\mu_p$ (Debye)	4.17	4.31	1.59	+3.35	-61.87
-----------------	------	------	------	-------	--------

باستقراء القيم من الشكل (1) والجدول (1) نلاحظ ما يأتي:

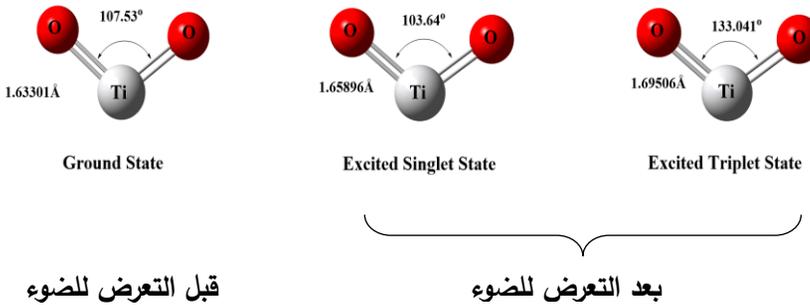
- تغيّر صغير بأطوال الروابط.
- عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الأحادية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.1678 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (4.93%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح الأكسيد أقل تماسكاً كما انه عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الثلاثية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.4219 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (12.41%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح المركب أقل تماسكاً.
- عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الأحادية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.34 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (11.68%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{HOMO}$ ) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{LUMO}$ ) وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية بينما انه عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الثلاثية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (2.08) أي أن الضوء قد أدى إلى زيادة عرض المجال المحظور بمقدار (71.47%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول

بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) وارتفاع أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) بشكل كبير وبالتالي يصبح المركب أقل ناقلية كهربائية.

بمقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.14 Debye) أي أن الضوء أدى إلى زيادة عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي زيادة استقطابية أكسيد الزنك ZnO بينما انه عند مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الثلاثية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (2.58 Debye) أي أن الضوء أدى إلى نقصان عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد الزنك ZnO .

### 1-2 أوكسيد التيتانيوم $\text{TiO}_2$ :

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض أوكسيد التيتانيوم للضوء، حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا الأوكسيد في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يبين الشكل (2) أطوال الروابط، أما الجدول (2) فيتضمن الخصائص الإلكترونية قبل التعريض للضوء وبعده.



الشكل (2): البنى الهندسية المستقرة لأوكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

كما تم حساب طاقة التفكك ( $D_e$ ) وعرض المجال المحظور ( $E_{gap}$ ) بالإضافة لحساب عزم ثنائي القطب ( $\mu_p$ ) لأوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ), ويوضح الجدول (3) القيم التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية والحالات المثالة الأحادية والثلاثية.

الجدول (2): الخصائص الإلكترونية لأوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
$D_e$ (eV)	13.14	13.09	11.1116	-0.38	-15.44
$\epsilon_{HOMO}$ (eV)	-5.8936	-5.8561	-5.0129	-0.63	-14.94
$\epsilon_{LUMO}$ (eV)	-2.8932	-2.9609	-2.6373	+2.33	-8.84
$E_{gap}$ (eV)	3.0004	2.8952	2.3756	-3.66	-21
$\mu_p$ (Debye)	6.4543	6.6514	2.3035	+3.1	-64.34

باستقراء القيم من الشكل (2) الجدول (2) نلاحظ ما يأتي:

- تغيير صغير بأطوال الروابط والزوايا.
- عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الأحادية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما ( $0.05$  eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار ( $0.38\%$ ) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح الأوكسيد أقل تماسكاً كما انه عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الثلاثية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما ( $2.03$  eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص

طاقة التفكك بمقدار (15.44%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح المركب أقل تماسكاً.

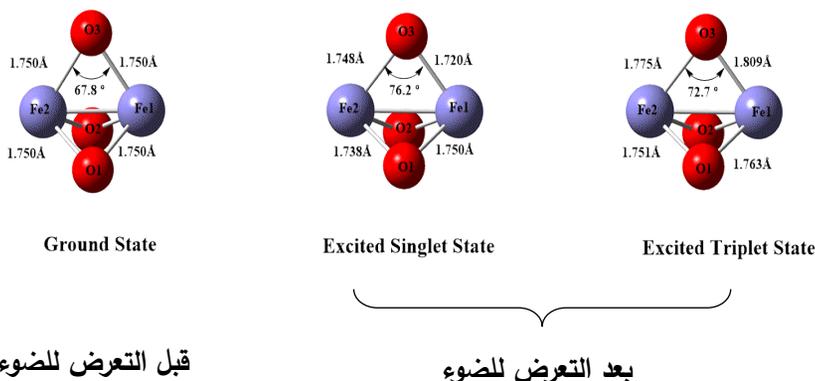
• عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الأحادية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.11 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (3.66%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية بالإضافة انه عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الثلاثية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.63 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (21%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) وارتفاع أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية.

• بمقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.2 Debye) أي أن الضوء أدى إلى زيادة عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي زيادة استقطابية أكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  بينما انه عند مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الثلاثية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (4.15 Debye) أي أن الضوء أدى إلى تقليص عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$ .

### 3-1 أكسيد الحديد $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض أكسيد الحديد للضوء، حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا الأوكسيد في الحالة الأساسية والحالة

المثارة الأحادية والثلاثية. يبين الشكل (3) أطوال الروابط ، أما الجدول (3) فيتضمن الخصائص الإلكترونية قبل التعريض للضوء وبعده .



الشكل (3): البنى الهندسية المستقرة لأوكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

كما تم حساب طاقة التفكك ( $D_e$ ) وعرض المجال المحظور ( $E_{gap}$ ) بالإضافة لحساب عزم ثنائي القطب ( $\mu_p$ ) لأوكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  ، ويوضح الجدول (5) القيم التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية والحالات المثالة الأحادية والثلاثية

الجدول (3): الخصائص الإلكترونية لأوكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
$D_e$ (eV)	14.75	14.37	15.73	-2.57	6.64
$\epsilon_{HOMO}$ (eV)	-5.1478	-5.2642	-5.6339	+2.26	+9.44

$\epsilon_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2.8342	-3.3932	-3.1859	+19.72	+12.40
$E_{\text{gap}}$ (eV)	2.31	1.87	2.448	-19.04	5.62
$\mu_p$ (Debye)	1	0.23	0.39	-77	-61

باستقراء القيم من الشكل (3) الجدول (3) نلاحظ ما يأتي:

- تغيير صغير بأطوال الروابط والزوايا.
- عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الأحادية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.38 eV) أي أن الأشعة الكهرطيسية تحت الحمراء قد أدت إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (2.57%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح الأكسيد أقل تماسكاً بينما نجد انه عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الثلاثية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.98 eV) أي أن الأشعة الكهرطيسية تحت الحمراء قد أدت إلى نقصان طاقة التفكك بمقدار (6.64%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح المركب أقل تماسكاً.
- عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الأحادية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.44 eV) وذلك بسبب انخفاض أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) أي أن الأشعة الكهرطيسية تحت الحمراء ادت إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (19.04%)، وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية بينما انه عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الثلاثية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.13eV) وذلك

بسبب انخفاض أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) أي أن الأشعة الكهروضوئية تحت الحمراء قد أدت إلى زيادة عرض المجال المحظور بمقدار (5.62%) وأصبح المركب أقل ناقلية كهربائية.

بمقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.77 Debye) أي أن الأمواج الماكروية قد أدت إلى نقصان عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد الحديد  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بينما انه عند مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الثلاثية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.61 Debye) أي أن الأمواج الماكروية قد أدت إلى تقليص عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد الحديد  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 4-1 أكسيد المنغنيز $\text{Mn}_2\text{O}_3$

تم حساب طاقة الامتصاص ( $\epsilon_{\text{Absorption}}$ ) لأكسيد المنغنيز ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) ووجد انها تساوي (0.047 eV) كما تم حساب طاقة الحالة المثارة الاولى الأحادية ووجد انها تساوي (0.4939 eV) وبالتالي وبمقارنة قيمة طاقة الحالة المثارة الأولى وقيمة طاقة الامتصاص نجد ان أكسيد المنغنيز لايمتص الضوء وبالتالي لايمكن دراسته ضوئياً.

#### 2- مقارنة طاقة التفكك وعرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية:

يوضح الجدول (4) قيم طاقات التفكك للأكاسيد المعدنية المدروسة حيث يلاحظ ان أكسيد الحديد يمتلك اكبر طاقة تفكك وبالتالي فانه أكثر الأكاسيد المعدنية المدروسة تماسكا بينما يعد أكسيد الزنك اقل الأكاسيد المعدنية المدروسة تماسكا بسبب امتلاكه لأقل قيمة لطاقة التفكك.

الجدول (4): طاقة التفكك للأكاسيد المعدنية المدروسة مقدرة بالإلكترون فولط (eV)

Oxide	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D <sub>e</sub> (eV)	3.39	13.14	14.75	11.98

كما تمت مقارنة طاقة عرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية المدروسة في الحالة الأساسية حيث يمثل الجدول (5) قيم طاقات المجال المحظور ( $E_g$ ) للأكاسيد المعدنية المدروسة ويلاحظ ان أكسيد المنغنيز يملك اقل طاقة عرض مجال محظور وبالتالي فانه اكثر الاكاسيد المعدنية ناقلية بينما يمتلك أكسيد التيتانيوم اكبر طاقة لعرض المجال المحظور بين الأكاسيد المعدنية المدروسة أي انه اقلها ناقلية كهربائية.

الجدول (4): طاقة عرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية المدروسة مقدرة بالإلكترون فولت (eV)

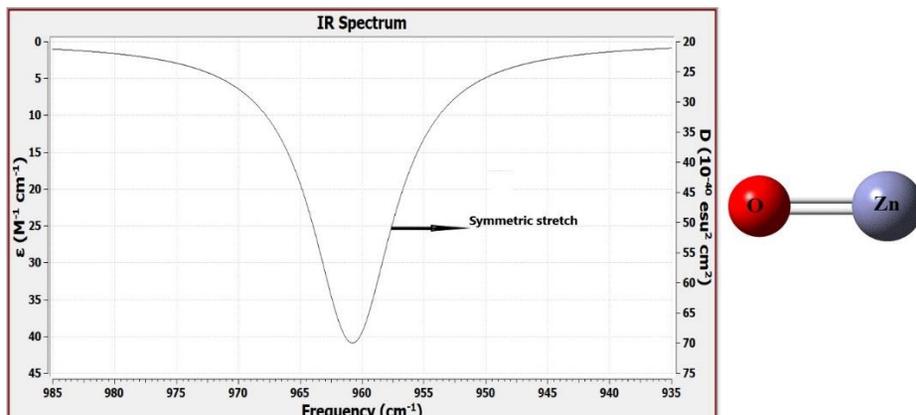
Oxide	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$E_g$ (eV)	3.39	13.14	14.75	11.98

### 3- طيف الأشعة تحت الحمراء :

يتم هنا دراسة امتصاصية الأكاسيد المعدنية في الحالة المستقرة للأشعة تحت الحمراء ومقارنتها ببعضها البعض.

### 3-1 أكسيد الزنك (ZnO):

يوضح الشكل (6) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد الزنك ZnO حيث نلاحظ ان أوكسيد الزنك يبدي امتصاصا وحيدا للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي ( $960.76\text{cm}^{-1}$ ) اما الجدول (4) فيبين عصابة الامتصاص والطول الموجي الموافق لها بالاضافة لبيان نوع الحركة الموافقة.



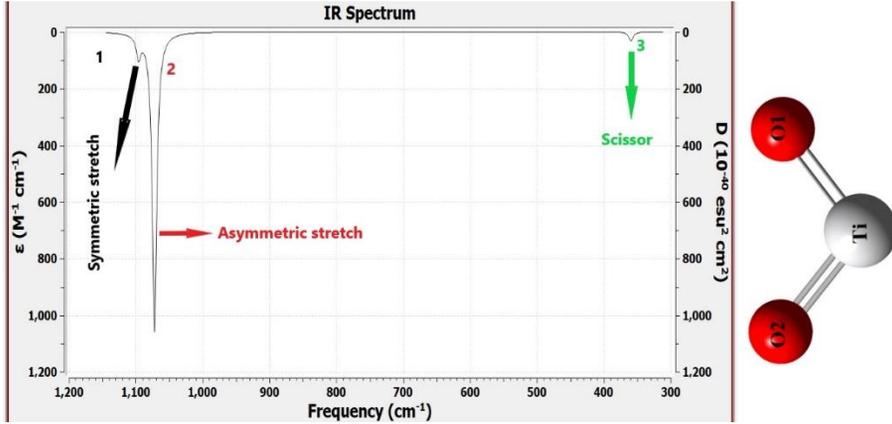
الشكل (6): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد الزنك ZnO.

الجدول (4): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد الزنك ZnO.

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	عصابة الامتصاص
امتطاط متناظر للرابطة Zn-O	960.76	ZnO 1

### 2-1-3 أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ):

يوضح الشكل (7) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد التيتانيوم  $\text{TiO}_2$  حيث نلاحظ ان أوكسيد التيتانيوم يبدي امتصاصا اعظما للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي ( $1071.88 \text{ cm}^{-1}$ ) وامتصاصين اصغريين عند العددين الموجيين ( $359.38 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $1095.75 \text{ cm}^{-1}$ )، أما الجدول (5) فيبين عصابات الامتصاص والأطوال الموجية الموافق لها بالإضافة لبيان نوع الحركة الموافقة لها .



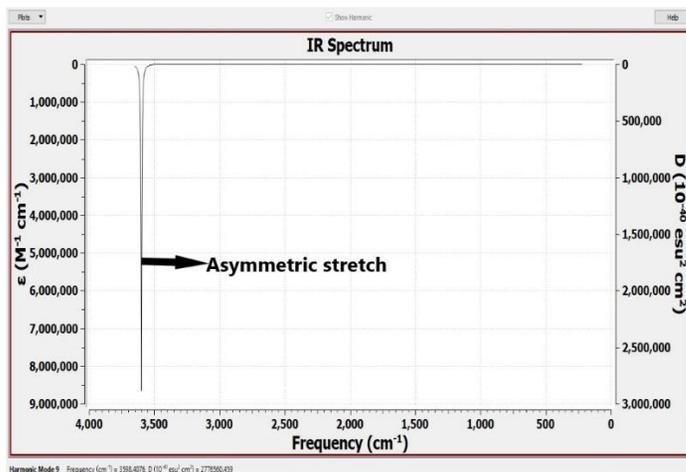
الشكل (7): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ .

الجدول (5): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ .

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	عصابة الامتصاص
امتطاط متناظر	1095.75	$TiO_2$ 1
امتطاط غير متناظر	1071.88	$TiO_2$ 2
حني مقصي	359.38	$TiO_2$ 3

### 3-1-2 أوكسيد المنغنيز ( $Mn_2O_3$ ):

يوضح الشكل (8) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد المنغنيز  $Mn_2O_3$  حيث نلاحظ ان أوكسيد المنغنيز يبدي امتصاصا اعظما للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي ( $3598.41cm^{-1}$ ) اما الجدول (6) فيبين عصابة الامتصاص والطول الموجي الموافق لها بالاضافة لبيان نوع الحركة الموافقة.



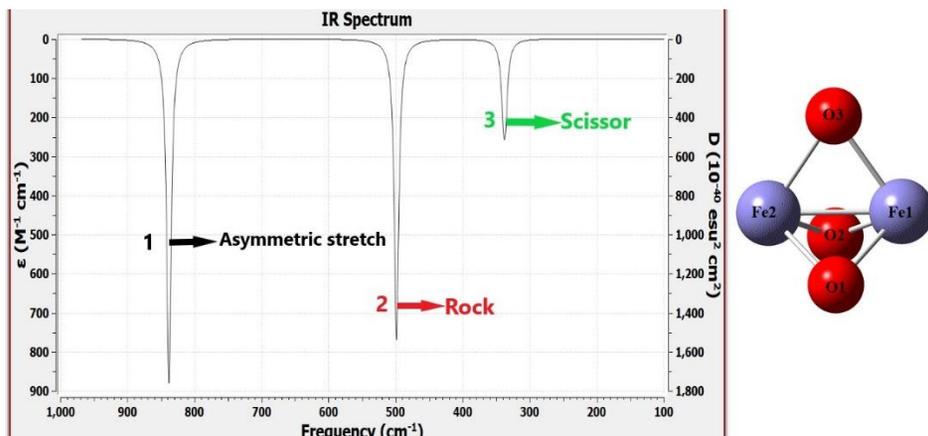
الشكل (8): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد المنغنيز  $Mn_2O_3$ .

الجدول (6): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد المنغنيز  $Mn_2O_3$ .

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	عصابة الامتصاص
امتطاط غير متناظر	3598.41	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1

### 3-1-4 أوكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ):

يوضح الشكل (9) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  حيث نلاحظ ان أوكسيد الحديد يبدي امتصاصا اعظما للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي ( $837.85cm^{-1}$ ) وامتصاصين اصغريين عند العددين الموجيين ( $498.67cm^{-1}$ ) و( $339.08cm^{-1}$ ) اما الجدول (7) فيبين عصابات الامتصاص والأطوال الموجية الموافقة لها بالاضافة لبيان نوع الحركة الموافقة.



الشكل (9): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد الحديد Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

الجدول (7): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد الحديد Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )		عصابة الامتصاص
امتطاط غير متناظر	837.85	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
حني تآرجي	498.67	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
حني مقصي	339.08	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3

#### 4- دراسة الخصائص الترموديناميكية للأكاسيد المعدنية:

تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص الترموديناميكية للأكاسيد المعدنية ( ZnO ، TiO<sub>2</sub>- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) بالإضافة الى المحتوى الحراري فيها، في الحالة الغازية بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT). تبين الجداول (8-9-10) قيم الانتالبية الكلية والأنترابية الكلية وطاقة جيبس الكلية للأكاسيد المعدنية المدروسة في الحالة الاساسية والحالة المثارة الاحادية

والثلاثية باستثناء أكسيد المنغنيز الذي لم يتم ايجاد الحالة المثارة الثلاثية له كما ذكرنا سابقاً،

الجدول(8): قيم الأنتالبية الكلية ( $H_{tot}$ ) مقيسة ب(eV) للأكاسيد المعدنية المدروسة قبل التعريض للضوء وبعده.

Metal Oxide	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ZnO	-50196.6	-50195.6	-50196.2	$-2.099*10^{-3}$	$-0.0851*10^{-3}$
TiO <sub>2</sub>	-27064.9	-27063.1	-27062.6	$-6.739*10^{-3}$	$-8.551*10^{-3}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-74518.3	-74517.5	-74519.2	$0.993*10^{-3}$	$1.210*10^{-3}$

الجدول(9): قيم الأنتروبية الكلية ( $S_{tot}$ ) للأكاسيد المعدنية مقيسة ب (eV)

Metal Oxide	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ZnO	$2.301*10^{-3}$	$2.3 *10^{-3}$	$2.4 *10^{-3}$	+0.651	+4.867
TiO <sub>2</sub>	$2.672*10^{-3}$	$2.7 *10^{-3}$	$2.7 *10^{-3}$	2.170	4.752
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$3.348*10^{-3}$	$3.1 *10^{-3}$	$3.1 *10^{-3}$	-5.884	-8.004

الجدول(10): قيم المحتوى الحراري ( $H_{coor}$ ) للأكاسيد المعدنية مقيسة ب(eV)

Metal Oxide	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ZnO	$150 \cdot 10^{-3}$	$140.1 \cdot 10^{-3}$	$139.3 \cdot 10^{-3}$	-6.913	-7.478
TiO <sub>2</sub>	$270 \cdot 10^{-3}$	$237.1 \cdot 10^{-3}$	$187.1 \cdot 10^{-3}$	-12.278	-30.783
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$460 \cdot 10^{-3}$	$517.7 \cdot 10^{-3}$	$617.3 \cdot 10^{-3}$	12.335	33.953

باستقراء قيم المحتوى الحراري من الجدول (10) نجد ان أوكسيد الحديد هو الأوكسيد الوحيد بين الأكاسيد المدروسة القادر على اختزان الحرارة عند تعريضه للضوء وإعادة اصدارها على شكل طيف حراري.

## 6- الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية (أوكسيد الزنك ZnO ، أوكسيد التيتانيوم TiO<sub>2</sub> ، أوكسيد الحديد Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ، أوكسيد المنغنيز Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) ، بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة DFT وباستخدام الطريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية (3-21g) حيث تم :

1. دراسة التغيرات البنيوية للأكاسيد المعدنية في الحالة الغازية نتيجة تعريضه للضوء .
2. إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه المركبات في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية، حيث تبين حدوث تغير صغير في أبعاد الجزيئات بعد تعريض الأكاسيد للضوء.
3. عدم تأثر أوكسيد المنغنيز بالضوء حيث لوحظ ان طاقة امتصاصه للضوء هي اصغر من طاقة الحالة المثارة الاحادية اي ان الضوء لا يمتص الضوء.

4. حساب بعض الخصائص الإلكترونية لهذه المركبات (طاقة التفكك و عرض المجال المحظور وعزم ثنائي الأقطاب) حيث تبين انه في الحالة المثارة الأحادية يتناقص تماسك جميع الأكاسيد المعدنية المدروسة بينما في الحالة المثارة الثلاثية يزداد تماسك اوكسيد الحديد بينما يتناقص تماسك اوكسيدي الزنك والتيتانيوم كما لوحظ ان الناقلية الكهربائية تزداد في الحالة المثارة الأحادية لجميع الأكاسيد المدروسة نتيجة لنقصان عرض المجال المحظور في حين ان الناقلية تنخفض في الحالة المثارة الثلاثية لكل من اوكسيدي الحديد والزنك نتيجة زيادة عرض المجال المحظور وتزداد بالنسبة لأوكسيد التيتانيوم كما لوحظ زيادة قطبية كل من أوكسيدي الزنك والتيتانيوم في الحالة المثارة الأحادية ونقصان قطبية أوكسيد الحديد عنها كما لوحظ نقصان في القطبية لجميع الأكاسيد المعدنية المدروسة عند الحالة المثارة الثلاثية.
5. ان جميع الأكاسيد المعدنية المدروسة تمتص الأشعة تحت الحمراء في المجال التالي من العدد الموجي ( $3598.41 \text{ cm}^{-1} - 339.08 \text{ cm}^{-1}$ )
6. بينت النتائج ان أوكسيد الحديد يتمتع بالقدرة على اختزان الطاقة الممتصة وإعادة اصدار جزء منها على شكل حراري يمكن ان يستفاد منها في رفع درجة حرارة المحيط.

## Reference

.....

- [1] Rahmani Salema, Wase Jehad, **Preparation and study of single and duple layers of zinc oxide and nickel oxide using a chemical thermal spray method**, Master-Thesis , 2017, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algeria.
- [2] Takeshi Ohgaki, Naoki Ohashi, Hirofumi Kakemoto, Satoshi Wada, Yutaka Adachi, Hajime Haneda, and Takaaki Tsurumi , **Growth condition dependence of morphology and electric properties of ZnO films on sapphire substrates prepared by molecular beam epitaxy**, Journal of Applied Physics 93, 1961 (2003), p.1961.
- [3] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, **Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor**, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp), p1.
- [4] A.B. Djurić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, **ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications**, Progress in Quantum Electronics 34 (2010) p. 191–259.
- [5] Kezhen Qia, Rengaraj Selvarajb, Tharaya Al Fahdib, Salma Al-Kindyb, Younghun Kimc, Gui-Chang Wangd and Cheuk-Wai Taie, Mika Sillanpääf, **Enhanced Photocatalytic Activity of Anatase-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Fullerene Modification: A Theoretical and Experimental Study**, Department of Chemistry, College of Science, Sultan Qaboos University, Muscat, Sultanate of Oman, doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.134, p4,7.
- [6] M. Chirita, I. Grozescu, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications**, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), Volume 54(68), 1, 2009, p1.

- [7] G. Balducci, G. Gigli, and M. Guido, **Mass spectrometric study of the thermochemistry of gaseous  $\text{EuTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$** , The Journal of Chemical Physics 83, 1909 (1985); doi: 10.1063/1.449377,p1909.
- [8] Tadanori Hashimoto, Tetsuya Yamada, and Toshinobu Yoko, **Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thin films**, Journal of Applied Physics 80, 3184 (1996); doi: 10.1063/1.363258,p3184.
- [9] P.M. Kulal, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, **Chemical synthesis of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  thin films for supercapacitor application**, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) ,p2567–2571.
- [10] Rafea Munef, **study structural and optical properties of Nanostructure  $\text{ZnO}$  Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposited method**, Tikrit Journal of Pure Science 18/1/2003,p196.
- [11] S. Chen, F. Liu, Q. Xiang, X. Feng, G. Qiu, **Synthesis of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  microstructures and their energy storage ability studies**, *Electrochimica Acta* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.001>,p1-32.
- [12] Tomasz Tański, Wiktor Matysiak & Łukasz Krzemiński, **Analysis of optical properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and PAN/ $\text{TiO}_2$  composite nanofiber**, Journal Materials and Manufacturing Processes, Volume 32, 2017 – Issue 11,p1.
- [13] Firas K. Mohamad Alosfur<sup>1,a</sup>), Aseel Adnan Ouda<sup>1</sup>, Noor J. Ridha<sup>1</sup> and Saleh H, **Structure and optical properties of  $\text{TiO}_2$  nanorods prepared using polyol solvothermal method**, AIP Conference Proceedings 2144,030025 (2019),p1
- [14] Jaber N.\_K., **Quantum Study of the Structural , Electronic and Spectral Properties of Gold Clusters ,**

Master-Thesis , 2017, Albaath-University-Syria.

- [15] M.\_B. Shaherlee T , **Quantum-Chemical and Experimental Study of Synthesis of Transition-Metals complexes using an Imine Ligands** , Doctorate-Thesis , 2019, Albaath-University-Syria.
- [16]Ghanoum K. , **Synthesis of Quinoxaline Derivative and Studying Its Structural and Optical Properties** , Master-Thesis , 2017, Albaath-University-Syria.
- [17] Alraheb C.\_J., **Quantum Study of the Structural , Electronic and Spectral Properties of Sodium Clusters Ions** , Master-Thesis , 2014, Albaath-University-Syria.
- [18] Idris L., **Quantum-chemical and Experimental Study of Spectral and Photochemical Properties of Some Cosmetic-chemicals** , Master-Thesis 2020, Albaath-University-Syria.
- [19] Al-Abd Z., **synthesis of new complexes using[1,4-phenylene bis (methanylylidene) bis (4-methylbenzohydrazide)] and study some of them quantum**, Master-Thesis,2020, Albaath-University-Syria.
- [20] Becke A.D. , **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**, Phys. Rev. A38 (1988) p.3098.
- [21] Le C. , Yang W. , Parr R.G., **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density**, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.
- [22] Runge E. , Gross E.K.U., **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems**, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) p. 997.
- [23] Frisch M.J. , et. al: **GAUSSIAN 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).

- [24] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [25] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
- [26] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8**, Semichem, Inc. 2000-2008
- [27] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016 .
- [28] HyperChem Professional Release 8.0.7, **Molecular Modeling System**, Hypercube.Inc.(1995-2009) .

