

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 44 . العدد 18

1443 هـ - 2022 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير	أ. د. ناصر سعد الدين
رئيس التحرير	أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

عضو هيئة التحرير	د. محمد هلال
عضو هيئة التحرير	د. فهد شريباتي
عضو هيئة التحرير	د. معن سلامة
عضو هيئة التحرير	د. جمال العلي
عضو هيئة التحرير	د. عباد كاسوحة
عضو هيئة التحرير	د. محمود عامر
عضو هيئة التحرير	د. أحمد الحسن
عضو هيئة التحرير	د. سونيا عطية
عضو هيئة التحرير	د. ريم ديب
عضو هيئة التحرير	د. حسن مشرقي
عضو هيئة التحرير	د. هيثم حسن
عضو هيئة التحرير	د. نزار عبشي

تهدف المجلة إلى نشر البحوث العلمية الأصيلة، ويمكن للراغبين في طلبها

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

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

. البريد الإلكتروني : [magazine@ albaath-univ.edu.sy](mailto:magazine@albaath-univ.edu.sy)

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

- 2 نسخة ورقية من البحث بدون اسم الباحث / الكلية / الجامعة) + CD / word 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 وورد 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
التقيد

بالبنود (أ و ب) ويكتب في نهاية المراجع العربية: (المراجع In Arabic)

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون ألف 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 (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة		
32-11	اسماء الكيلاني د. رامز ناصر	"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"
46-33	أميرة الخلف د. صالح الرحيل د. محمود عامر	تحضير ودراسة السلوك الحراري للزجاج (AgI-AgPO ₃) و (AgPO ₃)
72-47	ايناس احمد د. عبلة الزعبي د. ناصر سعد الدين	اصطناع مركبي فرايت الزنك والنحاس النانويين ودراسة خصائصهما البنوية
96-73	د. جورج غندور د. محمود الحمدان	دراسة فيزيولوجية لمعرفة أثر الرش بأوكسيد المغنيزيوم المعدني على نبات الذرة الصفراء (غوة 82) في ظروف محافظة حمص

116-97	د. حامد عباس	<p>الحساب التقريبي للتكاملات المضاعفة في $T_n^{(a)}$ منطقة السيمبلكس غير المنتظم</p>
148-117	د. رنيم خانكان د. عدنان كودلا	<p>دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمضي السيتريك والأسكوربيك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر</p>

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"

اسماء الكيلاني (1) و رامز ناصر (2)

الملخص:

تم سابقاً اعتماد النماذج الطبقيّة من الناحية السيزمية والتي تمثل طبقات سمكية تعبر عن التشكيلات الجيولوجية بشكل تقريبي، أو النماذج الديناميكية كثيرة الطبقات التي تمثلها النبضات العديدة للتسجيلات الصوتية.

قمنا في هذا البحث لأول مرة بإنشاء نموذج سيزمي فعال وسطي بين النموذجين السابقين، والذي يؤثر على العمليات الفيزيائية (الانعكاس والانكسار)، وحسبنا السرعة السيزمية الوسطية الموزونة اعتماداً على النموذج المذكور، وعممنا نتائج دراستنا على حقل شريفة.

الكلمات المفتاحية:

الجيوفيزياء – السيزمية – النماذج السيزمية – حقل شريفة - النموذج السيزمي الفعال.

(1) طالبة دكتوراه

(2) أستاذ، قسم الجيولوجيا – كلية العلوم – جامعة دمشق.

The effective seismic stratigraphic model and its use to interpret geological data and determine seismic velocities in the Charifa field

Asmaa Alkelany (1), Ramez Naser (2)

Abstract:

Stratified models were previously adopted from a seismic point of view, which represent thick layers that approximately express geological formations, or dynamic multi-layered models, which are represented by many pulses of sound recordings.

In this research, we have created for the first time an effective seismic model that is intermediate between the two previous models that affect the physical processes (reflection and refraction). We also have calculated the average seismic velocity based on the mentioned model, then we have generalized the results of our study to the Charifa field.

Key words:

Geophysics - seismic - seismic models - Charifa field - effective seismic model.

(1) PhD student

**(2) Professor, Department of Geology – College of Science –
Damascus University – Syria.**

1 - المقدمة:

اعتبر الباحثون أن الأوساط الجيولوجية -مع بعض التقريب- أوساط مرنة، تنتشر فيها الأمواج السيزمية لتتفاعل مع سطوح طبقاتها وتعود إلى سطح الأرض، فتعطي الصورة الحقيقية للبنية الجيولوجية الطبقيّة التي انتشرت فيها هذه الأمواج.

عندما تم تنفيذ المسح السيزمي في حقل شريفة؛ انتشرت في بنيته أمواج طولية P بسرعة v_p ، وأمواج عرضية S بسرعة v_s ، وهي أقل من سرعة انتشار الأمواج الطولية.

اتفق معظم الباحثون على تصنيف هذه السرع ضمن مجموعات معينة وبأسماء مختلفة كالسرعة اللحظية $(\frac{\Delta z}{\Delta t})$ ، السرعة الطبقيّة $(\frac{z_2 - z_1}{t_2 - t_1})$ ، والسرعة الوسطية $(\frac{\sum z_i}{\sum t_i})$ وغيرها... وبالتالي فإن بارامترات السرع السابقة تعد من أهم عوامل المرونة المستخدمة في تفسيرات المعطيات السيزمية، وتحديد بنية الأوساط الجيولوجية ونماذجها الطبقيّة.

اختلف بعض العلماء على تحديد مفهوم النماذج الطبقيّة والبنية الليثوستراتغرافية للأوساط الجيولوجية، وانتهوا إلى مفهومين:

اعتبر بعض العلماء -من جهة- الأوساط الجيولوجية ذات الطبقات السمكة أوساطاً ستاتيكية، معتمدين بذلك على مفهوم التشكيلات الجيولوجية، بينما اعتبر البعض الآخر الأوساط الجيولوجية أوساطاً رقيقة الطبقات (ديناميكية) أي متغيرة السرعة مع العمق، اعتماداً على ما تظهره التسجيلات الجيوفيزيائية البئرية

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"

(sonic و density و neutron ..)، التي لها نبضات كثيرة (مئات ...)، تعبر كل نبضة منها عن صفة فيزيائية (طبقة) مستقلة عن الأخرى (السرعة، الكثافة، المقاومة، الإشعاعية ...).

والسؤال الذي يُطرح حول هذا المفهوم: ما هو عدد الطبقات في هذه النماذج (الديناميكية والستاتيكية) التي يتم اختيارها لهذه الأوساط، وهل تؤثر جميعها على عمليات انتشار الأمواج، وبالتالي كان هدفنا في هذا البحث اختيار النموذج الطبقي الفعال الذي يؤثر على مسير الحقل الموجي، بحيث يمكننا الوصول إلى نموذج طبقي يمثل الوضع الجيولوجي الحقيقي من الناحية السيزمية أفضل تمثيل. ويمكن الاستفادة منه في تفسير المعطيات السيزمية. فالفرز الحقيقي للسطوح العاكسة الممثلة لسطوح الطبقات الجيولوجية وخصوصاً الحاملة للمواد الهيدروكربونية؛ يؤدي إلى تحديد حقيقي للمصادر في التراكيب البنيوية المأمولة التي تعد هدفاً لأعمال البحث والتنقيب عن النفط والغاز [العاسمي، 2005].

2 - هدف البحث:

- 1 - وضع النموذج السيزمي الطبقي الفعال المؤثر على مسير الحقل الموجي.
- 2 - حساب السرعة السيزمية للنموذج الديناميكي السابق ومقارنتها مع السرعة السيزمية للنموذج الستاتيكي الأولي لتحديد نسبة الخطأ في الدراسات السابقة.
- 3 - الاستفادة من السرعة المحسوبة من النموذج السيزمي الفعال في وضع الخريطة الزمنية والعمقية لمنطقة الدراسة، ومقارنة نتائجنا مع نتائج الدراسات السابقة المعتمدة على قيم الـ check-shot.
- 4 - تحديد المصادر الهيدروكربونية على الخريطة العمقية الناتجة.

5 – إمكانية تعميم منهجية دراستنا على الدراسات الجيوفيزيائية التنقيبية.

3 – الموقع الجغرافي والوضع الجيولوجي لمنطقة الدراسة:

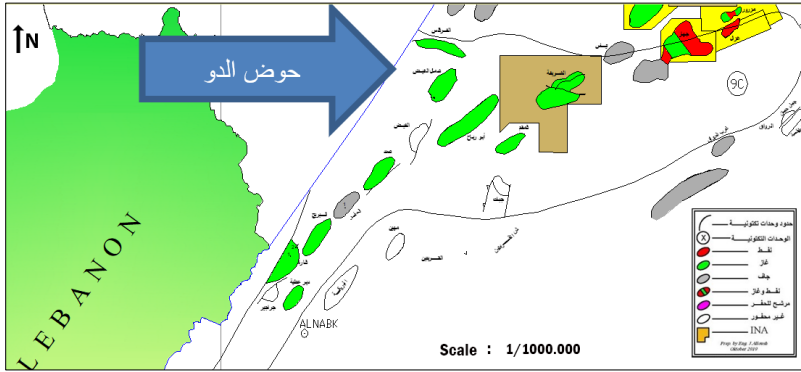
يقع حوض الدو (الشامل لحقل الشريفة موضوع بحثنا) في الجزء الغربي من وسط سورية، مشكلاً بنيةً فاصلةً بين السلسلتين التدميريتين الشمالية والجنوبية، ضمن الإحداثيات التالية:

$$X1 = 36^{\circ}15' , X2 = 36^{\circ}54' / Y1 = 34^{\circ}15' , Y2 = 54^{\circ}43'$$

وتبلغ المساحة الإجمالية لهذا الحوض 10.000 كم² تقريباً، وهو ممتد طولياً بشكل مسائر لنطاق الطي التدمري، ويعدّ حوضاً ترسيبياً مكوناً من مجموعة من التراكيب (شكل 1)، بدأ تشكله من عمر الباليوزوي، وخضع إلى حركات تكتونية شديدة استمرت من الباليوزوي حتى الكريتاسي الأعلى، مشكّلةً مقعراً جيولوجياً في قسمه الشرقي [7]، ثم خضع إلى حركات تكتونية ضغطية استمرت من الكريتاسي الأعلى حتى الرباعي، نتج عنها بنايات محدبة فيه.

تبلغ سماكة الغطاء الرسوبي في حوض الدو (9 – 11) كم [13]، والخزان الهيدروكربوني فيه هو تشكيلة الكوروشينا دولوميت (KD).

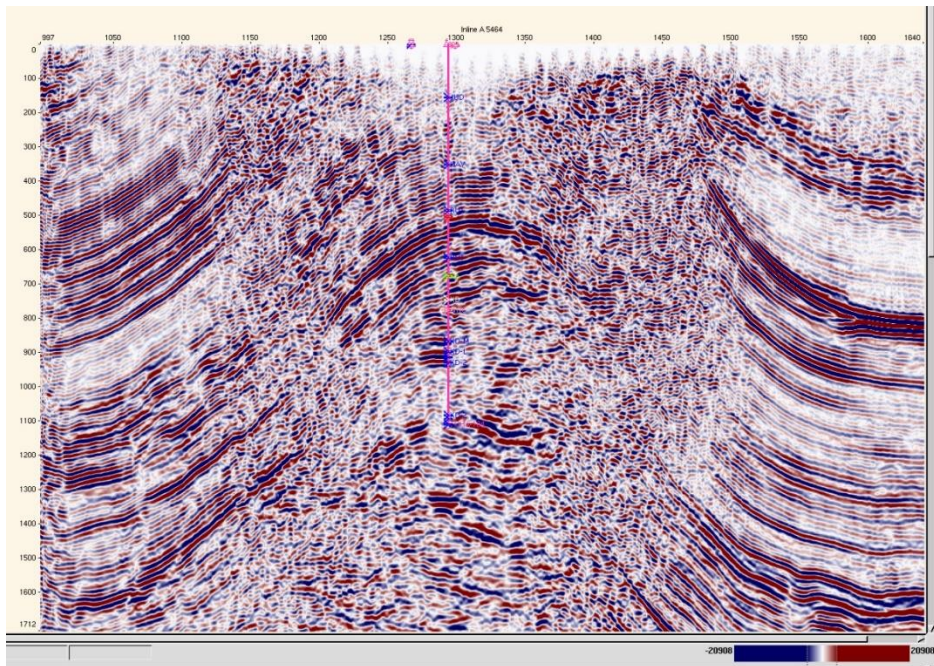
"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"



شكل 1: تراكيب حوض الدو [SPC]

4 - الدراسات السابقة:

أجريت العديد من الدراسات الجيوفيزيائية في حوض الدو بتراكييه [3] وقدمت عنه أبحاث علمية هامة [تقارير الشركة السورية للنفط]، ورسائل ماجستير ودكتوراه ((منصور، ع.، 2018)، ...)، وقد أجمعت هذه الدراسات بمعظمها على أن بنية هذا الحوض هي بنية معقدة تكتونيًا بمجموعة من الفوالق [1]، أدت إلى تقطع في العواكس وأحيانًا عدم ظهورها، كما تبين المقاطع السيزمية الناتجة عن هذه الدراسات (شكل 2).



شكل 2: مقطع سيزمي في منطقة الدراسة [12]

يُنْبَع في الدراسات السيزمية غالبًا طرائق كلاسيكية لتفسير المعطيات السيزمية، بالاستعانة بالأثر (السيسموغرام المصنع) لتحديد العواكس وإظهارها، ولكن في حالات معينة وخصوصًا في الأوضاع الجيولوجية المعقدة؛ يفضل اتباع منهجية جديدة تعتمد على دراسة بنية الوسط الداخلية التي تحددها القياسات الصوتية المارة أمام كل طبقة، حيث تعكس هذه المنهجية الوجود الحقيقي لكل مجموعة صخرية متجانسة في الوسط الجيولوجي سماكتها أكبر من ربع طول الموجة.

5 – مسألة البحث:

إن الفرز غير الدقيق لعواكس التشكيلات السطحية باستخدام السيسموغرام الصناعي (شكل 2)؛ وأحيانًا التحديد غير الدقيق للسرعة؛ تعد من الأسباب

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"

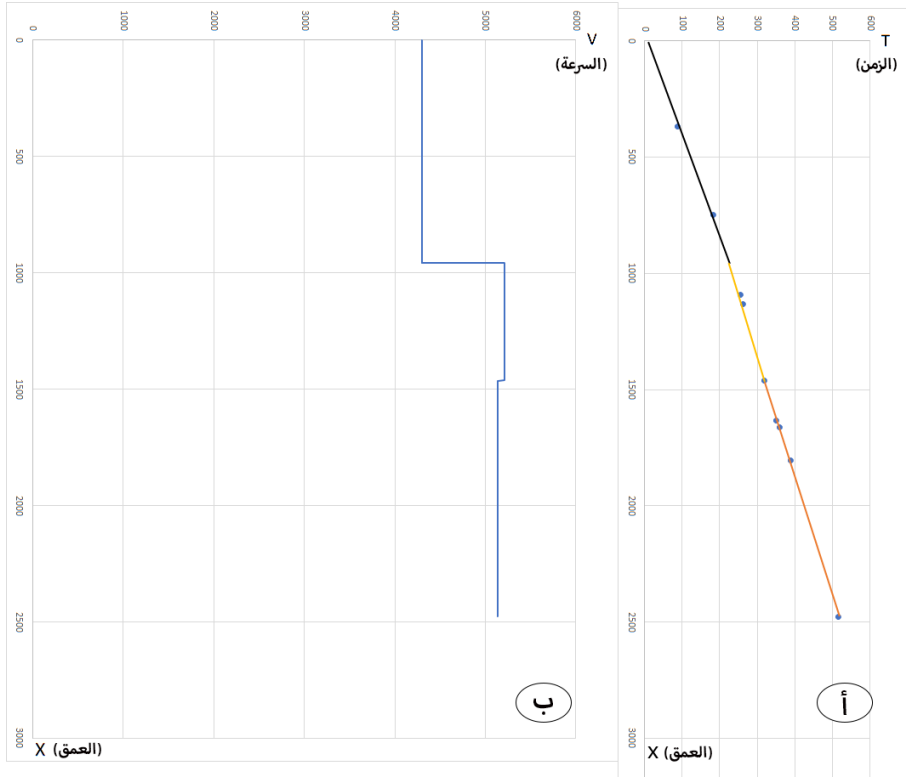
الأساسية التي أدت إلى تحديد بعض الآبار الفاشلة في منطقة الدراسة [2] ، [11]، لذلك فإن حل مسألة إيجاد النموذج السيزمي الطبقي الفعال للوسط الجيولوجي يعتبر من الأمور الملحة من أجل رفع فعالية ودقة نتائج المسح الجيوفيزيائي السيزمي، وتخفيض التكاليف الاقتصادية لأعمال الحفر.

6 - منهجية العمل:

انطلاقاً مما سبق؛ اتبعنا منهجية جديدة (فرز ومتابعة للعواكس الطباقية الجيولوجية في حقل الشريفة)، غير مبنية على الـ check-shot في حساب السرعة؛ بل على إيجاد النماذج السيزمية الفعالة (ESM) التي وضعناها للبئر شريفة 2 (CH2) -الممثل لحقل الشريفة- اعتماداً على القياسات الصوتية (sonic) والكثافة (density) [4]، عبر مجموعة مراحل هامة [5]، [6] تتمثل بـ:

المرحلة الأولى:

- دراسة وتحديد عدم الدقة الناتج عن حصاد الأعمال الحقلية الأولية المتمثلة بالنموذج الستاتيكي المتبع سابقاً كما هو على الشكل 3.



شكل 3: النموذج الطبقي (الستاتيكي) لحقل الشريحة 2

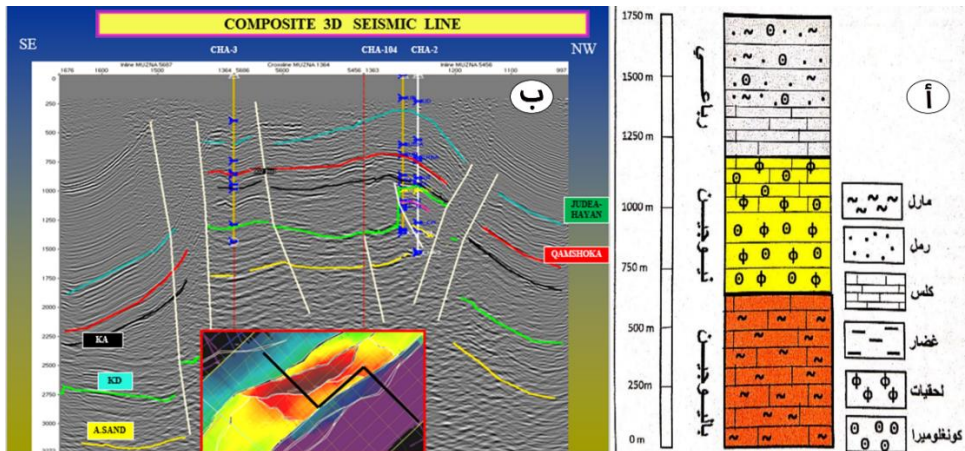
- من خلال التمثيل البياني لنتائج الأعمال الحقلية السابقة، والمعتمدة على قياسات الـ check-shot المنفذة على حقل الشريحة (شكل 3 - أ) [9]؛ تبين لنا أن هذا الوسط ستاتيكي مكون من طبقات سميكة عددها ثلاث طبقات. تم حساب سرعة انتشار الأمواج في كل منها كما هو مبين في الشكل (3 - ب)، ثم انتقلنا بعدها إلى حساب السرعة الوسطية (\bar{v}_{av}) لهذا الوسط والمستخدم في وضع الخرائط العمقية؛ فكانت: $\bar{v} = 4087 \text{ m/s}$ (جدول 1).

Depth "X" (meter)	Time "T" (second)
367	87.429
748	183.392
1091	254.781
1133	262.106
1462	319.233
1632	351.505
1663	358.875
1806	388.141
2476	516.775

جدول 1: قيم ال check – shot للبئر شريفة 2 [SPC]

المرحلة الثانية:

- 1 - دراسة سطحية: للصخور المتكشفة في المنطقة:
تتمثل هذه الصخور بتوضعات مفككة رخوة (رمل، حصى،
كونغلواميرا...) المشكّلة لطبقة التجوية التي تزيد سماكتها عن 150 مترًا
[11]، (شكل 4 - أ).
- 2 - دراسات تحت سطحية:
المتمثلة بصخور من عمر السينومان – تورونيان، وهي تحوي
فجوات كارستية حاملة للمياه الجوفية.
- 3 - دراسات عميقة:
تبين وجود الفوالق، والتغير في سماكة KA (شكل 4 - ب).



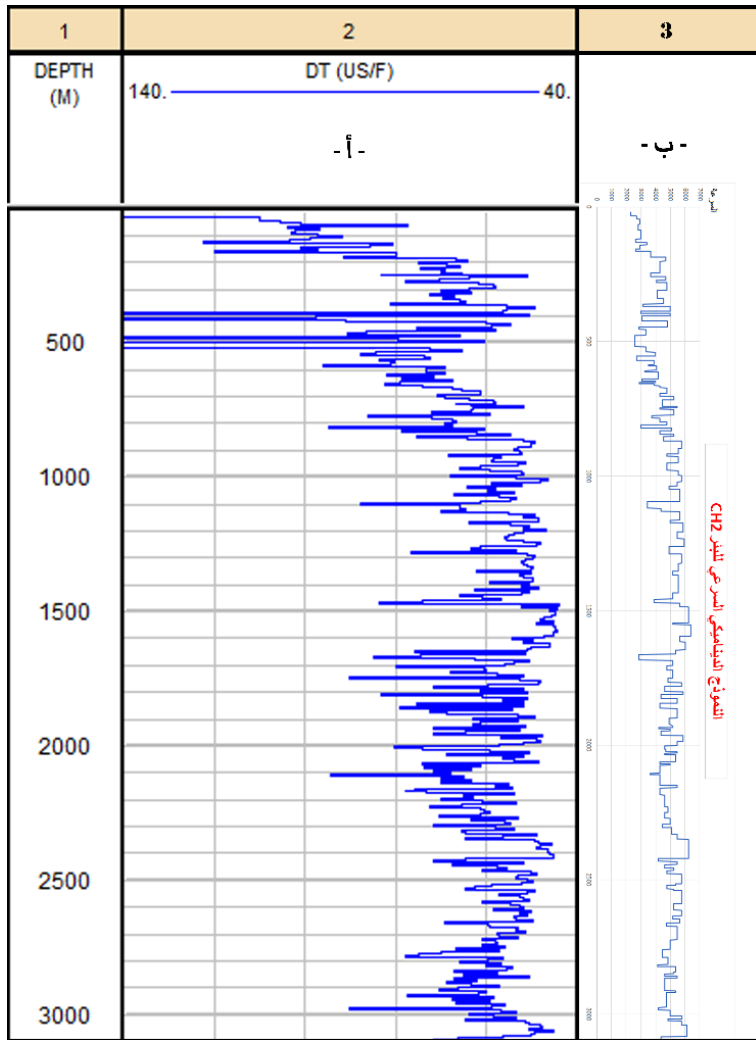
شكل 4: إلى اليمين: التكتشفات السطحية، وإلى اليسار: البنية المضروبة بالفوالق [12]

المرحلة الثالثة:

1 - انطلاقاً من سجل ال-sonic للبئر شريفة 2 المعبر عن العديد من الطبقات (الديناميكي) في الوسط المدروس (شكل 5 - أ) والمنفذ من قبل الشركة السورية للنفط؛ قمنا بحساب السرعة اللحظية ووضعنا النموذج الديناميكي السرعة (شكل 5

ب) المقابل لهذه الطبقات وذلك بحساب السرعة اللحظية $v = \frac{dz}{dt} \sum$

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"



شكل 5: سجل الـ sonic للبيئر شريفة 2 [SPC] وإلى اليمين النموذج الديناميكي

2 - انتقلنا من النموذج الديناميكي السريع الأولي إلى النموذج الطبقي السريع الفعال من خلال مجموعة تكاملات للطبقات المؤلفة للمقطع الجيولوجي ،
(جدول 2).

معامل الانعكاس R	الكثافة ρ	السرعة V (متر / ثانية)	المجال العمقي (متر)	رقم الطبقة
-	2.32	2950	170 - 30	20
0.251	2.57	4450	449 - 170	19
-0.221	2.35	3100	540 - 449	18
0.148	2.49	3950	669 - 540	17
0.09	2.59	4550	870 - 669	16
0.111	2.73	5400	1091 - 870	15
-0.191	2.5	4000	1130 - 1091	14
0.208	2.75	5550	1480 - 1130	13
0.08	2.87	6250	1660 - 1480	12
-0.456	2.31	2900	1682 - 1660	11
0.342	2.68	5100	1960 - 1682	10
0.079	2.79	5750	2000 - 1960	9
-0.093	2.66	5000	2060 - 2000	8
-0.067	2.58	4500	2180 - 2060	7
0.067	2.66	5000	2345 - 2180	6
0.154	2.88	6300	2415 - 2345	5
-0.154	2.66	5000	2478 - 2415	4
0.064	2.75	5500	2720 - 2478	3
-0.076	2.65	4900	3000 - 2720	2
0.133	2.83	6000	3080 - 3000	1

جدول 2: البيانات السيزمية للنموذج السيزمي الفعال للبرنر شريفة 2

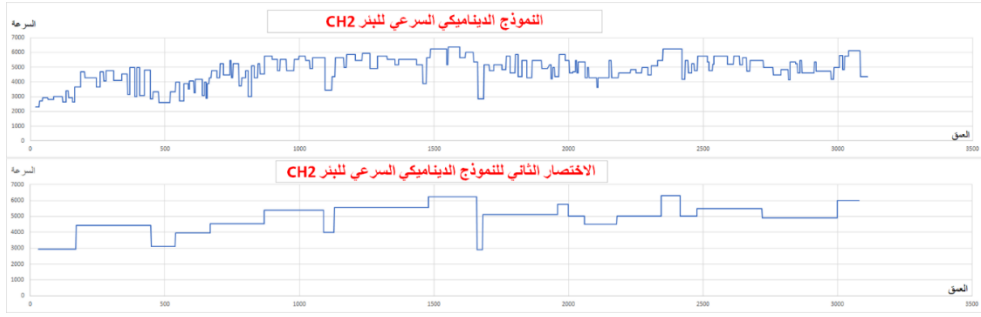
"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"

وجدير بالذكر أن المعيار المتبع في عمليات الاختصار المذكورة كان بالاعتماد على سماكة الطبقة وعامل الانعكاس [8]، وذلك بإهمال الطبقات الرفيعة (سماكتها أقل من ربع طول الموجة)، علماً أن طول الموجة 70 متر، وكذلك بإهمال عامل الانعكاس الصغير ($R < 0.1$). وتم لكل اختصار حساب السرعة الوسطية لكل نموذج سابق للوصول إلى النموذج الطبقي الفعال (شكل 6).



شكل 6: مراحل بناء النموذج السيزمي الفعال للبئر شريفة 2

3 - قمنا بمرحلة أخيرة بإجراء مضاهاة بين النموذج الديناميكي المؤثر على مسير الموجة [10] وبين النموذج الستاتيكي ذي التأثير الطبقي المحدود (شكل 7)، فتبين وجود فرق كبير بعدد الطبقات بين النموذجين، مع وجود فوارق بالسرعة الطباقية بينهما، وكان للفارق العكسي دور كبير بتعقيد البنية المدروسة سيزمياً.



شكل 7: مضاهاة بين النموذج الديناميكي والنموذج الستاتيكي للبئر شريفة 2

وكانت خطوات حساب السرعة للنماذج المخلفة كما يلي:

- أولاً: حساب السرعة الوسطية للنموذج الديناميكي السريع للبئر CH2 بحسب النموذجين الستاتيكي المحسوب سابقاً والديناميكي المحسوب من قبلنا:

$$\bar{v} = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{v_i}}$$

$$\bar{v} = \frac{h_1 + h_2 + h_3 + \dots + h_n}{\frac{h_1}{v_1} + \frac{h_2}{v_2} + \frac{h_3}{v_3} + \dots + \frac{h_n}{v_n}}$$

حيث h_i : سماكة الطبقة.

v_i : السرعة الطبقيّة.

فتبين أن:

$$\sum h_i = 3080 \text{ m}$$

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"

$$\sum \frac{h_i}{v_i} = 0.667713 \text{ m}$$

$$\bar{v} = \frac{3080}{0.667713} = 4617 \text{ m/s}$$

وهي قيمة السرعة الوسطية للنموذج الديناميكي المفترض للطبقات في البئر

.CH2

- ثانيًا: حساب السرعة الوسطية للاختصار الأول للنموذج الديناميكي

السرعي للبئر CH2:

$$\bar{v} = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{v_i}} = 4788 \text{ m/s}$$

وهي قيمة السرعة الوسطية للاختصار الأول المفترض للنموذج الديناميكي

السرعي للبئر CH2.

- ثالثًا: حساب السرعة الوسطية للاختصار الثاني للنموذج الديناميكي

السرعي للبئر CH2:

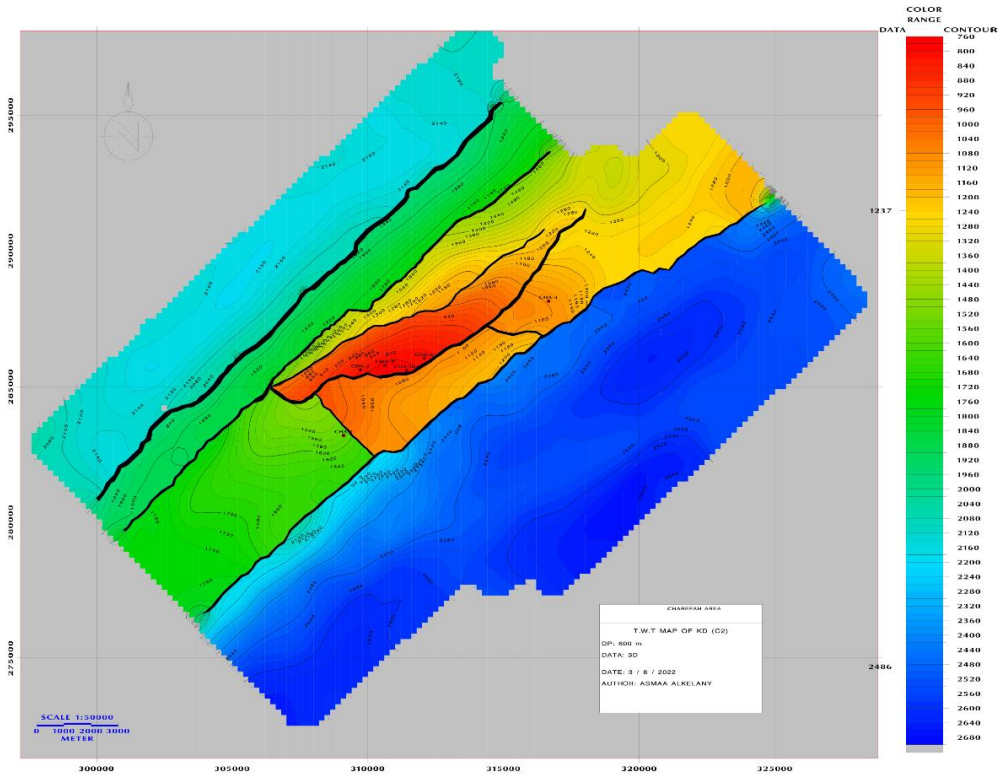
$$\bar{v} = \frac{\sum h_i}{\sum \frac{h_i}{v_i}} = 4680 \text{ m/s}$$

وهي قيمة السرعة الوسطية للاختصار الثاني للنموذج الديناميكي السرعي

للبيئر CH2 وهو النموذج السيزمي الطبقي الفعال الناتج.

تمت المقارنة بين السرعة الوسطية الناتجة عن النموذج السيزمي الطبقي الفعال (الاختصار الثاني للنموذج الديناميكي السريع للبئر شريفة 2)؛ وكانت هذه السرعة $\bar{v} = 4680 \text{ m/s}$ ؛ مع قيم السرعة الناتجة عن النموذج السنتاتيكي المعتمد سابقاً والناتج عن الـ check - shot وكانت: $\bar{v} = 4087 / \text{s}$ ، فكانت نسبة عدم الدقة: 13 % بين النموذجين.

تجدر الإشارة إلى أننا قمنا بالتفسير السيزمي لمعطيات حقل الشريفة باستخدام برنامج geoframe فحصنا على الخريطة الزمنية (شكل 7).

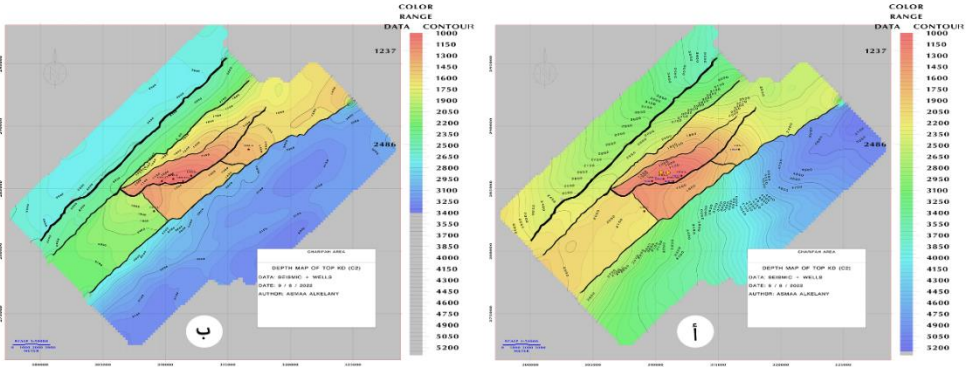


شكل 7: الخريطة الزمنية لتشكيلة الكوروشينا دولوميت لحقل الشريفة

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية في حقل شريفة"

وانتقلنا من الخريطة الزمنية إلى العمقية بأسلوبين:

الأول باستخدام معادلات السرعة في برنامج geoframe (شكل 8 - أ)، والثاني بناءً على قيم السرعة المحسوبة التي توصلنا إليها من النموذج الديناميكي الفعال (شكل 8 - ب).



شكل 8: إلى اليمين: الخريطة العمقية لحقل الشريفة المبنية على معادلات السرعة من برنامج geoframe، وتشير (+) إلى موقعي البئرين المقترحين للحفر، وإلى اليسار الخريطة العمقية لحقل الشريفة المبنية على السرعة المستخلصة من النموذج السيزمي الفعال الذي تم بناؤه على سجلات الـ sonic المسجلة في الآبار

7 - النتائج:

1 - وضع النموذج الديناميكي (للبر شريفة 2) للوسط الجيولوجي المؤلف من العديد من الطبقات (مئات الطبقات..) الممثلة بعدد كبير من النبضات اعتماداً على التسجيلات الصوتية.

2 - الانتقال من النموذج الديناميكي الطبقي إلى النموذج السريعي الفعال ومقارنته بالنموذج الستاتيكي.

3 - حساب السرعة السيزمية للنموذج الستاتيكي الموضوع سابقاً والنموذج الديناميكي المستتب.

4 - وضع خريطة زمنية وخريطة عمقية بالاعتماد على السرعة الناتجة عن ال-check-shot ومقارنتها مع الخريطة العمقية المحسوبة بناءً على النموذج السيزمي الفعال والتي تعكس دقة العمل المنجز.

6 - إمكانية استخدام الخريطة العمقية الناتجة للكشف عن المصائد الهيدروكربونية.

8 - التوصيات:

تعميم فكرة النموذج السيزمي الديناميكي الفعال للوصول إلى القيم الدقيقة للسرعة السيزمية الموزونة.

المراجع:

- 1- Achaimov, T. , Barazangi, M., Alasaad, D. , Khaddour, M., Sawaf. T. (1993) "Seismic Fabric and 3D structure of the Southwestern Intracontinental Palmyride Fold Belt, Syria. The American Association Of Petroleum Geologist Bulletin, Vol.77, No.12, P 2032-2047, 10 Figs.
- 2- Al-Asimy, A. (2005) – Exploration Department, Syrian Petroleum Company.
- 3- Barazangi, M.,Chaimov, T.,Alsaad, D.,Sawaf, T.,Gebran, A, "Mesozoic and Cenozoic deformation inferred from seismic stratigraphy in the southwestern intracontinental Palmyride fold-thrust belt, Syria".
- 4- Galczynski, Y., Jacobovich, Leingrad University (1975) - Effective seismic model method.
- 5- Kurbanov XIX, Leingrad University (1979)- Various approaches to the selection of the effective seismic model of wave fields (dynamic theory of wave field spread).
- 6- Nasser, R. Journal of Ijsh-City University (2008) - Determination of reflective surfaces and effective seismic modeling on Syrian lands.
- 7- Ponikarov (1958 - 1964) - Geological Explanation Note - Palmyra Area - Al-Qaryatayn, Moscow.
- 8- Russian Academy of Sciences, Scientific Department Edition, St. Petersburg University (2018) - Seismic Interpretation Programs.

- 9- Schlumberger (1987) – Log interpretation principle-Applications, well borehole seismic, USA.
- 10- Scientific Technical Geophysical Conference for All-Russian, St. Petersburg - Experiment of the use of an effective seismic model for the interpretation of seismic data.
- 11- Syrian Petroleum Company (2007) - Seismic survey work in the Al-Daw basin - an unpublished study, Damascus, Syria.
- 12- Syrian Petroleum Company (2010) - The final report of Abu Rabah wells - an unpublished study, Damascus, Syria.
- 13- Techno-Export company (1974) - Geological reports of Syrian geology.

"النموذج السيزمي الطبقي الفعال واستخدامه لتفسير المعطيات الجيولوجية وتحديد السرعة السيزمية
في حقل شريفة"

تحضير ودراسة السلوك الحراري للزجاج (AgPO₃) و (AgI-AgPO₃)

أميرة الخلف¹، صالح الرحيل²، محمود عامر³

ملخص البحث

في هذا العمل حُضِرَ الزجاج ذو التركيب (AgPO₃) و (AgI-AgPO₃) بطريقة صهر-تبريد (melt-quenching method) وحُدِدت بنية المركب المحضّر باستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) ودرِس السلوك الحراري وحُدِدت درجة حرارة التحول الزجاجي للعينات المحضّرة باستخدام جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC)، وتبيّن أنّ درجة حرارة التزجج للمركب (AgPO₃) ($T_g=209.03^\circ\text{C}$) أما درجة حرارة التزجج للمركب (AgI-AgPO₃) بلغت ($T_g=143.46^\circ\text{C}$).

الكلمات المفتاحية: زجاج (AgPO₃)، زجاج (AgI-AgPO₃) -درجة حرارة التزجج -DSC.

¹ طالبة ماجستير كيمياء فيزيائية في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
² أستاذ دكتور في الكيمياء الكهربائية قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
³ أستاذ مساعد في الكيمياء الفيزيائية قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

**Preparation and studying the thermal behavior of
(AgPO₃) and (AgI-AgPO₃) glass**

Amera Alkhalaf¹, Saleh AlRaheel², Mahmoud Amer³

Abstract

In this work, the glass (AgPO₃) and (AgI-AgPO₃) have been prepared by (melt-quenching method), the structure of this compound have been confirmed X-ray diffraction device.

The thermal behavior (DSC) have been also studied and the glass transition temperature of the samples was determined. By using differential thermal scanning device, it was found that the glass transition temperature of (AgPO₃) (T_g=209.03°C) and for (AgI-AgPO₃) is (T_g=143.46°C).

Key words: glass (AgPO₃), glass (AgI-AgPO₃) – glass transition temperature – DSC.

1) master student, Department of chemistry–Faculty of science–Albaath university–Homs–Syria.

2) professor of electrochemistry, Department of chemistry–Faculty of science–Albaath university–Homs–Syria.

3) assistant professor of physical chemistry, Department of chemistry–Faculty of science–Albaath university–Homs–Syria.

1-مقدمة

تعدّ الكهرليّات الصلبة غير المتجانسة (الزجاج) صنف جديد من المواد عالية الناقلية والتي جذبت اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة بسبب تطبيقاتها التكنولوجية الواسعة [1]. تتميز الكهرليّات الصلبة (ويطلق عليها أيضاً المواد الصلبة فائقة الأيونية) بناقلية أيونية عالية، ويمكن أحياناً مقارنتها بالكهرليّات السائلة المركّزة من حيث النقل السريع للأيونات في الشبكة، أما ناقليتها الإلكترونية فإنّها تكون صغيرة بالنظر إلى عدد نقل الإلكترون (t_e) أقل من (10^{-4}) [2].

مهّدت المواد الصلبة فائقة الأيونية الطريق لتطوير الكيمياء الكهرائية للحالة الصلبة وعززت أيضاً التقدم في التقنيات ذات الصلة مثل الخلايا الغلفانية (البطاريات) وخلايا الوقود والمكثفات والأجهزة الكهرائية وأجهزة الاستشعار، وهي محط الاهتمام الأساسي لفهم آلية النقل الأيوني في المواد غير المتبلورة. ومن بين هذه المواد تلك التي تحتوي على أيونات (I^- و Ag^+) و تعد من المواد عالية الناقلية الكهرائية [3].

عادةً ما تكون ناقلية المواد الصلبة فائقة الأيونية مثل ($RbAg_4I_5$) (0.27 S/cm) أعلى بكثير من المواد المعروفة ($NaCl, KCl$) (10^{-16} S/cm) [4].

تظهر العديد من المواد الصلبة الأيونية بناقلية كهرائية عالية عند درجة حرارة معينة وغالباً ما ترتبط مع التغيير الهيكلي المميز (AgI) بالإضافة إلى ذلك فإنّ الهياكل التي تسمح بالنقل الأيوني السريع تكون مميزة بالاضطراب البلوري أو اتجاه النقل الأيوني [5]. تحدث الناقلية الأيونية مجهرياً بسبب وجود عيوب أو اضطراب ويمكن تصنيف المواد الصلبة فائقة الأيونية بناءً على أنواع العيوب أو الاضطراب على النحو التالي [6]:

- عيب النقطة: وهنا يكون تركيز عيوب النقطة في حدود (10^{20} cm^{-3}).
- نوع الشبكة شبه المنصهرة: تتميز أنّ عدد الأيونات من نوع معين أقل من عدد المواقع المتاحة لها، وتكون عدد حاملات الشحنة الأيونية المتقلة من مرتبة (10^{22} cm^{-3}) و

يتم غالباً تمييز هذه المواد ببنية ذات قنوات أو مناطق غير متبلورة شبيهة بالسائل كما في المواد البوليميرية.

على الرغم من حقيقة أنّ الكاتيونات والأنيونات يمكن أن تتحرك في الشبكة الصلبة، إلا أنّ حركة الكاتيونات مفضّلة بشكل عام نظراً لصغر حجمها الأيوني ومنها (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺) [1,7,8]. يتميز الكهرليت الصلب بخصائص فائقة فيما يتعلق بالاستقرار الحراري، إلا أنّه لا يمكن الاستغناء عن المحاليل السائلة بالرغم من العيوب الكثيرة مثل السميّة، القابلية للاشتعال وعدم الاستقرار. ومع ذلك حتى الآن ثبت أنّه لا يمكن الاستغناء عنها إلى حد كبير [8,9]. لهذه الأسباب فإنّ الباحثين من كل التخصصات الأولية مثل كيمياء الحالة الصلبة والفيزياء يبحثون عن المواد الصلبة المناسبة التي تعمل كمواد كهرليتيّة قويّة وقطب كهربائي مناسب.

يعتمد النقل الأيوني بشكل عام على تركيز وتوزيع العيوب (عيوب النقطة فرينكل وشوتكي) ومع ذلك فإنّ هناك بعض المواد ذات الهياكل الخاصة يمكن أن تحقق ناقلية عالية بدون تركيز عالٍ من العيوب، تتكون هذه الهياكل عادة من شبكتين، تكون الشبكة الأولى عبارة عن إطار بلوري مؤلفة من أيونات غير متحركة والثانية شبكة فرعية من الأيونات المتحركة [10].

بدأ تاريخ اكتشاف المواد الناقلة الأيونية في ثلاثينيات القرن التاسع عشر (1830s) عندما أبلغ Faraday عن نقل أيونات الفضة عبر (Ag₂S) و (PbF₂) [12,13]، أما في الستينات (1960s) يعد نقطة التحوّل للمواد الصلبة عالية التوصيل ونقطة البداية لمصطلح (أيونات الحالة الصلبة) وبعد ثلاثة اكتشافات ناجحة لتخزين الطاقة Ag₃SI، (alumina, RbAg₄I₅) في الستينات و أوائل التسعينات زادت تطبيقات كهرليتيّات الحالة الصلبة بعد اكتشاف النقل الأيوني في عام 1973 في بوليمير صلب يعتمد على بولي أوكسيد الإيثيلين (PEO) [13]، اكتُشف عام 1972 أول جهاز تنظيم ضربات

القلب مزود ببطارية من (I_2/Li) وتمّ زرعه في جسم الإنسان وعملت هذه البطارية على الرغم من أنّ الكهرليت (LiI) كان صلباً وذو ناقلية $(10^{-7} \text{ S.cm}^{-1})$ وكان هذا الحدث مفتاحاً لتطوير أدوات طبية صغيرة وموثوقة قابلة للزرع ويتم الاستفادة منها حتى الوقت الحالي من خلال تصميمات مختلفة لـ (I_2/Li) [14].

2- أهمية البحث:

تبدى كهرليات الحالة الصلبة أهمية كبيرة واهتماماً متزايداً لإمكانية استبدالها للبطاريات الكيميائية المتاحة الموجودة في الأسواق والتي تحتاج إلى تطوير الطاقة المقدمة وإطالة فترة حياتها وتخفيف تكلفتها، من هنا كانت الغاية هي الحصول على كهرليت صلب للتغلب على مشاكل الكهرليت السائل (مثل عدم كفاءة الركائز للطاقة الكهركيميائية والحرارية) واستخدام خليط من المواد المنشطة وإمكانية استخدامها كمحلول كهرليت صلب.

3- هدف البحث:

- يهدف هذا البحث إلى تحضير محلول كهرليائي صلب وذلك عن طريق تحضير الشبكة الأساسية $(AgPO_3)$ وتدعيمها ب (AgI) .
- التأكد من أنّ طبيعة المواد المحضرة غير متبلورة بوساطة جهاز انعراج الأشعة السينية.
- دراسة السلوك الحراري للمواد المحضرة وتحديد درجة حرارة التزجج بوساطة جهاز المسح الحراري التفاضلي.

4- القسم العملي:

4-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز انعراج الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) (XRD) (PW-) من شركة (Philips) (1840) المجهز بعنصر الكوبالت كمصدر للأشعة السينية (Co K α) بطول موجي (1.54 $^{\circ}$ A) الموجود في قسم الفيزياء كلية العلوم جامعة البعث.
- جهاز المسح الحراري (DSC) Differential Scanning Calorimetry من النوع SHIMADZU DSC-60 الموجود في مخبر الهندسة البيئية في كلية الهندسة المدنية جامعة البعث.
- مرمدة كهربائية بدرجات حرارة تتراوح (0-1200 $^{\circ}$ C) من إنتاج شركة (Carbolite).
- مجفف بدرجات حرارة مختلفة (0-250 $^{\circ}$ C) من شركة (Memment) الألمانية.
- ميزان إلكتروني بدقة (0.0001 gr) من (RADWAG 2008-AS220).
- بوتقات خزفية حرارية وهاون لطحن العينات.

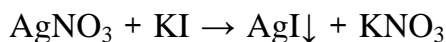
4-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- نترات الفضة AgNO₃ (99.9%)، يوديد البوتاسيوم KI (99%)، فوسفات الأمونيوم ثنائي الهيدروجين NH₄H₂PO₄ (99%).

4-3- القسم التجريبي:

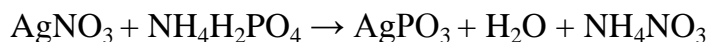
أولاً: تحضير AgI

يتم تحضير ملح يوديد الفضة من محلول نترات الفضة بتركيز (0.1M) ويضاف له محلول يوديد البوتاسيوم بتركيز (0.1M) ويتشكل الراسب (AgI) ذو اللون الأصفر الفاتح وفق التفاعل الآتي:



ثانياً: تحضير AgPO₃

في الخطوة الأولى من هذه العملية يتم خلط مسحوق نترات الفضة وفوسفات الأمونيوم ثنائي الهيدروجين معاً في بوتقة بنسبة وزنية (1:1) ثم يتم تسخين هذا الخليط إلى درجة حرارة عالية تصل إلى 700°C لمدة (2h) يساعد ذلك في التخلص من H₂O و NH₄NO₃ ويبقى AgPO₃ وفق التفاعل الآتي:



ثم يتم في الخطوة اللاحقة اخراج الخليط من الفرن الكهربائي ويُصب على صفيحة ستانلس لإخمادها، وينتج AgPO₃ ذو اللون الأصفر الفاتح.

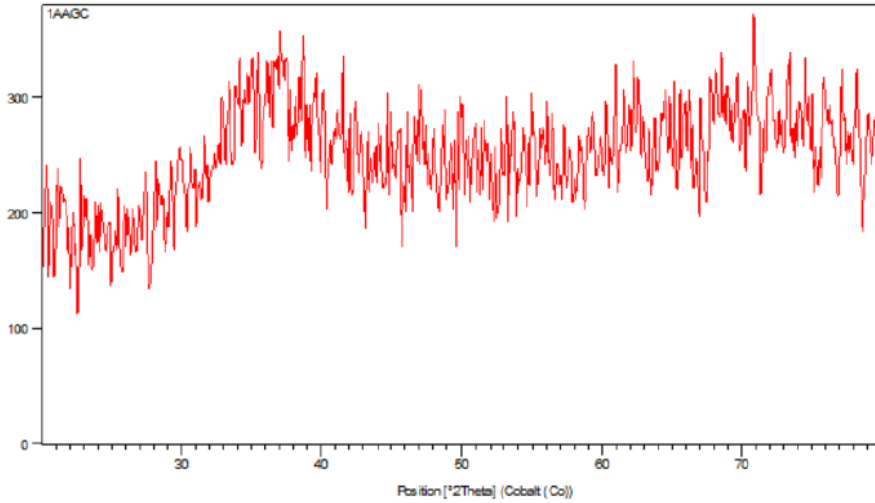
ثالثاً: تحضير (AgI-AgPO₃)

يتم سحق AgPO₃ ثم يخلط مسحوق (3.73 gr) AgPO₃ مع يوديد الفضة (2.01 gr) ويصهر الخليط مرة ثانية في الفرن الكهربائي إلى درجة حرارة 700°C لمدة (6h).

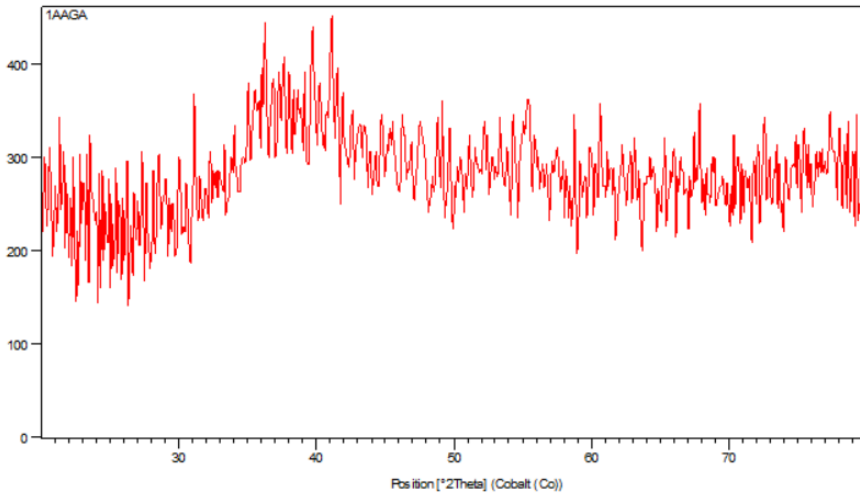
5- النتائج والمناقشة:

5-1- جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD):

تمّ دراسة انعراج الأشعة السينية للعينات المحضّرة وبيّنت النتائج بأنّها لا تمتلك بنية بلّورية محددة.



الشكل (1): انعراج الأشعة السينية للمركب (AgPO_3)

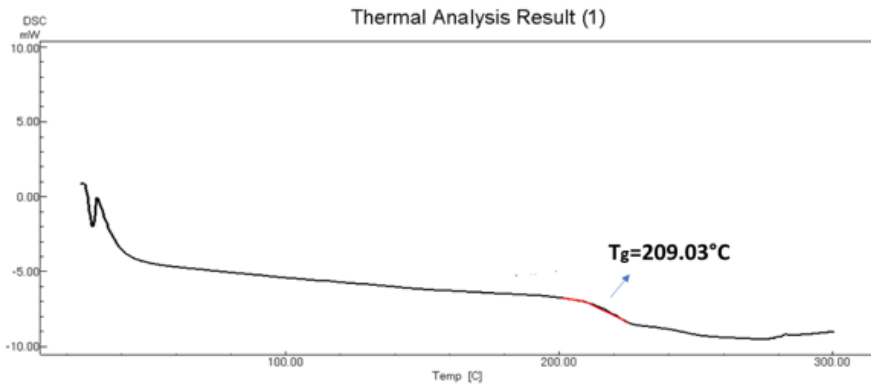


الشكل (2): انعراج الأشعة السينية للمركب (AgI-AgPO_3)

يُلاحظ من الأشكال السابقة الحالة الزجاجية للعينات المدروسة بواسطة X-Ray حيث لم تُظهر الأشكال قمم مميزة وحادة وإنما تُظهر فقط ذروة واسعة تشير إلى مادة غير متبلورة أو بما يُسمى (خاصية الحالة الزجاجية)، والذي بدوره يؤكد الإعداد الناجح لعينات الزجاج التي لا تحتوي على تبلور.

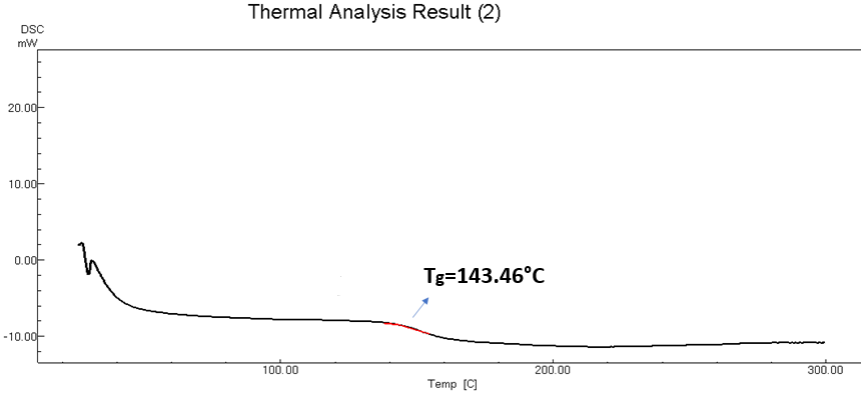
5-2- جهاز المسح الحراري التفاضلي (DSC):

تمّ دراسة السلوك الحراري للعينات المحضّرة بواسطة جهاز DSC حيث تمّ القياس من الدرجة (27°C) حتى الدرجة (300°C) وهو يسمح بتحديد درجة التزجج T_g



الشكل (3): السلوك الحراري للمركب (AgPO₃)

تحضير ودراسة السلوك الحراري للزجاج (AgI-AgPO₃) و (AgPO₃)



الشكل (4): السلوك الحراري للمركب (AgI-AgPO₃)

يُلاحظ من الخطوط البيانية السابقة وجود انخفاض بالمنحني نحو الأسفل (T_g) وهو يعبر عن وجود امتصاص للحرارة ونقطة تليين المادة غير المتبلورة و يُلاحظ بأنها مرتفعة للشبكة الأساسية الزجاجية (AgPO₃) والتي تبلغ $T_g=209.03^\circ\text{C}$ مقارنةً بدرجة حرارة التحول الزجاجي للمركب (AgI-AgPO₃) التي انخفضت إلى $T_g=143.46^\circ\text{C}$.

يعزى ذلك إلى إضافة AgI للشبكة الأساسية الزجاجية (AgPO₃)، تؤدي إضافة AgI إلى توسيع الشبكة الأساسية لأنّ الأوكسجين الطرفي يشكل روابط أيونية مع معدن الفضة القادم من AgI ويضعف أيونات اليود روابط (O-Ag-O) في سلاسل الفوسفات، يؤدي ذلك إلى تخفيض استقرار الشبكة الزجاجية، وبالتالي تكون أيونات اليود بمثابة أداة لتخريب وإنهاء الشبكة الزجاجية، وهذا بدوره يؤدي إلى تقليل انضغاط الشبكة الزجاجية و تزيد المسافة بين سلاسل الفوسفات مما يزيد من قنوات التوصيل لأيونات الفضة، وهو ما يساهم التحسين الحركي لأيونات (Ag^+) الناقلية الأيونية.

6- الخلاصة:

1. حُضِّرَت الشبكة الأساسية الزجاجية ($AgPO_3$) بطريقة صهر - تبريد.
2. دُعِّمَت الشبكة الأساسية بـ (AgI) وتشكيل ($AgI-AgPO_3$).
3. لا تمتلك العينات المحضّرة بنية بلورية محددة.
4. دُرِسَ السلوك الحراري وحُدِّدَت درجة التحول الزجاجي للعينات المحضّرة.

7- التوصيات:

- يوصى بتحضير الزجاج ($AgI-AgPO_3$) بطرائق أخرى.
- يوصى باستبدال (AgI) بمواد مدعمة أخرى مثل (Ag_2O).

8- المراجع:

- [1] Agrawal RC, Gupta RK. Transport property and battery discharge characteristic studies on $1-x (0.75 \text{ AgI} : 0.25 \text{ AgCl}) : x\text{Al}_2\text{O}_3$ composite electrolyte system. Journal of materials science. 1995 Jul;30(14):3612-3618.
- [2] Van Gool W. Structural aspects of anomalously fast ionic conductivity in solids. Journal of Solid State Chemistry. 1973 May 1;7(1):55-58.
- [3] Suthanthiraraj SA, Sarojini S. Ionic transport and surface morphological studies on $\text{SbI}_3\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ mixed system for solid state battery applications. Chem. Sci. Trans. 2012;1(1):13-22.
- [4] Akin M, Wang Y, Qiao X, Yan Z, Zhou X. Effect of relative humidity on the reaction kinetics in rubidium silver iodide based all-solid-state battery. Electrochimica Acta. 2020 Sep 20;355:136779.
- [5] Tomaev VV, Tver'yanovich YS, Bal'makov MD. Mechanical modification of $\beta\text{-AgI}$ nanocrystals. Crystallography Reports. 2012 Dec;57(7):948-954.

- [6] Rice MJ, Roth WL. Ionic transport in super ionic conductors: a theoretical model. *Journal of solid state chemistry*. 1972 Mar 1;4(2):294–310.
- [7] Galy J, Dolle M, Hungria T, Rozier P, Monchoux JP. A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes. *Solid State Sciences*. 2008 Aug 1;10(8):976–981.
- [8] Owens BB, Reale P, Scrosati B. Silver solid–state batteries: A 33 years storage realities. *Electrochemistry communications*. 2007 Apr 1;9(4):694–696.
- [9] Delaizir G, Manafi N, Jouan G, Rozier P, Dollé M. All–solid–state silver batteries assembled by Spark Plasma Sintering. *Solid State Ionics*. 2012 Jan 18;207:57–63.
- [10] Park M, Zhang X, Chung M, Less GB, Sastry AM. A review of conduction phenomena in Li–ion batteries. *Journal of power sources*. 2010 Dec 15;195(24):7904–7929.
- [11] Boris AV, Bredikhin SI. Interface charge transport and the electronic conductivity of RbAg₄I₅ solid electrolytes. *Solid State Ionics*. 1990 Aug 1;40:269–271.

[12] Funke K. Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy—the European dimension. Science and Technology of Advanced Materials. 2013 Aug 13.

[13] Takahashi T. Early history of solid state ionics. MRS Online Proceedings Library (OPL). 1988;135.

[14] Owens BB. Solid state electrolytes: overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century. Journal of power sources. 2000 Sep 1;90(1):2-8.

اصطناع مركبي فرايت الزنك والنحاس النانويين ودراسة خصائصهما البنيوية

ايناس احمد * د. عبلة الزعبي ** أ. د. ناصر سعد الدين ***

ملخص :

تم في هذا البحث تحضير مركبي فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ وفرايت النحاس $CuFe_2O_4$ النانويين انطلاقاً من الأكاسيد الأولية المكونة لهما بطريقة الاصطناع الصلب. تمت دراسة الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية وللمركبين المحضرين باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية (XRD). بينت دراسة انعراج الأشعة السينية أن درجة حرارة الاصطناع المثلى لمركب فرايت الزنك $675^\circ C$ ولمركب فرايت النحاس $1000^\circ C$. أظهرت نتائج XRD أن مركب فرايت الزنك يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية ($Fd3m$) بينما يتبلور فرايت النحاس وفق بنية بلورية رباعية وينتمي لمجموعة التناظر الفراغية ($I41/amd$). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لكل من فرايت الزنك وفرايت النحاس حيث كان $a = 8.3856^\circ A$ لفرايت النحاس و $a = 5.7858^\circ A$ و $c = 8.5815^\circ A$ لفرايت النحاس. كان الحجم الوسطي للحبيبات البلورية $31.9nm$ و $32.4nm$ لفرايت الزنك وفرايت النحاس على الترتيب.

كلمات مفتاحية : فرايت الزنك، فرايت النحاس، درجة الاصطناع، حجم الحبيبات.

* طالبة دراسات عليا (دكتوراه) في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

** أستاذ مساعد في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

*** أستاذ في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

Synthesis of Zinc and Copper ferrites nano compounds and study of their structural properties

*Enass Ahmad, Dr. Abla Al-Zoubi, Dr. Nasser Saad Al-Din,
University of Al-Baath Faculty of science
Dept. of Physics –Homs-Syria*

Abstract

In this research, the Zinc and Copper ferrites nano compounds were prepared from their primary oxides by the solid state reaction method. The structural properties of the primary oxides and the two prepared compounds were studied using X-ray diffraction (XRD) technique. XRD results showed that the optimum temperature of synthesis of zinc ferrite was 675 °C and for copper ferrite was 1000 °C. The results of XRD revealed that zinc ferrite crystallizes in a cubic crystal structure and belongs to the space group (Fd3m), while copper ferrite had a tetragonal crystal structure with a space group (I41/amd). The crystal lattice constants of zinc and copper ferrites were calculated. It was found that lattice constant was $a=8.3856^{\circ}\text{A}$ for copper ferrite, whereas the lattice constants were $a=5.7858^{\circ}\text{A}$ and $c=8.5815^{\circ}\text{A}$ for copper ferrite. The grain size of crystalline particles were 31.9nm and 32.4nm for zinc ferrite and copper ferrite, respectively.

Keywords: Zinc Ferrite, Copper Ferrite, synthesis temperature, grain size.

1 - مقدمة

جذبت مواد الأكاسيد المعدنية نصف الناقلية الثنائية في السنوات الأخيرة انتباه العديد من العلماء بسبب التطور الكبير الذي تشهده الأجهزة المعدنية والأجهزة الالكترونية القائمة عليها [1]، مما دفع الباحثين لدراسة خصائصها البنوية ولعل أهمها مواد الأكاسيد المعدنية الفريتية من نوع سبينل (Spinel) والتي تتشكل من اتحاد أكسيد الحديد مع أكسيد معدن ثنائي التكافؤ والشكل العام لها $M^{II}Fe_2O_4$ حيث تمثل M^{II} عنصر معدني ثنائي التكافؤ (Zn, Cu, Co, Ni,....) [2,3].

تصنف بنية فرايت السبينل إلى نوعين السبينل الطبيعي والمعكوس. في السبينل الطبيعي تشغل كاتيونات المعادن ثنائية التكافؤ M^{II} المواقع رباعية الوجوه، بينما تتوضع أيونات الحديد الثلاثية في مواقع ثمانية الوجوه. في بنية السبينل المعكوس تشغل كاتيونات M^{II} الثنائية التكافؤ مع نصف أيونات الحديد الثلاثي المواقع ثمانية الوجوه في بنية السبينل والنصف الآخر منها يشغل المواقع الرباعية [4,5].

تتميز مواد الفريت بخصائص فيزيائية وكيميائية هامة دفع لاستخدامها في مجال واسع من التطبيقات [3,5,6,7,8] منها الأجهزة المغناطيسية وأجهزة الترددات العالية والأجهزة الالكترونية ودارات التشغيل والمحولات والذاكر المغناطيسية ذات الاستطاعات العالية، بالإضافة لاستخدامها في المجال الطبي الحيوي [9] والصناعي ومؤخراً تم استخدامها بشكل كبير في الحساسات ولاسيما الحساسات الغازية... [6].

يتم تصنيع مواد الفريت بعدة طرائق [2,6] منها طريقة Sol-Gel، طريقة الترسيب المشترك، وطريقة التذرية، والطريقة الهيدروحرارية، وطريقة الاصطناع الصلب [1,6] التي تعتبر من أفضل الطرائق المستخدمة في تصنيع مواد الفريت لسهولة العمل فيها فهي تعتمد على عملية طحن المواد الأولية ذات النقاوة العالية الداخلة في تركيب المركب المراد تشكيله وخطها للحصول على مزيج متجانس كيميائياً وبمعدات تحضير بسيطة ولا

تحتاج لوقت طويل للحصول على المركب المطلوب ولا تتطلب جهد كبير، بالإضافة إلى أنها منخفضة التكلفة [6] وتستغرق وقتاً أقل لإتمام عملية التحضير ولا تحتاج لأي محل لحل المواد.

تتميز مواد الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل مركبات الفرايت بنقاوة عالية حيث يتميز أكسيد الزنك ZnO أنه غير سام ويملك مجال محظور مباشر من مرتبة $3.37 eV$ عند درجة حرارة الغرفة، كما ويتميز ببنية سداسية مستقرة كيميائياً وفيزيائياً وطاقة ارتباط أكسيتونية عالية من مرتبة $60 meV$ [10,11]، مما جعله مادة مميزة لاستخدامه في العديد من التطبيقات بما فيها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية والأجهزة الالكترونية الضوئية [11].

يعتبر أكسيد النحاس نصف ناقل من النوع p [12] ويملك بنية بلورية أحادية الميل ومجال محظور ضيق ضمن المجال $(1.2 - 1.9)eV$ [13] ويظهر نفاذية مغناطيسية جيدة دفعت لاستخدامه في المواد المغناطيسية والمكثفات وغيرها من التطبيقات مثل بطاريات الليثيوم (كأنود) والساعات الفائقة وتطبيقات الحساسات الغازية [12,13].

يتميز أكسيد الحديد بأنه نصف ناقل من النوع p وله خصائص هامة كالأستقرارية الكيميائية والنفاذية المغناطيسية حيث أن له عدة أطوار ($\alpha, \epsilon, \beta, \gamma$) كل منها يتميز بخصائص هامة وبنية بلورية مختلفة، ففي دراستنا يملك أكسيد الحديد بنية سداسية تنتمي للمجموعة الفراغية $R\bar{3}C$ ويستخدم في التطبيقات المغناطيسية والحفازات والحساسات الغازية ووسائط التخزين المغناطيسية [14].

أصبحت مواد الفرايت نوع سببيل تشغل أغلب الأبحاث الحالية [15] فتم تشكيل مركب فرايت الزنك ذو البنية المكعبية بطريقة الاصطناع الصلب من خلال خلط وطحن الأكسيدين الأولين أكسيد الزنك وأكسيد الحديد الداخلين في تركيب مركب الفرايت بإضافة الأسيوتون للحصول على مركب متجانس كيميائياً وفعال، حيث يتم الطحن لمدة 15 دقيقة

وبإضافة الأسيوتون لإتمام عملية الخلط وتكرر إضافته عدة مرات متتالية للحصول على مركب ذو سطح فعال (سطح نشط كيميائياً)، حيث يتميز مركب فرايت الزنك نوع سبينل بأنه أكسيد معدن نصف ناقل يملك نفاذية مغناطيسية عالية [16] ومجال طاقي ضيق ($1.92 eV$) [11,16]، بالإضافة للاستقرار الطوري [6,15] والناقلية الكهربائية العالية، مما جعله مادة واعدة لاستخدامه في تطبيقات الحساسات الغازية والأجهزة المغناطيسية وفي المجال الطبي والحيوي [16,15,11]. كما وتم تشكيل مركب فرايت النحاس بنفس طريقة تشكيل مركب فرايت الزنك حيث يعتبر من أهم مواد فرايتات السبينل المعكوس [17] وهو أكسيد معدن نصف ناقل من النوع p [18] ويمتلك مجال طاقي $1.4eV$ [18] حيث يبدي انتقال طوري من بنية مكعبية إلى رباعية، مما حسن من خصائصه المغناطيسية والكهربائية لاستخدامه في التطبيقات المغناطيسية [17,19] والمكثفات الفائقة والمحفزات الحرارية وبطاريات الليثيوم [17] وموجه لأجهزة الأمواج الميكروية بسبب الخصائص العازلة عند الترددات العالية [18].

2 - أهداف البحث:

يهدف البحث إلى:

- 1 - تحضير مركبين من النوع $M^{II}Fe_2O_4$ (حيث تمثل M^{II} عنصر ثنائي التكافؤ وفي دراستنا Zn و Cu) بطريقة الاصطناع الصلب.
 - 2 - تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركبين المحضرين.
 - 3 - دراسة الخصائص البنيوية للمركبين المحضرين.
- ## 3 - مواد وطرق البحث:

3 - 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة:

- 1 - ميزان تحليلي حساس بدقة $0.0001gr$ نوع Precisa 125A.

2 - هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى 1200°C .

3 - مرمدة لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 1200.

4 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co إنتاج شركة (PHILIPS) متصل مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

5 - مواد كيميائية نقية: أكسيد الزنك ZnO نقاوته 99% وأكسيد النحاس نقاوته 99.2% وأكسيد الحديد Fe_2O_3 نقاوته 99% وأسيتون نقاوته 99%.

3 - 2 - تحضير العينات:

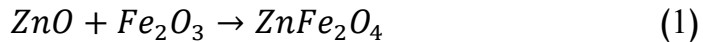
3-2-1- تحضير المركب ZnFe_2O_4 :

تم تحضير المركب ZnFe_2O_4 بطريقة الاصطناع الصلب، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية المشكلة للمركب وفق الخطوات الآتية: في البداية نقوم بوزن مواد الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب ZnFe_2O_4 من أجل كمية مقدارها 5 gr مثلاً من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة كما هو موضح بالجدول (1).

الجدول (1)

Fe_2O_3	ZnO	الأكسيد
3.312	1.688	وزن الأكسيد (gr)

حيث تم حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب ZnFe_2O_4 بالاعتماد على المعادلة (1):



بعد أخذ الأوزان نقوم بوضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة بإضافة الأسيتون بغرض الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور

أساسي في الاصطناع. نكرر عملية إضافة الأسيوتون ثلاث مرات متتالية على الأقل بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيوتون في كل مرة.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة 500°C و 600°C و 650°C و 675°C و 700°C مدة ست ساعات. تمت دراسة طيف الانعراج لكل منها باستخدام جهاز (XRD).

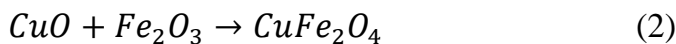
3-2-1- تحضير المركب CuFe_2O_4 :

تم تحضير المركب CuFe_2O_4 بطريقة الاصطناع الصلب، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد الأولية المشكلة للمركب وفق الخطوات الآتية: في البداية نقوم بوزن مواد الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب CuFe_2O_4 من أجل كمية مقدارها 5 gr من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة كما هو موضح بالجدول (2).

الجدول (2)

Fe_2O_3	CuO	الأكسيد
3.337	1.662	وزن الأكسيد (gr)

حيث تم حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب CuFe_2O_4 بالاعتماد على المعادلة (2):



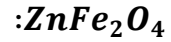
بعد أخذ هذه الأوزان نقوم بوضعها في هاون عقيق ويتم إتباع نفس الخطوات المتبعة في تحضير مركب فرايت الزنك. لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات التي تم الحصول عليها عند درجات حرارة مختلفة هي الدرجة 600°C و 700°C و 800°C

و 900°C و 950°C والدرجة 1000°C مدة ست ساعات، ودراسة طيف الانعراج لكل منها باستخدام جهاز (XRD).

4 - النتائج والمناقشة

1-4- الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية :

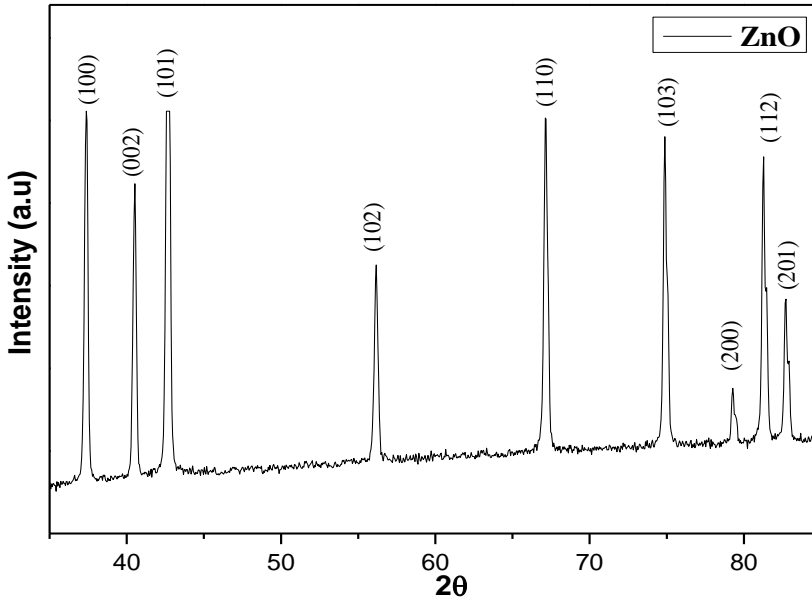
1-1-4- الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب



تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $ZnFe_2O_4$ وهي أكسيد الزنك ZnO وأكسيد الحديد Fe_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD .

• أكسيد الزنك ZnO

يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك.

لدى مقارنة طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الزنك المستخدم في اصطناع المركب $ZnFe_2O_4$ مع البطاقة المرجعية (رقم 36-1451) لأكسيد الزنك الموجودة في بنك المعلومات *JCPDS* تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج وكانت على النحو الآتي: (100) و (002) و (101) و (102) و (110) و (103) و (200) و (112) و (201).

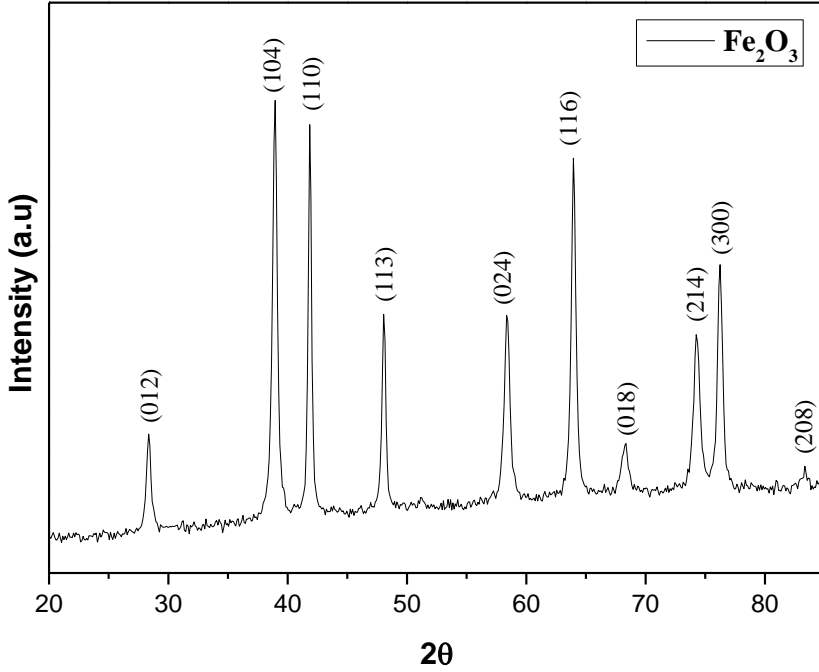
يتبلور أكسيد الزنك وفق البنية السداسية (*Hexagonal*) نوع *Wurzite* وينتمي للمجموعة الفراغية ($P6_3mc$). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية لأكسيد الزنك باستخدام العلاقة التي تربط البعد بين المستويات البلورية مع ثوابت الشبكة البلورية للبنية السداسية [20]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد الزنك $a = 3.238^\circ A$ و $c = 5.197^\circ A$.

• أكسيد الحديد Fe_2O_3

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الحديد المستخدم في عملية الاصطناع.

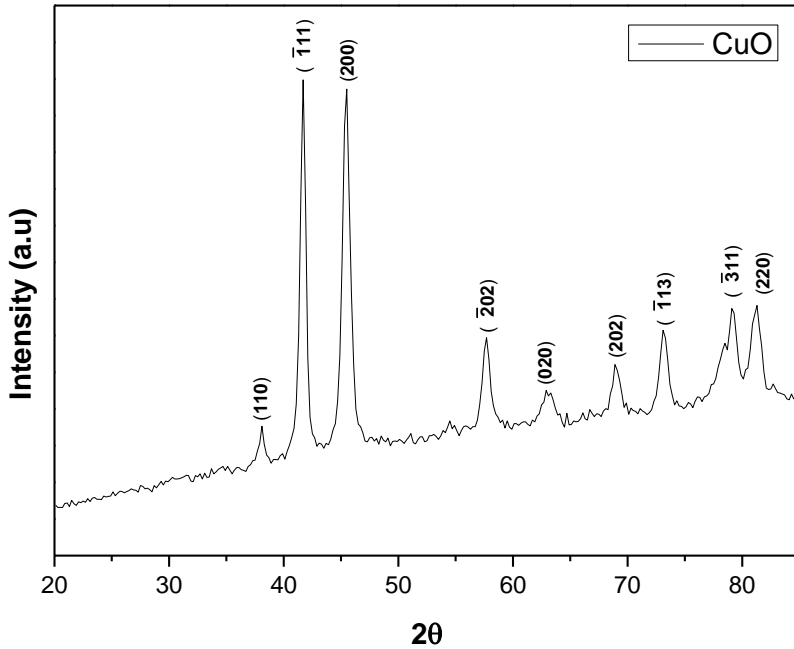


الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الحديد.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأكسيد الحديد بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 33-0664) وكانت على النحو الآتي: (012) و (104) و (110) و (113) و (024) و (116) و (018) و (214) و (300) و (208). يتبلور أكسيد الحديد وفق بنية سداسية وينتمي للمجموعة الفراغية ($R\bar{3}c$). تم حساب ثوابت الشبكة البلورية له باستخدام العلاقة (3) وكانت $a = 4.659^\circ A$ و $c = 13.673^\circ A$.

4-1-2- الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب $CuFe_2O_4$:

تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $CuFe_2O_4$ وهي أكسيد النحاس CuO وأكسيد الحديد Fe_2O_3 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية *XRD*. يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد النحاس.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأكسيد النحاس بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 05-0661) وكانت على النحو الآتي: (110) و (111) و (200) و (202) و (020) و (202) و (113) و (311) و (220).

يتبلور أكسيد النحاس وفق بنية أحادية الميل وينتمي للمجموعة الفراغية (C2/c). تم

حساب ثوابت الشبكة البلورية له باستخدام العلاقة (4) [21]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (4)$$

حيث $\beta = 99.47^\circ$

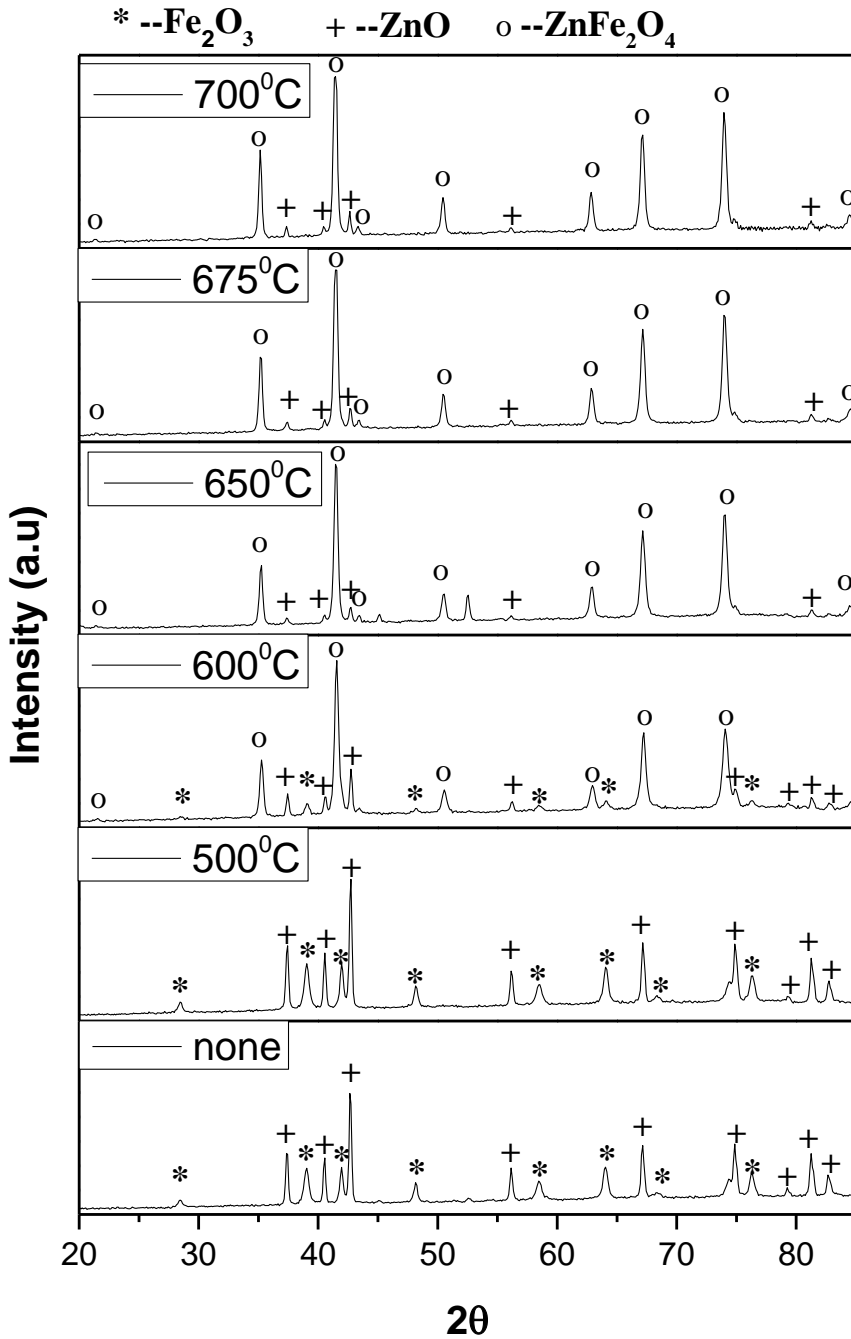
كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد النحاس $a = 4.69^\circ \text{Å}$ و $b =$

$c = 5.01^\circ \text{Å}$ و 3.41°Å

4-2- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركبين المحضرين:

4-2-1- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $ZnFe_2O_4$

تم تلدين المركب $ZnFe_2O_4$ المحضر من خلط أكاسيد المواد الأولية ZnO و Fe_2O_3 عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(500 - 700)^\circ C$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات الملدنة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnFe_2O_4$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



الشكل (4) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnFe_2O_4$ المملدن عند درجات حرارة

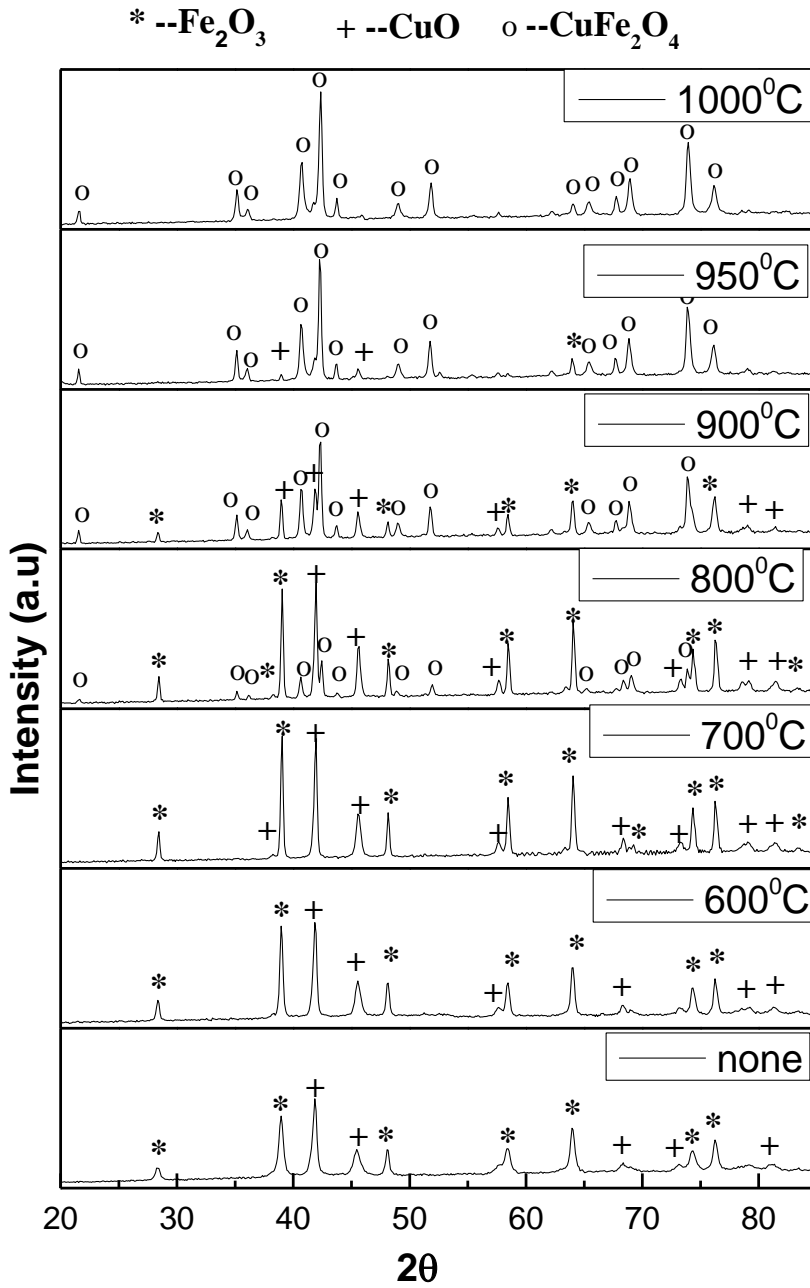
مختلفة مدة ست ساعات.

بمقارنة طيوف الانعراج التي تم الحصول عليه مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية والمركب الناتج من خلطهما لوحظ من الشكل (4) أن كل القمم الناتجة عند الدرجة 500°C تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. عند زيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 600°C لوحظ ظهور بعض القمم منخفضة الشدة للمركب مع بقاء أغلب قمم الأكاسيد الأولية ولكن بشدة أخفض وهذا يعني أن عملية تحول العينة لإنتاج المركب المراد تحضيره تحتاج إلى درجات حرارة أعلى.

بزيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 650°C نلاحظ ازدياد شدة قمم المركب وانخفاض شدة قمم المواد الأولية مع اختفاء البعض منها. عند زيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 675°C تبين زيادة شدة وحدة قمم المركب المحضر مع بقاء بعض القمم لأكاسيد الزنك بشدات منخفضة جداً وانزياح القمم نحو الزوايا الأكبر وللتأكد من درجة حرارة الاصطناع تمت زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجات 700°C و 800°C و 900°C . تبين عدم حدوث تغيير في الطيف للمركب المحضر، مما يعني أن المركب مستقر حرارياً ضمن هذا المجال الحراري ومنه نستنتج أن أفضل درجة لاصطناع المركب هي 675°C .

4-2-2- تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب CuFe_2O_4

تم تلدين الأكاسيد المختلط CuFe_2O_4 من أكاسيد المواد الأولية CuO و Fe_2O_3 عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(600 - 1000)^{\circ}\text{C}$ لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات المدونة عند درجات حرارة مختلفة بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية XRD. يبين الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب CuFe_2O_4 المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



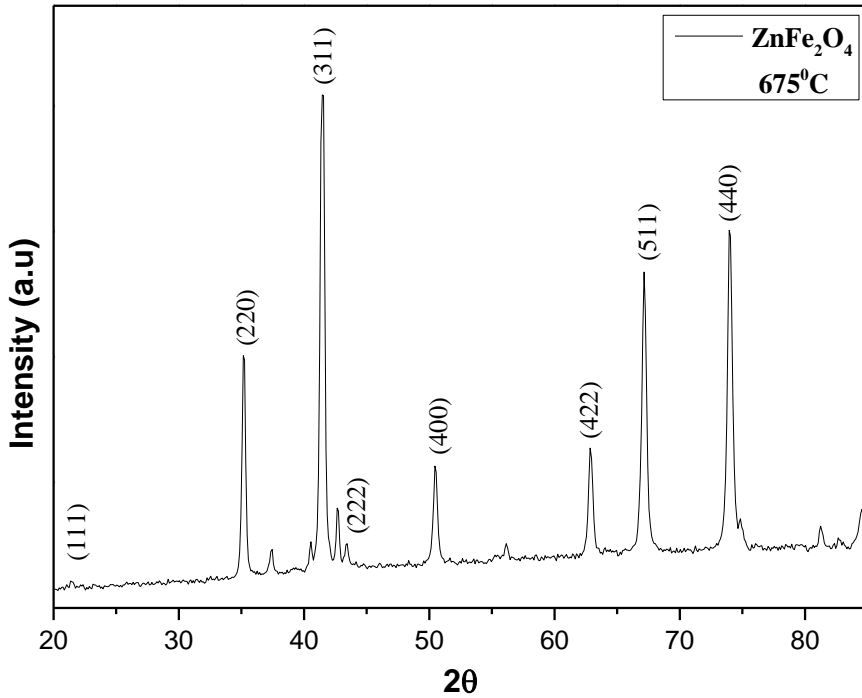
الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuFe_2O_4$ المحضر والملدن عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.

لدى مقارنة طيوف الانعراج التي تم الحصول عليها مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات (JCPDS) العائدة للأكاسيد الأولية والمركب الناتج من خلطهما لوحظ من الشكل (5) أن كل قمم الانعراج الناتجة عند الدرجة 600°C تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند هذه الدرجة. عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 700°C لم يلاحظ أيضاً ظهور أية قمم تعود للمركب CuFe_2O_4 ، وإنما كل القمم الناتجة عند هذه الدرجة تعود للمواد الأولية الداخلة في تشكيل المركب. لذا تم رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 800°C ، حيث لوحظ ظهور عدة قمم منخفضة الشدة تعود للمركب CuFe_2O_4 وانخفاض بعض شدات القمم التي تعود للأكاسيد الأولية. عند زيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 900°C تبين ظهور أغلب قمم المركب بشدات جيدة، مما يدل على بدء تشكل المركب مع بقاء بعض القمم العائدة للأكاسيد الأولية بشدات منخفضة. لذا تمت متابعة عملية تلدين العينة لاصطناع المركب عند درجات حرارة أعلى عند الدرجة 950°C فنلاحظ زيادة شدة القمم العائدة للمركب واختفاء أغلب القمم العائدة للأكاسيد الأولية وتناقص كبير في شدات القمم المتبقية. عند رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1000°C لوحظ اكتمال تشكل المركب حرارياً بشدات عالية. لم يلاحظ عند هذه الدرجة وجود أية قمم تعود للأكاسيد الأولية، مما يدل على أن الدرجة 1000°C هي درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب CuFe_2O_4 . عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة 1100°C حدث انصهار للمركب المحضر.

3-4- دراسة الخصائص البنيوية للمركبين المحضرين:

1-3-4- دراسة الخصائص البنيوية للمركب ZnFe_2O_4

يبين الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب ZnFe_2O_4 المحضر والمملدن عند الدرجة 675°C كونها الدرجة المثلى التي تم عندها الاصطناع.



الشكل (6) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $ZnFe_2O_4$ الملدن عند الدرجة $675^\circ C$ مدة ست ساعات.

تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة -22-1012). تبين أن المركب $ZnFe_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية المكعبية وينتمي للمجموعة الفراغية $Fd3m$ ويتشكل عند الدرجة $675^\circ C$.

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ ، حيث $\lambda = 1.78897^\circ A$ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و θ زاوية الانعراج. ومن ثم تم تعيين قيمة ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة المعبر عنها بالمعادلة (5)[3]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (5)$$

ويحسب حجم وحدة الخلية بالعلاقة (6):

$$V = a^3 \quad (6)$$

يبين الجدول (3) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a وقرائن ميلر للمركب $ZnFe_2O_4$.

الجدول (3)

2θ	$d_{hkl}(\text{Å})$	$a (\text{Å})$	(hkl)
21.375	4.823	8.3540	(111)
35.188	2.959	8.3698	(220)
41.466	2.527	8.3800	(311)
43.391	2.420	8.3819	(222)
50.486	2.097	8.3898	(400)
62.889	1.715	8.4000	(422)
67.169	1.617	8.4023	(511)
74.010	1.486	8.4068	(440)

كانت قيمة ثابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب المحضر $a = 8.3856\text{Å}$. تم

حساب حجم وحدة الخلية وكانت قيمته مساوية لـ $V = 589.6547\text{Å}^3$.

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب $ZnFe_2O_4$ مع البطاقة المرجعية

ومع بعض الأعمال العلمية [1]. يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت الشبكة في هذا

العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (4)

[1]	البطاقة (22-1012)	هذا العمل	ثابت الشبكة
8.433	8.441	8.385	$a(\text{Å})$

تم حساب حجم الحبيبات البلورية باستخدام علاقة ديبياي شرر وفق المعادلة (7)[2]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

حيث D الحجم الحبيبي البلوري و K ثابت يعتمد على الشكل الخطي ويساوي 0.9 و λ

طول موجة منبع جهاز الأشعة السينية المستخدم و β عرض القمة عند منتصف الشدة العظمى ويقدر بالراديان و θ زاوية الانعراج.

يبين الجدول (5) قيم كل من 2θ و β و D للمركب $ZnFe_2O_4$.

الجدول (5)

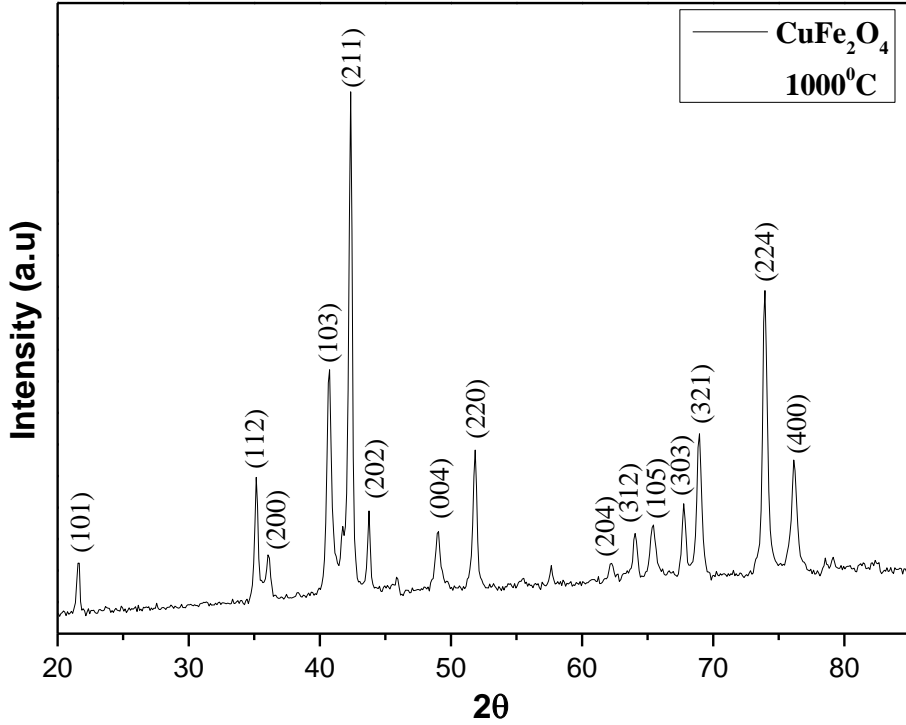
2θ	$\beta(^{\circ})$	$D(nm)$
21.375	0.5904	15.9
35.188	0.2952	32.8
41.466	0.2952	33.4
43.391	0.2952	33.6
50.486	0.3936	25.9
62.889	0.2952	36.6
67.169	0.2952	37.5
74.010	0.2952	39.1

وبالتالي فإن متوسط حجم الحبيبات للمركب $ZnFe_2O_4$ كان تقريباً 31.9 nm والمركب المحضر ذو بنية نانوية.

1-3-4- دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CuFe_2O_4$

يبين الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuFe_2O_4$ المحضر

والمملدن عند الدرجة 1000°C كونها الدرجة المثلى التي تم عندها الاصطناع.



الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CuFe_2O_4$ الملدن عند الدرجة $1000^\circ C$ مدة ست ساعات.

تم تحديد قرائن ميلر للمركب $CuFe_2O_4$ بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة 34-0425). تبين أن المركب $CuFe_2O_4$ يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية $I41/amd$ ويتشكل عند الدرجة $1000^\circ C$. يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية الرباعية بالعلاقة المعبر عنها بالمعادلة (8) [3]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية بالعلاقة (9):

$$V = a^2c \quad (9)$$

يبين الجدول (6) قيم كل من 2θ و d_{hkl} و a و c و قرائن ميلر للمركب $CuFe_2O_4$.

الجدول (6)

2θ	$d_{hkl}(\text{Å})$	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	(hkl)
21.5588	4.7826		8.4984	(101)
35.1523	2.9621		8.5888	(112)
36.1079	2.8863	5.7725	–	(200)
40.6929	2.5726		8.6164	(103)
42.3417	2.4768		8.5584	(211)
43.7405	2.4013		8.6116	(200)
48.9794	2.1578		8.6313	(004)
51.8399	2.0463	5.7879	–	(220)
62.2278	1.7310		8.6419	(204)
64.0701	1.6863		8.6929	(312)
65.4055	1.6556		8.6392	(105)
67.7673	1.6044		8.6742	(303)
68.9379	1.5805		9.1319	(321)
73.9460	1.4872		8.6646	(224)
76.1923	1.4498	5.7991	–	(400)

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب المحضر $a = 5.7858\text{Å}$ و $c = 8.5815\text{Å}$.

تم حساب حجم وحدة الخلية وكان مساوياً لـ $V = 287.2685\text{Å}^3$.

تتوافق قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب CuFe_2O_4 مع البطاقة المرجعية

ومع العمل العلمي [22]. يبين الجدول (7) مقارنة قيم ثوابت الشبكة في هذا العمل مع البطاقة المرجعية وبعض الأعمال العلمية.

الجدول (7)

[22]	البطاقة (34-0425)	هذا العمل	ثابت الشبكة
5.796	5.844	5.7858	$a(A^\circ)$
8.710	8.630	8.5815	$c(A^\circ)$

تم حساب حجم الحبيبات البلورية باستخدام علاقة ديبيي شرر باستخدام المعادلة (7).

يبين الجدول (8) قيم كل من 2θ و β و D للمركب $CuFe_2O_4$.

الجدول (8)

2θ	$\beta(^\circ)$	$D(nm)$
21.5588	0.2952	31.8
35.1523	0.2952	32.8
36.1079	0.2952	32.9
40.6929	0.2952	33.3
42.3417	0.3936	25.1
43.7405	0.2952	33.7
48.9794	0.2952	34.3
51.8399	0.2952	34.7
62.2278	0.2952	36.5
64.0701	0.3936	27.6
65.4055	0.2952	37.1
67.7673	0.3936	28.2
68.9379	0.3936	28.4
73.9460	0.3936	29.3
76.1923	0.2952	39.7

وبالتالي فإن متوسط حجم الحبيبات لمركب $CuFe_2O_4$ كان تقريباً $32.4nm$ وبالتالي

فإن المركب المحضر نانوي البنية.

الاستنتاجات:

- 1 - تم تحضير كل من مركب فرايت الزنك وفرايت النحاس بطريقة الاصطناع الصلب المنخفضة التكلفة وبمواد أولية سهلة بنجاح.
- 2 - تبين أن الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركبين يتبلور وفق البنية السداسية لأكسيد الزنك وأكسيد الحديد، والبنية أحادية الميل لأكسيد النحاس.
- 3 - أظهرت الدراسة أن حرارة الاصطناع المثلى لمركب فرايت الزنك $ZnFe_2O_4$ كانت $675^\circ C$.
- 4 - يظهر المركب $ZnFe_2O_4$ استقرار حراري في المجال $(675-900)^\circ C$.
- 5 - تبين أن درجة حرارة الاصطناع المثلى لمركب فرايت النحاس $CuFe_2O_4$ هي $1000^\circ C$.
- 6 - وجد أن المركب $ZnFe_2O_4$ يتبلور وفق بنية بلورية مكعبية ويتبلور المركب $CuFe_2O_4$ وفق بنية رباعية.
- 7 - وجد أن للمركبين المحضرين بنية نانوية حيث أن متوسط حجم الحبيبات وفق علاقة ديبيي شرر للمركبين $ZnFe_2O_4$ و $CuFe_2O_4$ كانت تقريباً $31.9nm$ و $32.4nm$ على الترتيب.

التوصيات:

- 1 - نوصي بدراسة الخصائص المغناطيسية والكهربائية للمركبين المحضرين.
- 2 - تحضير المركبين بطرائق أخرى ومقارنة النتائج.
- 3 - دراسة خصائص المركبين المحضرين كمادة حساسة للغازات.

- [1]-Cao, Y., Jia, D., Hu, P., & Wang, R. (2013). One-step room-temperature solid-phase synthesis of ZnFe₂O₄ nanomaterials and its excellent gas-sensing property. *Ceramics International*, 39(3), 2989-2994.9
- [2]- Dubey, H. K., & Lahiri, P. (2019, December). Synthesis, Structural, and Magnetic Properties of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles by Sol-Gel Route. *In Macromolecular Symposia* (Vol. 388, No. 1, p. 1900025).
- [3]- Gabal, M. A., Katowah, D. F., Hussein, M. A., Al-Juaid, A. A., Awad, A., Abdel-Daiem, A. M., ... & Asiri, A. M. (2021). Structural and Magnetoelctrical Properties of MFe₂O₄ (M= Co, Ni, Cu, Mg, and Zn) Ferrosinels Synthesized via an Egg-White Biotemplate. *ACS omega*, 6(34), 22180-22187.
- [4]- Tedjiekeng, H. M. K., Tsobnang, P. K., Fomekong, R. L., Etape, E. P., Joy, P. A., Delcorte, A., & Lambi, J. N. (2018). Structural characterization and magnetic properties of undoped and copper-doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by the octanoate coprecipitation route at very low dopant concentrations. *RSC advances*, 8(67), 38621-38630.
- [5]- Rathore, D., Kurchania, R., & Pandey, R. K. (2015). Gas sensing properties of size varying CoFe₂O₄ nanoparticles, *.IEEE Sensors Journal*, 15(9), 4961-4966.
- [6]- Dippong, T., Levei, E. A., & Cadar, O. (2021). Recent advances in synthesis and applications of MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni, Zn) nanoparticles. *Nanomaterials*, 11(6), 1560.
- [7]-Shetty, K., Renuka, L., Nagaswarupa, H. P., Nagabhushana, H., Anantharaju, K. S., Rangappa, D., ... & Ashwini, K. (2017). A comparative study on CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄ and NiFe₂O₄: morphology, impedance and photocatalytic studies. *Materials Today: Proceedings*, 4(11), 11806-11815.
- [8]- Prajapat, P., Dhaka, S., & Mund, H. S. (2021). Investigation of the influence of annealing temperature on the structural and magnetic properties of MgFe₂O₄. *Journal of Electronic Materials*, 50(8), 4671-4677.
- [9]-Andhare, D. D., Jadhav, S. A., Khedkar, M. V., Somvanshi, S. B., More, S. D., & Jadhav, K. M. (2020, October). Structural and chemical properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesised by chemical coprecipitation technique. *In Journal of Physics: Conference series* (Vol. 1644, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.

[10]- Pant, B. R. (2018). *A Comparative Study on P-type Nickel Oxide and N-type Zinc Oxide for Gas Sensor Applications (Doctoral dissertation, ProQuest Dissertations Publishing.*

[11]- Wang, S., Gao, X., Yang, J., Zhu, Z., Zhang, H., & Wang, Y. (2014). Synthesis and gas sensor application of ZnFe₂O₄-ZnO composite hollow microspheres. **RSC advances**, 4(101), 57967-57974.

[12]- Dar, M. A., Kim, Y. S., Kim, W. B., Sohn, J. M., & Shin, H. S. (2008). Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. **Applied Surface Science**, 254(22), 7477-7481.

[13]- Hoa, N. D., Van Quy, N., Jung, H., Kim, D., Kim, H., & Hong, S. K. (2010). Synthesis of porous CuO nanowires and its application to hydrogen detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 146(1), 266-27.

[14]- Chirita, M., Grozescu, I., Taubert, L., Radulescu, H., & Princz, E. (2009). Fe₂O₃-nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications. **Chem. Bull.**, 54(68), 1-8.

[15]- Sun, B., Zhang, X., Zhou, G., Zhang, C., Li, P., Xia, Y., & Zhao, Y. (2017). Effect of Cu ions assisted conductive filament on resistive switching memory behaviors in ZnFe₂O₄-based devices. **Journal of Alloys and Compounds**, 694, 464-470.

[16]- De Oliveira, R. C., Ribeiro, R. P., Cruvinel, G. H., Amoresi, R. C., Carvalho, M. H., De Oliveira, A. A., ... & Longo, E. (2021). Role of surfaces in the magnetic and ozone gas-sensing properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles: theoretical and experimental insights. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 13(3), 4605-4617.

[17]-Selima, S. S., Khairy, M., & Mousa, M. A. (2019). Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of CuFe₂O₄. **Ceramics International**, 45(5), 6535-6540.

[18]-Mohanty, D., Satpathy, S. K., Behera, B., & Mohapatra, R. K. (2020). Dielectric and frequency dependent transport properties in magnesium doped CuFe₂O₄ composite. **Materials Today: Proceedings**, 33, 5226-5231.

[19]- Mulud, F. H., Dahham, N. A., & Waheed, I. F. (2020, November). Synthesis and characterization of copper ferrite nanoparticles. **InIOP Conference Series: Materials Science and Engineering** (Vol. 928, No. 7, p. 072125).

- [20]-Sharma, N., Kumar, S., & Kumar, J. (2018). Synthesis and structural properties of ZnO doped nanoparticles prepared by hydrothermal method. **Integrated Ferroelectrics**, 186(1), 115-119.
- [21] - Hassan Zare Asl, Seyed Mohammad Rozati, 2018 Spray Deposited Nanostructured CuO Thin Films: Influence of Substrate Temperature and Annealing Process, **Materials Research**. Vol 21.
- [22]- Xing, Z., Ju, Z., Yang, J., Xu, H., & Qian, Y. (2013). One-step solid state reaction to selectively fabricate cubic and tetragonal CuFe₂O₄ anode material for high power lithium ion batteries. **Electrochimica Acta**, 102, 51-57.

جامعة البعث
كلية العلوم
قسم علم الحياة

**دراسة فيزيولوجية لمعرفة أثر الرش بأوكسيد
المغنيزيوم المعدني على نبات الذرة الصفراء
(غوطة 82) في ظروف محافظة حمص**

إعداد

الدكتور: جورج غندور
أستاذ مساعد بقسم علم الحياة
كلية العلوم بجامعة البعث

الدكتور: محمود الحمدان
باحث في الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية
مركز بحوث حمص

دراسة فيزيولوجية لمعرفة أثر الرش بأوكسيد المغنيزيوم المعدني على نبات الذرة الصفراء (غوطة 82) في ظروف المنطقة الوسطى

الملخص:

تم تنفيذ هذه الدراسة في مركز البحوث العلمية الزراعية في حمص (دائرة بحوث الموارد الطبيعية) في الموسم الزراعي 2020 وذلك لمعرفة تأثير الرش بسماد أوكسيد المغنيزيوم (Mgo) المعدني في بعض الصفات المورفولوجية والفيزيولوجية لسنف الذرة الصفراء (غوطة 82)، حيث استخدمت أربع مستويات من سماد أوكسيد المغنيزيوم (0، 50، 100، 150) % من التوصية السمادية لأوكسيد المغنيزيوم المعدني (M₀, M₁, M₂, M₃)، والذي تم إضافته بطريقة الرش الورقي بتركيز (0، 1، 2، 3) غ/ل على الترتيب للمستويات المدروسة وتم تكرار المعاملات على ثلاثة مكررات، أعطت النتائج التي تم التوصل إليها ما يلي:

زيادة معنوية واضحة في الصفات المورفولوجية (ارتفاع النبات، عدد الأوراق الخضراء) عند المعاملة 2 غ/لتر (100%) وذلك بالمقارنة مع الشاهد، كما أظهرت النتائج زيادة محتوى البروتين في الحبوب مقارنة مع الشاهد عند التركيز 2 غ/ل بالمقارنة مع الشاهد، ومن جهة أخرى أظهرت النتائج زيادة طردية في محتوى الأوراق من الكلوروفيل مع زيادة تركيز محلول الرش الورقي بسماد أوكسيد المغنيزيوم المعدني.

الكلمات المفتاحية: الذرة الصفراء، غوطة 82، أوكسيد المغنيزيوم المعدني، صفات مورفولوجية، صفات فيزيولوجية.

Physiological study to know the effect of foliar spraying of mineral magnesium oxide(MgO) on *Zea mays.L* (Var. Gouta 82) planted in Homs governate

ABSTRACT:

This study was conducted in scientific agricultural research center in Homs (Natural Research Department) during the season 2020, In order to compression the effect of adding fertilizer magnesium oxide(MgO), in mineral form, in some morphological and physiological traits of *Zea mays.L* (Var Gouta 82), where four levels of magnesium oxide fertilizer(0, 50, 100, 150 %) of the recommendation attached of the fertilizer bottle, where added foliar with the concentration(0, 1, 2, 3)g/L respectively for the studied levels (M₀, M₁, M₂, M₃)form, the treatments were replicated in three replications, the results indicated that as following: a clear significant increase in the morphological properties(height of plant, number of green leaves) at the treatment 2g/L (100%) compared with the control, Also the results showed increasing the content of protein in the grains at the treatment (2 g/L) compared with control, On the other hand, the result showed regularly increasing in the content of chlorophyll in leaves by increasing of the concentration of foliar spraying.

Key words: *Zea Mays.L*, Gouta 82, mineral Magnesium oxide, Morphological traits, Physiological traits.

1- المقدمة:

يعد الاهتمام بتغذية النبات والبحث عن مصادر تغذية جديدة لتوفير العناصر الغذائية لأي محصول بالكميات التي يحتاجها النبات أمراً ضرورياً للحصول على أعلى إنتاج كمياً ونوعاً، ويعد توفر العناصر الغذائية الكبرى والصغرى من الأمور الهامة جداً لنمو النباتات من حيث مشاركتها أو دخولها في بعض الفعاليات الحيوية للنبات (Saeed *et al.*, 2012) وإن نقص عنصر أو أكثر من هذه العناصر الغذائية لأي محصول يصبح هو العامل المحدد لنمو وإنتاجية ذلك المحصول (Matula, 2005).

تعد الذرة الصفراء من أقدم المحاصيل المزروعة في العالم ويعود اكتشافها إلى اكتشاف القارة الاميركية من قبل كريستوف كولومبوس عام 1492 حيث وجد هناك بعض أصناف الذرة المعروفة إلى اليوم، ويعتقد أن منطقة نشوئها هي أمريكا الوسطى والمكسيك وأنه يعود تاريخ زراعتها إلى أكثر من 4000 عام ونقلت زراعتها بعد أن تم اكتشافها إلى أوروبا والهند والصين (الجدى، الخليفة، 1995).

نظراً لعدم وجود أصناف برية للذرة الصفراء وذلك باعتبار أن حبوب الذرة الصفراء ملتصقة جيداً بالكوز و أوراقه اللحمية مغلقة بشكل تام، إلا أن هناك افتراضات تشير بوجود بعض النباتات القريبة لنبات الذرة الصفراء من الناحيتين الوراثية والنباتية مثل نبات الريانة *Euchalaena mixicana* وكذلك حشيشة جاما *Tripsacum dactyloides* حيث أن التهجين بين نبات الذرة الصفراء وهذه النباتات يتم بنجاح تام إلا أن أصول هذه النباتات غير معروفة (الجدى، الخليفة، 1995).

تتبع الذرة الصفراء إلى العائلة النجيلية *Poaceae* الجنس *Zea* والنوع *mays* الذي يقسم إلى تحت أنواع حسب تركيب الحبة وشكلها، وتضم الذرة المنغوزة، والصوانية والسكرية، وذرة البوشار، والذرة النشوية، والشمعية، وغيرها وتعد الذرة الصفراء وحيدة الجنس، وحيدة المسكن التلقيح فيها خلطي، والثمرة حبة، تتغير بنيتها وشكلها حسب النوع، ويتراوح وزن الألف حبة بين 260-270 غ (نقولا، شهاب، 2008).

تعد الذرة الصفراء من المحاصيل الهامة في سورية فهي تأتي بالمرتبة الثالثة بعد القمح والشعير من حيث المساحة المزروعة ومن حيث الإنتاج، إذ بلغت المساحة المزروعة لعام 2018 في سورية 27147 هكتار، وبلغ الإنتاج 101349 طن، بمردود قدره 3.73 طن/هـ و بمتوسط إنتاجية الدول المتقدمة زراعياً كالولايات المتحدة الأمريكية 11.08 طن/هـ، وتركيا 10 طن/هـ ومصر 8 طن/هـ (USDA, 2018).

2- الدراسة المرجعية:

يؤدي الاستمرار في البرنامج التسميدي بإضافة أسمدة النتروجين والفوسفور فقط، والزراعة المستمرة للأراضي الزراعية إلى الاستنزاف المستمر للعناصر الغذائية ومنها المغنيزيوم مما يجعل هذه الأراضي لا تستطيع تلبية احتياجات المحاصيل من هذا العنصر نتيجة انخفاض الكمية الجاهزة من جهة، وكذلك عدم إضافة الأسمدة الحاوية على المغنيزيوم وخاصة المحاصيل ذات الاحتياج العالي من هذا العنصر ومنها محصول الذرة الصفراء، حيث أن للمغنيزيوم أهمية كبيرة في معظم الفعاليات الحيوية داخل النبات واحتياج النباتات لهذا العنصر يكون كبيراً (حمادي وآخرون، 2017).

تعد الذرة الصفراء من المحاصيل المجهدة للتربة حيث أنها تمتص كميات كبيرة من العناصر الغذائية في مراحل نموها المختلفة، كما أنها تستجيب بشكل كبير لإضافة الأسمدة المعدنية ومنها أسمدة المغنيزيوم (الجبوري، 2011؛ منصور، 2014). رغم توافر مصادر سمادية مختلفة معدنية ومخلبية للمغذيات وتوافر طرائق إضافة مختلفة (إضافة إلى التربة والإضافة رشاً على الأوراق أو باستخدام الطريقتين معاً) إلا أن كفاءة استعمال هذه الأسمدة لا تتجاوز 5% من المضاف (علي والجودري، 2017).

يعد المغنيزيوم أحد العناصر الغذائية الأساسية في تغذية النبات لدوره الفعال في العديد من العمليات الحيوية في النبات كعملية التركيب الضوئي كونه يدخل في تركيب جزيئة الكلوروفيل وله دور مساعد في تكوين صبغات النبات مثل الكاروتين والكارانثوفيل

(Mengel and Kirky, 1982)، ويعد المغنيزيوم هو المفتاح المعدني لهذه المادة إذ إن كل جزيئة كلوروفيل تحتوي على ذرة واحدة من المغنيزيوم، فهو يشكل ما يقارب 2.7% من جزيئة الكلوروفيل وأن هذه النسبة لا تمثل سوى 15%-20% من المغنيزيوم الكلي في الورقة وأن أكثر المغنيزيوم موجود في الكلوروبلاست (Merhaut, 2007)، كما أن للمغنيزيوم دوراً في تنشيط جميع الأنزيمات المسؤولة عن عملية الفسفرة الضوئية (Phosphorelation)، إذ يشكل جسراً بين تركيب الـ phosphate العائد إلى ATP و ADP وبين جزيئة الأنزيم، كما أن المغنيزيوم ضروري لنشاط الأنزيمات الرئيسية مثل: (Phosphoenol Pyruvate Carboxylase) و (Ribulose 1-5 Bisphosphate Carboxylase) والأخير يعرف باختصار (RuBisCO) إذ يعد من أهم الأنزيمات في توافر البروتين في الأوراق النباتية، فهو يحفز على تثبيت (CO₂) الجوي في دورة كالفن، كما أنه يساعد على ثبوتية الريبوسومات وبذلك يعد عاملاً مهماً لهذه المركبات التي لها علاقة بتمثيل البروتين (الصحاف، 1989)، فضلاً عن ذلك فالمغنيزيوم له دور في تنشيط عدد من الأنزيمات ومساعدات الأنزيمات التي تؤدي دوراً مهماً في عملية هدم الكربوهيدرات سواء تحت الظروف اللاهوائية بعملية تسمى الـ (Glycolysis) التي تنتهي بتكوين حامض البيروفيك (Pyruvic acid) أو في دورة كريبس (Krebs Cycle) لعملية التنفس النهائية والتي تتم في الماييتوكوندريا وهذه الأنزيمات هي Enolase ، Carboxylase ، Pyruvic phosphokinase ومساعد الأنزيم Acetyl CoA وغيرها (Karley and White, 2009)، كما أن المغنيزيوم ضروري لما يسمى بمضخة الصوديوم أو ما تعرف أيضاً بالـ (K-Na-pump) والتي تقوم بإدخال البوتاسيوم وطرده الصوديوم من خلايا النبات إلى الخارج، وللمغنيزيوم دوراً هاماً في تحويل الفوسفور المعدني إلى عضوي في داخل النبات فيضطر النبات على امتصاص الفوسفور أكثر (Grzebisz, et al., 2010)، هذا وإن نقص المغنيزيوم على النجيليات يظهر بشكل أشربة مبقعة تشبه العقد اللؤلؤي (أبو ضاحي واليونس، 1988).

وجد أن نقص المغنيزيوم في النبات يؤدي إلى تجمع النشاء في الأوراق والذي من المحتمل أن يكون له ارتباط مع نقصان مبكر في نمو النبات ونقص في توزيع الكربوهيدرات من الأوراق إلى المصبات المتطورة وظهور الاصفرار في الأوراق القديمة (المغنيزيوم من الناحية الفيزيولوجية متحرك داخل النبات) ويكون النقص أقل شدة واصفراراً في قمم الأوراق والتي تتطور ما بين العروق باتجاه القاعدة والعرق الوسطي للأوراق مكونة لون الموزائيك أو ما يشبه عظم السمكة (Barker and Pilbeam, 2015).

تعد التغذية الورقية من الطرائق الفعالة والمفيدة لنمو النبات وخصوصاً عندما تكون الجذور غير قادرة على امتصاص العناصر الغذائية من التربة بصورة كافية وهذا يمكن ان يحدث نتيجة قلة جاهزية العناصر الغذائية في التربة لاحتوائها على كميات كبيرة من الكلس أو الجبس وكميات من الملوحة العالية وقلة الماء الجاهز في التربة أو وجود العناصر المغذية بشكل معقدات يصعب امتصاصها من قبل الجذور (Fernandez *et al.*, 2013).

ذكر (Haytora, 2013) أن الرش الورقي للأسمدة له العديد من المميزات من أهمها الاستجابة السريعة لاحتياجات النبات بغض النظر عن ظروف التربة بالإضافة إلى أن رش الأسمدة خلال مرحلة نمو وتطور النبات يعمل على تحقيق التوازن الغذائي الذي يقود إلى زيادة وتحسين الإنتاج.

وجدت دراسات (Ward and Miller, 1969 ; Kasinath *et al.*, 2014) أن المدى الحرج لمحتوى المغنيزيوم في نبات البندورة بين 0.13-0.39%، كما وجد (Havlin *et al.*, 2005) بأن محتوى المغنيزيوم المثالي في أوراق النرة الصفراء يكون بين 0.13-0.18%

إن أحد العوامل الرئيسة التي تؤثر على طريقة الإضافة هو التركيز النهائي للأسمدة التي تصل إلى النبات، وفي التطبيق العملي يصل التركيز أقل بكثير من الحد الأدنى من التركيز المطلوب، ولا يحقق الهدف المطلوب ولا يصل إلى الموقع المستهدف

من المحصول بسبب ارتشاح المواد الكيميائية والتفكك بالتحلل، وأن التطبيق المتكرر لهذه الكيميائية ضروري للحصول على النتيجة المطلوبة لكنه يحقق بعض الآثار السلبية على الماء وتلوث التربة (Gutiérrez *et al.*, 2012).

3-الهدف من البحث:

التعرف على تأثير أوكسيد المغنيزيوم المعدني باستخدام طريقة الرش الورقي على نبات الذرة الصفراء (غوة 82) من الناحية المورفولوجية والفيزيولوجية.

4- مواد وطرائق البحث:

4-1- الموقع:

تم تنفيذ البحث في مركز البحوث العلمية الزراعية في حمص (دائرة بحوث الموارد الطبيعية) الذي يقع على بعد 7 كم شمال مدينة حمص ويرتفع /497/م عن سطح البحر ويمتد على خط طول 36.74 درجة وعلى خط عرض 34.75 درجة خلال الموسم الزراعي لعام 2020 بمساحة إجمالية 629 م².

4-2- المناخ:

تتمتع المنطقة المدروسة بمناخ متوسطي (صيف حار وشتاء ماطر)، يبلغ متوسط درجة الحرارة السنوي للمدينة 16.4 درجة مئوية، بينما يبلغ معدل الهطول المطري السنوي 422 ملم، ويُعدّ شهر آب أكثر الأشهر حرارةً خلال العام، حيث يبلغ متوسط درجة الحرارة فيه 25.5 درجة مئوية، بينما يُعدّ شهر كانون الثاني أكثر الشهور برودةً خلال العام، حيث يصلُ متوسط درجة الحرارة إلى 6.6 درجة مئوية (هذه المعلومات مأخوذة من المحطة المناخية الموجودة في مركز بحوث حمص، 2020).

4-3- التربة:

التربة طينية إلى طينية لومية، والقطعة التجريبية شبه مستوية منحدره بشكل عام نحو الشمال الغربي بنسبة أقل من 1% تم تحليلها ومعرفة خصائصها وفق الجدول رقم (1).

جدول (1): يبين بعض الخصائص الكيميائية لتربة الموقع المدروس.

البوتاسيوم مغ/كغ	الفوسفور مغ/كغ	الآزوت %	المغنيزيوم %	كربونات الكالسيوم %	المادة العضوية %	الناقلية الكهربائية ملموز/سم	درجة الحموضة pH
7.3	220	18	0.22	19	1.75	0.45	7.25

4-4- المادة التجريبية:

تم دراسة صنف الذرة الصفراء (غوطة 82)، وهو صنف تركيبى متوسط التبكير بالنضج (110-120) يوماً، يصلح للزراعة التكتيفية، وحبوبه ذات لون أصفر منغوزة قليلاً، وتبلغ إنتاجيته (6.35) طن/هـ (المصدر: الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية، إدارة بحوث المحاصيل).

4-5- معاملات البحث

تم استخدام أربعة مستويات مختلفة من سماد أكسيد المغنيزيوم (0، 50، 100، 150) % وفق النشرة السمادية المرفقة مع السماد، و كان تركيز محلول الرش (0، 1، 2، 3) غ/ل ورمز لها M_0 ، M_1 ، M_2 ، M_3 لمعاملات السماد المعدني على الترتيب ويواقع رشتان خلال موسم النمو وفق الجدول (2) المرفق الذي يوضح مستويات السماد وتركيز محلول الرش.

جدول (2): يوضح المعاملات السمادية وتركيز محلول الرش غ/ل.

معاملات البحث		
تركيز محلول الرش (غ/ل)	نسب الإضافة من السماد %	سماد أكسيد المغنيزيوم المعدني (MgO)
0	0% شاهد بدون إضافة	M_0
1	50% من النشرة المرفقة مع السماد	M_1
2	100% من النشرة المرفقة مع السماد	M_2
3	150% من النشرة المرفقة مع السماد	M_3

4-6- طريقة التنفيذ الحقلية:

- تم حراثة أرض التجربة حراثتان متعامدتان بواسطة المحراث المطرحي القلاب بعمق 30 سم، ثم تم تنعيمها بواسطة محراث قرصي، تلا ذلك تسوية التربة ألياً وتقسيمها إلى قطع تجريبية بأبعاد $3.5 \times 6 = 21$ م² ضمت كل قطعة تجريبية خمسة خطوط زراعة بطول 6 م وبمسافة 70 سم بين الخط والآخر، وبمسافة 30 سم بين الجورة والأخرى، بمعدل 2-3 بذرة في الجورة، تركت مسافة 2 م بين كل قطعة تجريبية وأخرى وبين كل مكرر وآخر كممرات خدمة.

- تم زراعة هذه القطع ببذور الذرة الصفراء من الصنف غوة (82) في العروة التكتيفية بتاريخ 2020/8/13، تم التقريد إلى نبات واحد بعد أسبوعين من الزراعة، كما تم زراعة خطين تجريبين على محيط التجربة كمنطقة حماية من نفس الصنف المدروس.

- تم ري القطع التجريبية بعد الزراعة مباشرة بطريقة الري بالتفتيط بعدها استمر الري حسب حاجة النبات.

- تم التسميد الأرضي باستخدام سماد اليوريا (46%) مصدراً للسماد الأزوتي وبمعدل 12 كغ للدونم الواحد، أضيف على دفتين متساويتين، الأولى عند الزراعة والثانية عند بداية مرحلة تكوين النورة الذكرية، تم رش السماد المعدني (أوكسيد المغنيزيوم) خلال مرحلتين الأولى عند بداية مرحلة النمو الخضري (3-4 ورقة) والثانية بداية مرحلة التزهير، وأجريت عملية الرش في الصباح الباكر باستعمال مرشة ظهرية سعة 20 لتر بأربع معاملات من سماد أوكسيد المغنيزيوم (0، 1، 2، 3) غ/ل ورمز لها M_0, M_1, M_2, M_3 وتم التعشيب اليدوي لإزالة الأعشاب النامية في الحقل، كما تمت مكافحة كلما دعت الحاجة إلى ذلك.

4-7- تصميم التجربة:

التجربة مصممة وفق تصميم القطاعات العشوائية الكاملة (RCBD) Randomized Complete Block Design وبثلاثة مكررات لكل معاملة كما هو موضح في الشكل (1).

كان عدد القطع التجريبية كالتالي:

$$4 \text{ معاملات} \times 3 \text{ مكررات} = 12 \text{ قطع تجريبية.}$$

- مساحة القطعة التجريبية 21م².

- المساحة الكلية للتجربة 629 م².

تم التحليل الإحصائي باستخدام برنامج Genestate12 وحساب أقل فرق معنوي (L.S.D) عند مستوى معنوية (0.05).

الشكل(1): مخطط يبين توزيع

المعاملات ضمن التجربة

بثلاثة مكررات

(M₀: شاهد، M₁: 50%، M₂):

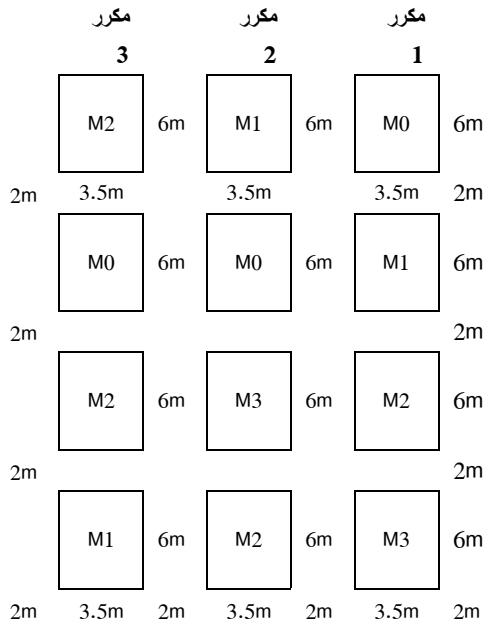
(100%، M₃: 150%)

* - طول القطعة 6m

* - عرضها 3.5m

* - ممرات الخدمة بعرض 2m

* - اطار الحماية 2m



5- الصفات المورفولوجية والفيزيولوجية المدروسة:

بعد اكتمال مرحلة الإزهار عُلمت خمسة نباتات من كل وحدة تجريبية عشوائياً، وذلك لتقدير الصفات المورفولوجية والفيزيولوجية التالية:

5-1 ارتفاع النبات (سم): تم قياس ارتفاع النبات بواسطة المسطرة من سطح التربة حتى قاعدة النورة المذكورة بعد اكتمال مرحلة الإزهار وكررت العملية عند الحصاد.

5-2 عدد الأوراق الخضراء: تم عد الأوراق على النباتات الممثلة للعينات في مرحلة النضج الفيزيولوجي.

5-3 المسطح الورقي (سم²): تم حساب المسطح الورقي من المعادلة الآتية :
مساحة المسطح الورقي = مجموع (طول الورقة × أقصى عرض للورقة) × 0.75
(مأخوذ عن بله، 1996)، حيث 0.75 عبارة عن ثابت تصحيح مساحة الورقة للذرة الصفراء .

5-4 دليل المسطح الورقي : تم حسابه من القانون الآتي:

$$\text{دليل المسطح الورقي} = \frac{\text{المسطح الورقي للنبات الواحد}}{\text{مساحة الأرض التي يشغلها النبات}} \quad (\text{مأخوذ عن بله، 1996}).$$

5-5 تقدير محتوى البروتين في الحبوب: تمت عملية التقدير باستخدام جهاز كداهل الذي يعتمد على هضم العينة النباتية ومن ثم التقطير والمعايرة لمعرفة نسبة الآزوت والبروتين، بعد عملية طحن الحبوب تم وزن 1 غ من العينة ووضعت في أنبوب ثم أضيف 5 غ وسيط (سلفات الصوديوم 85% + سلفات النحاس 10% + سيلينيوم 5%) و 15 مل حمض كبريت مركز، ثم تم هضم المجموع في جهاز الهضم على درجة حرارة تبدأ من 150 إلى 400 درجة مئوية حتى تحول المحلول إلى لون أخضر شفاف فاتح، بعد زوال الرواسب والأبخرة والسوائل السوداء، احتاجت هذه المرحلة إلى حوالي ساعة ونصف تركت الأنابيب كي تبرد ثم أضيف 50 مل ماء مقطر للأنبوب ليصبح المحلول ذو لون أزرق فاتح، ثم وضع الأنبوب في الجهاز وفي الجهة الأخرى وضع دورق الاستقبال الحاوي على 50 مل من حمض البوريك 40%، شغل الجهاز وأعطى كمية

من ماءات الصوديوم 35% وتمت المعايرة بحمض كلور الماء 0.1 عياري واستمرت حتى تغير اللون، والحد الفاصل للمعايرة عند انقلاب اللون إلى اللون الزهري ثم أخذت الأرقام لإجراء الحسابات.

$$\text{نسبة الآزوت} = \text{حجم HCl المعاير} \times 0.014 \times 0.1 \times 100$$

$$\text{حجم HCl} = \text{كمية HCl} - \text{كمية الشاهد}$$

$$\text{نسبة البروتين} = \text{نسبة الآزوت} \times 6.25, (\text{مأخوذ عن غندور، 2002}).$$

5-6- تقدير محتوى الكلوروفيل في النبات:

تم حساب محتوى الأوراق الطرية من كلوروفيل a و b والكلبي في مرحلة التفرعات وفقاً إلى (Mackinney, 1941) بأخذ وزن معلوم من أوراق النباتات الطرية وقطعت إلى عدة قطع صغيرة بواسطة مقص نظيف و معقم و هرس في هاون خزفي بوجود كمية من الأستون تركيز 85% تتراوح بين 2-10 مل اعتماداً على وزن العينة المأخوذة ثم فصل الراشح عن الراسب باستعمال جهاز الطرد المركزي لمدة 10 دقائق و كررت عملية الاستخلاص حتى أصبح لون الراسب خالياً من الصبغة الخضراء و جمع المستخلص في أنابيب ذات سعة 10-25 مل مغطاة بورق معتم و ذلك لحجب الضوء عن الكلوروفيل منعاً لأكسدة الصفة ضوئياً و أكمل الحجم بإضافة الأستون وقيست الكثافة الضوئية للراشح بواسطة جهاز المطياف الضوئي عند الطولين الموجيين 645 و 663 نانوميتر وتم حساب محتوى كلوروفيل a و b والكلبي في أوراق النباتات على أساس ملغ غ⁻¹ مادة نباتية طرية وفق المعادلات التالية:

$$\text{Chlorophyll a} = [12.7 (D663) - 2.64 (D645)] \times \frac{V}{1000 \times W}$$

$$\text{Chlorophyll b} = [22.9 (D645) - 4.68 (D663)] \times \frac{V}{1000 \times W}$$

$$\text{Total Chlorophyll} = [20.2 (D645) - 8.02 (D663)] \times \frac{V}{1000 \times W}$$

إذ أن V: الحجم النهائي للراشح بعد إتمام عملية الفصل بواسطة جهاز الطرد المركزي.

D: قراءة الكثافة الضوئية للكلوروفيل المستخلص.

W: الوزن الطري (غ).

6- النتائج ومناقشتها:

6-1- تأثير الرش الورقي بسماد أوكسيد المغنيزيوم المعدني في ارتفاع نبات

الذرة الصفراء صنف غوطة /سم/

يتبين من الجدول(3) تفوق مستويات الرش المدروسة (M1, M2, M3) في مؤشر ارتفاع النبات والتي وصلت قيمته (112.11، 130.89، 129.56) سم على الترتيب لمستويات السماد المعدني المدروسة وذلك بالمقارنة مع الشاهد (M0) الذي كان ارتفاع النبات عنده 107.11 سم، وكان أيضاً التفوق المعنوي للمعاملة M2 (100%) على باقي معاملات السماد المعدني المدروسة، يمكن أن تعود هذه الزيادة في ارتفاع النبات إلى الدور الكبير الذي يلعبه المغنيزيوم في العديد من العمليات الحيوية في النبات كعملية التركيب الضوئي كونه يدخل في بناء جزيئة الكلوروفيل فضلاً عن ذلك دوره في تنشيط عدد من الأنزيمات مما أسهم في عملية انقسام الخلايا وزيادة استطالتها ونموها وبالتالي انعكس ذلك إيجاباً في زيادة ارتفاع النبات، وهذا يتفق مع ما أكده (Mengel and Kirkby, 1982 ; Barker and Pilleam, 2015)

جدول(3): يبين تأثير الرش بسماد أوكسيد المغنيزيوم المعدني في مؤشر ارتفاع النبات /سم/:

ارتفاع النبات (سم)	التركيز
107.11 ^b	0% (شاهد)
112.11 ^b	50%
130.89 ^a	100%
129.56 ^a	150%
23.97	L.S.D(0.05) C.V%=8.4

6-2- تأثير الرش الورقي بسماد أكسيد المغنيزيوم المعدني في عدد الأوراق الخضراء لمحصول الذرة الصفراء:

أظهرت نتائج الجدول (4) وجود تفوق معنوي واضح للرش الورقي بسماد أكسيد المغنيزيوم المعدني في زيادة عدد الأوراق الخضراء في النبات في مستويات الرش المدروسة (M1, M2, M3) والتي وصلت قيمته (10.67، 10.67، 9.56) على الترتيب لمستويات السماد المعدني المدروسة وذلك بالمقارنة مع الشاهد (M0) الذي كان عدد الأوراق على النبات عنده 9.44، وكان أيضاً التفوق المعنوي للمعاملة M2 (100%) على باقي معاملات السماد المعدني المدروسة حيث كانت نسبة الزيادة عندها (13.03%)، إن هذه الزيادة في عدد الأوراق الخضراء قد تعود إلى الاستجابة العالية لنبات الذرة الصفراء للرش الورقي بسماد أكسيد المغنيزيوم المعدني لمساهمته في عملية البناء الضوئي وتكوين الطاقة الـ ATP وتنشيط العديد من الأنزيمات وتخليق البروتينات وهذا ما انعكس على زيادة عدد الأوراق الخضراء على النبات، و يتفق هذا مع ما أكده (Laware and Raska, 2014 ; أبو ضاحي واليونس، 1988).

جدول(4): يبين تأثير الرش الورقي بسماد أكسيد المغنيزيوم المعدني في مؤشر عدد الأوراق الخضراء على النبات

عدد الأوراق الخضراء	التركيز
9.44 ^b	0%(شاهد)
9.56 ^b	50%
10.67 ^a	100%
10.67 ^{ab}	150%
1.013	L.S.D(0.05) C.V%=5.6

6-3- تأثير الرش الورقي بسماذ أوكسيد المغنيزيوم المعدني في المسطح الورقي و دليل المسطح الورقي لمحصول الذرة الصفراء:

توضح نتائج الجدول (5) بالنسبة لإضافة سماذ أوكسيد المغنيزيوم عدم وجود فروق
معنوية لرش بسماذ أوكسيد المغنيزيوم وبكافة المستويات المدروسة على المسطح الورقي
ودليل المسطح الورقي لنبات الذرة الصفراء وذلك بالمقارنة مع الشاهد، يمكن أن تعود
الزيادة الظاهرية غير المعنوية للرش الورقي بسماذ أوكسيد المغنيزيوم لدوره الهام كونه
يدخل في تركيب الكلوروفيل حيث يوجد في مركز جزيئة الكلوروفيل فضلاً عن أهميته
في العديد من العمليات الحيوية حيث ينشط معظم الأنزيمات التي تشترك في عملية
الفسفرة مما أدى إلى زيادة المسطح الورقي ودليل المسطح الورقي لنبات الذرة الصفراء
وهذا يتفق مع ما أكده (Mengel and Kirky, 1982 ; Barker and Pilbeam, 2015).

جدول(5): يبين تأثير الرش الورقي بسماذ أوكسيد المغنيزيوم المعدني في المسطح
الورقي ودليل المسطح الورقي على النبات:

التركيز	المسطح الورقي(سم ²)	دليل المسطح الورقي
0% (شاهد)	3510 ^a	0.91 ^a
50%	3520.56 ^a	0.91 ^a
100%	3763.56 ^a	0.97 ^a
150%	4334.11 ^a	1.12 ^a
L.S.D(0.05) C.V%=16.05	1214.8	1500

6-4- تأثير الرش الورقي بسماذ أكسيد المغنيزيوم المعدني في محتوى حبوب الذرة الصفراء من البروتين:

توضح النتائج في الجدول (6)، وجود فروق معنوية واضحة لمحتوى البروتين في الحبوب عند الرش الورقي بأوكسيد المغنيزيوم المعدني وبكافة التراكيز المدروسة (1، 2، 3) غ/لتر وذلك بالمقارنة مع الشاهد (بدون رش)، حيث أشارت النتائج إلى وجود تفوق معنوي واضح عند الرش الورقي بالمستويين (100، 150%) وذلك بالمقارنة مع الشاهد (0%) دون وجود فروق معنوية بينهما، في حين لم يلاحظ وجود فروق معنوية بين المستوى 50% بالمقارنة مع الشاهد، وكانت أعلى زيادة في محتوى البروتين بالحبوب عند المستوى 100% (2 غ/لتر) والذي وصلت إلى 27.99% للسماذ المعدني وذلك بالمقارنة مع الشاهد، أي ساهم الرش الورقي بسماذ أكسيد المغنيزيوم إلى رفع محتوى البروتين في الحبوب وتعود هذه الزيادة في محتوى البروتين في الحبوب إلى الدور الكبير الذي يلعبه المغنيزيوم كعامل منشط للعديد من الأنزيمات الهامة التي تشترك في تمثيل الأحماض النووية ودوره كعامل لاصق للميكروزومات التي يتم عليها تمثيل البروتينات، كما أنه يساعد على ثباتية الرايبوسومات وبذلك يعد عاملاً هاماً لهذه المركبات التي لها علاقة بتمثيل البروتين وهذا ما أكده (الصحاف، 1989).

جدول (6): يوضح تأثير رش سماذ أكسيد المغنيزيوم المعدني في محتوى الحبوب من البروتين:

محتوى الحبوب من البروتين %	التركيز
8.102 ^b	0% (شاهد)
8.95 ^b	50%
10.37 ^a	100%
10.02 ^{ab}	150%
1.013	L.S.D(0.05) C.V%=6.6

6-5- تأثير الرش الورقي بسماذ أوكسيد المغنيزيوم المعدني في محتوى الأوراق من الكلوروفيل:

بينت النتائج في الجدول (7) وجود تأثير معنوي للتسميد بالمغنيزيوم في محتوى الكلوروفيل الكلي في أوراق نبات الذرة الصفراء عند كافة مستويات الرش المدروسة وذلك بالمقارنة مع الشاهد ودون وجود فروق معنوية بينهما، فقد أدت زيادة مستوى الرش بالمغنيزيوم إلى زيادة محتوى الكلوروفيل بنسبة 25.44%، 52.03%، 73.05% عند رشه بالشكل المعدني وبالمستويات M1, M2, M3 على الترتيب وذلك بالمقارنة مع الشاهد، حيث نلاحظ زيادة محتوى الكلوروفيل الكلي في أوراق نبات الذرة الصفراء بزيادة مستوى إضافة المغنيزيوم وتحققت أعلى زيادة عند المستوى 150% (3 غ/ل) ويعود هذا إلى زيادة نسبة المغنيزيوم نتيجة للتسميد به مما أدى إلى زيادة امتصاصه ومحتواه لدى النبات كونه يدخل ضمن جزيئة الكلوروفيل ويعد المفتاح المعدني له وأن كل جزيئة كلوروفيل تحتوي على ذرة واحدة من المغنيزيوم فهو يشكل 2.7% من جزيئة الكلوروفيل كما أن 15-30% من المغنيزيوم الكلي يرتبط بتكوين الكلوروفيل فضلاً عن دوره في ترتيب الكرانا ضمن الكلوروبلاست مما ينعكس على العمليات الحيوية والعمليات الأنزيمية المرتبطة بالبناء الضوئي والتنفس (Halvin *et al.*, 2005) و(علي وآخرون، 2017).

جدول (6) يوضح تأثير رش سماذ أوكسيد المغنيزيوم المعدني في محتوى الأوراق من الكلوروفيل:

محتوى الأوراق من الكلوروفيل	التركيز
0.868 ^c	0%(شاهد)
1.08 ^b	50%
1.309 ^a	100%
1.490 ^a	150%
1.107	L.S.D(0.05) C.V%=6.6

7-الاستنتاجات:

أدى الرش الورقي بسماد أكسيد المغنيزيوم المعدني وبتركيز (0، 1، 2، 3) غ / لتر على نبات الذرة الصفراء (صنف غوطة 82) في المنطقة الوسطى إلى التوصل للاستنتاجات التالية:

- 1- زيادة معنوية في الصفات المورفولوجية (ارتفاع النبات، عدد الأوراق الخضراء، دليل المسطح الورقي) عند المعاملة 2 غ/لتر(100%) وذلك بالمقارنة مع الشاهد.
- 2- زيادة محتوى البروتين في الحبوب مقارنة مع الشاهد عند التركيز 2غ/ل وذلك بالمقارنة مع الشاهد.
- 4- زيادة طردية في محتوى الأوراق من الكلوروفيل مع زيادة تركيز محلول الرش الورقي بسماد أكسيد المغنيزيوم المعدني ودون وجود فروق معنوية واضحة بينهما.

8-التوصيات :

- 1- استخدام عملية التسميد بأوكسيد المغنيزيوم المعدني على الذرة الصفراء (غوطة 82) بنسبة (100%) وبتركيز 2غ/ل في كل من مرحلتي النمو الخضري والزهري.
- 2- إجراء المزيد من الأبحاث والدراسات عن استخدام تراكيز و أنواع أخرى من الأسمدة كالأسمدة النانوية ومقارنتها بالشكل المعدني لمعرفة مدى تأثيرها على محصول الذرة الصفراء و ذلك للوصول إلى أفضل إنتاجية كماً ونوعاً.

9-المراجع العلمية:

- أبو ضاحي، يوسف محمد ومؤيد أحمد اليونس. 1988. دليل تغذية النبات. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. جامعة بغداد.
- الجبوري، احمد عبد الجبار جاسم. 2011. تأثير مصادر ومستويات المغنسيوم وكبريتات البوتاسيوم في نمو وحاصل الذرة الصفراء *Zea mays* L. رسالة ماجستير. كلية الزراعة. جامعة بغداد.
- الجدوي، عواد، الخليفة، طه. 1995. محاصيل العلف، منشورات جامعة حلب، كلية الزراعة الثانية، 285ص.
- الصحاف، فاضل حسين. 1989. تغذية النبات التطبيقي. بيت الحكمة. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي. كلية الزراعة-جامعة بغداد.
- القدسي، ينال. 2019. الأسمدة والمبيدات النانوية ودورها في الإنتاج الزراعي، مجلة الزراعة، وزارة الزراعة والإصلاح الزراعي، (57)33-37 .
- بله، عدنان. 1996. فيزيولوجيا المحاصيل الحقلية، منشورات جامعة تشرين، كلية الزراعة، 330 صفحة.
- حمادي، عبد المجيد تركي وسراب جاسم محمد. 2017. تأثير مستويات مختلفة من أسمدة المغنيزيوم والبوتاسيوم في حاصل الحبوب ومكوناته لمحصول الذرة الصفراء (*Zea mays* L.) في تربة كلسية. مجلة جامعة تكريت للعلوم الزراعية. 17(4) : 204-211.

علي، نور الدين شوقي وحياوي ويوة الجوذري.2017. تطبيقات التقنية النانوية للمغذيات الصغرى في الإنتاج الزراعي، مجلة العلوم الزراعية العراقية، 48(4):984-990.

غندور، جورج. 2002. تأثير الملوحة في نمو نبات الحمص وإنتاجيته، أطروحة دكتوراه جامعة حلب، كلية الزراعة، قسم المحاصيل الحقلية.

منصور، منتظر حمادي.2014. تأثير التسميد الفوسفاتي-العضوي- الحيوي في جاهزية فسفور التربة وإنتاجية الذرة الصفراء *Zea mays L.* رسالة ماجستير، كلية الزراعة، جامعة بغداد.

نقولا، ميشيل زكي، شهاب، حسن (2008). محاصيل العلف الأخضر والمراعي، كلية الزراعة، منشورات جامعة البعث، 407 صفحة.

Barker, A. V., and D. J. Pilbeam, 2015. Handbook of Plant Nutrition. CRC press. Boca Raton, FL.

Derosa, M., C.M. Monreal, M. Schnitzer, R. Walsh and Y. Sultan. 2010. Nanotechnology in fertilizers. Nature Nanotech. 5:91.

Fernandez,V., T. Sotiropoulos; and P. Brown, 2013. Foliar fertilization scientific principles and field practices. International Fertilizer Industry Association,: 1–140.

Grzebisz, W. 2013. Crop response to magnesium fertilization as affected by nitrogen supply. Plant Soil 368: 23–39.

Gutierrez, F., M. Mussons, n and R. Rojo.2012. Nanotechnology and food industry. Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry, Nanotechnology and Food Industry: University Campus, Croatia: 96–128.

Havlin, J. L., J. D. Beaton, S. L. Tisdal, and W. L. Nelson .2005. Soil Fertility and Fertilizers . 7th Ed. An Introduction to Nutrient Management .PrenticeHall, Inc., New Jersey.

Haytora, D. 2013. Review of Foliar Fertilization of some crops, Department of Horticulture, Agricultural University, Annual Review and Res. in Biol. 3(4): 455–465.

- Karley, A. J., and P.J.White .2009** . Moving cationic minerals to edible tissues : potassium , magnesium , calcium . Curr. Opin. Plant Biol. 12(3) : 291 – 298
- . Kasinath, B. L., A. N. Ganeshmurthy, and N. S. Nagegowda. 2014.** Critical limit of soil and plant magnesium in tomato–growing soils of South Karnataka. J. Hort. Sci. 9 (2): 209–212.
- Laware,S. and S. Raskar. 2014.** Influence of zinc oxide nanoparticles on growth, flowering and seed productivity in onion Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci . 3(7) :874–881.
- Mackinney, G. 1941.** Absorption of light by chlorophyll solutions. J. Biol. Chem. 140(2): 315–322.
- Matula.J. 2005.** The effect of chloride and sulphate application to soil on changes in nutrient content in barley shoot biomass at an early phase of growth.Plant Soil Environ (7):295–302.
- Mengel, K., and E.A. Kirkby. 1982** .Principles of Plant Nutrients. 3rd Edi. Int. Institute Bern, Switzerland.pp.300
- Merhaut, D.J. 2007.** Magnesium. *In*: Barker, A. V. and D. J. Pilbeam. (Ed) Handbook of plant nutrition. Taylor and Frances group CRS. New York.
- Miransari, M. 2011.** Soil microbes and plant fertilization. Applied microbiology and biotechnology 92 (5): 875–885.

دراسة فيزيولوجية لمعرفة أثر الرش بأوكسيد المغنيزيوم المعدني على نبات الذرة الصفراء (غوة
82) في ظروف محافظة حمص

Saeed B, H., Gul, AZ., Khan, NL., Badshah, L., Parveen and A. Khan. 2012. Rates and methods of nitrogen and sulfur application influence and cost benefit analysis of wheat. J. of Agric. and Bio. Sci., 7(2): 81–85.

USDA(United State Department of Agriculture).2018. World agriculture production, foreign agriculture service , office of global analysis,Washington, Circular SeriesWAP 1–18

Ward, G. M., and M. J. Miller.1969. Magnesium deficiency in greenhouse tomatoes. Can. J. Plant Sci.49(1): 53–59.

الحساب التقريبي للتكاملات المضاعفة في منطقة

$T_n^{(a_i)}$ السيمبلكس غير المنتظم

د. حامد عباس-أستاذ مساعد في قسم الرياضيات -كلية العلوم - جامعة البعث

ملخص البحث

يهتم هذا البحث بدراسة التكاملات المضاعفة التقريبية في منطقة السيمبلكس غير المنتظم $T_n^{(a_i)}$ بطريقة النواة المولدة، من خلال إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظمية، حيث إن:

$$T_n^{(a_i)} = \left\{ x \in \square^n : \sum_{i=1}^n x_i \leq \max a_i , \quad 0 \leq x_i \leq a_i \right\}$$

أوجدنا دستوراً جديداً يمكننا من خلاله إيجاد التكاملات المضاعفة لكثيرات الحدود ذات القوى الصحيحة في المنطقة $T_n^{(a_i)}$ ، والذي تم استخدامه في إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظمية $F(x)$ ، و تم إيجاد صيغة النواة المولدة الموافقة لذلك .

حصلنا من صيغة النواة المولدة على علاقة تكعيبية جديدة صحيحة تماماً من أجل كل كثيرة حدود $f(x)$ دقتها الجبرية تساوي 2 ، وعدد النقاط $(n+1)$ ، وبعض من الأمثلة العددية.

الكلمة المفتاحية: العلاقات التكعيبية للسيمبلكس ، الدوال المتعامدة، التكاملات المضاعفة.

Approximation calculate multi integrals in irregular simplex region $T_n^{(a_i)}$

D.Hamed abbas - Albaath university – Science faculty- Math
department .

Abstract

The research consists of study approximate multi integrals in the irregular simplex $T_n^{(a_i)}$ by method reproducing kernel, without construction orthogonal and normal polynomials, where:

$$T_n^{(a_i)} = \left\{ x \in \square^n : \sum_{i=1}^n x_i \leq \max a_i , \quad 0 \leq x_i \leq a_i \right\}$$

We find new formulae for calculate multi integral polynomials in the irregular simplex $T_n^{(a_i)}$, which we use new formulae for obtain orthogonal and normal polynomials . and reproducing kernel for construction cubature formulae. Construct the cubature formulae for are obtained, which have the algebraic degree of exactness 2 and the number of the nodes (n+1) and some numerical examples .

key words: cubature formulae for simplex, orthogonal polynomials, multi integrals.

مقدمة البحث:

درس عدد كبير من العلماء حساب التكاملات والتكاملات المضاعفة بطرائق تقريبية متعددة منهم نيوتن و لاگرانج وسيمبسون و غاوس وغيرهم. وضع I.P.Mysovskikh في بداية السبعينيات من القرن الماضي النظرية العامة لطريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية، والتي تعتمد على كثيرات الحدود المتعامدة النظامية. برهن Moller النظرية العامة، ثم أثبت نظرية أخرى مشابهة، حيث اعتبر أن المنطقة التكاملية تمتلك خاصية التناظر المركزي. استخدم كل من Moller.H.M. و Rasputin.G.G و Abbas.H.A و Naskof هذه الطريقة، ودرست بعض خواص النواة المولدة في تلك المنطقة.

تم تشكيل بعض العلاقات التكعيبية البسيطة من أجل منطقة السميلكس المنتظم الذي طول حرفه يساوي الواحد [1] [5]. إن البحوث الجارية في هذا المجال تدور حول دراسة خواص النواة المولدة وتطبيق هذه الطريقة في مناطق تكاملية أوسع، وفي فضاءات أخرى، والحصول على علاقات تقريبية جديدة يمكن استخدامها من أجل حساب التكاملات المضاعفة في مناطق تكاملية متعددة.

مفاهيم ومبرهنات أساسية:

العلاقة التكعيبية: هي مساواة تقريبية من الشكل:

$$\int_{\Omega} \omega(x) f(x) dx \cong \sum_{j=1}^N C_j f(x_j) \quad (1)$$

إشارة التكامل على المنطقة التكاملية Ω تعني التكامل المضاعف، حيث إن x_j هي نقاط مختلفة مثلى وتدعى نقاط المكاملة أو عقد العلاقة التكعيبية، و C_j الثوابت الموافقة لتلك النقاط، $f(x)$ الدالة المراد مكاملتها و $\omega(x)$ دالة الوزن.

الدقة الجبرية: نقول عن العلاقة التكعيبية أن دقتها الجبرية تساوي k ، إذا كانت صحيحة تماماً من أجل كل كثيرة حدود درجتها لا تتجاوز k وتقريبية فيما عدا ذلك.

النواة المولدة: هي كثيرة حدود من الدرجة k تحتوي على $2n$ من المتحولات يرمز لها بالرمز $k_k(u, x)$ حيث $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ و $u = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ تدعى مولدة لأنها تحقق الخاصة التالية:

$$F(u) = \int_{\Omega} \omega(x) \cdot K_k(u, x) \cdot F(x) dx$$

حيث $dx = dx_1 dx_2 \dots dx_n$ و k هي درجة كثيرة الحدود المتعامدة النظامية $F(x)$.
تكون $F_i(x)$ ، $i = 0, 1, 2, \dots, n$ متعامدة نظامية إذا كان:

$$(F_i(x) \cdot F_j(x)) = \int_{\Omega} \omega(x) \cdot F_i(x) \cdot F_j(x) dx = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} ; \quad (2)$$

مبرهنة 1: [2] بفرض أن Ω تحوي نقاط داخلية ، وبفرض أن $\omega(x)$ تحقق الشرط: $\int_{\theta} \omega(x) dx > 0 \Rightarrow \forall x \in \Omega, \omega(x) \geq 0$ ، والعلاقة التكعيبية (1) ب N من النقاط تملك دقة جبرية d ، ومن أجل $d \geq 2$ نقاط العلاقة (1) لا تقع على سطح جبري من المرتبة k ، عند ذلك يكون:

$$N \geq \partial = M(n, k) = \frac{(n+k)!}{n! \cdot k!} : k = \left\lfloor \frac{d}{2} \right\rfloor \quad (3)$$

الرمز $k = \left\lfloor \frac{d}{2} \right\rfloor$ يعني القسم الصحيح من الكسر $\frac{d}{2}$.

يمكننا إيجاد النواة المولدة بالشكل التالي:

$$k_k(u, x) = \sum_{j=1}^{\delta} F_j(u).F_j(x) \quad , \quad \tilde{k}_k(u, x) = \sum_{j=1}^{\delta} {}^* F_j(u).F_j(x). \quad (4)$$

$$\delta = M(n, k) = \frac{(n+k)!}{n!k!} \text{ حيث إن } *$$

الإشارة * فوق رمز المجموع الأخير تعني أن المجموع يؤخذ بـ j الموافقة لـ k ، فإذا كانت k فردية، فإن j تأخذ القيم الفردية فقط، أما إذا كانت k زوجية، فإن j تأخذ القيم الزوجية فقط. النواة $\tilde{K}_k(x, u)$ تستخدم في حالة كون كل من الوزن $\omega(x)$ والمنطقة Ω تمتلك خاصية التناظر المركزي، أي أن:

$$x \in \Omega \Rightarrow -x \in \Omega \quad , \quad \omega(x) = \omega(-x) \quad (5)$$

لتشكيل العلاقات التكميلية نستخدم المبرهنة التالية:

مبرهنة 3: [2] بفرض أن النقاط $a^{(i)}$ و $i = 1, 2, \dots, n$ تحقق الشرط:

$$K_k(a^{(i)}, a^{(j)}) = b_i \delta_{ij} \quad ; i, j = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

يتألف $\prod_{i=1}^n H_i$ من النقاط $x^{(j)}$ و $j = 1, 2, \dots, s$ عندئذ ذلك يمكن

تشكيل العلاقة التكميلية:

$$\int_{\Omega} \omega(x) f(x) dx \cong \sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i} f(a^{(i)}) + \sum_{j=1}^s C_j f(a^{(j)}) \quad (7)$$

حيث أن: $b_i = K_k(a^{(i)}, a^{(i)}) \neq 0$

مبرهنة 4: [2] بفرض أن كلا من $\omega(x)$ و Ω تحقق خاصية التناظر المركزي (5)

و، والنقاط $a^{(i)}$ تحقق الشرط:

$$\tilde{K}_k(a^{(i)}, a^{(j)}) = b_i \cdot \delta_{ij} \quad ; i, j = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

يتألف $\prod_{i=1}^n \tilde{H}_i$ من النقاط المختلفة مثنى مثنى $x^{(j)}, j = 1, 2, \dots, s$ عندئذ $s = k^n$ يمكن تشكيل العلاقة التكعيبية :

$$\int_{\Omega} \omega(x) f(x) dx \cong \sum_{j=1}^n \frac{1}{2b_i} [f(a^{(i)}) + f(-a^{(i)})] + \sum_{j=1}^s C_j f(x^{(j)}) \quad (9)$$

فكل من H_i, \tilde{H}_i معادلة سطح من الدرجة K ، التي تحدها النقطة $a^{(i)}$ بالشكل :

$$H_i \equiv K_k(a^{(i)}, x) = 0, \quad \tilde{H}_i \equiv \tilde{K}_k(a^{(i)}, x) = 0$$

أما $\prod_{i=1}^n H_i$ وكذلك $\prod_{i=1}^n \tilde{H}_i$ فهو حل جملة المعادلات غير خطية بـ n متحول. العلاقة (7) صحيحة من أجل كثيرات الحدود التي درجتها لا تتجاوز $2k$ ، أما (9) فهي صحيحة من أجل كثيرات الحدود التي درجتها لا تتجاوز $2k + 1$.

يتضمن البحث المراحل التالية:

- تشكيل كثيرات الحدود المتعامدة النظامية، وذلك باستخدام العلاقة (2).
- إيجاد صيغة النواة المولدة $K_k(u, x)$ أو $\hat{K}_K(u, x)$ حسب العلاقة (3).
- اختيار النقاط $u_i = a^{(i)}$ ، حيث إن: $i = 1, 2, \dots, n$ ، وبعد التعويض في

إحدى صيغتي النواة السابقة (7) أو (9) نحصل على مجموعة من المعادلات غير الخطية بشكل عام، والتي يجب حلها للحصول على نقاط العلاقة التكعيبية $x^{(i)}$. نختار النقاط $u_i = a^{(i)}$ بحيث تكون جملة المعادلات الناتجة قابلة للحل، وأخيرا نحسب الثوابت C_j من كون العلاقة التكعيبية تحقق الدقة الجبرية المطلوبة وبالتالي نحصل على العلاقة التكعيبية المناسبة.

2- هدف البحث وطريقته:

يهدف هذا البحث إيجاد دستور تكاملي نستخدمه في إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظامية في منطقة السيمبلكس غير المنتظم $\Omega = T_n^{(a_i)}$ ، الذي أطوال أحرفه a_i مختلفة مثنى مثنى في الفضاء \square^n ودالة الوزن $\omega(x) = 1$ ، و تطبيق طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكميلية في منطقة السيمبلكس غير المنتظم ، ومن أجل الحصول على علاقات تكعيبية ، يمكن استخدامها في حساب القيمة التقريبية للتكاملات المضاعفة. قبل ذلك يجب إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظامية في المنطقة المذكورة اعتماداً على طريقة غرام- شميدت ، فالمسألة المطروحة هي : إمكانية تطبيق هذه الطريقة على منطقة السيمبلكس غير المنتظم الذي أطوال أحرفه a_i مختلفة مثنى مثنى في الفضاء \square^n ودالة الوزن $\omega(x) = 1$.

النتائج ومناقشتها:

1- إيجاد الدستور التكاملي في المنطقة $T_n^{(a_i)}$

تعريف: السيمبلكس غير المنتظم في الحالة العامة هو منطقة من الفضاء \square^n ، يكون فيها أطوال أحرفه a_i مختلفة مثنى مثنى ، ويُعرّف بالشكل الآتي:

$$T_n^{(a_i)} = \left\{ x \in \square^n : \sum_{i=1}^n x_i \leq \max a_i , \quad 0 \leq x_i \leq a_i \right\}$$

في المستوي عبارة عن مثلث قائم في مبدأ الإحداثيات، وفي الفضاء ثلاثي البعد عبارة عن رباعي وجوه ناتج عن تقاطع مستوي مع المحاور الإحداثية بنقاط a_i ، $i = 1, 2, \dots, n$ ، غير متساوية البعد عن مبدأ الإحداثيات .

نوجد دستور تكامل الدوال ذات القوى الصحيحة من الشكل التالي:

$$\int_{T_n^{(a_i)}} x^\alpha dx = \int_{T_n^{(a_i)}} \dots \int x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

من أجل ذلك سنعمد على صيغة ديرخليه للتكاملات المتكررة في الفضاء \square^n والتي تكتب بالشكل التالي:

$$\int_{\left(\frac{x_1}{a_1}\right)^{\beta_1} + \dots + \left(\frac{x_n}{a_n}\right)^{\beta_n} \leq 1} \dots \int x_1^{p_1-1} x_2^{p_2-1} \dots x_n^{p_n-1} dx_1 dx_2 \dots dx_n =$$

$$= \frac{a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_n^{p_n} \cdot \Gamma\left(\frac{p_1}{\beta_1}\right) \Gamma\left(\frac{p_2}{\beta_2}\right) \dots \Gamma\left(\frac{p_n}{\beta_n}\right)}{\beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_n \Gamma\left(\frac{p_1}{\beta_1} + \frac{p_2}{\beta_2} + \dots + \frac{p_n}{\beta_n} + 1\right)}$$

نضع $\beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_n = 1$ نجد:

$$\int_{T_n^{(a_i)}} \dots \int x_1^{p_1-1} x_2^{p_2-1} \dots x_n^{p_n-1} dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

$$= \frac{a_1^{p_1} a_2^{p_2} \dots a_n^{p_n} \cdot \Gamma(p_1) \Gamma(p_2) \dots \Gamma(p_n)}{\Gamma(p_1 + p_2 + \dots + p_n + 1)}$$

حيث إن: $\frac{x_1}{a_1} + \frac{x_2}{a_2} + \dots + \frac{x_n}{a_n} \leq 1$

نضع في علاقة ديرخليه $p_i - 1 = \alpha_i$ ، نجد إن:

$$\int_{T_n^{(a_i)}} \dots \int x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

$$= \frac{a_1^{\alpha_1+1} a_2^{\alpha_2+1} \dots a_n^{\alpha_n+1} \Gamma(\alpha_1+1) \Gamma(\alpha_2+1) \dots \Gamma(\alpha_n+1)}{\Gamma(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + n + 1)}$$

وباعتبار $\Gamma(\alpha_i + 1) = \alpha_i!$ ، يكون:

$$\int_{T_n^{(a_i)}} x^\alpha dx = \frac{\alpha_1! \alpha_2! \dots \alpha_n! \cdot \prod_{i=1}^n a_i^{\alpha_i+1}}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n + n)!} ; \quad |\alpha| = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n$$

نفرض أن $\alpha! = \alpha_1! \alpha_2! \dots \alpha_n!$ ، إذن :

$$\int_{T_n^{(a_i)}} x^\alpha dx = \frac{\alpha!}{(|\alpha| + n)!} \prod_{i=1}^n a_i^{\alpha_i + 1} \quad (10)$$

وهي علاقة اساسية جديدة بالتكاملات المتكررة ، وصحيحة فقط من أجل كثيرات الحدود ذات القوى الصحيحة الموجبة بالنسبة للمتحويلات x_i .

ملاحظة: تم إيجاد هذا الدستور التكاملي بطريقة أخرى وهي طريقة التدرج، أي تم إيجاد الدستور في التكاملات الأحادية والثنائية والثلاثية و... ، وحصلنا على العلاقة (10) .

2- إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية:

نعتمد على مبدأ غرام شميث في التعامد والنظيم ، حيث نحصل على كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية على المنطقة $T_n^{(a_i)}$ انطلاقاً من مجموعة الدوال المستقلة خطياً التالية : $1, x^1, x^2, x^3, \dots, x^n$. كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية من الدرجة n تكتب على الشكل التالي:

$$F_n(x) = C_n \left(x^n - \sum_{k=0}^{n-1} \beta_k F_k \right) \quad (11)$$

حيث إن: $k = 0, 1, \dots, n-1$ ، $\beta_k = \langle x^n, F_k \rangle$. نجد الثابت C_n بحيث يكون:

$$\langle F_n(x), F_n(x) \rangle = 1$$

بحساب هذه الثوابت وتبديلها في المساواة (11) نحصل على كثيرات الحدود المتعامدة.

$$F_0(x) = \sqrt{\frac{n!}{\mu}}, \quad \mu = \prod_{i=1}^n a_i$$

$$F_1(x) = \frac{1}{a_1} \sqrt{\frac{(n+2)!}{n(n+1)\mu}} [(n+1)x_1 - a_1]$$

$$F_2(x) = \frac{1}{a_2} \sqrt{\frac{(n+2)!}{n(n-1)\mu}} \left[nx_2 + \frac{a_2}{a_1} x_1 - a_2 \right]$$

$$F_3(x) = \frac{1}{a_3} \sqrt{\frac{(n+2)!}{(n-1)(n-2)\mu}} \left[(n-1)x_3 + \frac{a_3}{a_1} x_1 + \frac{a_3}{a_2} x_2 - a_3 \right]$$

.....

$$F_n(x) = \frac{1}{a_n} \sqrt{\frac{(n+2)!}{1.2..\mu}} \left[2x_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} x_i - a_n \right]$$

وهي كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية من الدرجة الأولى. يمكن كتابة كثيرات الحدود

المتعامدة والنظيمة السابقة ضمن صيغة موحدة على الشكل التالي:

$$F_k(x) = \frac{1}{a_k} \sqrt{\frac{(n+2)!}{(n-k+2)(n-k+1)..\mu}} \left[(n-k+2)x_k + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{a_k}{a_i} x_i - a_k \right]$$

$$k = 1, 2, \dots, n$$

3- إيجاد صيغة النواة المولدة: اعتماداً على الصيغة العامة للنواة (4)، جد:

$$\begin{aligned}
 K_1(u, x) &= \frac{n!}{\mu} + \frac{(n+2)!}{a_1^2 n(n+1)\mu} \cdot [(n+1)x_1 - a_1] \cdot [(n+1)u_1 - a_1] + \\
 &+ \frac{(n+2)!}{a_2^2 n(n-1)\mu} \cdot \left[nx_2 + \frac{a_2}{a_1} x_1 - a_2 \right] \cdot \left[nu_2 + \frac{a_2}{a_1} u_1 - a_2 \right] + \\
 &+ \frac{(n+2)!}{a_3^2 (n-1)(n-2)\mu} \cdot \left[(n-1)x_3 + \frac{a_3}{a_2} x_2 + \frac{a_3}{a_1} x_1 - a_3 \right] \cdot \\
 &\quad \cdot \left[(n-1)u_3 + \frac{a_3}{a_2} u_2 + \frac{a_3}{a_1} u_1 - a_3 \right] + \\
 &\dots \\
 &+ \frac{(n+2)!}{a_{n-1}^2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \mu} \cdot \left[3x_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} x_i - a_{n-1} \right] \cdot \left[3u_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} u_i - a_{n-1} \right] \\
 &+ \frac{(n+2)!}{a_n^2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot \mu} \cdot \left[2x_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} x_i - a_n \right] \cdot \left[2u_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} u_i - a_n \right]
 \end{aligned}$$

بإخراج العامل المشترك $\frac{(n+2)!}{\mu}$ نجد إن:

$$\begin{aligned}
 K_1(u, x) &= \frac{n!}{\mu} + \frac{(n+2)!}{\mu} \left\{ \frac{1}{a_1^2 n(n+1)} \cdot [(n+1)x_1 - a_1] \cdot [(n+1)u_1 - a_1] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{a_2^2 n(n-1)} \cdot \left[nx_2 + \frac{a_2}{a_1} x_1 - a_2 \right] \cdot \left[nu_2 + \frac{a_2}{a_1} u_1 - a_2 \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{a_3^2 (n-1)(n-2)} \cdot \left[(n-1)x_3 + \frac{a_3}{a_2} x_2 + \frac{a_3}{a_1} x_1 - a_3 \right] \cdot \left[(n-1)u_3 + \frac{a_3}{a_2} u_2 + \frac{a_3}{a_1} u_1 - a_3 \right] + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{a_{n-1}^2 \cdot 2 \cdot 3} \cdot \left[3x_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} x_i - a_{n-1} \right] \cdot \left[3u_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} u_i - a_{n-1} \right] \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{a_n^2 \cdot 1 \cdot 2} \cdot \left[2x_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} x_i - a_n \right] \cdot \left[2u_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} u_i - a_n \right] \right\}
 \end{aligned}$$

نحسب الحد الثابت ، ثم نكتب المضاريب التي تضم x_1 ، ثم المضاريب التي تضم x_2 وهكذا.....،حتى نصل الى المضاريب التي تضم x_n ، فنجد :

● حساب الحد الثابت العام للنواة:

$$\frac{n!}{\mu} + \frac{(n+2)!}{\mu} \left[\frac{1}{n(n+1)} + \frac{1}{n(n-1)} + \frac{1}{(n-1)(n-2)} + \dots + \frac{1}{2.3} + \frac{1}{2} \right]$$

من المعلوم أن:

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \frac{1}{12} + \dots + \frac{1}{n(n+1)} = \frac{n}{n+1} \quad (12)$$

وبالتالي فان:

$$\frac{n!}{\mu} + \frac{(n+2)!}{\mu} \left(\frac{n}{n+1} \right) = \frac{(n+2)!}{\mu} \cdot \left(\frac{n+1}{n+2} \right)$$

●● حساب أمثال x_1 :

$$\begin{aligned} K_1(u, x) = & \frac{n!}{\mu} + \frac{(n+2)!}{\mu} \left\{ \frac{1}{a_1^2 n(n+1)} \cdot [(n+1)x_1 - a_1] \cdot [(n+1)u_1 - a_1] + \right. \\ & + \frac{1}{a_2^2 n(n-1)} \cdot \left[nx_2 + \frac{a_2}{a_1} x_1 - a_2 \right] \cdot \left[nu_2 + \frac{a_2}{a_1} u_1 - a_2 \right] + \\ & + \frac{1}{a_3^2 (n-1)(n-2)} \cdot \left[(n-1)x_3 + \frac{a_3}{a_2} x_2 + \frac{a_3}{a_1} x_1 - a_3 \right] \cdot \\ & \left. [(n-1)u_3 + \frac{a_3}{a_2} u_2 + \frac{a_3}{a_1} u_1 - a_3] + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \frac{1}{a_{n-1}^2 \cdot 2 \cdot 3} \cdot \left[3x_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} x_i - a_{n-1} \right] \cdot \left[3u_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} u_i - a_{n-1} \right] \\ & + \frac{1}{a_n^2 \cdot 1 \cdot 2} \cdot \left[2x_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} x_i - a_n \right] \cdot \left[2u_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} u_i - a_n \right] \end{aligned}$$

●●● نوجد أمثال x_1 نجد:

$$\begin{aligned} & \frac{(n+2)!}{\mu} x_1 \left\{ \frac{1}{a_1^2 n} [(n+1)u_1 - a_1] + \frac{1}{a_1 a_2 n(n-1)} [nu_2 + \frac{a_2}{a_1} u_1 - a_2] + \right. \\ & \frac{1}{a_1 a_3 (n-1)(n-2)} [(n-1)u_3 + \frac{a_3}{a_2} u_2 + \frac{a_3}{a_1} u_1 - a_2] \\ & + \dots \\ & \left. + \frac{1}{a_1 a_{n-1} \cdot 2 \cdot 3} [3u_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{a_{n-1}}{a_i} u_i - a_{n-1}] + \frac{1}{a_1 a_n \cdot 1 \cdot 2} [2u_n + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{a_n}{a_i} u_i - a_n] \right\} \end{aligned}$$

نكتب أمثال u_1 ، أمثال u_2 ، ... وهكذا أمثال u_n ، والحد الثابت، نجد إن:

$$\begin{aligned} & = \frac{(n+2)!}{\mu} x_1 \left[\frac{1}{a_1^2} \left(\frac{n+1}{n} + \frac{1}{n(n-1)} + \frac{1}{(n-1)(n-2)} + \dots + \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \right) u_1 \right. \\ & + \frac{1}{a_1 a_2} \left(\frac{n}{n(n-1)} + \frac{1}{(n-1)(n-2)} + \dots + \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \right) u_2 \\ & + \dots \\ & \left. + \frac{1}{a_1 a_{n-1}} \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2} \right) u_{n-1} + \frac{1}{a_1 a_n} u_n - \frac{1}{a_1} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n(n-1)} + \dots + \frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

اعتماداً على المساواة (12) نجد إن

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \dots + \frac{1}{n(n-1)} + \frac{n+1}{n} = \frac{n}{n+1} - \frac{1}{n(n+1)} + \frac{n+1}{n} = 2 \\ & \frac{1}{2} + \frac{1}{6} + \dots + \frac{1}{(n-1)(n-2)} + \frac{n}{n(n-1)} = \frac{n}{n+1} - \frac{1}{n(n-1)} - \frac{1}{n(n+1)} + \frac{n}{n(n-1)} \\ & = \frac{n}{n+1} + \frac{1}{n} + \frac{1}{n(n+1)} = 1 \end{aligned}$$

إن أمثال u_1 تساوي العدد 2 ، و أمثال u_i . $i = 2, 3, \dots, n$ تساوي العدد 1 ، وبالتالي

تكتب أمثال x_1 بالشكل:

$$\frac{(n+2)!}{\mu a_1} x_1 \left[\frac{1}{a_1} u_1 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{a_i} u_i - 1 \right]$$

نفس المناقشة بالنسبة للحدود التي تحوي x_2 . نجد إن أمثال u_2 تساوي العدد 2 ، وباقي الأمثال تساوي العدد 1، أي أن أمثال x_2 :

$$\frac{(n+2)!}{\mu a_2} x_2 \left[\frac{1}{a_2} u_2 + \sum_{i=1}^n \frac{1}{a_i} u_i - 1 \right]$$

وأخيراً في حساب أمثال x_n نجد إن أمثال u_n تساوي العدد 2 ، وباقي الأمثال تساوي العدد 1 أي :

$$\frac{(n+2)!}{\mu a_n} x_n \left[\frac{1}{a_n} u_n + \sum_{i=1}^n \frac{1}{a_i} u_i - 1 \right]$$

وبالتالي يمكننا كتابة النواة المولدة بالشكل:

$$K_1(u, x) = \frac{(n+2)!}{\mu} \left\{ \sum_{j=1}^n \frac{x_j}{a_j} \cdot \left(\frac{u_j}{a_j} + \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{a_i} - 1 \right) - \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{a_i} + \frac{n+1}{n+2} \right\} \quad (13)$$

وهي الصيغة العامة للنواة المولدة.

4-تشكيل العلاقة التكميلية:

يمكن اختار النقاط $u^{(i)}$ بأشكال متعددة بشكل عام ، ولكن بشرط أن تتقاطع السطوح الناتجة في النقاط x^j ، $j = 1, 2, \dots, N$ ، بعبارة أخرى يجب أن تكون جملة المعادلات الناتجة قابلة للحل. أو مصفوفة أمثالها غير شاذة ، إضافة لذلك يجب أن تكون النقاط x^j ، $j = 1, 2, \dots, N$ داخل أو على محيط المنطقة التكميلية أو في جوارها ، ومن الأفضل أن تكون حقيقية . نختار النقاط $u^{(i)}$ بالشكل الآتي:

$$\sum_{i=1}^n \frac{u_i}{a_i} = 1 \quad (14)$$

نأخذ النقطة $u^{(1)} = (a_1, 0, \dots, 0)$ ، بالتبديل في صيغة النواة المولدة (13) نجد المستوي:

$$\pi_1 \equiv \frac{n+2}{a_1} x_1 - 1 = 0$$

على هذا المستوي نختار النقطة الثانية، والتي تحقق الشرط (14):

$$u^{(2)} = \left(\frac{a_1}{n+2}, \frac{(n+1)a_2}{n+2}, 0, \dots, 0 \right)$$

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (13) نجد معادلة المستوي التالي:

$$\pi_2 \equiv \frac{x_1}{a_1} + \frac{n+1}{a_2} x_2 - 1 = 0$$

على تقاطع المستويين π_1 , π_2 نختار النقطة الثالثة والتي تحقق الشرط (14) بالشكل:

$$u^{(3)} = \left(\frac{a_1}{n+2}, \frac{a_2}{n+2}, \frac{n.a_3}{n+2}, 0, \dots, 0 \right)$$

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (13) نجد معادلة المستوي التالي:

$$\pi_3 \equiv \frac{x_1}{a_1} + \frac{x_2}{a_2} + \frac{n}{a_3} x_3 - 1 = 0$$

وهكذا نختار النقطة الأخيرة $u^{(n)}$ على التقاطع $\prod_{i=1}^{n-1} \pi_i$ وتحقق الشرط (14) كما يلي:

$$u^{(n)} = \left(\frac{a_1}{n+2}, \dots, \frac{a_{n-1}}{n+2}, \frac{3a_n}{n+2} \right)$$

هذه النقطة تحدد المستوي التالي:

$$\pi_n \equiv \frac{x_1}{a_1} + \frac{x_2}{a_2} + \dots + \frac{x_{n-1}}{a_{n-1}} + \frac{3x_n}{a_n} - 1 = 0$$

حل جملة المعادلات التالية الناتجة عن تقاطع المستويات π_i , $i = 1, 2, \dots, n$ هو:

$$\bigcap_{i=1}^n \pi_i = x^{(1)} = \left(\frac{a_1}{n+2}, \frac{a_2}{n+2}, \dots, \frac{a_n}{n+2} \right) = u^{(n+1)}$$

حسب المبرهنة (3) يمكننا كتابة العلاقة التكعيبية التالية:

$$\int_{T_n^{(a_i)}} \omega(x) f(x) dx \cong \sum_{i=1}^n A_i f(u^{(i)}) + C f(x^{(1)}) \quad (15)$$

حيث إن: $A_i = \frac{1}{b_i}$ ، وحسب العلاقة (6) يكون:

$$A_i = [k_1(a^{(i)}, a^{(i)})] , i = 1, 2, \dots, n \Rightarrow$$

$$A_1 = \frac{\mu(n+2)}{(n+1)(n+2)(n+1)!}$$

$$A_2 = \frac{\mu(n+2)}{n(n+1)(n+1)!}$$

$$A_3 = \frac{\mu(n+2)}{(n-1)n(n+1)!}$$

.....

$$A_n = \frac{\mu(n+2)}{2.3.(n+1)!} , \mu = \prod_{i=1}^n a_i$$

أما الثابت C فنحصل عليه من كون العلاقة (15) صحيحة من أجل كل كثيرة حدود درجتها لا تتجاوز الثانية، فمن أجل $f(x) = 1$ نجد إن:

$$C = \frac{\mu(n+2)}{2.(n+1)!} = A_{n+1}$$

بشكل عام يمكن كتابة الثوابت A_k ، $k = 1, 2, \dots, n+1$ بالشكل التالي:

$$A_k = \frac{\mu(n+2)}{(n+1)![(n-k+3)].[n-k+2]}, \quad k = 1, 2, \dots, n+1$$

أخيراً يمكن كتابة العلاقة التكميبيية (15) بالشكل الآتي:

$$\int_{T_n^{(a_i)}} \omega(x).f(x)dx \cong \sum_{i=1}^{n+1} A_i f(a^{(i)}) \quad (16)$$

العلاقة التكميبيية (16) مع الثوابت A_k ، $k = 1, 2, \dots, n+1$ صحيحة من أجل كل كثيرات الحدود التي درجتها لا تتجاوز $k=1 \Rightarrow m=2k=2$ وتقريبية إذا كانت درجة كثيرات الحدود من درجات عليا . عدد نقاط العلاقة التكميبيية يطابق الحد الأدنى لعدد النقاط حسب المبرهنة (1) ، وجميع النقاط داخل المنطقة التكاملية والثوابت موجبة.

مثال 1: من أجل $f(x)=1$ نجد في المستوي R^2 إن:

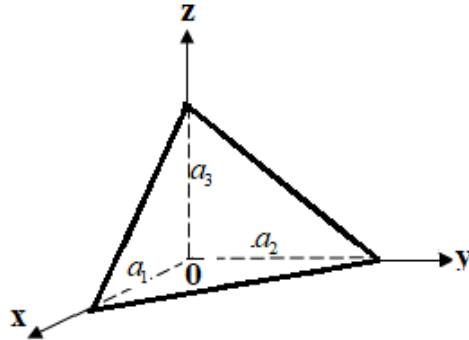
$$\int_{T_2^{(a_i)}} A_1 + A_2 + A_3 = C_1 = \frac{4a_1a_2}{3.4.3!} + \frac{4a_1a_2}{3.2.3!} + \frac{4a_1a_2}{1.2.3!} = \frac{a_1a_2}{2}$$

وهي مساحة المثلث القائم ، الذي طول كل من ضلعيه القائمتين a_1 ، a_2 .

مثال 2: في الفضاء ثلاثي الأبعاد R^3 ، و $f(x)=1$ نجد أن :

$$\begin{aligned} \int_{T_3^{(a_i)}} dx &= A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = \frac{a_1a_2a_3}{4.4!} + \frac{5a_1a_2a_3}{4!.3.4} + \frac{5a_1a_2a_3}{4!.3.4} + \frac{5a_1a_2a_3}{4!.2.3} + \frac{5a_1a_2a_3}{4!.1.2} \\ &= \frac{a_1a_2a_3}{6} \end{aligned}$$

كما في الشكل:



هو حجم السيمبلكس في الفضاء R^3 ، والذي احرفه a_1, a_2, a_3 .

يمكن استخدام العلاقة التقريبية (16) لحساب التكاملات التقريبية لأي دالة $f(x)$ ، وتكون النتائج تقريبية في حالة كون هذه الدالة من درجات أعلى من الدرجة الثانية، والتي تحوي حدود غير جبرية [دوال أسية - مثلثية - جذرية - لوغاريتمية ...]

الاقتراحات والتوصيات:

- 1-تشكيل علاقات تقريبية ذات دقة أعلى.
- 2-العلاقات التقريبية للتكاملات المضاعفة اللانهائية.
- 3- التكامل في مناطق تكاملية أخرى غير منتظمة مثل المناطق الناقصية والزائدية.

المراجع المستخدمة:

- [1]. Mysovskih.I.p.Abbas.H.A.1991 about. method reproducing Kernel Cubature Formulas. vestnig Leningrad univer _N7 P 3-11
- [2]. M ysovskikh.I.P.1981 Interpolation cubature formulas Nawka . Moscow. 336.p
- [3]. cege.g.1962 orthogonal polynomials, Mowscou.500. p.
- [4]. Abbas.H.A.1991 about. method reproducing Kernel Cubature Formulas for cub and simplex, vestnig Leningrad
- [5].Krilov .1967 approximation Numerical integration .Hawka.Mowscou.500.
- [6].Moller.H.M. polynomials and cubature formulas. univ_Dortmund_1973
- [7].Rasputin.G.G. construction cubature formulas tor triangle and square _1978
- [8] R. Cools; , I.P. Mysovskikh, H.J. Schmidt, Cubature formulae and orthogonal polynomials_2001

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوربيك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر

رنيم خانكان * أ.د. عدنان كودلاً**

ملخص البحث

تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية لحمض السيتريك (الليمون) والأسكوربيك (فيتامين C) في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيثانول بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT)، باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة (6-311+g(d,p)) وذلك باستخدام برنامجي (Gaussian09, GaussView6.0)، لما تتمتع به هذه الطريقة من دقة عالية بالنسبة للنتائج التي يتم الحصول عليها. بعد تحديد البنى الهندسية الفضلى لهذين المركبين في الحالات الأساسية (قبل التعريض للضوء) والمثارة (بعد التعريض للضوء)، تم إيجاد الخصائص البنيوية وملاحظة التغيرات الحاصلة في أطوال الروابط والزوايا نتيجة التعرض للضوء، ثم تم حساب الخصائص الإلكترونية وتبين تأثير هذين المركبين بالضوء وزيادة الفعالية الكيميائية لهما، بالإضافة لدراسة الخصائص الضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة والفسفرة والمردود الكوانتي وذلك من أجل معرفة الحساسية الضوئية والنشاط الضوئي لحمض السيتريك والأسكوربيك. وأخيراً تم حساب طيفي IR و UV-Vis لهذين المركبين كوانتياً وتسجيلهما تجريبياً.

الكلمات المفتاحية: حمض السيتريك (الليمون)، حمض الأسكوربيك (فيتامين C)، المردود الكوانتي، الفلورة، الفسفرة، طاقة الامتصاص، نظرية تابعة الكثافة (DFT) & (TD-DFT)، الخصائص الضوئية.

*طالبة ماجستير - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

**أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص. سورية.

Study of the Effect of Light on The Structural and Electronic Properties of Citric & Ascorbic Acids That Using by Hair Care Products

Abstract

In this work, the effect of light on structural, electronic, optical and spectroscopic properties of Citric Acid and Ascorbic Acid (vitamin C) was studied in liquid state in the presence of ethanol as a solvent using density functional theory (DFT) and Time Dependent - Density Functional Theory (TD-DFT) using B3LYP method and 6-311+ G (d, p) basis set, by Gaussian09 and GaussView6.0 programs, because of the high accuracy of this method in relation to the results obtained.

Initially, the optimal structures were determined in the ground (before exposure to light) and excited states (after exposure to light). By the studying of the structural properties was observed changes on Bond lengths and Bond angles due to effect of light. Then the electronic properties were calculated and its result was increase the activity of these two compounds after exposure to light. In addition, the optical properties such as absorption energy, fluorescence and phosphorylation emission, and quantum yield that were studied for knowing photosensitivity of Citric and Ascorbic Acid and their optical activity. In the end, IR and UV-Vis spectra of these two compounds were found.

Key words: Citric Acid , Ascorbic Acid (Vitamin C) , quantum yield, fluorescence, phosphorescence , absorption energy, density functional theory (TD-DFT) & (DFT), optical properties.

مقدمة (Introduction):

الكيمياء الضوئية: هي فرع من فروع الكيمياء تهتم بالآثار الكيميائية للضوء (التفاعلات والتماكب والسلوك الفيزيائي التي تحدث تحت تأثير الضوء). عموماً يُستخدم هذا المصطلح لوصف التفاعلات الكيميائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (400-100 nm) أو الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750-2500 nm).

إن استخدام الضوء لتحفيز التفاعلات الكيميائية هي واحدة من أكثر الطرائق فعالية وانتقائية^[1]؛ حيث عندما تمتص جزيئة ما فوتوناً ضوئياً، تتغير بنيتها الإلكترونية، وتتفاعل بشكل مختلف مع الجزيئات الأخرى.

لعبت الكيمياء الضوئية دوراً كبيراً ومهماً في الصناعات بمختلف أنواعها ومنها صناعة العقاقير والمستحضرات الصيدلانية وصناعة مستحضرات التجميل، إذ تُعد مستحضرات التجميل إحدى أهم تطبيقات الكيمياء التي تستخدم في الحياة اليومية، وتحتوي على مواد طبيعية ومواد كيميائية، فهناك الآلاف من منتجات التجميل المختلفة في الأسواق وكلها تحتوي على مجموعات مختلفة من المكونات، يحتوي المكون الواحد مايقارب 10-15 مادة.

في الوقت الحاضر تلعب العناية بالشعر دوراً مهماً للغاية من الناحية الشكلية للإنسان كونها تؤثر بشكل او بآخر على ثقته بنفسه. يمكن تمييز مستحضرات التجميل الخاصة بالشعر إلى فئتين:

مستحضرات تجميل مع تأثير مؤقت على الشعر مثل البلسم والكريمات والبخاخات والألوان المؤقتة، ومستحضرات ذات تأثير دائم على الشعر مثل منتجات إزالة لون الشعر وصبغات الألوان الدائمة.^[2]

توجد العديد من الدراسات حول مواد كيميائية تدخل في صناعة مستحضرات التجميل والعناية بالشعر منها حمض الأسكوربيك (فيتامين C) وحمض السيتريك (الليمون)، حيث يعمل حمض الأسكوربيك على تغذية الشعرة وحماية الشعر من التلف كما يعد مضاداً

للأكسدة، وتمت دراسة تأثيره كمضاد أكسدة على الشعر الأحمر والشعر الأسود وثُبتت النتيجة أن له تأثير مختلف على الجذور الحرة المُحرّضة ضوئياً، إذ أثبت حمض الأسكوربيك فعاليته بالنسبة للشعر الأسود حيث انخفضت الجذور الحرة على عكس الشعر الأحمر فلم تثبت فعاليته^[3]، وفي دراسة أخرى قام بها لوهمان (Lohmann) وآخرون بتسجيل طيف IR لحمض الأسكوربيك تجريبياً وتوضيح الاهتزازات الإلكترونية لعصابات الامتصاص.^[4]

وأيضاً حمض السيتريك هو من المركبات العضوية الهامة في المجال التجميلي فهو يدخل في تركيب بعض منتجات العناية بالبشرة ومعظم كريمات العناية بالشعر على اعتباره من المواد الحافظة والمضادة للأكسدة، فقد تمت دراسة حمض السيتريك تجريبياً عام 2001 من قبل هادي بيرونو (Hadi Poerwono) وآخرون ودرست العديد من خصائصه مثل أطوال الروابط والزوايا وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR)، والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-vis) وغيرها من الخصائص.^[5]

كما تم حساب طيف الأشعة تحت الحمراء IR لحمض السيتريك كوانتياً بطريقتين وهما (HF/4-21G, SQM/B3LYP/6-31G) ومقارنته مع طيف سُجل تجريبياً عام 2011 من قبل بيشارا (Bichara) وتفسير الفروقات البسيطة بينهم من خلال مقارنة اهتزازات الروابط،^[7,6] أما في دراستنا الكوانتية بالإضافة إلى إيجاد أطوال الروابط والزوايا والأطياف تم حساب الخصائص الإلكترونية والضوئية لحمض السيتريك والأسكوربيك كلٌّ على حدٍ سواء.

أهداف البحث (Research Aims):

- ✓ دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية التي يسببها الضوء لحمض السيتريك والأسكوربيك.
- ✓ دراسة الخصائص الضوئية (الامتصاصية، الفلورة، الفسفرة، ... الخ) لهذين الحمضين.

✓ تحديد الحساسية الضوئية (طول موجة الامتصاص، تواتر الاشعاع) لهذين الحمضين أيضاً.

الطريقة الكوانتية (Quantum-chemical Method):

بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (Density Functional Theory (DFT) واستخدام طريقة (B3LYP) المطورة من قبل بيكي (A.D.Becke)^[8] ومن قبل لي-يان-بار (C.Lee, W. Yang and R.G.Parr)^[9] والمجموعة القاعدية الموسعة التكافؤية -6 (311+g(d,p) والمرمزة بـ DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) ويشير (d,p) إلى الاستقطاب أما (+) تشير إلى الانتشار.

الحسابات (Calculations):

باستخدام برنامج Gaussian09^[10,11] نُفِّدَت الحسابات على الذرات (الهيدروجين والكربون والأكسجين) وعلى الجزيئات (حمض السيتريك- حمض الأسكوربيك) المكونة من الذرات السابقة، من أجل ذلك كان لا بد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية والتي هي عبارة عن برامج مستقلة وهنا تم استخدام الواجهة البيانية GaussView6.0^[12].

- تم حساب طاقة التفكك D_e (Dissociation energy) للجزيئة M كما يأتي:

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

حيث:

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

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

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

$$E_{\text{gap}} = |\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\text{LUMO}}| \quad (2)$$

حيث:

ϵ_{HOMO} : طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات:

(energy of highest occupied molecular orbital)

ϵ_{LUMO} : طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات:

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

- تم حساب طاقة الامتصاص من خلال حساب الفرق بين الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء) والطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة المثارة (بعد التعريض للضوء) وفق العلاقة الآتية:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} = E_i(\text{optimized ground state}) - E_i(\text{excited states}) \quad (3)$$

وطول موجة الضوء الممتص (أي اللازم لإثارة الجزيئة)، فيحسب كما يأتي:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{absorption}} &= h \nu_{\text{absorption}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{absorption}}} \\ \Rightarrow \lambda_{\text{absorption}} &= \frac{h c}{\epsilon_{\text{absorption}}} \end{aligned} \quad (4)$$

حيث: h : ثابت بلانك

$$h = 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s} = 4.1346 \times 10^{-15} \text{ eV} \times \text{s}$$

c : سرعة الضوء

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \times \text{s}^{-1} = 3 \times 10^{17} \text{ nm} \times \text{s}^{-1}$$

- ويتم حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الأحادية الأولى:

$$\epsilon_{\text{emission}}^{\text{F}} = E_i (\text{optimized ground state}) - E_i (\text{optimized first excited singlet state}) \quad (5)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda_{\text{emission}}^{\text{F}} = \frac{h c}{\epsilon_{\text{emission}}^{\text{F}}} \quad (6)$$

- أما طاقة الإصدار بالفسفرة فنُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الثلاثية الأولى:

$$\epsilon_{\text{emission}}^{\text{Ph}} = E_i (\text{optimized ground state}) - E_i (\text{optimized first excited triplet state}) \quad (7)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة من العلاقة:

$$\lambda_{\text{emission}}^{\text{Ph}} = \frac{h c}{\epsilon_{\text{emission}}^{\text{Ph}}} \quad (8)$$

وتحسب الطاقة التي امتصتها الجزيئة والتي استخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة وبالتالي حدوث التفاعل) من العلاقة:

$$\epsilon_{\text{activation}} = \epsilon_{\text{absorption}} - \epsilon_{\text{adiabatic}}^{\text{F}} \quad (9)$$

ويتم حساب المردود الكوانتي من العلاقة:

$$\phi = \frac{\epsilon_{\text{activation}}}{\epsilon_{\text{absorption}}} \quad (10)$$

ومردودي الفلورة والفسفرة من العلاقتين:

$$\phi^F = \frac{\epsilon_{\text{emission}}^F}{\epsilon_{\text{absorption}}} \quad (11)$$

$$\phi^{\text{Ph}} = \frac{\epsilon_{\text{emission}}^{\text{Ph}}}{\epsilon_{\text{absorption}}} \quad (12)$$

النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية لحمض السيتريك والأسكوربيك في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيثانول، وقد اختير الإيثانول كمذيب لأنه وُجد أنه المذيب الأقل تأثيراً على الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبات [13,14]. وذلك بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT).

ولكي يتم اعتماد الطريقة الكوانتية والتأكد من صحتها تم حساب الثوابت البنيوية (أطوال الروابط، الزوايا) لحمض السيتريك في الحالة الأساسية ومن ثم مقارنة القيم المحسوبة في هذا العمل مع نتائج تجريبية مرجعية [5].

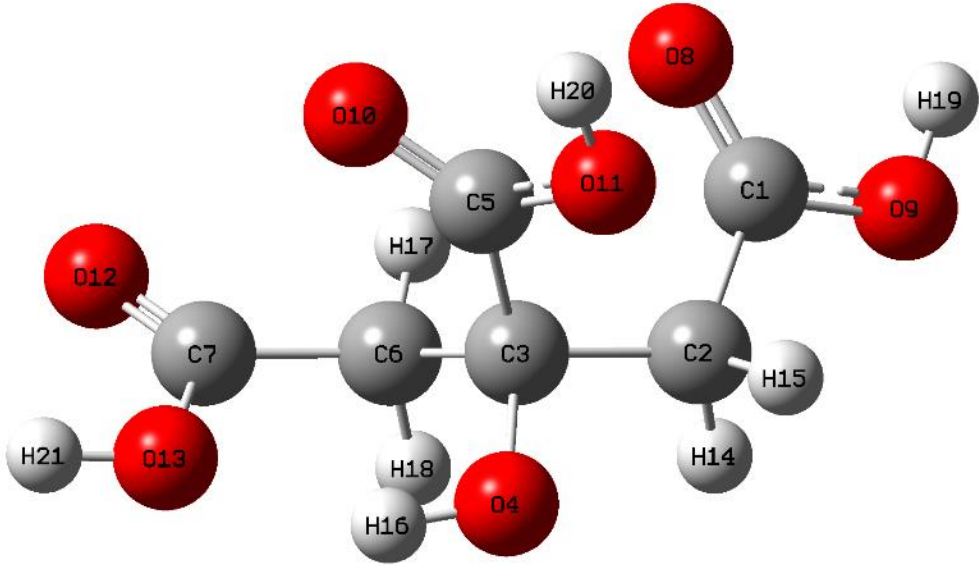
ويتضمن الجدول (1) أهم الثوابت البنيوية المحسوبة لحمض السيتريك (في الإيثانول) مع القيم التجريبية المرجعية الموافقة (في الماء) في الحالة الأساسية، حيث وجد توافق جيد جداً، لذلك تم اعتماد هذه الطريقة (أي طريقة B3LYP/6-311+g(d,p)) من أجل تنفيذ الحسابات اللاحقة.

الجدول (1): الخصائص البنوية لحمض السيتريك في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء)

الخصائص البنوية في الحالة الأساسية					
Bond lengths (Å)	كوانتياً	تجريبياً مرجعياً ^[5]	Bond angles (°)	كوانتياً	تجريبياً مرجعياً ^[5]
C7-O13	1.35	1.32	C12-C7-O13	122.38	124.3
C7-O12	1.21	1.20	O12-C7-C6	124.54	123.0
C7-C6	1.51	1.51	O13-C7-C6	112.97	112.7
C6-C3	1.54	1.53	C7-C6-C3	117.54	112.0
C5-O10	1.21	1.20	O10-C5-O11	123.76	125.7
C5-O11	1.34	1.31	C6-C3-C2	110.42	108.8
C3-O4	1.43	1.42	C5-C3-O4	107.46	108.7
C3-C5	1.55	1.54	-	-	-
C6-H17	1.09	0.96	-	-	-
C6-H18	1.10	1.11	-	-	-
O13-H21	0.97	0.86	-	-	-

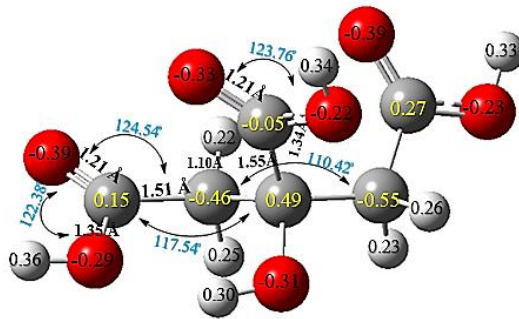
1. تأثير الضوء على الخصائص البنوية والإلكترونية:

A. حمض السيتريك: كخطوة أولى تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنوية لحمض السيتريك في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيتانول، حيث يُظهر الشكل (1) البنية الهندسية الفضلى لحمض السيتريك:

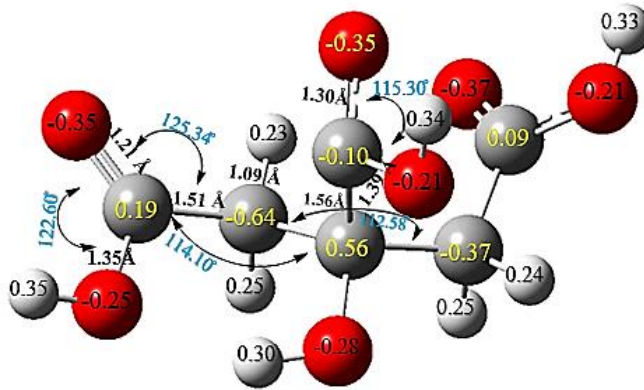


الشكل (1): البنية الهندسية الفضلى لحمض السيتريك

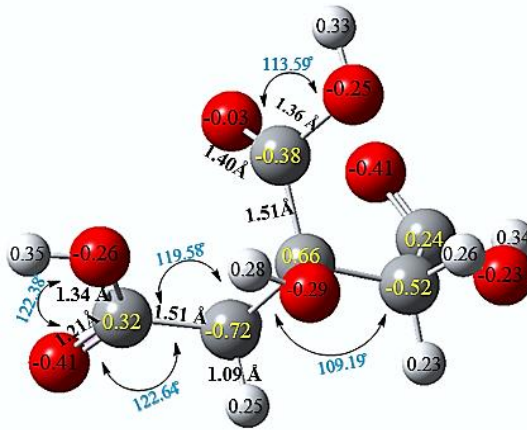
تم إيجاد البنية الهندسية الفضلى لجزيئة حمض السيتريك في الحالة الأساسية وكذلك في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية، يُظهر الشكل (2) هذه البنى الفراغية مع توزيع الشحنات الجزئية Q:



(2-a)



(2-b)



(2-c)

الشكل (2): البنية الهندسية الفراغية لحمض السيتريك

(2-a): البنية الهندسية لحمض السيتريك قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

(2-b): البنية الهندسية لحمض السيتريك بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة

الأحادية.

(2-c): البنية الهندسية لحمض السيتريك بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوريك المستخدم
في منتجات العناية بالشعر

وبعد إيجاد البنى الهندسية ومعرفة أطوال الروابط والزوايا تم حساب الخصائص الإلكترونية (طاقة التفكك - عزم ثنائي القطب - طاقتي هومو ولومو - طاقة عرض فجوة الطاقة) في الحالة السائلة بوجود الايتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده، كما يظهر في الجدول (2)

الجدول (2): الخصائص الإلكترونية لحمض السيتريك في الحالة السائلة بوجود الايتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده:

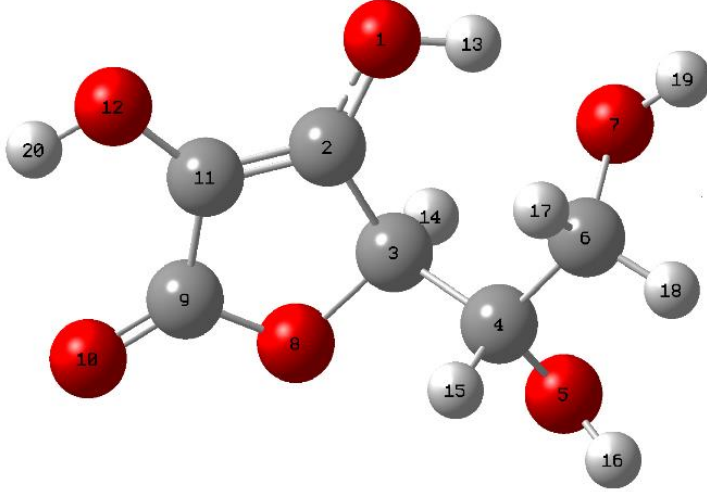
الخاصية	قبل التعريض للضوء (في الحالة الأساسية)	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير			
		في الحالة المثارة الأحادية	في الحالة المثارة الثلاثية	E_{rel}		$(E_{rel} \%)$	
D_e (M) (eV)	96.7535	91.9609	92.1109	-4.7926	-4.6426	-4.95%	-4.79%
μ_p (Debye)	4.3798	4.5163	2.3755	+0.1365	-2.0043	+3.12%	-45.76%
E_{LUMO} (eV)	-0.7246	-2.6960	-0.5252	1.9714	-0.1994	272.07%	-27.51%
E_{HOMO} (eV)	-7.8384	-7.7435	-4.9240	-0.0949	-2.9144	-1.21%	-37.18%
E_{gap} (eV)	7.1138	5.0475	4.3987	-2.0663	-2.7151	-29.05%	-38.16%

بملاحظة الشكل (2) وباستقراء القيم في الجدول (2) نلاحظ أن تعريض حمض السيتريك للضوء أدى إلى:

1. تغير صغير في أطوال الروابط والزوايا، وكذلك تغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض أنواع الروابط.
2. تناقص طاقة تفكك الرابطة بعد تعريض المركب للضوء، مما يعني أن المركب يتفكك بصورة أسرع.
3. تزايد عزم ثنائي القطب في الحالة المثارة الأحادية مما يشير إلى تزايد في استقطابية حمض السيتريك، وتناقصها بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية.
4. انخفاض طاقة المدار **LUMO** في الحالة المثارة الأحادية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات، أي أكثر قابلية للإرجاع^[15] (خاصية أكسدة)، ولكن نلاحظ ازدياد قيمته بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية.
5. ارتفاع طاقة المدار **HOMO** نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء، أي أنه أكثر فعالية.
6. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (29.05%) بالنسبة للحالة المثارة الأولى و (38.16%) بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية، أي أدى إلى زيادة تفاعلية حمض السيتريك.

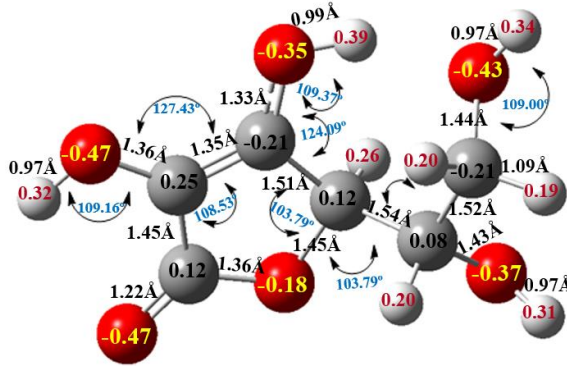
B. حمض الأسكوربيك (فيتامين C): يُوضّح الشكل (3) البنية الهندسية الفضلى

لجزئية حمض الأسكوربيك:

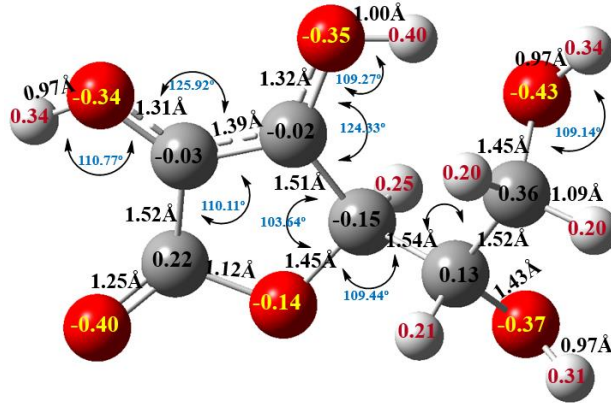


الشكل (3): البنية الهندسية الفضلى لحمض الأسكوربيك

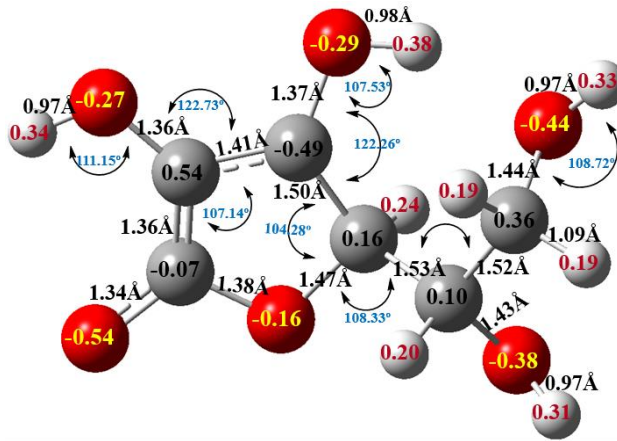
تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض الأسكوربيك في الحالة السائلة بوجود مذيب الإيثانول بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT). حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لحمض الأسكوربيك في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية، يُظهر الشكل (4) هذه البنى الفراغية مع توزيع الشحنات الجزئية Q:



(4-a)



(4-b)



(4-c)

الشكل (4): البنية الهندسية الفراغية لحمض الأسكوريك

(4-a): البنية الهندسية لحمض الأسكوريك قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

(4-b): البنية الهندسية لحمض الأسكوريك بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الأحادية.

(4-c): البنية الهندسية لحمض الأسكوريك بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوريك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر

وبعد إيجاد البنى الهندسية ومعرفة أطوال الروابط والزوايا تم حساب الخصائص الإلكترونية في الحالة السائلة بوجود الإيتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده، كما يظهر في الجدول (3)

الجدول (3): الخصائص الإلكترونية لحمض الأسكوريك في الحالة السائلة بوجود الإيتانول كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده:

الخاصية	قبل التعريض للضوء (في الحالة الأساسية)	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير			
		في الحالة المثارة الأحادية	في الحالة المثارة الثلاثية	E_{rel}		$(E_{rel} \%)$	
D_e (M) (eV)	90.4251	86.2188	85.5703	-4.2063	-4.8548	-4.65%	-5.36%
μ_p (Debye)	10.0047	9.0885	10.1909	-0.9162	0.1862	-9.16%	1.86%
E_{LUMO} (eV)	-1.1005	-2.3014	-0.1044	1.2009	-0.9961	109.12%	-90.51%
E_{HOMO} (eV)	-6.4317	-5.8679	-4.3085	-0.5638	-2.1232	-8.77%	-33.01%
E_{gap} (eV)	5.3312	3.5665	4.2040	-1.7647	-1.1272	-33.10%	-21.14%

بملاحظة الشكل (4) وباستقراء القيم في الجدول (3) نلاحظ أن تعريض حمض الأسكوريك للضوء أدى إلى:

1. تغيير صغير في أطوال الروابط والزوايا، وتغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض أنواع الروابط في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية.
2. تناقص طاقة التفكك الأمر الذي يشير إلى أن الروابط في جزيء حمض الأسكوريك تتفكك بشكل أسرع إذا ما تم تعريضها للضوء.

3. تناقص عزم ثنائي القطب في الحالة المثارة الأحادية مما يشير إلى تناقص في استقطابية حمض الأسكوربيك، وتزايد عزم ثنائي القطب وبالتالي الاستقطابية بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية.
4. انخفاض طاقة المدار **LUMO** في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات، أي أكثر قابلية للإرجاع^[15] (خاصية أكسدة).
5. ارتفاع طاقة المدار **HOMO** نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء.
6. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (33.10%) بالنسبة للحالة المثارة الأولى و (21.14%) بالنسبة للحالة المثارة الثلاثية، أي أدى إلى زيادة تفاعلية حمض الأسكوربيك.

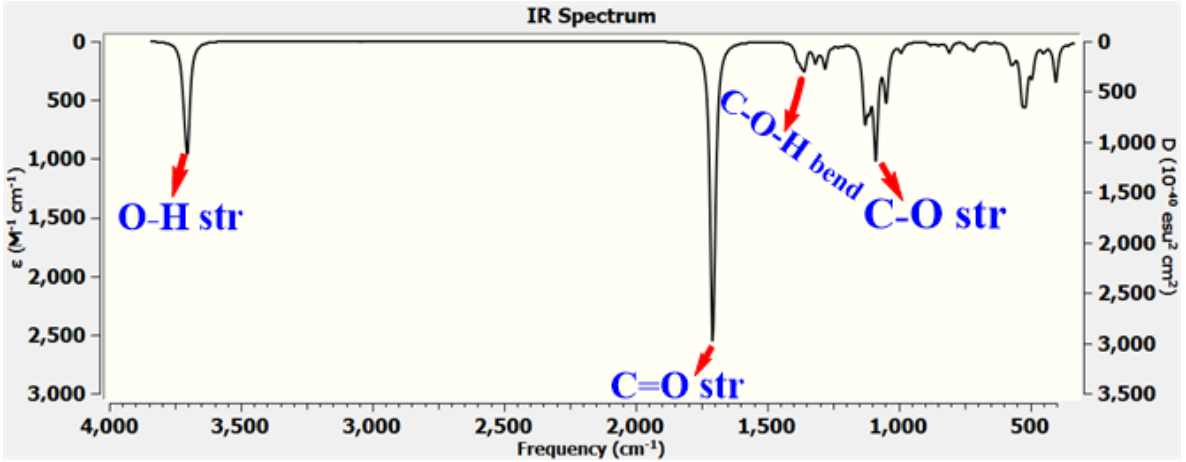
2. الخصائص الطيفية:

خطوة ثانية تمت دراسة امتصاصية حمض السيتريك وحمض الأسكوربيك للأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis).

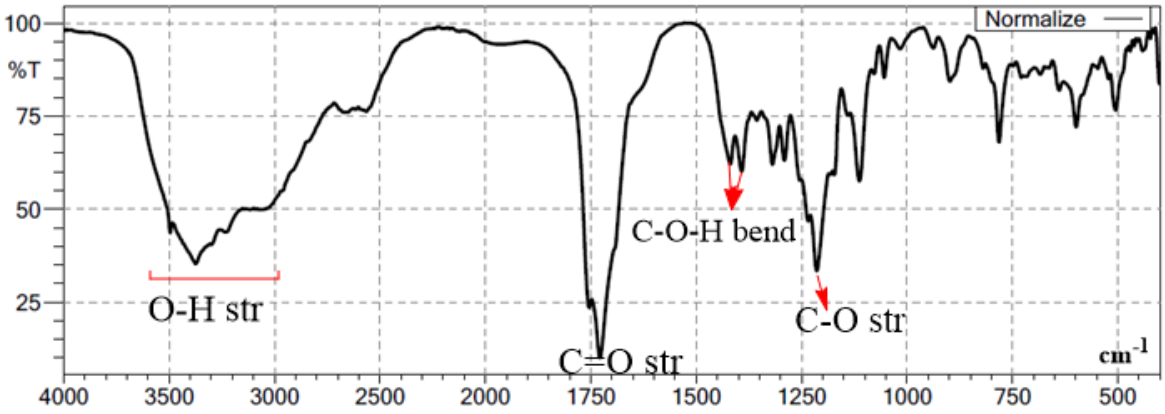
❖ أطياف IR:

يُظهر الشكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض السيتريك المنحل باليتانول المحسوب كوانتياً، ضمن مجال العدد الموجي ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$)، وفيه تلاحظ عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة O-H عند (3713 cm^{-1})، كما تلاحظ عصابة امتصاص قوية عند (1749 cm^{-1}) تعود إلى اهتزاز امتطاط زمرة الكربونيل C=O، وهناك عصابة امتصاص تعود لحني مقصي للمجموعة C-O-H عند (1405 cm^{-1})، وعصابة اهتزاز لامتطاط الرابطة C-O (1179 cm^{-1}) ومن ثم تمت مقارنته مع طيف تجريبي كما الشكل (6) وطيف تجريبي مرجعي في الشكل (7):

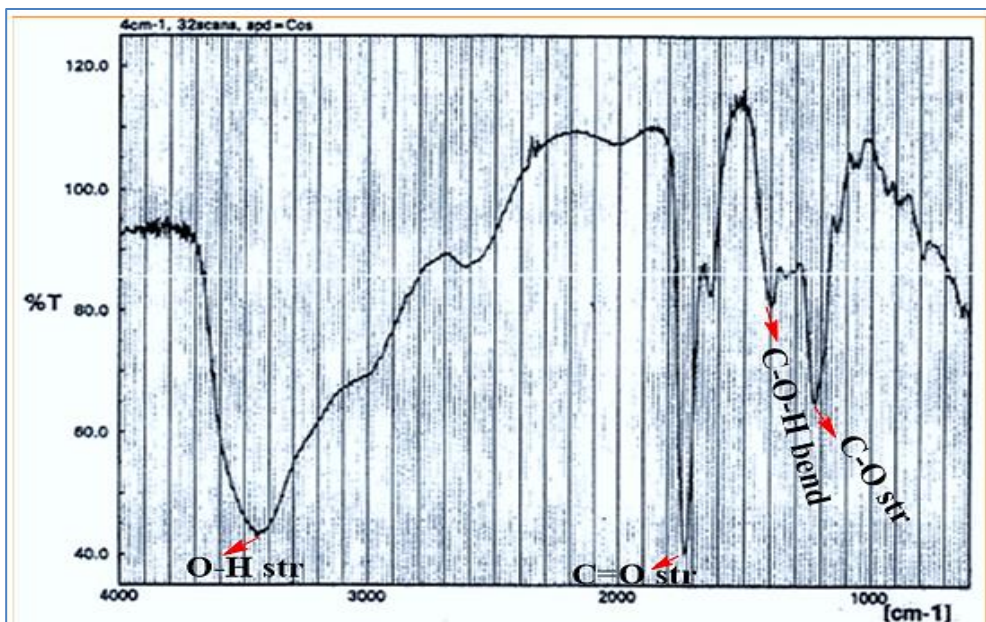
دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوربيك المستخدم
في منتجات العناية بالشعر



الشكل(5): طيف IR لحمض السيتريك المنحل بالايثانول المحسوب كوانتياً



الشكل(6): طيف IR لحمض السيتريك في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً



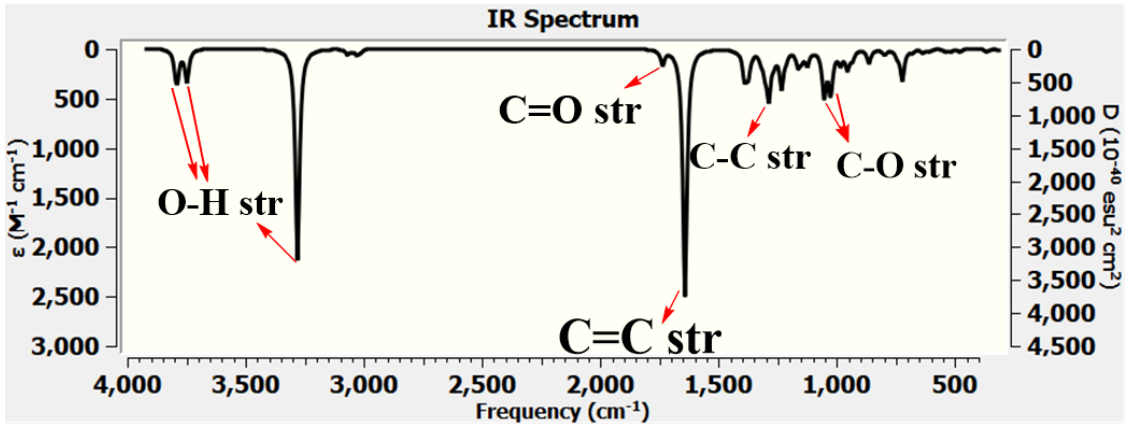
الشكل (7): طيف IR لحمض السيتريك تجريبياً مرجعياً^[5]

ويبين الجدول (4) قيم تواترات الاهتزازات لبعض الزمر الوظيفية الموجودة في مركب حمض السيتريك بناءً على أطياف IR الكوانتية والتجريبية والتجريبية المرجعية السابقة.

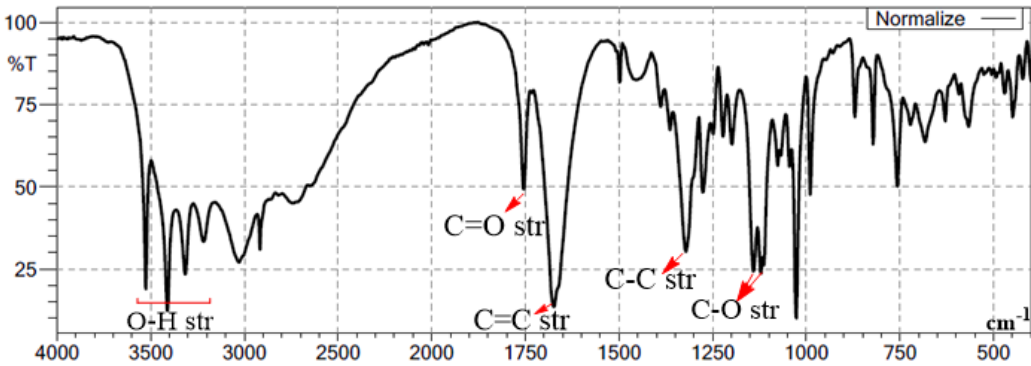
الجدول (4): قيم تواترات الاهتزاز للزمر الوظيفية لحمض السيتريك

Functional Group	Wave number (cm ⁻¹)		
	This work		Reference
	Computational	Experimental	Experimental ^[5]
O-H stretch	3713	3600-2900	3600-2900
C=O stretch	1749	1730	1730
C-O-H bend (scissor)	1405	1395-1420	1400
C-O stretch	1749	1220	1220

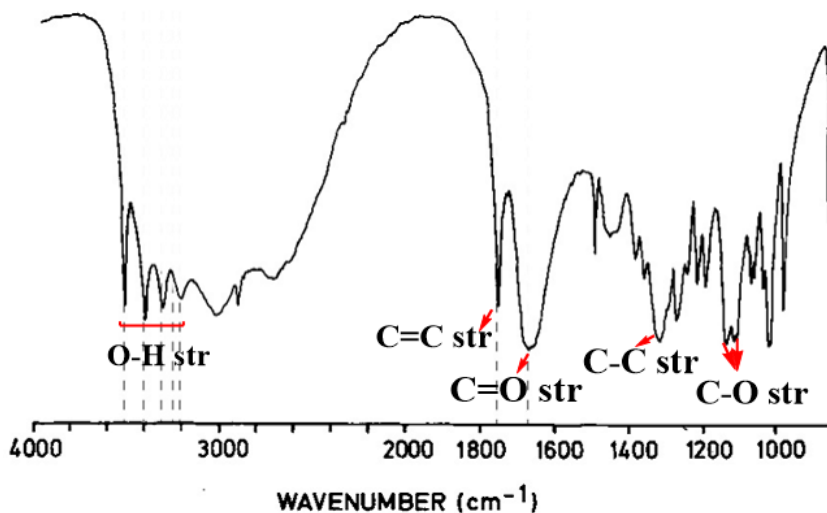
كما يُظهر الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء لحمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول، وفيه تلاحظ ثلاث عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة O-H عند القيم (3297 & 3753 & 3799 cm^{-1})، وعصابة امتصاص لامتطاط الرابطة C=O عند (1789 cm^{-1})، كما تلاحظ عصابة امتصاص قوية عند القيمة (1697 cm^{-1}) تعود لاهتزاز امتطاط C=C، وهناك عصابة امتصاص لامتطاط C-C عند (1350 cm^{-1})، بالإضافة لعصابتين امتصاص عائدتين لامتطاط C-O عند القيمتين ($1096 \text{ & } 1122 \text{ cm}^{-1}$)، ومن ثم تمت مقارنته مع طيف تجريبي في الشكل (9):



الشكل (8): طيف IR لحمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول المحسوب كوانتياً



الشكل (9): طيف IR لحمض الأسكوربيك في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً



الشكل (10): طيف IR لحمض الأسكوربيك في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً مرجعياً^[4]

ويُبيّن الجدول (5) قيم تواترات الاهتزازات لبعض الزمر الوظيفية الموجودة في مركب حمض الأسكوربيك كوانتياً وتجريبياً:

الجدول (5): قيم تواترات الاهتزاز للزمر الوظيفية لحمض الأسكوربيك

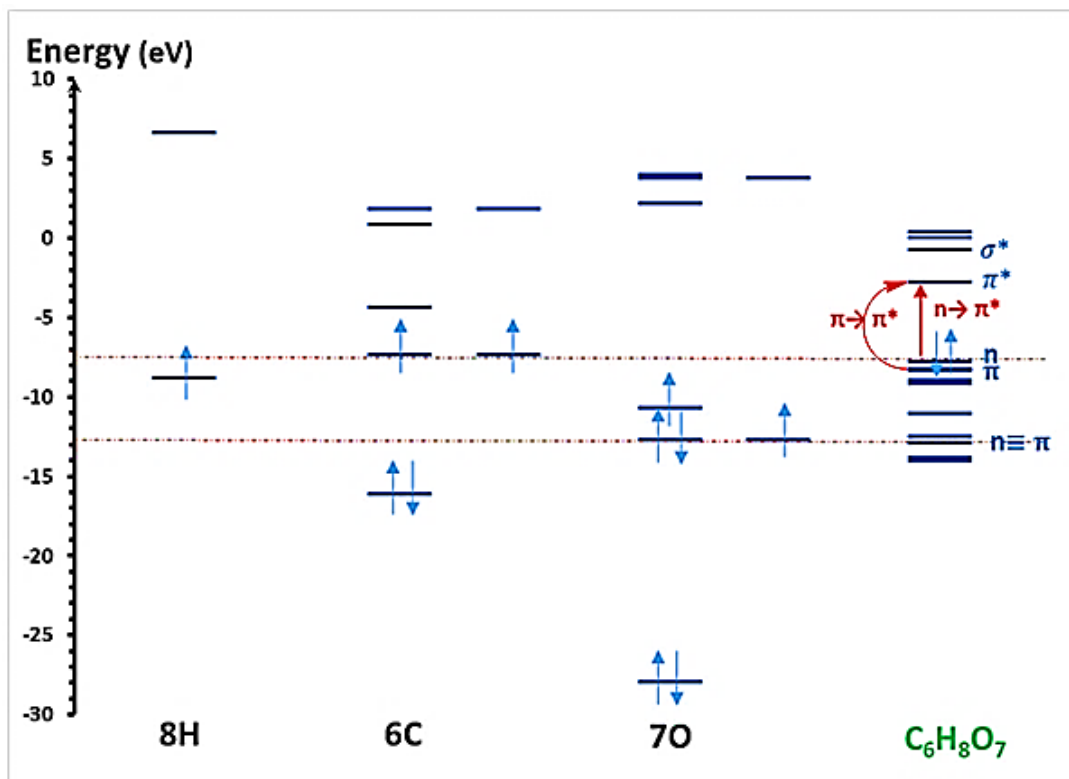
Functional Group		Wave number (cm ⁻¹)		
		This Work		Reference
		Computational	Experimental	Experimental ^[4]
O-H stretch		3799	3520	3540
		3753	3405	3425
		3297	3305	3330
			3215	3232
C=O stretch		1789	1752	1750
C=C stretch		1697	1675	1680
C-C stretch		1350	1330	1350
C-O stretch	C-O (ring)	1122	1130	1130
	C-OH	1096	1096	1100

❖ أطياف UV-Visible:

تمت دراسة الانتقالات الإلكترونية بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المتعلقة بالزمن (TD-DFT) باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة (6-311+g(d,p)).

فعندما يمتص الجزيء الطاقة من الأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي فإن أحد إلكتروناته تقفز من مدار جزيئي ذو طاقة منخفضة إلى مدار جزيئي ذو طاقة مرتفعة^[16].

يُبين الشكل (11) المخطط الطاقى للمدارات الجزيئية لمركب حمض السيتريك (الليمون) ويوضح الانتقالات الإلكترونية الحاصلة نتيجة التعرض لأشعة UV:

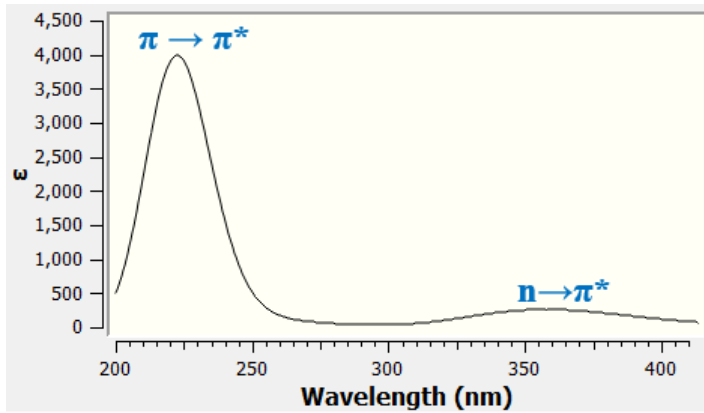


الشكل (11): المخطط الطاقى للمدارات الجزيئية لمركب حمض السيتريك

نلاحظ من الشكل (11) السابق أن احتمالية الانتقالات الإلكترونية في مركب حمض السيتريك $(n \rightarrow \pi^*)$ و $(\pi \rightarrow \pi^*)$ ، ويمكن مقارنة احتمالية هذه الانتقالات مع طيف (UV-Visible) لذلك تمت دراسة امتصاصية حمض السيتريك للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) كوانتياً وتجريبياً، ويُلاحظ ما يأتي:

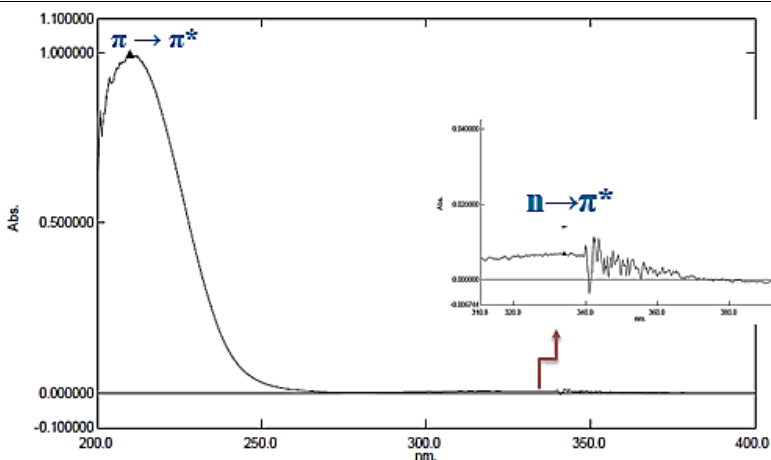
في الطيف الكوانتي في الشكل (12) يُلاحظ وجود قمة عريضة عند القيمة (355 nm) ذات شدة صغيرة ناتجة عن الانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ ، وقمة امتصاص ذات شدة كبيرة ناتجة عن الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ تظهر عند القيمة (223 nm).

أما في الطيف التجريبي في الشكل (13) تظهر القمة الناتجة عن الانتقال $(n \rightarrow \pi^*)$ عند القيمة (334 nm) وتظهر قمة الامتصاص الناتجة عن الانتقال $(\pi \rightarrow \pi^*)$ عند القيمة (210 nm).



الشكل (12): طيف UV-Vis لمركب حمض السيتريك المنحل بالايثانول المحسوب كوانتياً

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمض السيتريك والأسكوربيك المستخدم في منتجات العناية بالشعر

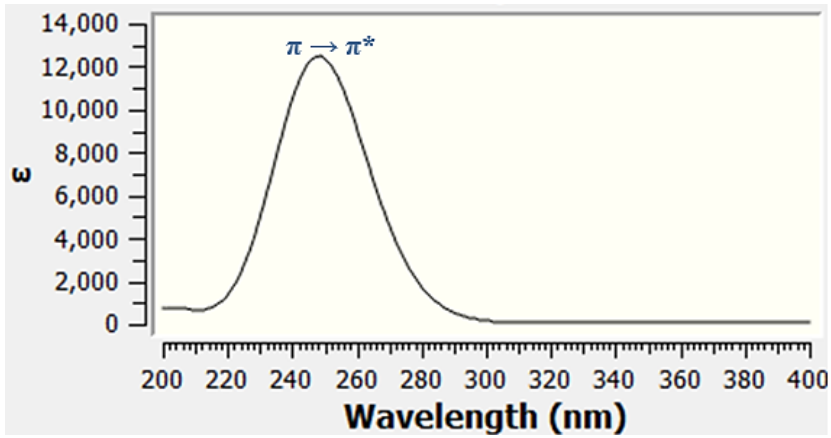


الشكل (13): طيف UV-Vis لمركب حمض السيتريك المنحل بالايثانول المسجل تجريبياً يمكن إدراج نتائج استقراء الشكلين (12-13) لأطياف UV-Visible لحمض السيتريك كوانتياً وتجريبياً كما في الجدول (6):

الجدول (6): قيم الانتقالات الإلكترونية لحمض السيتريك

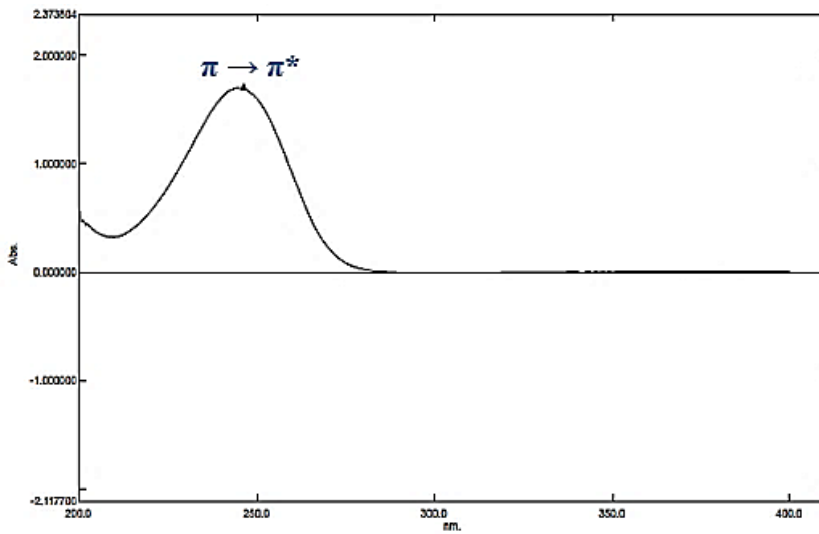
No.	Electronic transitions	Wavelength (nm)	
		Computational	Experimental
λ_1	$n \rightarrow \pi^*$	355	334
λ_{Max}	$\pi \rightarrow \pi^*$	223	210

وعند دراسة امتصاصية حمض الأسكوربيك للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Visible) كوانتياً في الشكل (14) يُلاحظ وجود قمة امتصاص ذات شدة كبيرة ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) تظهر عند (248 nm) أما في طيف (UV-Visible) التجريبي في الشكل (15) ظهرت قمة الامتصاص هذه عند (245 nm).



الشكل (14): طيف UV-Vis لمركب حمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول المحسوب

كوانتياً



الشكل (15): طيف UV-Vis لمركب حمض الأسكوربيك المنحل بالايثانول المسجل

تجريبياً

يمكن إدراج نتائج استقراء الشكلين (14-15) لأطياف UV-Visible لحمض
الأسكوربيك كوانتياً وتجريبياً كما في الجدول (7):

الجدول (7): قيم الانتقالات الإلكترونية لحمض الأسكوربيك

No.	Electronic transitions	Wavelength (nm)	
		Computational	Experimental
λ_{Max}	$\pi \rightarrow \pi^*$	248	245

3. الخصائص الضوئية ومخطط جابلونسكي:

في الخطوة الثالثة تمت دراسة الخصائص الضوئية لحمض السيتريك

والأسكوربيك بوجود الإيتانول كمذيب مثل طاقات الامتصاص ($\epsilon_{Absorption}$)
(والإصدار بالفلورة ($\epsilon_{emission}^F$) والإصدار بالفسفرة ($\epsilon_{emission}^{Ph}$) والمردود

الكوانتي ϕ والعبور بين الأنظمة، كما هو واضح في الجدول (8) الآتي:

الجدول (8): الخصائص الضوئية لحمض السيتريك والأسكوربيك

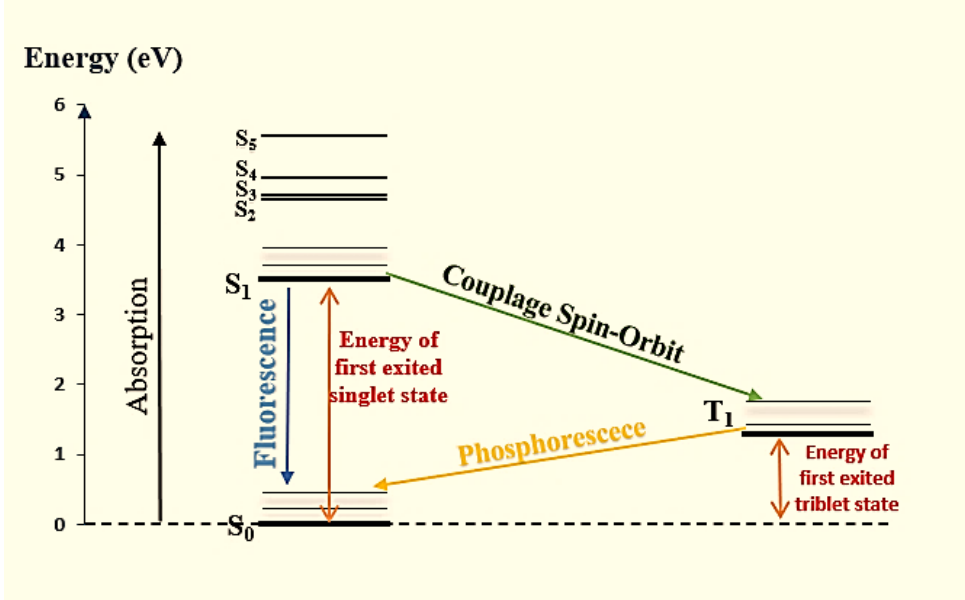
الخاصية الضوئية	القيمة حمض السيتريك	القيمة حمض الأسكوربيك
$\epsilon_{Absorption}$ (eV)	5.5751	4.9066
$\epsilon_{emission}^F$ (eV)	3.4256	2.6026
$\epsilon_{emission}^{Ph}$ (eV)	0.8273	1.0049
$\epsilon_{Activation}$ (eV)	2.1495	2.3040
$\epsilon_{Intersystem crossing}$ (eV)	2.1314	0.8102
ϕ^F	0.61	0.53
ϕ^{Ph}	0.15	0.20
ϕ	0.39	0.47

إثارة كل من حمضي السيتريك والأسكوريك المنحلان في الإيتانول يجب تسليط ضوء له طاقة $(\epsilon_{\text{Absorption}})$ بطول موجة $(\lambda_{\text{Absorption}})$ وبتواتر إشعاع $(V_{\text{Absorption}})$ وذلك وفق الجدول (9) الآتي:

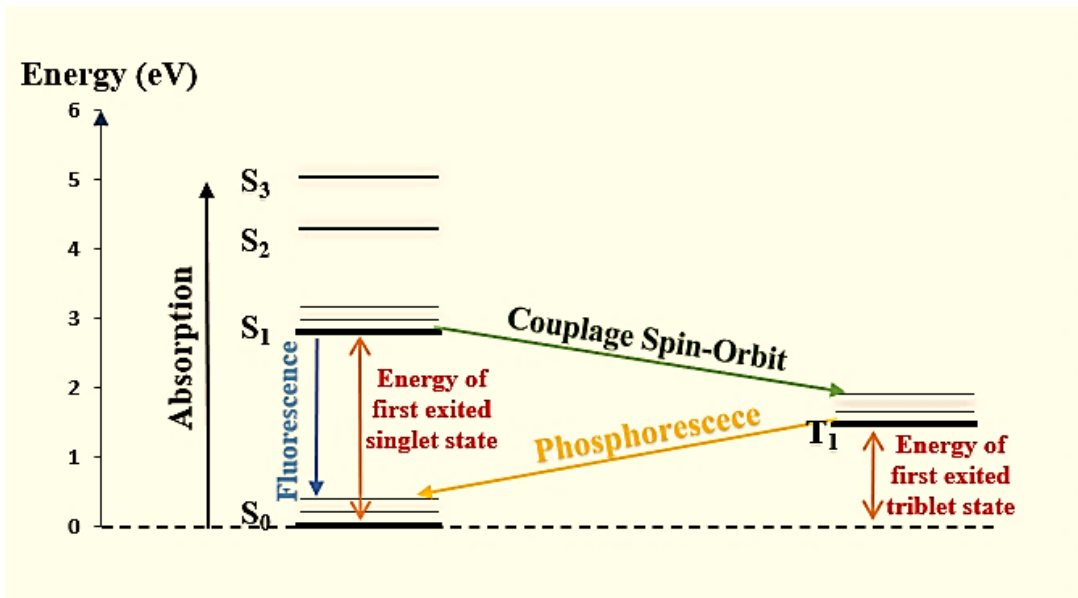
الجدول (9): الحد الأعظمي لطول الموجة والحد الأدنى لتواتر الإشعاع بالنسبة لحمضي السيتريك والأسكوريك.

الخاصية الضوئية	حمض السيتريك	حمض الأسكوريك
$\epsilon_{\text{Absorption}} \text{ (eV)} \geq$	5.5751	4.9066
$\lambda_{\text{Absorption}} \text{ (nm)} \leq$	222.48	252.86
نوع أشعة الضوء	أشعة UV	أشعة UV
$V_{\text{Absorption}} \text{ (S}^{-1}\text{)} \geq$ ($\times 10^{15}$)	1.3480	1.1864

وفي النهاية تم توصيف مخطط جابلونسكي لحمض السيتريك في الشكل (16) ومخطط جابلونسكي لحمض الأسكوريك في الشكل (17) حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المثارة، كما يُبين المخطط عملية الفلورة والعبور بين الأنظمة والفسفرة في الجزيئة.



الشكل (16): مخطط جابلونسكي لحمض السيتريك



الشكل (17): مخطط جابلونسكي لحمض الأسكوربيك

الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية المميزة لحمض السيتريك والأسكوربيك من خلال:

- إيجاد الخصائص البنيوية لحمض السيتريك ومقارنتها مع القيم التجريبية المتوفرة للتأكد من دقة الطريقة المستخدمة وكانت النتائج مقاربة جداً مع القيم التجريبية.
- إيجاد البنى الهندسية المستقرة للمركبات المدروسة قبل وبعد التعرض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا، وتغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض الروابط.
- حساب بعض الخصائص الإلكترونية مثل طاقة التفكك وعرض فجوة الطاقة وعزم ثنائي القطب ومقارنة هذه القيم في الحالة الأساسية مع القيم في الحالة المثارة حيث يُلاحظ تناقصهم وهذا ما يشير لتأثر هذين المركبين بالضوء.
- إيجاد المرود الكوانتي ومرودوي الفلورة والفسفرة وطاقة الامتصاص وطاقة التنشيط لكل من حمض السيتريك والأسكوربيك، تبين مدى تأثر هذه المركبات بالضوء ونشاطهم الضوئي.
- تحديد الحساسية الضوئية للمركبين السابقين من خلال إيجاد تواتر الإشعاع والطول الموجي للضوء الذي تمتصه الجزيئين.
- توصيف مخطط جابلونسكي لكل من حمض الأسكوربيك و السيتريك اعتماداً على القيم الطاقية.

المراجع References

- [1] Simonovich S., **Physical Organic Photochemistry and Basic Photochemical Transformations**, Journal of Organic Chemistry, (2011).
- [2] Alessandrini, A., & Piraccini, B. M. (2016). **Essential of hair care cosmetics**. *Cosmetics*, 3(4), 34.
- [3] Chikvaidze, E., & Khachatryan, I. (2011). **ESR study of photoinduced free radicals by visible light in hair and the effects of ascorbic acid (vitamin C)**. *International journal of cosmetic science*, 33(4), 322-327.
- [4] Lohmann, W., PAGEL, D., & PENKA, V. (1984). **Structure of ascorbic acid and its biological function: determination of the conformation of ascorbic acid and isoascorbic acid by infrared and ultraviolet investigations**. *European journal of biochemistry*, 138(3), 479-480.
- [5] Poerwono, Hadi, et al. "**Citric acid**." (2001): 1-76.
- [6] P. Tarakeshwar and S. Manogaran, **Ground state vibrations of citric acid and the citrate trianion-an ab initio study**, *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 50, no. 14, p. 2327–2343, 1994.
- [7] Bichara, Laura Cecilia, et al. "**Vibrational study and force field of the citric acid dimer based on the SQM methodology**." *Advances in Physical Chemistry 2011* (2011).
- [8] Becke, A.D. 1988 **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**, *Physical review A*, Vol. 38(6), p.3098.
- [9] Le, C. Yang, W. Parr, R.G. 1988 **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density**, *Physical Review B*, Vol 37, p.785-789
- [10] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [11] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
- [12] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016 .

[13] L. Idris, A. Kodlaa, A. Alali, **Quantum-Chemical Study of Photochemical Effect of some Nail polish components**, Journal of Al-Baath university, Vol. 41, No.21 (2019) p.37-66..

[14] L.Edrees, A. Kodlaa, A. Alali, **STUDY OF THE SPECTROSCOPIC AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF SEVERAL NAIL POLISHES USING THE QUANTUM-CHEMICAL AND EXPERIMENTAL METHODS**, Alley-science.ru, No.5(44) (2020)p.21-29.

[15] Ali, J. H., & Kazar, K. O. **Theoretical Study on Bromofulvene isomers (3-Bromofulvene, 4-Bromofulvene and 6-Bromofulvene) and their positive and negative radical ions.** Part A. journal of kerbala university, (2013),11(3).

[16] Soderberg, T., **"Ultraviolet and visible spectroscopy**, Organic chemistry with a biological emphasis, (2012) p.1-8.

