Arabic Summary

ملخص الرسالة

تنقسم هذه الرسالة إلى خمس أبواب رئيسية.

الباب الأول، ويتضمن المقدمة التى تحتوى على الدراسات السابقة التى تمت على المركبات و الهدف من الرسالة.

الباب الثانى، يتناول ملخص عن النظريات و طرق الحسابات المستخدمة لتحليل نتائج التوصيل الكهربى (DC, AC) و ثابت العزل الكهربى (ε`) و ثابت فاقد العزل الكهربى (ε``) و المعاملات الضوئية و تشمل (E_g, E_u, Q_c, Q_f)

الباب الثالث، يتضمن طريقة تحضير البوليمر النقى و البوليمر المطعم بصبغات و هى (P_1, P_2, P_3) صبغات تحتوى على مجموعة السلفوناميد ، (P_4, P_5, P_6) صبغات تحتوى على حلقة البيروزولون، (P_7) صبغة تحتوى على حلقة الأميدزولدين ، (P_8, P_9, P_{10}) صبغات تحتوى على مجموعة الكومارين ،(P_{11}) تحتوى على شق حامضى ،(P_{12}) تحتوى على شق قاعدى. وتحضير ثانى أكسيد التيتانيوم و الخلية الشمسية باستخدام ثانى أكسيد التيتانيوم المنشط بالصبغات و هى (رودامين 6G , P_9, N3, P_{11}). وهذا الجزء يتضمن أيضا شرح الطرق المستخدمة فى التعرف على المواد المحضرة (طريقة التحليل الحرارى التفاضلى و الوزنى، أطياف الأشعة تحت الحمراء) و الطرق المستخدمة فى تعين الخواص الكهربية و الضوئية للمجمعات الشمسية و أيضا حساب العوامل التى تحدد كفاءة الخلية الشمسية.

الباب الرابع، و يتضمن تحديد الثبات الحرارى و كذلك التركيب الكيميائى للمركبات التى سيتم دراستها.

الباب الخامس، ينقسم إلى أربعة أجزاء: الجزء الأول ويتضمن عرض و شرح النتائج التى تم الحصول عليها باستخدام التوصيل الكهربى (σ_{DC}, σ_{AC}) عند درجات حرارة تتراوح بين ٢٩٨- ٣٧٣ كلفن و عند ترددات مختلفة ٣٠ - ١٠٠٠ كيلو هرتز.

الجزء الثانى من هذا الفصل يختص بدراسة ثابت العزل الكهربى (ε`) و ثابت فاقد العزل الكهربى (ε``) عند درجات حرارة تتراوح بين ٢٩٨- ٣٧٣ كلفن و عند ترددات مختلفة ٣٠ - ١٠٠٠ كيلو هرتز.

الجزء الثالث يهتم بدراسة الثبات الضوئى للمواد المستخدمة عند تعرضها الى أشعة الشمس و إلى الضوء الساقط من لمبة الزينون (Xenon lamp) فى مدى من الطول الموجى (٢٠٠ - ٧٠٠) نانومتر على مدى ثلاثة أشهر يونيو، يوليو، أغسطس (صيف ٢٠٠١). وهذا الجزء يشمل أيضا حساب و شرح العوامل الضوئية المختلفة لتعرف على ثبات الصبغات المستخدمة و هى: E_g, E_u, photochemical quantum yield Q_c , fluorescence quantum yield Q_f

الجزء الرابع يتضمن دراسة تأثير التركيب الكيميائى للصبغات على كفاءة الخلية الشمسية المحضرة عند تعرضها إلى أشعة الشمس فى ٢٢ من أغسطس صيف ٢٠٠٣. ويشمل هذا الجزء أيضا حساب العوامل المختلفة للتعرف على كفاءة الخلية الشمسية و هى (I_{sc}, V_{oc}, FF, η_y).

و أهم النتائج التى تم التوصل إليها:

(١) أوضحت نتائج التحليل الحرارى أن الثبات الحرارى للبوليمر النقى (بولى ميثيل مث أكريلات) و للعينات المطعمة بالصبغات متساوى تقريبا. وهذا يبين ثبات تلك المركبات عند تعرضها إلى ضوء الشمس واستخدامها كمجمعات شمسية.

(٢) أوضح تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المستخدمة إزاحة تردد مجموعة الكربونيل (C=O) الخاصة بالبولى ميثيل مث أكريلات إلى تردد أقل للمركبات (P_2, P_3, P_4, P_8, P_{10}, P_{11}, P_9, P_{12}) . وهذا يبين مشاركة مجموعة الكربونيل فى تكوين رابطة هيدروجينية مع مجموعة الهيدروكسيل والأمين الخاصة بتلك المركبات.

(٣) أظهرت نتائج تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات المطعمة بالصبغات بعد تعرضها لضوء الزينون ولأشعة الشمس تغير بسيط فى أزاحة تردد تلك المجموعات. هذا يوضح ثبات تلك الصبغات و استخدامها كمجمعات شمسية.

(٤) قيم التوصيل الكهربى(σ_{DC}) عند درجة حرارة ٣٥٣ كلفن ترتيبها كالتالى:

$$P < P_{10} < P_9 < P_8$$

$$P < P_4 < P_5 < P_6$$

$$P < P_7 < P_3 < P_2 < P_1$$

$$P < P_{12} < P_{11}$$

هذا الترتيب يتفق مع زيادة الكثافة الإلكترونية للمركبات نتيجة أضافة المجموعات المختلفة.

(٥) وجد أن التوصيل الكهربى للعينات المطعمة بالصبغات أعلى من البوليمر النقى وهذا يرجع إلى أن تلك الصبغات تعمل كمواد مانحة أو مستقبلة للإلكترونات.

(٦) زيادة طاقة التنشيط للعينات المطعمة بالصبغات عن البولمر النقى و ذلك لوجود جزيئات تلك الصبغات فى منطقة الطاقة الفاصلة (energy gap) وعملها كمستويات مانحة أو مستقبلة للإلكترونات و هذا يسهل عملية قفز الإلكترونات بين مدارات التكافؤ والتوصيل.

(٧) قيم التوصيل الكهربى(σ_{AC}) عند درجة حرارة ٣٥٣ كلفن و ١٠٠ كيلوهرتز تتبع الترتيب التالى:

$$P < P_{10} < P_9 < P_8$$

$$P < P_7 < P_3 < P_2 < P_1$$

وهذا الترتيب يتفق مع نتائج (σ_{DC})

ولكن حدث اختلاف عن نتائج (σ_{DC}) لكل من المركبات:

$$P < P_5 < P_6 < P_4$$

$$P < P_{12} \simeq P_{11}$$

و ذلك نتيجة اختلاف الاستقطاب فى تلك المركبات.

(٨) قلة قيم التوصيل الكهربى للبوليمر النقى يرجع إلى ضعف القطبية الناتجة من قفز حاملات الشحنة.

(٩) تغير ترتيب الاستقطاب بزيادة درجة الحرارة أدى إلى انخفاض قيم التوصيل الكهربى.

(١٠) وجد من قياس التوصيل الكهربى أن $\sigma_{AC} > \sigma_{DC}$ لجميع المركبات المدروسة و ذلك نتيجة مشاركة الأستقطابية فى عملية التوصيل الكهربى.

(١١) قيم σ_{AC} للمواد المطعمة بالصبغات أعلى من البولمر النقى نتيجة قطبية تلك الصبغات.

(١٢) ميكانيكية التوصيل الكهربى فى تلك المركبات تعزى إلى ميكانيكية القفز.

(١٣) قيم طاقة التنشيط (E_a) للعينات المقاسة بالتيار المتردد أقل من التيار المستمر.

(١٤) تقل قيم طاقة التنشيط لعينات البولمر المطعمة بالصبغات بزيادة التردد .

(١٥) تقل قيم ثابت العزل الكهربى (ε') للبوليمر النقى بزيادة التردد نتيجة بطئ تذبذب الأقطاب.

(١٦) لجميع عينات البوليمر المطعمة بالصبغات المختلفة ما عدا (P_4) قيم ثابت العزل الكهربى (ε') أكبر من البوليمر النقى وذلك نتيجة كبر حجم جزيئات تلك الصبغات.

(١٧) اختفاء (ε'_{max}) الخاصة بالبوليمر النقى فى جميع العينات المطعمة بالصبغات نتيجة وذلك للزيادة فى الوزن الجزئ لتلك الصبغات.

(١٨) قيم ثابت العزل الكهربى للصبغة (P_4) أقل من البولمر النقى وهذا يرجع إلى الطبيعة القطبية لتلك الصبغة.

(١٩) دراسة العلاقة بين ثابت فاقد العزل الكهربى (ε'') و درجة الحرارة للبوليمر النقى ظهور قمة واحدة(single peak) فى تلك العلاقة نتيجة التداخل بين حركة السلسلة الرئيسية (main chain segment) و المجموعة الفرعية (ester side group).

(٢٠) كما أظهرت النتائج زيادة قيم ثابت فاقد العزل الكهربى (ε'') نتيجة إضافة الصبغات إلى البوليمر النقى و أزاحة (ε''_{max}) إلى درجات حرارة أقل ٣٣٣ كلفن

(P_5) ، ٣٥٣ كلفن (P_1). وهذا السبب يرجع إلى الطبيعة القطبية لتلك الصبغات. وجود رابطة هيدروجنية بين (C=O) الخاصة بالبوليمر النقى و مجموعة الهيدروكسيل فى ($P_2, P_3, P_8, P_9, P_{10}, P_{12}$) و الأمين فى ($P_4, P_{11}$) أدى إلى اختفاء ($\varepsilon''_{max}$) فى تلك العينات.

(٢١) أوضحت نتائج التحليل الضوئى أن أسلوب الانتقال السائد هو الانتقال المباشر لجميع العينات المدروسة.

(٢٢) تقل قيمة فجوة الطاقة(E_g) الخاصة بالبوليمر النقى بإضافة الصبغات له وذلك نتيجة زيادة درجة العشوائية بوجود تلك الصبغات.

(٢٣) عدم تغير قيمة فجوة الطاقة(E_g) لجميع العينات المدروسة عند تعرضها إلى ضوء الزينون لفترات مختلفة. و عدم تغير قيمة فجوة الطاقة(E_g) الخاصة بالبوليمر النقى عند تعرضة إلى ضوء الزينون لمدة ١٩٥ دقيقة يبين أنة يمكن استخدام(PMMA) كوسط خامل عند استخدام تلك الصبغات كمجمعات شمسية.

(٢٤) تغير قيمة Urbach energy (E_u) الخاصة بالبولى النقى و ذلك نتيجة إضافة الصبغات له يعود إلى تغير الجهد الداخلى. عدم تغير قيمة (E_u) للبوليمر النقى و للعينات($P_1, P_2, P_3, P_5, P_6, P_{12}$) و زيادة تلك القيمة للعينات,($P_4, P_7, P_8, P_9, P_{10}, P_{11}$) عند تعرضة إلى ضوء الزينون الغير مرشح. وهذا يوضح تزايد قيمة (E_u) للصبغات التى تحتوى على شق أيونى (P_{11}) والتى تحتوى على حلقة الأميدزولين (P_7) بينما الصبغات (P_5) ، (P_6) و التى هى مشتقات لمجموعات تحتوى على حلقة البيروزولون تتغير قيمة (E_u) لها ببطئ عن (P_4) .

(٢٥) تقل الكثافة الضوئية للصبغات عند تعرضها إلى ضوء الزينون الغير مرشح لفترات مختلفة. وكانت النسبة المئوية لتلك الصبغات عند تعرضها لمدة ٩٠ دقيقة تزيد فى الأتجاة:

$$P_7 < P_1 < P_3 < P_2$$

هذا الترتيب يبين حساسية الصبغة التى تحتوى على حلقة الأميدزولين (P_7) للضوء.

(P_5) ، ٣٥٣ كلفن (P_1). وهذا السبب يرجع إلى الطبيعة القطبية لتلك الصبغات. وجود رابطة هيدروجنية بين (C=O) الخاصة بالبوليمر النقى و مجموعة الهيدروكسيل فى (P_2, P_3, P_8, P_9, P_{10}, P_{12}) و الأمين فى (P_4, P_{11}) أدى إلى اختفاء (ε''_{max}) فى تلك العينات.

(٢١) أوضحت نتائج التحليل الضوئى أن أسلوب الانتقال السائد هو الانتقال المباشر لجميع العينات المدروسة.

(٢٢) تقل قيمة فجوة الطاقة(E_g) الخاصة بالبوليمر النقى بإضافة الصبغات له وذلك نتيجة زيادة درجة العشوائية بوجود تلك الصبغات.

(٢٣) عدم تغير قيمة فجوة الطاقة(E_g) لجميع العينات المدروسة عند تعرضها إلى ضوء الزينون لفترات مختلفة. و عدم تغير قيمة فجوة الطاقة(E_g) الخاصة بالبوليمر النقى عند تعرضة إلى ضوء الزينون لمدة ١٩٥ دقيقة يبين أنة يمكن استخدام(PMMA) كوسط خامل عند استخدام تلك الصبغات كمجمعات شمسية.

(٢٤) تغير قيمة (E_u) Urbach energy الخاصة بالبولى النقى و ذلك نتيجة إضافة الصبغات له يعود إلى تغير الجهد الداخلى. عدم تغير قيمة (E_u) للبوليمر النقى و للعينات(P_1, P_2, P_3, P_5, P_6, P_{12}) و زيادة تلك القيمة للعينات,(P_4, P_7, P_8, P_9, P_{10}, P_{11}) عند تعرضة إلى ضوء الزينون الغير مرشح. وهذا يوضح تزايد قيمة (E_u) للصبغات التى تحتوى على شق أيونى (P_{11}) والتى تحتوى على حلقة الأميدزولين (P_7) بينما الصبغات (P_5) ، (P_6) و التى هى مشتقات لمجموعات تحتوى على حلقة البيروزولون تتغير قيمة (E_u) لها ببطئ عن (P_4) .

(٢٥) تقل الكثافة الضوئية للصبغات عند تعرضها إلى ضوء الزينون الغير مرشح لفترات مختلفة. وكانت النسبة المئوية لتلك الصبغات عند تعرضها لمدة ٩٠ دقيقة تزيد فى الأتجاة:

$$P_7 < P_1 < P_3 < P_2$$

هذا الترتيب يبين حساسية الصبغة التى تحتوى على حلقة الأميدزولين (P_7) للضوء.

لكن فى حالة الصبغات التى تحتوى على حلقة البيروزولون (P_4, P_5, P_6) كان الترتيب:

$$P_4 < P_5 < P_6$$

(P_5) ، (P_6) و التى هى مشتقات لمجموعات تحتوى على حلقة البيروزولون كانت أكثر ثباتا من (P_4).

فى حالة الصبغات التى تحتوى على حلقة الكومارين (P_8, P_9, P_{10})

$$P_{10} < P_9 < P_8$$

وهذا الترتيب يشير الى أن ثبات تلك الصبغات يزيد بوجود مجموعة المثوكسى-(OCH_3) عن الهيدروكسى(-OH) و المثيل (CH_3).

فى حالة الأملاح (P_{11}, P_{12}):

$$P_{11} < P_{12}$$

لذلك فأنة الصبغات التى تحتوى على شق حامضى (P_{11}) تكون أكثر حساسية للضوء من الصبغات التى تحتوى على شق قاعدى (P_{12}).

(٢٦) يقل الثبات الضوئى (photostability) للصبغات المدروسة عند تعرضها إلى ضوء الزينون الغير مرشح عن المرشح نظرا لامتصاص الأشعة الفوق بنفسجية ذات الطاقة العالية.

(٢٧) و أوضحت النتائج أيضا أن التكسير الضوئى (photodegradation) للعينات عند تعرضها لضوء الزينون الغير مرشح و المرشح يتبع معادلة الحركة من الدرجة الأولى و أن سرعة التكسير لها تتبع الترتيب التالى:

$$P_7 < P_1 < P_3 < P_2$$

لكن فى حالة الصبغات التى تحتوى على حلقة البيروزولون(P_4, P_5, P_6)

$$P_4 < P_5 < P_6$$

وفى حالة الصبغات التى تحتوى على حلقة الكومارين (P_8, P_9, P_{10})

$$P_{10} < P_9 < P_8$$

وفى حالة الأملاح (P_{11}, P_{12}):

$$P_{11} < P_{12}$$

هذا الترتيب يتفق مع الثبات الضوئى لتلك الصبغات.

مما سبق نجد أن المركبات التى تحتوى على حلقة البيروزولون تكون أكثر ثباتا من غيرها لذلك يمكن استخدامها كمجمعات شمسية.

(٢٨) اختفاء طيف الامتصاص الخاص بالصبغات (P_7, P_8, P_9, P_{10}) ، (P_{11}) بعد ساعتين ، ١٢ ساعة على الترتيب من التعرض لضوء الشمس نتيجة أمتصاص أشعة الشمس. بينما الصبغات (P_5, P_6, P_{12}) تكون أكثر ثباتا.

(٢٩) نتائج كم الضوء الكيميائى (Q_c) للصبغات المدروسة أتبعت الترتيب التالى:

$$P_7 < P_1 < P_3 < P_2$$

ولكن فى حالة الصبغات التى تحتوى على حلقة البيروزولون (P_4, P_5, P_6)

$$P_4 < P_5 < P_6$$

وفى حالة الصبغات التى تحتوى على حلقة الكومارين (P_8, P_9, P_{10})

$$P_{10} < P_9 < P_8$$

وفى حالة الأملاح (P_{11}, P_{12}):

$$P_{11} < P_{12}$$

وهذا الترتيب يتفق مع سرعة تكسير تلك الصبغات.

(٣٠) شدة الانبعاث الوميضى للعينات ($P_3, P_8, P_9, P_{10}, P_{11}$) كتالى:

$$P_9 > P_{10} > P_8 > P_3 > P_{11}$$

وهذا يبين أن أعلى شدة انبعاث وميضى P_9.

(٣١) حساب اتساع تداخل طيف الامتصاص و الانبعاث (Stokes shift $\Delta\lambda_s$) لتلك العينات أوضح أنها تقل فى الأتجاة الأتى:

$$P_9 > P_{10} > P_8 > P_3 > P_{11}$$

هذا الترتيب يوضح أن أعلى تداخل بين طيف الامتصاص و الانبعاث هو للعينة P_{11}.

(٣٢) حساب الكم الوميضى (Q_f) لتلك الصبغات أظهر أن أعلى قيمة للعينة P_9. لذلك يمكن أختيار P_9 كمجمع شمسى وميضى.

(٣٣) تناقص شدة الانبعاث الوميضى الخاص بالصبغات نتيجة تعرضها الى ضوء الشمس و أزاحتها فى أتجاة اللون الأحمر (red shift) للعينات (P_3, P_8, P_9) والى اللون الأزرق shift (blue للعينات (P_{10}). لذلك اتساع تداخل طيف الامتصاص و الانبعاث يقل بالنسبة للعينات (P_3, P_8, P_9) ويزيد بالنسبة للعينة (P_{10}) بعد تعرضها إلى ضوء الشمس.

(٣٤) حساب (I_{sc}, V_{oc}, FF, η_y) من العلاقة بين شدة التيار المار فى الخلية مع فرق الجهد للصبغات المستخدمة أوضحت أن أعلى كفاءة تكون لصبغة (N3) بالمقارنة بالصبغات الأخرى.وذلك نظرا لوجود مجموعات الكربوكسيل الحامضية و التى تسهل من أمتزاز تلك الصبغة على سطح التيتانيوم. وأيضا و جود مجموعات الثيوثينات فى مواجهة الألكتروليت و التى تسهل من عملية أختزال تلك الصبغة عن طريق I_3^-.

(٣٥) قيم الجهد الضوئى للخلاية الشمسية باستخدام الصبغات المختلفة تقل فى الأتجاة:

$$N3 > Rhodamine\ 6G > P_{11} > P_9$$

(٣٦) وهذا الترتب يشير إلى أن الجهد الناتج من خلية الرودامين 6G أكبر من صبغة P_{11} نظرا إلى أن أرتباط مجموعة الأثيل بذرة النيتروجين فى صبغة الرودامين 6G تزيد من أمتزاز تلك الصبغة على سطح التيتانيوم عن P_{11} والتى تحتوى على مجموعة أمين أولى NH_2.

(٣٧) وهذا الترتب يشير أيضا إلى أن الخلية المحضرة باستخدام صبغة الكومارين (P_9) لها أقل كفاءة بالمقارنة بالصبغات الأخرى وذاك نظرا لوجود رابطة هيدروجينية داخلية بين مجموعتى الهيدروكسيل المتجاورتين و المسئولة عن أنتقال الشحنة إلى سطح التيتانيوم . وأيضا أوضحت النتائج أن الصبغات ثلاثية الحلقة (P_{11}, Rhodamine 6G) لها كفاءة أعلى من الصبغات ثنائية الحلقة (P_9).

(٣٨) وأيضا وأن نسبة مربع منحنى الخلية (FF) صغير بصفة عامة للخلايا المحضرة والسبب فى ذلك يرجع إلى أختيار المذيب الخاص بالألكتروليت ومقاومة الزجاج المستخدم.

(٣٩) أوضحت النتائج أن زيادة سمك طبقة ثانى أكسيد التيتانيوم من ٢٠ميكروميتر إلى ٤٠ميكروميترلصبغة N3 أدى الى صغر قيم (V_{oc}, I_{sc}, FF and η_y) وبتالى كفاءة الخلية. وذلك يرجع إلى زيادة مقاومة الخلية بزيادة سمك طبقة الأكسيد حيث أن الإلكترون ينتقل خلال عدد كبير من الجزيئات لكى يصل الى سطح الزجاج الموصل.

من جميع النتائج السابقة يتضح أن الصبغات التى تحتوى على حلقة البيروزولون ، شق قاعدى ، حلقة الكومارين بإضافة مجموعة المثوكثى لها ، مشتقات ألأزو بتزين سـ لفوناميد تكون أقل حساسية للضوء و بالتالى يمكن استخدامها كمجمعات شمسية.و يمكن أختيار P_9 كمجمع شمسى وميضى لأن لها أعلى شدة انبعاث كم وميضى (Q_f=.,43). وبالنسبة للخلاية الشمسية المحضرة باستخدام بثانى أكسيد التيتانيوم المنشط بالصبغات يوجد علاقة بين حامضية تلك الصبغة و كفاءة الخلية. الصبغات التى تحتوى على مجموعات حمضية تكون أكثر أرتباطا بثانى أكسيد التيتانيوم وبالتالى تزيد من كفاءة الخلية. و أيضا الصبغات التى تمتص فى مدى واسع من الضوء المرئى تكون أكثر تداخل مع ضوء الشمس وبالتالى تزيد من شدة التيار الناتج. كفاءة الخلية تعتمد على سمك طبقة الأكسيد المستخدم و زيادة السمك تؤدى إلى قلة كفاءة الخلية.

بسم الله الرحمن الرحيم

قالوا سبحانك لا علم لنا إلا ما

علمتنا إنك أنت العليم الحكيم

صدق الله العظيم