

مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 48 . العدد 10

1448 هـ - 2026 م

الأستاذ الدكتور طارق حسام الدين رئيس جامعة حمص

المدير المسؤول عن المجلة

أ. د. وليد حمادة	رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الإنسانية
د. نعيمة عجيب	رئيس تحرير مجلة جامعة حمص للعلوم الطبية والهندسية والأساسية والتطبيقية

عضو هيئة التحرير	د. محمد فراس رمضان
عضو هيئة التحرير	د. مضر سعود
عضو هيئة التحرير	د. ممدوح عبارة
عضو هيئة التحرير	د. موفق تلاوي
عضو هيئة التحرير	د. طلال رزوق
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الجاعور
عضو هيئة التحرير	د. الياس خلف
عضو هيئة التحرير	د. روعة الفقس
عضو هيئة التحرير	د. محمد الجاسم
عضو هيئة التحرير	د. خليل الحسن
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. أحمد حاج موسى

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها
الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

سورية . حمص . جامعة حمص . الإدارة المركزية . ص . ب (77)

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

. موقع الإنترنت : www.homs-univ.edu.sy

. البريد الإلكتروني : journal.homs-univ.edu.sy

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة حمص

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + word / CD
من البحث منسق حسب شروط المجلة.
- طابع بحث علمي + طابع نقابة معلمين.
- إذا كان الباحث طالب دراسات عليا:
يجب إرفاق قرار تسجيل الدكتوراه / ماجستير + كتاب من الدكتور المشرف بموافقة
على النشر في المجلة.
- إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية:
يجب إرفاق قرار المجلس المختص بإنجاز البحث أو قرار قسم بالموافقة على اعتماده
حسب الحال.
- إذا كان الباحث عضو هيئة تدريسية من خارج جامعة البعث :
يجب إحضار كتاب من عمادة كليته تثبت أنه عضو بالهيئة التدريسية و على رأس عمله
حتى تاريخه.
- إذا كان الباحث عضواً في الهيئة الفنية :
يجب إرفاق كتاب يحدد فيه مكان و زمان إجراء البحث ، وما يثبت صفته وأنه على رأس
عمله.
- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (العلوم الطبية والهندسية والأساسية
والتطبيقية):
عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
 - 1- مقدمة
 - 2- هدف البحث
 - 3- مواد وطرق البحث
 - 4- النتائج ومناقشتها .
 - 5- الاستنتاجات والتوصيات .
 - 6- المراجع.

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).
- 1. مقدمة.
- 2. مشكلة البحث وأهميته والجديد فيه.
- 3. أهداف البحث و أسئلته.
- 4. فرضيات البحث و حدوده.
- 5. مصطلحات البحث و تعريفاته الإجرائية.
- 6. الإطار النظري و الدراسات السابقة.
- 7. منهج البحث و إجراءاته.
- 8. عرض البحث و المناقشة والتحليل
- 9. نتائج البحث.
- 10. مقترحات البحث إن وجدت.
- 11. قائمة المصادر والمراجع.
- 7- يجب اعتماد الإعدادات الآتية أثناء طباعة البحث على الكمبيوتر:
 - أ- قياس الورق 25×17.5 B5.
 - ب- هوامش الصفحة: أعلى 2.54- أسفل 2.54 - يمين 2.5- يسار 2.5 سم
 - ت- رأس الصفحة 1.6 / تذييل الصفحة 1.8
 - ث- نوع الخط وقياسه: العنوان . Monotype Koufi قياس 20
 - كتابة النص Simplified Arabic قياس 13 عادي - العناوين الفرعية Simplified Arabic قياس 13 عريض.
 - ج. يجب مراعاة أن يكون قياس الصور والجداول المدرجة في البحث لا يتعدى 12سم.
- 8- في حال عدم إجراء البحث وفقاً لما ورد أعلاه من إشارات فإن البحث سيهمل ولا يرد البحث إلى صاحبه.
- 9- تقديم أي بحث للنشر في المجلة يدل ضمناً على عدم نشره في أي مكان آخر، وفي حال قبول البحث للنشر في مجلة جامعة البعث يجب عدم نشره في أي مجلة أخرى.

10- الناشر غير مسؤول عن محتوى ما ينشر من مادة الموضوعات التي تنشر في المجلة
11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام ورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

الكنية بالأحرف الكبيرة - الحرف الأول من الاسم تتبعه فاصلة - سنة النشر - وتتبعها معترضة (-) عنوان الكتاب ويوضع تحته خط وتتبعه نقطة - دار النشر وتتبعها فاصلة - الطبعة (ثانية . ثالثة) . بلد النشر وتتبعها فاصلة . عدد صفحات الكتاب وتتبعها نقطة . وفيما يلي مثال على ذلك:

MAVRODEANUS, R1986- Flame Spectroscopy. Willy, New York, 373p.

ب . إذا كان المرجع بحثاً منشوراً في مجلة باللغة الأجنبية:

— بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة — المجلد والعدد (كتابة مختزلة) وبعدها فاصلة — أرقام الصفحات الخاصة بالبحث ضمن المجلة . مثال على ذلك:

BUSSE,E 1980 Organic Brain Diseases Clinical Psychiatry News , Vol. 4. 20 – 60

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقييد بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة حمص

1. دفع رسم نشر (600) ل.س ستمئة ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (2000) ل.س الفا ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (150) ل.س مئة وخمسون ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
44-11	بكر صالح أ.د. سامح العرجه د. هبه اصلان	مقارنة لأهم الطرائق لحل معادلة ليايرونوف المصفوفية تحليلياً
64-45	د. وليد حمدان	تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)
100-65	زينة اليوسف أ.د. إبراهيم أسعد إسماعيل د. علي سليمان	دراسة الظروف المثلى لاستقرار (NiZrO_3) المحضر بطريقة Sol-gel
128-101	عبد المعين العلص أ.د. أيمن كسيبي أ.د. رياض العبد الله	توصيف ضوئي لأفلام رقيقة من سيلينيد الزنك (ZnSe) المحضرة بالتبخير الحراري
164-129	غنى حسن النعسان أ.د. إبراهيم أسعد إسماعيل د. فائز حزواني	دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة Sol-gel .

مقارنة لأهم الطرائق لحل معادلة ليابونوف المصفوفية تحليلياً

³ د. هبه اصلان

² أ.د. سامح العرجه

¹ بكر صالح

الملخص

ندرس في هذه البحث الحل التحليلي لمعادلة ليابونوف المصفوفية المستمرة $A^T P + PA = -Q$ باستخدام خمس طرائق مختلفة من الناحية البنيوية (جاء كرونكر، التحليل الطيفي، الحل التكاملي، شكل جوردان، جاء هادامارد)، ومقارنة هذه الطرائق من حيث الصياغة الرياضية والتعقيد الحسابي ونطاق التطبيق، حيث تم تطبيق الطرائق الخمس السابقة على ست حالات (مصفوفة حقيقية مستقرة، مصفوفة عقدية مستقرة، مصفوفة غير قابلة للنقطير، مصفوفة غير مستقرة، مصفوفة متغيرة الزمن، مصفوفة قيمها ذاتية على المحور التخيلي)، وقمنا ببرمجة الطرائق السابقة باستخدام برنامج MATLAB ، والمقارنة بين جميع الطرائق من حيث زمن التنفيذ والدقة والتخزين عبر الابعاد

من $n=3$ إلى $n=500$ ، حيث تم تحديد الطريقة المثلى لحل معادلة ليابونوف المصفوفية وفق الحالات المدروسة من خلال شجرة القرار، ودلت النتائج على أن لكل طريقة نطاقاً عملياً محدداً لا نستطيع الخروج عنه.

الكلمات المفتاحية: معادلة ليابونوف المصفوفية ، جاء كرونكر، التحليل الطيفي، الحل التكاملي ، شكل جوردان، جاء هادامارد.

¹ طالب ماجستير، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة حمص

² عضو هيئة تدريسية، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة حمص

³ عضو هيئة تدريسية، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة حمص

A Comparison Study of main Analytical Methods for Solving the Martix lyapunov Equation

Bakr Salh ¹

Dr. Sameh Arjeh ²

Dr. Hiba Aslan ³

Abstract

In this research, we study the analytical solution of the continuous matrix Lyapunov equation $A^T P + P A = -Q$ using five structurally different methods (Kronecker product, spectral analysis, integral solution, Jordan form, Hadamard product). These methods are compared in terms of mathematical formulation, computational complexity, and scope of application. The five methods are applied to six cases (real stable matrix, complex stable matrix, non-diagonalizable matrix, unstable matrix, time-varying matrix, matrix with eigenvalues on the imaginary axis). We implemented the aforementioned methods using MATLAB and compared them in terms of execution time, accuracy, and storage requirements for dimensions ranging from $n=3$ to $n=500$. The optimal method for solving the matrix Lyapunov equation, according to the studied cases, was determined using a decision tree. The results indicate that each method has a specific practical range beyond which it cannot be applied."

Keywords: matrix Lyapunov equation, Kronecker product, Spectral decomposition, Jordan form, Hadamard product.

¹ Master Student, Department of Mathematics, Faculty of Science, Homs University

² faculty member, Department of Mathematics, Faculty of Science, Homs University

³ faculty member, Department of Mathematics, Faculty of Science, Homs University

1. المقدمة:

تُعَدُّ معادلة ليابونوف المصفوفية المستمرة $A^T P + P A = -Q$ الأداة الأساسية في تحليل استقرار الأنظمة الديناميكية الخطية $\dot{X} = AX$ ، وحجر الزاوية في تصميم متحكمات LQR ومرشحات كالمان، وتخفيض رتبة النموذج

[1، 2، 10، 11]. وقد برهن ليابونوف (1892) على أن النظام مستقرٌ آسِياً إذا وفقط إذا وُجدت لكل $Q > 0$ مصفوفة $P > 0$ تحقق هذه المعادلة [1]، فأصبحت موضوعاً تتقاطع فيه ثلاثة فروع: تحليل المصفوفات [4، 15، 16]، والتحليل العددي [5، 12، 14]، ونظرية التحكم [2، 10، 11]. ورغم أن الطرائق التحليلية الكلاسيكية تأسست منذ عقود [3، 4، 5]، فإن معظم الأبحاث الحديثة — حتى الصادرة في 2024 و 2025 — اتجهت نحو الطرائق العددية للأنظمة كبيرة البعد، كأساليب كري洛夫 [18] وإطارات ADI-كري洛夫 المتكاملة المبنية على طريقة Smith منخفضة الرتبة [17، 20]، إضافةً إلى مراجعاتٍ شاملة تربط المعادلة بالاتجاهات الناشئة كالمنهجيات المعتمدة على البيانات والحوسبة الكمومية [19]. غير أن الدراسة التحليلية تبقى أساسيةً لفهم البنية الرياضية للمعادلة، وإثبات وجود الحلّ و وحدانيته، والتحقق من صحة الخوارزميات العددية، وتفسير حدودها على الحالات الحديثة.

تفتقر الأدبيات — وخاصةً العربية، إذ لم تَطَّلِع المراجعة الشاملة للأبحاث المنشورة بالعربية على دراسة سابقة تجمع الطرائق التحليلية الخمس في إطار موحد — إلى دراسة مرجعية موحدة تجمع الاشتقاق الدقيق للطرائق التحليلية الخمس (كرونيكر، الطيفي، التكامل، جوردان، هادامارد) مع تحققٍ عدديٍ مقارنة لنطاقاتها. يَسَدُّ هذا البحث الفجوة عبر عرضٍ موحدٍ لهذه الطرائق، مُطَبَّقةً على ست حالاتٍ تُغَطِّي الطيف الكامل لسلوك المصفوفة A ، مع تحققٍ عدديٍ في MATLAB عبر أبعاد $n = 3$ حتى $n = 500$ ، وينتهي إلى مصفوفة توافقٍ صريحة وشجرة قرارٍ تربط بنية A بالطريقة المثلى، ويُثَبِّت تجريبياً أن الحالة الحديثة (قيم ذاتية تخيلية صرفة) تُمثِّل حدَّ النظرية الكلاسيكية وبداية النظريات المعممة كنظرية [13] LaSalle.

2. مشكلة البحث:

بالرغم من وجود العديد من الطرائق التحليلية لحل معادلة ليابونوف المصفوفية ، إذ تظهر مشكلة البحث في صعوبة اختيار طريقة تحليلية واحدة مناسبة لجميع الحالات المدروسة ضمن معادلة ليابونوف ، مما يجعل اختيار الطريقة المثلى مسألة غير محسومة ، وصعوبة تحديد الحدود العملية لكل طريقة من حيث أبعاد المصفوفة التي يمكن معالجتها والذاكرة والزمن الحسابي اللازم عند التشغيل على الأجهزة الشخصية العادية. تتمحور أيضاً مشكلة البحث حول صعوبة تطبيق الطرائق التحليلية بزيادة بُعد المصفوفة، حيث تفقد الدقة والكفاءة الحسابية بين الطرائق. مما تستدعي هذه المشكلة إيجاد دراسة شاملة تجمع بين العرض الرياضي الدقيق للطرائق التحليلية الخمس والتطبيق البرمجي الموثق لكل طريقة. والمقارنة المنهجية بين هذه الطرائق من حيث الدقة، السرعة، استهلاك الذاكرة[3، 4، 5، 14].

3. أهمية البحث:

تستمد هذه الدراسة أهميتها من الناحية النظرية، بأنها تُقدّم عرضاً موحّداً يجمع خمس طرائق تحليلية مختلفة مع البرهان الرياضي وتحليل التعقيد الحسابي لكل طريقة، مما يُعزّز الفهم النظري لمعادلة ليابونوف ويبيّن العلاقة بين الطرائق المختلفة، أما من الناحية التطبيقية، فيتم تطبيق نتائج الدراسة مباشرةً في تصميم متحكمات LQR ومرشحات كالمان في نظرية التحكم[10، 11]، ويتم تشخيص استقرار الأنظمة الكهربائية والميكانيكية من خلال شجرة قرار الاختيار وذلك في مجال تحليل هكذا أنظمة. تغطي هذه الدراسة فجوة في المكتبة العربية بتقديم مرجع شامل يجمع: (أ) النظرية، (ب) التطبيق، (ج) التحقق البرمجي، (د) المقارنة المنهجية. وتُمثّل أداة تعليمية للطلاب وأداة مرجعية للباحثين في الرياضيات التطبيقية ونظرية التحكم.

4. مواد البحث:

4.1. معادلة ليابونوف:

لتكن $n \times n$ ، A مصفوفة النظام، و $n \times n$ ، $Q = Q^T > 0$ مصفوفة متناظرة وموجبة التحديد. بحيث توجد $n \times n$ ، P مصفوفة متناظرة وموجبة التحديد تحقق:

$$A^T P + P A = - Q \quad (4.1)$$

4.2. شرط الوجود والوحداية:

تمتلك المعادلة (4.1) حلاً وحيداً P لكل مصفوفة Q إذا وفقط إذا تحقق الشرط الطيفي [3]، [4]:

$$I_i + I_j^{-1} > 0 \quad ; i, j = 1, 2, \dots, n$$

وهذا الشرط يتحقق تلقائياً إذا كانت A مصفوفة هوفيتز Hurwitz (جميع القيم الذاتية تمتلك أقسام حقيقية سالبة)، لأن

مجموع أي عددين أقسامهما الحقيقية سالبة لا يمكن أن يكون صفراً [2]، [3]..

4.3. طريقة جداء كرونكر (Kronecker Product):

تعريف معامل التكديس (vec):

لتكن المصفوفة $m \times n$ ، A من الرتبة $m \times n$ يعرف معامل التكديس بأنه ينقل المصفوفة A إلى متجه عمودي وذلك عن طريق ترتيب أعمدة المصفوفة فوق بعضها واحداً فوق الآخر بشكل عمودي:

$$vec(A) = \begin{bmatrix} a_{11}^T \\ a_{21}^T \\ \vdots \\ a_{n1}^T \end{bmatrix} \quad ; m \times n$$

حيث أن $a_i, i = 1, 2, \dots, n$ هي أعمدة المصفوفة A ، و a_i^T أصبحت أسطر بعد أخذ المنقول فنحصل على مصفوفة سطرية من الشكل $m.n$ 1' ثم نأخذ المنقول للمصفوفة السطرية فنحصل على مصفوفة عمود من الشكل $1.m.n$. تعتمد هذه الطريقة على تحويل المعادلة المصفوفية إلى نظام جبري خطي عبر معامِل التكديس $vec(\cdot)$ وخواص جداء كرونكر [4]. بتطبيق التكديس على طرفي المعادلة (4.1)، نجد:

$$vec(A^T P) + vec(PA) = -vec(Q)$$

نعيد كتابة طرفي العلاقة:

$$\begin{aligned} vec(A^T P) &= (I_n \text{ و } A^T) vec(P) \\ vec(PA) &= (A^T \text{ و } I_n) vec(P) \\ K &= I \text{ و } A^T + A^T \text{ و } I \text{ ، } n^2 \times n^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

والتي تكتب بالصيغة الآتية:

$$K vec(P) = -vec(Q) \quad (4.3)$$

حيث المصفوفة $n^2 \times n^2$ ، K ، و القيم الذاتية لـ K هي $I_i(A) + I_j(A)$ ، وهذا يضمن وجود K^{-1} وبالتالي يوجد حل وحيد حين تكون A مستقرة [4]. وفي الحالة العقدية نستبدل A^* بـ A^T (المرافق الهرميتي) في الحد الأول في المعادلة (4.2)، فتصبح:

$$K = I \text{ و } A^* + A^T \text{ و } I$$

وذلك لأن

$$\begin{aligned} vec(A^* P I) &= (I_n^T \text{ و } A^*) vec(P) \\ vec(I P A) &= (A^T \text{ و } I_n) vec(P) \end{aligned}$$

التعقيد الحسابي: $O(n^4)$ لتشكيل المعادلة (4.2)، و $O(n^6)$ لحل الجملة (4.3) لحل النظام الجبري الخطي حجمه n^2 ، أن طريقة كرونكر الأعم تطبيقاً وأكثر الطرائق مباشرة في برهان الوجود والوحدانية في الحالة العامة، إذ لا تشترط قابلية تقطير المصفوفة A ولا أي بنية خاصة، لكنها غير عملية للأبعاد الكبيرة ($n > 30$). الحد العملي تقريباً $n \approx 30$ ، ويصل إلى $n \approx 100$ على أجهزة ذات ذاكرة 32 جيجابايت مع تحمل بطء كبير [3، 4، 5، 15]..

4.4. طريقة التحليل الطيفي (al DecompositionSpectr):

إذا كانت المصفوفة A قابلة للتقطير أي تحقق $A = VL V^{-1}$ حيث V^{-1} ، V مصفوفة المتجهات الذاتية و

$L = \text{diag}(l_1, l_2, \dots, l_n)$ مصفوفة قطرية، فإنها تملك تحليلاً طيفياً [3]، [4]، [5]: لنفرض أن:

$$\tilde{P} = V^T P V, \tilde{Q} = V^T Q V, P = V^{-T} \tilde{P} V^{-1} \quad (4.4)$$

من خواص التقطير نعلم أن $AV = VL$ ومنه يكون $V^{-1}AV = L$ ، وبأخذ المنقول

$$V^T A^T V^{-T} = L$$

وهذه هي الصيغة الأساسية لإيجاد صيغة الحل الطيفي بالتعويض في

$$\text{المعادلة (4.1)،}$$

$$\begin{aligned} V^{-T} L V^T \times V^{-T} P V^{-1} + V^{-T} P V^{-1} \times V L V^{-1} &= -Q \\ V^{-T} L P V^{-1} + V^{-T} P L V^{-1} &= -Q \\ V^{-T} (L P + P L) V^{-1} &= -Q \end{aligned}$$

بضرب اليسار في V^T واليمين في V ، تتحول معادلة ليابونوف إلى صيغة قطرية:

$$L P + P L = -Q \quad (4.5)$$

ولأن L قطرية فإنها تعطي معادلة مستقلة لكل عنصر: $P_{ij} = -\frac{Q_{ij}}{I_i + I_j}$ ، الآن نوجد P بدلالة P وذلك بضرب العلاقة $P = V^T P V$ من اليسار و V^{-1} من اليمين فنحصل على التحويل العكسي

$$P = V^{-T} P V^{-1} \text{ وفي الحالة العقديّة الحل } P \text{ يكون هرميتياً.}$$

التعقيد: $O(n^3)$ للتقطير + $O(n^2)$ لحساب P ، مما يجعل الطريقة فعالة للأبعاد المتوسطة

والكبيرة (حتى $n \approx 500$) [9، 14، 18]

4.5. طريقة الحل التكاملية (Integral Representation):

إذا كانت A مستقرة (Hurwitz) و Q موجبة التحديد فإن الحل التكاملية يُعطى بالصيغة [3]:

$$P = \int_0^{\infty} e^{A^* t} Q e^{A t} dt \quad (4.6)$$

إذا كانت $A = A(t)$ مصفوفة متغيرة، تُعمم الصيغة (4.6) باستخدام مصفوفة الانتقال $F(t, s)$

المعرفة بالنظام التفاضلي [8]:

$$\frac{\partial F(t, s)}{\partial t} = A(t)F(t, s) , F(s, s) = I$$

عندئذ يُعطى الحل التكاملي بالصيغة:

$$P(t) = \int_t^{\infty} F(t, \tau)^T Q F(t, \tau) d\tau$$

حيث تم استبدال e^{At} بمصفوفة الانتقال $F(t, t)$ الأعمّ وتعدّ هذه الطريقة الوحيدة القابلة للتطبيق المباشر في الحالة المصفوفة متغيرة الزمن، وقد كان محور أعمال Hached و Jbilou (2018) في حالة الحدّ منخفض الرتبة. التعقيد الحسابي تقريباً $O(n^2)$ لحساب الأسّي مضافاً إليه جهد التكامل العددي. الطريقة دقيقة لكنها أبطأ، وتُستخدم حتى $n \approx 200$ [9]،

4.6. طريقة شكل جوردان القانوني (Jordan Form):

إذا كانت A مصفوفة غير قابلة للتقطير (التكرار هندسي أصغر من التكرار الجبري لقيمة ذاتية) أي أن المتجهات الذاتية غير مستقلة خطياً، تفشل طريقة التحليل الطيفي و هادامارد في إيجاد الحل، نحول المصفوفة A إلى شكل جوردان القانوني [3]، [4]، [5]:

$$A = MJM^{-1} , M^{-1}AM = J$$

حيث $n \times n$ ، J مصفوفة جوردان و M مصفوفة التحويل أعمدتها المتجهات الذاتية المعممة،

ومن خواص التقطير نعلم أن $AM = MJ$ ومنه يكون $M^{-1}AM = J$ ، وبأخذ المنقول

$$M^T A^T M^{-T} = J^T$$

$$A^T M^T = M^T J^T \text{ ويفرض أن}$$

$$\mathcal{Q} = M^T Q M, \mathcal{P} = M^T P M, P = M^T \mathcal{P} M^{-1}, \quad (4.1)$$

$$M^T J^T M^T \times M^T \mathcal{P} M^{-1} + M^T \mathcal{P} M^{-1} \times M J M^{-1} = -Q$$

$$M^T J^T \mathcal{P} M^{-1} + M^T \mathcal{P} g M^{-1} = -Q$$

$$M^T (J^T \mathcal{P} + \mathcal{P} g) M^{-1} = -Q$$

بضرب اليسار في M^T واليمين في M ، نجد:

$$J^T \mathcal{P} + \mathcal{P} g = -\mathcal{Q} \quad (4.5)$$

الآن نوجد P بدلالة $\mathcal{P}$ وذلك بضرب العلاقة $\mathcal{P} = M^T P M$ بـ M^{-T} من اليسار و بـ

M^{-1} من اليمين فنحصل على التحويل العكسي $P = M^T \mathcal{P} M^{-1}$ إذا كانت كتلة جوردان:

$$J_k = \begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix}$$

نُحلّ المعادلة كتلةً بكتلة بالتعويض التراجعي، فإن جملة المعادلة المصفوفية

$$J_k^T \mathcal{P}_k + \mathcal{P}_k J_k = -\mathcal{Q}_k$$

$$2l \bar{p}_{11} + \bar{p}_{21} = -\bar{q}_{11}$$

$$2l \bar{p}_{12} + \bar{p}_{22} + \bar{p}_{11} = -\bar{q}_{12} \quad (4.8)$$

$$2l \bar{p}_{22} = -\bar{q}_{22}$$

نوجد أولاً $\bar{p}_{22}$ ، ثم $\bar{p}_{11}$ و $\bar{p}_{21}$ ، ثم $\bar{p}_{12}$

تعتبر هذه الطريقة دقيقة عندما يفشل التقطير لكن حساب شكل جوردان حساس عددياً جداً وذلك لأن أي تغيير بسيط جداً في A قد يُغيّر بنيته. فهي غير ملائمة للأبعاد الكبيرة [4، 5، 16] الحدّ العملي $n \approx 50$.

4.7 . طريقة جداء هادامارد (Hadamard Product):

تعتمد هذه الطريقة على التعبير عن الحل باستخدام جداء هادامارد (الجداء العنصري) المرمّز بـ $\circ$. وقد عرّضها Gajic و Qureshi ضمن إطار موحدّ للحلول التحليلية لمعادلة ليايونوف [3]، [4] إذا كانت $A = VL V^{-1}$ ، فإن حل معادلة ليايونوف يُكتب بالشكل المختصر:

$$P = V^{-T} (F \circ Q) V^{-1}$$

حيث: $V^T Q V = Q$ هي المصفوفة المحوّلة. F هي مصفوفة كوشي (Cauchy matrix)

$$F_{ij} = - \frac{1}{(l_i + l_j)} \quad \text{المعرّفة بـ} \quad (F \circ Q)_{ij} = F_{ij} \times Q_{ij} \quad \text{هو الجداء عنصرياً}$$

بعنصر.

تُعدّ هذه الصيغة مكافئة رياضياً للطريقة الطيفية، إذ تلتقي مع طريقة التحليل الطيفي بالصيغة

$$\bar{P} = F \circ \bar{Q} \quad \text{وهذا يعني بالضبط أن} \quad \bar{P}_{ij} = - \frac{\bar{q}_{ij}}{(l_i + l_j)} = F_{ij} \times \bar{q}_{ij} \quad \text{وفي الحالة العقدية}$$

$$P = V^{-*} (F \circ Q) V^{-1}, \quad \bar{Q} = V^* Q V \quad \text{و} \quad F_{ij} = - \frac{1}{l_i + l_j}$$

إعادة كتابة منظّمة للمعادلة (4.5) [4]. التعقيد الحسابي $O(n^3)$ ، والميزة العملية تكمن في الاستفادة من العمليات العنصرية المتّجهة (vectorized) في MATLAB.

4.8. التحقق البرمجي:

نُفذت جميع التجارب باستخدام برنامج MATLAB R2024b على جهاز HP Omnibook7 1TB SSD RAM 32GB. تولّد لكل بُعد n مصفوفة عشوائية A ثم تُزاح طيفياً لجعلها مستقرة، وتُؤخذ $I_n = Q$. أما المثال للحالة الأولى فيستخدم مصفوفات A و Q ثابتة لسهولة التحقق اليدوي. يُقاس الزمن باستخدام tic/toc، ويُحسب الخطأ النسبي بـ:

$$e = \frac{\|A^T P + PA + Q\|}{\|Q\|}$$

حيث الأبعاد التي تم التحقق منها هي

$$\{3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 75, 100, 150, 200, 300, 500\} \text{ خ } n$$

5. النتائج ومناقشتها:

5.1. الحالة الأولى: A مصفوفة حقيقية مستقرة:

نحلّ معادلة ليايونوف المصفوفية المستمرة $A^T P + PA = -Q$ حيث نختار مصفوفة A من الرتبة الثالثة (3×3) بحيث تكون غير متناظرة وغير قطرية وغير مثلثية.

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & -3 & 1 \\ 1 & 0 & -4 \end{bmatrix}, \quad Q = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}$$

عندئذ القيم الذاتية للمصفوفة A هي:

$$I_1 \gg -1.6753, \quad I_{2,3} \gg -3.6624 \pm 0.5623i$$

نلاحظ أن القسم الحقيقي للقيم الذاتية سالب فإن المصفوفة A مستقرة ، وبالتالي توجد مصفوفة P وحيدة موجبة التحديد ومتناظرة تحقق معادلة ليابونوف [2]، [3]. والقيم الذاتية لـ Q تساوي تقريباً $\{1, 2, 4\}$ مما يؤكد أن $Q > 0$.

الحل باستخدام الطرائق التي تم عرضها سابقاً

الطريقة 1 — كرونكر:

نحسب I_3 و $A^T + A^T$ و $K = I_3$ وهي مصفوفة 9×9 ، نكدس أعمدة Q فوق بعضها (ترتيب عمودي):

نحل الجملة $vec(Q) = -K vec(P)$ أي:

$$vec(P) = -K^{-1} vec(Q)$$

بحل هذه الجملة (بطريقة حذف غاوس أو أي طريقة مباشرة أخرى) ، ثم نعيد ترتيب المتجه $vec(P)$ إلى مصفوفة من المرتبة الثالثة:

$$P = \begin{pmatrix} 0.5560 & 0.3607 & 0.1121 \\ 0.3607 & 0.6202 & 0.2475 \\ 0.1121 & 0.2475 & 0.3119 \end{pmatrix}$$

الطريقة 2 — التحليل الطيفي:

إذا كانت A قابلة للتقطير (أي لها n شعاع ذاتي مستقل خطياً)، نحسب كل من:

$$A = VL V^{-1} , \quad V^T Q V = \mathcal{Q}$$

المعادلة $\dot{P} = -PQ + Q^T P$ المحولة بدلالة العناصر:

$$(I_i + I_j) \dot{p}_{ij} = -q_{ij} \quad \text{ق} \quad \dot{p}_{ij} = - \frac{q_{ij}}{(I_i + I_j)}$$

لنوجد $\dot{p}_{11}$:

$$\dot{p}_{11} = - \frac{-2.8014}{(-1.6753) + (-1.6753)} \gg 0.8361$$

وينفس الطريقة نوجد كلا من $\dot{p}_{13}, \dot{p}_{12}$, K بعد إيجاد المصفوفة المحولة نأخذ التحويل العكسي

$$P = V^{-T} \dot{P} V^T$$

نجد:

$$P = \begin{bmatrix} 0.5560 & 0.3607 & 0.1121 \\ 0.3607 & 0.6202 & 0.2475 \\ 0.1121 & 0.2475 & 0.3119 \end{bmatrix}$$

الطريقة 3 — الحل التكاملية:

إذا كانت A مستقرة (أن جميع القيم الذاتية القسم الحقيقي لها سالبة)، فإن الحل الوحيد لمعادلة

ليايرونوف يعطى بالصيغة التكاملية:

$$P = \int_0^{\infty} e^{A^* t} Q e^{A t} dt$$

ثم حساب المصفوفة الأسية $e^{A t}$ ثم نحسب التكامل عددياً عنصراً بعنصر:

$$P_{ij} = \int_0^{\infty} (e^{A^*t} Q e^{At})_{ij} dt$$

يمكن استخدام طرائق التكامل العددي لحساب كل عنصر. وبما أن $0 \leq t \leq \infty$ ، $\|e^{At}\|^{3/4} \leq \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ ، يكفي عملياً التكامل حتى $t \approx 10$ بدقة عالية، فإن الحل هو:

$$P = \begin{pmatrix} 0.5560 & 0.3607 & 0.1121 \\ 0.3607 & 0.6202 & 0.2475 \\ 0.1121 & 0.2375 & 0.3119 \end{pmatrix}$$

الطريقة 4 — جوردان:

بما أن القيم الذاتية الثلاث لـ A متميزة:

$$I_1 \gg -1.6753, I_{2,3} \gg -3.6624 \pm 0.5623i$$

فإن التكرار الجبري يساوي التكرار الهندسي لكل قيمة ذاتية يساوي الواحد ، وبالتالي لا توجد كتل جوردان غير بسيطة. شكل جوردان هو المصفوفة القطرية:

$$J = \begin{pmatrix} 1.6753 & 0 & 0 \\ 0 & -3.6624 + 0.5623i & 0 \\ 0 & 0 & -3.6624 - 0.5623i \end{pmatrix}$$

ومصفوفة التحويل $M = V$ (مصفوفة المتجهات الذاتية المحسوبة سابقاً)، مكافئة للحالة الطيفية

ويأخذ التحويل العكسي:

$$P = M^{-1} M^T$$

$$P = \begin{pmatrix} 0.5560 & 0.3607 & 0.1121 \\ 0.3607 & 0.6202 & 0.2475 \\ 0.1121 & 0.2475 & 0.3119 \end{pmatrix}$$

الطريقة 5 — هادامارد:

أولاً نحسب مصفوفة كوشي F بحساب كل عنصر $F_{ij} = -\frac{1}{(I_i + I_j)}$ لايجاد مصفوفة كوشي،

في مثالنا نوجد F_{11} :

$$F_{11} = -\frac{1}{(-1.6753) + (-1.6753)} \gg 0.2985$$

وبنفس الطريقة نوجد F_{12}, F_{13}, F_{23} ثم نوجد $K = V^T Q V$ ومن بعدها نحسب $Q \circ F$ وفي

الخطوة الأخيرة نحسب التحويل العكسي $P = V^{-T} (F \circ Q) V^{-1}$

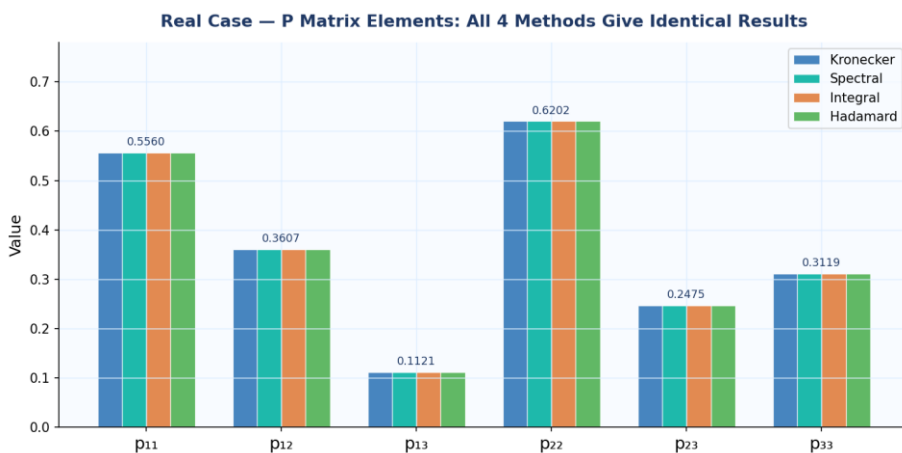
$$P = \begin{pmatrix} 0.5560 & 0.3607 & 0.1121 \\ 0.3607 & 0.6202 & 0.2475 \\ 0.1121 & 0.2475 & 0.3119 \end{pmatrix}$$

الطريقة	P_{11}	P_{12}	P_{13}	P_{22}	P_{23}	P_{33}
كرونيكر	0.5560	0.3607	0.1121	0.6202	0.2475	0.3119
التحليل الطيفي	0.5560	0.3607	0.1121	0.6202	0.2475	0.3119

0.3119	0.2475	0.6202	0.1121	0.3607	0.5560	الحل التكاملي
0.3119	0.2475	0.6202	0.1121	0.3607	0.5560	جوردون
0.3119	0.2475	0.6202	0.1121	0.3607	0.5560	هادا مار

الجدول (1): مقارنة الحل التحليلي بتطبيق الطرائق الخمس على الحالة الأولى.

نتحقق من الخطأ النسبي $\|A^T P + PA + Q\| \times 10^{-14}$ لكل الطرائق حيث أن القيم الذاتية للمصفوفة P هي $\{0.143, 0.302, 1.043\} > 0$ وكلها موجبة وبالتالي هي مصفوفة موجبة التحديد مما يُؤكّد تكافؤها الرياضي رغم اختلاف بنائها الحسابية



الشكل ١: مقارنة عناصر P عبر الطرائق الأربع على الحالة الحقيقية — تطابق تام

5.2 الحالة الثانية: A مصفوفة عقدية:

إذا كانت المصفوفة A عقدية، تصبح معادلة ليابونوف بالشكل: $A^*P + PA = -Q$ حيث $A^* = \bar{A}^T$ هي المرافقة الهرميتية (Conjugate Transpose) للمصفوفة A ، و Q مصفوفة هرميتية موجبة التحديد (أي $Q = Q^*$ و $Q > 0$).

نختار المصفوفة العقدية التالية:

$$A = \begin{bmatrix} -2+i & 1+0.5i & 0 \\ 0 & -3+i & 1-0.5i \\ 1+0.5i & 0 & -4+2i \end{bmatrix}$$

القيم الذاتية لـ A :

$$I_1 \gg -4.1039 + 2.3119i, I_2 \gg -1.6576 + 1.2365i \\ I_3 \gg -3.2385 + 0.4516i$$

جميع القيم الذاتية لها أجزاء حقيقية سالبة:

$$\text{Re}(I_1) \gg -4.1, \text{Re}(I_2) \gg -1.66, \text{Re}(I_3) \gg -3.24$$

أي أن المصفوفة A مستقرة، وبالتالي توجد مصفوفة P هرميتية وحيدة وموجبة التحديد تحقق معادلة ليابونوف

نختار مصفوفة هرميتية موجبة التحديد:

$$Q = \begin{bmatrix} 3 & 1+i & 0 \\ 1-i & 4 & 1+0.5i \\ 0 & 1-0.5i & 3 \end{bmatrix}$$

طريقة كرونكر في الحالة العقدية، المعادلة $A^*P + PA = -Q$ تتحول باستخدام عملية التكديس إلى:

$$(I - A^* \quad A^T \quad I) \text{vec}(P) = \text{vec}(Q)$$

نستبدل المصفوفة A^T بـ A^* في الحد الأول (مرافقة هرميتية)

أما في طريقة التحليل الطيفي وهادامارد في الحالة العقدية نستخدم $\bar{I}_i$ (المرافق) في مصفوفة

$$\text{كوشي: } F_{ij} = -\frac{1}{(\bar{I}_i + I_j)} \text{ و } V^*QV = \bar{Q} \text{ (مرافق هرمتي وليس منقول).}$$

$$\text{أما طريقة الحل التكاملي في الحالة العقدية } P = \int_0^\infty e^{A^*t} Q e^{At} dt \text{ حيث أن } (e^{At})^* \text{ مرافق}$$

$$\text{هرميتي المصفوفة } e^{At} \text{ عقدية تحقق } 0 \leq \|e^{At}\| \leq \frac{3}{4} \text{ و } \frac{3}{4} \leq \frac{3}{4}$$

النتيجة المشتركة

$$P = \begin{pmatrix} 0.8329 & 0.4190 + 0.2473i & 1.644 - 0.0030i \\ 0.4190 - 0.2473i & 0.8476 & 0.2816 + 0.0390i \\ 1.644 + 0.0030i & 0.2816 - 0.0390i & 0.4405 \end{pmatrix}$$

جدول التحقق من الهرميتية

العنصر	Re	Im	هرميتي	ملاحظة
--------	----	----	--------	--------

مقارنة لأهم الطرائق لحل معادلة ليايرونوف المصفوفية تحليلياً

قطري حقيقي	-	0	0.8329	P_{11}
هرميتي	$P_{12} = \bar{P}_{21}$	$m0.2473i$	0.4190	P_{12}
قطري حقيقي	-	0	0.8476	P_{22}
هرميتي	$P_{23} = \bar{P}_{32}$	$m0.0390i$	0.2816	P_{23}
قطري حقيقي	-	0	0.4405	P_{33}

نتحقق $\|A^*P + PA + Q\| \leq 10^{-14}$ حيث أن القيم الذاتية للمصفوفة P هي

$$\{0.224, 0.476, 1.421\} > 0$$

5.3 مصفوفة غير قابلة للتقطير

نختار المصفوفة A

$$A = \begin{pmatrix} -3 & 1 & 0 \\ 0.5 & -1.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 & -2.5 \end{pmatrix}$$

إن القيم الذاتية لهذه المصفوفة هي $I_1 = -3$ و $I_2 = -2$ و $I_3 = -3$ مكررة ومنه فإن التكرار الهندسي أصغر من التكرار الجبري أي أن المتجهات غير مستقلة خطياً وبالتالي لا يمكن تقطير المصفوفة فهنا تفشل طريقة التحليل الطيفي وتبرز أهمية طريقة جوردان [4]، [3]. التي تعمل في هذه الحالة كما نستطيع أيضاً تطبيق طريقة الحل التكاملي وكرونكر

$$Q = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \text{ نأخذ } Q \text{ موجبة التحديد ومتناظرة ونحول شكل جوردن}$$

$$J = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \text{ ونوجد أيضا}$$

$$Q = \begin{pmatrix} 7 & 5 & 4 \\ 5 & 7 & 4 \\ 4 & 4 & 4 \end{pmatrix} \text{ نحل المعادلة المحولة } Qg = -J^T P + Pg \text{ وبأخذ التحويل العكسي}$$

$$P = M^{-T} P M^{-1}$$

$$P = \begin{pmatrix} 0.3289 & 0.1024 & -0.0755 \\ 0.1024 & 1.2164 & 0.4443 \\ 0.0755 & 0.4443 & 0.4889 \end{pmatrix}$$

نلاحظ أن $\|A^*P + PA + Q\| \leq 10^{-14}$ حيث أن القيم الذاتية للمصفوفة P هي

$$\{1.43, 0.42, 0.19\} > 0$$

5.4 الحالة الرابعة: A مصفوفة غير مستقرة

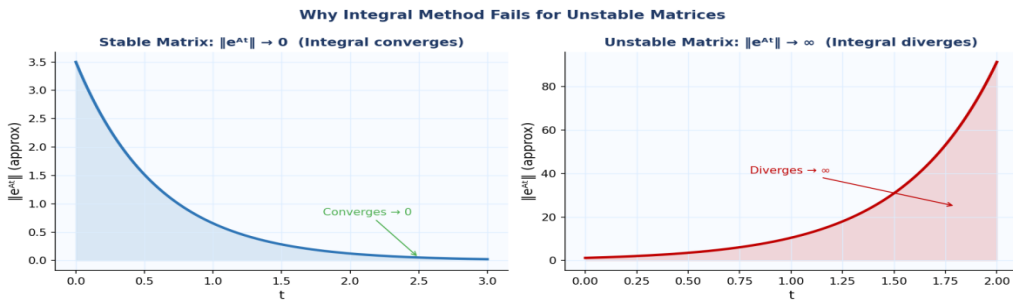
$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{ولنأخذ } Q = I \text{ فإن القيم الذاتية}$$

للمصفوفة

$$I_1 \gg 2.7, \quad I_2 \gg 0.78, \quad I_3 \gg -2.9$$

إن المصفوفة غير مستقرة وذلك لأن القيم الذاتية بعضها موجب عند حلها بطريقة كرونكر تكون K قابلة للقلب لأن مجموع القيم الذاتية لا يساوي الصفر وبالتالي نحصل على مصفوفة الحل متناظرة وتحقق المعادلة لكنها ليست موجبة التحديد $P > 0$. أما بطريقة الحل التكاملي فإن التكامل يتباعد وذلك بسبب القيم الذاتية الموجبة أما بقية الطرائق تعطي حلاً غير موجب التحديد وهذه يؤكد أنها غير مستقرة، وفق عكس مبرهنة ليابونوف على أن انعدام موجبية P يثبت عدم استقرار النظام مباشرةً [2]، [3].

$$P = \begin{pmatrix} 1.2 & 0.9 & 0.2 \\ 0.9 & 0.8 & 2 \\ 0.2 & 2 & -1.5 \end{pmatrix} \quad \text{حيث أن قيمها الذاتية } \{-2.71, -1.37, 2.19\}$$



الشكل (5): سلوك $\|e^{At}\|$: يتلاشى للمستقرة (التكامل يتقارب) ويتضخم لغير المستقرة (التكامل

يتباعد)

5.5 القيم الذاتية للمصفوفة A على المحور التخيلي

نختار مصفوفة لها قيم ذاتية على المحور التخيلي $\text{Re}(I_i) = 0$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} \quad \text{ولتكن } I_{12} = \pm i, I_3 = -2 \text{ هي القيم الذاتية عندئذ تكون}$$

$$I_1 + I_2 = 0$$

عندئذ نقول عن المصفوفة أنها مستقرة حدياً لا تقاربياً وهي تمثل الحدّ النظري الذي تعجز عنده النظرية الكلاسيكية أي أن عندما القيم الذاتية على المحور التخيلي تفشل نظرية ليبانوف لأن شرطها أن تكون القيم الذاتية على يسار المحور التخيلي

عند تطبيق طريقة كرونكر المصفوفة K يكون لها $I_1 + I_2 = 0$ وبالتالي تكون شاذة [4]، وبالتالي إما لا يملك النظام حلاً، أو يملك عدداً غير منتهٍ من الحلول. وفي الطريقة الطيفية، تتضمن الصيغة (4.5) القسمة على $(\lambda_1 + \lambda_2) = 0$ ، فنحصل على صيغة غير معروفة. كذلك تفشل طريقة جوردان للسبب نفسه. أما الحل التكاملي، فيتباعد لأن $\|e^{At}\|$ لا يسعى إلى الصفر عندما $t \rightarrow \infty$. تمثل هذه الحالة الحدّ الفاصل لنظرية ليبانوف الكلاسيكية

5.6 معادلة ليبانوف التفاضلية المصفوفية متغيرة الزمن:

$$P'(t) + A^*(t)P(t) + P(t)A(t) = -Q(t)$$

حيث المصفوفة $A(t)$ متغيرة مع الزمن:

$$A(t) = \begin{pmatrix} -1 & -t \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

ونختار $Q = I_2$ (مصفوفة الوحدة) المصفوفة $A(t)$ مثلثية عليا، وبالتالي قيمها الذاتية هي عناصرها القطرية:

$$I_1 = -1, \quad I_2 = -2$$

وهذه القيم ثابتة ولا تتغير مع الزمن رغم أن $A(t)$ متغيرة، وكلاهما سالب، فإن النظام

$$\dot{X} = A(t)X \quad \text{مستقر بالتساوي (Uniformly Stable).}$$

ملاحظة: رغم ثبات القيم الذاتية، فإن العنصر $a_{12}(t) = -t$ يتزايد بالقيمة المطلقة مع الزمن، مما يجعل مصفوفة الحل $P(t)$ متغيرة ولا يمكن اختزالها إلى معادلة جبرية كما في الحالة الثابتة [8]. إن طريقة الحل التكاملية هي الطريقة الوحيدة التي تطبق مباشرة في هذه الحالة عبر مصفوفة الانتقال حيث أن الطرائق الأخرى تتطلب تحديثاً لحظياً للقيم الذاتية والمتجهات الذاتية.

نحسب مصفوفة الانتقال $\Phi(\tau, s)$

$$F(t, s) = \begin{pmatrix} e^{-(t-s)} & (t+1)e^{-2(t-s)} - (s+1)e^{-(t-s)} \\ 0 & e^{-2(t-s)} \end{pmatrix}$$

حساب عناصر $P(t)$ تحليلياً

$$Q = I \quad \text{نحسب} \quad P(t) = \int_t^\infty F(t, \tau)^T F(\tau, t) d\tau$$

النتيجة التحليلية الكاملة

$$P(t) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{3t+1}{18} \\ \frac{3t+1}{18} & \frac{(t+1)^2}{12} - \frac{7(t+1)}{72} + \frac{9}{32} \end{pmatrix}$$

القيم العددية عند بعض النقاط الزمنية

t	p_{11}	p_{12}	p_{22}	$\det(P)$
0	0.5000	-0.0556	0.2674	0.1306
0.5	0.5000	-0.1389	0.3229	0.1422
1.0	0.5000	-0.2222	0.4201	0.1607
2.0	0.5000	-0.3889	0.7396	0.2186
3.0	0.5000	-0.5556	1.2257	0.3042
5.0	0.5000	-0.8889	2.6979	0.5587

المقارنة مع الحل العددي BDF-2

للتحقق تُقارن الحل التحليلي مع طريقة BDF-2 (نتراجع الفرق الخلفية من الرتبة الثانية):

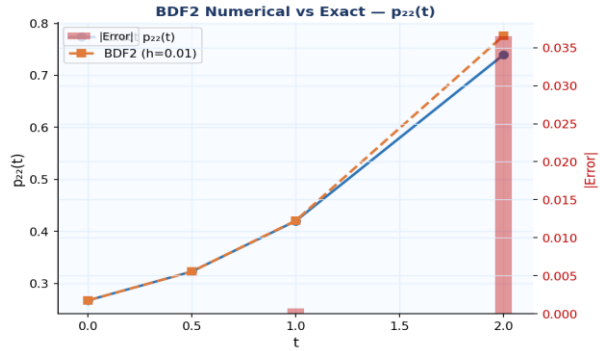
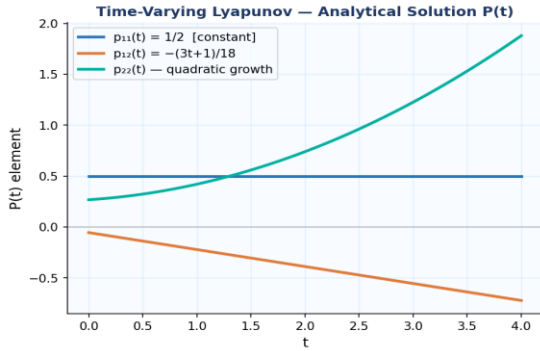
الجدول (3): مقارنة الحل التحليلي مع BDF-2 (ت) p_{22}

الخطأ	$2 - BDF p_{22}$	p_{22}	p_{12}	p_{11}	t
0	0.2674	0.2674	-0.0556	0.5	0
10×10^{-5}	0.3230	0.3229	-0.1389	0.5	0.5

مقارنة لأهم الطرائق لحل معادلة لياپونوف المصفوفية تحليلياً

$4^{-10 \times 6.7}$	0.4208	0.4201	-0.2222	0.5	1
$2^{-10 \times 3.7}$	0.7761	0.7396	-0.3889	0.5	2

Time-Varying Lyapunov: $A(t) = [[-1, -t], [0, -2]]$, $Q = I_2$



ملخص نتائج الحالات الست

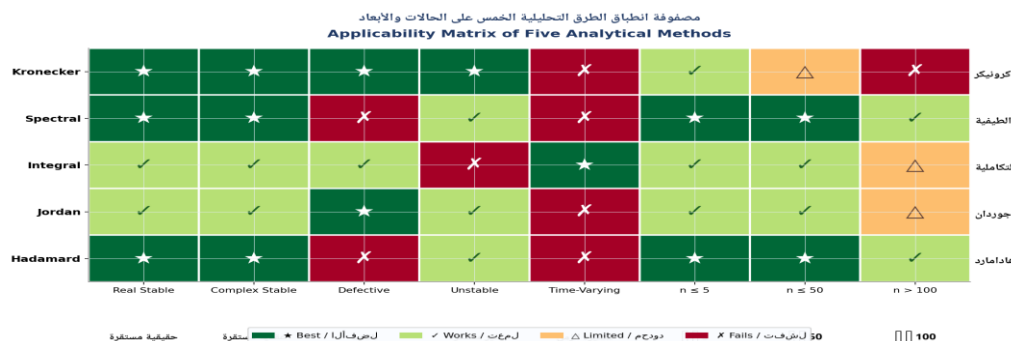
يتضمن الجدول الآتي نتائج تطبيق الطرائق الخمس على جميع الحالات المدروسة:

هادامارد	جوردان	الحل التكاملي	الطيفية	كرونيك	الحالة
✓	✓	✓	✓	✓	(1) حقيقية مستقرة
✓	✓	✓	✓	✓	(2) عقدية مستقرة
✗	✓	✓	✗	✓	(3) غير قابلة للنقطير (Defective)
✓	✓	✗	✓	✓	(4) غير مستقرة
✗	✗	✓	✗	✗	(5) متغيرة بالزمن

هادامارد	جوردان	الحل التكاملي	الطيفية	كرونيكر	الحالة
X	X	X	X	X	(6) حرجة (محور تخيلي)

6. مصفوفة التوافق (الانطباق) الكاملة

بدمج جميع الحالات والأبعاد في تمثيل واحد، يُقدّم الشكل (3) مصفوفة التوافق التي تكشف عن ثلاث حقائق رئيسية: (أ) لا توجد طريقة "فضلى" مطلقة بل لكل حالة طريقة مُثلى، (ب) الطرائق الخمس متكاملة وليست متنافسة، (ج) الحالة الحرجة تُمثّل لون "الفشل الموحد" لأنها خارج نطاق نظرية ليبانوف.



الشكل (3): مصفوفة انطباق الطرائق التحليلية الخمس على الحالات والأبعاد

7. نتائج القياس عبر الأبعاد

تُلخّص النتائج التجريبية المرصودة على جهاز HP OmniBook 7 + MATLAB R2024b زمن التنفيذ الفعلي لكل طريقة عبر الأبعاد:

مقارنة لأهم الطرائق لحل معادلة ليايونيوف المصفوفية تحليلياً

هادا مارد	جوردن	الحل التكاملي	الطيفية	كرونير	n
3.8ms	37.9ms	96.5ms	19.9ms	4.3ms	3
521ms	2.9ms	8.7ms	730ms	2.5ms	5
226ms	5.6ms	12.4ms	3.4ms	6.5ms	10
502ms	8ms	11.4ms	837ms	286ms	15
1.4ms	7.2ms	10.6ms	8.3ms	4.4ms	20
411ms	2.1ms	9.9ms	673ms	13.4ms	25
744ms	2ms	14.2ms	3.3ms	262.4ms	30
2ms	5.5ms	73.9ms	9.6ms		50
3.2ms		153.4ms	4.1ms		75
6.5ms		186.9ms	7.5ms		100
23.3ms		671.5ms	21.4ms		150
39.1ms		1.01s	42.1ms		200
62.4ms			63.8ms		300
155.6ms			166.8ms		500

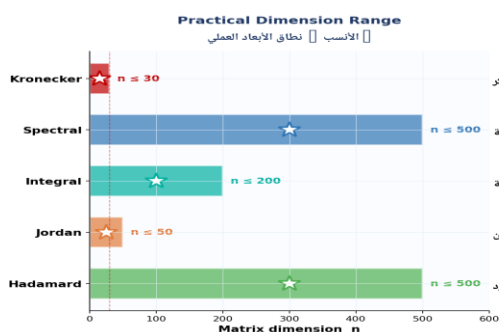
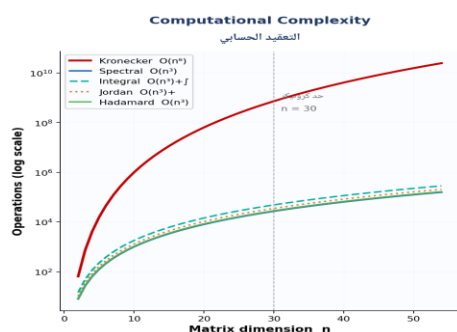
جدول زمن التنفيذ المرصود تجريبياً (MATLAB R2024b، HP OmniBook 7).

تؤكد النتائج التحليل النظري للتعقيد الحسابي: تُحقّق الطريقتان الطيفية وهادامارد $O(n^3)$ فعلياً، وتعملان حتى

$n = 500$. أما طريقة كرونكر فتبدأ بتجاوز قدرات الذاكرة العملية عند $n > 100$ ، وتُفشل تماماً عند $n > 150$. الطريقة التكاملية تعمل حتى $n \approx 200$ ، وطريقة جوردان حتى $n \approx 50$ نظراً لحساسيتها العددية المرتفعة

نطاقات الأبعاد العملية

يُجمع الشكل (4) بين منحنى التعقيد الحسابي النظري بمقياس لوغاريتمي (يساراً) ونطاقات الأبعاد الفعلية المرصودة على الجهاز المُستهدف (يميناً). يتضح أن منحنى كرونكر $O(n^6)$ ينفصل عن باقي الطرائق التي تتجمع في نطاق $O(n^3)$.



الشكل (4): التعقيد الحسابي ونطاقات الأبعاد العملية

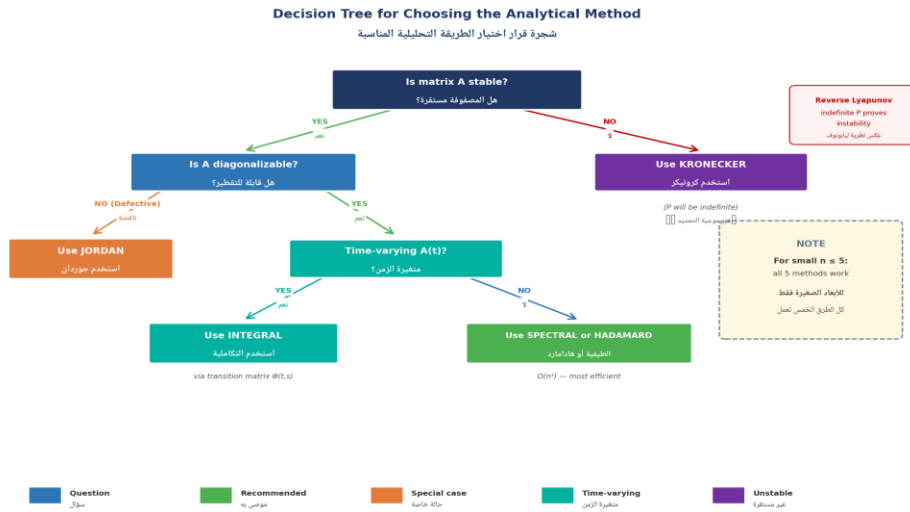
8 شجرة قرار اختيار الطريقة

بناءً على التحليل المنهجي السابق، نُلخص قرار اختيار الطريقة المناسبة في صورة شجرة قرار تبدأ بالسؤال الجذري عن استقرار A ، ثم تتفرّع إلى مسارات بناءً على قابلية التقطير والاعتماد الزمني، مُنتهيةً إلى توصية صريحة بطريقة محدّدة:

- إذا كانت A مستقرة وقابلة للتقطير، $n \leq 500$ ← التحليل الطيفي ★ (البديل:

هادامارد).

- إذا كانت A غير قابلة للتقطير ← جوردان ★ (البديل: كروننكر).
- إذا كانت A غير مستقرة (لإثبات عدم الاستقرار) ← كروننكر ★ (البديل: الطيفية).
- إذا كانت A متغيرة بالزمن ← الحل التكاملي ★ (لا بديل تحليلياً مباشراً).
- إذا كانت A حرجة (محور تخيلي) ← نقشل الطرائق الخمس، ويُستعاض بنظريات معممة (LaSalle).



الشكل (5): شجرة قرار اختيار الطريقة التحليلية المناسبة

9. الاستنتاجات والتوصيات

(١) تكافؤ الطرائق الصحيحة: تُعطي الطرائق الخمس نتائج مُتطابقة بدقة تفوق 10^{-14} لأي مصفوفة مستقرة قابلة للتقطير، مما يؤكد التكافؤ الرياضي رغم اختلاف بنائها الحسابية.

(٢) لكل طريقة نطاقها الأنسب: جوردان للحالة غير قابلة للتقطير (لا بديل تحليلي)، الحل التكاملي وحيدة للحالة المتغيرة بالزمن، كروننكر الأشمل نظرياً ($O(n^6)$) وتتجح في غير المستقرة بينما نقشل

طريقة الحل التكاملي ، والطيفية وهادامارد الأكفاً للحالات القياسية. الطرائق الأربع (عدا التكاملية) تعمل في الحالة غير المستقرة لكن المصفوفة P الناتجة لا تكون موجبة التحديد، وهو ما يُثبت عدم الاستقرار وفقاً لعكس مبرهنة ليايونوف.

(٣) حالة المصفوفة التي لها قيم ذاتية على المحور التخيلي هي حد النظرية: عند وجود قيم ذاتية على المحور التخيلي ($\lambda = \pm i\omega$) نقسّل الطرائق الخمس نظرياً، وهذا انعكاسٌ مباشر لنظرية الوجدانية ولشروط شور-Sylvester.

(٤) عكس ليايونوف موثّق برمجياً: في حالة عدم الاستقرار، انعدام موجبية P يُثبت عدم الاستقرار مباشرةً ويُكافئ الشرط النظري الكلاسيكي.

(٥) مطابقة النظرية للممارسة: التحقق العددي عبر MATLAB أكّد بدقة كاملة كل الادعاءات النظرية، مما يعزّز الثقة العلمية في المقارنة المُقدّمة

10 المراجع

- [1] LYAPUNOV, A.M., 1892- The General Problem Of The Stability Of Motion, Kharkov Mathematical Society, Russia. (English translation: International Journal of Control, 55(3): 531-773, 1992).
- [2] KHALIL, H.K., 2002- Nonlinear Systems, Prentice Hall 3rd Edition, USA.
- [3] GAJIC, Z. and QURESHI, M.T.J., 1995- Lyapunov Matrix Equation In System Stability And Control, Academic Press, USA.
- [4] HORN, R.A. and JOHNSON, C.R., 2013- Matrix Analysis, Cambridge University 2nd Edition, UK.

- [5] LANCASTER, P. and TISMENETSKY, M., 1985- The Theory Of Matrices, Academic Press 2nd Edition, USA.
- [6] GOLUB, G.H. and VAN LOAN, C.F., 2013- Matrix Computations, Johns Hopkins University 4th Edition, USA.
- [7] BARTELS, R.H. and STEWART, G.W., 1972- Algorithm 432: Solution Of The Matrix Equation $AX + XB = C$, Communications of the ACM, 15(9): 820-826.
- [8] HAMMARLING, S.J., 1982- Numerical Solution Of The Stable Non-Negative Definite Lyapunov Equation, IMA Journal of Numerical Analysis, 2(3): 303-323.
- [9] HACHED, M. and JBILOU, K., 2018- Numerical Solutions To Large-Scale Differential Lyapunov Matrix Equations, Numerical Algorithms, 79(1): 741-757.
- [10] SIMONCINI, V., 2007- A New Iterative Method For Solving Large-Scale Lyapunov Matrix Equations, SIAM Journal on Scientific Computing, 29(3): 1268-1288.
- [11] ANDERSON, B.D.O. and MOORE, J.B., 1990- Optimal Control: Linear Quadratic Methods, Prentice Hall, USA.
- [12] ANTSAKLIS, P.J. and MICHEL, A.N., 2006- Linear Systems, Birkhäuser 2nd Edition, USA.
- [13] SAAD, Y., 2003- Iterative Methods For Sparse Linear Systems, SIAM 2nd Edition, USA.
- [14] LASALLE, J.P., 1976- The Stability Of Dynamical Systems, SIAM, USA.
- [15] SIMONCINI, V., 2016- Computational Methods For Linear Matrix Equations, SIAM Review, 58(3): 377-441.
- [16] BHATIA, R., 1997- Matrix Analysis, Springer Graduate Texts in Mathematics 169, USA.
- [17] BENNER, P., PALITTA, D. and SAAK, J., 2023- On An Integrated Krylov-ADI Solver For Large-Scale Lyapunov Equations, Numerical Algorithms, 92(1): 35-63.
- [18] NIE, S. and DAI, H., 2025- A Global Rational Krylov Subspace Algorithm For Solving Large-Scale Lyapunov Matrix Equation, Numerical Linear Algebra with Applications, 32(2): e70027.

- [19] CHACHA, C.S., 2025- A Comprehensive Review Of Matrix Equations In Dynamical Systems And Control Theory, Journal of Applied Mathematics, 2025(1): 3745816.
- [20] PENZL, T., 2000- A Cyclic Low-Rank Smith Method For Large Sparse Lyapunov Equations, SIAM Journal on Scientific Computing, 21(4): 1401-1418.

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (أ) د. وليد حمدان

ملخص البحث

نظراً للتطور السريع الذي يشهده عالمنا المعاصر ظهرت أهمية الوصول لنظم ذات أداء وموثوقية عاليتين مما أدى لزيادة الاهتمام بعلم الذكاء الصناعي لما أثبتته من جدارة وفعالية في معالجة الكثير من القضايا العالقة والمسائل المعقدة في مجالات علمية متعددة سواء في علوم الحاسبات أو بحوث العمليات ومعالجة الصور أو حتى في علم الميكانيك، حيث يقدم مهندسو التصميم مخططات لآلة ستيفنسون تتضمن دراسة نظرية عن الآلة ومهمتها [1] ولكن عند تنفيذ هذه المخططات لوحظ أن المسار الفعلي للنقطة الخاصة في الآلة يحدث فيه انزياح عن المسار المحدد نتيجة الصعوبة في إجراء حسابات دقيقة لأطوال أجسام الآلة من قبل مصممي الآلة وسنعمل في بحثنا على تحديد الأبعاد المثلى لأجسام الآلة بهدف تقليص الانزياحات بين المسار الفعلي والمسار المطلوب للنقطة الخاصة في آلة ستيفنسون من النوع الأول بمفاصل دورانية باستخدام الخوارزميات الجينية.

الكلمات المفتاحية: آلة ستيفنسون (أ)، الخوارزميات الجينية، الجين، الصبغيات، الطفرة العشوائية.

Application of Genetic Algorithms to Stephenson Machine (I)

Abstract

Due to the rapid development witnessed by our contemporary world, the importance of achieving systems with high performance and reliability has emerged, which has led to an increase in interest in the science of artificial intelligence, as it has proven its worth and effectiveness in addressing many pending issues and complex matters in various scientific fields, whether in computer science, operations research, image processing, or even in mechanics, as design engineers provide plans for the Stevenson machine that include a theoretical study of the machine and its mission [1]. However, when implementing these plans, it was observed that the actual path of the special point in the machine is deviated from the specified path due to the difficulty in making accurate calculations of the lengths of the machine bodies by the machine designers. In our research, we will work on determining the optimal dimensions of the machine bodies with the aim of reducing the displacements between the actual path and the required path of the special point in the Stevenson machine of the first type with rotational joints using genetic algorithms.

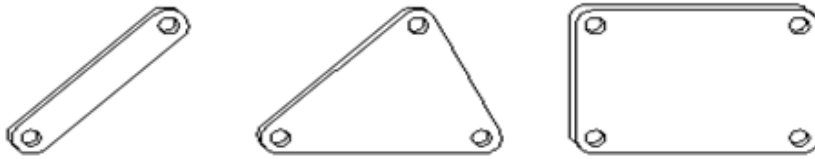
Key words: Stephenson Mechanism (I), genetic algorithms, Gin Chromosomes, Random Mutation.

مقدمة:

لقد بدأ الإنسان في استعمال الآلات (المكننة) لأداء مهماتٍ متنوعة في حياته منذ القدم. وقد ذكرت الآلة في أحد النصوص الهندسية القديمة كالآتي: -يتم تركيب كل آلة بهدف أداء مهمة معينة، بينما تشترك جميعها في احتوائها على عنصرين يتمثل أحدهما في القوة المُحرّكة، والآخر في الجسم الذي يخضع للعملية والذي يؤدي المهمة التي بنيت لأجلها الآلة-قد يتضمّن لفظ المكننة في بعض المجالات استخدام الأدوات اليدوية. أما في المجالات الحديثة كالهندسة والاقتصاد فيُطلق لفظ مكننة على استخدام الماكينات الأكثر تعقيداً وليس الأدوات اليدوية ولا الأجهزة البسيطة كالطاحونة التي يجزّها الحصان أو الحمار. عادةً ما تتمثل الماكينات في الأجهزة التي تُحدث تغيرات في السرعة أو تحوّل الحركة الترددية إلى دائرية والتي تحتوي على بعض الأدوات كالآتي: التروس أو البكرات أو البكرات المحززة والأحزمة، والمقابض، وأذرع التدوير. وعندما تم اختراع الكهرباء لم تُعد معظم الماكينات الصغيرة تُشغّل باليد، أصبح لفظ المكننة يُطلق على استخدام الماكينات التي تعمل بالمحركات [2].

وبشكل عام تتألف الآلة الميكانيكية من مجموعة من الأجسام التي ترتبط فيما بينها بمفاصل تسمح لها بإنجاز حركة معينة تؤدي الهدف الذي من أجله صممت هذه الآلة، وللأجسام التي تتألف منها الآلات المستوية ثلاثة أنواع (ثنائية وثلثية ورباعية) كما في الشكل (1)،

ترتبط هذه الأجسام فيما بينها بواسطة مفاصل ويعرف المفصل بأنه طريقة لربط جسمين صلبين والسماح بزاوية دوران محدودة بينهما، هناك عدة أنواع من المفاصل منها المفاصل الدورانية والمفاصل المشورية والمفاصل الجامعة والمفاصل الكروية والمفاصل المرنة [2].

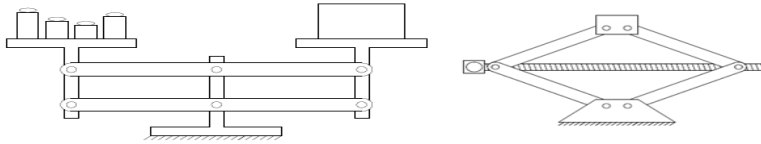


الشكل (1)

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)

تسمى الآلة بحسب عدد أجسامها (رباعية خماسية ...) ويوجد في كل آلة أجسام متحركة وأجسام ثابتة (أرضية) حيث نعدّ الأجسام الثابتة في الآلة بمنزلة جسم واحد نعطيه عادة الرقم صفر عند ترقيم أجسام الآلة، أما أجسام الآلة المتحركة فأحدها هو الذي ينجز العمل الذي صممت من أجله الآلة هذا الجسم ندعوه بالجسم الخاص. أحد هذه الاجسام المتحركة يرتبط بمنبع حركي يزود الآلة بالطاقة اللازمة لإنجاز العمل نسمي هذا الجسم بالجسم القائد في الآلة، يمكن للمنبع الحركي أن يكون محرك بخاري أو كهربائي أو يعمل على مشتقات النفط.

تعتبر الآلات المرنة على الأغلب آلات ذات مجال ضيق للحركة، يمكن استخدامها في كثير من التطبيقات وخاصة في الآلات ذات الأجسام الدقيقة بشرط اختيار مادة تصنيعها من مواد تتحمل تشوهات كبيرة وطبعاً لا يشترط أن تكون جميع أجسام الآلة مصنوعة من هذه المواد، بل من الممكن أن تحوي الآلة على أجسام صلبة ومفاصل مرنة. ولهذه الآلات استخدامات متعددة في حياتنا اليومية بدءاً من الميزان التقليدي للبائع إلى رافعة السيارة وماسحات الزجاج فيها كما هو ظاهر في الشكل(2).



الشكل(2)

إن أول ظهور للآلة السداسية كان على يد العالم الإنكليزي جورج ستيفنسون (1781-1848) والذي قام بإنشاء أول خط سكة حديدية في العالم يستخدم القاطرات البخارية، كما أنه مصمم مقياس السكة الحديدية المستخدم عالمياً وهو $1435mm$ ويعرف باسم مقياس ستيفنسون، صمم ستيفنسون أول قاطرة في عام 1814 وكانت عبارة عن محرك متنقل لنقل الفحم عن طريق عربات في مدينة كيلينغورث البريطانية.

كذلك صمم ستيفنسون نموذجاً للآلة السداسية والذي سُمي لاحقاً بالآلة ستيفنسون وهي آلة مستوية أي إن جميع أجزائها تتحرك ضمن مستوي واحد، وتتألف من ستة أجسام أربعة منها ثنائية وجسمين ثلاثيين. وتعد الآلات المستوية وسيلة لنقل الحركة -من منبع الحركة- والتي تكون على الغالب دورانية إلى شكل حركة آخر (مسار) حسب الغرض الذي صُممت من أجله الآلة[4].

هدف البحث:

تقديم دراسة عن تصميم الآلة اعتماداً على الخوارزميات الجينية مع تقديم وصف تحليلي رياضي لحركة الآلة بالاعتماد على برنامج (MatLab) ومن ثم تقديم خوارزمية لحساب سرعة وتسارع أي جسم من أجسام الآلة في أي لحظة من لحظات حركتها مع رسم مسار النقطة الكولرية (الخاصة) وحساب سرعتها وتسارعها ونصف قطر انحناء مسار هذه النقطة في أي لحظة من لحظات حركة الجسم القائد.

مواد وطرق البحث:

إن الخوارزميات الجينية (الوراثية) هي إحدى طرق البحث العشوائي التي تستخدم الحوسبة بهدف معرفة الحلول الصحيحة أو الأقرب للحل الأمثل من بين مجموعة من الحلول الممكنة، ويتم ذلك عن طريق مجموعة من الخطوات الرياضية والمنطقية المتسلسلة اللازمة لحل مشكلة ما، وسميت الخوارزمية بهذا الاسم نسبة إلى العالم الكبير أبو جعفر محمد بن موسى الخوارزمي [5].

إن جوهر الذكاء الصناعي هو الخبرة والمعرفة والذاكرة، فكل تطبيقاته تدور حول مفهوم الأمثلة (Optimization) ومعرفة الحل الأمثل للمشاكل المطروحة بطرق فعالة.

حيث تعرّف الأمثلة بأنها عملية معالجة مسألة ما بطريقة مضبوطة بهدف التوصل إلى أفضل النتائج الممكنة، وانطلاقاً من أهميتها في حل المشاكل، تعد الأمثلة من أهم فروع علم الحاسوب والهندسة والعديد من الأنظمة الأخرى والتي تعددت وسائل تطبيقها وتطورت مع الزمن وصولاً إلى تقنيات التطور والخوارزميات الجينية اللتان أصبحتا تشكلان معاً ما يسمى بالحوسبة التطورية.

إن أول من استخدم الخوارزميات الجينية العالم الأمريكي جو هولاند (1929-2015) وذلك في عام 1960 وكانت فكرتها مبنية على نظرية التطور لداروين وما فيها من الاصطفاء الطبيعي حسب مبدأ البقاء للأقوى، أي أن كل جيل من الأبناء ينقل الميزات والصفات الجيدة التي يتمتع بها إلى الأبناء بهدف الحصول على ذرية قوية تتمتع بأفضل صفات الجيل السابق لها على أقل تقدير [6].

تعد الخوارزميات الجينية تمثيلاً للمعتقد السائد بأن الذكاء البشري يُخلق مع الإنسان ويتم اكتسابه عبر الوراثة بشكل كبير، فهي محاكاة لعملية التزاوج بين الكائنات الحية من النوع نفسه وقد استخدمت العديد من مصطلحات علم الوراثة في الخوارزميات الجينية كالجيل والوالدين والطفرة..... إلخ.

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)

جميع الكائنات الحية تتألف من خلايا وكل خلية تحوي العدد نفسه من سلاسل ال DNA تسمى الكروموسومات مما يضفي طابعاً شخصياً للكائن، كل واحد من هذه الكروموسومات يتألف من عدد من الجينات والتي تعطي الكائن صفات وراثية محددة كلون الشعر والعينين وعندما يختلف ترتيب هذه الجينات تختلف السمة التي تعطيها.

ومبدأ عمل الخوارزميات الجينية هو نفس مبدأ انقسام وتكاثر الخلايا الحية، حيث تشير الكروموسومات إلى الحل المحتمل للمسألة وهذا الحل يتألف من عدد من الجينات المتتالية التي ترمز إلى عنصر محدد من الحل المحتمل للمسألة بحيث تكون مجموعة احتمالات كل جيني هي واحد أو صفر وبناءً عليه يتم اتخاذ القرار فيما يتعلق بجينات الجيل الثاني وصولاً للحل الأمثل.

يتم أثناء تطبيق الخوارزميات الجينية توصيف المشكلة المطروحة لتمثيل الصبغيات الممثلة للحلول بوحدة من طرق الترميز، بعد ذلك تطبق مجموعة من العمليات الرياضية المستنبطة من العمليات البيولوجية، كالعبر والانتخاب والطفرة للحصول في نهاية المطاف على مجموعة من الصبغيات التي تمثل الجيل النهائي وكل صبغي ما هو إلا فرد من أفراد الجيل، وأفضل صبغي هو الحل الأمثل الذي نبحث عنه للمسألة المطروحة، إذاً تبدأ عملية البحث انطلاقاً من مجموعة حلول وليس من حل واحد أو نقطة واحدة، فخوارزمية البحث تبدأ من مجموعة من الحلول العشوائية وتنتهي باختيار حل واحد من مجموعة الحلول.

ونلخص عناصر الخوارزمية الجينية بالتالي [7]:

تعداد سكاني من الصبغيات (Population) والتي تمثل مجموعة (فضاء) البحث، وهي مجموعة الحلول الممكنة للمسألة وبما أننا نحل المسألة بشكل برمجي، فعلياً ترميز كل صبغي بشكل يسهل التعامل معه من قبل الحاسوب وذلك حسب المسألة المطروحة، عموماً تعتمد طريقة الترميز على نوعية المتحولات فإذا كانت متقاطعة فهي ذات عدد محدود وبالتالي يمكننا استخدام التمثيل الثنائي لترميز جميع الحالات.

الانتقاء أو الاصطفاء (Selection): يتمثل باختيار الصبغيات المناسبة كوالدين من أجل القيام بعمليات التزاوج بينهما، وهذا الاختيار لا يتم بطريقة عشوائية بل يعتمد على كفاءة الصبغي أي هي عملية اصطفاء الكروموسومات أو الأفراد (بعض الحلول المتاحة للمسألة) التي ستشارك في عملية

التكاثر أي التي سيتم لاحقاً عليها لاحقاً عملية مزج أجزاء حلول أخرى أو تغيير جزء من أجزاء هذا الحل.

الكفاءة (Fitness): وهي معامل يعطي لكل صبغي قيمة معينة تدل على مدى اقتراب قيمة الصبغي من الحل الأمثل المطلوب.

دالة الكفاءة (Fitness Function): هي الدالة التي تعطي نتيجتها احتمال دخول فرد ما في الاصطفاء وتوريث خاصياته، حيث أن الحلول الأمثل تُعطى حظاً أكبر للدخول في عملية التكاثر وتوريث الخاصيات.

العبور أو التزاوج (Crossover): بعد اختيار الصبغيات الملائمة من الجيل الأول يحصل العبور الذي يتم من خلاله تكوين صبغيات (نسل) جديدة اعتماداً على الصبغيات الأم، وبعبارة أخرى هو عملية يتم من خلالها تبادل أجزاء من الحلول بين الأفراد أو الصبغيات التي تم اصطفائها سابقاً للدخول في هذه العملية.

الطفرة العشوائية (Random Mutation): بعد تشكيل النسل الجديد يتم إحداث طفرات (تغييرات في صيغها الصبغية) هذا الأمر يساعد في الوصول للحل بشكل أسرع.

إن كل كائن حي (*Organism*) يتكون من مجموعة خلايا (*Cells*) وكل خلية تتكون من مجموعة كروموسومات (*Chromosoms*) ويتألف كل كروموسوم من مجموعة من الجينات (*Genes*) وهي المسؤولة عن صفات الكائن الحي فمثلاً لدى الإنسان تقوم الجينات بحمل صفات الإنسان كلون العينين والطول ومن خلال تبادل الجينات من جيل إلى جيل يتم التطور في صفات الكائنات الحية حتى الوصول للشكل الأمثل ونفس العملية تتم على جينات الخوارزميات الجينية حيث تتكون الخوارزمية من مجموعة من الحلول للمشكلة المطروحة وكل حل يتكون من عدد من الجينات التي بدورها تحمل صفات المشكلة، وبالتالي أي تغيير يحصل على هذه الجينات سيؤدي إلى تغيير حلول المسألة.

إن أهم مميزات الخوارزميات الجينية أن العشوائية هي عامل أساسي في كل إجراءاتها كالانتقاء والتكاثر والطفرة، كذلك تتميز الخوارزمية الجينية أنها تعطينا مجتمع من الحلول حيث تحتفظ بأكثر من حل وفي كل تكرار يمكن الحصول على تحسينات في الحل مما يعطي فرصة للشمول وتجنب التحيز في إيجاد

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)

الحلول الأمثل للمسألة المطروحة ونظراً لعدم استخدام الخوارزميات الجينية لمفهوم الاشتقاق فإن الخوارزميات الجينية قابلة للتطبيق على أي دالة رياضية.

وتعد الخوارزميات الجينية كغيرها من الطرق الاستدلالية العشوائية تشوبها بعض العيوب فهي لا تضمن دوماً الحصول على الحل الأمثل للمسألة بل ترجح الحصول على حل تقريبي جيد، كما أن مبدأ عملها عام جداً حيث يختلف أداؤها من حيث السرعة والدقة تبعاً للمسألة المدروسة ومع ذلك فهي طريقة جديدة بالاستخدام في حال فشل جميع الوسائل المعتادة لحل المسألة [8].

وسنعرض آلية عمل الخوارزمية على التنا المدراسة حيث تتألف آلة ستيفنسون من النوع الأول من جسمين ثلاثيين وأربعة أجسام ثنائية ترتبط فيما بينها بواسطة سبع مفاصل دورانية [7]، اثنان من هذه المفاصل يدوران حول محور ثابت في النقطتين O, F .

الجسم الأول هو جسم ثنائي مثبت في النقطتين O, F .

الجسم الثاني هو جسم ثلاثي مربوط بموتور يولد الحركة ويدور حول محور ثابت في النقطة O يرتبط بالجسمين الثالث والخامس بمفاصل دورانية في النقطتين A, B على الترتيب.

الجسم الثالث هو جسم ثنائي يرتبط مع الجسم الثاني بمفصل دوراني في النقطة B وطرفه الآخر يرتبط بالجسم الرابع بالنقطة C .

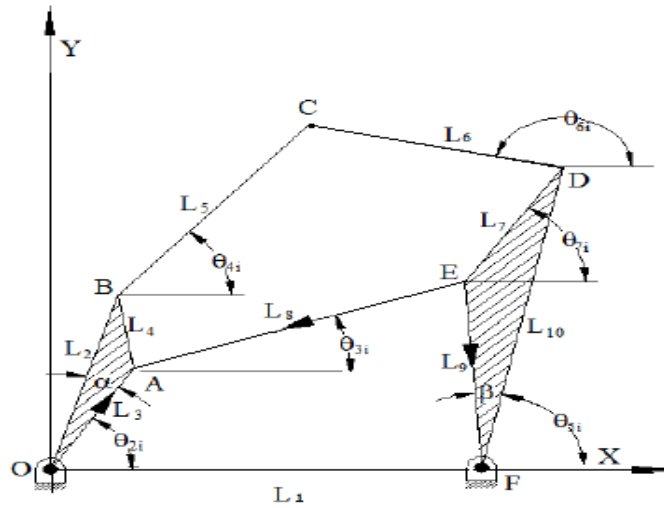
الجسم الرابع هو جسم ثنائي يرتبط بالجسمين الثالث والسادس بالنقطتين D, E .

الجسم الخامس هو جسم ثنائي يربط الجسمين الثلاثين اللذان هما الجسمين الثاني والسادس بمفصلين دورانيين في النقطتين A, E .

الجسم السادس هو جسم ثلاثي يرتبط مع الجسم الأول بمفصل دوراني يدور حول محور ثابت في النقطة F ويرتبط بالجسم الخامس بالنقطة E وبالجسم الرابع بالنقطة D .

وطبعاً جميع المفاصل دورانية لا تدور حول محور ثابت باستثناء المفصلين O, F . حيث يتم الدوران فيهما حول محور ثابت.

في كل آلة هناك جسمان مميزان الجسم الثابت (في مثالنا هو الجسم الثاني الأول الواصل بين النقطتين O, F). وجسم آخر يلعب دوراً هاماً في الآلة وهو يؤدي المهمة التي صممت الآلة من أجلها نسميه الجسم الخاص وتوجد نقطة منه ترسم مساراً مختلفاً حيث لا يتم الدوران هنا حول محاور ثابتة نسمي هذه النقطة بالنقطة الخاصة وسنفرض أن النقطة الخاصة في بحثنا هذا هي النقطة C .



الشكل (3)

سنرمز لوسطاء حركة الآلة (الجينات) بالرموز التالية:

- L_1 البعد بين النقطتين $F - O$ (ويمثل البعد بين المفصلين الثابتين).
- L_2, L_3, L_4 أطوال أضلاع المثلث الذي يمثل الجسم الأول في الآلة.
- L_5 طول الجسم الثاني في الآلة.
- L_6 طول الجسم الرابع في الآلة.
- L_8 طول الجسم الخامس في الآلة.

L_7, L_9, L_{10} أطوال أضلاع المثلث الذي يمثل الجسم الثالث في الآلة.

$$\theta_1 = 0 \quad \theta_1$$

لأن المفصلين الثابتين يقعان على المحور OX.

$$\theta_2(t) \quad \text{الزاوية بين OA والاتجاه الموجب لمحور الفواصل.}$$

$$\theta_3(t) \quad \text{الزاوية بين } L_8 \text{ والاتجاه الموجب لمحور الفواصل.}$$

$$\theta_4(t) \quad \text{الزاوية بين } L_5 \text{ والاتجاه الموجب لمحور الفواصل.}$$

$$\theta_5(t) \quad \text{الزاوية بين FD والاتجاه الموجب لمحور الفواصل.}$$

$$\theta_6(t) \quad \text{الزاوية بين } L_6 \text{ والاتجاه الموجب لمحور الفواصل.}$$

$$\theta_7(t) \quad \text{الزاوية بين } L_7 \text{ والاتجاه الموجب لمحور الفواصل.}$$

$$\alpha \quad \text{الزاوية الثابتة بين } L_2, L_3$$

$$\beta \quad \text{الزاوية الثابتة بين } L_9, L_{10}$$

إن المتغيرات التي تمثل أطوالاً تأخذ قيماً موجبة.

أما بالنسبة لبقية وسطاء الحركة (الزوايا)، فالزاوية $\theta_2(t)$ يحدد مجال تغيرها من قبل مصمم الآلة، أما بالنسبة لباقي الزوايا فمن الممكن أن تأخذ قيماً موجبة أو سالبة [5].

إذا طبقنا علاقة الكاشي على المثلث OAB نجد:

$$L_4^2 = L_2^2 + L_3^2 - 2L_2L_3 \cos \alpha \quad (1)$$

$$\alpha = \cos^{-1} \left| \frac{L_2^2 + L_3^2 - L_4^2}{2L_2L_3} \right| \quad (2)$$

$$\beta = \cos^{-1} \left| \frac{L_9^2 + L_{10}^2 - L_7^2}{2L_9L_{10}} \right| \quad (3)$$

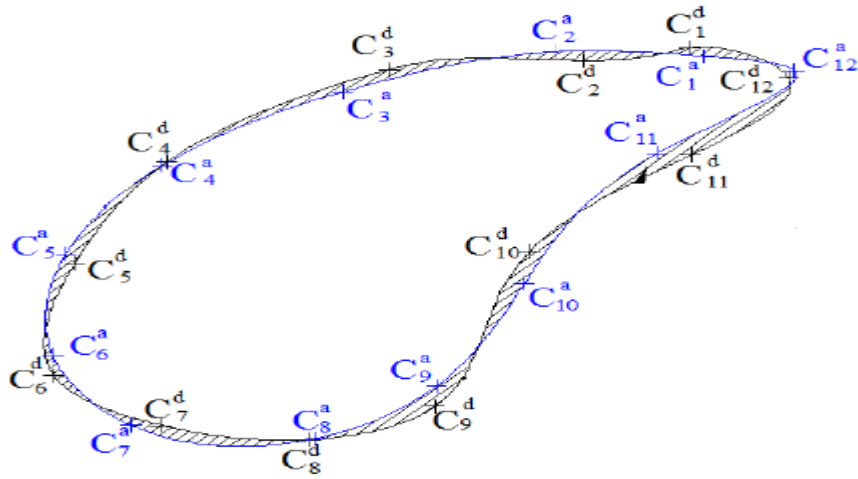
كما نحسب احداثيات النقاط:

$$A_i(L_3 \cos \theta_2, L_3 \sin \theta_2) \quad (4)$$

$$X_{C_i}^a = L_2 \cos(\theta_2 + \alpha) + L_5 \cos(\theta_4) \quad (5)$$

$$Y_{C_i}^a = L_9 \sin(\theta_5 + \beta) + L_7 \sin(\theta_7) + L_6 \sin(\theta_6) \quad (6)$$

عندما نصل الآلة مع منبع حركي ترسم النقطة الخاصة C المسار C_i^a والذي أسميناه المسار الفعلي للآلة بينما رمزنا C_i^d للمسار المرغوب أو المطلوب أن ترسمه النقطة الخاصة C وهنا المنطقة المظلمة تمثل الانحراف في مسار النقطة C.



الشكل (4)

وهنا اخترنا اثنتي عشر نقطة تجريبية (نقاط إجرائية العبور) للمقارنة بين المسارين الفعلي والمطلوب من الآلة ولنصنع تابع المسافة بين النقاط:

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)

حيث تمثل المجموعة $\{P_{C_i}^a\} = [X_{C_i}^a, Y_{C_i}^a]$ المسار الفعلي لنقطة الخاصة C وتمثل المجموعة $\{P_{C_i}^d\} = [X_{C_i}^d, Y_{C_i}^d]$ المسار المطلوب للنقطة الخاصة C.

$$f(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^D [(X_{C_i}^a - X_{C_i}^d)^2 + (Y_{C_i}^a - Y_{C_i}^d)^2]} \quad (7)$$

وباستبدال قيم $X_{C_i}^a$ و $Y_{C_i}^a$ في المساواة (7) من كلٍ من العلاقتين (5) و (6) نجد:

$$f(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^D \left((L_2 \cos(\theta_2 + \alpha) + L_5 \cos(\theta_4) - X_{C_i}^d)^2 + (L_9 \sin(\theta_5 + \beta) + L_7 \sin(\theta_7) + L_6 \sin(\theta_6) - Y_{C_i}^d)^2 \right)} \quad (8)$$

هذه الدالة تسمى دالة الكفاءة وهي دالة تحدد كفاءة الصبغي وهنا نحصل على الحل (الصبغي) الأفضل عندما تكون قيمة دالة الكفاءة أصغريه.

إن هذه الدالة تعبر عن البعد بين المسار الفعلي والمسار المثالي للنقطة الخاصة وبالتالي كلما كانت قيمة هذه الدالة أصغر استطعنا الوصول إلى الحالة المثالية للآلة.

بما أن الآلة تحوي جسمين مثلثي الشكل فهناك شروط يجب أن تحققها أطوال أضلاع كلٍ من هذين المثلثين وهي أن طول كل ضلع من المثلث أصغر من مجموع طولي الضلعين الباقيتين وأكبر من فرقهما والتالي:

$$L_3 + L_4 > L_2 > |L_3 - L_4|$$

$$L_2 + L_4 > L_3 > |L_2 - L_4|$$

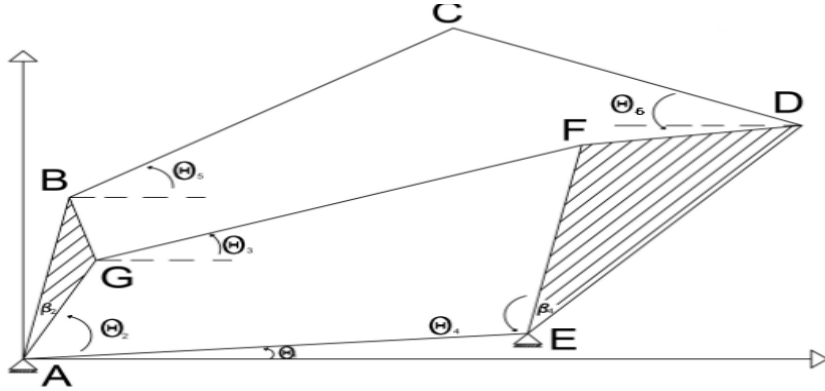
$$L_2 + L_3 > L_4 > |L_2 - L_3|$$

$$L_9 + L_{10} > L_7 > |L_9 - L_{10}|$$

$$L_7 + L_{10} > L_9 > |L_7 - L_{10}|$$

$$L_7 + L_9 > L_{10} > |L_7 - L_9|$$

ونقدم في نهاية هذا الفصل مثال عددي سندرسه بهدف الوصول للأبعاد المناسبة لوسطاء حركة الآلة حين تأخذ الانزياحات بين المسارين الفعلي والمطلوب للنقطة الخاصة C قيمها الأصغرية. بفرض لدينا آلة ستيفنسون المبينة بالشكل (5):



الشكل (5)

والمطلوب تحديد أطوال أجسام الآلة على اعتبار أن النقطة الخاصة C تمر من النقاط ذات الاحداثيات:

x_d	13	10	10	111	118	76	32	11	50	22	171	13
	5	1	2			2	6	3				8
y_d	26	13	36	196	393	23	61	66	62	69	100	21
	4	7	4	-	-	1	6	3	3	0	-	3

وبما أن حساب القيم الأصغرية للتابع $f(x)$ عند النقاط التجريبية المختارة والتي عددها اثني عشر نقطة يدوياً هو أمر صعب نلجأ للخوارزمية الجينية وبرنامج MATLAB لنحسبها بشكل أسرع وأكثر دقة.

$$\beta_2 = 15^\circ$$

$$\beta_4 = 30^\circ$$

كما نحسب احداثيات النقطة الخاصة C بالإسقاط على المحاور:

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)

$$X_{C_i}^a = 6 \cos(\theta_2 + 15) + R_5 \cos(\theta_5)$$

$$Y_{C_i}^a = 10 \sin(\pi - \theta_5 - 30) + R_6 \sin(\theta_6)$$

وسنعرض خوارزمية حساب هذه القيم حيث تتحدد مجالات تغير وسطاء حركة الآلة بناءً على معطيات مهندس التصميم، وسنرمز للمتغيرات كما في الجدولين:

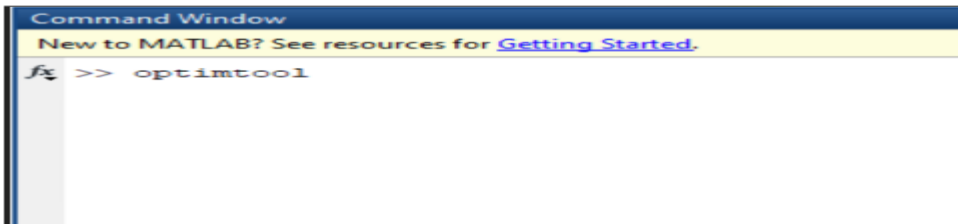
x(1)	x(3)	X(5)	x(7)	x(9)
L_2	L_5	L_6	L_7	L_9
[0,15]	[0,15]	[0,15]	[0,15]	[0,15]

x(2)	x(4)	x(6)	x(8)	x(10)
θ_2	θ_4	θ_5	θ_7	θ_6
$[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$	$[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$	$[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$	$[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$	$[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$

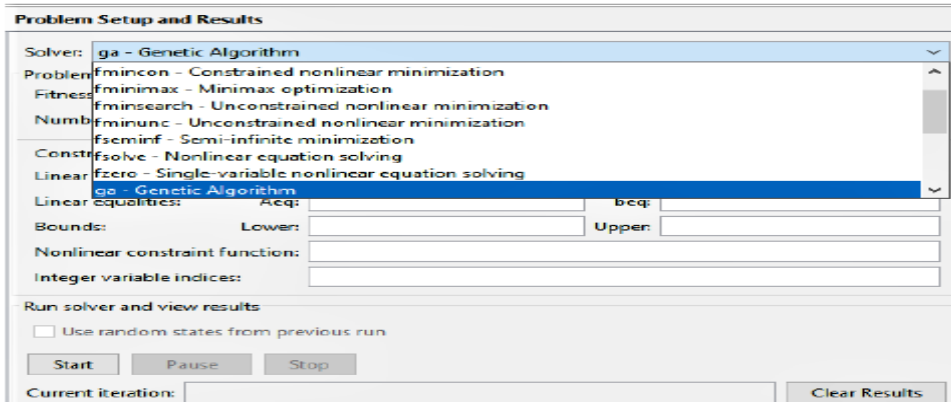
ومن الجدولين السابقين يتضح أننا بحاجة إلى تعيين قيم تقريبية لعشرة وسطاء بهدف مقارنة المسار المطلوب للآلة بأصغر خطأ ممكن.

طرق استخدام الخوارزمية الجينية في الماتلاب [9]:

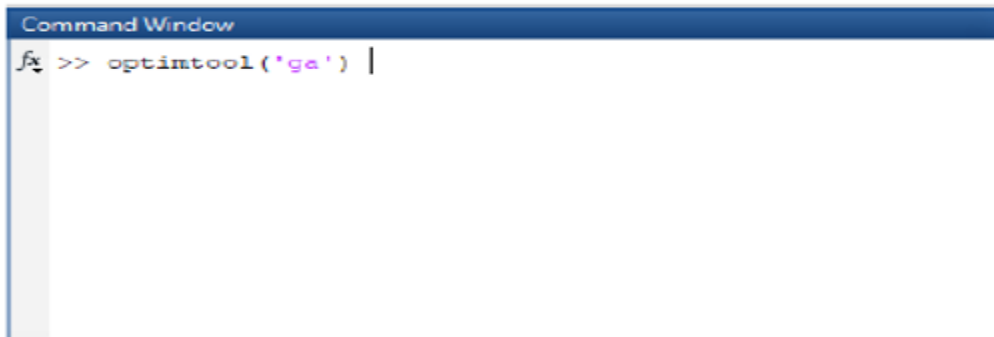
الطريقة الأولى: من النافذة (Command Window) نكتب في سطر الأوامر (OptimTool)



تظهر نافذة (Optimization Tool) من الحقل (Solver) نختار (GA-Genetic Algorithm)

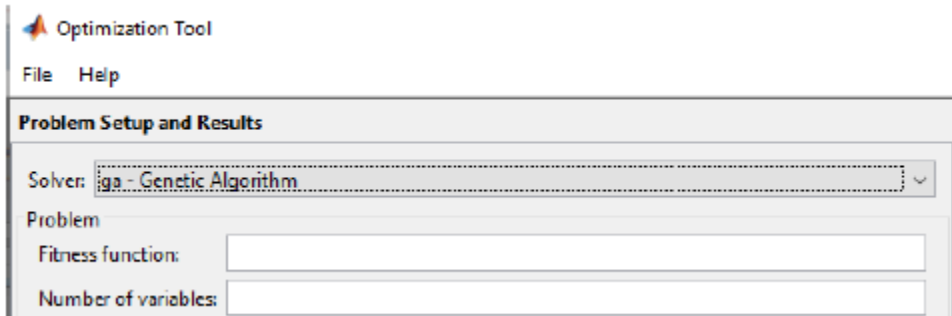


الطريقة الثانية: من النافذة (Command Window) نكتب في سطر الأوامر
(OptimTool(ga))
ثم نضغط زر Enter

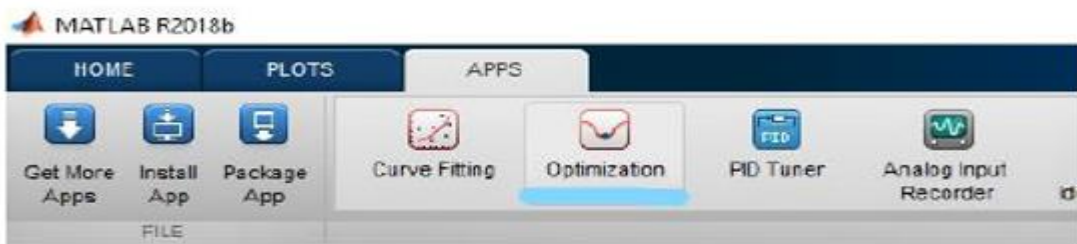


تظهر نفس النافذة ويقوم البرنامج تلقائياً بأخذ خيار الخوارزمية الجينية GA-Genetic
(Algorithm)

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)



الطريقة الثالثة: من شريط الأدوات (Apps) نختار (Optimization)



نافذة (Optimization)

Optimization Tool

File Help

Problem Setup and Results

Solver: **ga - Genetic Algorithm** 1

Problem

Fitness function: 2

Number of variables: 3

Constraints:

Linear inequalities: A: b:

Linear equalities: Aeq: beq:

Bounds: Lower: Upper: 4

Nonlinear constraint function:

Integer variable indices:

Run solver and view results

☐ Use random states from previous run

Start 5 Pause Stop

Current iteration: Clear Results

في مربع النص (1) نختار الخوارزمية التي نريدها لحل المشكلة المدروسة.

في مربع النص (2) نكتب الرمز الذي اخترناه لدالة الكفاءة (Fitness Function) مسبقاً برمز @ وطبعاً الرمز المختار لدالة الكفاءة يجب أن يتطابق مع رمز ملف (M - File) الخاص بالخوارزمية الجينية للآلة المدروسة ليتمكن البرنامج من الربط بين دالة الكفاءة مع ملف (M - File)

في مربع النص (3) نحدد عدد المتحولات المراد تحسينها ضمن الخوارزمية.

في مربع النص (4) نحدد مجال تغير قيم كل متحول الكبرى والصغرى (Lower; Upper)

تطبيق الخوارزمية الجينية على آلة ستيفنسون (I)

على أن نضع هذه القيم بين قوسين من الشكل [] مع مراعاة ترتيب المتحولات حسب أولوية وردها في دالة الكفاءة.

ثم بالضغط على زر (Start) تبدأ الخوارزمية بالعمل.

ومن النافذة التالية يتم اختيار الرسوم البيانية المراد إظهارها (أفضل جين، أفضل مسافة، أفضل فرد).

نعرض ملف ($M - File$) الخاص بالخوارزمية الجينية للآلة المدروسة:

$$L = \sqrt{\sum((x(1) \cdot \cos(x(2) + 15) + x(3) \cdot \cos(x(4) - a(i,1)))^2 + (x(5) \cdot \sin(x(6) + 30) + x(7) \cdot \sin(x(8)) + x(9) \cdot \sin(x(10)) - a(i,2)))^2);}$$

ونعرض القيم الدنيا والقيم العليا للوسطاء (Lower Upper Bounds) والتي نملأ بها المربعين

(4) في نافذة (Optimization):

$$\begin{aligned} &[\pi/2 \ 0 \ -\pi/2 \ 0 \ -\pi/2 \ 0 \ -\pi/2 \ 0 \ -\pi/2 \ -0] \\ &[\pi/2 \ 15 \ \pi/2 \ 15 \ \pi/2 \ 15 \ \pi/2 \ 15 \ \pi/2 \ 15] \end{aligned}$$

ونعرض النتائج التي حصلنا عليها بعد تطبيق خطوات الخوارزمية الجينية التي ذكرناها سابقاً:

x(1)	x(2)	x(3)	x(4)	x(5)	x(6)	x(7)	x(8)	x(9)	x(10)
L_2	θ_2	L_5	θ_4	L_9	θ_5	L_7	θ_7	L_6	θ_6
13.79	0.84	5.05	1.45	2.36	1.37	3.22	1.35	7.61	1.39
7	9	7	3	7	4	3	3	9	8

المراجع:

- [1] وليد حمدان، دراسة آلة ستيفنسون المضاعفة. (رسالة ماجستير-جامعة البعث-2015)
- [2] د. مصطفى حسن، وليد حمدان، دراسة حول آلة ستيفنسون (I) اعتماداً على نظرية الآلات (بحث منشور في مجلة جامعة البعث -المجلد 42 -عام 2020)
- [3] م. أحمد هادي حسين الطائي، البرمجة بلغة MATLAB، كلية الهندسة-المسيب-جامعة بابل 2014.
- [4] S.N.Sivanandam S.N.Deepa. Introduction to Genetic Algorithms (College of Technology-India), 2008.

[5] A.M. Connor S.S.Dogulas. The Kinematic synthesis of path generating mechanisms using Genetic Algorithms

(John Moores University, Byrom Street, Liverpool, UK), 1995.

[6] Jenna Carr. An Introduction to Genetic Algorithms (Semantic Scholar), 2014.

[7] David Goldberg. Genetic Algorithms (The University of Alabama), 1989.

[8] Gilbert Gutierrez. Mathematics for THE HIDDEN LANGUAGE OF MACHINES, 2025.

[9] J. Michael McCarthy. Gim Song Soh, Geometric Design of Linkages, 2010.

دراسة الظروف المثلى لاستقرار (NiZrO_3) المحضر

بطريقة Sol-gel

زينة اليوسف*، أ.د. إبراهيم أسعد إسماعيل**، د. علي سليمان**

ملخص البحث

أجريت دراسة تجريبية باستخدام تقنيات (DTA, XRD, IR) من أجل تحضير مركب زركونات النيكل (NiZrO_3) بطريقة ال Sol-gel انطلاقاً من أملاح أوكسي كلوريد الزركونيوم المائية ونترات النيكل المائية وذلك بوجود مثبتات مختلفة (حمض الأكزاليك، حمض السيتريك، النشاء، ثنائي ميثيل السيللوز، البكتين) ودرس تأثير كل من العوامل التالية: تأثير نوع المثبتات، تأثير تركيز البكتين، تأثير الزمن على الاستقرار، تأثير درجة الحرارة على الاستقرار وبذلك حددت الشروط المثلى لتشكيل الجلمة واستقرارها.

تفصل بعد ذلك الجلمة المتشكلة بالترشيح وتجفف عند الدرجة (105°C) ثم تسخن عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين ($400-1000^\circ\text{C}$). حلت العينة الناتجة باستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ومطيافية انعراج الأشعة السينية (XRD) بالإضافة

كلمات مفتاحية: NiZrO_3 ، طريقة Sol-gel، البكتين، استقرار المزيج.

(*) طالبة ماجستير كيمياء لعضوية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة حمص-سوريا.

(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة حمص-سوريا.

Studying the optimal conditions for the stability of NiZrO₃) (prepared by Sol–gel method

Zeina Loai Al–yousef*, Ibrahem Asaad Ismaeel ,**

Ali Soliman**

Abstract

An experimental study was carried out using (DTA, XRD, IR) the mixed oxide NiZrO₃ was synthesized using Sol-gel method from hydrated nickel nitrate and hydrated zirconyl chloride in the presence of different stabilizer (Oxalic acid, Citric acid, Starch, CMC, Pectin). The stability of the formed compound had been studied extensively by determining the affective conditions (effect of stabilizers type, effect of pectin amount, effect of time on get stability, effect of temperature on get stability) on the preparation process.

The formed compound was separated by filtration, and dried at (105°C), and incinerated at different temperatures (400-1000°C).

The obtained samples were analyzed using (DTA), X-ray diffraction (XRD), and (IR). The obtained results shows:

Mixed oxide NiZrO₃ formed at (820 °C)

Keywords: NiZrO₃, Sol-gel method, Pectin, mixture stability.

*) Master student, Department of chemistry-Faculty of science-Homs-university Homs-Syria.

**) professor of Inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university-Homs-Syria.

1- مقدمة:

إن التطور التقني المستمر دائماً ما يدفع إلى اصطناع مواد جديدة بخصائص فريدة ومميزة وقابلة للعمل في شروط معينة، ومن بين هذه المواد المواد النانوية، والتي تعد من أكثر المواد التي يتم البحث فيها على نطاق واسع نظراً لأهميتها في العديد من المجالات مثل علم الأحياء، الفيزياء، الكيمياء، مستحضرات التجميل وتصنيع الأدوية [1] كما أنها تتمتع بخصائص فيزيائية هامة في الكهراء الحديدية والمقاومة المغناطيسية [2][3].

من أهم هذه المواد أكاسيد المعادن بما فيها أكسيد النيكل والذي يعد مثلاً بارزاً نظراً لخصائصه الضوئية والمغناطيسية والحفزية، حيث يتم استخدامه في المرشحات الضوئية النشطة والأقطاب الكهربية وأجهزة استشعار الغاز [4] [5]، بالإضافة إلى الموصلية الكهربية العالية لتطبيقات خلايا الوقود [6].

وعلى الرغم من أهمية أكسيد النيكل إلا أنه لا تزال هناك مشاكل في تطبيقه مثل التعطيل عند درجات الحرارة العالية وخاصة في تطبيقات خلايا الوقود، ومن أجل حل هذه المشكلة تم البحث لإيجاد دعائم مثل أكسيد الزركونيوم من أجل تحسين نشاط واستقرار المحفزات المعتمدة على النيكل [7] [8].

يلعب أكسيد الزركونيوم دوراً هاماً في التطبيقات بما في ذلك البصريات والحفز الكيميائي والامتزاز والأقطاب الكهربية وأجهزة الاستشعار، كما أنه يعد من أكثر المواد فعالية لتحسين نشاط واستقرار المحفزات القائمة على النيكل [9] [10].

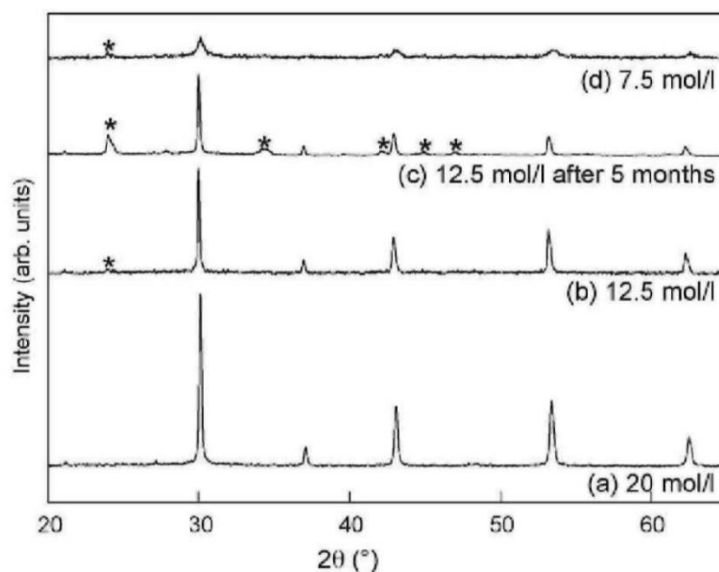
ومن هنا نسلط الضوء على أهمية الأكاسيد المختلطة ودورها البارز في المجال الصناعي والعديد من التطبيقات الأخرى، تتميز الأكاسيد المختلطة عن باقي الأكاسيد بنظام تبلور ثنائي المعدن مما يعطيها

خصائص فريدة عند مقارنتها مع أكاسيد المعادن المفردة، تتعدد أنماط تبلور هذه المركبات فنجد السباينل (Spinel) والبروفسكايت (Perovskite) والشيليت (Schileete) وغيرها من الأنماط المختلفة [11]

ومن بين هذه الأنماط تظهر الزركونات ($MZrO_3$) كواحدة من الأكاسيد المختلطة ذات نمط تبلور البروفسكايت والذي يظهر العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الفريدة من نوعها بالإضافة إلى النقلة النوعية التي أحدثتها مركبات البيروفسكايت في تكنولوجيا الخلايا الكهروضوئية [12] .

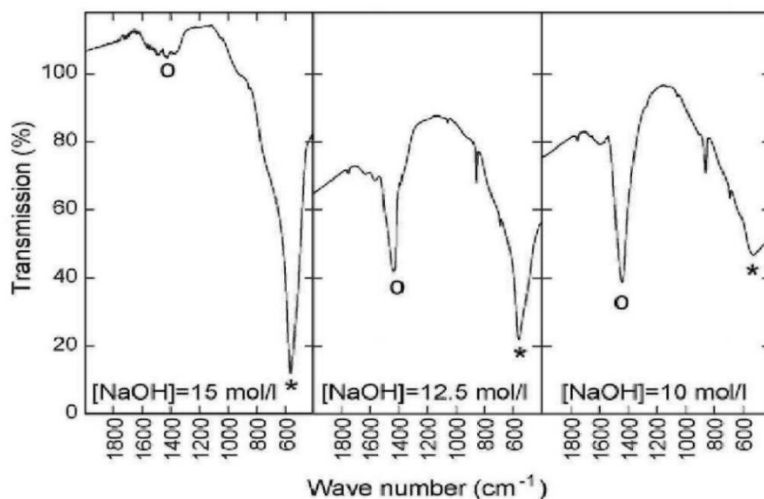
وسنستعرض فيما يلي بعض الدراسات والأبحاث العلمية التي تم فيها اصطناع الجمل الحاوية على أكسيد الزركونيوم وأكسيد أحد المعادن الانتقالية.

- حيث حضر مجموعة من الباحثين مركب $BaZrO_3$ بطريقة الترسيب المشترك انطلاقاً من كلوريد الزركونيوم وكلوريد الباريوم في 50ml من الماء، وإضافة المزيج إلى محلول $NaOH$ مع الحفاظ على درجة حرارة التفاعل $80^\circ C$ خلال التجربة مع التحريك المستمر، ومن ثم قاموا بغسل الراسب بالماء المقطر وتجفيفه عند $110^\circ C$ طوال الليل، تم إجراء التجربة عند عدة تراكيز من $NaOH$ (7.5, 10, 12.5, 15, 20 mol/l)، وعدة تراكيز للمواد المتفاعلة $[Ba + Zr]$ (0.2, 0.5, 1 mol/l) وتم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD) حيث تم الحصول على بيروفسكايت أحادي الطور من $BaZrO_3$ ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [13]



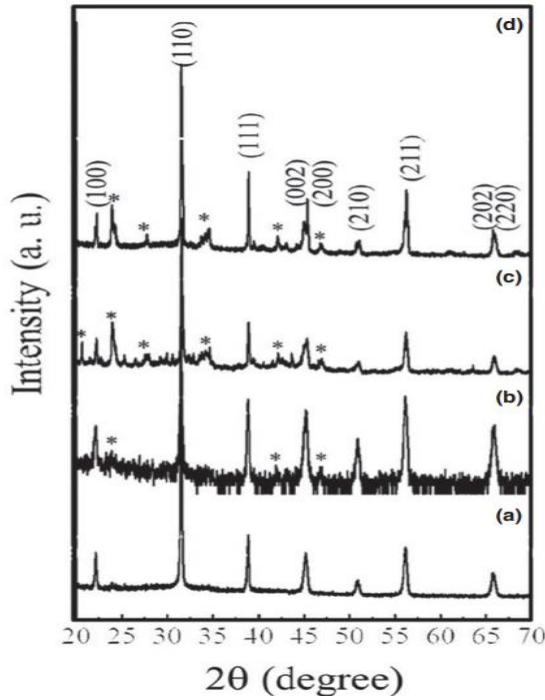
الشكل (1) مخططات (XRD) لمركب $BaZrO_3$ المحضر بطريقة الترسيب المشترك

وتم توصيف الناتج أيضاً باستخدام تقنية (IR) ويبين الشكل التالي المخطط الناتج :



الشكل (2) مخططات (IR) لمركب $BaZrO_3$ المحضر بطريقة الترسيب المشترك

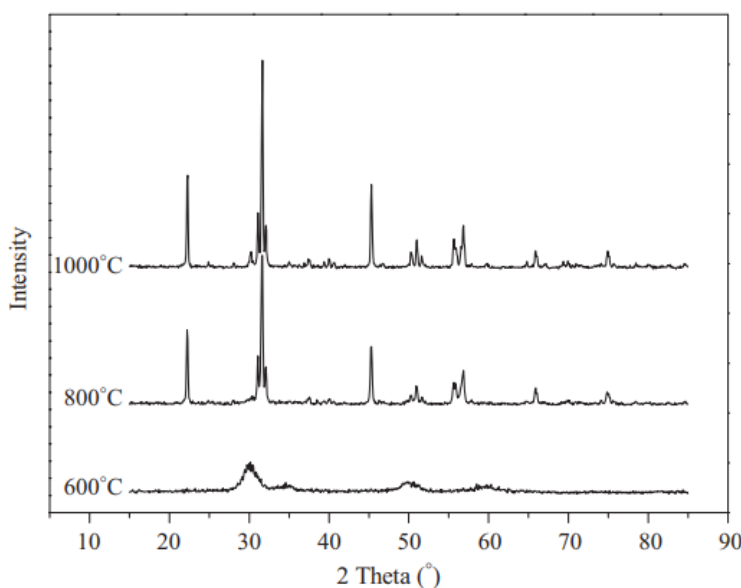
- كما قام مجموعة من الباحثين بتحضير مركب $ZnZrO_3$ بالطريقة الهيدروحرارية انطلاقاً من خلات الزنك ومحلول بروبيوكسيد الزركونيوم بوجود 2-ميتوكسي إيثانول، حيث عولج المزيج بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، وكانت النسبة المولية (Zn/Zr) للخليط تتراوح بين (0.1-0.4) ثم نقل المزيج إلى مفاعل مغلق ووضع في الأوتوكلاف عند درجة حرارة (220 °C) لمدة 24h ، وتم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD) حيث يتشكل المركب المطلوب، فعند (a) و (b) يكون الطور البلوري مكعبي، وعند (c) و (d) يكون الطور البلوري رباعي الأضلاع. ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [14]



الشكل (3) مخططات (XRD) لمركب $ZnZrO_3$ المحضر بالطريقة الهيدروحرارية

(a) $Zn/Zr = 1.0$, (b) $Zn/Zr = 2.0$, (c) $Zn/Zr = 3.0$, and (d) $Zn/Zr = 4.0$.

- و حضر المركب ($CaZrO_3$) بطريقة (Sol-gel) انطلاقاً من كربونات الكالسيوم ونترات الزركونيوم المائية حيث تم إذابتها في حمض الآزوت مع إضافة كمية معينة من حمض السيتريك و EDTA، و خلط المحلول بوجود الأمونيا، ثم سخن المحلول الناتج عند درجة الحرارة ($90^\circ C$) لمدة 5h وفي هذه المرحلة تشكل الجل، ثم جفف عند درجة الحرارة ($300^\circ C$) ثم طحنه وتكليسّه عند درجات حرارة مختلفة ($600-1000^\circ C$). تم توصيف الناتج باستخدام تقنية (XRD)، عند ($800^\circ C$) يظهر الطور البلوري للمركب المدروس، وهو ينتمي إلى البنية المعينية القائمة، ويبين الشكل التالي المخطط الناتج [15]



الشكل (4) مخططات (XRD) لمركب $CaZrO_3$ المحضر بطريقة (Sol-gel)

2- أهمية وهدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحضير $NiZrO_3$ بطريقة Sol-gel ودراسة العوامل المؤثرة على استقرارية الأكاسيد (نوع المثبت، تركيز المثبت، الزمن، درجة الحرارة)، وتكمن أهمية البحث في تحضير $NiZrO_3$ لما لها أهمية كبيرة في الصناعات التقنية الحديثة، فضلاً عن اتباع طريقة Sol-gel نظراً لإمكانية الحصول من خلالها على مردود عالي وبنى بلورية منتظمة وأكثر تجانساً.

3- الجزء العملي:

3-1- الأجهزة المستخدمة:

- جهاز التحليل الحراري التفاضلي Differential Thermal Analysis وهو من نوع Shimadzu – هيئة الطاقة الذرية- دمشق.
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840.
- جهاز طيف ماتحت الأحمر IR-spectrometer من شركة Jascoo – جامعة حمص.
- ميزان الكتروني بدقة 0.0001gr.
- أدوات زجاجية مختلفة.
- هاون عقيق لطحن العينات للحصول على مسحوق ناعم قدر الإمكان.
- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- سخان مع حساس لتثبيت درجة الحرارة من شركة (yellow).

- مجفف لتجفيف العينات من إنتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات من شركة (Carbolite) تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1100°C.
- 3-2- المواد المستخدمة:
- أوكسي كلوريد الزركونيوم $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ من إنتاج شركة (Riedel deHaen) بنقاوة (99.5%).
- نترات النيكل الثنائي $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ من إنتاج شركة (Riedel deHaen) بنقاوة (99 %).
- هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH من إنتاج شركة (Riedel deHaen) بنقاوة (25%).
- البكتين من إنتاج شركة (BDH) نقاوة (99.5 %).
- كربوكسي ميثيل السيللوز (CMC) من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.5%).
- حمض السيتريك ($C_6H_8O_7$) من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.9%).

- حمض الأكزاليك (CO₂H)₂ من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.5%).
- النشاء (نشاء الذرة).
- ماء مقطر.

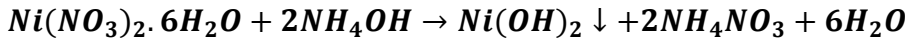
3-3 طريقة العمل:

– تم تحضير المركب باستخدام طريقة الـ (Sol-gel) و التي تتضمن عدة مراحل تشمل حلمهة مركبات المعادن المستخدمة لتشكيل (الـ Sol)، تكثيف وبلورة المركبات المحلمهة (تشكيل الـ Gel)، نمو الجل، التجفيف و الحرق، و من ميزات هذه الطريقة الحصول على بلورات متجانسة تماماً، ويعزى هذا التجانس إلى مرحلة نمو الجل، بالإضافة إلى إمكانية التحضير عند درجات حرارة منخفضة.

تحضير الجملة: (Ni(OH)₂, ZrO(OH)₂)

تحضير هيدروكسيد النيكل Ni(OH)₂ :

تم تحضير هيدروكسيد النيكل من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع محلول نترات النيكل بنسبة مولية (1:2) وفقاً للمعادلة الآتية:

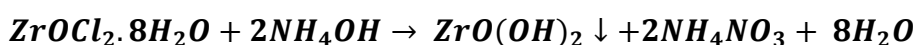


حيث تم تحضير محلول نترات النيكل بكمية قدرها (0.015 mol) وتكافئ (4.395 g) وإتمام الحجم إلى (100ml) بإضافة الماء المقطر، وكذلك محلول هيدروكسيد الأمونيوم بكمية قدرها (0.015 mol) وتكافئ (2.24 ml) وإتمام الحجم إلى (100ml) من الماء المقطر. ثم مزج المحلولين معاً بواسطة

محرك مغناطيسي وبدرجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أخضر من هيدروكسيد النيكل استمرت عملية التحريك حوالي النصف ساعة، وتم فصل الراسب بالترشيح ومن ثم غسل أكثر من مرة بالماء المقطر.

تحضير أوكسي هيدروكسيد الزركونيوم $ZrO(OH)_2$:

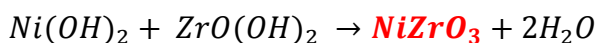
تم تحضير أوكسي هيدروكسيد الزركونيوم من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع محلول أوكسي كلوريد الزركونيوم بنسبة مولية (1:2) وفقاً للمعادلة الآتية :



حيث تم تحضير محلول أوكسي كلوريد الزركونيوم بكمية قدرها (0.015 mol) وتكافئ (4.882 g) وإتمام الحجم إلى (100ml) بإضافة الماء المقطر، وكذلك محلول هيدروكسيد الأمونيوم بكمية قدرها (0.015mol) وتكافئ (2.24 ml) وإتمام الحجم إلى (100ml) من الماء المقطر. ثم مزج المحلولين معاً بواسطة محرك مغناطيسي وبدرجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الزركونيوم استمرت عملية التحريك حوالي النصف ساعة، وتم فصل الراسب بالترشيح ومن ثم غسل أكثر من مرة بالماء المقطر وذلك للتخلص من أيونات الكلور العالقة حيث تم التأكد من اختفاء أيونات الكلور من خلال فحص الرشاحة بنترات الفضة.

مزج الهيدروكسيدات المحضرة:

تم مزج الهيدروكسيدات المحضرة وفق النسبة المولية (1:1) (هيدروكسيد النيكل:أوكسي هيدروكسيد الزركونيوم) على التوالي، وهي النسبة التي تتشكل وفقاً لتركيبات النيكل $(NiZrO_3)$ بناءً على المعادلة الكيميائية التالية:



تم تحريك المزيج جيداً لمدة 15 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة حتى تم الحصول على مزيج متجانس في الجملة. بعد ذلك قسمنا الناتج لخمس أقسام لدراسة تأثير نوع المثبت على الجملة و

اختيار المثبت المناسب لاستقرار أفضل و دراسة تأثير تركيز المثبت على استقرار الجملة وفقاً للاختبارات التالية.

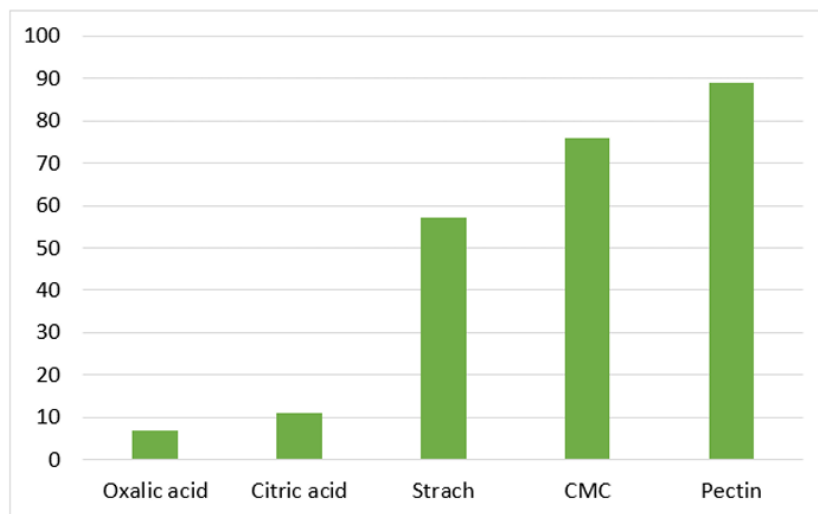
1-3-3 دراسة تأثير نوع المثبت على الجملة (Ni(OH)₂, ZrO(OH)₂) :

لدراسة تأثير نوع المثبت على الجملة تم اختيار مجموعة من المركبات العضوية (حمض الأكزاليك، حمض السيتريك، النشاء، CMC، البكتين) حيث قسم المزيج المحضر سابقاً لخمسة أقسام متساوية في خمسة سلندرات سعة (100ml) وبحجم (50ml) من المزيج لكل سلندر، وحضرت محاليل لهذه المثبتات بأخذ (0.01g) من كل مثبت بعد حساب الأوزان الموافقة وحلها في (50ml) من الماء المقطر، وتمت إضافتها لكل سلندر مع المزج جيداً ومراقبة الكمية المستقرة لكل منها خلال أربعة أيام. والآن سوف نوضح في الجدول (1) تأثير المثبتات على استقرارية الجملة خلال (15min).

الجدول (1) يبين أنواع المثبتات و تأثير كل منها على استقرارية الجملة

المثبتات	حمض الأكزاليك	حمض السيتريك	النشاء	CMC	البكتين
حجم الاستقرار (ml)	12	16	58	76	89

ويتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (5) العلاقة بين حجم الاستقرار و نوع المثبت المستخدم

-لاحظنا من خلال الجدول السابق أن المثبت الأفضل المستخدم لاستقرار وثبات الجملة والذي يعمل على تبعثر جيد وواضح للجسيمات داخل المحلول هو البكتين، لذلك تم اختياره كمثبت للجملة المدروسة في بحثنا.



الشكل (6) صورة توضح حجم استقرار المزيج بوجود مثبت البكتين خلال (15min)

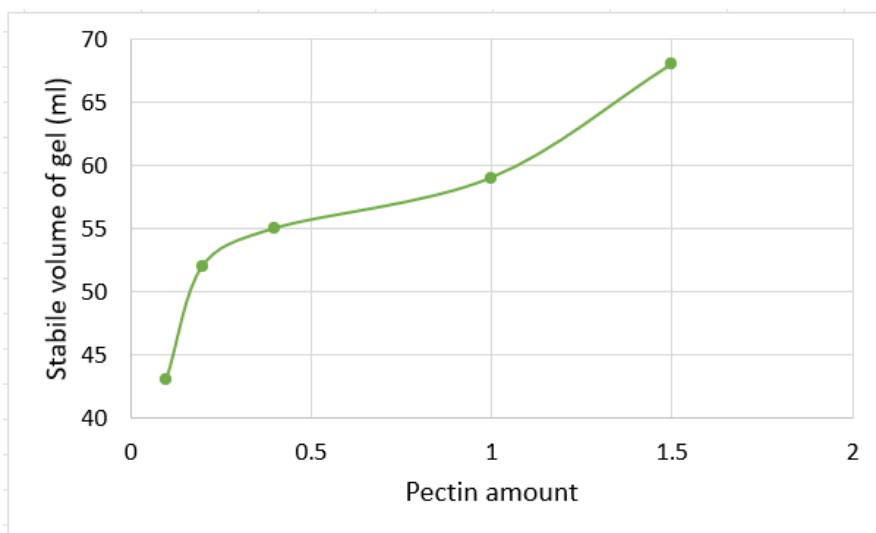
3-3-2 دراسة تأثير تركيز المثبت على الجملة:

لدراسة تأثير تركيز مثبت البكتين تم تحضير مزيج من الهيدروكسيدات السابقة بنسبة مولية (1:1) (هيدروكسيد الزركونيوم: هيدروكسيد النيكل) وإضافة كميات مختلفة من المثبت لمعرفة التركيز الأنسب للمثبت، والآن سوف نوضح في الجدول (2) تأثير تراكيز مختلفة من البكتين على استقرار الجملة خلال أربعة أيام.

الجدول (2) تأثير تراكيز مختلفة من البكتين على استقرارية الجملة خلال أربعة أيام

كمية المثبت (gr)	0.005	0.01	0.02	0.05	0.075
تركيز المثبت (g.l ⁻¹)	0.1	0.2	0.4	1	1.5
حجم الاستقرار (ml)	43	52	55	59	68

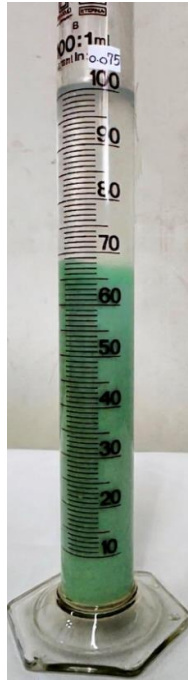
وتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (7) العلاقة بين حجم الاستقرار و تركيز المثبت المستخدم

- من المنحني البياني نلاحظ أنه بزيادة تركيز المثبت تزداد استقرارية المزيج. أي هناك تناسب طردي بين استقرارية المزيج وتركيز المثبت، وبالتالي نحصل على حالة توازن بين المثبت والجملة المدروسة. لذلك تم اختيار التركيز (1.5 g.l⁻¹) كأفضل تركيز لمثبت البكتين.

ويعزى ذلك إلى وجود زمر هيدروكسيلية قادرة على تشكيل روابط هيدروجينية مع هيدروكسيدات المعادن وبالتالي تقوم بربط هذه الهيدروكسيدات مع بعضها البعض مما يمنع ترسب الهيدروكسيدات، وبالتالي تعطي استقرار عالي للجملة.



الشكل (8) صورة توضح حجم استقرار المزيج خلال أربعة أيام باستخدام التركيز (1.5 g.l⁻¹) من

مثبت البكتين

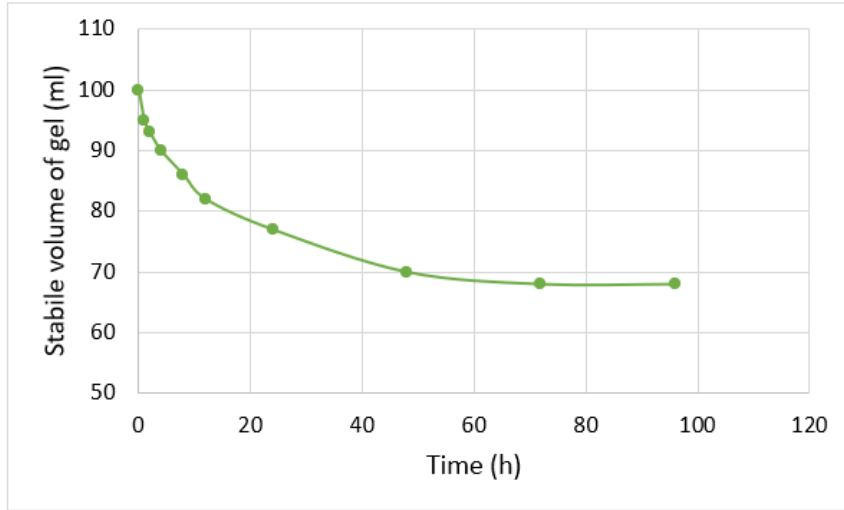
3-3-3 دراسة تأثير الزمن على الاستقرار:

تم تحضير محاليل للمركبات المدروسة بالنسب المولية المثلث المذكورة سابقاً باستخدام التركيز (1.5 g.l^{-1}) وتم مراقبة استقرارية المزيج لمدة أربعة أيام والجدول (3) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها، وفيه نلاحظ انخفاض استقرار الجملة بمرور الزمن حتى نحصل على مرحلة الثبات ويعود سبب انخفاض استقرار الجملة بزيادة الزمن نتيجة تأثير الجاذبية التي تؤدي لانضغاط الجل المتشكل وتجمعه في الأسفل. وبعد (72h) نلاحظ ثبات حجم الجل وثبات استقرار الجملة. والجدول (3) يوضح تأثير الزمن على استقرارية الجملة.

الجدول (3) تأثير الزمن على استقرارية الجملة

الزمن (h)	1	2	4	8	12	24	48	72	96
حجم الاستقرار (ml)	95	93	90	86	82	77	70	68	68

وتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (9) العلاقة بين حجم الاستقرار و الزمن

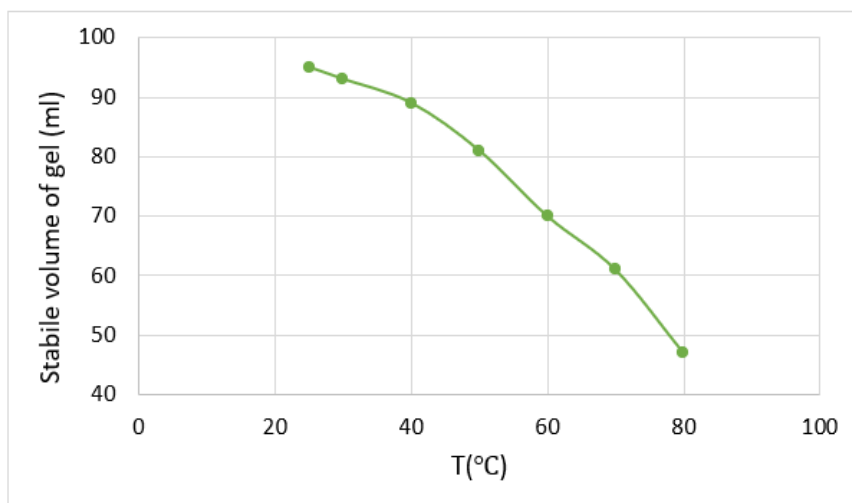
3-3-4 دراسة تأثير درجة الحرارة على الاستقرار:

تم تحضير الجملة وفق النسب المولية المذكورة سابقاً وبنفس الطريقة وتم التحريك حتى التجانس ومن ثم وضع السلندر ضمن حمام مائي عند الدرجة (25 °C) والتي كانت درجة حرارة المخبر. أعيدت التجربة عند درجات حرارة مختلفة للحمام المائي، وذلك لبيان تأثير درجة الحرارة على استقرارية الجملة، والجدول التالي يبين النتائج التي تم الحصول عليها:

الجدول (4) تأثير درجة الحرارة على استقرارية الجملة

درجة الحرارة (°C)	80 °C	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	25 °C
حجم الاستقرار (ml)	48	61	70	81	89	93	95

وتم تمثيل النتائج وفقاً للرسم البياني الآتي:



الشكل (10) العلاقة بين حجم الاستقرار و درجة الحرارة

- نلاحظ من الخط البياني تناقص قليل في الاستقرارية عند رفع درجة الحرارة من (25°C) حتى (40°C) وتناقص حاد عند رفع درجة الحرارة من (40°C) إلى (80°C) ويعزى ذلك إلى الظواهر الفيزيائية المؤثرة على الاستقرارية الجمل الغروية حيث أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد الحركة الحرارية (البراونية) للجسيمات المستقرة فتزداد نسبة تصادمها مع بعضها فتلتحم وتتكتل مع بعضها ويزداد وزنها وبالتالي تبدأ بالترسب وتفقد الجملة استقراريتها، وكلما زادت درجة الحرارة قل استقرار الجملة.



(25°C)



(40°C)



(80°C)

الشكل(11) صور توضح تناقص في حجم استقرار المزيج خلال ارتفاع درجات الحرارة

- بعد تحديد الشروط المثلى لتحضير واستقرار الجل يتم فصله وتجفيفه عند درجة حرارة (105°C) لمدة أربع ساعات وحفظه بعيداً عن الرطوبة. وأخيراً بعد الانتهاء من عملية التجفيف يتم طحنه جيداً ثم يتم ترميد الراسب عند درجات حرارة مختلفة ليتم بعد ذلك دراسة احتمالية تشكل ($NiZrO_3$).

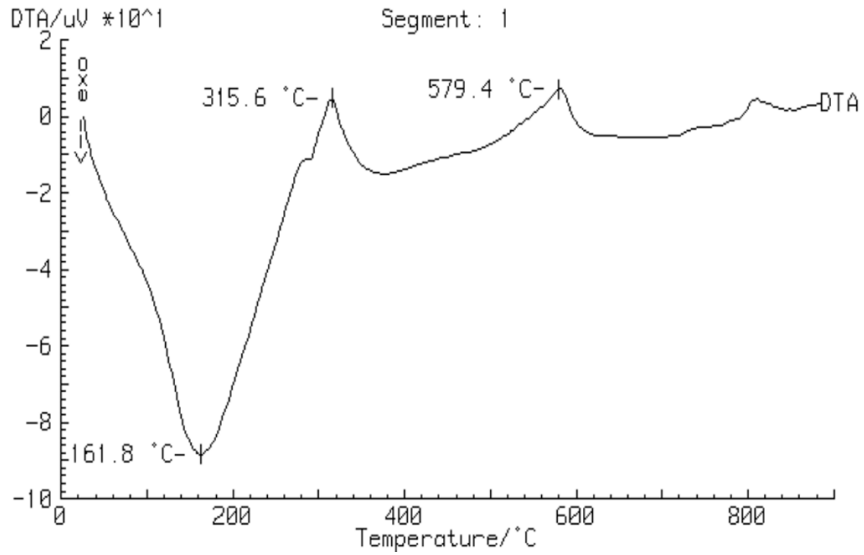
بعد ذلك تم توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنيات DTA, XRD, IR.

1- النتائج والمناقشة:

1-4 دراسة السلوك الحراري باستخدام تقنية (DTA) :

- عندما يتم تسخين المركب فإنه يخضع لتفاعلات كيميائية وتغيرات فيزيائية ينطوي عليها امتصاص أو نشر للحرارة لذلك كان من الضروري قبل البدء بتسخين العينة المحضرة القيام بدراسة السلوك الحراري لها باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي حيث تعطي هذه الدراسة فكرة عن التغيرات الحرارية للمركب أثناء ترميده.

- يبين المنحني المبين بالشكل (12) السلوك الحراري للمركب حيث تم المسح ضمن مجال لدرجات الحرارة (0-800 °C). يظهر المنحني أول قمة عند (161°C) وهي ماصة للحرارة تعود لخسارة الماء الفيزيائي، أما القمة (280°C) وهي ماصة للحرارة تعود لتشكيل Ni_4 . القمة الناشئة عند الدرجة (315°C) تعود لاحتراق المثبت وتشكل أكسيد النيكل NiO . أما القمة الناشئة عند الدرجة (579°C) تعود لتشكيل أكسيد الزركونيوم ZrO_2 . و القمة الناشئة عند الدرجة (820°C) تعود إلى اكتمال تشكل الجلمة $NiZrO_3$.



الشكل (12) مخطط التحليل الحراري التفاضلي لمركب زركونات النيكل المحضر بطريقة Sol-gel

- الجدول التالي يوضح تفسير امتصاصات منحنى الـ (DTA) لجملة زركونات النيكل قبل التسخين.

الجدول (5) تفسير امتصاصات منحنى ال (DTA) لجملة زركونات النيكل قبل الترميد

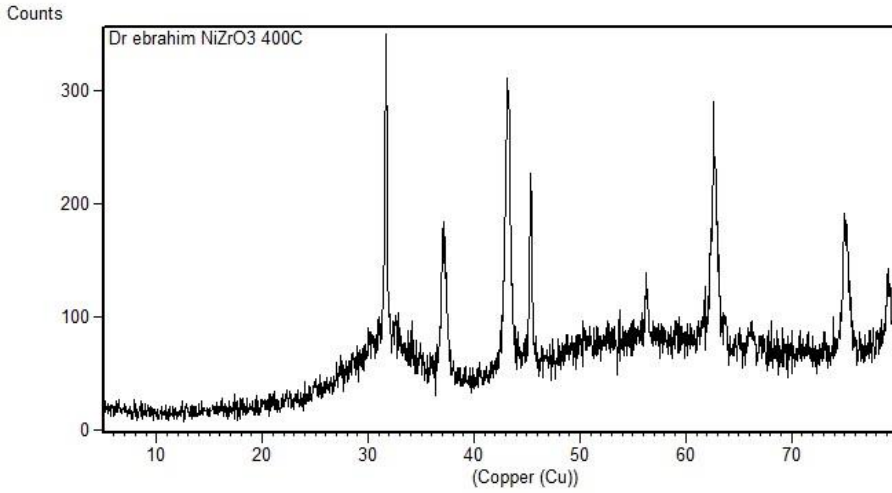
Explanation	Shape	Peak
فقدان ماء الرطوبة	endo	161.8
تشكل Ni ₄	endo	280
احتراق بقايا المثبت وتشكل أكسيد النيكل NiO	exo	315.6
تشكل ZrO ₂	exo	579.4
تشكل الجملة NiZrO ₃	exo	820

2-4 دراسة منحنيات (XRD) للعينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة :

1-2-4 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (400°C):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات التي تم تسخينها عند درجة

حرارة (400°C):



الشكل (13) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (400°C)

نلاحظ من الشكل السابق وجود قمم تعود لأكسيد النيكل وقمة تعود لأكسيد الزركونيوم وقمم أخرى تعود لمعدن النيكل. وفق البطاقات المرجعية التالية:

(NiO: 96-101-0094)

(ZrO₂: 96-152-5708)

.(Ni₄: 96-153-4893)

يبين الجدول (6) القيم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

الجدول (6) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

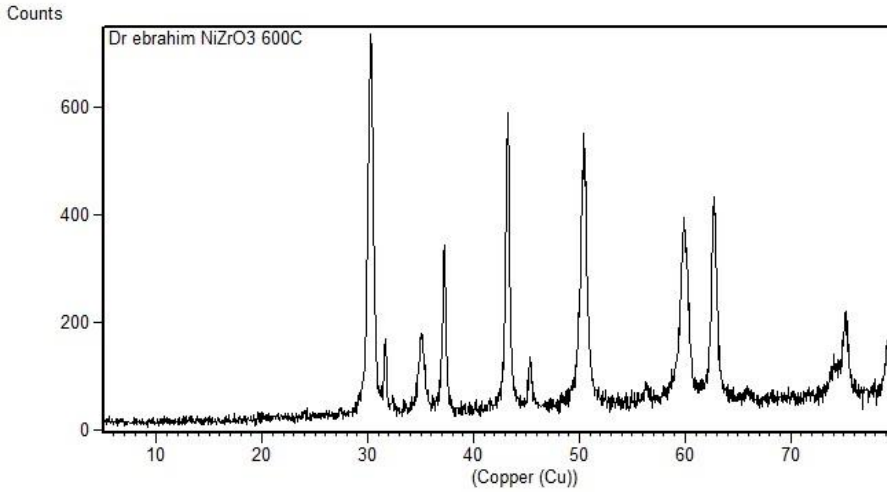
الدرجة (400°C)

Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
ZrO ₂	31.67	357	2.8231	100.00	111
NiO	37.1	182	2.4215	50.98	111
NiO	43.24	315	2.0909	88.24	020
Ni ₄	45.37	226	1.9974	63.31	111
Ni ₄	56.28	138	1.6333	38.66	020
NiO	62.68	293	1.4810	82.07	022
NiO	75.06	188	1.2645	52.66	131
NiO	79.16	141	1.2089	39.50	222

2-2-4 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (600°C):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للعينة التي تم تسخينها عند درجة

حرارة (600°C):



الشكل (14) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (600°C)

نلاحظ من الشكل السابق قمم تعود لأكسيد النيكل وقمم أخرى تعود لأكسيد الزركونيوم وفق البطاقات المرجعية التالية:

(NiO: 96-101-0094)

(ZrO₂: 96-210-1235)

يبين الجدول (7) القيم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها

الجدول (7) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

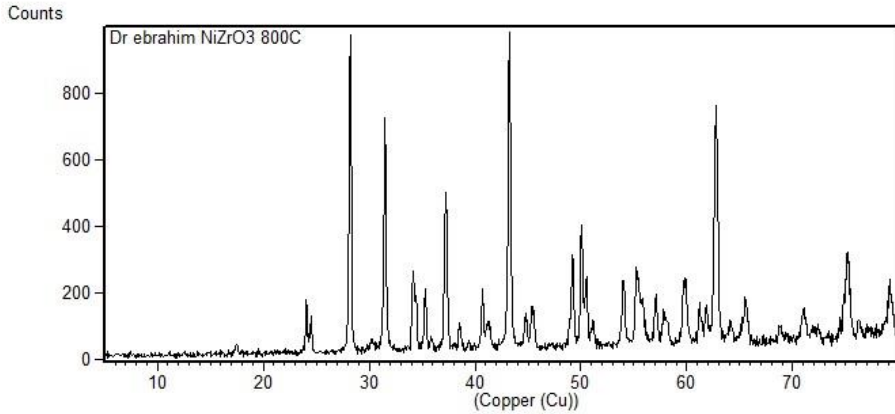
الدرجة (600°C)

Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
ZrO ₂	30.31	747	2.9468	100	111
ZrO ₂	31.63	167	2.8267	22.36	111
ZrO ₂	35.09	177	2.5553	23.69	020
NiO	37.23	344	2.4132	46.05	111
NiO	43.23	589	2.0912	78.85	020
Ni ₄	45.36	132	1.9979	17.67	111
ZrO ₂	50.47	554	1.8069	74.16	022
ZrO ₂	59.84	398	1.5444	53.28	131
NiO	62.7	434	1.4806	58.10	022
ZrO ₂	73.97	139	1.2804	18.61	040
NiO	75.22	214	1.2622	28.65	131
NiO	79.13	163	1.2093	21.82	222

4-2-3 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (800°C):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات التي تم تسخينها عند درجة

حرارة (800°C):



الشكل (15) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (800°C)

نلاحظ من الشكل السابق وعند رفع درجة حرارة التسخين إلى الدرجة (800°C) ظهور قمم تعود لمركب أكسيد الزركونيوم وقمم تعود لأكسيد النيكل إضافة لبدء ظهور قمم جديدة تعود للمركب المطلوب (NiZrO₃) ، وذلك وفق البطاقات المرجعية التالية:

(ZrO₂: 96-152-8985)

(NiO: 96-101-0382)

(NiZrO₃: 00-081-1314)

يبين الجدول (8) القيم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

الجدول (8) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

الدرجة (800°C)

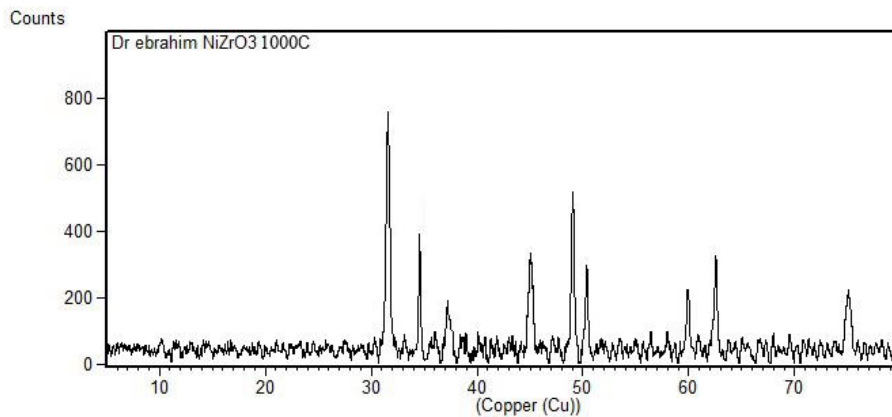
Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
ZrO ₂	24.23	185	3.6707	18.48	011
ZrO ₂	28.2	984	3.1621	98.30	-111
NiZrO ₃	31.48	730	2.8398	72.93	-
NiZrO ₃	34.14	263	2.6245	26.27	-
ZrO ₂	35.28	207	2.5422	20.68	200
ZrO ₂	37.23	505	2.4132	50.45	021
NiZrO ₃	38.59	97	2.3314	9.69	-
ZrO ₂	41.26	204	2.1864	20.38	102
NiO	43.24	1001	2.0909	100	020
ZrO ₂	44.68	132	2.0265	13.19	112
NiZrO ₃	45.4	150	1.9961	14.99	-
NiZrO ₃	49.23	310	1.8494	30.97	-
ZrO ₂	50.18	401	1.8167	40.06	220
ZrO ₂	54.02	235	1.6963	23.48	202
ZrO ₂	55.27	279	1.6608	27.87	013

دراسة الظروف المثلى لاستقرار (NiZrO₃) المحضر بطريقة Sol-gel

ZrO ₂	57.05	185	1.5941	18.48	-311
ZrO ₂	57.79	141	1.5941	14.09	-131
NiZrO ₃	59.79	238	1.5455	23.78	-
ZrO ₂	61.2	169	1.5133	16.88	-213
NiZrO ₃	62.74	774	1.4797	77.32	-
ZrO ₂	65.61	176	1.4218	17.58	222
ZrO ₂	71.03	147	1.3260	14.69	-104
NiZrO ₃	75.21	323	1.2623	32.27	-
NiO	79.16	226	1.2089	22.58	222

4-2-4 العينات المحضرة عند درجة الحرارة (1000°C):

أما برفع درجة حرارة تسخين العينات إلى الدرجة (1000°C) يظهر لدينا المخطط الآتي:



الشكل (16) مخطط (XRD) لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (1000°C)

يلاحظ من المخطط اختفاء كامل للقمم العائدة للأكاسيد الأولية و زيادة شدة القمم العائدة لمركب زركونات النيكل، وهذا يدل على أن عملية تشكيل المركب قد اكتملت.

تم ذلك بالمقارنة مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (00-081-1314) العائدة للمركب المطلوب.[16]

يبين الجدول(9) القمم الظاهرة في المخطط إضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

الجدول(9) قيم زوايا الانعراج وقرائن ميلر والمركب الذي تنتمي إليه في العينات المحضرة عند

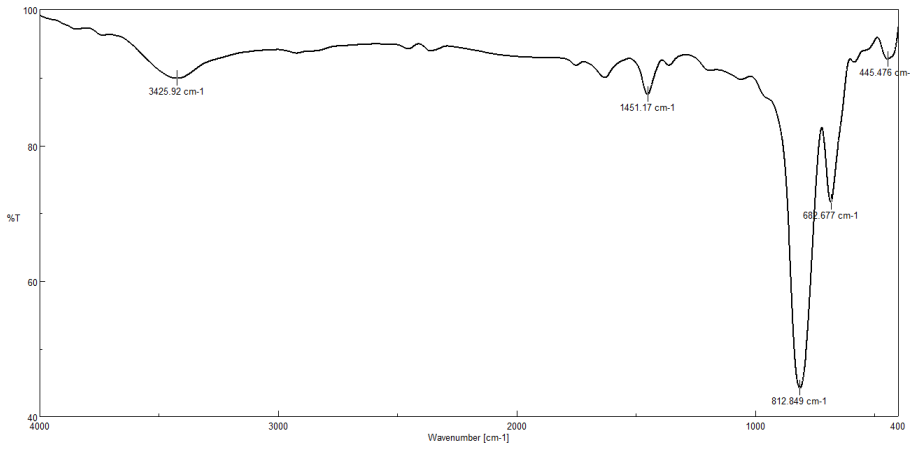
الدرجة (1000°C)

Compound	Pos. [°2Th]	Height	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]	hkl
NiZrO ₃	31.51	781	2.8372	100	–
NiZrO ₃	35.43	393	2.5317	50.32	–
NiZrO ₃	38.18	189	2.3552	24.20	–
NiZrO ₃	44.93	346	2.0159	44.30	–
NiZrO ₃	48.97	537	1.8586	68.76	–
NiZrO ₃	50.38	298	1.8099	38.16	–
NiZrO ₃	59.87	219	1.5436	28.04	–
NiZrO ₃	62.48	324	1.4853	41.49	–
NiZrO ₃	75.18	211	1.2627	27.02	–

- نستنتج من مخططات (XRD) أن بداية تشكل المركب كانت عند الدرجة (800°C)، ويكتمل التشكل عند الدرجة (1000°C) حيث يظهر المركب بصورة نقية.

3-4 دراسة مطيافية (IR) لمركب (NiZrO₃) :

تم تسجيل طيف (IR) للجملة المحضرة والمرمدة عند درجة الحرارة (1000°C) والتي تظهر بشكل نقي وفق مخططات (XRD) ويبين الشكل التالي الطيف الناتج:



الشكل (17) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب زركونات النيكل المحضر عند الدرجة (1000°C)

وبين الجدول التالي عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية الموافقة لكل منها:

الجدول (10) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب زركونات النيكل

عصابة الامتصاص	نمط الإهتزاز	العدد الموجي cm^{-1}
1	امتطاط الرابطة O-H	3425.92
2	امتطاط الرابطة Zr-OH	1451.17
3	امتطاط الرابطة Zr-O-Zr	812.849
4	امتطاط الرابطة O-Zr-O	682.677
5	امتطاط الرابطة Zr-O-Ni	445.476

2- الخلاصة والتوصيات:

- 1- تم في هذا البحث تحضير مركب زركونات النيكل بطريقة Sol-gel انطلاقاً من أملاح نترات النيكل و كلوريد الزركونيوم.
- 2- تم استقرار الجل المتشكل بوجود عوامل تثبيت مختلفة، كما درس تأثير كل من تركيز المثبت، الزمن و درجة الحرارة على استقرار الجل وحددت الشروط المثلى لذلك.
- 3- درس تأثير درجة حرارة الترميد على السلوك الحراري للمركب المطلوب وحددت درجة بدء تشكل المركب.
- 4- تم إثبات هوية الجلمة بالاعتماد على مخططات (XRD) للعينات ومقارنتها مع البطاقات المرجعية المذكورة في المراجع المعتمدة، كما أكدت مطيافية (IR) نتائج (XRD).
- 5- نوصي بدراسة تحضير مركبات الزركونات للعديد من المعادن نظراً للتطبيقات الهامة لها.

-
- [1] Danjumma SG, Abubakar Y, Suleiman S. Nickel oxide (NiO) devices and applications: a review. Int. J. Eng. Res. Technol. 2019;8(10.17577).
- [2] Lines ME, Glass AM. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford university press; 2001.
- [3] Baruah S, Dutta J. Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis. Science and technology of advanced materials. 2011 Feb 1.
- [4] Purushothaman KK, Muralidharan G. Nanostructured NiO based all solid state electrochromic device. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2008 May;46(2):190-4.
- [5] Song X, Gao L. Facile synthesis and hierarchical assembly of hollow nickel oxide architectures bearing enhanced photocatalytic properties. The Journal of Physical Chemistry C. 2008 Oct 2;112(39):15299-305.
- [6] Messina P, Luciano B, Placente D. Tomorrow's healthcare by nano-sized approaches: a bold future for medicine. CRC Press; 2020 May 19.
- [7] Liu Q, Dong X, Mo X, Lin W. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst. Journal of natural gas chemistry. 2008 Sep 1;17(3):268-72.
- [8] Gao J, Hou Z, Liu X, Zeng Y, Luo M, Zheng X. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. International journal of hydrogen energy. 2009 May 1;34(9):3734-42.
- [9] Kleitz F. Ordered microporous and mesoporous materials. Nanoscale Materials in Chemistry. 2009 Oct 12:243-329.

[10] Voigt P, Haimi E, Lahtinen J, Cheah YW, Mäkelä E, Viinikainen T, Puurunen RL. Nickel supported on mesoporous zirconium oxide by atomic layer deposition: initial fixed-bed reactor study. Topics in Catalysis. 2019 Aug 15;62(7):611-20.

[11] Paknahad P, Askari M, Ghorbanzadeh M. Characterization of nanocrystalline CuCo₂O₄ spinel prepared by sol-gel technique applicable to the SOFC interconnect coating. Applied Physics A. 2015 May;119(2):727-34.

[12] Green MA, Ho-Baillie A, Snaith HJ. The emergence of perovskite solar cells. Nature photonics. 2014 Jul;8(7):506-14.

[13] Boschini F, Rulmont A, Cloots R, Vertruyen B. Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100 C. Journal of the European Ceramic Society. 2009 May 1;29(8):1457-62.

[14] Zhu X, Zhou J, Zhu J, Liu Z, Li Y, Al-Kassab T. Structural characterization and optical properties of perovskite ZnZrO₃ nanoparticles. Journal of the American Ceramic Society. 2014 Jun;97(6):1987-92.

[15] Zhang H, Fu X, Niu S, Xin Q. Blue luminescence of nanocrystalline CaZrO₃: Tm phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method. Journal of luminescence. 2008 Aug 1;128(8):1348-52.

[16] Benitto JJ, Vijaya JJ, Saravanakumar B, Al-Lohedan H, Bellucci S. Microwave engineered NiZrO₃@ GNP as efficient electrode material for energy storage applications. RSC advances. 2024;14(12):8178-87.

توصيف ضوئي لأفلام رقيقة من سيلينيد الزنك (ZnSe) المحضرة بالتبخير الحراري

أ. د. أيمن كسيبي * أ.د. رياض العبد الله ** عبد المعين العلص ***

الملخص:

رُسِّبَت أفلام رقيقة من مركب سيلينيد الزنك (ZnSe) بسماكة ($t \approx 175\text{nm}$) على ركائز زجاجية عند درجة حرارة الغرفة باستخدام تقنية التبخير الحراري في الخلاء. عُولِجت الأفلام حرارياً وتم تحديد الدرجة المثلى للتبلور حيث كانت (175°C). انطلاقاً من قياسات النفاذية (T) والانعكاسية (R) الضوئية للأفلام في المجال الطيفي (320–2200) nm حُسب معامل الامتصاص (α) ومعامل التخميد (k) كما تم تحديد قيمة الفجوة الطاقية $E_g = 2.55\text{eV}$. أُستخدِمت علاقات كرامرز-كرونينغ (Kramers–Kronig) لحساب قرينة الانكسار (n) على كامل المجال الطيفي. تمت دراسة الاستجابة الضوئية للمادة من خلال تحليل تابع العزل الكهربائي العكدي والناقلية الضوئية، تشير النتائج التي حصلنا عليها أن أفلام ZnSe تمتلك خصائص ضوئية واعدة تجعلها مرشحاً مثالياً لاستخدامها في الخلايا الشمسية كطبقة منفذة في المجال تحت الأحمر أو كطبقة ماصة في المجال المرئي.

كلمات مفتاحية: سيلينيد الزنك، أفلام رقيقة، التبخير الحراري، الفجوة الطاقية، قرينة الانكسار.

* أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة حمص-فيزياء الخلايا الشمسية.

** أستاذ في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة حمص- الضوء الفيزيائي.

*** طالب دكتوراه -كلية العلوم-جامعة حمص- فيزياء المادة الكثيفة.

Optical Characterization of Zinc Selenide (ZnSe) Thin Films Prepared by Thermal Evaporation

Prof.Dr.Ayman Ksibe Prof.Dr. Reiad Al-Abdallah Abdalmoaen Alales

Abstract:

Thin films of zinc selenide (ZnSe) with a thickness of approximately ($t \approx 175\text{nm}$) were deposited onto glass substrates at room temperature using the vacuum thermal evaporation technique. The films were subsequently thermally annealed, and the optimal crystallization temperature was determined to be (175°C). Based on optical transmittance (T) and reflectance (R) measurements performed over the spectral range of (320–2200) nm, the absorption coefficient (α) and extinction coefficient (k) were calculated, and the optical energy bandgap was determined as $E_g = 2.55\text{eV}$. The Kramers–Kronig relations were employed to derive the refractive index (n) across the entire investigated spectral range. The optical response of the material was further analyzed through the complex dielectric function and optical conductivity. The obtained results indicate that ZnSe thin films exhibit promising optical properties, rendering them an ideal candidate for solar cell applications as a transparent layer in the infrared region or as an absorber layer in the visible region.

Key words: Zinc Selenide, Thin films, Thermal evaporation, Energy bandgap, Refractive index.

1. مقدمة نظرية:

تشهد متطلبات الطاقة العالمية تحولاً جوهرياً نحو مصادر متجددة ومستدامة، خاصة في ظل نضوب الوقود الأحفوري وتأثيراته البيئية السلبية المتمثلة في ظاهرة الاحتباس الحراري، مما جعل هذا الواقع من الخلايا الشمسية وتقنيات التحويل الكهروضوئي محوراً أساسياً للبحث العلمي خلال العقود الماضية. وفي سعي لتحقيق كفاءات أعلى، برزت تكنولوجيا الأفلام الرقيقة التي تتميز بقلّة سماكتها واستهلاكها المنخفض للمواد الخام، مما يسهم في خفض التكاليف وإضافة لخفة الوزن والمرونة في التصميم، لتصبح بذلك بديلاً واعداً في سوق الطاقة الشمسية مقارنة بالخلايا التقليدية المعتمدة على السيليكون البلوري [1]. وفي هذا الإطار تكتسب تكنولوجيا الأفلام الرقيقة المصنوعة من المواد نصف الناقلة غير العضوية أهمية استثنائية نظراً لتطبيقاتها الواسعة في الإلكترونيات الدقيقة والخلايا الشمسية وأجهزة التحسس الضوئي حيث تُعد القياسات الضوئية لهذه الأفلام أداة فعالة لتقييم خصائص أنصاف النواقل وتحديد الثوابت الضوئية الأساسية مثل (قرينة الانكسار و معامل التخميد) والفجوة الطاقية E_g ، حيث يُعد التحديد الدقيق لهذه الثوابت خطوة حاسمة لتقييم إمكانيات المادة وتكييفها للتطبيقات الإلكترونية المختلفة [2]. من بين المواد الواعدة في هذا المجال تُعرف المركبات الثنائية المكونة من عناصر المجموعة الثانية (IIB) وعناصر المجموعة السادسة (VIA) باسم مركبات (II-VI) والتي تمتلك تطبيقات تقنية واسعة، ومن بين هذه المركبات يبرز كلٌّ من تيلورايد الكاديوم (CdTe) وسيلينيد الزنك (ZnSe) كمادة فريدة قابلة للتخصيص بنمطي الناقلة n و p مما يوسع آفاق استخدامها في الوصلات غير المتجانسة والأجهزة الإلكترونية الفعالة [3]. يُعد مركب سيلينيد الزنك (ZnSe) واحداً من أهم أنصاف النواقل ضمن مجموعة (II-VI) حيث يتميز ببنية بلورية مكعبية من نوع زنك بليند (Zincblende) وفجوة طاقية مباشرة واسعة تبلغ حوالي 2.5-2.7 eV عند درجة حرارة الغرفة وذلك اعتماداً على بنية الفيلم الرقيق وشروط التلدين. تجدر الإشارة إلى أن القيم التجريبية للفجوة الطاقية قد تختلف قليلاً اعتماداً على تقنية التحضير وشروطها، إلا أن موقعها يضع المادة ضمن منطقة الامتصاص الفعال في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي [4]. على الصعيد التطبيقي يُعد سيلينيد الزنك ZnSe مادة واعدة للعديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) بألوان متعددة، شاشات الليزر، والترانزستورات ذات الأفلام الرقيقة (TFTs). كما يُستخدم بكفاءة كطبقة منفذة للضوء

في الخلايا الشمسية حيث يمثل بديلاً مثالياً وغير سام لكبريتيد الكاديوم (CdS) بسبب سُميَّته العالية ومخاطره البيئية. بالإضافة إلى ذلك، يدخل ZnSe في تركيب الطلاءات الواقية والممانعة للانعكاس للأسطح الكهروحرارية العاملة في منطقة الأشعة تحت الحمراء [5]. لتحقيق هذه الإمكانيات التطبيقية يمكن تصنيع أفلام ZnSe الرقيقة عبر طرائق فيزيائية وكيميائية متعددة أبرزها التبخير الحراري في الخلاء (Thermal Evaporation) والترسيب في حمام كيميائي (CBD). نظراً لأن الخصائص الكهروضوئية والضوئية لمركبات (II-VI) حساسة جداً للبنية المجهرية وتعتمد بشكل كبير على طريقة الترسيب، فإن الدراسة المتعمقة لهذه الخصائص تُعد أمراً بالغ الأهمية لتحسين أداء الأجهزة وتطوير بدائل مواد صديقة للبيئة وعالية الكفاءة [6]. رغم هيمنة تقنيات الترسيب الكيميائي (CBD/CVD) في معظم المراجع الخاصة بسيلينيد الزنك ZnSe تظل بيانات الأفلام المحضرة بالتبخير الحراري محدودة وغير متسقة، وذلك نتيجة التباين في شروط المعالجة الحرارية وتأثيرها المباشر على البنية البلورية والخصائص الضوئية. لذا تهدف الدراسة لسد هذه الفجوة عبر تحضير أفلام ZnSe بالتبخير الحراري تحت شروط مضبوطة، وتحديد الدرجة المثلى للتبلور، واستخلاص دقيق للثوابت الضوئية والفجوة الطاقية اعتماداً على التحليل الطيفي الشامل وتطبيق علاقات كرامرز-كرونيغ وإجراء مقارنة مع الاعمال العلمية السابقة.

2. أهداف البحث:

يمتلك مركب سيلينيد الزنك خصائص ضوئية مميزة كالفجوة الطاقية المباشرة الواسعة، غير أن تحسين أدائه في التطبيقات الإلكترونية يستدعي تحديد ثوابته الضوئية وفجوته الطاقية بدقة بعد إجراء المعالجة الحرارية المناسبة، بناءً على ذلك يهدف البحث إلى:

1. تحضير أفلام رقيقة من سيلينيد الزنك والتحقق من بنيتها البلورية والمورفولوجية عبر تقنيات XRD, SEM, EDX, AFM.
2. استخدام المعالجة الحرارية للحصول على أفضل درجة يتبلور عندها المركب.
3. تعيين الثوابت الضوئية (k, n) وتحديد الفجوة الطاقية لتلك الأفلام.
4. تحليل الاستجابة الضوئية عبر حساب تابع العزل الكهربائي العقدي $\epsilon(\omega)$ والناقلية الضوئية (σ_{opt}) وتقييم ملائمة الأفلام المحضرة للتطبيقات الإلكترونية.

3. الاجهزة والأدوات المستخدمة في البحث:

1- منظومة الترسيب الحراري في الخلاء. 2- جهاز انعراج الأشعة السينية XRD. 3- مجهر إلكتروني ماسح SEM مزود بـ EDX. 4- مقياس الطيف الضوئي Spectrophotometer. 5- مجهر القوى الذرية AFM. 6- جهاز التنظيف بالموجات فوق الصوتية. 7- ركائز زجاجية. 8- مواد كيميائية للتنظيف. 9- مرمدة تلدين.

4. الترتيبات التجريبية:

4.1. تحضير العينات وشروط الترسيب:

لغرض ترسيب الأفلام الرقيقة وإجراء التوصيف الضوئي والبنوي اللازم، تم استخدام ركائز زجاجية شفافة. حيث مرّت الركائز بمراحل تنظيف دقيقة بدأت بالغسل بالماء المقطر، ثم وضعت في حمام بجهاز الأمواج فوق صوتية يحتوي على الأسيتون والكحول الإيثيلي على التوالي. بعد إتمام عملية التنظيف، شطفت الركائز بالماء المقطر مرة أخرى وجففت باستخدام تيار من غاز النيتروجين، بهدف الحصول على سطح خالٍ من الملوثات وتحسين قوى التماسك بين الفيلم والركيزة. تم ترسيب أفلام سيلينيد الزنك الرقيقة باستخدام جهاز التبخير الحراري المتوفر في مختبرات هيئة الطاقة الذرية. قبل البدء بعملية الترسيب، نُظِّفَت حجرة التخلية كيميائياً بشكل جيد باستخدام المحاليل الكيميائية المخصصة لهذا الغرض (حمض كلور الماء الممدد، كحول إيثيلي، أسيتون، ماء مقطر) وجُفِّفَت بغاز النيتروجين، لضمان بيئة خالية من الملوثات. باستخدام مكبس هيدروليكي، جُعِلَت بوردرة سيلينيد الزنك النقية (99.99%) على شكل أقراص مضغوطة، لمنع تطاير البوردرة أثناء عملية الترسيب بسبب حرارة البوتقة العالية. وُضِعَت الركائز على حامل قابل للدوران، حيث أُجْرِيَ الترسيب تحت فراغ عالٍ قدره (5×10^{-6} mbar) مع رفع تدريجي لدرجة حرارة البوتقة بمعدل تسخين مضبوط حتى الوصول لدرجة انصهار المركب ومن ثم تبخير المادة، يتزامن ذلك مع تدوير حامل الركائز لتوزيع المادة المتكاثفة بشكل منتظم على أسطح الركائز للحصول على فيلم متجانس.

ندرج في الجدول (1) بارامترات عملية الترسيب لأفلام سيلينيد الزنك ZnSe :

معدل الترسيب (nm/sec)	السماكة (nm)	زمن الترسيب (sec)
5	175	35

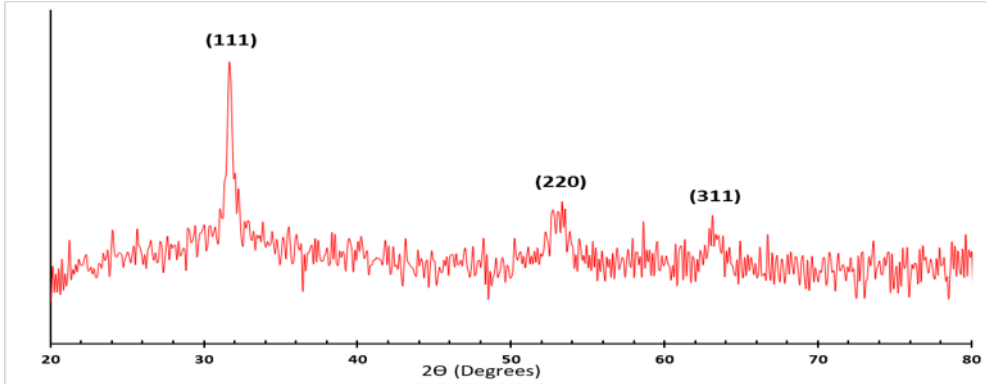
الجدول (1): يوضح بارامترات عملية الترسيب لأفلام سيلينيد الزنك ZnSe

4.2. التحقق من بنية الفيلم الرقيق:

تم التحقق من البنية البلورية للأفلام المحضرة باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) وذلك قبل إجراء القياسات الضوئية.

4.2.1. طيف انعراج الأشعة السينية (XRD) للعينة المحضرة دون معالجة حرارية (As-deposited):

نعرض في الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية XRD للعينة المحضرة قبل المعالجة الحرارية.

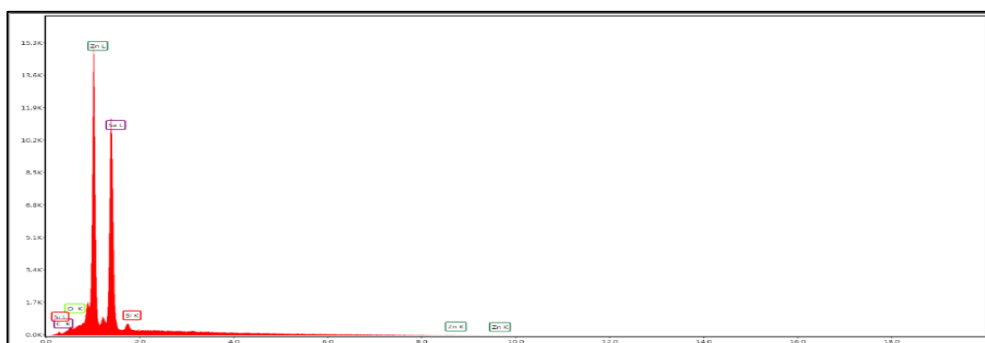


الشكل (1): طيف XRD لعينتنا المحضرة قبل التلدين الحراري

أظهر تحليل انعراج الأشعة السينية (XRD) للفيلم المحضر عند درجة حرارة الغرفة قمة انعراج حادة وواضحة عند المستوى البلوري (111)، تتوافق هذه القمة مع البنية المكعبية من نمط الزنك بليند (Zincblende) لمركب ZnSe والبطاقة المرجعية القياسية التي تحمل الرقم (JCPDS Card No. 01-080-0021) كما ظهرت قمتان أقل شدة عند المستويين البلوريين (220) و(311)، مما يؤكد أن العينة المحضرة متعددة التبلور (Polycrystalline) مع اتجاه نمو مفضل (Preferred Orientation) والذي يعود للمستوي (111) الأعلى كثافة ذرية والأقل طاقة سطحية في هذه البنية [7]. يُعزى التبلور المكعبي في الأفلام غير المُلدنة (As-deposited) إلى الشروط المثلى للترسيب: سماكة الفيلم تقع ضمن مجال السماكة (100–300) nm الكافية لتكوين بنية عالية الجودة [8] والترسيب تحت فراغ عالٍ بلغ قدره (5×10^{-6} mbar) الذي عزز حركة الذرات المترسبة وانتظامها البلوري، بالإضافة إلى نقاوة المادة الأولية (99.99%) التي قللت العيوب النقطية. هذا التضافر بين العوامل المذكورة سابقا يفسر بشكل كامل ظهور قمة (111) الحادة في طيف XRD والتي تتوافق مع الدراسات الحديثة لأفلام ZnSe عالية الجودة المحضرة بالتبخير الحراري [8].

4.2.2. المسح الضوئي باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح SEM:

أُستكمل التوصيف البنيوي للأفلام المحضرة قبل التلدين الحراري بالكشف على مورفولوجيا السطح وللتأكد من النقاوة العنصرية ونسب كل واحدة منها، نستخدم المجهر الإلكتروني الماسح المزود بتحليل طيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX). يوضح الشكل (2) طيف تحليل EDX للعينة المحضرة.



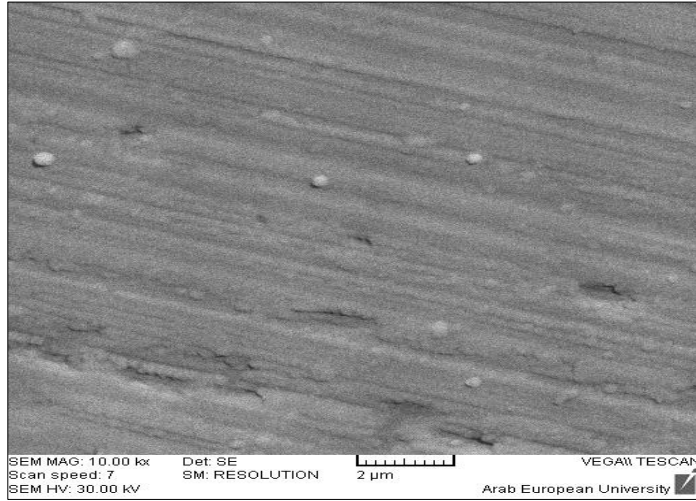
الشكل (2): طيف تحليل EDX لعينتنا المرسبة

من خلال الشكل (2) نلاحظ ظهور قمم حادة ومميزة لعنصري الزنك (Zn) والسيلينيوم (Se)، مما يؤكد ترسيب مركب ZnSe بنجاح أما القمم الضعيفة الظاهرة عند طاقات منخفضة والمُشار إليها بـ O, C, Si، فتعزى إلى الركيزة الزجاجية، حيث أن طاقة الحزمة الإلكترونية المستخدمة في هذا التحليل (20KV) سمحت باختراق الفيلم الرقيق والوصول إلى الركيزة. تُظهر النتائج نسباً ذرية متكافئة بين الزنك والسيلينيوم قريبة من 1:1 (كما هو موضح في الجدول 2)، مما يؤكد أن الفيلم المحضر قد تشكل من مركب ZnSe نقي ومتوافق مع الصيغة الكيميائية المستهدفة. نعرض في الجدول (2) النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة للعينة المحضرة.

Element	Atomic%	Weight %	Error %
Zn L	48.19	43.65	1.8
Se L	47.77	52.14	2.1
Si K	1.23	0.83	8.5
C K	2.11	1	12.3
O K	0.72	0.42	10.2

الجدول (2): النسب الوزنية والذرية للعناصر المكونة للعينة المحضرة

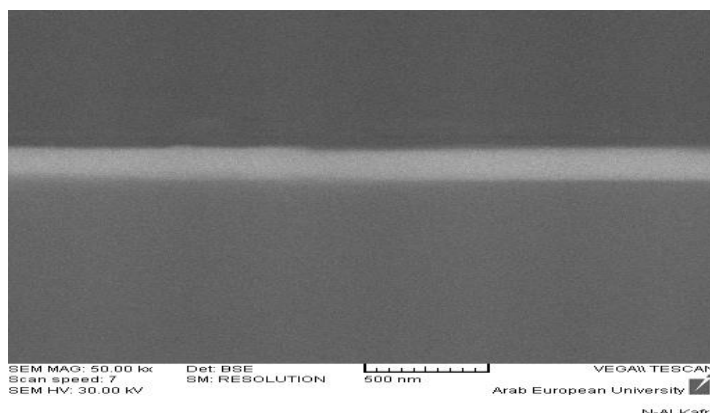
ولدراسة مورفولوجيا السطح، عُرضت صورة المجهر الإلكتروني الماسح SEM في الشكل (3)



الشكل (3): صورة لسطح العينة المرسبة (2D Surface)

تكشف صور المجهر الإلكتروني الماسح الموضحة في الشكل (3) أن سطح الفيلم عبارة عن طبقة متجانسة ومستمرة خالية من التشققات أو الفراغات الكبيرة، ويتميز بتكون حبيبات نانوية دقيقة مدمجة بشكل وثيق وموزعة بشكل منتظم وفق خطوط مستقيمة، مما يعكس جودة عالية في عملية الترسيب بالتبخير الحراري. ويرتبط هذا المظهر الحبيبي ارتباطاً وثيقاً بنتائج انعراج الأشعة السينية التي نوقشت سابقاً، فظهر قمة انعراج حادة وواضحة للمستوي البلوري (111) في طيف XRD الشكل (1) هو دليل مباشر على وجود بنية بلورية واضحة، وهو ما يتجسد ضوئياً في صورة الـ SEM على شكل هذه الحبيبات المتبلورة، فلو كان الفيلم لا بلوريا (Amorphous) كما في حالة بعض الأفلام الرقيقة غير المتبلورة لظهر السطح في صورة SEM أملساً تماماً بدون أي ملامح حبيبية مميزة وكان طيف XRD خالياً من القمم الحادة. وبالتالي فإن التوافق التام بين النتائج البنوية والنتائج المورفولوجية يؤكد بشكل قاطع أن أفلام ZnSe المحضرة في هذا العمل هي أفلاماً متعددة التبلور (Polycrystalline) ذات بنية مكعبية من نوع زنك بليند.

إن تحديد السماكة (t) بدقة يُعد شرطاً أساسياً لحساب الثوابت الضوئية (n, k) وقد أكد تصوير المقطع العرضي بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM الشكل (4) تجانس الفيلم وانتظام سماكته مما يضمن دقة وموثوقية النتائج الضوئية المستخلصة.



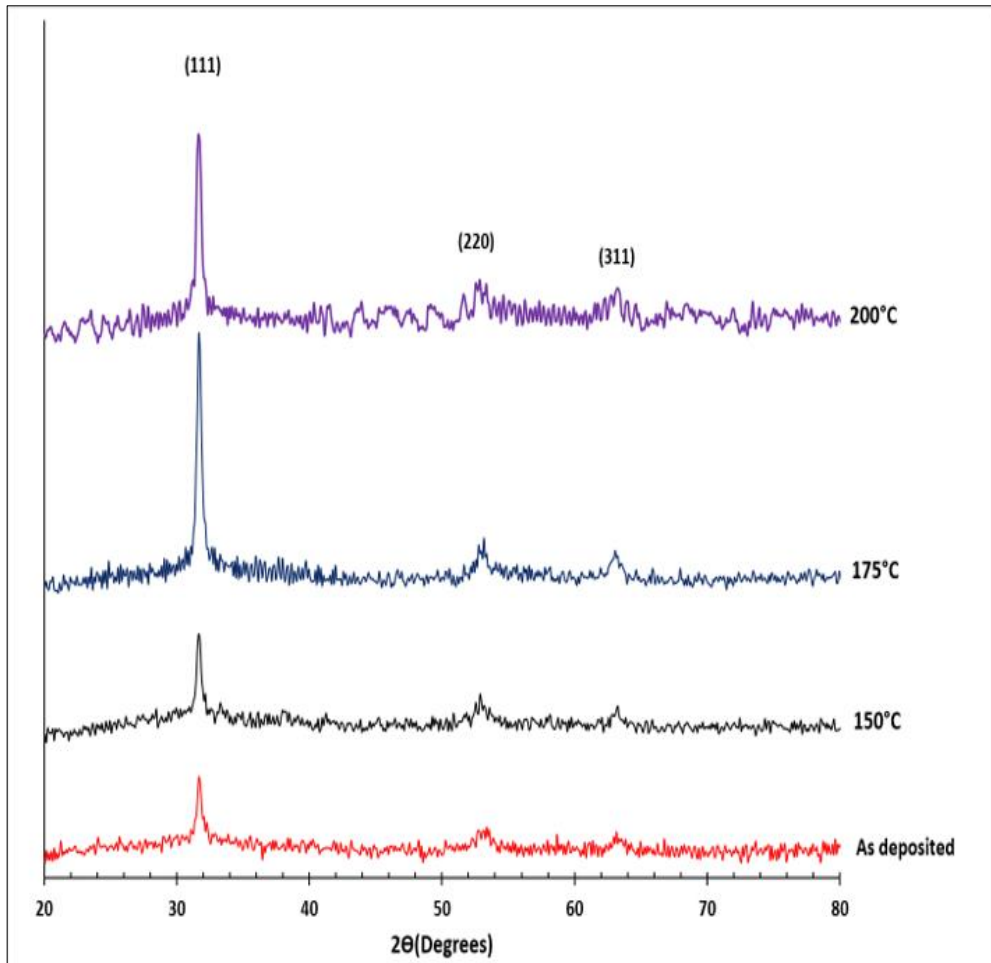
الشكل (4): صورة المقطع العرضي للعينة المحضرة

بلغت السماكة المتوسطة للفيلم المحضر 175 nm، وهي قيمة تقع ضمن المنطقة المثالية لسماكة الأفلام الرقيقة من سيلينيد الزنك (ZnSe) المخصصة للتطبيقات الإلكترونية، دون الحاجة للوصول إلى سماكات كبيرة بمرتبة الميكرومتر التي قد تزيد من الإجهادات الداخلية أو تكلفة المادة.

4.2.3. معالجة الأفلام بالتلدين الحراري:

أظهرت النتائج التجريبية في هذا العمل أن الأفلام المحضرة عند درجة حرارة الغرفة كانت متبلورة ذات بنية مكعبية (كما نوقش سابقاً)، ولكن عملية التلدين الحراري أدت إلى تحسين ملحوظ في خصائصها البنيوية. حيث بدأت مؤشرات التحسن بالظهور من درجة حرارة 150°C من خلال زيادة طفيفة في شدة قمم الانعراج، ثم ازداد هذا التحسن تدريجياً بارتفاع درجة حرارة التلدين، مما يعكس إعادة ترتيب ذري أكثر انتظاماً ونمواً للحبيبات البلورية على حساب الحدود الحبيبية. وقد أكدت أطيف انعراج الأشعة السينية (XRD) الموضحة في الشكل (5) تطابق النتائج مع البطاقة المرجعية القياسية ذات الرقم (JCPDS Card No 01-080-0021)، حيث حافظت الأفلام الملدنة على بنيتها المكعبية نوع زنك بليند (Cubic Zincblende) متعددة التبلور من أجل جميع درجات الحرارة المدروسة، وكان الاتجاه المفضل للنمو (Preferred Orientation) دائماً على طول المستوى البلوري (111)، وهو الاتجاه الأكثر كثافة ذرية واستقراراً في هذه البنية [4]. تم إجراء عملية التلدين في وسط هوائي باستخدام مرمد خاصة، برفع درجة الحرارة بخطوات مقدارها 25°C لمدة نصف ساعة لكل خطوة، وبعد الوصول لدرجة الحرارة المطلوبة، تُركت العينة داخل المرمد لتبرد ببطء حتى تصل لدرجة حرارة الغرفة قبل إجراء

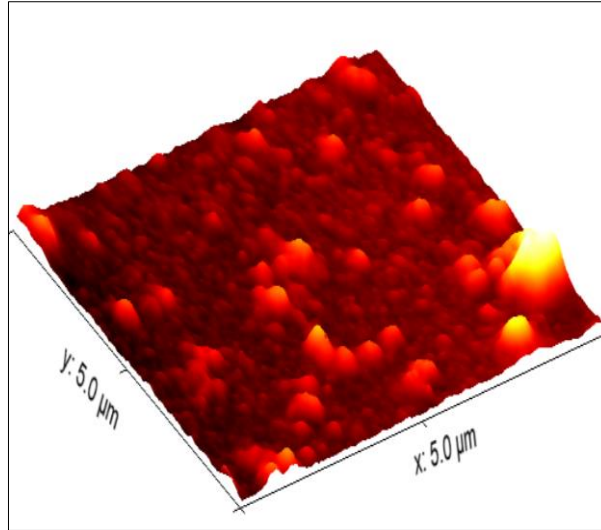
تحليل XRD. يتضح من خلال الأطياف في الشكل (5) أنه بزيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 175°C ، تزداد شدة القمة الرئيسية (111) بشكل واضح ويتناقص نصف عرض الخط الطيفي عند منتصف ارتفاعه (FWHM)، مما يؤكد بشكل قاطع زيادة التوجه البلوري (Crystallinity) وكبر حجم الحبيبات البلورية المتشكلة. وقد لوحظ أن درجة حرارة 175°C تمثل الدرجة المثلى للحصول على أعلى جودة بنيوية، بينما يؤدي تجاوز هذه الدرجة مثل (200°C) أو أعلى إلى بداية تدهور طفيف في الخصائص أو عدم وجود تحسن إضافي ذي دلالة، وقد يرتبط ذلك ببدء عمليات أكسدة سطحية محتملة تؤثر سلباً على النقاوة الضوئية المطلوبة للتطبيقات، وهذا يتوافق تماماً مع الأعمال العلمية الحديثة التي أشارت إلى أن التلدين المعتدل يحسن البنية البلورية دون تغيير الطور الأساسي للمركب.



الشكل (5): مراحل الحصول على الدرجة المثلى للتبلور.

4.2.4. التعرف على طبوغرافية السطح المتبلور:

لتقييم الخصائص المورفولوجية الدقيقة وتأثير المعالجة الحرارية على طبوغرافية السطح، تم إجراء مسح لسطح العينة المُلدنة عند الدرجة المثلى باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM) كما هو موضح في الشكل (6) .

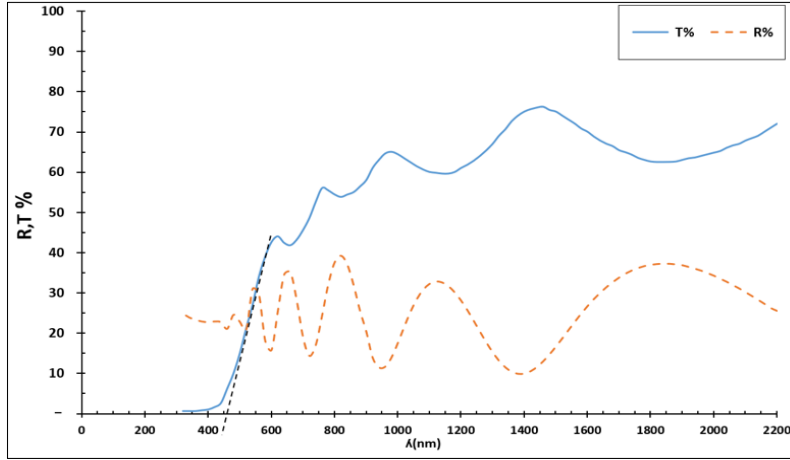


الشكل (6): صورة AFM للعينة بعد الحصول على أفضل تبلور

يُظهر الشكل (6) صورة طبوغرافية ثلاثية الأبعاد لسطح فيلم ZnSe المُلدن، حيث يتسم باستواء عام وحبيبات نانوية مدمجة أقرب للكروية وخالية من الفراغات أو التشققات، مما يعكس جودة الترسيب واستقراره الحراري، وتترتب الحبيبات في سلاسل مترابطة تتوافق مع ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح، مما يشير إلى نمو بلوري منتظم يقلل العيوب السطحية ويعزز التماسك البنيوي. ويرتبط هذا الانتظام المورفولوجي ارتباطاً بنيوياً مباشراً بنتائج انعراج الأشعة السينية، حيث يتوافق الانتظام الحبيبي والترابط السطحي مع ازدياد شدة قمة (111) وتناقص العرض عند منتصف الشدة العظمى (FWHM) ، وهو ما تؤكد دراسات حديثة تربط بين حدة القمم البلورية وانتظام السطح وانخفاض الخشونة [8]. ويُعدّ هذا المزيج من الاستواء السطحي وترابط الحبيبات عاملاً محورياً في تحسين الأداء الوظيفي للفيلم؛ إذ يقلل تشتت الضوء (داعماً للنفاذية العالية) ويحسن نقل حاملات الشحنة عبر تقليل مقاومة الحدود الحبيبية، مما يعزز جدواه كطبقة فعالة في الخلايا الشمسية والأجهزة الإلكترونية.

4.3. قياسات النفاذية والانعكاسية الضوئية للفيلم الرقيق بعد المعالجة الحرارية.

تم قياس كل من النفاذية والانعكاسية الضوئية لفيلم رقيق من المركب سيلينيد الزنك ZnSe باستخدام مقياس الطيف الضوئي في المجال الطيفي الممتد (320–2200) nm بعد الحصول على درجة التبلور المثلى.



الشكل (7): طيف النفاذية والانعكاسية للفيلم الرقيق

من الشكل (7) نلاحظ أن هناك انخفاضاً حاداً في طيف النفاذية باتجاه الأطوال الموجية القصيرة (أقل من 500 nm تقريباً)، يشير هذا الانخفاض الحاد إلى بدء امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الكافية لإثارة الإلكترونات من منطقة التكافؤ (v) إلى منطقة الناقلة (c)، وهو ما يعبر عن حافة الامتصاص الأساسية للمادة نصف الناقلة، وللتحديد الأولي لحافة الامتصاص من خلال طيف النفاذية نلاحظ أن امتصاصاً حاداً يبدأ عند طول موجة ($\lambda = 465\text{nm}$) تقريباً في الفيلم المدروس لدينا والموافقة لطاقة فوتون ($\hbar\omega = 2.66\text{eV}$) والذي نراه إشارة أولية على عرض الفجوة الطاقية، والذي نتوقع توافقه مع بدء الانتقالات الالكترونية وظهور الناقلة الضوئية والمؤكد في النتائج النظرية [9]. أما في المنطقة المرئية وتحت الحمراء (550-2200)nm تتراوح قيمة النفاذية بين 55% و 80% كمتوسط، مع وجود تذبذبات واضحة تعود إلى الانعكاسات المتعددة المرتبطة بأهداب تداخل الضوء (Interference Fringes) ضمن الفيلم الرقيق الامر الذي يدل على تجانس السماكة و نعومة السطح العلوي والسفلي للفيلم وجودة التبلور وتقليل التشننت الضوئي الناتج عن الخشونة السطحية. بالنسبة لطيف الانعكاسية فإنه

يظهر قيماً تتراوح بين 10% و 40%، مع تذبذبات معاكسة في الطور لطيف النفاذية، وهو سلوك متوقع للأفلام الرقيقة الشفافة على ركائز شفافة أو شبه شفافة.

5. النتائج والمناقشة للدراسة الضوئية:

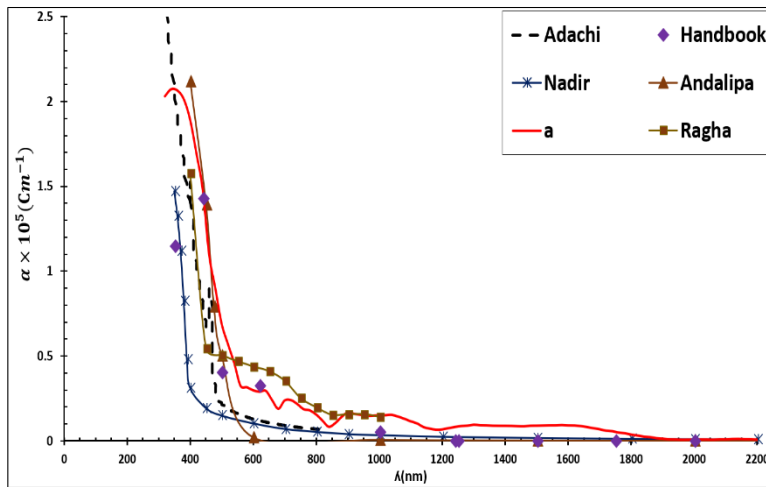
لدراسة الخصائص الضوئية لفيلم ZnSe بدقة، انطلقنا من مفهوم تابع العزل الكهربائي العقدي $\tilde{\epsilon}(\omega)$ الذي يصف استجابة المادة للإشعاع الكهرومغناطيسي. وبناءً عليه، قمنا بتعيين معامل التخماد $k(\omega)$ وقرينة الانكسار $n(\omega)$ من خلال قياسات النفاذية والانعكاسية الضوئية مما يمهّد لحساب باقي الثوابت الضوئية ذات الأهمية الفيزيائية.

5.1. حساب معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$:

تم حساب معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ للفيلم الرقيق بالاعتماد على قيم النفاذية (T) والانعكاسية (R) المقاسة، وذلك باستخدام العلاقة (1) [10]:

$$\alpha_{abs}(\omega) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (1)$$

حيث (t) تمثل سماكة الفيلم المدروس مقدرة بالسنتيمتر، ندرج في الشكل (8) معامل الامتصاص المحسوب للفيلم والمشار إليه بالخط الأحمر المستمر، مقارنةً بالقيم المأخوذة من الأدبيات العلمية السابقة [11] Handbook، [12] Adachi، [5] Nadir، [4] Andalipa، [13] Raghu، للتحقق من دقة نتائجنا التجريبية ومطابقة السلوك العام للمادة.



الشكل (8): معامل الامتصاص للفيلم الرقيق مقارنة مع بعض المراجع العلمية

يتضح من الشكل (8) وجود توافق جيد بين السلوك العام والقيم المطلقة لمعامل الامتصاص في دراستنا والنتائج المنشورة سابقاً أما الفروق الطفيفة الملحوظة في القيم فيمكن عزوها إلى الاختلافات في شروط تحضير الأفلام (مثل طريقة الترسيب، درجة حرارة ونوع الركيزة المستخدمة، شروط التلدين، نقاوة المواد الأولية التي حُضرت منها الأفلام)، نلاحظ أن معامل الامتصاص يرتفع بشكل حاد في المنطقة الطيفية المرئية وفوق البنفسجية القريبة، ليصل إلى قيم عالية تتجاوز 10^5 cm^{-1} ، مما يعكس الكفاءة العالية للمادة في امتصاص الضوء عند طاقات أكبر من الفجوة الطاقية. كما يتوافق بدء الارتفاع الحاد في معامل الامتصاص إلى حد كبير مع موقع حافة الامتصاص الأساسية المستنتجة سابقاً من طيف النفاذية، الامر الذي يدل على انسجام طرائق الحساب المستخدمة.

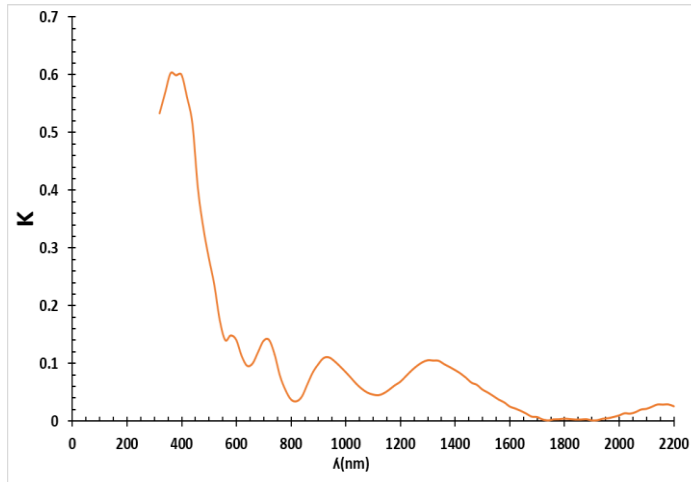
5.2. حساب معامل التخماد $k(\omega)$:

بعد حساب معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ ومقارنته مع الاعمال العلمية، يمكن استنتاج معامل التخماد (Extinction Coefficient) $k(\omega)$ والذي يمثل الجزء التخيلي لقريبة الانكسار العقدية للمادة من خلال العلاقة (2) [14]:

$$k(\omega) = \frac{c\alpha_{abs}(\omega)}{2\omega} \quad \text{أو} \quad k(\lambda) = \frac{\lambda\alpha_{abs}(\lambda)}{4\pi} \quad (2)$$

حيث أن c : سرعة الضوء في الخلاء، λ : الطول الموجي للضوء الساقط على العينة و α : معامل الامتصاص المحسوب سابقاً.

تُعد هذه العلاقة صلة وصل فيزيائية هامة، فهي تربط بين معامل امتصاص الضوء الكلي للفيلم المدروس (α) وبين الثابت الضوئي الهام (k)، الذي يصف قدرة تبديد الطاقة الضوئية في المادة.



الشكل (9): معامل التخماد للفيلم الرقيق

من خلال الشكل السابق (9) يمكن ملاحظة السمات الرئيسية التالية لسلوك معامل التخماد: في منطقة الشفافية (الأطوال الموجية الأكبر من 500 nm) تظهر قيم معامل التخماد منخفضة جداً، مما يعكس ضعف امتصاص المادة للفوتونات ذات الطاقة الأقل من الفجوة الطاقية. هذا السلوك ينسجم مع الطبيعة شبه الشفافة للفيلم في مجال الأمواج الحمراء والمجال تحت الأحمر القريب، ويدل على جودة الفيلم وقلة العيوب الممتصة للضوء في هذه المنطقة الطيفية. في منطقة الامتصاص الأساسي (الأطوال الموجية الأقل من 500 nm) يرتفع معامل التخماد بشكل حاد وسريع مع تناقص الطول الموجي، ليصل إلى قيم عالية تتجاوز 0.6، يشير هذا الارتفاع الحاد إلى أن فوتونات الضوء في هذا المجال تمتلك طاقة كافية للتغلب على حاجز فجوة الطاقة وإثارة الإلكترونات من منطقة التكافؤ إلى منطقة الناقلة بكفاءة عالية. كما نلاحظ أن طيف معامل التخماد يعكس تماماً نفس السلوك الطيفي لمعامل الامتصاص، حيث تتطابق مواقع حافة الارتفاع الحاد لكلا المعاملين، مما يؤكد مصداقية الحسابات ودقة البيانات التجريبية المستخلصة من طيفي النفاذية والانعكاسية.

5.3. حساب قرينة الانكسار $n(\lambda)$:

لحساب قرينة الانكسار في بحثنا الحالي استخدمنا ذات الطريقة التي اتبعناها في البحث [15] والتي تبني على الأساس النظري لعلاقات كرامرز-كرونيغ التي تربط الجزئين الحقيقي والتخيلي

لتابع العزل الكهربائي العقدي ($\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$). ومايلبي هدفنا من هذه العلاقات هو المعادلة التالية [9]:

$$\epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (3)$$

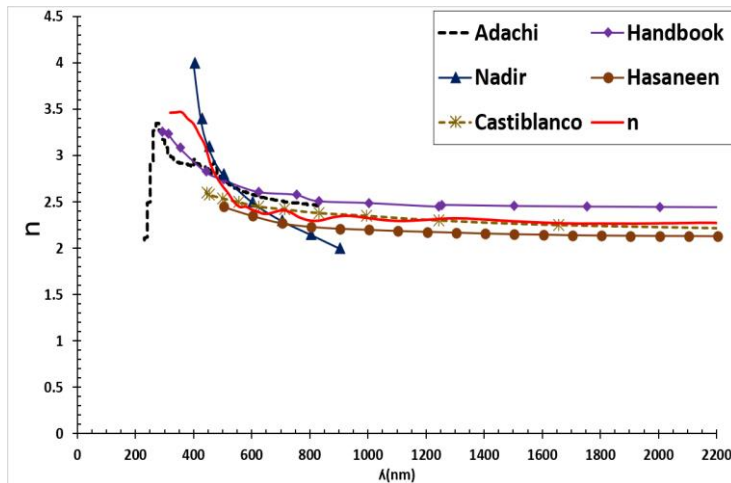
حيث أن ω_0 التردد الذاتي للمهتز الموافق لقمة الامتصاص. وباعتبار أن $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ و $\epsilon_2 = 2nk$ يمكن التوصل إلى علاقة تربط بين n و k [9] كما في الشكل التالي:

$$n(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \cdot k(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (4)$$

وباستخدام العلاقة (2) أمكن الانتقال إلى العلاقة (5) التالية [15]:

$$n(\lambda_0) - 1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\lambda)}{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}} d\lambda \quad (5)$$

وهي نتيجة متوافقة مع المرجع [16]، حيث أن λ_0 الموافقة لقمة الامتصاص. ندرج في الشكل (10) قيم قرينة الانكسار المحسوبة لدينا والمشار إليها بالخط الأحمر المستمر ومقارنتها مع نتائج أخرى في بعض الاعمال العلمية معه، [11] Handbook، [12] Adachi، [5] Nadir، [17] Hasaneen، [18] Castiblanco للتحقق من السلوك والقيم التجريبية.



الشكل (10): طيف قرينة الانكسار $n(\lambda)$ لفيلم ZnSe مقارنةً مع بيانات مرجعية

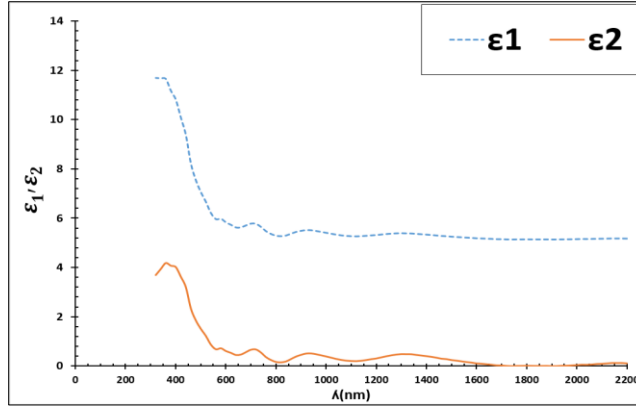
يُظهر الشكل (10) سلوكاً نموذجياً للتبدد الضوئي في فيلم ZnSe في المنطقة الشفافة (الأطوال الموجية الأكبر من قمة الامتصاص، حيث تتناقص قرينة الانكسار $n(\lambda)$ تدريجياً مع زيادة الطول الموجي، وهو ما يُعرف بالتبدد النظامي (Normal Dispersion)، وينجم عن استجابة الإلكترونات المرتبطة للحقل الكهربائي للموجة الضوئية بعيداً عن ترددات التجاوب. أما في منطقة الامتصاص الأساسية أي الأطوال الموجية الأقل من قمة الامتصاص فإن $n(\lambda)$ تبدأ بالارتفاع مع زيادة الطول الموجي، وهو سلوك يُصنف كتبدد شاذ (Anomalous Dispersion)، هذا السلوك يتوافق تماماً مع التوقعات النظرية لمواد أنصاف النواقل. فمن الناحية الكمية على سبيل المثال، تبلغ قيمة قرينة الانكسار لدينا عند الطول الموجي 632.8 nm حوالي 2.58، وهي قريبة جداً من القيم المرجعية المسجلة لأفلام ZnSe البلورية عالية الجودة (مثل 2.55–2.60) حسب أحد الأدبيات [19]. مما يؤكد جودة الفيلم وخلوه من العيوب المحسوسة المؤثرة على الخصائص الضوئية. كما يلاحظ تطابقاً جيداً بين نتائجنا والبيانات المرجعية في المجال الطيفي (2200–500 nm) أما في المنطقة فوق البنفسجية الأقل من 400 nm، فإن الاختلافات المرصودة قد تعزى إلى زيادة حساسية القياسات في منطقة الامتصاص العالي، أو إلى اختلافات في شروط تحضير العينات المرجعية (مثل سمك الفيلم وطريقة الترسيب وطرائق الحساب). وبشكل عام، فإن التطابق الجيد في المنطقة المرئية وتحت الحمراء يدعم استخدام أفلام ZnSe المُحضرة في التطبيقات الضوئية المتقدمة.

5.4. الجزءان الحقيقي والتخيلي لتابع العزل الكهربائي العقدي $\tilde{\epsilon}(\omega)$:

يُشتق تابع العزل الكهربائي العقدي $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ من قيم قرينة الانكسار $n(\lambda)$ ومعامل التخميد $k(\lambda)$ المحسوبة سابقاً، وذلك عبر العلاقات الأساسية:

$$\epsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad \text{و} \quad \epsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda)k(\lambda)$$

يُظهر الشكل (11) طيفي الجزأين الحقيقي والتخيلي لفيلم ZnSe عند درجة التبلور المثلى.



الشكل (11): طيف الجزأين الحقيقي ϵ_1 والتخيلي ϵ_2 لتابع العزل الكهربائي لفيلم ZnSe

من خلال تحليل الشكل (11) نلاحظ أنه يشير إلى سلوك ضوئي نموذجي لمادة نصف ناقلة ذات فجوة طاقة مباشرة واسعة (Wide Direct Band Gap)، كما هو موثق لأنصاف النواقل من المجموعة (II-VI) مثل ZnSe [14]، نلاحظ وجود قمة حادة لكل من ϵ_1 و ϵ_2 في المنطقة الطيفية بين (300-400nm) المنطقة القريبة من فوق البنفسجية والمرئية الزرقاء، بينما تتناقص القيم بشكل ملحوظ وتستقر في منطقة الأشعة تحت الحمراء الأطول من 700 nm.

5.4.1. تفسير سلوك كل من ϵ_1 و ϵ_2 الجزأين الحقيقي والتخيلي لتابع العزل الكهربائي العقدي:

قبل الشروع في تفسير سلوك كل من ϵ_1 و ϵ_2 في عيناتنا اعتماداً على الانتقالات ما بين المناطق في ميكانيك الكم؛ نلقي نظرة على ماهية كل من ϵ_1 و ϵ_2 .

أولاً: الجزء الحقيقي ϵ_1 : يمثل قدرة المادة على تخزين الطاقة الكهربائية نتيجة استقطاب الشحنات المرتبطة تحت تأثير الحقل الكهربائي للفوتون الساقط وهنا نميز:

- في المنطقة الشفافة : $\lambda > 700 \text{ nm}$ تكون قيمة ϵ_1 موجبة وثابتة نسبياً حوالي (5-5.5)، مما يعكس الاستقطابية الإلكترونية المستقرة للمادة بعيداً عن ترددات التجاوب، وهي قيمة تتوافق مع أدبيات ZnSe البلوري، [14].

- بالقرب من حافة الامتصاص ($\sim 486 \text{ nm}$) ، ترتفع قيمة ϵ_1 بسرعة لتصل إلى ذروتها (~ 11.8)، وهو سلوك ناتج عن التجاوب الإلكتروني عندما تقترب طاقة الفوتون من طاقة الفجوة الطاقية E_g .

- بعد تجاوز الذروة ($\lambda < 486 \text{ nm}$)، تبدأ ϵ_1 بالانخفاض، وهو ما يميز سلوك المواد نصف الناقلة عند ترددات أعلى من تردد التجاوب الأساسي، ويتوافق هذا السلوك مع نموذج المذبذب اللورنتزي (Lorentz Oscillator) [14].

ثانياً: الجزء التخليوي ϵ_2 : يصف فقدان الطاقة (المبددة) داخل الوسط الناتج عند امتصاصه للفوتونات وانتقال الإلكترونات من منطقة التكافؤ إلى منطقة الناقلة. تظهر قمة واضحة لـ ϵ_2 عند طول موجي يقع في المجال ($300-400 \text{ nm}$) وتشير إلى حدوث انتقالات إلكترونية قوية (Strong Optical Transitions).

5.4.2. تحليل سلوك ϵ_2 من خلال مبادئ ميكانيك الكم:

يمكن تفسير ما نلاحظه في سلوك ϵ_2 اعتماداً على الانتقالات ما بين المناطق في ميكانيك الكم فمن العلاقة التالية يتبين أن $\epsilon_2(\omega)$ تتناسب طردياً مع $\alpha_{abs}(\omega)$ [9]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{nc}{\omega} \alpha(\omega) \quad (6)$$

حيث أن n : قرينة الانكسار و c : سرعة الضوء في الخلاء.

بالاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم في حالة الانتقالات المباشرة ما بين المناطق يتبين أن معامل الامتصاص يتناسب مع كثافة احتمال انتقال الإلكترونات من منطقة التكافؤ (v) إلى منطقة الناقلة (c) كما يلي [9]:

$$\alpha_{abs}(\omega) \sim \rho_{cv}(\hbar\omega) \sim \frac{m_0 E_g}{2} \cdot \frac{m_0}{m^*} \quad (7)$$

ρ_{cv} : كثافة احتمال انتقال الإلكترونات بين المنطقتين (v) و (c)

E_g : عرض الفجوة الطاقية، m_0 : كتلة الإلكترون الحر، m^* : الكتلة الفعالة.

أي أن $\epsilon_2(\omega)$ تتناسب طردياً مع ρ_{cv} ويمكن أن تأخذ الشكل التالي كما في العلاقة التالية [9]:

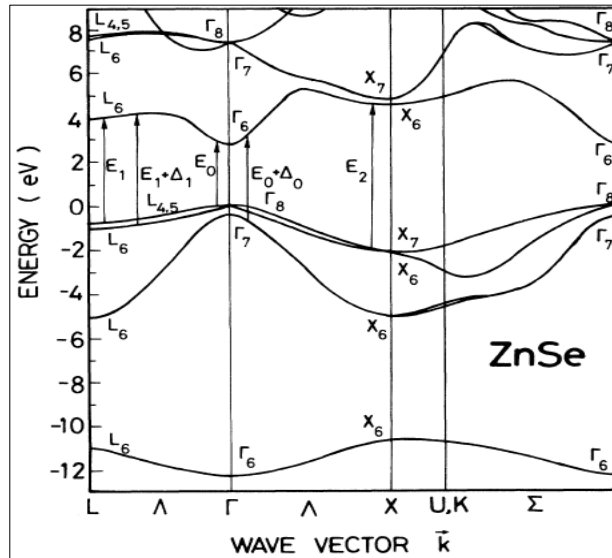
:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{8\pi^2 e^2 \hbar}{m\omega} \right) f_{cv} \rho_{cv}(\hbar\omega) \quad (8)$$

f_{cv} : كمية دون أبعاد تسمى قوة الهزاز وتمثل عدد الالكترونات المشاركة بالاهتزاز. فإذن القيمة الأساسية المؤثرة في α و ε_2 هي كثافة اتصال الحالات:

$$\rho_{cv}(\hbar\omega) = \frac{2}{8\pi^3} \int_s \frac{ds}{\nabla_k(E_c - E_v)|_{E_c - E_v = \hbar\omega}} \quad (9)$$

يمثل المقام في التكامل السطحي تدرج (Gradient) الفرق $(E_c - E_v)$ عند طاقة الفونون $\hbar\omega$. أي أن تسائراً أكبر بين سويتي E_v و E_c يؤدي إلى تدرج لتغير الطاقة $(E_c - E_v)$ صغير جداً الامر الذي يؤدي إلى كثافة احتمال انتقال الالكترونات أعظمية ونحصل على قيمة أعظمية لـ $\varepsilon_2(\omega)$ عند طاقة محددة للفوتونات الواردة عند نقطة محددة من منطقة برنولي تسمى نقطة حرجة وهي كثيراً ما توافق طاقة مساوية لعرض الفجوة الطاقية (الممثلة بـ E_0 على المخطط الطاقى) تتوافق هذه المناقشة مع المخطط الطاقى للمركب ZnSe شكل (12) [12]، حيث أن النقطة الحرجة تُمثل في النقطة Γ .



الشكل (12): المخطط الطاقى لسيلينيد الزنك

يشير الشكل السابق بوضوح إلى أن تسائراً كبيراً لسويات الطاقة في المنطقتين E_v و E_c في نقطة قريبة من قمة E_v وقاع E_c عند النقطتين Γ_6 و Γ_7 وهذا التساير (أي تدرج صغير) أدى

إلى زيادة كبيرة في ρ_{cv} وبالتالي في معامل الامتصاص (a) و ε_2 ومن أجل قيمة محددة $\hbar\omega$ وهي توافق إلى حد كبير مع E_g [20] ، من الشكل السابق أيضا نلاحظ كلما ابتعدنا نحو اليمين تتباعد السطوح E_v عن سطوح E_c وبالتالي تدرج $(E_c - E_v)$ يكون كبيرا وتتناقص ρ_{cv} أي أن انتقالا اقل للإلكترونات وانخفاضا في كل من قيمة الامتصاص (a) وقيمة $\varepsilon_2(\omega)$ الموضحة من سلوك $a_{abs}(\omega)$ و $\varepsilon_2(\omega)$

5.5. الناقلية الضوئية في أفلام سيلينيد الزنك بعد المعالجة الحرارية:

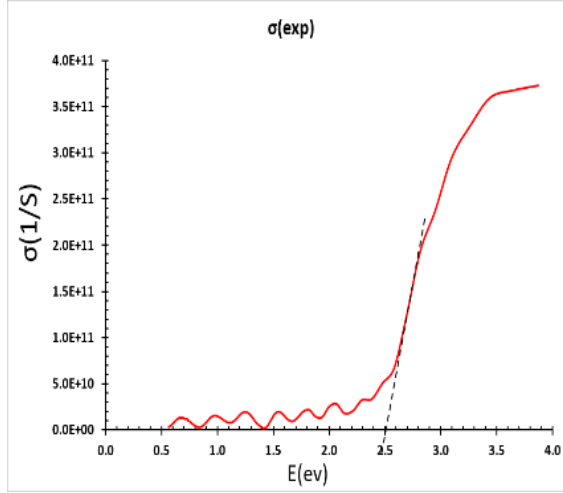
تُعد الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ من الثوابت الضوئية الديناميكية الهامة، والتي تعبر عن قدرة المادة على استجابة الشحنات الحرة للحقل الكهربائي المتغير للضوء الساقط على العينة. ترتبط هذه الكمية $\sigma(\omega)$ ارتباطاً وثيقاً بالجزء التخيلي لتابع العزل الكهربائي $\varepsilon_2(\omega)$ ، حيث تمثل مقياساً لمعدل تبدد الطاقة الضوئية داخل الوسط عبر آليات الامتصاص الإلكتروني [14]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2(\omega) \quad (10)$$

وبما أن $\varepsilon_2 = \frac{nc}{\omega} \alpha$ نحصل على علاقة مباشرة تربط الناقلية الضوئية بمعامل الامتصاص كما في العلاقة:

$$\sigma(\omega) = \frac{nc}{4\pi} \alpha(\omega) \quad (11)$$

توضح هذه العلاقة وبالرجوع إلى الفقرة 5.4.2 أن $\sigma(\omega)$ متناسبة طردا مع ρ_{cv} كثافة احتمال انتقال الإلكترونات بين المنطقتين (c) و (v). تم استخدام العلاقة (11) لحساب طيف الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ لفيلم ZnSe المُحضر عند درجة التبلور المثلى والنتائج موضحة في الشكل (13).



الشكل (13): الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ لفيلم ZnSe

يُظهر الشكل (13) سلوكاً طيفياً مميزاً يتوافق تماماً مع الخصائص الإلكترونية العامة لأنصاف النواقل ذات الفجوة الطاقية الواسعة. نلاحظ أن قيمة $\sigma(\omega)$ تكون مهملة أو قريبة من الصفر في منطقة الأطوال الموجية الطويلة (الطاقات المنخفضة $E < 2.5$ eV)، مما يعكس شفافية المادة في مجال الأشعة تحت الحمراء والمرئي الأحمر بسبب عدم كفاية طاقة الفوتونات لإثارة الإلكترونات عبر الفجوة الطاقية. عندما تصل طاقة الفوتون الساقط $\hbar\omega$ إلى قيمة حرجية محددة، تبدأ قيمة $\sigma(\omega)$ بالارتفاع الحاد والمفاجئ. يشير هذا السلوك إلى بداية الانتقالات الإلكترونية الأساسية Fundamental Electronic Transitions من قمة منطقة التكافؤ Valence Band Maximum إلى قاع حزمة الناقلية Conduction Band Minimum كما في المخطط الطاقى عند النقطة Γ شكل (12) وفقاً لمبادئ ميكانيك الكم، لا تتحقق هذه الانتقالات إلا عندما تكون طاقة الفوتون مساوية أو أكبر من عرض الفجوة الطاقية E_g للمادة [2]. لتحديد قيمة E_g بدقة، تم تحديد نقطة الانعطاف الحادة إلى الأعلى في منحنى $\sigma(\omega)$ ومدّ الجزء الخطي لينقطع مع محور الطاقة. يُستنتج من الشكل (13) أن الناقلية الضوئية تبدأ بالظهور بشكل فعال عند طاقة تقارب ($E_g = 2.52$ eV) وهذه القيمة للفيلم الرقيق تتقارب إلى حد كبير مع المعطيات المرجعية المسجلة لمركب ZnSe البلوري ذو الفجوة المباشرة عند درجة حرارة الغرفة (2.5 eV – 2.70 eV)، كما هو موثق في الأدبيات العلمية والشكل (12) الخاص بالبنية الطاقية لـ ZnSe [12]. إن هذا التطابق الدقيق بين قيمة الفجوة الطاقية المستخلصة من طيف الناقلية الضوئية وتلك المستنتجة من أطياف T و ϵ_2 و α يؤكد مصداقية النموذج الحسابي وجودة

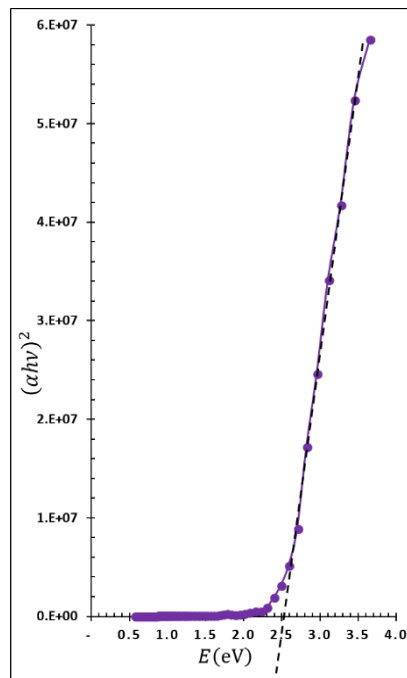
الفيلم المُحضّر ويدعم الاستنتاج بأن معالجة الفيلم حرارياً عند 175°C أدت إلى تحسين البنية البلورية، مما نتج عنه فجوة طاقة مباشرة واضحة ومناسبة للتطبيقات الضوئية والإلكترونية في منطقة الأزرق والأخضر من الطيف المرئي، مثل الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) وكواشف الأشعة فوق البنفسجية.

5.6. عرض الفجوة الطاقية (Band Gap):

بما أن مركب ZnSe يُصنف كنصف ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة كما هو مؤكد في الأدبيات الخاصة بالبنية الطاقية لـ ZnSe [21]، فإن الانتقالات الإلكترونية المسموحة بين منطقة التكافؤ ومنطقة الناقلة تخضع لعلاقة Tauc التالية للانتقالات المباشرة المسموحة:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (12)$$

حيث $h\nu$: طاقة الفوتون الساقط، h : ثابت بلانك، B : ثابت يعتمد على خصائص المادة. تم رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $h\nu$ ، وهي موضحة في الشكل (14) يتم تحديد قيمة الفجوة الطاقية E_g بيانياً من خلال تقاطع الجزء الخطي المستقيم من المنحني مع محور الطاقة ($h\nu$).



الشكل (14): مخطط Tauc لتحديد الفجوة الطاقية المباشرة لفيلم ZnSe

من خلال الشكل (14)، نلاحظ وجود منطقة خطية واضحة وحادة في طيف الطاقة العالية بين (2.5 و 3.5 eV). بتطبيق طريقة الاستقراء الخطي (Linear Extrapolation) للجزء المستقيم من المنحنى، وجدنا أن تقاطعه مع محور الطاقة يعطي قيمة للفجوة الطاقية تساوي ($E_g=2.52\text{eV}$) هذه القيمة تتقارب من القيم المرجعية المسجلة لمركب ZnSe البلوري عند درجة حرارة الغرفة (300 K)، والتي تتراوح بين 2.5-2.7 eV حسب البيانات الواردة في الأدبيات العلمية [17]. إن الحصول على قيمة ($E_g \approx 2.52\text{ eV}$) يؤكد نجاح عملية التلدين الحراري عند 175°C في إنتاج فيلم ZnSe ببنية بلورية جيدة ونقاوة عالية. فعلى عكس المواد التي قد تظهر انزياحاً كبيراً في الفجوة بسبب العيوب أو الإجهادات الشديدة، فإن فيلم ZnSe المدروس يحافظ على قيمة فجوة قريبة جداً من القيمة النظرية للبلورة الأحادية. يُعزى ذلك إلى أن المعالجة الحرارية ساهمت في تحسين ترتيب الذرات وتقليل العيوب البنيوية (مثل فراغات الزنك V_{Zn} وفراغات السيلينيوم V_{Se})، مما أدى إلى استعادة الخصائص الإلكترونية المميزة لـ ZnSe كمادة مثالية للتطبيقات الضوئية في المنطقة الأزرق والأخضر.

لمقارنة نتائجنا مع الأعمال العلمية السابقة، ندرج الجدول التالي الذي يوضح التقارب الكبير بين قيمتنا والبيانات المنشورة:

المرجع	طريقة التحضير	قيمة الفجوة الطاقية E_g
(This Work)	تبخير حراري	2.52eV
Khairnar. [17]	تبخير حراري	(2.2 – 2.6) eV
Khan [22]	تبخير حراري	(2.45 – 2.54) eV
Castiblanco [18]	تبخير حراري (TMM)	(~2.65) eV
Venkatachalam [21]	تبخير حراري	(2.60 – 2.72) eV

الجدول (3): مقارنة قيمة الفجوة الطاقية E_g لفيلم ZnSe مع أعمال علمية سابقة

يتبين من الجدول تقارباً ممتازاً بين نتيجتنا التجريبية (2.52 eV) والقيم المرجعية القياسية، مما يدعم مصداقية القياسات الضوئية ودقة تطبيق نموذج Tauc إلى حد معقول في توصيف خصائص أفلام سيلينيد الزنك المحضرة في هذا البحث.

6. الاستنتاجات:

1. أثبتت تقنية التبخير الحراري فعاليتها في تحضير أفلام ZnSe متجانسة ذات بنية مكعبية مستقرة حتى في الحالة غير المُلدنة (As-deposited)، حيث أدت المعالجة الحرارية عند درجة 175°C للوصول إلى الشروط المثلى لتعزيز جودة التبلور وزيادة حجم الحبيبات وتقليل العيوب الشبكية دون إحداث تدهور حراري في بنية الفيلم.
2. تميزت الأفلام بفجوة طاقة مباشرة (Direct Band Gap) قيمتها 2.52~ eV، وتتوافق قيم ثوابت العزل الكهربائي (ϵ_1 و ϵ_2) مع السلوك النموذجي لمواد المجموعة (II-VI)، حيث تعكس القمم الواضحة في المجال (300-400) nm انتقالات إلكترونية قوية؛ ويعزى الانزياح الطفيف في الفجوة الطاقية نحو الأحمر مقارنة بالبلورة الأحادية لكون عينتنا فيلم رقيق متعدد التبلور.
3. أظهرت الأفلام نفاذية عالية في المناطق المرئية وتحت الحمراء، مع امتصاص قوي في المنطقة الزرقاء/الخضراء (الأشعة فوق البنفسجية القريبة)، مما يجعلها مرشحة مثالية لتطبيقات متقدمة مثل الطلاءات المانعة للانعكاس، المرشحات الضوئية الانتقائية، وكواشف الأشعة فوق البنفسجية.
4. إن تحليل النتائج بطريقة الدمج بين المفاهيم الضوئية الكلاسيكية ومبادئ ميكانيك الكم تقدم آلية ممكنة لتفسير واضح لسلوك الاستجابة الضوئية لأفلام المركب ZnSe

7. التوصيات

1. الانتقال إلى تقنيات ترسيب متقدمة مثل (MOCVD أو MBE) لتقليل كثافة العيوب البلورية والاقتراب بالفجوة الطاقية من قيمتها النظرية (2.7 eV)، مع إجراء قياسات كهربائية مباشرة (تأثير هول) لتحديد نوع وتركيز حاملات الشحنة، والتحقق تجريبياً من مستويات العيوب النقطية (V_{Zn} , V_{Se}) المستخلصة من التحليلات البصرية.
2. دراسة تأثير الاشابة بعناصر انتقالية (Cr, Fe) أو عناصر المجموعة الثالثة (Al) لضبط الفجوة الطاقية وتحسين الناقلية الكهربائية بما يخدم تطبيقات الليزر و LEDs عالية الكفاءة، بالإضافة إلى استكشاف تصميم هياكل متعددة الطبقات مع مواد مثل ZnS أو CdSe للاستفادة من شفافية ZnSe في الأشعة تحت الحمراء لتعزيز كفاءة الخلايا الشمسية والمرايا الانعكاسية.

3. تصنيع وصلة الكترونية نموذج Metal ZnSe Metal (Diode) ودراسة ميزاتها الالكترونية (I-V) في الظلمة وعند التعرض للضوء.

8.المراجع

- [1] BABATUNDE. R, ODUNAIKE. R, TALABI. A, and ADELEKE. A, 2020– Synthesis and characterization of ZnSe thin films deposited by thermal vacuum evaporation method for photovoltaic application. Applied Journal of Environmental Engineering Science, Vol. 6, 227–237
- [2] BHUIYAN. M, MIAH. M, and BEGUM. J, 2012– Substrate temperature effect on the structural and optical properties of ZnSe thin films. Journal of Bangladesh Academy of Sciences, Vol. 36, 233–240.
- [3] EZEMA. F, EKWEALOR. A, and OSUJI. R, 2006– Effect of thermal annealing on the band gap and optical properties of chemical bath deposited ZnSe thin films. Turkish Journal of Physics, Vol. 30, 157–163.
- [4] ISLAM. A, DAS. C, CHOUDHURY. S, SHARMIN. M, and BEGUM. T, 2014– Structural and optical characterization of vacuum evaporated zinc selenide thin films. European Scientific Journal, Vol. 10, 241–253.
- [5] HABUBI. N, JABBAR. A, and CHIAD. S, 2011– Structural and optical properties of ZnSe thin films. Atti della "Fondazione Giorgio Ronchi", Vol. 66, 333–340.
- [6] KALITA. P, SARMA. B, and DAS. H, 2000– Structural characterization of vacuum evaporated ZnSe thin films. Bulletin of Materials Science, Vol. 23, 313–317.

- [7] BACAKSIZ. E, AKSU. S, POLAT. I, YILMAZ. S, and ALTUNBAS. M, 2009– The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal–evaporated ZnSe thin films. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 487, 280–285.
- [8] OKEREKE. N, EZENWA. I, and EKPUNOBI. A, 2011– Effect of thickness on the optical properties of zinc selenide thin films. Journal of Non–Oxide Glasses, Vol. 3, 105–111.
- [9] DRESSEL. M, and GRÜNER. G, 2002– Electrodynamics of solids: Optical properties of electrons in matter. Cambridge UniVersity Press, Cambridge, 464.
- [10] AL–ABDULLAH. R, KSIBE. A, ALISSA. H, 2020– Study of absorption coefficient α depending on reflectance R_m and transmittance T_m spectrums of a thin film of AlSb compound and determine its bandgap E_g . Journal of Homs UniVersity, Vol. 42(12), 145–170.
- [11] PALIK. E. D, 1995– Handbook of optical constants of solids. Academic Press, Orlando, Florida, 1096.
- [12] ADACHI. S, 1991– Optical properties of ZnSe. Physical Review B, Vol. 43(12), 9569–9577.
- [13] RAGHU. P, NAVEEN. C. S, SANJEEV. G, and MAHESH. H. M, 2013– Thickness dependent optical properties of ZnSe thin films. International Journal of Engineering Research & Technology, Vol. 2(11), 3568–3572.
- [14] CHOWDHURY. M. T, ZUBAIR. M. A, TAKEDA. H, HUSSAIN. K. M. A, and ISLAM. M. F, 2017– Optical and structural characterization

of ZnSe thin film fabricated by thermal vapour deposition technique. AIMS Materials Science, Vol. 4(5), 1095–1121.

[15] KSIBE. A, AL-ABDULLAH. R, ALALES.A, 2026– Photoresponse study of selenium (Se) thin films prepared by the electron beam method. Journal of Homs University,Accept(25/5/2026) 1–30.

[16]VASKO. A, 1970– Optical constants of amorphous selenium from X-rays to the far infrared. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 3, 225–233.

[17] HASANEEN. M, ALROWAILI. Z, and MOHAMED. W, 2020– Structure and optical properties of polycrystalline ZnSe thin films: validity of Swanepol's approach for calculating the optical parameters. Materials Research Express, Vol. 7(1), 016422.

[18] CASTIBLANCO. R, VARGAS. J, MORALES. J, TORRES. J, and PARDO. A, 2014– Determination of the optical properties of ZnSe thin films using the transfer matrix method. Journal of Physics: Conference Series, Vol. 480, 012025.

[19] LALHRIATZUALA. P, and AGARWAL. P, 2012– Preparation and characterization of ZnSe thin film for photovoltaic applications. International Journal of Innovative Research & Development, Vol. 3(11), 104–110.

[20] HARTKE. J, and REGENSBURGER. P, 1965– Electronic states in vitreous selenium. Physical Review, Vol. 139(3A), A970–A980.

[21] VENKATACHALAM. S, NANJO. H, KAWASAKI. K, HAYASHI. H, EBINA. T, and MANGALARAJ. D, 2011– Optoelectronic properties of ZnSe, ITO, TiO₂ and ZnO thin films. In: Optoelectronics – Materials and Techniques, IntechOpen, 165–184.

[22] KHAN. N, SALEEM. A, SATTI. A, IMRAN. M, and KHURRAM. A, 2016– Post deposition annealing: a route to bandgap tailoring of ZnSe thin films. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 27, 9755–9760.

Study of the structure and properties of zirconium oxide gel method-prepared by the sol ($\square$ ZrO).

Abstract

gel -Zirconia nanoparticles were synthesized using a modified and simple sol method.

ilizers such The stability of the prepared oxide was tested using several stab as acetic acid, oxalic acid, and monohydrate citric acid.

Based on the results, it was found that the best stabilizer is monohydrate citric acid at a concentration of 3 M.

Then the prepared gel is subjected to thermal treatment at different mperatureste.

(300,400,500,600)C°and analyzed using Differential Thermal Analysis ray Diffraction (XRD), and Fourier Transform Infrared -DTA), X) IR) to determine the crystallization process of -Spectroscopy (FT nanostructured zirconia particles.

d that its structure changes between the tetragonal and It was foun monoclinic crystal systems.

The first stable tetragonal phase is obtained after two hours of heat treated for two hours at 400°C, -treatment at 300°C, and the powders heat C, and°500 600 C° d tetragonal and monoclinic phasesshow mixe .

The cubic phase was not observed within the temperature range mentioned in this study.

Keywords:

Nanostructured zirconia particles

gel method-Sol

(Differential Thermal Analysis (DTA

(ray diffraction (XRD-X

(IR-roscopy (FTInfrared Spect

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel .

غنى حسن النعسان⁽¹⁾ إبراهيم أسعد إسماعيل⁽²⁾ فائز حزواني⁽³⁾

(1) طالبة ماجستير ومعيدة في الكيمياء اللاعضوية (بنوية) - جامعة حمص

(2) أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة حمص

(3) دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة حمص

ملخص البحث

تم تصنيع جسيمات الزركونيا النانوية باستخدام طريقة Sol-Gel معدلة وسهلة.

وتم اختبار ثباتية الهيدروكسيد المحضر باستخدام عدة مثبتات مثل: حمض الخل، حمض الأوكزاليك، وحمض الستريك أحادي الماء.

ومن خلال النتائج تبين أن المثبت الأفضل هو حمض الستريك أحادي الماء بتركيز 3 M.

ثم يخضع الجل المحضر للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة

$0^{\circ}C$ (300,400,500,600)، و يحلل باستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ومطيافية

الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وذلك لتحديد عملية تبلور

جسيمات الزركونيا النانوية.

و وجد أن بنيته تتغير بين النظامين البلوريين رباعي قائم والأحادي الميل.

يتم الحصول على الطور الرباعي (القائم) المستقر الأول بعد المعالجة الحرارية لمدة ساعتين عند $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وتظهر المساحيق المعالجة حرارياً لمدة ساعتين عند $400,500,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ أطواراً مختلطة رباعية (قائمة) وأحادية الميل .

لم يرصد الطور المكعب ضمن نطاق درجات الحرارة المذكورة في هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية:

جسيمات الزركونيا النانوية

طريقة Sol-gel

التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

مطيافية الأشعة السينية (XRD)

مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

1- مقدمة:

نظراً لمحدودية طريقة تصنيع الحالة الصلبة، لاسيما فيما يتعلق بحجم الحبيبات الكبير ذي الاشكال غير المنتظمة وغير المنضبطة، وتلوثها أثناء عملية التكرس المتكررة، فقد تم تطوير العديد من الطرائق الكيميائية البديلة.

ومن بين هذه الطرائق توفر تقنيات Sol-Gel مزايا هامة نظراً لانخفاض تكلفتها وبساطة طريقة تصنيعها، والتحكم الممتاز في تركيبها، وتجانسها العالي على المستوى الجزيئي، وإمكانية إنتاج أغشية رقيقة بأشكال كبيرة ومعقدة، والأهم من ذلك كله، انخفاض درجة حرارة التبلور. [1]

يعد الزركونيا (ZrO_2) مادة ذات أهمية تكنولوجية بالغة نظراً لخصائصها الميكانيكية والكهربائية المتميزة، وثابت عزلها الكهربائي العالي، وفجوة نطاقها الواسعة.

ومن بين تطبيقات ZrO_2 المتعددة، نذكر على سبيل المثال لا الحصر، استخدامه في أجهزة استشعار الغاز، وخلايا الوقود الصلبة، والطلاءات عالية المتانة، والعوامل الحفزية، وغيرها.

في السنوات الأخيرة، أشارت فجوة الطاقة ($E_g=6\text{ ev}$) وخصائص العزل الكهربائي إلى إمكانية استبداله بثاني أكسيد السيليكون (SiO_2) في أجهزة أشباه الموصلات المعدنية المؤكسدة (MOS) المتقدمة، لاسيما في طبقات البوابات، وأجهزة ذاكرة الوصول الديناميكي، والتطبيقات البصرية.

وتعتمد طريقة Sol-gel على التحول الطوري لمحلول غرواني مستخلص من الكوكسيدات معدنية.

يبلر هذا المحلول الغرواني الذي يحتوي على جزيئات معلقة عند درجة حرارة الغرفة لتكوين هلام رطب، حيث تمنع الجزيئات من التكتل بفعل التنافر المتبادل للشحنات المتشابهة على سطحها. [2]

ترتبط الخصائص البصرية لجسيمات ZrO_2 النانوية ارتباطاً معقداً بحجم وترتيب بلورات الجسيمات النانوية. لذلك فإن أي تغيرات ناتجة عن التلدين يمكن أن تؤثر بشكل كبير على خصائصها من خلال تقنيات مختلفة مثل إشراك العناصر الأخرى ودرجات حرارة التلدين وطرق الاصطناع المختلفة وما إلى ذلك. [3]

يعد أكسيد الزركونيوم نظاماً تحفيزياً مثيراً للاهتمام، وقد وجدت له استخدامات عديدة في العمليات الكيميائية والبتروكيميائية نظراً لخصائصه الحمضية والقاعدية والأكسدة والاختزال.

ويشترط وجود الزركونيا البلورية المستقرة بنمطي التبلور الرباعي القائم و المكعبي في معظم التطبيقات التحفيزية. [4]

2- أهمية وهدف البحث:

اكتسبت دراسة الجسيمات النانوية اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، بالإضافة إلى تطبيقاتها المحتملة في مجالات مختلفة، من بينها ظهر ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 كمادة واعدة بسبب خصائصه الهامة وطبيعته الفيزيائية والكيميائية الخاملة، والسمية المنخفضة والاستقرار الكيميائي والحراري الضوئي، ومقاومة التآكل القوية، والتوصيل الحراري المنخفض، وانخفاض تكلفة التصنيع.

ينتمي ZrO_2 إلى عائلة أكاسيد المعادن الانتقالية وله حالة أكسدة (+4).

تظهر أطوار بلورية متعددة مثل الطور الرباعي القائم وأحادي الميل وما إلى ذلك.

يعتمد وجود هذه البلورات المتعددة على طرق الاصطناع وحجم الجسيمات ودرجة حرارة التلدين والعيوب.

تؤثر الخصائص البنيوية النانوية لجسيمات ZrO_2 بشكل كبير على أدائها ووظائفها الإجمالية.

من خلال التحكم في عملية التلدين، يمكن تصميم البنية البلورية لهذه الجسيمات النانوية لإظهار خصائص محسنة مثل زيادة الاستقرار وتحسين القوة الميكانيكية والاستجابة البصرية الفائقة.[3]

يهدف هذا البحث إلى:

1- تحضير أكسيد الزركونيوم بطريقة Sol-gel انطلاقاً من مواد أولية ذات طبيعة كيميائية مختلفة.

2- دراسة استقرارية أكسيد الزركونيوم باستخدام عدة مثبتات مثل حمض الستريك وحمض الخل وحمض الأوكزاليك.

3- دراسة بعض الخصائص البنيوية لأكسيد الزركونيوم وخصائصه باستخدام تقنيات مختلفة مثل التحليل الحراري التفاضلي (DTA) و مطيافية الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة المستخدمة والأدوات:

- جهاز مطيافية ما تحت الأحمر (IR – Spectrometer) من شركة Jasco
- جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA) من شركة Chimadzu
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق

(X-Ray powder Diffractometer) طراز Philips_PW_1840

- مرمدة لحرق العينات تصل حرارتها إلى 1200 C^0 من نوع (Carbolite)
- سيلندرات بعدة أحجام، وبياسر زجاجية بأحجام مختلفة، أرلينات، هاون بورسلان للطحن، بوتقة خزفية للترميز، دوارق حجمية، زجاجات ساعة، قضيب مغناطيسي للتحريك، قضيب زجاجي، عبوة بلاستيكية للماء المقطر مزودة بنهاية مؤنفة، ورق ترشيح، أقماع زجاجية.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

تم تحضير أكسيد الزركونيوم انطلاقاً من المواد الأولية التالية:

- رباعي كلور الزركونيوم ($ZrCl_4$ (MERCK 98%)
- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH (POCH 98.8%)
- حمض الستريك أحادي الماء كمثبت ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (MERCK 99.5%)
- حمض الخل (CH_3COOH (CHEM-LAB 99-100%)

• حمض الأكزاليك (99% PRS) $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

3-3- التفاعل الذي تم الاعتماد عليه بعملية التحضير:



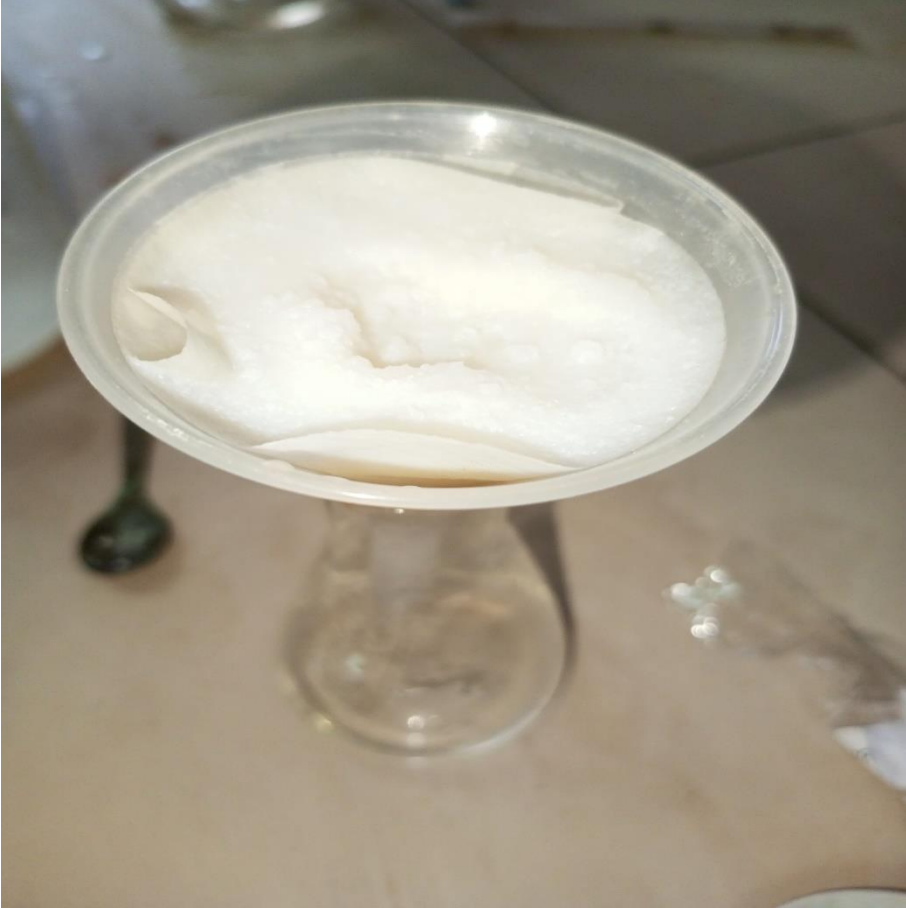
نلاحظ من المعادلة السابقة أن عدد المولات اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم لتحضير هيدروكسيد الزركونيوم هي 4 مول.

3-4- تحضير المحاليل:

- تحضير محلول تركيزه 1 مولاري من رباعي كلور الزركونيوم .
- تحضير محلول من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 4 مولاري وذلك بإذابة 8 g منه في 50 ml ماء مقطر .
- لتحضير هيدروكسيد الزركونيوم تمت اضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم الى محلول كلور الزركونيوم اللذين تم ذكر طريقة تحضير كل منهما.

3-5- مرحلة الغسل بالماء المقطر:

- تم غسل الراسب بالماء المقطر للتخلص من الشوائب المرافقة مثل شاردة الكلوريد، وهذه العملية استغرقت عدة أيام، حيث تم اختبار الرشاحة لخلوها من شاردة الكلوريد باستخدام نترات الفضة.



الشكل(1): عملية غسل راسب هيدروكسيد الزركونيوم بالماء المقطر.



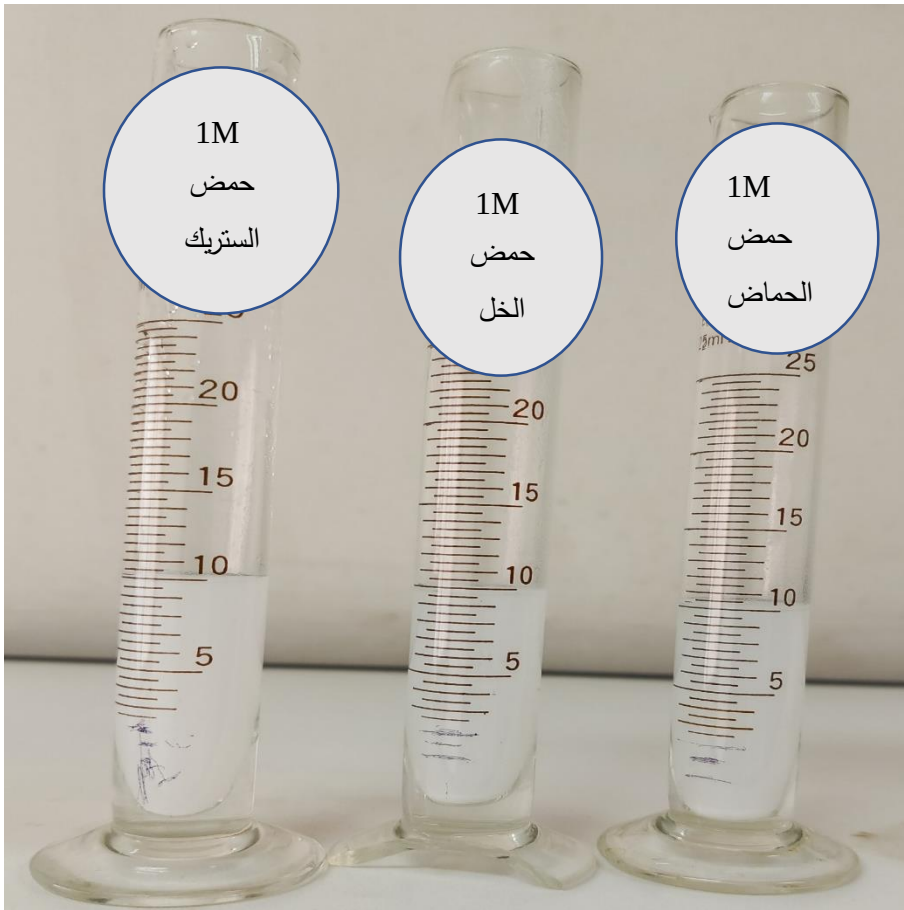
الشكل (2) : راسب هيدروكسيد الزركونيوم بعد الانتهاء من عملية الغسل.

- بعدها تم حفظ الراسب المغسول بالماء المقطر لحين تحضير المثبتات اللازمة لاختبار الاستقرار.

3-6- مرحلة دراسة استقرارية المركب باستخدام عدة مثبتات:

- يوجد لدينا في المختبر كل من حمض الستريك أحادي الماء وحمض الخل وحمض الأوكزاليك.

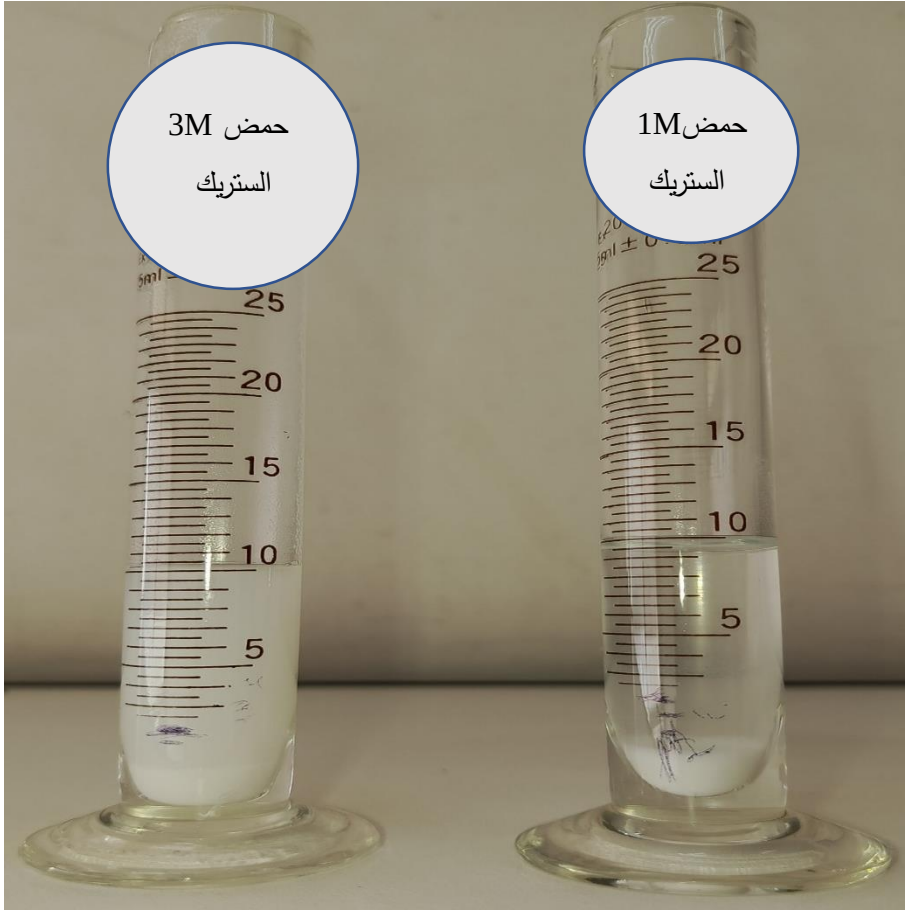
- حضرنا محاليل لهذه الحموض، كل منها بتركيز 1M .
- تم إحضار ثلاثة سيلندرات بحجم 25 ml ، ووضع في كل منها 5 ml من محلول الراسب المحفوظ بالماء المقطر بعد التحريك بمحرك مغناطيسي ووضع في السيلندر الأول 5 ml من حمض الحماض 1M ، وفي السيلندر الثاني 5 ml من حمض الخل 1M ، وفي السيلندر الثالث 5 ml من حمض الستريك أحادي الماء 1M .



الشكل (3) : اختبار استقرارية هيدروكسيد الزركونيوم باستخدام عدة مثبتات بتركيز 1M.

- بعد مرور يومين، نلاحظ أن الاستقرار عند حمض الستريك أفضل بالمقارنة مع غيره من المثبتات، إلا أنه حدث ترسيب بسيط أسفل السيلندر، لذلك ألجأ إلى تجربة زيادة تركيز حمض الستريك.

- حيث تم تحضير حمض الستريك بالتركيز الآتية: $M(1, 2, 3)$
- نلاحظ زيادة الاستقرار أي بقاء الجسيمات معلقة في المحل لوقت أطول مع زيادة تركيز حمض الستريك.
- وإذا ما قارنا بين التركيزين $M(1,3)$ نلاحظ الفرق بشكل واضح:



الشكل (4) : المقارنة بين تأثير تركيز حمض الستريك (1,3)M على استقرارية هيدروكسيد الزركونيوم.

- وبعد الاعتماد على حمض الستريك أحادي الماء 3M كمثبت للهيدروكسيد، تم تعميم ذلك على كامل كمية الهيدروكسيد، أي تمت إضافة المثبت بنسبة مولية (1:3)، (مثبت: هيدروكسيد)، وتم التحريك بمحرك مغناطيسي لمدة ساعة مع تسخين عند درجة حرارة 80 °C.



الشكل (5) : تسخين وتحريك المثبت مع الهيدروكسيد لمدة ساعة.

- ثم تم وضعها في المجفف عند درجة حرارة 80°C حتى جفت تماماً.

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel



الشكل (6) : المجفف المستخدم في عملية التجفيف من نوع (memmert) .



الشكل (7) : وضع الهيدروكسيد المحضر في المجفف حتى تمام التجفيف.

- و بعد التجفيف تم وضعها في هاون بورسلان من أجل عملية الطحن والتنعيم:



الشكل (8) : عملية طحن وتنعيم هيدروكسيد الزركونيوم.

- وبعد الحصول عليها بشكل بودرة ناعمة تم وزن حوالي 1 g منها من أجل إجراء تحليل حراري تفاضلي (DTA) لها.

- وتم تقسيم باقي المادة إلى أربعة أقسام، وتم ترميدهم لمدة ساعتين عند مجال درجات الحرارة الآتية:

C^0 (300, 400, 500, 600)



الشكل (9) : ترميد عينة من أكسيد الزركونيوم لمدة ساعتين عند درجة حرارة 300 C^0 .

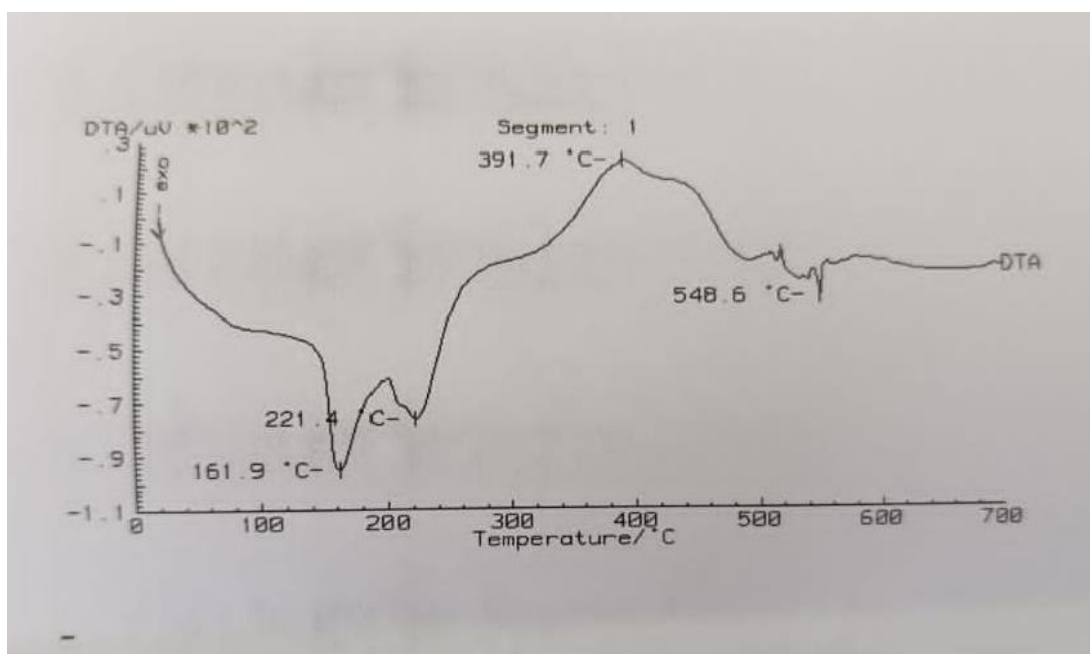
مع ازدياد درجة الحرارة، نلاحظ تحول لون أكسيد الزركونيوم من البني إلى الرمادي ثم إلى الأبيض:



الشكل (10) : الفرق بين ألوان عينات أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجات حرارة مختلفة.

4- النتائج والمناقشة:

1- نتيجة التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لعينة محضرة من هيدروكسيد الزركونيوم:



الشكل (11) : مخطط التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لعينة من هيدروكسيد الزركونيوم.

نلاحظ من المخطط وجود ثلاث قمم ماصة للحرارة (endo) وقمة ناشرة للحرارة (exo) .

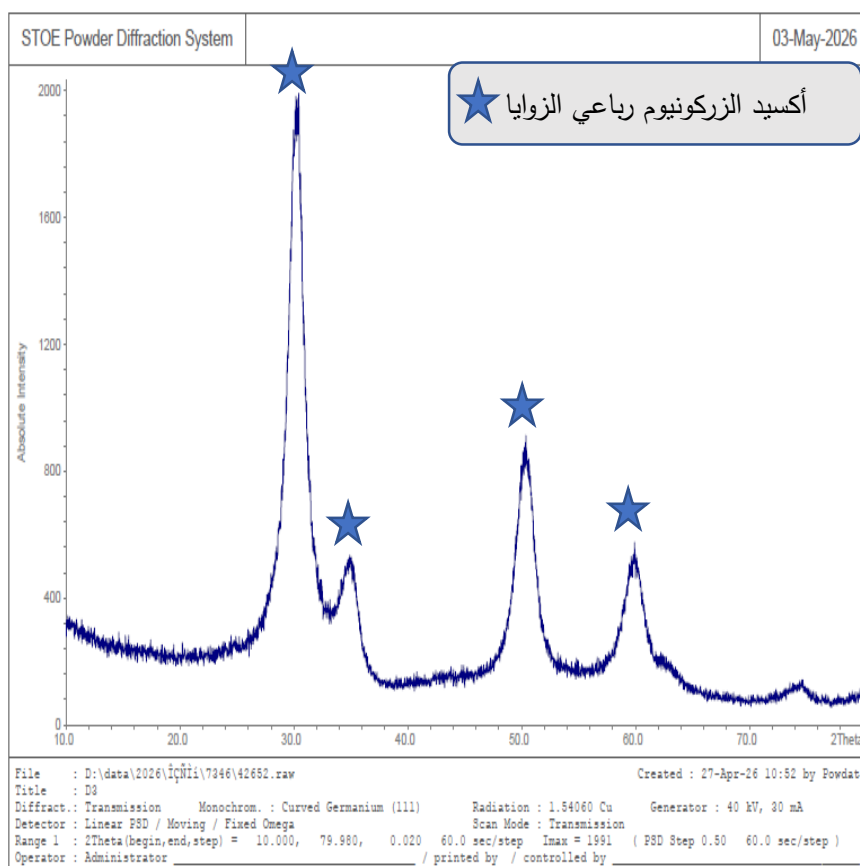
المركب	نوعه	Peak(C°)	التفسير
ZrO ₂ مع مثبت من حمض الستريك أحادي الماء بتركيز (3M)	Endo	161.9 C°	نزع الرطوبة
	Endo	221.4 C°	تطير المثبت العضوي
	Exo	391.7 C°	تبلور أكسيد الزركونيوم إلى الطور البلوري الرابعي القائم
	Endo	548.6 C°	التحول الطوري من الطور الرابعي القائم إلى الطور أحادي الميل

الجدول (1) : تفسير قمم مخطط الـ (DTA) لعينة من هيدروكسيد الزركونيوم.

2- نتائج تحليل العينات المحضرة باستخدام الأشعة السينية (XRD):

تم تحليل العينات على جهاز انعراج الأشعة السينية المتواجد في هيئة الطاقة الذرية بدمشق، حيث تم القياس عند طول موجة (Cu , A° 1.54060)

أولاً: عند درجة حرارة 300 C°:



الشكل (12): مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 300 C°.

يظهر الجدول التالي (2) أن جميع القمم عائدة لأكسيد الزركونيوم بالطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I/I_0 و $h k l$ و d .

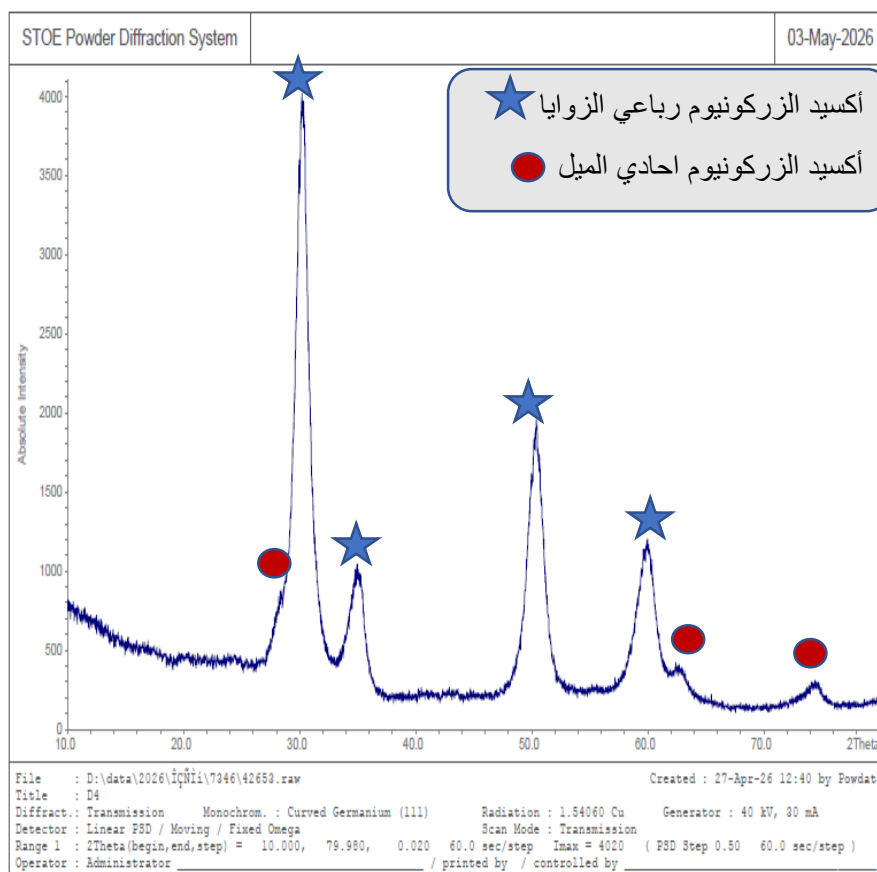
دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

Peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	d	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (2) : قيم كل من 2θ و d و I/I_0 لأكسيد الزركونيوم المرمم عند درجة حرارة 300 C°

ثانياً: عند درجة حرارة 400 C° :



الشكل (13) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

يظهر الجدولين التاليين (3) و (4) أنه يوجد قمم عائدة لأكسيد الزركونيوم بالطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733]

وأيضاً يوجد قمم عائدة للطور الأحادي الميل وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I_0/I و hkl ، أي أن عند الدرجة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ يبدأ الطور أحادي الميل بالظهور وهذا ما تؤكدته الدراسة المرجعية [5] التي تم فيها تصنيع جسيمات الزركونيا النانوية عبر طريقة الـ Sol-Gel ، ثم يخضع الجل المحضر للمعالجة الحرارية عند درجات حرارة مختلفة، ووجد أن بنيته تتغير بين النظامين البلوريين الرباعي القائم والأحادي الميل،

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

حيث تم الحصول على الطور الرباعي القائم المستقر بعد المعالجة الحرارية حتى الدرجة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، وكذلك تظهر المساحيق المعالجة حرارياً حتى الدرجة $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ أطواراً مختلطة من النمطين الرباعي القائم والاحادي الميل.

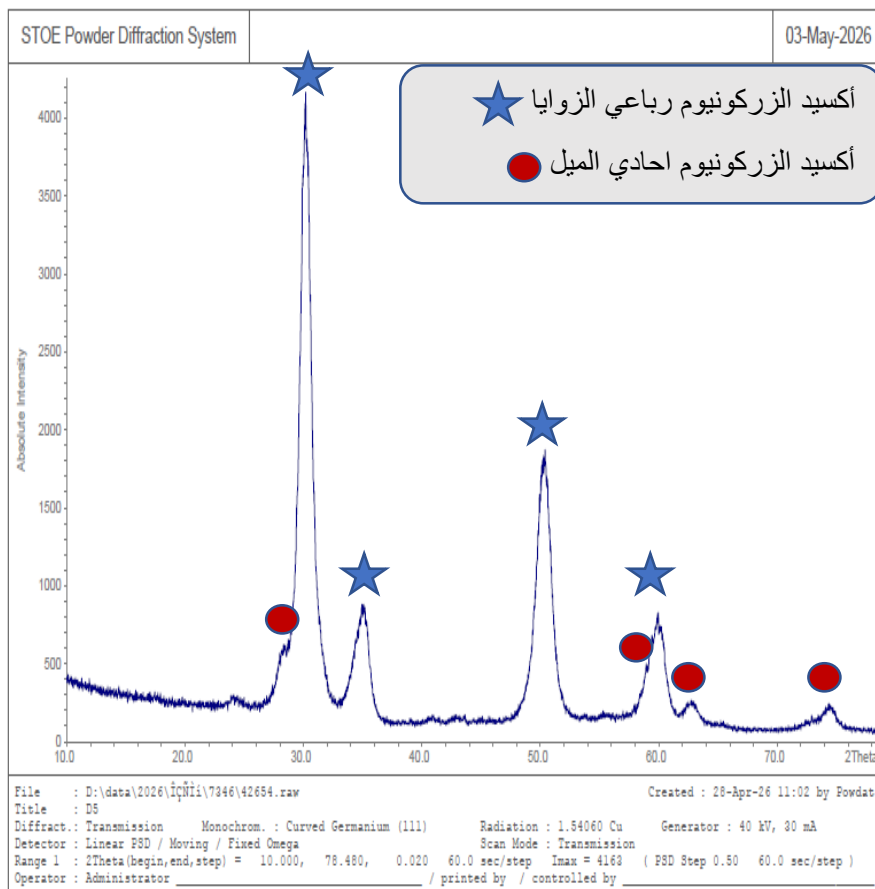
peak	2Θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (3) : قيم كل من 2Θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

peak	2Θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 أحادي الميل	28.2	100%	100%	[13-307]	3.1570	-1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	62.9	5.2%	6%	[13-307]	1.4760	3 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	75.3	4.3%	2%	[13-307]	1.2610	1 4 0

الجدول (4) : قيم كل من 2Θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ثالثاً: عند درجة حرارة 500 C°:



الشكل (14) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 500 C°.

يظهر الجدولين التاليين (5) و (6) أنه يوجد قمم عائدة لأكسيد الزركونيوم بالطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733]

وأيضاً يوجد قمم عائدة للطور الأحادي الميل وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307] و [1-750] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I/I_0 و $h k l$ ، أي أنه عند درجة

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

حرارة $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ يوجد مزيج من أكسيد الزركونيوم الرباعي القائم والأحادي الميل، أي بارتفاع درجات الحرارة يزداد تشكل الطور أحادي الميل.

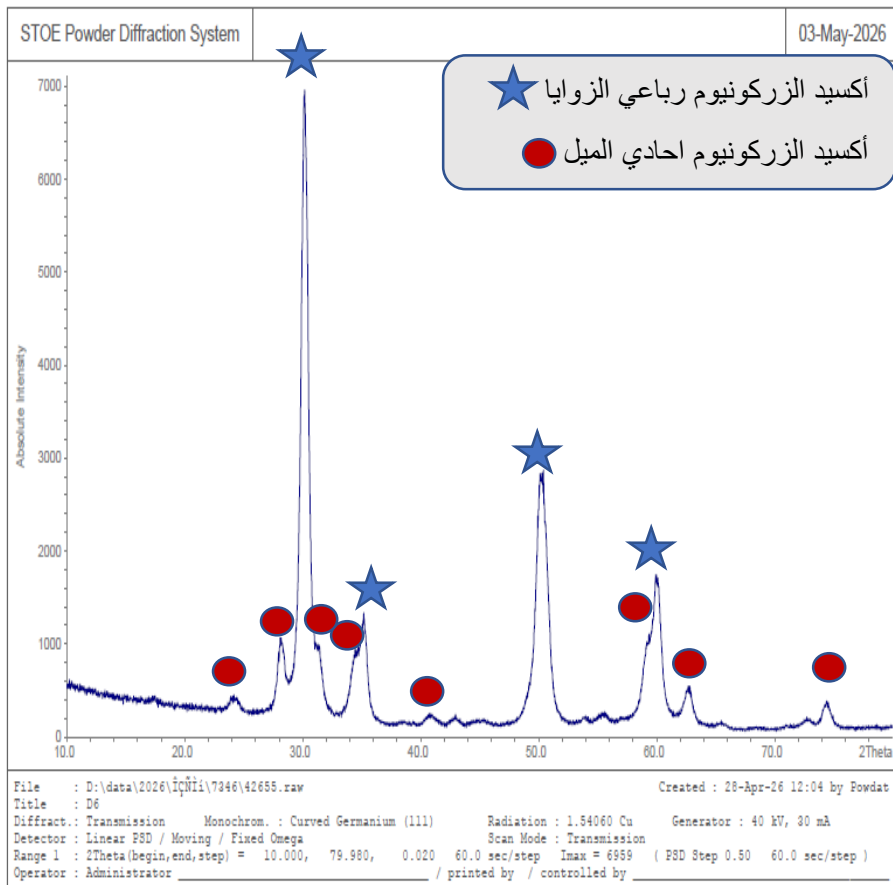
peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (5): قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 أحادي الميل	28.2	100%	100%	[13-307]	3.1570	-1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	59.5	14.78%	24%	[1-750]	1.5500	1 3 1
ZrO_2 أحادي الميل	62.9	5.2%	6%	[13-307]	1.4760	3 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	75.3	4.3%	2%	[13-307]	1.2610	1 4 0

الجدول (6): قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

رابعاً: عند درجة حرارة 600 C° :



الشكل (15) : مخطط (XRD) لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 600 C° .

يظهر الجدولين التاليين (7) و (8) أن مازال هناك مزيج من الطور الرباعي القائم وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [2-733]

وأيضاً وجود الطور الأحادي الميل وذلك بعد المطابقة مع بطاقات JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307] و [1-750] والتي تزودنا بقيم كل من 2θ و I/I_0 و $h\ k\ l$

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel

Peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 رباعي الزوايا	30.4	100%	100%	[2-733]	2.9300	1 0 1
ZrO_2 رباعي الزوايا	35.5	24.34%	40%	[2-733]	2.5200	1 1 0
ZrO_2 رباعي الزوايا	50.3	43.47%	60%	[2-733]	1.8100	1 1 2
ZrO_2 رباعي الزوايا	59.6	24.34%	50%	[2-733]	1.5500	1 0 3

الجدول (7): قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و h k l لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة $600^\circ C$.

Peak	2θ	I/I_0 تجريبي	I/I_0 مرجعي	Matched	D	h k l
ZrO_2 أحادي الميل	24.1	5.21%	18%	[13-307]	3.6900	0 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	28.1	100%	100%	[13-307]	3.1570	-1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	31.5	68%	65%	[13-307]	2.8340	1 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	34.2	14%	20%	[13-307]	2.6170	0 0 2
ZrO_2 أحادي الميل	41.3	3.47%	6%	[13-307]	2.1820	-1 2 1
ZrO_2 أحادي الميل	59.5	17.39%	24%	[1-750]	1.5500	1 3 1
ZrO_2 أحادي الميل	62.9	6%	6%	[13-307]	1.4760	3 1 1
ZrO_2 أحادي الميل	75.3	3.4%	2%	[13-307]	1.2610	1 4 0

الجدول (8) : قيم كل من 2θ و I/I_0 و d و hkl لأكسيد الزركونيوم المرمد عند درجة حرارة 600°C .

كلما زادت درجات الحرارة كان ظهور الطور أحادي الميل بشكل أكبر.

• حساب أبعاد الشبكة البلورية لأكسيد الزركونيوم الرباعي القائم:

لحساب a:

لنأخذ قيمة 2θ عند $2\theta = 35.5$ و $(hkl)=(110)$ و $d = 2.5200$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2/a^2) + (l^2/c^2)$$

$$1/(2.5200)^2 = (1 + 1/a^2)$$

$$a^2 = 2 * (2.5200)^2$$

$$a = b = 3.5638 \text{ Å}$$

لحساب c:

لنأخذ قيمة 2θ عند $2\theta = 30.4$ و $(hkl)=(101)$ و $d = 2.9300$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2/a^2) + (l^2/c^2)$$

$$1/(2.9300)^2 = (1/12.7008) + (1/c^2)$$

$$(1/8.5849) - (1/12.7008) = (1/c^2)$$

$$C^2 = 26.49$$

$$C = 5.1469 \text{ Å}$$

• حساب حجم الخلية الأساسية:

$$V = a.b.c = a^2.c = 65.3697 \text{ [Å]}^3$$

$Z=2$ عدد الذرات في الخلية ، حيث أن الخلية متمركزة الحجم

• حساب الكثافة النظرية للبلورة:

$$P = Z * M / N_A * V = 2 * 123.22 / 6.022 * 10^{23} * 65.3697 = 0.6260 * 10^{-23}$$

• حساب أبعاد الشبكة البلورية لأكسيد الزركونيوم أحادي الميل:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

حيث أن قياس الزاوية بيتا حسب البطاقة JCPDS القياسية ذات الرقم [13-307]

تساوي (99.38)

لحساب c :

لنأخذ قيمة 2Θ عند $(2\Theta = 34.2)$ ، حيث $(hkl) = (002)$ و $d = 2.6170$

$$C^2 = 32.85306$$

$$C = 5.7317 \text{ Å}^0$$

لحساب b:

لنأخذ قيمة 2Θ عند $(2\Theta = 24.1)$ ، حيث $(hkl) = (011)$ و $d = 3.6900$

$$1 / (3.6900)^2 = 1 / \sin^2(99.38) \{ \sin^2(99.38) / b^2 \} + 1 / (5.7317)^2$$

$$b^2 = 27.0902$$

$$b = 5.2048 \text{ Å}^0$$

لحساب a:

لنأخذ قيمة 2θ عند $(2\theta = 75.3)$ ، حيث $(hkl) = (140)$ و $d = 1.2610$

$$1 / (1.2610)^2 = 1 / \sin^2(99.38) \{ 1/a^2 + 4^2 \sin^2(99.38) / (5.2048)^2 \}$$

$$a^2 = 31.3221$$

$$a = 5.5966 \text{ \AA}$$

• حساب حجم الخلية الأساسية:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$$

$$V = 5.5966 * 5.2048 * 5.7317 * \sin(99.38) = 152.46 \text{ [\AA]}^3$$

$Z=4$ عدد الذرات في الخلية ، حيث أن الخلية متمركزة الوجوه

• حساب الكثافة النظرية للبلورة:

$$P = Z * M / N_A * V = 4 * 123.22 / 6.022 * 10^{23} * 152.46 = 0.5368 * 10^{-23}$$

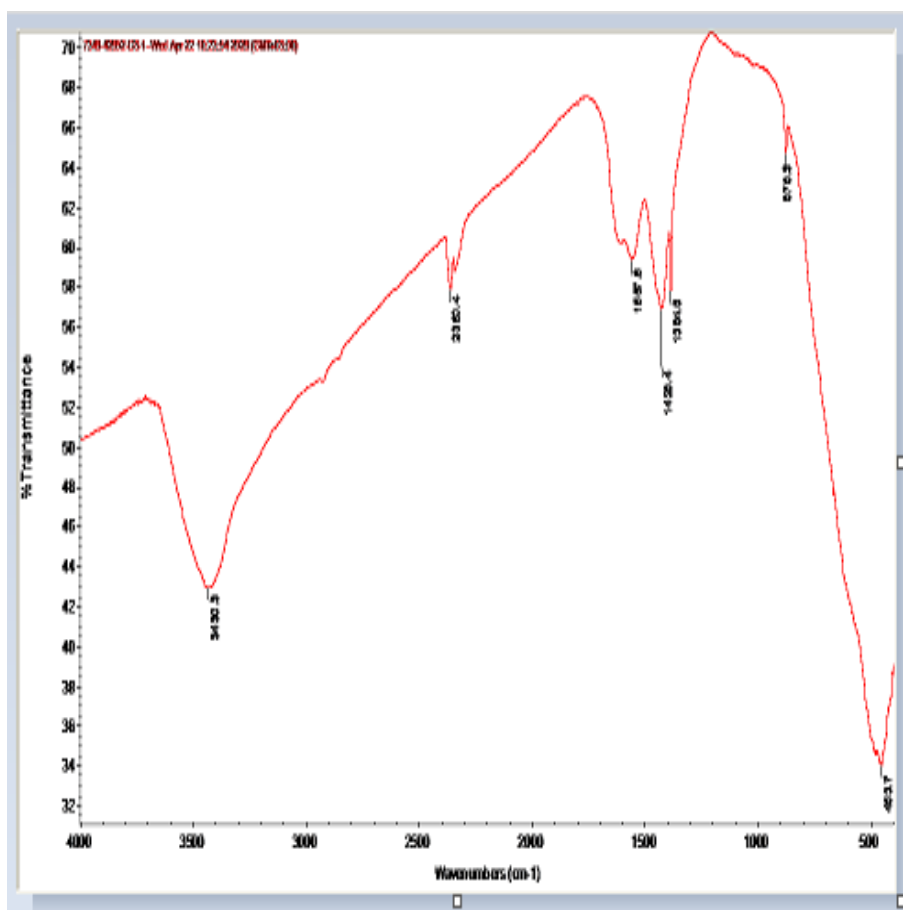
3- نتائج تحليل العينات المحضرة باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) :

حيث تم استخدام جهاز مطيافية ما تحت الأحمر (IR – Spectrometer) من شركة Jasco المتواجد لدى هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

أولاً: عند درجة حرارة 300 C^0 :

دراسة بنية وخصائص أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المحضر بطريقة

الـ Sol-gel



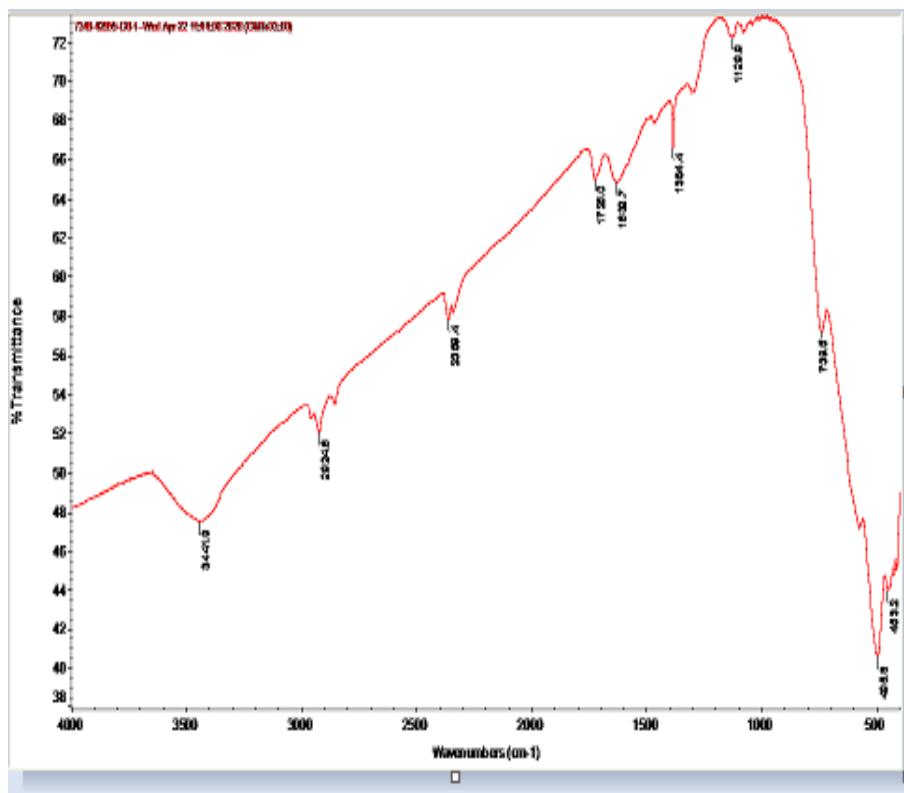
الشكل (16) : طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 300 °C.

العدد الموجي (cm^{-1})	نمط الاهتزاز
3430.3	اهتزاز امتطاط الرابطة (O-H)
2360.4	امتصاص ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء

1667.8	اهتزاز الحني لجزيئات الماء
1429.4	اهتزاز تمدد مجموعة الكربوكسيل (-COO)
1394.9	اهتزاز الرابطة (C-H)
453.7	اهتزازات التمدد للرابطة (Zr-O) [6].

الجدول (9) : تفسير عصابات الامتصاص لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 300 °C.

ثانياً: عند درجة حرارة 600 °C:



الشكل (17) : طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة 600 °C.

العدد الموجي (cm^{-1})	نمط الاهتزاز
3441.9	اهتزاز امتطاط الرابطة (O-H)
2369.4	امتصاص ثاني أكسيد الكربون الموجود في الهواء
1632.7	اهتزاز الحني لجزيئات الماء
(1100-1725)	بقايا المواد العضوية
(450-730)	اهتزازات التمدد للرابطة (Zr-O) للطورين أحادي الميل ورباعي الزوايا [6].

الجدول (10) : تفسير عصابات الامتصاص لعينة من أكسيد الزركونيوم المرمدة عند درجة حرارة $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5- الاستنتاجات:

1. تم تحضير أكسيد الزركونيوم بطريقة Sol-gel .
2. إن المثبت الأفضل وفق هذه الطريقة هو حمض الستريك أحادي الماء وبتركيز 3M .
3. لقد تم اختيار المثبت الأفضل من بين عدة مثبتات أخرى بعد اختبار استقراريتهم على الهيدروكسيد المحضر .
4. بعد الاطلاع على نتائج كل من تقنية الأشعة السينية (XRD) و طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR) و التحليل الحرار التفاضلي (DTA) تبين أن أكسيد الزركونيوم بعد حرقه عند درجة حرارة $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين، يتواجد وفق النمط رباعي الزوايا، ولكن نتيجة حرقه لمدة ساعتين عند درجات الحرارة $(400,500,600)\text{ }^{\circ}\text{C}$ يتواجد بالشكلين رباعي الزوايا والأحادي الميل. أي أن هناك ترابط بين نتائج كل من التقنيات السابقة.

6- التوصيات:

1. تحضير أكسيد الزركونيوم بطرائق أخرى ومقارنتها بطريقة Sol-gel .
2. استخدام مثبتات أخرى واختبار استقرارية هيدروكسيد الزركونيوم ومقارنتها مع حمض الستريك أحادي الماء، وذلك باستخدام تراكيز مختلفة من المثبت.
3. الحرق عند درجات حرارة أعلى من 600°C .
4. توصيف أكسيد الزركونيوم في التطبيقات البصرية وخصائص العزل الكهربائي.

7- المراجع:

- [1].Mohammadi MR, Fray DJ. Synthesis and characterisation of nanosized gel process: Physical –ZrO₂ binary system prepared by an aqueous sol–iO₂T and sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical. 2011 Jul 20;155(2):568-76.
- [2].Madhusudhana R, Sangamesha MA, Urs RG, Krishnamurthy L, Shekar gel route. -ion of zirconia (ZrO₂) by simple solGLsynthesis and characterizat Int. J. Adv. Res. 2014;2(4):433-6.
- [3].Talukdar C, Pandey V, Husain MS, Kumar N, Munjal S, Ahmad T. gel synthesized ZrO₂ nanoparticles. -Tuning of optical parameters of sol Optical Materials. 2024 Nov 1;157:116349.
- [4].and macroporous binary and □Carreon MA, Guliants VV. Ordered meso mixed metal oxides. European journal of inorganic chemistry. 2005 43-Jan;2005(1):27.
- [5]. Attar HM. -Sehley AA, El-Fadl A, Eltokhey AM, Abu-Abu El structural phase transition of ZrO₂ Fabrication and analysis of the gel route. Phase Transitions. 2019 –nanoparticles using modified facile sol 51-Jan 2;92(1):36.

- [6].Phillippi CM, Mazdiyasni KS. Infrared and Raman spectra of zirconia
-May;54(5):254 1971 .polymorphs. Journal of the American Ceramic Society
8.