

مجلة جامعة حمص

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 47 . العدد 13

1447 هـ - 2025 م

الأستاذ الدكتور طارق حسام الدين رئيس جامعة حمص

المدير المسؤول عن المجلة

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

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

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

رئيس تحرير مجلة جامعة حمص

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

. هاتف / فاكس : 2138071 31 963 ++

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة حمص

الأوراق المطلوبة:

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

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

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

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

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

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

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

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

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

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

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

رسوم النشر في مجلة جامعة حمص

1. دفع رسم نشر (50000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (200000) ل.س مئة 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 (15000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
30-11	د. سوزان مازن اليوسف	المعادلات التفاضلية التامة من الرتبة الثانية
52-31	د. أزهار مالك	دراسة القدرة المضادة للأكسدة والمحتوى الفينولي لأزهار نبات اللافندر <i>lavandula angustifolia</i> في منطقة القلمون
80-53	عبد الله افرنجي أ.د. تميم عليا أ.د. مرتضى صادقي د. ليلى الوعري	توصيف أعشبة بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل
112-81	فيصل الحمود أ.د. ناصر سعد الدين د. عبلة الزعبي	دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخ الحراري
128-113	علا زيدان أ.د. وليد صهيوني د. علاء ناصيف	تحديد الشروط المناسبة لترسيب أيونات النيتروجين الصادرة عن البلازما المحرقة الكثيفة ضمن التيتانيوم

150-129	رنيم سليم د.فانز حزواني	اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرباتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} (Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية
169-151	محمد عمر الخطيب أ.د. عبد الهادي صوفان	دراسة و تحليل تبعثر المنظومة ($^9Be+^{64}Zn$) باستخدام طريقة التقريب التبايري للعووم VMA بطاقة قذف $E_{Be}=(40-60)MeV$

المعادلات التفاضلية التامة من الرتبة الثانية

الباحثة الدكتورة: سوزان مازن اليوسف

مدرسة في قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة حمص

الملخص

عرّفنا في هذا البحث المعادلة التفاضلية التامة من الرتبة الثانية، ثم أثبتنا الشرط اللازم والكافي لتكون المعادلة التفاضلية من الرتبة الثانية وذات المعاملات المتغيرة معادلة تامة من الرتبة الثانية وأوجدنا الحل العام لها، كما بيّنا الشروط اللازمة لتكون المعادلة التفاضلية الخطية المتجانسة وغير المتجانسة ذات المعاملات المتغيرة تامة من الرتبة الثانية وأوجدنا الحل العام لها، وبشكل خاص بيّنا الحالة التي تكون فيها معادلة كوشي-أولر التفاضلية تامة من الرتبة الثانية وأوجدنا حلها العام.

الكلمات المفتاحية:

معادلة تفاضلية - الحل العام - رتبة معادلة - تفاضل تام - تفاضل تام من الرتبة الثانية - معادلة تفاضلية خطية متجانسة - معادلة تفاضلية خطية غير متجانسة - معادلة كوشي-أولر التفاضلية.

Second-order exact differential equations

Abstract:

In this paper, we defined the second-order exact differential equation, then proved the necessary and sufficient condition for the second-order differential equation with variable coefficients to be a second-order exact differential equation, and found its general solution, We also showed the conditions necessary for a homogeneous and non-homogeneous linear differential equation with variable coefficients to be a second-order exact differential equation and found its general solution, In particular, we showed the case in which the Cauchy-Euler differential equation is exact of the second order and found its general solution.

Keywords:

Differential equation, The General solution, Order of equation, exact Differential, Second-order exact differential, Homogeneous linear differential equation, Non-homogeneous linear differential equation, Cauchy-Euler differential equation.

1. مقدمة:

يطلق اسم المعادلات التفاضلية على المعادلات التي تحوي مشتقات وتفاضلات لبعض الدوال الرياضية وتظهر فيها بشكل متغيرات. عندما نتكلم عن معنى حل عام للمعادلة التفاضلية فإننا نعني إيجاد مجموعة الدوال الرياضية التي تحقق مشتقاتها هذه المعادلات. وما زالت هذه المعادلات منذ عهد نيوتن تستخدم في فهم العلوم الفيزيائية والهندسية والحيوية بالإضافة إلى مساهمتها في دراسة التحليل الرياضي وامتدت استخداماتها في العلوم الاقتصادية والاجتماعية وتطورت المعادلات التفاضلية وتزايدت أهميتها في جميع مجالات العلوم وتطبيقاتها. تنقسم المعادلات التفاضلية إلى قسمين مختلفين هما المعادلات التفاضلية العادية والمعادلات التفاضلية الجزئية، وقد تمت دراسة العديد من المعادلات التفاضلية العادية مثل المعادلات من الرتبة الأولى نذكر منها (المعادلات الخطية المتجانسة وغير المتجانسة والتامة وغيرها) [1] والرتبة الثانية [2] حيث وضعت العديد من الدراسات عنها بما فيها المعادلات التفاضلية الخطية من الرتبة الثانية ذات المعاملات الثابتة [3]، [1] كما استخدمت طرق عدّة لدراسة المعادلات التفاضلية من الرتبة الثانية وذات المعاملات الثابتة نذكر منها طريقة معكوس مؤثر وطريقة العناصر المتغيرة وطريقة متسلسلات القوى [3]، [1].

أما في بحثنا هذا فسوف نتناول نوع خاص من المعادلات التفاضلية من الرتبة الثانية وذات المعاملات المتغيرة نسميها المعادلات التامة من الرتبة الثانية، وذلك بعد ادخال مفهوم المعادلة التفاضلية التامة من الرتبة الثانية. ومن ثم نوجد الحل العام الموافق لها، كما سندرس المعادلة الخطية التامة من الرتبة الثانية، وبشكل خاص سنوجد الحالة التي تكون فيها معادلة كوشي-أولر التفاضلية معادلة تامة من الرتبة الثانية ونوجد حلّها العام.

2. هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى عرض نوع خاص من المعادلات التفاضلية من الرتبة الثانية وذات المعاملات المتغيرة وهي المعادلات التامة من الرتبة الثانية وإيجاد الحل العام لها، وأيضاً تبين متى تكون المعادلة التفاضلية الخطية من الرتبة الثانية تامة من الرتبة الثانية وبشكل خاص معادلة كوشي-أولر التفاضلية وإيجاد الحلول العامة الموافقة.

3. أهمية البحث:

تكمّن أهميّة البحث في إيجاد الحل العام للمعادلات التفاضلية التامة من الرتبة الثانية والمعادلات التفاضلية الخطية التامة من الرتبة الثانية وذلك دون الحاجة للبحث عن حلول خاصة كما الحال في الطرق المعروفة والمستخدمّة في إيجاد الحل العام للمعادلة التفاضلية من الرتبة الثانية.

4. المناقشة والنتائج:

4-1 تعاريف أساسية:

تعريف 1: [4]

ليكن التابع $F(x, y)$ المعرف والقابل للمفاضلة باستمرار على الساحة D من المستوي XOY ، ويفرض أن y تابع لـ x عندئذ يعرف التفاضل التام للتابع $F(x, y)$ بالشكل:

$$\begin{aligned}\frac{dF(x, y)}{dx} &= F_x(x, y) + F_y(x, y).y' \\ \Rightarrow dF(x, y) &= [F_x(x, y) + F_y(x, y).y']dx \\ &= F_x(x, y)dx + F_y(x, y).dy\end{aligned}$$

(فيما يلي سنكتب اختصاراً F_x بدلاً من $F_x(x, y)$ و F_y بدلاً من $F_y(x, y)$)

تعريف 2:

ليكن التابع $F(x, y)$ المعرف والقابل للمفاضلة باستمرار في الساحة D من المستوي XOY ، ويفرض أن مشتقاته الجزئية من الرتبة الثانية موجودة ومستمرة على D ، حيث y تابع لـ x عندئذ يعرف التفاضل التام من الرتبة الثانية للتابع $F(x, y)$ بالشكل:

$$\begin{aligned}\frac{d^2F(x, y)}{dx^2} &= F_{xx}(x, y) + F_{xy}(x, y).y' + F_{yx}(x, y).y' + F_{yy}(x, y).y'^2 \\ &\quad + F_y(x, y).y''\end{aligned}$$

وحيث إن التابع $F(x, y)$ مستمر بالنسبة للمتغيرين x, y ويمتلك مشتقات جزئية مستمرة فإن:

[4],[5]

$$F_{xy} = F_{yx}$$

وبالتالي فإن:

$$\frac{d^2 F(x, y)}{dx^2} = F_{xx} + 2F_{xy} \cdot y' + F_{yy} \cdot y'^2 + F_y \cdot y''$$
$$\Rightarrow d^2 F(x, y) = F_{xx} dx^2 + 2F_{xy} \cdot dx dy + F_{yy} \cdot dy^2 + F_y \cdot d^2 y$$

وهو التفاضل التام من الرتبة الثانية للتابع $F(x, y)$ حيث y تابع لـ x .

المعادلات التفاضلية التامة من الرتبة الثانية:

كل معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية وذات معاملات متغيرة ومن الشكل:

$$M(x, y) + N(x, y) \cdot y' + L(x, y) \cdot y'^2 + P(x, y) \cdot y'' = 0$$

يمكن كتابتها بالشكل:

$$M(x, y) dx^2 + N(x, y) dx dy + L(x, y) dy^2 + P(x, y) d^2 y = 0$$

تعريف 3:

نقول عن المعادلة التفاضلية:

$$M(x, y) dx^2 + N(x, y) dx dy + L(x, y) dy^2 + P(x, y) d^2 y = 0 \quad (1)$$

حيث $M(x, y), N(x, y), L(x, y), P(x, y)$ توابع قابلة للمفاضلة باستمرار على الساحة D من المستوي XOY ، إنها تامة من الرتبة الثانية، إذا كان طرفها الأيسر تفاضلاً تاماً من الرتبة الثانية لتابع ما $F(x, y)$ ، أي إذا وجد تابع $F(x, y)$ قابل للمفاضلة مرتين على الساحة D ويحقق:

$$d^2 F(x, y) = M(x, y) dx^2 + N(x, y) dx dy + L(x, y) dy^2 + P(x, y) d^2 y$$

وهذا يتحقق إذا كان:

$$\left. \begin{aligned} F_{xx}(x, y) &= M(x, y) \\ 2F_{xy}(x, y) &= N(x, y) \\ F_{yy}(x, y) &= L(x, y) \\ F_y(x, y) &= P(x, y) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

وذلك حيث

$$d^2F(x, y) = F_{xx} dx^2 + 2F_{xy} dxdy + F_{yy} dy^2 + F_y d^2y$$

مثال 1:

إن المعادلة:

$$2dx^2 + 2dy^2 + 2yd^2y = 0$$

تفاضلية تامة من الرتبة الثانية لأنه يوجد تابع $F(x, y) = x^2 + y^2$ حيث y تابع لـ x بحيث يحقق:

$$d^2F(x, y) = 2 dx^2 + 0 + 2dy^2 + 2y d^2y$$

2-4 أهم النتائج:

مبرهنة 1:

الشرط اللازم والكافي لتكون المعادلة (1) تامة من الرتبة الثانية أن يتحقق:

$$\left. \begin{aligned} 2M_y(x, y) &= N_x(x, y) \\ N_y(x, y) &= 2L_x(x, y) \\ P_y(x, y) &= L(x, y) \\ 2P_x(x, y) &= N(x, y) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

قبل البدء بإثبات المبرهنة نلاحظ أن تحقق العلاقتين الأولى والثانية من (3) يؤدي إلى تحقق العلاقة:

$$M_{yy}(x, y) = L_{xx}(x, y) \quad \dots (3')$$

حيث باشتقاق العلاقة الأولى من (3) بالنسبة لـ y نجد:

$$2M_{yy}(x, y) = N_{xy}(x, y) = 2L_{xx}(x, y)$$

الإثبات:

لنفرض بداية أن المعادلة (1) تامة وبالتالي يوجد تابع $F(x, y)$ يحقق العلاقات (2).

بالاستفادة من أن التابع $F(x, y)$ مستمر بالنسبة للمتغيرين x, y ويمتلك مشتقات جزئية مستمرة عندئذ تكون العلاقات الآتية محققة:

$$2F_{xxy}(x, y) = 2F_{xyx}(x, y)$$

$$2F_{xyy}(x, y) = 2F_{yyx}(x, y)$$

$$F_{yy}(x, y) = L(x, y) = P_y(x, y)$$

$$2F_{xy}(x, y) = 2F_{yx}(x, y)$$

بالتعويض من المعادلات (2) نجد:

$$2M_y(x, y) = N_x(x, y)$$

$$N_y(x, y) = 2L_x(x, y)$$

$$L(x, y) = P_y(x, y)$$

$$2P_x(x, y) = N(x, y)$$

وبذلك نكون قد أثبتنا تحقق العلاقات (3).

لنثبت الآن الشرط الكافي لتكون المعادلة تامة من الرتبة الثانية.

لنفرض أن العلاقات (3) محققة، ولنبحث عن التابع $F(x, y)$ الذي يحقق العلاقات (2).

بمكاملة العلاقة الأولى من (2) بالنسبة لـ x تكاملاً محدوداً من x_0 إلى x وباعتبار أن y ثابتة. نجد أن:

$$F_x(x, y) = \int_{x_0}^x M(x, y) dx + \phi_1(y) \quad (4)$$

بالمكاملة بالنسبة لـ x نجد:

$$F(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x M(x, y) dx^2 + \phi_1(y)(x - x_0) + \phi_2(y) \quad (5)$$

نشتق العلاقة (4) بالنسبة لـ y فنجد:

$$2F_{xy}(x, y) = \int_{x_0}^x 2M_y(x, y) dx + 2\phi_1'(y)$$

وبالاستفادة من العلاقة الثانية من (2) والعلاقة الأولى من (3) نجد:

$$2F_{xy}(x, y) = \int_{x_0}^x N_x(x, y) dx + 2\phi_1'(y) = N(x, y)$$

$$N(x, y) - N(x_0, y) + 2\phi_1'(y) = N(x, y)$$

$$\Rightarrow 2\phi_1'(y) = N(x_0, y)$$

نكامل بالنسبة لـ y تكاملاً محدوداً من y_0 إلى y فنحصل على:

$$2\phi_1(y) = \int_{y_0}^y N(x_0, y) dy$$

نعوض العلاقة السابقة في (5):

$$F(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x M(x, y) dx^2 + \int_{y_0}^y \frac{N(x_0, y)(x - x_0)}{2} dy + \phi_2(y) \quad (5')$$

بالاشتقاق بالنسبة لـ y :

$$\begin{aligned} F_y(x, y) &= \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x M_y(x, y) dx^2 + \frac{N(x_0, y)(x - x_0)}{2} + \phi'_2(y) \\ &= \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x \frac{N_x(x, y)}{2} dx^2 + \frac{N(x_0, y)(x - x_0)}{2} + \phi'_2(y) \end{aligned}$$

وبالاستفادة من العلاقات (3) نجد:

$$\begin{aligned} &= \int_{x_0}^x [P_x(x, y) - P_x(x_0, y)] dx + P_x(x_0, y)(x - x_0) + \phi'_2(y) \\ &= P(x, y) - P(x_0, y) - P_x(x_0, y)(x - x_0) + P_x(x_0, y)(x - x_0) \\ &\quad + \phi'_2(y) \end{aligned}$$

ولكن بالفرض لدينا من العلاقات (2) أن:

$$F_y(x, y) = P(x, y)$$

ومنه:

$$\phi'_2(y) = P(x_0, y) \Rightarrow \phi_2(y) = \int_{y_0}^y P(x_0, y) dy$$

نعوض في العلاقة (5') فنحصل على:

$$\begin{aligned} F(x, y) &= \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x M(x, y) dx^2 + \int_{y_0}^y \frac{N(x_0, y)(x - x_0)}{2} dy \\ &\quad + \int_{y_0}^y P(x_0, y) dy \end{aligned} \quad (6)$$

بقي أن نتأكد من تحقق الشرط $F_{yy} = L(x, y)$.

نشتق العلاقة (6) مرتين متتاليتين بالنسبة لـ y :

$$F_{yy}(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x M_{yy}(x, y) dx^2 + \frac{N_y(x_0, y)(x - x_0)}{2} + P_y(x_0, y)$$

بالاستفادة من العلاقة الثانية من (3) و (3') نحصل على:

$$F_{yy}(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x L_{xx}(x, y) dx^2 + \frac{2L_x(x_0, y)(x - x_0)}{2} + P_y(x_0, y)$$

وبالتالي بحساب التكامل الثنائي نحصل على:

$$F_{yy}(x, y) = L(x, y) - L(x_0, y) - L_x(x_0, y)(x - x_0) \\ + L_x(x_0, y)(x - x_0) + L(x_0, y)$$

ومنه ينتج أن:

$$F_{yy}(x, y) = L(x, y)$$

إذاً العلاقة (6) هي التابع المطلوب.

ويمكن التعبير عنها أيضاً بالشكل:

$$F(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x M(x, y) dx^2 + \int_{x_0}^x \int_{y_0}^y \frac{N(x_0, y)}{2} dx dy + \\ + \int_{y_0}^y P(x_0, y) dy$$

إذاً فالمعادلة (1) تامة من الرتبة الثانية.

حل المعادلة التفاضلية التامة من الرتبة الثانية:

بفرض أن المعادلة (1) تامة من الرتبة الثانية، عندئذ تكتب بالشكل:

$$d^2 F(x, y) = 0$$

وبالتالي يكون الحل العام للمعادلة التفاضلية (1) من الشكل:

$$F(x, y) = c_1x + c_2$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

مثال 2:

لتكن المعادلة التفاضلية من الشكل:

$$x^2y^3 + 2x^3y^2y' + \frac{x^4y}{2}y'^2 + \frac{x^4y^2}{4}y'' = 0$$

الحل:

إن المعادلة التفاضلية تكتب بالشكل:

$$x^2y^3dx^2 + 2x^3y^2dxdy + \frac{x^4y}{2}dy^2 + \frac{x^4y^2}{4}d^2y = 0$$

نلاحظ أن شروط التمام محققة، حيث:

$$2M_y = N_x = 6x^2y^2$$

$$N_y = 2L_x = 4x^3y$$

$$M_{yy} = L_{xx} = 6x^2y$$

$$P_y = L = \frac{x^4y}{2}$$

$$2P_x = N = 2x^3y^2$$

وبالتالي بأخذ $x_0 = y_0 = 0$ نحصل على التابع $F(x, y)$ من الشكل:

$$\begin{aligned} F(x, y) &= \int_0^x \int_0^x M(x, y) dx^2 + \int_0^y \frac{N(0, y)(x - 0)}{2} dy + \int_0^y P(0, y) dy \\ &= \int_0^x \int_0^x x^2y^3 dx^2 + 0 + 0 = \frac{x^4y^3}{12} \end{aligned}$$

وبالتالي يكون الحل العام للمعادلة التفاضلية:

$$\frac{x^4 y^3}{12} = c_1 x + c_2$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

مثال 3: إن المعادلة التفاضلية:

$$2 \sin y + (4x \cos y + 2e^y)y' + (-x^2 \sin y + xe^y)y'^2 + \\ + (x^2 \cos y + xe^y)y'' = 0$$

تكتب بالشكل:

$$2 \sin y dx^2 + (4x \cos y + 2e^y)dxdy + (-x^2 \sin y + xe^y)dy^2 + \\ + (x^2 \cos y + xe^y)d^2y = 0$$

تامة من الرتبة الثانية لأنها تحقق الشروط (3) وبالتالي يعطى حلها العام بالشكل:

$$F(x, y) = \int_0^x \int_0^x M(x, y) dx^2 + \int_0^y \frac{N(0, y)(x - 0)}{2} dy \\ + \int_0^y P(0, y) dy = c_1 x + c_2 \\ \Rightarrow F(x, y) = x^2 \sin y + xe^y - x = c_1 x + c_2$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

المعادلة التفاضلية الخطية من الرتبة الثانية:

تعريف 4:

ندعو المعادلة التفاضلية من الشكل:

$$f(x)y + N(x)y' + P(x)y'' = 0 \quad (7)$$

معادلة تفاضلية خطية متجانسة من الرتبة الثانية، حيث f, N, P دوال مستمرة.

يمكن كتابة هذه المعادلة بالشكل:

$$M(x, y) + N(x)y' + L(x)y'^2 + P(x)y'' = 0$$

$$\text{حيث } M(x, y) = f(x)y, \quad L(x) = 0$$

مبرهنة 2:

الشرط اللازم والكافي لتكون المعادلة (7) تامة من الرتبة الثانية هو أن يتحقق:

$$2M_y = 2f(x) = N'$$

$$2P' = N$$

الإثبات:

نلاحظ أن $N_x = N', \quad P_x = P'$ حيث P, N تابعين لـ x فقط (حيث نرمز بـ $'$ للاشتقاق العادي بالنسبة لـ x).

من الواضح أن المعادلة (7) تحقق الشروط الآتية:

$$N_y = 2L_x = 0$$

$$P_y = L = 0$$

$$M_{yy} = L_{xx} = 0$$

إذاً بحسب المبرهنة 1 حتى تكون المعادلة تامة من الرتبة الثانية فهذا يكافئ تحقق العلاقتين:

$$2M_y = 2f(x) = N_x = N'$$

$$2P_x = 2P' = N$$

حل المعادلة التفاضلية الخطية التامة من الرتبة الثانية

في هذه الحالة يكون الحل العام من الشكل:

$$F(x, y) = y \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x f(x) dx^2 + \frac{N(x_0)(x - x_0)(y - y_0)}{2} + \\ + P(x_0)(y - y_0) = c_1x + c_2$$

المعادلة الخطية غير المتجانسة من الرتبة الثانية:

لتكن المعادلة الخطية غير المتجانسة من الرتبة الثانية:

$$f(x)y + N(x)y' + P(x)y'' = g(x)$$

حيث f, N, P, g دوال مستمرة، يمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$[f(x)y - g(x)]dx^2 + N(x)dxdy + P(x)d^2y = 0$$

في هذه الحالة يكون

$$M(x, y) = f(x)y - g(x) , \quad L(x, y) = 0$$

وشروط التمام تبقى ذاتها كما في حالة الخطية المتجانسة

$$2M_y = 2f(x) = N_x = N'$$

$$2P_x = 2P' = N$$

ويكون الحل العام الموافق لها من الشكل:

$$F(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x [f(x)y - g(x)] dx^2 + \frac{N(x_0)(x - x_0)(y - y_0)}{2} + \\ + P(x_0)(y - y_0) = c_1x + c_2$$

مثال 4:

إن المعادلة التفاضلية الخطية من الرتبة الثانية والمتجانسة:

$$x^5y'' + 10x^4y' + 20x^3y = 0$$

تكتب بالشكل:

$$x^5 d^2 y + 10x^4 dx dy + 20x^3 y dx^2 = 0$$

وهي تامة من الرتبة الثانية لتحقق الشروط

$$2M_y = 40x^3 = N_x$$

$$2P_x = 10x^4 = N$$

وبالتالي يكون الحل العام لها:

$$\begin{aligned} F(x, y) &= y \int_0^x \int_0^x f(x) dx^2 + \frac{N(0)(x - x_0)(y - y_0)}{2} + \\ &+ P(0)(y - y_0) = c_1 x + c_2 \\ &= y \int_0^x \int_0^x 20x^3 dx^2 + 0 + 0 = c_1 x + c_2 \\ F(x, y) &= yx^5 = c_1 x + c_2 \end{aligned}$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

معادلة كوشي-أولر التفاضلية:

نعلم أن معادلة كوشي-أولر التفاضلية من الرتبة الثانية من الشكل:

$$ax^2 y'' + bxy' + cy = f(x) \quad (8)$$

وهي معادلة تفاضلية خطية من الرتبة الثانية وغير متجانسة تكتب بالشكل:

$$[cy - f(x)]dx^2 + bx dx dy + ax^2 d^2 y = 0$$

$$M = cy - f(x), N = bx, L = 0, P = ax^2 \quad \text{حيث}$$

مبرهنة 3:

تكون معادلة كوشي-أولر التفاضلية (8) تامة من الرتبة الثانية إذا وفقط إذا كان:

$$b = 4a = 2c$$

الإثبات:

بحسب المبرهنة السابقة، تكون المعادلة (8) تامة من الرتبة الثانية إذا وفقط إذا تحققت

$$2M_y = N'$$

$$2P' = N$$

ولكن $N' = b$ وبالتالي:

$$2M_y = N' \Leftrightarrow 2c = b$$

كما أن $P' = 2ax$ ومنه:

$$2P' = N \Leftrightarrow 4ax = bx \Leftrightarrow 4a = b$$

من العلاقتين السابقتين نستنتج أن المعادلة (8) تامة من الرتبة الثانية إذا وفقط إذا تحقق:

$$2c = b = 4a$$

ملاحظة:

تكتب معادلة كوشي-أولر التفاضلية التامة من الرتبة الثانية:

$$[cy - f(x)] + bxy' + ax^2y'' = 0$$

بالشكل:

$$[cy - f(x)]dx^2 + bx dx dy + ax^2 d^2y = 0$$

وباختيار x_0, y_0 ثابت ضمن ساحة التعريف وبالتعويض في العلاقة (6) نحصل على:

$$F(x, y) = \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x [cy - f(x)] dx^2 + \int_{x_0}^x \int_{y_0}^y \frac{bx_0}{2} dx dy + \int_{y_0}^y ax_0^2 dy$$

$$\begin{aligned} &= \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x [cy - f(x)] dx^2 + \frac{bx_0}{2}(x - x_0)(y - y_0) + ax_0^2(y - y_0) \\ &= \frac{cy(x - x_0)^2}{2} - \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x f(x) dx^2 + \frac{bx_0}{2}(x - x_0)(y - y_0) + \\ &\quad + ax_0^2(y - y_0) \end{aligned}$$

وبالتالي يعطى الحل العام بالشكل:

$$\begin{aligned} F(x, y) &= \frac{cy(x - x_0)^2}{2} - \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x f(x) dx^2 + \frac{bx_0}{2}(x - x_0)(y - y_0) \\ &\quad + ax_0^2(y - y_0) = c_1x + c_2 \end{aligned} \quad (9)$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

مثال 5:

إنَّ معادلة كوشي-أولر التفاضلية

$$x^2y'' + 4xy' + 2y = \cos x$$

هي تامة من الرتبة الثانية حيث:

$$a = 1, b = 4, c = 2$$

وبالتالي بالتعويض في العلاقة (9) وباختيار الثوابت

$$x_0 = y_0 = 0 \text{ ويكون الحل العام من الشكل:}$$

$$\begin{aligned} F(x, y) &= \frac{cy(x - x_0)^2}{2} - \int_{x_0}^x \int_{x_0}^x f(x) dx^2 + \frac{bx_0}{2}(x - x_0)(y - y_0) \\ &\quad + ax_0^2(y - y_0) = c_1x + c_2 \end{aligned}$$

$$F(x, y) = yx^2 - \int_0^x \int_0^x \cos x \, dx^2 + 0 = c_1x + c_2$$

$$= yx^2 + \cos x - 1 = c_1x + c_2$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

مثال 6:

$$\frac{1}{2}x^2y'' + 2xy' + y = -\frac{1}{x^2}$$

هي معادلة كوشي-أولر التفاضلية وهي تامة من الرتبة الثانية حيث:

$$(a = \frac{1}{2}, b = 2, c = 1)$$

بوضع $x_0 = 1, y_0 = 0$ وبالتعويض في (9) نحصل على الحل العام بالشكل:

$$F(x, y) = \frac{y(x-1)^2}{2} - \int_1^x \int_1^x \frac{-1}{x^2} dx^2 + (x-1)y + \frac{y}{2} = c_1x + c_2$$

$$= \frac{y(x-1)^2}{2} - \ln x + x - 1 + (x-1)y + \frac{y}{2} = c_1x + c_2$$

حيث c_1, c_2 ثوابت اختيارية.

النتائج:

مبرهنة 1:

الشرط اللازم والكافي لتكون المعادلة (1) تامة من الرتبة الثانية أن يتحقق:

$$\left. \begin{aligned} 2M_y(x, y) &= N_x(x, y) \\ N_y(x, y) &= 2L_x(x, y) \\ P_y(x, y) &= L(x, y) \\ 2P_x(x, y) &= N(x, y) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

مبرهنة 2:

الشرط اللازم والكافي لتكون المعادلة (7) تامة من الرتبة الثانية هو أن يتحقق:

$$2M_y = 2f(x) = N_x$$

$$2P' = N$$

مبرهنة 3:

تكون معادلة كوشي-أولر التفاضلية (8) تامة من الرتبة الثانية إذا وفقط إذا كان:

$$b = 4a = 2c$$

- ومن النتائج أيضاً أننا أوجدنا الحل العام الموافق لكل من المعادلات التامة المذكورة في المبرهنات الثلاث السابقة.

المقترحات والتوصيات:

1. إيجاد عوامل التكميل للمعادلة التفاضلية غير التامة من الرتبة الثانية.
2. إيجاد عوامل التكميل للمعادلة التفاضلية الخطية غير التامة من الرتبة الثانية وبشكل خاص لمعادلة كوشي-أولر التفاضلية.

المراجع العلمية:

[1] AL-ABDUL AL-RAZZAQ. I, 2013-Mathematics /3/. Homs University publications, Syria, 666p.

[2] HASSANI. S, 2013-Mathematical Physics: A Modern Introduction to Its Foundations. Springer International Publishing, Second edition, Switzerland, 1198p.

- [3] AHMAD. S, 2012–Numerical Differential Equations. University Book House, United Arab Emirates, 397p.
- [4] AHMAD. S, 2012–Differentiation.University Book House, United Arab Emirates, 481p.
- [5] AL–HUSSEIN. S, 2004–Analysis (2). Homs University publications, Syria, 502p.

دراسة القدرة المضادة للأكسدة والمحتوى الفينولي لأزهار نبات اللافندر *lavandula angustifolia* في منطقة القلامون

د. أزهار مالك*

*الباحث الرئيسي: مدرس، جامعة القلمون الخاصة، كلية الصيدلة، دكتوراه في الكيمياء.

البريد الإلكتروني: azhar.malek@uok.edu.sy

الملخص:

يُعدُّ نبات اللافندر (*Lavandula spp.*) من النباتات الطبية والعطرية ذات الأهمية الاقتصادية والبيئية في سورية، حيث حظي باهتمام متزايد في السنوات الأخيرة نظراً لقيمته الدوائية والعلاجية. تناولت هذه الدراسة تحليلاً مقارناً لكمية الزيت العطري المستخلص من نبات اللافندر في منطقة القلمون باستخدام طريقتين مختلفتين، مع تحديد التركيب الكيميائي للزيت عبر تقنيات التحليل الطيفي. كما شمل البحث قياس محتوى الفينولات الكلية وتشخيص الأحماض الفينولية الرئيسية باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC)، إلى جانب تقييم النشاط المضاد للأكسدة لكل من الزيت العطري والمستخلصات الميثانولية والإيثانولية للأزهار. كشفت النتائج تفوق طريقة كلافينجر في كفاءة الاستخلاص، حيث تم التعرف على المجموعات الوظيفية الرئيسية المتمثلة في التانينات والفلافونويدات. كما أظهر التحليل الكيميائي هيمنة ثلاثة مركبات أساسية في الزيت العطري، وهي: اللينالول (Linalool)، الكافور (Camphor) 1,8 سينيول (Cineole) 1,8

سجل تحليل الفينولات الكلية باستخدام طريقة فولن سيوكالتو تركيزاً أعلى في الزيت العطري (9.8 ملغ/100 مل) مقارنة بالمستخلصات الأخرى. كما حددت تقنية HPLC وجود ستة أحماض فينولية رئيسية، وهي: حمض الكلوروجينيك (Chlorogenic acid)، الكيرسيتين (Quercetin)، الكيمبفيرول (Kaempferol)، حمض السيرنغيك (Syringic acid)، حمض الفانيلين (Vanillic acid) وحمض الكافنيك (Caffeic acid)، أما فيما يخص النشاط المضاد للأكسدة،

فقد تفوقت المستخلصات الكحولية (83.53%) على الزيت العطري في فعاليتها، مما يشير إلى إمكانية استخدامها كمصدر طبيعي لمضادات الأكسدة. تقدم هذه الدراسة بيانات قيمة حول الخصائص الكيميائية والبيولوجية لللافندر السوري، مما يفتح آفاقاً جديدة للاستفادة منه في الصناعات الدوائية والغذائية

الكلمات المفتاحية: نبات اللافندر، الزيت العطري، الخلاصات، الفينولات، الفعل المضاد للأكسدة..

study of antioxidant activity and phenolic content of *Lavandula angustifolia* flowers in the kalamoon region

Abstract

Lavender (*Lavandula* spp.) is considered one of the most economically and environmentally significant medicinal and aromatic plants in Syria, having gained increasing attention in recent years due to its pharmaceutical and therapeutic value.

This study conducted a comparative analysis of essential oil yield extracted from lavender plants in the Al-Qalamoun region using two different methods, while determining the chemical composition of the oil through spectroscopic techniques. The research also included measuring total phenolic content and identifying major phenolic acids using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), in addition to evaluating the antioxidant activity of both the essential oil and methanolic/ethanolic flower extracts.

Results revealed the superior extraction efficiency of the Clevenger method, with the identification of key functional groups represented by tannins and flavonoids. Chemical analysis showed the dominance of three primary compounds in the essential oil: Linalool, Camphor and 1,8-cineole .

Analysis of total phenolics using the Folin-Ciocalteu method recorded a higher concentration in the essential oil (9.8 mg/100 ml) compared to other extracts. HPLC technique identified six principal phenolic acids:

Chlorogenic acid, Quercetin, Kaempferol, Syringic acid, Vanillic acid and Caffeic acid.

Regarding antioxidant activity, the alcoholic extracts (83.53%) outperformed the essential oil in effectiveness, suggesting their potential as a natural source of antioxidants.

This study provides valuable data on the chemical and biological characteristics of Syrian lavender, opening new horizons for its utilization in pharmaceutical and food industries.

Keywords: Lavender plant, essential oil, extracts, phenolics, antioxidant activity.

1. المقدمة (Introduction):

تعتبر النباتات التي تحتوي على مادة فعالة أو أكثر وتستخدم لعلاج الأمراض بالنباتات الطبية، وقد أصبحت الأدوية المستخلصة من هذه النباتات معروفة على نطاق واسع نظراً لأمانها وسهولة توفرها وانخفاض تكلفتها، وعادة ما يؤخذ النبات كاملاً أو جزء منه كالأوراق والجذور واللحاء والبذور والأزهار، تكمن أهمية النباتات الطبية في احتوائها على المكونات الكيميائية النباتية النشطة بيولوجياً فيها والتي تنتج تأثيرات فيزيولوجية على جسم الإنسان، تتجه الدراسات في الوقت الحالي نحو النباتات الطبية التي تظهر أهميتها الكبيرة ويمكن اعتبارها أحد العلامات الواعدة في مجال صناعة الأدوية الحديثة [1,2].

يعد نبات اللافندر من النباتات الطبية العطرية والذي ينتمي للفصيلة الشفوية وينمو في منطقة حوض البحر المتوسط، وقد استخدمت المستخلصات المائية والزيت العطري والأجزاء المجففة من هذا النبات منذ فترة طويلة في مستحضرات التجميل و كمضافات غذائية بسبب نكهتها ورائحتها المميزة [3,4].

ينتمي نبات اللافندر إلى الفصيلة الشفوية (**Lamiaceae**) يتميز بأوراق خطية رمادية-خضراء مغطاة بشعيرات غدية، وأزهار بنفسجية/أرجوانية مركبة في نورات سنبلية. تحتوي الأجزاء الهوائية على غدد زيتية تفرز مركبات متطايرة مسؤولة

عن رائحته المميزة، وتختلف أنواع نبات اللافندر من حيث ارتفاع الشجيرة ولون الأوراق والأزهار وفترة التزهير ومن أنواعها [5]:

L. angustifolia, *L. stoechas*, *L. latifolia*, *L. dentata*, *L. luisieri*, *L. pedunculata*, *L. viridis*, *L. coronopifolia*, *L. intermedia*, *L. multifida*, *L. bipinnata*, *L. lanata*, and *L. pubescens*



الشكل (1) نبات اللافندر

استخدم هذا النبات قديماً في العديد من الاستخدامات إذ أن أزهاره كانت تضاف للمشروبات الساخنة بهدف التهدئة، كما أن زيت اللافندر استخدم كمضاد للبكتيريا والفطريات ومضاد للاكتئاب، وفعال للحروق ولدغات الحشرات [6,7]، وقد دلت الدراسات الحديثة على فعالية هذا النبات طبياً إذ استخدم للمشاكل العصبية و المهدئة فقد وجد تأثير لزيت هذا النبات على النشاط الحركي وعلاقته بالانتقال العصبي، كما أن للمستخلص المائي والميتانولي دور في معالجة الأرق [8] وفي معالجة مرضى الزهايمر وذلك عن طريق تثبيط إنزيم الكولين بفعل الزيت العطري له [9] ، ودلت الدراسات على فعالية الزيت العطري كمضاد للفطريات والجراثيم [10-11] واستخدم زيتته لتقوية الشعر إذ ظهر تأثيره في عدد وعمق بصيلات الشعر في أنسجة الجلد [12].

كشفت دراسة حديثة أجراها فريق بحثي في اليونان أن زيت نبات اللافندر يحتوي على نسبة عالية من مركب اللينالول تصل إلى 42.5%، مع وجود تفاوت كبير في نسبة الكافور بين المناطق المختلفة [13] وأيدت هذه النتائج دراسة ألمانية أكدت أن ظروف التربة ودرجة الحرارة تؤثر بشكل مباشر على التركيب الكيميائي للزيت العطري [14].

كما أجرى باحثون إسبان مقارنة مفصلة بين ثلاث طرق لاستخلاص الزيت العطري، حيث توصلوا إلى أن طريقة التقطير المائي تعطي أعلى نقاء للزيت مع الحفاظ على الخصائص العلاجية [15]. بينما أشارت دراسة بريطانية إلى أن استخدام المذيبات العضوية قد يزيد من نسبة بعض المركبات الثانوية غير المرغوب فيها [16].

أظهرت نتائج بحثية من إيطاليا أن الزيت العطري لللافندر يمتلك فعالية مضادة للأكسدة تصل إلى 85% عند استخدام التركيزات المناسبة [17]. كما بينت دراسة فرنسية أن الخلاصات الكحولية للنبات تحتوي على نسبة أعلى من المركبات الفينولية مقارنة بالزيت العطري [18].

في حين توصل فريق بحثي تركي إلى أن النباتات التي تنمو في المناطق المرتفعة تحتوي على نسبة أعلى من المواد الفعالة بنسبة تصل إلى 25% مقارنة بتلك التي تنمو في المناطق المنخفضة [19]. وأظهرت دراسة أمريكية أن نوع التربة يؤثر بشكل واضح على نسبة المركبات العطرية في الزيت [20]

2. هدف البحث:

يُعد نبات اللافندر (*Lavandula spp*) من الأنواع النباتية واسعة الانتشار في الأراضي السورية، ولاسيما في منطقة القلمون التي تشكل بيئة نمو مثالية لهذا النوع. يتميز النبات بصفاته الشكلية المميزة وروائح العطرية النفاذة، مما أهله لأن يكون محط اهتمام الباحثين. يهدف البحث إلى:

- 1- تحليل المكونات الكيميائية للزيت العطري المستخلص من نبات اللافندر في منطقة القلمون باستخدام GC/MS.
- 2- تقدير المحتوى الفينولي وتقييم الفعالية المضادة للأكسدة.
- 3- دراسة الخصائص الكيميائية للمستخلصات الإيثانولية والميثانولية للنبات.

3. مواد البحث وطرائقه Methods and Materials:

3-1 مواد البحث Research materials:

عينات من نبات اللافندر، ومحلات عضوية عالية النقاوة (ميتانول ، إيتانول، هكسان، أسيتو نتريل) ومواد كيميائية (كلوريد الألمنيوم، كلوريد الحديد، حمض الخل، كاشف فولن، خلات الرصاص، حمض الغاليك ، (DPPH) ، وجميع مواد البحث من شركة MERK

2-3- أجهزة البحث: Research equipment :

جهاز كلافينجر، جهاز تقطير، ميزان، مجهر، مثقلة من نوع HETTICH ، جهاز الكرموتوغرافيا الغازية، مطيافية الكتلة (هيئة الطاقة الذرية في دمشق من نوع Agilent)، جهاز الأمواج فوق الصوتية، جهاز الكرموتوغرافيا السائلة عالية الأداء (هيئة الطاقة الذرية)

3-3- طرائق العمل Work methods :

3-3-1- جمع العينات النباتية وتحضيرها للاستخلاص:

جمعت عينات من نبات اللافندر من جامعة القلمون، العينة الأولى في شهر تشرين الثاني و العينة الثانية في شهر كانون الأول 2024-2025، وقد تم التأكد من هوية النبات من قبل الدكتورة ندى عملة (اختصاص بيولوجيا النباتية)

جففت عينات أزهار اللافندر، وذلك بعد عملية التنظيف والغسل، في الظل لمدة (15) يوم وبدرجة حرارة الغرفة (25°C)، بوضعها على صفائح ورقية ، مع التقلب كل فترة حتى يتم التجفيف بشكل متجانس، ثم تم طحن العينات بعد تمام الجفاف وتحويلها إلى مسحوق متجانس.

3-3-2- الفحص المجهرى للعينات: تم تجهيز المحضرات المجهرية للمسحوق على صفيحة زجاجية وأضيف لها نقطتين من الغليسرين، ومن ثم غطيت بستارة وتم فحصها بواسطة المجهر الضوئي تحت عدستين X10 و X40 .

3-3-3 - استخلاص المركبات الفينولية بمساعدة الموجات فوق الصوتية من العينات النباتية: أخذ 10 غ من المسحوق النباتي وأضيف له 80 مل من الإيتانول، وحرك المزيج لمدة 10 دقائق على جهاز الأمواج فوق الصوتية ، و رشح المزيج وبخرت الخلاصة بالمبخر الدوار، وحفظت الخلاصة الإيتانولية في مكان جاف وبارد، كرر العمل السابق لتحضير الخلاصة الميتانولية.

3-3-4 - استخلاص الزيت العطري: تم استخلاص الزيت العطري بطريقتين:

1) استخلاص الزيت العطري بطريقة كلافينجر:

أخذ 25 غ عينات الأزهار ووضعت في جهاز كلافينجر لمدة ثلاث ساعات، ومن ثم جمعت عينات الزيت والماء وأضيف له الهكسان، ووضعت العينات في المثقلة بسرعة 5000 دورة / الدقيقة لفصل الزيت عن الماء، تم حفظ الزيت بالبراد بعد فصله عن الهكسان بالمبخر الدوار. (2) استخلاص الزيت العطري بطريقة التقطير العادي:

أخذ 25 غ عينات الأزهار ووضعت في جهاز التقطير لمدة ثلاث ساعات، ومن ثم جمعت عينات الزيت والماء وأضيف له الهكسان، ووضعت العينات في المثقلة بسرعة 5000 دورة / الدقيقة لفصل الزيت المذاب في الهكسان عن الماء، تم حفظ الزيت بالبراد بعد فصله عن الهكسان بالمبخر الدوار. 3-3-5- الاختبارات الكيفية لزيت أزهار نبات اللافندر:

3-3-5-1- اختبار التانينات: تم اختبار التانينات باستخدام كاشفين:

1- باستخدام كاشف كلور الحديد: الذي يشكل مع التانينات معقدات ملونة في وسط كحولي وفق الطريقة التالية:

يُحل 0.5 غ من العينة في 10 مل من الإيثانول ويحرك جيداً مع التسخين، ثم يُرشح ويمدد المحلول الناتج حتى يصبح ذا لونٍ فاتح. يُؤخذ 5 مل منه ويضاف إليه قطرتان أو ثلاث من محلول كلوريد الحديد الإيثانولي 5%، فيتلون المحلول باللون الأزرق العاتم (دليل وجود تانينات قابلة للتحلل بالماء) أو الأخضر العاتم، دالاً على وجود التانينات متكثفة [21].

2. باستخدام كاشف خلات الرصاص: الذي يشكل مع التانينات رواسب، حيث يؤخذ 2-3 مل من العينة و يُضاف له خلات الرصاص فإن تشكل الراسب الأبيض يدل على وجود التانينات [21].

3-3-5-2- اختبار الفلافونيدات: يتم الكشف الكيفي عن الفلافونيدات في المستخلصات النباتية باستخدام [22]:

(1) شينودا Shinoda :

يؤخذ 2-3 مل من العينة و يُضاف له 0.1 غ من مسحوق المغنيزيوم ويضع قطرات من حمض كلور الماء، فيظهر اللون الزهري مائل للأحمرار، دالاً على وجود الفلافونيدات (2) كلوريد الألمنيوم:

يؤخذ 2-3 مل من العينة ويضاف له كلوريد الألمنيوم، إن ظهور تألق تحت لمبة UV دليل لوجود الفلافونيدات

3-3-5-3 - اختبار الانتراكينونات: [22]

- تفاعل شوتاتن Shouteten: يؤخذ 1 مل من العينة و10 مل ماء ساخن يحرك جيدا ويضاف غرام من مسحوق التالك ثم يرشح.

يضاف للرشاحة 0.25 غ من تترابورات الصوديوم ويسخن حتى تمام الانحلال.

يؤخذ 2 مل من المحلول الناتج وتوضع في أنبوب ويضاف له 10 مل ماء أو ، يلاحظ أن المحلول المائي يتألق بالأخضر المصفر تحت الأشعة فوق البنفسجية UV بطول موجي 365 نانو متر.

3-3-6-3- تحليل الزيت باستخدام تقنية الكروماتوغرافيا الغازية وكاشف طيف الكتلة GC/MS:

حللت عينات الزيت بهيئة الطاقة الذرية في دمشق بجهاز GC-MS من نوع Agilent تحت الشروط التالية:

العمود المستعمل: 0.25 ميكرو لتر film thickness 60 م × 0.25 ملم، HP-5 وجهاز كشف انتقائي.

الغاز المستعمل: غاز الهيليوم بمعدل تدفق 0.9 مل/دقيقة.

درجة حرارة العمود : بدأ البرنامج الحراري من الدرجة 75°C لمدة دقيقتين، ثم تزيد بمعدل درجتين بالدقيقة حتى درجة الحرارة 150°C ، ثم تزيد بمعدل أربع درجات بالدقيقة لتصل إلى درجة الحرارة 250°C . ثم جرى تثبيت هذه الدرجة لمدة 5 دقائق. وسجلت أطياف الكتلة من 30-600 m/z وينمط EI بطاقة جهد 70 فولت، وجرى التعرف على المكونات بواسطة مقارنة أطياف الكتلة الناتجة لكل قمة مع أطياف الكتل في المكتبات المتوفرة ضمن الجهاز مثل (NIST 69 و Wiley).

3-3-7- تحديد كمية الفينولات باستخدام كاشف فولين:

تُستخدم طريقة فولن لتحديد كمية الفينولات [23]، يؤخذ وزن معين من المادة المراد دراستها وتحل بالمحل المناسب لها، ومن ثم يؤخذ 1 ml من العينة ويمدد الحجم إلى 5 ml بالميتانول 80%. يؤخذ من العينة الممددة 200 μmol ويضاف إليها 200 μmol من كاشف فولين، و 4 ml ماء مقطر، تترك العينة 10 min ثم يُضاف إليها 2 ml من كربونات الصوديوم 20% لتتفاعل مع

الفائض من كاشف فولن، ويترك المزيج لمدة ساعة في الظلام وتقاس الامتصاصية بعد ذلك عند طول الموجة 725 nm. وتحدد كمية الفينولات منسوبة لحمض الغاليك وذلك بعد إجراء سلسلة عيارية لحمض الغاليك بالتراكيز التالية: (0, 5, 10, 15, 20 mg/100ml) مع كاشف فولن

8-3-3- تحديد كمية الفينولات كميًا باستخدام HPLC:

حللت عينات الزيت بهيئة الطاقة الذرية في دمشق لتحديد كمية الفينولات كميًا باستخدام HPLC وفق الشروط التالية:

العمود المستخدم: عمود الطور العكسي RP-C-18 (4.6 × 250، 5 ميكرومتر)
الطور المتحرك: خليط من المذيب A (2% حمض الخل في الماء) والمذيب B (70:30)،
أسييتونتريل/ماء).

حجم الحقنة: 20 ميكرو لتر. وأجري التحليل عند درجة حرارة ثابتة 30 درجة مئوية.
الكاشف: PDA عن طريق قياس ثلاثة أطوال موجية 280 و 315 و 350 نانومتر لتحديد معظم الفينولات.

يبين الجدول (1) ثابت معدل التدفق عند 1 مل في الدقيقة باستخدام البرمجة لتدرج سائل الناقل بمرور الوقت على النحو التالي:

الجدول (1) معدل التدفق عند 1 مل في الدقيقة

الزمن	B%
0	15
9	19
15	29
19	37
22	21
35	15

9-3-3 - تحديد الفعل المضاد للأوكسدة باستخدام DPPH:

أخذت مستخلصات النبات ومررت على مصائد انتقائية للتخلص من الكلورفيل، وحضر محلول DPPH بإضافة 0.01 غ من DPPH إلى 100 مل ميثانول، ومدد المحلول بأخذ 50 مل منه إلى 100 مل ميثانول.

أخذ 5 مل من DPPH وأضيف له 0.5 مل من مستخلص اللافندر ومزج جيداً وحضر المزيج لمدة نصف ساعة (حتى يتحول لون المحلول من الأصفر إلى البنفسجي)، ثم قرأت امتصاصية المحلول عند طول الموجة 517 نانومتر، وبحسب الفعل المضاد للأكسدة باستخدام العلاقة التالية :

$$100 \times As-Ac/As$$

As امتصاصية محلول DPPH، Ac امتصاصية المزيج (DPPH مع المستخلص) [24].

4- النتائج Results :

4-1 التجارب المجهرية Microscopical study Results :

بعد فحص عينات نبات اللافندر تحت المجهر الضوئي تم تحديد العناصر التشخيصية المميزة لحبوب اللقاح والشعيرات الجذرية للنبات كما هو موضح بالشكل (2)



الشكل (2) حبوب اللقاح والشعيرات الجذرية بالتتالي

4-2 الكشف الكيميائي للمجموعات الوظيفية في زيت ومستخلصات نبات اللافندر: يبين الجدول (2) نتائج الكشف للمجموعات الوظيفية لزيت ومستخلصات نبات اللافندر ، إذ تبين أن التانينات والفلافونيدات متواجدة في كل من المستخلص الميثانولي والايثانولي وزيت اللافندر وبشكل واضح في زيت نبات اللافندر ، و غياب للانثروكينونات في جميع العينات.

الجدول (2) الكشوفات الكيميائية لزيت ومستخلصات نبات اللافندر

الكشوفات الكيميائية	المستخلص الايثانولي	المستخلص الميثانولي	زيت اللافندر
التانينات	كلوريد الحديد	+	++
	خلات الرصاص	+	++
الفلافونيدات	شينودا	+	+
	كلوريد الألمنيوم	+	++
الانتروكينونات	شوتاتن	-	-

(-) النتيجة سلبية، (+) النتيجة ايجابية (واضحة)، (++) النتيجة ايجابية (واضحة بشدة)

4-3- كمية الزيت في زيت نبات اللافندر:

إن كمية الزيت المستخلصة من نبات اللافندر بطريقة كلفينجر كانت 0.945 غ، بينما كانت كمية الزيت المستخلصة من نبات اللافندر بطريقة التقطير 0.213 غ، وقد يعزى هذا الموضوع لاختلاف كفاءة الكرق إذ أن طريقة كلافينجر تستخرج المركبات الغير متطايرة بفعالية أعلى من طريقة التقطير بالماء الذي يفقد بعض المركبات الحساسة بالحرارة [25].

وعند مقارنة كمية الزيت للنبات المأخوذ في شهري تشرين الأول وتشرين الثاني تبين أن كمية الزيت في تشرين الأول أعلى منها في تشرين الثاني، ويمكن أن يعزى الموضوع إلى التغيير الموسمي والذي يؤثر على تركيز الزيت بسبب اختلاف الظروف البيئية (كالإضاءة والرطوبة وطبيعة التربة) [26].

4-4- التركيب الكيميائي للزيت نبات اللافندر:

4-4-1 التركيب الكيميائي للزيت العطري للعينة 1 (المجموعة في شهر تشرين الأول)

يبين الجدول (3) المركبات الكيميائية في الزيت العطري لعينة نبات اللافندر المقطوفة في تشرين الأول وذلك بعد التحليل بجهاز GC-MS، إذ أن العينة 1 تحوي 38 مركب من بينهم 25 مركب مونوترين، و 3 مركبات سيسكو ترين، 2 مركبات تيترا هيدرو فوران، وكانت أكثر المركبات تواجداً **Linalool 23.07%**، **Camphor 16.29%**، **1,8 - 14,55%** **cineole**

الجدول (3) التركيب الكيميائي للزيت العطري للعينة 1

Compound	Retention Time (min)	Percentage Area%
α -pinene	5.6	0.26
Camphene	6.2	0.56
1-octen-3-ol	6.8	0.26
β -pinene	7.1	0.32
3-octanone	7.6	0.19
Myrcene	8.4	0.45
dehydro-1,8-cineole	9.3	0.18
hexyl acetate	10.1	0.30
Pinocarvone	11.4	0.15
p-cymene	12.8	0.14
Limonene	13.4	0.37
1,8-cineole	15.7	14.55
trans- β -ocimene	16.9	0.43
γ -terpinene	17.3	0.12
cis-sabinene hydrate	18.1	0.20
cis-furanoid linalool oxide	18.7	4.09
trans-furanoid linalool oxide	19.2	3.64
Linalool	19.6	23.07
Hotrienol	20.1	1.51
Camphor	20.7	16.29
Lavandulol	21.3	0.90
Borneol	21.6	5.23
terpinen-4-ol	22.4	0.72
p-cymen-8-ol	22.9	0.89
α -terpineol	23.9	3.05
Myrtenol	24.7	0.24
Verbenone	25.3	0.14
trans-carveol	25.8	0.17
Nerol	26.7	0.47
isobornyl formate	27.2	0.37

دراسة القدرة المضادة للأكسدة والمحتوى الفينولي لأزهار نبات اللافندر *lavandula angustifolia* في منطقة القلمون

Carvone	28.9	0.15
linalool acetate	29.2	9.97
lavandulyl acetate	29.8	2.61
bornyl acetate	30.4	0.19
geranyl acetate	31.7	1.33
caryophyllene oxide	33.5	2.10
α -santalene	33.8	0.18
trans-caryophyllene	34.5	0.39
Total		96.18

4-4-2 التركيب الكيميائي للزيت العطري للعينة 2:

يبين الجدول (4) المركبات الكيميائية في الزيت العطري لأزهار نبات اللافندر في شهر كانون الأول وذلك بعد التحليل بجهاز GC-MS ، إذ أن العينة 2 تحوي 41 مركب من بينهم 27 مركب مونوترين، و6 مركبات سيسكو ترين، وكانت أكثر المركبات تواجداً **Linalool (12.9%)** و **1,8-cineole (8.1%)** ، **Camphor (8.3%)**

الجدول (4) التركيب الكيميائي للزيت العطري للعينة 2

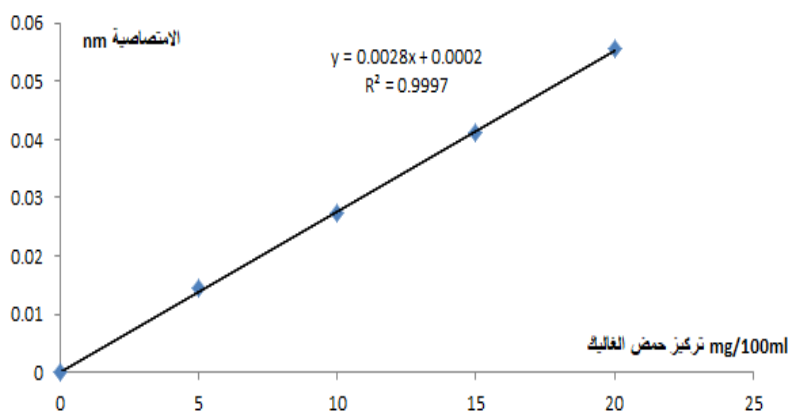
Compound	Retention Time (min)	Percentage Area%
α -pinene	6.1	1.2
3-carene	6.9	2.7
Camphene	7.2	2.4
1-octen-3-ol	7.8	0.6
β -pinene	8.4	1.8
3-octanone	8.7	0.5
Myrcene	9.7	2.2
dehydro-1,8-cineole	9.8	0.7
hexyl acetate	10.5	0.8
Pinocarvone	11.7	1.4
p-cymene	12.3	2.7
Thymol	12.7	3.6
Limonene	13.4	3.8
1,8-cineole	14.9	8.1
trans- β -ocimene	15.4	2.7
β -farnesene	16.3	1.9

γ -terpinene	17.2	1.3
cis-sabinene hydrate	17.9	0.4
Hotrienol	18.4	2.6
Linalool	19.3	12.9
Camphor	20.5	8.3
Lavandulol	21.8	1.9
Borneol	22.1	2.5
terpinen-4-ol	22.8	1.7
p-cymen-8-ol	23.1	1.9
α -terpineol	24.4	1.8
Myrtenol	24.9	0.9
Verbenone	25.6	1.2
trans-carveol	26.2	2.4
Nerol	27.7	1.5
isobornyl formate	28.2	0.3
Carvone	28.9	1.1
linalool acetate	29.6	2.8
lavandulyl acetate	30.1	0.5
bornyl acetate	30.8	1.9
geranyl acetate	31.6	1.6
d-Germacrene	32.5	0.7
caryophyllene oxide	33.7	1.1
α -bisabolol	34.3	1.3
α -santalene	34.9	1.8
trans-caryophyllene	34.6	1.9
Total		93.4

توضح النتائج السابقة أن عدد المركبات في العينة الثانية أكثر من العينة الأولى، بينما تتواجد المركبات في العينة الأولى بنسبة أكبر من العينة الثانية، ويحتمل أن يكون هذا الاختلاف إلى التوقيت الموسمي إذ أن العينة الأولى التي جمعت في تشرين الثاني تنخفض نسبة التربينويدات بسبب انخفاض الاشعاع الشمسي وتوقف النمو الخضري، بينما العينة الثانية تشرين الأول تصل نسبة المركبات فيها لاعلى تركيز [26].

5-4 تحديد كمية الفينولات بطريقة فولن:

يبين الشكل (3) السلسلة العيارية لحمض الغاليك عند طول الموجة 740 nm ، وبين الجدول (5) كمية الفينولات في المستخلص الميثانولي والمستخلص الإيثانولي وزيت نبات اللافندر مقدرة بملغ/100 مل حمض الغاليك، إذ تبين أن كمية الفينولات في المستخلص الميثانولي كانت أعلى من المستخلص الإيثانولي، بينما كانت كمية الفينولات في الزيت العطري لنبات اللافندر هي الأعلى مقارنة مع باقي المستخلصات.



الشكل (3) السلسلة العيارية لحمض الغاليك

الجدول (5) كمية الفينولات مقدرة بملغ/100 مل حمض الغاليك

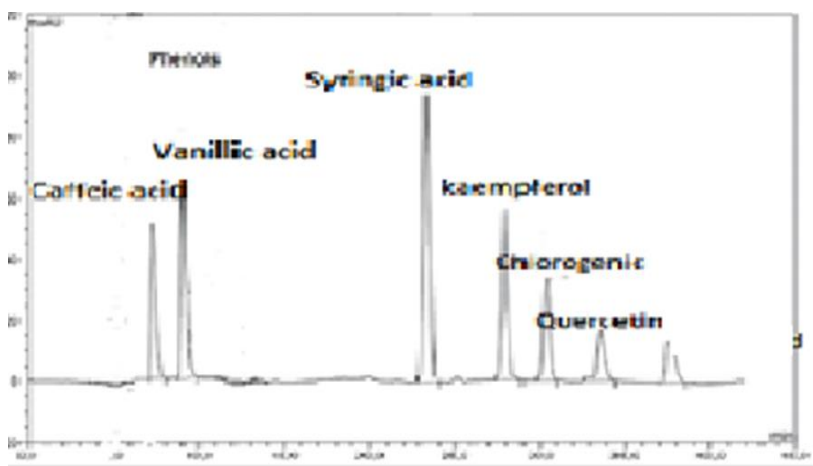
كمية الفينولات mg/100ml	العينة
3.8	المستخلص الميثانولي
3.4	المستخلص الإيثانولي
9.8	الزيت العطري

4-6 تحديد كمية الفينولات لزيت نبات اللافندر باستخدام HPLC:

يبين الجدول (6) والشكل (4) تركيز الفينولات في الزيت العطري لنبات اللافندر باستخدام HPLC ، إذ تبين تواجد الكيرستين و الكلوروجينيك و كيمبفيرول و السيرنجيك والفانيلك وحمض الكافيك مرتبة من أعلى الحموض الفينولية تركيزاً إلى الأدنى.

الجدول(6)الحموض الفينولية في الزيت العطري لنبات اللافندر باستخدام HPLC

المركب الفينولي	زمن الاستبقاء	تركيز المركب µg/ml
Caffeic acid	3.2	7.2
Vanillic acid	4.8	9.5
Syringic acid	5.7	22.7
Kaempferol	4.3	27.4
Chlorogenic	2.1	29.8
Quercetin	1.7	33.5



الشكل(4) الحموض الفينولية لزيت نبات اللافندر باستخدام HPLC

4-7 تحديد الفعل المضاد للأوكسدة لزيت ومستخلصات نبات اللافندر:

يبين الجدول(7) الفعل المضاد للأوكسدة لمستخلصات ولزيت نبات اللافندر ، إذ تبين أن الفعل المضاد للأوكسدة للمستخلصات النباتية كانت أعلى منها في زيت اللافندر .

الجدول(7) الفعل المضاد للأوكسدة لمستخلصات ولزيت نبات اللافندر

العينة	الفعل المضاد للأوكسدة
زيت اللافندر	18.06
المستخلص الميثانولي	83.58

83.32	المستخلص الإيثانولي
-------	---------------------

5. مناقشة النتائج Discussion of the results

أظهرت نتائج الدراسة أن استخلاص الزيت العطري باستخدام جهاز كلافينجر حقق أعلى مردود، مما يؤكد كفاءة هذه الطريقة في الحفاظ على المكونات الفعالة. وكشفت التحاليل الكيميائية عن وجود مركبات حيوية مهمة مثل الفلافونويدات والتانينات في كل من الزيت العطري والمستخلصات الميثانولية والإيثانولية لأزهار اللافندر، وهو ما يتوافق مع نتائج دراسة أجريت في رومانيا عام [27] 2020.

فيما يتعلق بالتركيب الكيميائي، سجلت العينة الأولى نسباً مرتفعة من اللينالول (23.07%)، الكافور (16.29%)، و-1,8-سينيول (14.55%)، بينما كانت النسب أقل في العينة الثانية (لينالول 12.9%، كافور 8.1%، -1,8-سينيول 8.3%). وتتفق هذه النتائج مع دراسة سورية أجريت في حمص عام 2017 [28]، حيث كان اللينالول المركب الرئيسي (34.70%)، يليه الكافور (12.77%) واليوكالبتول (11.50%). كما أكدت دراسة إيرانية عام 2011 [29] هيمنة اللينالول و-1,8-سينيول في الزيت العطري للافندر.

أما بالنسبة لمحتوى الفينولات الكلية، فقد تفوق الزيت العطري على المستخلصات الميثانولية والإيثانولية، وهو ما يدعمه بحثٌ أجري في تركيا عام 2022 [30]، حيث بلغت كمية الفينولات في المستخلص الإيثانولي 24.22 ± 1.03 مغ مكافئ حمض الغاليك/جرام. وفي دراسة هندية عام 2023 [31]، سجل الزيت المستخلص بطريقة التكيف (Cavitation) تركيزاً عالياً من الفينولات بلغ 73.17 مغ/100 مل. كما كشف تحليل HPLC في دراستنا عن أحماض فينولية بارزة مثل الكيرستين، الكلوروجينيك، الكيمبفيرول، السيرنجيك، الفانيلك، وحمض الكافيك، بينما رصدت دراسة أخرى عام 2022 [32] أحماضاً فينولية مختلفة مثل البروتوكاتيكويك، ثنائي هيدروكسي بنزالدييد، وحمض الفانيلك بتركيز عالية.

6. الاستنتاجات Conclusions

- 1- تُعد طريقة كلافينجر الأكثر كفاءة لاستخلاص الزيت العطري من نبات اللافندر.
- 2- تمثل الفلافونويدات والتانينات المجموعات الوظيفية الأساسية في الزيت العطري والمستخلصات الميثانولية والإيثانولية.

- 3- تتصدر مركبات اللينالول، الكافور، و1,8-سينيول قائمة المكونات الأكثر وفرةً في الزيت العطري.
- 4- يحتوي الزيت العطري على كمية أعلى من الفينولات مقارنةً بالمستخلصات الأخرى، مع وجود أحماض فينولية مهمة مثل الكيرستين وحمض الكافيك.
- 5- أظهرت المستخلصات الميثانولية والإيثانولية نشاطاً مضاداً للأكسدة أعلى من الزيت العطري.

7. التوصيات Recommendations

- 1- توسيع الدراسات لتحليل الزيت العطري للافندر من مناطق مختلفة في سوريا لتقييم التباين الجغرافي في تركيبه الكيميائي.
- 2- إجراء بحوث متعمقة حول الفعالية الحيوية للمستخلصات (مضادات الميكروبات، مضادات الالتهاب، وغيرها).
- 3- دراسة تأثير الزيت العطري على نطاق أوسع من الأحياء الدقيقة، بما في ذلك البكتيريا والفطريات المقاومة للأدوية

8. المراجع References

1. **Altaf, S.** (2021). Importance of Medicinal Plants and Herbs in Modern World. *Rising Kashmir*.
2. **Sofowora, A., Ogunbodede, E., & Onayade, A.** (2013). The role and place of medicinal plants in the strategies for disease prevention. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, *10*(5), 210–229.
3. **Sacchetti, G., Maietti, S., Muzzoli, M., Scaglianti, M., Manfredini, S., Radice, M., & Bruni, R.** (2005). Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods. *Food Chemistry*.
4. **Giannenas, I., Binder, E. M., & Schatzmayr, G.** (2008). How to use plant extracts and phytochemicals in animal diets. In *World Nutrition Forum, the Future of Animal Nutrition*. Nottingham University Press.

5. **Dobros, N., Zawada, K. D., & Paradowska, K.** (2022). Phytochemical Profiling, Antioxidant and Anti-Inflammatory Activity of Plants Belonging to the *Lavandula* Genus. *Molecules*.
6. **Chopra, A., & Doiphode, V.** Ayurvedic medicine: Core concept, therapeutic principles and current relevance. *Medical Clinics of North America*.
7. **Dash, B., & Sharma, B. K.** (2001). *Charak Samhita*. Chaukhamba Sanskrit Series Office.
8. **Alnamer, R., Alaoui, K., & Boudida, H.** (2012). Sedative and hypnotic activities of the methanolic and aqueous extracts of *Lavandula officinalis* from Morocco. *Advances in Pharmacological Sciences*, *2012*, Article ID 270824.
9. **Ali-Shtayeh, M. S., & Jamous, R. M.** (2018). Updating the plant “red list” of Palestine (West Bank and Gaza Strip): conservation assessment and recommendations. *Journal of Biodiversity & Endangered Species*, *6*(3).
10. **Ciocarlan, A., Lupascu, L., Aricu, A., Dragalin, I., Popescu, V., Geana, E. I., Ionete, R. E., Vornicu, N., Dului, O. G., & Hristozova, G.** (2021). Chemical Composition and Assessment of Antimicrobial Activity of Lavender Essential Oil and Some By-Products. *Plants*, *10*, 1829.
11. **Damalas, C. A., & Eleftherohorinos, I. G.** (2011). Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. *International Journal of Environmental Research and Public Health*.
12. **Rho, S. S., Park, S. J., Hwang, S. L., Lee, M. H., Kim, C. D., Lee, I. H., Chang, S. Y., & Rang, M. J.** (2005). The hair growth promoting effect of *Asiasari radix* extract and its molecular regulation. *Journal of Dermatological Science*.
13. **Karagiannis, E.** (2023). Essential oil composition and antioxidant activity of *Lavandula angustifolia* from Greece. *Phytochemical Analysis*, 34(2), 14-19.
14. **Müller, H.** (2022). Comparative study of terpenoid biosynthesis in *Lavandula* species. *Journal of Plant Research*, 135(3), 5-10.

15. **Garcia, R.** (2023). Optimization of lavender oil extraction using microwave-assisted hydrodistillation. *Industrial Crops and Products*, 185, 115-125.
16. **Thompson, P.** (2021). Phenolic compounds and their antioxidant capacity in Mediterranean aromatic plants. *Food Chemistry*, 350, 30-38.
17. **Rossi, M.** (2022). Lavender essential oil as a natural preservative in food systems. *Antioxidants*, 11(4), 10-15.
18. **Dubois, L.** (2023). Antimicrobial properties of *Lavandula angustifolia* essential oil against foodborne pathogens. *Molecules*, 28(5), 1-10.
19. **Yildirim, K.** (2021). Morphological and chemical diversity of *Lavandula* species in Anatolia. *Turkish Journal of Botany*, 45(6), 15-22.
20. **Wilson, J.** (2022). Effects of climatic conditions on lavender essential oil yield and quality. *Journal of Agricultural Science*, 160(2), 5-12.
21. **Joseph, B. S., Kumbhare, P. H., & Kale, M. C.** (2013). Preliminary phytochemical screening of selected medicinal plants. *International Research Journal of Science & Engineering*, *2*(1), 55–62.
22. **Akinjogunla, O. J., Yah, C. S., Eghafona, N. O., & Ogbemudia, F. O.** (2010). Antibacterial activity of leave extracts of *Nymphaea lotus* (Nymphaeaceae) on Methicillin resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) and Vancomycin resistant *Staphylococcus aureus* (VRSA) isolated from clinical samples. *Annals of Biological Research*, *1*(2), 174–184.
23. **Asses, N., Ayed, L., Bouallagui, H., Sayadi, S., & Hamdi, M.** (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *63*, 407–413.
24. **Baliyan, S., Mukherjee, R., Priyadarshini, A., Vibhuti, A., Gupta, A., Pandey, R., & Chang, C.** (2022). Determination of Antioxidants

- by DPPH Radical Scavenging Activity and Quantitative Phytochemical Analysis of *Ficus religiosa*. *Molecules*, *27*(4).
25. **Lis-Balchin, M.** (2002). Lavender: The genus *Lavandula*. CRC Press, Chapter 5, Table 5.3.
26. **Shellie, R., et al.** (2002). Seasonal variation in lavender essential oil. *Journal of Chromatography A*, 947(2), 23-29
27. **Dumitru, M. G.** (2020). Phytochemical Screening, Total Hydroxycinnamic Acids, Total Phenolic and Antioxidant Activity of *Lavandula angustifolia* Mill. *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences*.
28. **Al-Wassouf, G.** (2018). Chemical composition of the essential oil of *Lavandula angustifolia* from Syria. *Chemistry and Materials Research*, *10*(1), 1–6.
29. **Hassani, A., Vojodi, L., Hajisamadi, B., & Rostami, A.** (2011). Essential oil constituents of *Lavandula officinalis* Chaix from Northwest Iran. *Chemija*, *22*(3), 167–171.
30. **Buran, A., & Topdemir, A.** (2022). Phenolic and flavonoid amounts and antioxidant capacity of *Lavandula officinalis* (lavender) callus grown in different growth regulator combinations. *Anatolian Journal of Botany*, *6*(2), 115–121.
31. **Gul, O., Hussain, A., Kumar, K., BhagyaRaj, G., Khan, S. A., Sultan, U., Suhana, W., Zahoor, I., & Rasool, S.** (2023). Essential oil extraction from lavender using negative pressure cavitation extraction and coating to extend grape shelf life. *Applied Food Research*, *3*(2).
32. **Özderin, S.** (2022). Analysis of phenolic compounds in flowers and leaves of English Lavender (*Lavandula angustifolia* Mill.) using UPLC-ESI-MS/MS. *Journal of Forestry Faculty*, *23*(2), 96–101.

توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المحسنة بحبيبات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي والمصنعة بطريقة انقلاب الطور المستحث بغير المحل

تميم عليا^{*}

مرتضى صادق[†]

لينا الوعري[‡]

عبد الله افرنجي[§]

الملخص

صُنعت أغشية المصفوفة المختلطة بولي اكريلو نتريل/ بولي فينيل بيريلدون/ ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي المعدل بالأرجنين $\text{PAN/PVP/H}_2\text{O/TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ باستخدام طريقة انقلاب الطور المستحث بغير المحل (NIPS)، صُمم أداء الغشاء عن طريق ضبط مورفولوجيا الأغشية من خلال إضافة $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ (0, 0.1, 0.3, 0.5) % إلى المزيج البوليميري المتجانس. دُرست مورفولوجية السطح باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للسطح العلوي للأغشية، وقد أوضحت أن سطوح الأغشية كثيفة ولا تحتوي عيوب، بالإضافة لاحتوائها على آثار لتكتلات عشوائية من $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ في السطح العلوي للأغشية (M3,M2) المضاف لهما على الترتيب (0.5,0.3) % من $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ ، مقارنة بالغشاء M0 غير المحسن، وهذه التكتلات تزداد مع نسبة إضافة $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ إلى المزيج البوليميري، أوضحت صور المقطع العرضي للأغشية والمأخوذة بتقانة المجهر الإلكتروني الماسح أن جميع الأغشية المصنعة ذات بنية غير متماثلة مكونة من ثلاث طبقات (طبقة السطح، طبقة تحت السطح، طبقة فرعية مسامية)، حيث كانت طبقة تحت السطح

^{*} أستاذ، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، اللاذقية، سوريا. tamimalia@gmail.com

[†] أستاذ، هندسة كيميائية، جامعة أصفهان، أصفهان، إيران. m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

[‡] دكتورة، قسم الكيمياء البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، اللاذقية، linayaseenwary@gmail.com

سوريا.

[§] طالب دكتوراه، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة اللاذقية، سورية، اللاذقية. abdalahefranje@gmail.com

رقيقة جداً للأغشية (M2,M1,M0)، لكن لوحظ ثخانة هذه الطبقة للغشاء (M3). بينت الصور أيضاً أن الأغشية (M3,M2) المضاف لها على الترتيب % (0.5, 0.3) من $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ أن الطبقة المسامية الفرعية لها بنية تكهفيه مستمرة ومنظمة وواضحة الجدران تشبه الأصابع خلاف الأغشية (M1,M0) والمضاف لها على الترتيب % (0.1, 0) والتي كانت عبارة عن بنية ذات تجاويف عشوائية غير واضحة الجدران. كما درس التركيب العنصري للأغشية باستعمال تقانة مطيافية تشتت بالأشعة السينية والتي بينت ازدياد (Ti%) % (0.64, 0.55, 0.35) في الأغشية (M3,M2,M1) على الترتيب، وهذه الزيادة ناتجة عن زيادة نسبة $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ في المزيج البوليمري للأغشية الأربعة المُصنعة. بينت هذه التقانة احتواء الأغشية على نسب مختلفة من (O,N,C) حسب الترتيب M0(2.61, 13.61 ، M1(2.59, 18, 78.97)% ، M2(3.49, 13.99, 81.97)% ، M3(3.40, 19.01, 76.95)% وهذه العناصر موزعة بشكل كثيف حول مسامات أبعادها ميكروية، بالإضافة إلى توزيع عشوائي وقليل الكثافة لذرات التيتانيوم العائد للحبيبات النانوية حول المسامات للأغشية وداخلها كما في الأغشية (M3,M2,M1).

الكلمات المفتاحية: طريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل، أغشية بولي اكريلونتريل، حبيبات ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي، المجهر الإلكتروني الماسح، مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية.

Characterization of Polyacrylonitrile Membranes Enhanced with nanoparticles titanium dioxide and Fabricated by Non-Solvent Induced Phase Inversion Method

* Tamim Alia

†Morteza Sadegh

‡Lina Alwary

§Aballah Franji

ABSTRACT

PAN/PVP/H₂O/TiO₂(NPs) hybrid matrix membranes modified with arginine were fabricated using the non-solvent induced phase inversion (NIPs) method. The membrane performance was tailored by tuning the morphology of the membranes through the addition of TiO₂(NPs)(Arg) at (0, 0.1, 0.3, 0.5) % to the homopolymer blend. (SEM) morphological images of the upper surface of the films were taken, and it was shown that the film surfaces were dense and free of defects, in addition to containing traces of random agglomerations of TiO₂(NPs)(Arg) on the upper surface of the films (M3, M2, M1) compared to the unimproved M0 membrane. The agglomerations increased with increasing the percentage of TiO₂(NPs)(Arg) added to the polymer mixture. X-ray diffraction spectroscopy showed an increase in (Ti%) in the following order: (0, 0.35, 0.55, 0.64%) with the percentage of TiO₂(NPs)(Arg) added to the polymeric

* Professor, Environmental Chemistry Department, Higher Institute for Environment Research, Lattakia University, Lattakia, Syria. tamimalia@gmail.com

† Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology Isfahan, Iran. m-sadeghi@cc.iut.ac.ir

‡ Dr, Marine Chemistry Department, Higher Institute for Marine Research, Lattakia University, Lattakia, Syria. linayaseenwary@gmail.com

§ Postgraduate Student (PhD), Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Lattakia University, Syria. abdalahefranje@gmail.com

mixture of the four manufactured membranes. This technology also showed that the membranes contained different percentages of (O, N, C) in the order: M0(2.61, 13.61, 83.78)% ،M1(2.59, 18, 78.97)% ،M2(3.49, 13.99, 81.97) % ،M3(3.40, 19.01, 79.95)% . These elements are densely distributed around microscopic pores, in addition to a random and low-density distribution of titanium atoms belonging to the nanoparticles around and inside the pores of the membranes (M3, M2). Scanning electron microscope (SEM) cross-sectional images of the membranes showed that all the manufactured membranes had an asymmetric structure consisting of three layers (surface layer, subsurface layer, porous sublayer) The subsurface layer for the membranes (M2, M1, M0) was very thin, However, the thickness of this layer was observed for the M3 membrane to which 0.5% of $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ was added. The images also showed that the membranes (M3, M2), had a continuous and regular, finger-like cavernous structure, unlike the membranes (M1, M0), which had a structure with random cavities with unclear walls.

Keywords: Non-solvent induced phase inversion method, polyacrylonitrile Membranes, titanium dioxide nanoparticles, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy.

1. مقدمة

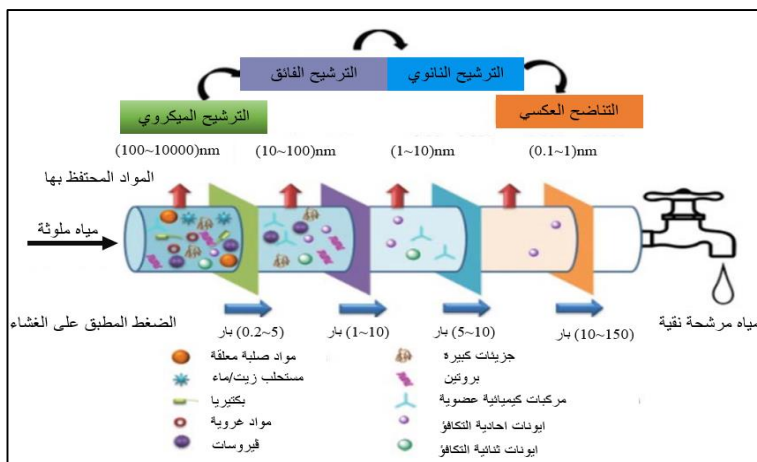
يُعتبر الماء من أهم المكونات الأساسية لحياة الإنسان، ومن هنا تبرز ضرورة العمل على توفير كميات كافية من المياه العذبة للحد من مشكلة ندرة المياه على المستوى العالمي[1]، وتُعدّ الملوثات الهيدروكربونية من بين أخطر مصادر التلوث، نظراً لتأثيرها البيئي السلبي الواسع على مختلف أشكال الحياة[2]. وقد طُوّرت عدة تقنيات لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات الهيدروكربونية، من أبرزها: المعالجة بالحرق إلا أن من أبرز سلبياتها انبعاث غازات سامة إلى الغلاف الجوي مثل أكاسيد النيتروجين (NO_x) وأكاسيد الكربون (CO_x)، المعالجة البيولوجية باستعمال (الكائنات الحية الدقيقة): تُعد طريقة صديقة للبيئة، لكنها تتطلب فترة زمنية طويلة قد تصل إلى ستة أشهر لتحويل المركبات الهيدروكربونية إلى ثاني أكسيد الكربون (CO_2) والماء (H_2O)، فضلاً عن تكوّن نواتج ثانوية غير مرغوب بها مثل الاسيت الدهيد، والأسيتون، والبروبانول[3]، الامتزاز باستخدام منظومات طبيعية كالفحم والبيولون الحليبي: تُعاني هذه الطريقة من انتقال الملوثات إلى المواد المازة، كما تُظهر كفاءة منخفضة في إزالة الهيدروكربونات خصوصاً في حال وجودها على شكل مستحلبات، المعالجة بالنباتات: من أبرز معوقاتها انخفاض ذوبانية الأوزون في الماء، مما يحدّ من فعاليتها في إزالة الملوثات الهيدروكربونية، ونظراً لهذه التحديات والقيود، ظهرت تقنيات أكثر تطوراً لمعالجة المياه الملوثة الهيدروكربونات، من أبرزها **تقنية الترشيح الغشائي**[4] (Membrane Filtration).

تستخدم الأغشية البوليميرية مثل (بولي فينيلدين فلورايد PVDF، بولي سلفون PS، بولي إيثيل سلفون PES، بولي تترافلورو إيثيلين PETF، بولي فينيل كلورايد PVC، بولي أكريلو نتريل PAN....) في العديد من عمليات إزالة الملوثات الصناعية، حيث إن عملية اختيار الغشاء لغرض محدد ليس بالأمر السهل إذ يجب على الغشاء أن تكون لديه القابلية الصحية للانتقاء، وأن يتحمل ظروف الإزالة. يمكن تصنيع أغشية بوليميرية كثيفة ومسامية تبعاً للتطبيق المطلوب إما من مواد نقية أو من خليط من البوليميرات والمواد النانوية بهدف تحسين أداء هذه الأغشية [5] [6]، تُستعمل تقانة الأغشية في مجالات صناعية (الأدوية، الطاقة، الأغذية، تنقية المياه، تنقية الهواء...) ومن ميزاتها استبعاد الملوثات، تتطلب طاقة منخفضة، يمكن إعادة استخدامها، ذات جودة عالية في الاستبعاد، سهلة الاستخدام والتشغيل والصيانة، لا تحتاج استعمال مواد كيميائية أثناء عملية الترشيح ولا تتطلب تغيير في درجات الحرارة[7].

2.1 أنواع الأغشية البوليميرية:

- الأغشية ميكروية الترشيح (MF) Microfiltration: تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (0.2~5) بار، حجم مساماتها بين (100-10000) nm، قادرة على استبعاد المواد الصلبة المعلقة والبكتيريا وبعض الفيروسات والمواد الغروية ومستحلب الهيدروكربونات/الماء.
- الأغشية فائقة الترشيح (UF) Ultrafiltration: تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (1~10) بار، حجم مساماتها بين (10-100) nm، قادرة على استبعاد البروتينات وبعض المركبات الكيميائية العضوية والكبرية.
- الأغشية نانوية الترشيح (NF) Nano filtration: تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (5~10) بار، حجم مساماتها بين (1-10) nm وهي قادرة على استبعاد الأيونات ثنائية التكافؤ والمركبات الكيميائية العضوية.
- أغشية التناضح العكسي (RO) Reverse Osmosis: تعمل هذه الأغشية بضغط مطبق (10~150) بار، حجم مساماتها بين (0.1-1) nm وهي قادرة على استبعاد الأيونات أحادية التكافؤ.

الشكل (1) [8].



الشكل (1): تصنيف الأغشية اعتماداً على حجم المسام [8]

أجذب أغشية (PAN) اهتمام الباحثين وخاصةً في مجال التطبيقات المائية كأغشية رقيقة ميكروية أو فائقة الترشيح بسبب تحمل قوة الشد الميكانيكية ومقاومة للحرارة كما لا تسبب ضرراً للإنسان والبيئة [9] وذات استقرار كيميائي جيد في المحلات الكيميائية (الهيدروكربونات، الكحوليات، ثنائي كلور الميثان...) [10]. وبالمقارنة مع الأغشية المصنعة من (PS، PES)، فإن أغشية (PAN) أرخص من حيث التكلفة، وأقل عرضة للتلوث أثناء عملية الترشيح، وأكثر محبة للماء [11]، كما أنها ذات نفاذية عالية للمياه، مع إمكانية تحسين خصائص الأغشية عن طريق الإضافات المساهمة في تحسين الخصائص المحبة للماء كإضافة المواد البوليميرية مثل (PVP) [12]، وإضافة المواد النانوية $TiO_2(NPs)$ [13]، [14]. تسوق أغشية (PAN) تجارياً مبللة بالماء، حيث تصبح هشّة عند جفافها لتتكسر أثناء عملية الترشيح [15].

3.1. تقانات تصنيع الغشاء بشكل كامل:

يوجد العديد من تقانات تشكيل الأغشية: منها تقانة تشكيل الغشاء بالكلسنة [16]، تقانة تشكل الغشاء المحفورة بالمسار [17]، تقانة تشكل الغشاء بالتمديد [18]. إضافة إلى تقانة انقلاب الطور (Phase inversion) والتي تعتبر من أهم الطرائق المتبعة في تصنيع الأغشية البوليميرية [19]. وتُعرف بأنها طريقة يتم فيها فصل تلقائي للغشاء البوليميري في حمام التبخير حيث يتحول المزيج المتجانس للبوليميرات المراد تصنيع الغشاء منها من الحالة السائلة إلى حالة صلبة مسامية، نتيجة إزالة الخلط من المزيج البوليميري (البوليمير + المُحل) بسبب حدوث تبادل بين المُحل البوليميري مثل (دي ميتيل فرومايد) وغير المُحل (الماء المنزوع الأيونات) من حمام التبخير، مما يؤدي إلى تخثر البوليميرات المكونة للغشاء [20]. يعد اختيار البوليميرات ومُحلها ومُحلول حمام التبخير من العوامل الرئيسية التي تؤثر في تشكل الغشاء بطريقة انقلاب الطور [21]. تصنف طريقة انقلاب الطور إلى أربعة أنواع مختلفة: انقلاب الطور المستحث حرارياً Thermally Induced Phase Inversion separation [22]، انقلاب الطور المستحث بالبخر Vapor Induced Phase Inversion separation [23]، انقلاب الطور المستحث بالتبخير Evaporation Induced Phase Inversion separation [24]، تعد طريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل Non-Solvent Induced Phase Inversion separation (NIPS) أهمها، حيث تستخدم بشكل شائع لتصنيع الغشاء غير المتماثل (الطبقة السطحية رقيقة وكثيفة والطبقة السفلية مسامية وذات فراغات كثيرة) [19]. في هذه الطريقة يتم تحضير مزيج من البوليميرات

المرغوبة لتصنيع الغشاء، والتي يتم حلها في مُحل مناسب، كما يمكن إضافة كمية قليلة من الماء المنزوع الشوارد كإضافات غير مُحلة اثناء تحضير المزيج البوليميري، وذلك لتحفيز المزيج البوليميري المتجانس والمستقر إلى الانتقال إلى مرحلة التصلب (إزالة الخلط) والمساهمة في تكوين بنية تشبه الإسفنج للغشاء المصنع [25]، يلي ذلك صب المزيج المتجانس والمستقر على سطح مستوي مثل لوح من الزجاج ثم غمره في حمام التخثير. يمكن توضيح آلية تشكل بنية الغشاء كما يلي: بعد غمر الفيلم البوليميري في حمام التخثير الذي يحتوي على مكونات غير المُحلة للبوليميرات يحدث تخثر للبوليميرات نتيجة التبادل بين المُحل وغير المُحل، حيث يحدث فصل طور اولي لسطح الغشاء البيني، ثم يبدأ تشكل بنية الغشاء غير المتماثلة .

أولاً: تتكوّن طبقة رقيقة وكثيفة تدعى الجلد نتيجة تغير مفاجئ في الكمون الكيميائي للبوليميرات مما يسبب حركة البوليميرات باتجاه السطح وهذه الحركة تؤدي إلى زيادة تركيز البوليميرات في السطح الذي يتصلب (يتخثر) مما يشكل شبكة من البوليميرات المتصلبة ذات المسامات الصغيرة، هذه الطبقة تعيق من انتقال المادة غير المُحلة الى البنية الداخلية للفيلم. ثانياً: تكوّن الطبقة الداخلية والتي تبدأ بالتشكل في النقاط التي تتفصل فيها طبقة الجلد نتيجة لضغوط الانكماش والتأزر (طرد السائل من مادة هلامية)، حيث يحدث تشكل تكهفات (تشبه أصابع اليد) نتيجة البطء في إزالة الخلط والتخثر البطيء للبوليميرات والتي تنتشر في الجزء السفلي من الفيلم، في النهاية بعد إزالة الخلط بشكل كامل تتشكل بنية الغشاء المتكونة من طبقتين، [طبقة سطحية تدعى الجلد (غنية بشبكة البوليميرات)، وطبقة فقيرة بشبكة البوليميرات والتي تشكل المسامات] [26]. تؤثر كل من درجة الحرارة واختيار المُحل واختيار البوليميرات ومكونات حمام التخثير (عادةً يكون ماء منزوع الأيونات) والمواد غير العضوية المضافة في التشكل المورفولوجي للغشاء المصنع بالإضافة إلى أدائه [27].

2. أهداف البحث

تصنيع أغشية بولي اكريلونتريل مُحسنة بـ $\text{TiO}_2(\text{NIPs})(\text{Arg})$ ، بطريقة انقلاب الطور المستحث بالغمر بغير المُحل، وتوصيفها بتقانة المجهر الالكتروني الماسح (SEM) Scanning Electron Microscop، وبتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) Energy-dispersive X-ray spectroscopy.

3. المواد ومنهجية البحث

1.3. المواد والأجهزة المستعملة

تم تصنيع الأغشية المُستعملة في هذا البحث وتحسينها بحبيبات نانوية لثنائي أوكسيد التيتانيوم من نوع الأناتاز بنقاوة 100% مُحضرة مخبرياً بطريقة السول جل ومُعدله سطحياً بالأرجنين [28]، بولي اكريلو نتريل polyacrylonitrile (PAN) رقم تسجيل (9-14-25014) بمتوسط وزن جزيئي 150000 gr/mol، بولي فينيل بيروليدون (poly [1-vinyl-2-pyrrolidon] (PVP) من شركة (Merck) المانيا، N,N-ثنائي ميثيل فورم أميد N,N-Dimethylformamide (DMF) من شركة (Sigma-Aldrich) بدرجة نقاوة 99.8%، ماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير.

وصفت الأغشية مورفولوجياً باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope (SEM) المُصنع من قبل شركة Tescan موديل Vega 2 lmu (جمهورية التشيك) ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) المصنع من قبل شركة (Ametek) (امريكا) ضمن شروط (ضغط 10^{-10} بار وبتوتر كهربائي عالي قدرة 30KV). جميع التحاليل أُجريت في هيئة الطاقة الذرية بدمشق.

2.3. منهجية البحث

1.3.3. تحضير المزيج البوليميري مع حبيبات ثاني أوكسيد التيتانيوم النانوي المُعدل بالأرجنين بنسب مختلفة

حُضرت أربعة مزائج بوليميرية لتصنيع أربعة أنواع من الأغشية (M0, M1, M2, M3)، وضع حوالي 40% من المُحل N,N-ثنائي ميثيل فورمايد (DMF) في بيشر يحتوي على خلط مغناطيسي، أُضيف إليها ببطء بولي اكريلو نتريل polyacrylonitrile (PAN)، ثم أُضيف المزيد من المُحل مع إضافة (PAN)، يلي ذلك إضافة بولي فينيل بيروليدون poly [1-vinyl-2-pyrrolidon] (PVP)، وبعدها توضع الكمية المتبقية من المُحل، ثم يُضاف بعد ذلك الماء منزوع الأيونات ويستمر الخلط لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 60°C حتى الحصول على محلول أصفر شفاف متجانس لا يحتوي على أي تكتلات [29]. تضاف (0.1، 0.3، 0.5) من حبيبات $\text{TiO}_2(\text{NPs})(\text{Arg})$ إلى المزائج الأربعة المُحضرة السابقة جدول (1).

توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل

جدول (1): النسب المئوية للمواد الداخلة في تصنيع الأغشية

رمز الغشاء	(PAN)%	(PVP)%	(DMF)%	(H ₂ O)%	TiO ₂ (NPs)(Arg)%
M0	11%	7%	80.1%	1.9%	0%
M1	11%	7%	80%	1.9%	0.1%
M2	11%	7%	79.8%	1.9%	0.3%
M3	11%	7%	79.6%	1.9%	0.5%

يستمر الخلط لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة المختبر حتى الحصول مزائج خالية من التكتلات ذات لون حليبي مصفر.

2.3.3. تشكيل الأغشية بطريقة انقلاب الطور المستحث بغير المُحل:

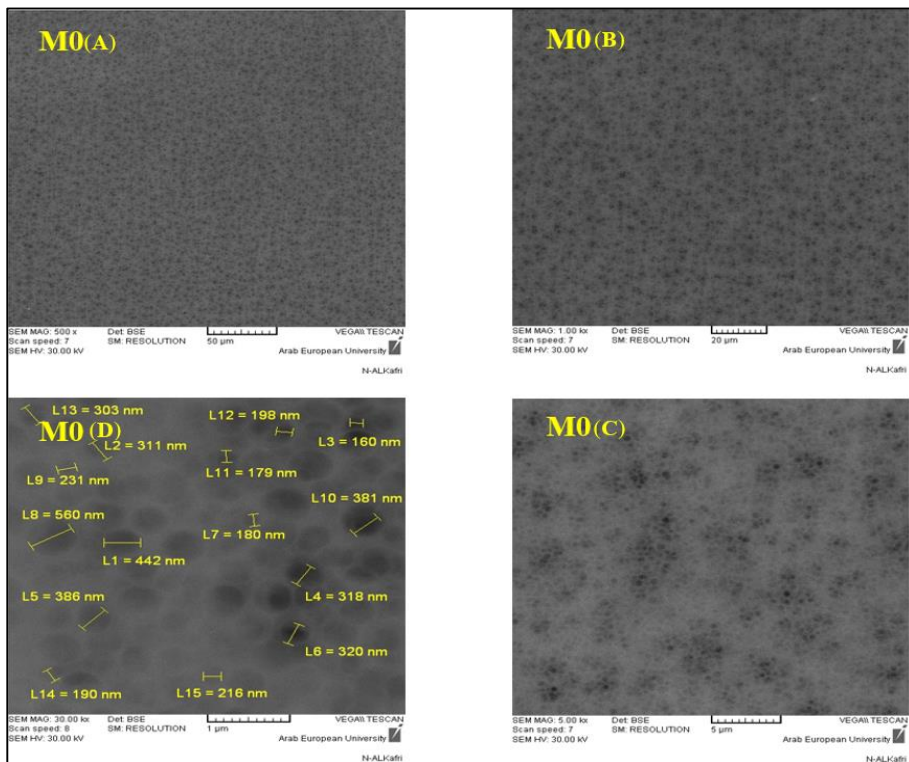
صُنعت الأغشية في مخابر المعهد العالي للبحوث البيئية- جامعة اللاذقية عام 2024، بثخانة 150 ميكرومتر، حيث يُصب المزيج البوليميري المتجانس على لوح زجاجي، ثم يقشط باستعمال سكين قشط (السكين مُصنعة من الستانلس ستيل نوع Elco meter 3850 التي يمكن معايرتها بدقة 10µm لتحديد سماكة الغشاء المراد تصنيعه)، يُخثر المزيج المتجانس بطريقة انقلاب الطور من خلال غمر اللوح الزجاجي ضمن محلول التخثير المُحضر من (70% ماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير و30% من المُحل DMF) [29].

بعد أن يتشكل الغشاء يُنقل إلى حوض يحتوي ماء منزوع الأيونات للتخلص من بقايا المُحل. تُحفظ الأغشية في أكياس من النايلون مغلقة بإحكام ومضاف لها القليل من ماء منزوع الأيونات ثنائي التقطير لحفظها رطبة إلى حين استعمالها.

4. النتائج والمناقشة

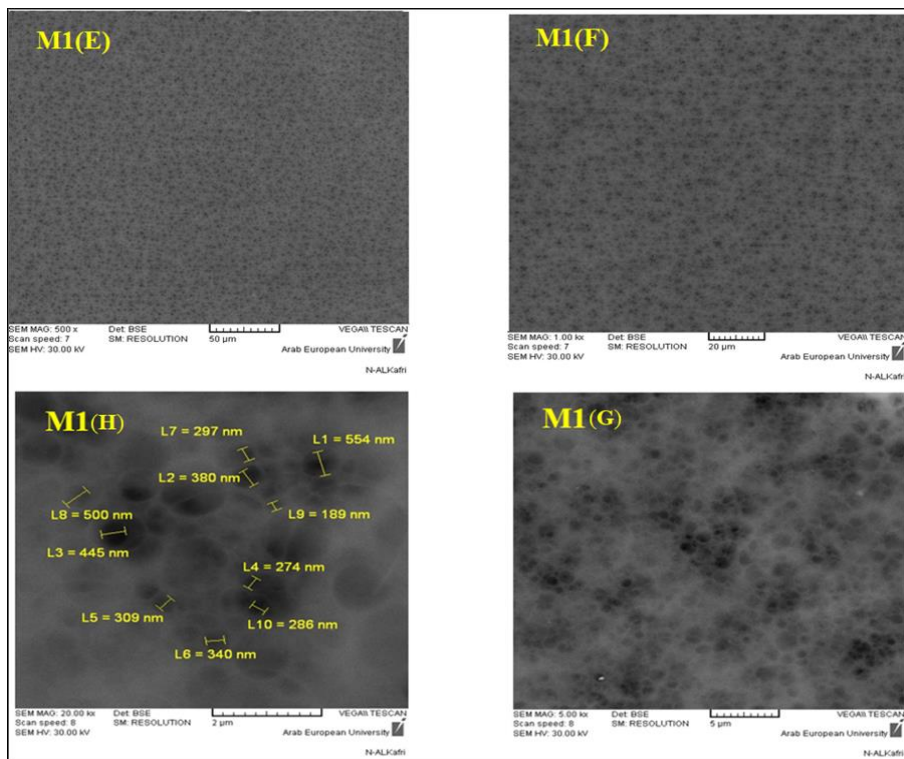
1.4. دراسة صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لسطح الأغشية المصنعة

لدراسة التفاصيل المورفولوجية للأغشية المصنعة، جففت في الهواء للتخلص من الماء الموجود ضمن الأغشية، ثم وضعت في وعاء يحتوي على غاز مميّع من الأزوت، كُسرت الأغشية باليد عند تجمدها، ووضعت في حجرة (المفرغة من الهواء) المجهر الإلكتروني الماسح، ثم أُخذت صور مورفولوجية الأشكال (5.4.3.2). دُرست مورفولوجية السطح العلوي للأغشية المصنعة بإضافات مختلفة من TiO₂(NPs)(Arg).

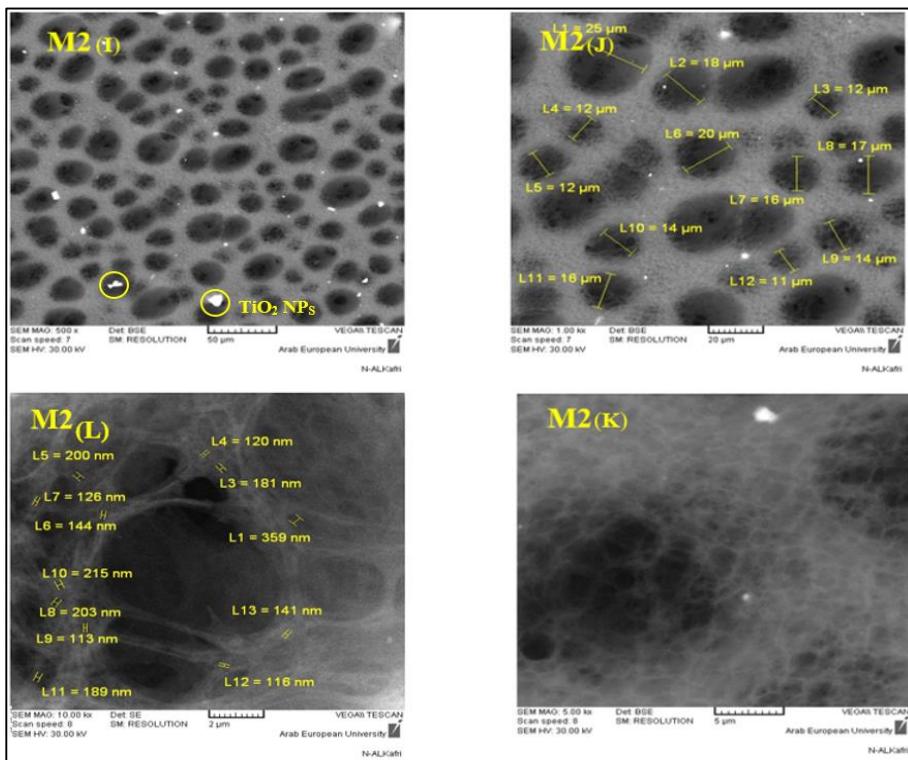


الشكل (2): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء M0 وابعادها.

توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل

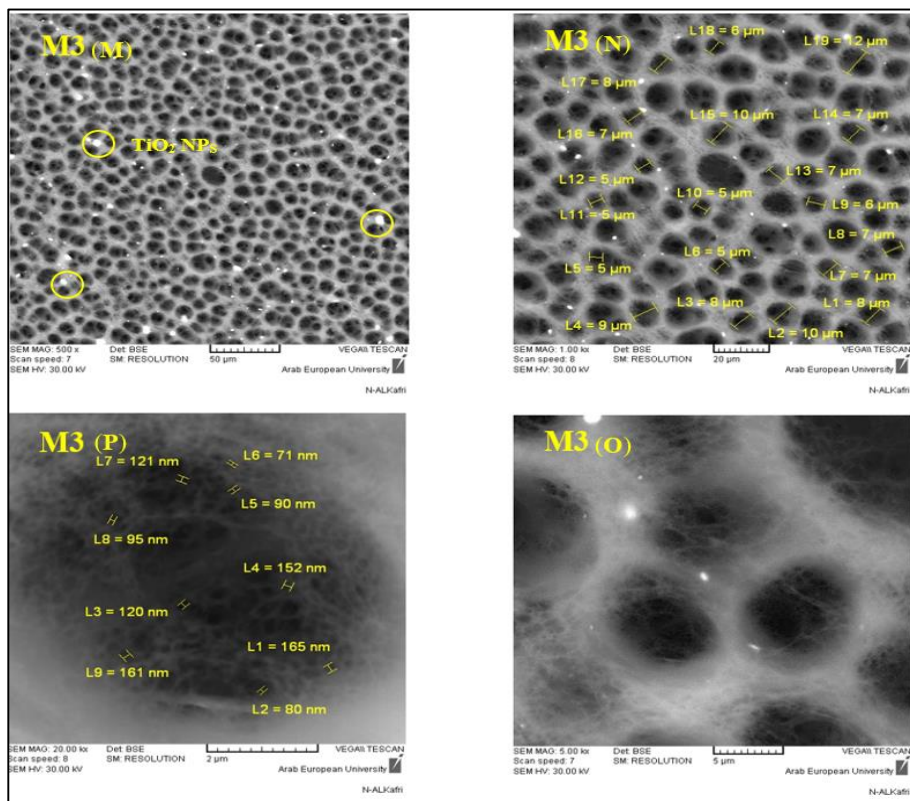


الشكل (3): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء M1 وأبعادها.



الشكل (4): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء M2 وابعادها.

توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل



الشكل (5): صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لمسامات السطح العلوي للغشاء 3M وابعادها.

تُظهر الأشكال (5,4,3,2) أن الأغشية لها أسطح كثيفة، يعود ذلك بسبب إزالة الخلط السريع أثناء عملية انقلاب الطور [30]، وهذه الأسطح لا تحتوي على عيوب (أي أن نسب المواد من $\text{PAN/PVP/H}_2\text{O/TiO}_2(\text{NPs})$ أعطت أغشية جيدة جاهزة لاختبار كفاءتها)، بالإضافة لاحتواء أسطح (M2,M3) على آثار لتكتلات عشوائية من $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ الصور (M2,I,J)، مقارنةً بالغشاء (M0) غير المُحسن بـ $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ الصور (M0(A,B,C))، كما لم يظهر الغشاء (M1) أي تكتلات من $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ الصور (E,F,G). يرجع توزيع $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ على سطح الأغشية (M1) بشكل متجانس وتكتلها في (M2,M3)، بسبب حركتها أثناء عملية إزالة الخلط والتي يمكن توضيح آليتها كما يلي: يكون المزيج البوليميري المتجانس والمستقر الذي يحتوي على المُحل دي ميتيل فروم أميد (قابل للذوبان بالماء) على تلامس مباشر مع محلول التخثير، وعند غمر اللوح الزجاجي في حوض التخثير الذي يحتوي على الماء منزوع الأيونات (غير المُحل) للمزيج البوليميري،

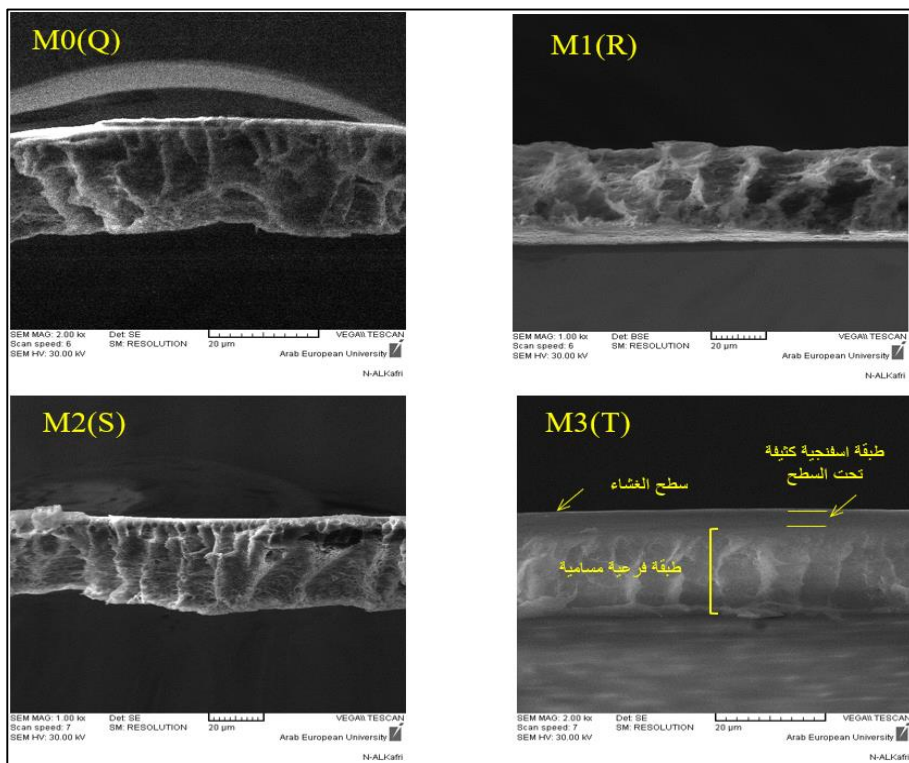
يحصل عملية استبدال بين المُحل وغير المُحل وبالتالي خروج دي ميتيل فروم أميد من مصفوفة المزيج البوليميري وانتشاره إلى حمام التخثير، هذا الانتشار يعمل على انتشار $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ باتجاه السطح [31]، وكلما زادت $\text{TiO}_2(\text{NPs})\%$ في المزيج البوليميري زاد تكتلها على سطح الأغشية المصنعة.

تظهر الصور المأخوذة بتقانة (SEM) الأشكال (2,3,4,5)، تشكل عدد كبير من المسامات غير المتماثلة وبأبعاد مختلفة، حيث تراوحت أبعاد المسامات بالنسبة للأغشية $\text{M0}(160-560)\text{nm}$ الصورة $\text{M0}(\text{D})$ $\text{M1}(189-554)\text{nm}$ الصورة $\text{M1}(\text{H})$ $\text{M2}(12-25)\mu\text{m}$ الصورة $\text{M2}(\text{J})$ $\text{M3}(3-12)\mu\text{m}$ الصورة $\text{M3}(\text{N})$ ، يلاحظ من الصور $\text{M0}(\text{D})$ ، $\text{M1}(\text{H})$ ، أن الأغشية (M1 ، M0) أغشية ميكروية لان أبعاد مساماتها بين $100-1000\text{nm}$ [32]، لكن لوحظ في الصور $\text{M2}(\text{J})$ والصورة $\text{M3}(\text{N})$ أن أبعاد المسامات أكبر من 1000nm أي زيادة أبعاد المسامات السطحية مع زياه نسبة إضافة $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ M2 $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ ، يعلل ذلك أن $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ المضافة للمزيج البوليميري وأثناء عملية إزالة الخلط يحدث انتشار لـ $\text{TiO}_2(\text{NPs})$ من المُحل إلى غير المُحل (حمام التخثير) مما ساهم في زيادة ابعاد مسام الأغشية [33]. لوحظ أيضاً وجود للمسامات الصغيرة الصور $\text{M2}(\text{K,L})$ ، $\text{M3}(\text{O,P})$ والتي ابعاد المسامات $113-359\text{nm}$ الصورة $\text{M2}(\text{L})$ و $71-165\text{nm}$ الصورة $\text{M3}(\text{P})$ ، تبين أن الغشاء M2 غشاء ميكروي والغشاء M3 غشاء غير متماثل ميكروي وفائق الترشيح $10-100\text{nm}$ [32]، أي أن إضافة 0.5% من الحبيبات النانوية زاد من عد المسامات الصغيرة [33]. لكن يكفي أن يكون الغشاء ميكروي لاستبعاد الهيدروكربونات من الماء، وبالتالي يمكن القول أن الأغشية الأربعة المصنعة هي أغشية قادرة على لاستبعاد الهيدروكربونات من الماء [10].

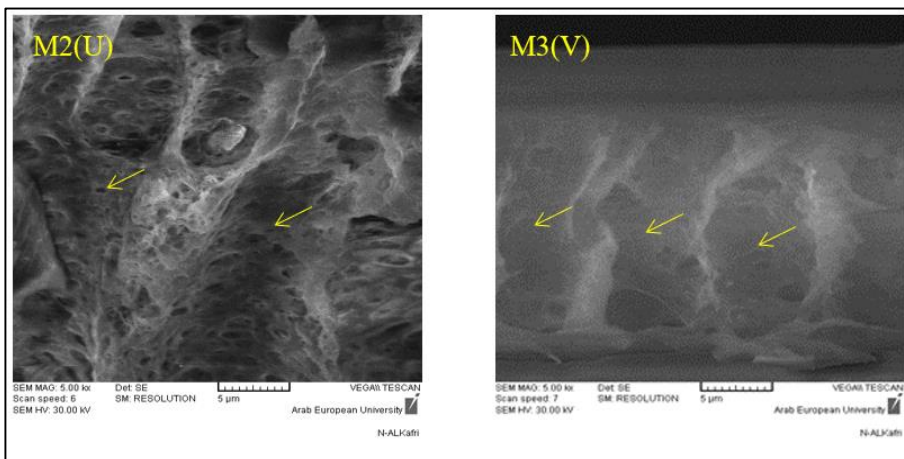
2.4. دراسة صور المقطع العرضي للأغشية المصنعة بتقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

أُخذت أيضاً صور مورفولوجية للمقطع العرضي لتوضيح تكهفات للأغشية المصنعة بتكبير $20\mu\text{m}$ وبتوتر كهربائي 30KV الشكليين (6,7)

توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل



الشكل (6): صور المقطع العرضي المأخوذة بواسطة تقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية المصنعة



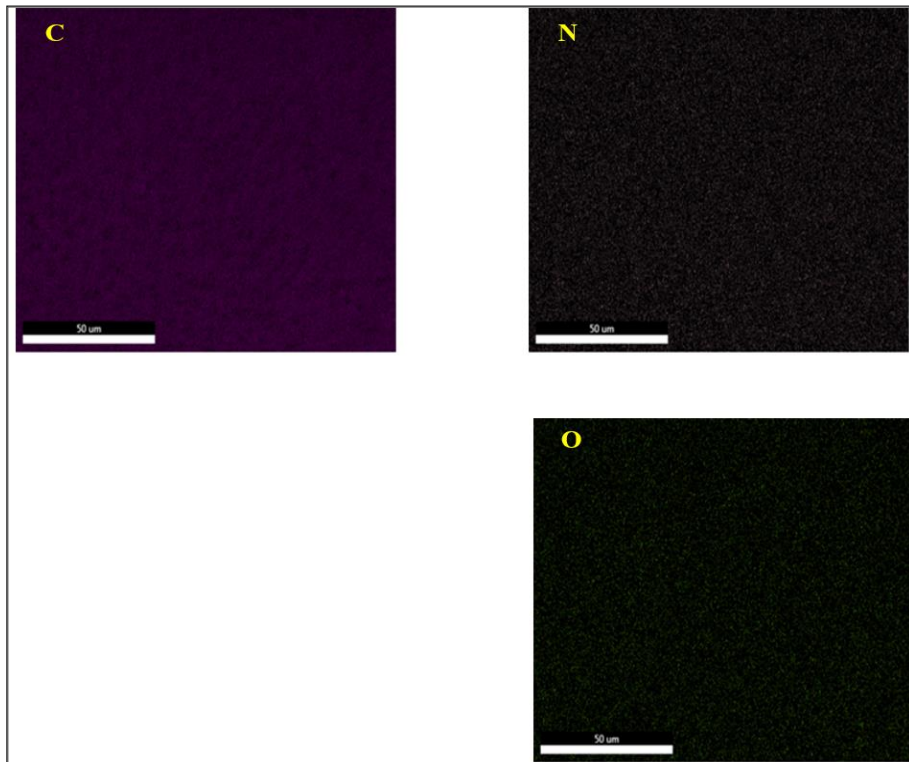
الشكل (7): صور التكهفات التي تشبه الأصابع للمقطع العرضي والمأخوذة بواسطة تقانة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية (M2, M3)

ينتج عن تصنيع الأغشية بطريقة انقلاب الطور (NIPs) بنية غير متماثلة مكونة من ثلاث طبقات (طبقة السطح، طبقة كثيفة تحت السطح، طبقة فرعية مسامية تحتوي على تكهفات). تتكون الطبقة تحت السطح بعد التصلب السريع للسطح بفعل إزالة الخلط الفوري والناجم من انتشار المُحل (DMF) خارج مصفوفة المزيج البوليميري المتجانس والمستقر إلى حمام التخثير، حيث أن اختلاف معدل التبادل الانتشاري بين المُحل /غير المُحل يتحكم في ثخانة هذه الطبقة، كما هو موضح في صور الأغشية M0(Q), M1(R), M2(S) أن الطبقة تحت السطح رقيقة جداً وغير واضحة، يعزى ذلك الى أن معدل الانتشار الخارجي المُحل (DMF) خارج مصفوفة المزيج البوليميري أعلى من معدل الانتشار داخل الغشاء المتشكل مما سبب في انشاء طبقة إسفنجية تحت السطح رقيقة جداً وغير واضحة [34]، لكن لوحظت هذه الطبقة في الغشاء M3 الصورة M3(T)، يُعزى ذلك أنه عند إضافة 0.5% من $TiO_2(NPs)$ زادت من لزوجة محلول البوليميري المتجانس المستقر [35] هنا $TiO_2(NPs)$ قللت من معدل التبادل الانتشاري بين المُحل (DMF) والماء منزوع الأيونات (حمام التخثير) مما أدى إلى تأخر عملية إزالة الخلط، لذلك انتقل التشكل المورفولوجي من البنية المسامية التي تشبه الأصابع إلى البنية الكثيفة التي تشبه الإسفنج [36]، في حين تتكون الطبقة الفرعية المسامية من تكهفات واضحة لجميع الأغشية المصنعة والتي يمكن أيضاً التحكم في مورفولوجيتها من خلال التحكم في معدل انتشار المُحل/غير المُحل. فعندما يكون معدل تدفق الانتشار المتبادل (المُحل/غير المُحل)

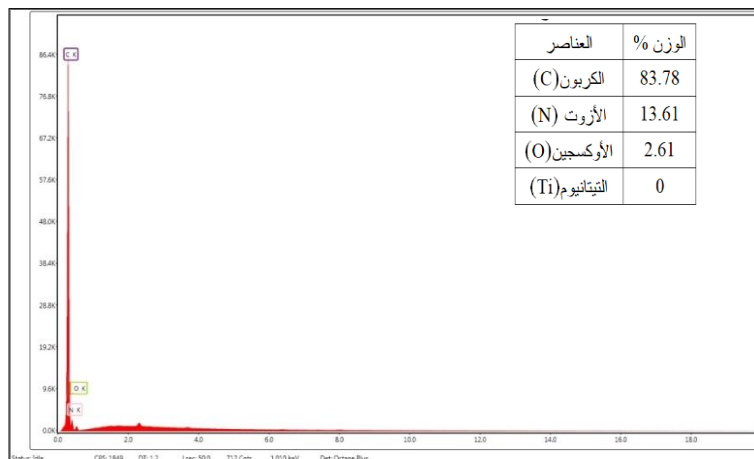
سريع يحدث فصل فوري مع تكوين بنية تكهفيه غير متجانسة (تجاويف عشوائية غير واضحة الجدران) الشكل (6) الصور $M_0(Q)$ ، $M_1(R)$ ، لكن إذا كان معدل تدفق الانتشار المتبادل (المُحل/غير المُحل) منخفضاً بما يكفي لتكون مرحلة إزالة الخلط متأخر، تتشكل بنية فراغية تشبه أصابع اليد، حيث يلاحظ بنية تكهفيه مستمرة وواضحة الجدران كما في الصور $M_2(U)$ ، $M_3(V)$ الشكل (7)، لذلك يمكن القول إن إضافة % (0.3، 0.5) من $TiO_2(NPs)$ ساهم في تشكيل بنية فراغية تشبه الأصابع واضحة الجدران [37]، [19]. بشكل عام يتأثر تدفق الماء عبر الغشاء بكل من الطبقة الكثيفة تحت السطح (الأكثر مقاومة للتدفق) والطبقة الفرعية المسامية (الأقل مقاومة للتدفق) حيث لوحظ من صور المقطع العرضي للأغشية الأربعة أن ثخانة الطبقة الفرعية المسامية أكبر من سمك الطبقة الكثيفة تحت السطحية وهذه النتيجة مشابهة لدراسة [38].

3.4. دراسة التركيب العنصري للأغشية المُصنعة بمطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

أُخذت صور بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة الأشكال (8، 10، 12، 14) من أجل فهم توزيع العناصر المكونة لسطوح الأغشية ونسبتها المئوية خاصةً بالنسبة لـ $TiO_2(NPs)$.

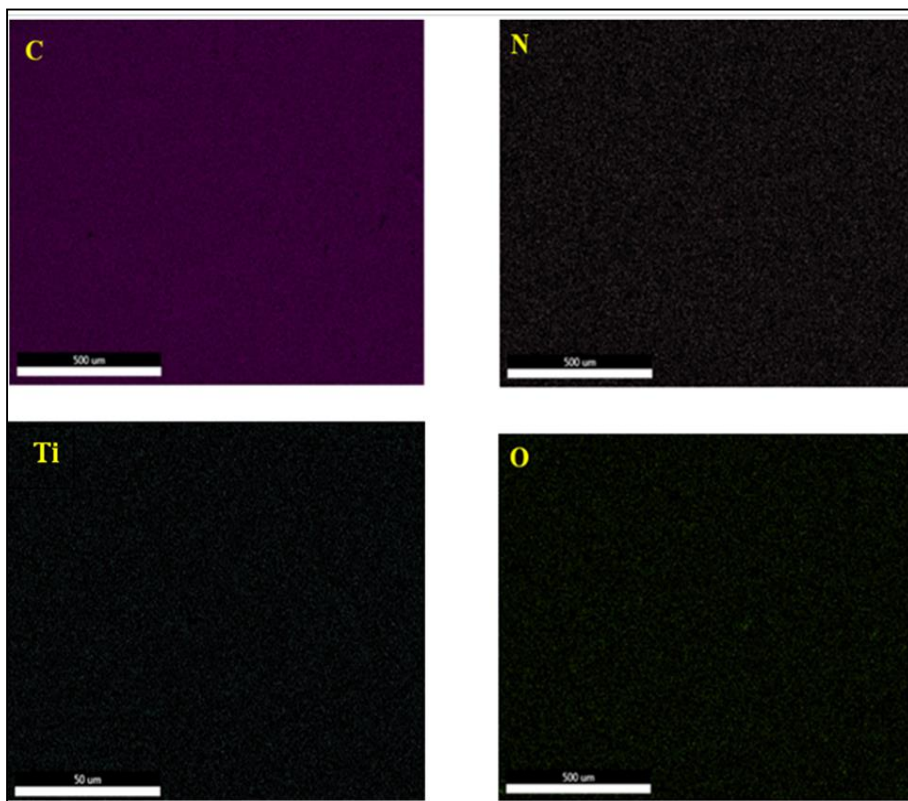


الشكل (8): صور توزيع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M0) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

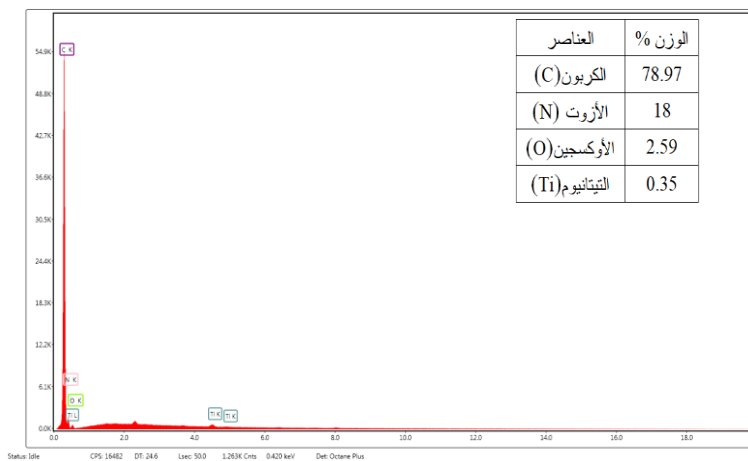


الشكل (9): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M0 ونسبتها المئوية

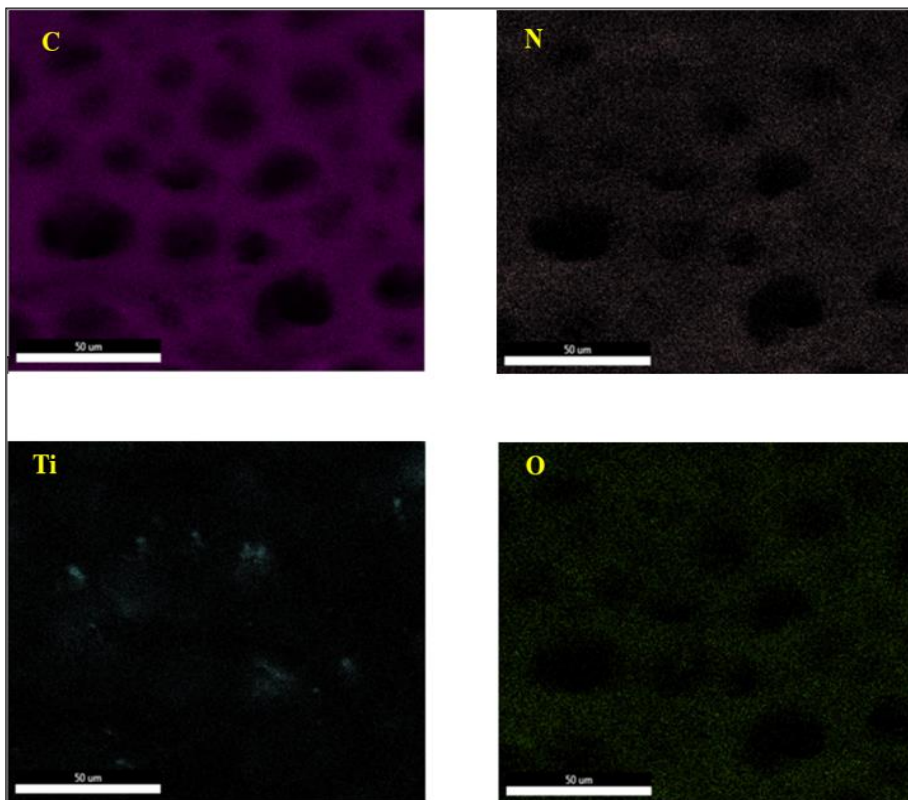
توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل



الشكل (10): صور توزيع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M1) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)



الشكل (11): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M1 ونسبتها المئوية

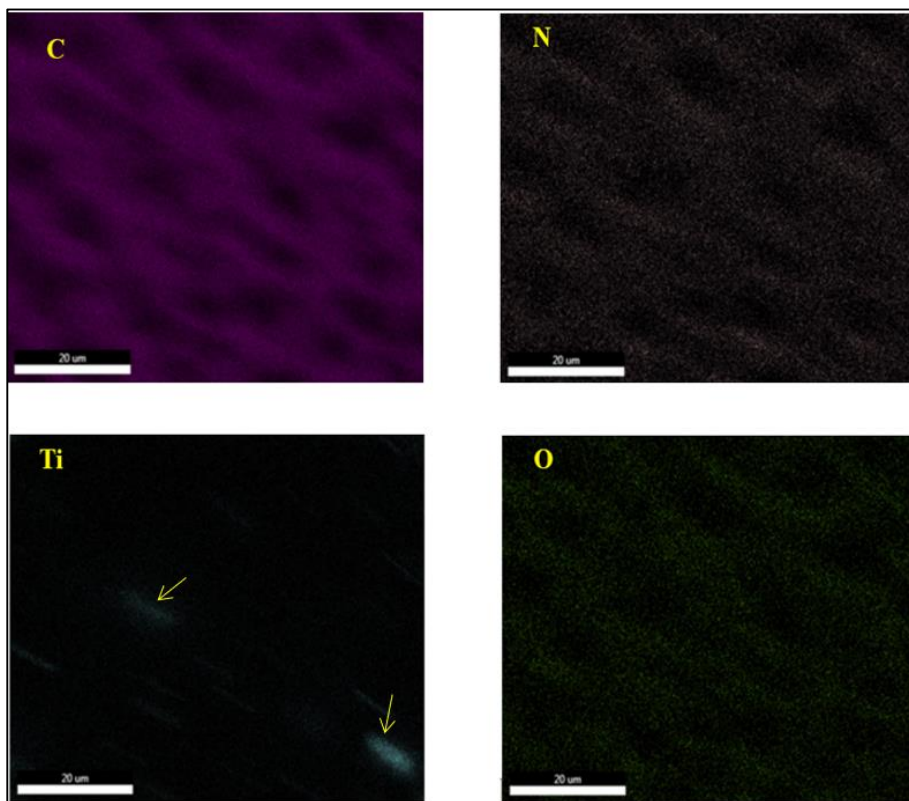


الشكل (12): صور توزيع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M2) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)

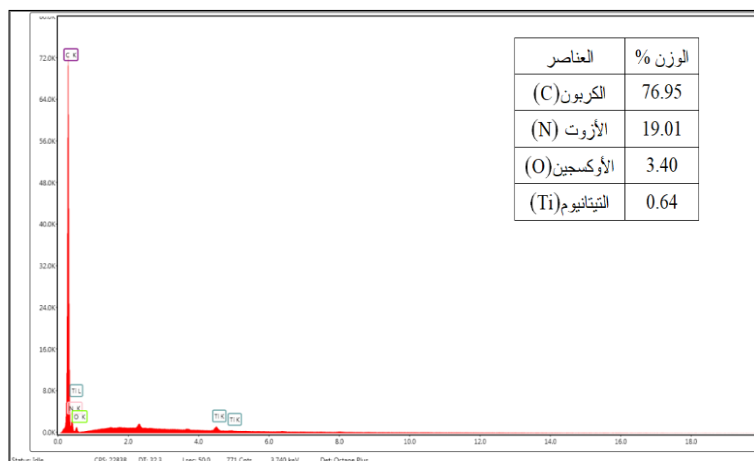


الشكل (13): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M2 ونسبتها المئوية

توصيف أغشية بولي اكريلو نتريل المُحسنة بحبيبات ثنائي أوكسيد التيتانيوم النانوي والمُصنعة بطريقة انقلاب الطور المُستحث بغير المُحل



الشكل (14): صور توزيع العناصر الكيميائية لمكونات الغشاء (M3) المأخوذة بتقانة مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS)



الشكل (15): طيف تقانة الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDXS) للعناصر المكونة للغشاء M3 ونسبتها المئوية

بينت تقانة (EDXS) الشكل (10) أن إضافة 0.1% $TiO_2(NPs)(Arg)$ للمزيج البوليميري المتجانس والمُشكل للغشاء (M1)، أدى إلى توزيع متجانس لـ (Ti) والعائد لـ $TiO_2(NPs)$ دون وجود تكتلات وبنسبة مئوية (0.35) الشكل (11)، لكن ساهم إضافة المزيد من $TiO_2(NPs)(Arg)$ (0.5, 0.3) % للمزيج البوليميري المتجانس المشكل للأغشية (M3,M2) ظهور تكتل وتوزيع غير متجانس لـ (Ti) والعائد لـ $TiO_2(NPs)$ على سطح ومسام الأغشية (M3,M2) الأشكال (14,12) وينسب مئوية على الترتيب (0.55, 0.64)، وبالتالي كلما زاد النسبة المئوية المضافة للمزيج البوليميري سيزداد تكتل $TiO_2(NPs)$ على سطح الأغشية [30].

تبين تقانة (EDXS) أيضاً الأشكال (14,12,10,8) احتواء الأغشية على نسب مختلفة من العناصر (O,N,C) حسب الترتيب $M0(2.61, 13.61, 83.78)\%$ ، $M1(2.59, 18, 78.97)\%$ ، $M2(3.49, 13.99, 81.97)\%$ ، $M3(3.40, 19.01, 76.95)\%$

وهذه العناصر موزعة بشكل كثيف حول مسامات الأغشية.

5.الاستنتاجات

تعد طريقة (NIPS) من الطرق الناجعة في تصنيع أغشية بوليميرية مُحسنة بحبيبات نانوية، إذ بينت هذه الطريقة مدى تأثير $TiO_2(NPs)$ على التشكل المورفولوجي للأغشية المشكلة، والذي يؤثر على كفاءة وأداء هذه الأغشية أثناء عملية التصنيع. بينت صور (SEM) لسطح والمقطع العرضي وكذلك صور (EDXS)، أن إضافة 0.1% من $TiO_2(NPs)(Arg)$ أدت لتوزيع متجانس لـ $TiO_2(NPs)$ على سطح الغشاء دون تكتلها وبدون زيادة في أبعاد المسامات مقارنة بالغشاء (M0)، لكن عند إضافة (0.3,0.5) % من $TiO_2(NPs)(Arg)$ للمزيج البوليميري المشكل للأغشية (M2,M3) لوحظ توزيع عشوائي لـ $TiO_2(NPs)$ مع تكتلها على سطح الغشاءين وعلى داخل وجدران المسام، مع زيادة في أبعاد المسام، كما لوحظ تغير التكهفات العشوائية لتصبح تكهفات تشبه أصابع اليد واضحة الجدران مقارنة بالغشاءين (M0,M1)، لكن تبين أن إضافة (0.5%) الغشاء M3 ساهم في تشكل طبقة اسفنجية تحت السطح (طبقة مقاومة للترشيح) مقارنةً بالأغشية (M0,M1,M2).

6. قائمة المراجع

- [1] Qadir D, Mukhtar H, Keong LK.2017, Mixed Matrix Membranes for Water Purification Applications. Sep Purif Rev;46:62–80. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1196460>.
- [2] Saldarriaga-Norena H, Alfonso Murillo-Tovar M, Vergara-Sanchez J, Lopez Marquez R, Antonio Guerrero-Alvarez J, Ivonne Arias - Montoya M, et al. Sources,2019, Health Impact, and Environment Effect of Hydrocarbons.BY: Ince, Muharrem. Ince, Olcay Kaplan.Hydrocarbon Pollution and its Effect on the Environment .(pp. 1–7). London, United Kingdom: Intech Open.
- [3] Haider B, Ajib N, Zakieh R.2025, Improving the specification of wastewater coming out of Salamiyah wastewater treatment plant by using biological aerated filter, Civil and Architectural Engineering Sciences. 47:113–36.
- [4] Mohammadi L, Rahdar A, Bazrafshan E, Dahmardeh H, Susan MdABH, Kyzas GZ. 2020,Petroleum Hydrocarbon Removal from Wastewaters: A Review. Processes8:447. <https://doi.org/10.3390/pr8040447>.
- [5] Lalia BS, Kochkodan V, Hashaikheh R, Hilal N. 2013,A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. Desalination;326:77–95. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>.
- [6] Khulbe KC, Feng C, Matsuura T. 2010,The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. J Appl Polym Sci;115:855–95. <https://doi.org/10.1002/app.31108>.
- [7] Purkait MK, Sinha MK, Mondal P, Singh R. 2018,Introduction to Membranes. Interface Sci. Technol., vol. 25, Elsevier;, p. 1–37. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00001-2>.
- [8] Abdalla O, Wahab MA, Abdala A. 2021,Fabrication of Graphene Oxide-Based Membranes and their Applications in Water Treatment. Curr Pharm Biotechnol;22:1686–704. <https://doi.org/10.2174/1389201021666201020162604>.

- [9] Gupta A, Sharma V, Mishra PK, Ekielski A. 2022,A Review on Polyacrylonitrile as an Effective and Economic Constituent of Adsorbents for Wastewater Treatment. *Molecules*;27:1–40.
- [10] Wang S, Pang M, Wen Z. 2022,The structure and property of polyacrylonitrile-based microfiltration membranes for oil-water emulsion separation. *J Ind Text*;51:8788S-8803S.
<https://doi.org/10.1177/15280837221107164>.
- [11] Lohokare HR, Kumbharkar SC, Bhole YS, Kharul UK. 2006,Surface modification of polyacrylonitrile based ultrafiltration membrane. *J Appl Polym Sci*;101:4378–85.
<https://doi.org/10.1002/app.23917>.
- [12] Güneş-Durak S, Ormancı-Acar T, Tüfekci N. 2018,Effect of PVP content and polymer concentration on polyetherimide (PEI) and polyacrylonitrile (PAN) based ultrafiltration membrane fabrication and characterization. *Water Sci Technol*;2017:329–39.
<https://doi.org/10.2166/wst.2018.142>.
- [13] Salim S, Al-Anbari R, Haider A. 2022,Polysulfone/TiO₂ Thin Film Nanocomposite for Commercial Ultrafiltration Membranes. *J Appl Sci Nanotechnol* 2022;2:80–9.
<https://doi.org/10.53293/jasn..4528.1121>.
- [14] Suleiman B, Ajib N. 2024,Improvement of Sedimentation Efficiency in Wastewater Treatment Plants;46:11–30.
- [15] Scharnagl N, Buschatz H. 2001,Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration. *Desalination*;139:191–8.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00310-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00310-1).
- [16] Mohamed Bazin M, Ahmad N, Nakamura Y. 2019,Preparation of porous ceramic membranes from Sayong ball clay. *J Asian Ceram Soc*;7:417–25. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1658339>.
- [17] Chmielewski AG. In: Sun Y, editor. *Radiat. 2017, Use Prod. Track Etched Membr.*, Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology; p. 416–45.
- [18] Komaladewi AAIAS, Aryanti PTP, Lugito G, 2018,Wayan Surata I, Gede Wenten I. Recent progress in microfiltration polypropylene

- membrane fabrication by stretching method. E3S Web Conf;67:03018. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186703018>.
- [19] Jung JT, Kim JF, Wang HH, Di Nicolo E, Drioli E, Lee YM. 2016,Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS). J Membr Sci;514:250–63. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.069>.
- [20] Liu F, Hashim NA, Liu Y, 2011,Abed MRM, Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. J Membr Sci;375:1–27. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>.
- [21] Aburabie J, Villalobos LF, Peinemann K. 2017,Composite Membrane Formation by Combination of Reaction- Induced and Nonsolvent- Induced Phase Separation. Macromol Mater Eng;302:1700131. <https://doi.org/10.1002/mame.201700131>.
- [22] Kim JF, Jung JT, Wang HH, Lee SY, Moore T, Sanguineti A, et al. 2016,Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods. J Membr Sci;509:94–104. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.050>.
- [23] Venault A, Chang Y, Wang D-M, Bouyer D. 2013,A Review on Polymeric Membranes and Hydrogels Prepared by Vapor-Induced Phase Separation Process. Polym Rev;53:568–626. <https://doi.org/10.1080/15583724.2013.828750>.
- [24] Samuel AZ, Umapathy S, Ramakrishnan S. 2011,Functionalized and Postfunctionalizable Porous Polymeric Films through Evaporation-Induced Phase Separation Using Mixed Solvents. ACS Appl Mater Interfaces;3:3293–9. <https://doi.org/10.1021/am200735t>.
- [25] Matindi CN, Hu M, Kadanyo S, Ly QV, Gumbi NN, Dlamini DS, et al. 2021,Tailoring the morphology of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsions using TiO₂ nanoparticles. J Membr Sci;620:118868. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118868>.

- [26] Asad A, Sadrzadeh M, Sameoto D. 2019,Direct Micropatterning of Phase Separation Membranes Using Hydrogel Soft Lithography. Adv Mater Technol;4:1800384. <https://doi.org/10.1002/admt.201800384>.
- [27] Zahid M, Rashid A, Akram S, Rehan ZA, Razzaq W. 2018,A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. J Membr Sci Technol;08. <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000179>.
- [28] Franji A, Alia T, Sadegh M, Alwary L. 2025,Preparation and characterization of Arginine- modified titanium dioxide nanoparticles and their use in improving the antifouling of PAN/PVP membranes. Tishreen Univ J Eng Sci Ser;47:pp 1-25.
- [29] Nguyen QT, Le Blanc L, Neel J. 1985,Preparation of membranes from polyacrylonitrile—polyvinylpyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water—organic liquid mixtures. J Membr Sci;22:245–55. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81284-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81284-3).
- [30] Abu-Dalo MA, Al-Atoom MA, Aljarrah MT, Albiss BA. 2022, Preparation and Characterization of Polymer Membranes Impregnated with Carbon Nanotubes for Olive Mill Wastewater. Polymers;14:457. <https://doi.org/10.3390/polym14030457>.
- [31] Kusworo TD, Ariyanti N, Utomo DP. 2020,Effect of nano-TiO₂ loading in polysulfone membranes on the removal of pollutant following natural-rubber wastewater treatment. J Water Process Eng;35:101190. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101190>.
- [32] Aisueni FA, Oguon E, Hashim I, Gobina E. 2021,Characterization and evaluation of nanoparticles ceramic membrane for the separation of oil-in-water emulsion. In Proceedings of the ICANM 2021: 8th International conference and exhibition on advanced and nanomaterials 2021 (ICANM 2021), 9-11 August 2021, [virtual conference]. Ontario: ICANM, pages 17-26.
- [33] Yang Y, Zhang H, Wang P, Zheng Q, Li J. 2007,The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF

- UF membrane. J Membr Sci;288:231–8.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.019>.
- [34] Peng J, Su Y, Chen W, Shi Q, Jiang Z. 2010,Effects of Coagulation Bath Temperature on the Separation Performance and Antifouling Property of Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membranes. Ind Eng Chem Res;49:4858–64. <https://doi.org/10.1021/ie9018963>.
- [35] Homayoonfal M, Mehrnia MR, Mojtahedi YM, Ismail AF. 2013,Effect of metal and metal oxide nanoparticle impregnation route on structure and liquid filtration performance of polymeric nanocomposite membranes: a comprehensive review. Desalination Water Treat;51:3295–316.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.749055>.
- [36] Vatanpour V, Madaeni SS, Moradian R, Zinadini S, Astinchap B. 2011,Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. J Membr Sci;375:284–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.055>.
- [37] Gayatri R, Fizal ANS, Yuliwati E, Hossain MS, Jaafar J, Zulkifli M, et al. 2023,Preparation and Characterization of PVDF–TiO₂ Mixed-Matrix Membrane with PVP and PEG as Pore-Forming Agents for BSA Rejection. Nanomaterials;13:1023.
<https://doi.org/10.3390/nano13061023>.
- [38] Qin P, Han B, Chen C, Takuji S, Li J, Sun B. 2009,Poly (phthalazinone ether sulfone ketone) properties and their effect on the membrane morphology and performance. Desalination Water Treat;11:157–66. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.793>.

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من

أكسيدي الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخ

الحراري

فصل الحمود د. عبلة الزعبي أ.د. ناصر سعد الدين

ملخص :

تم تحضير أفلام رقيقة من أكسيدي الزنك والزركونيوم وتركيب مختلط لهما انطلاقاً من المحاليل الكيميائية لكلوريد الزنك $ZnCl_2$ وكلوريد الزركونيوم $ZrCl_4$ كماد بدء على ركائز من الزجاج العادي والكوارتز من أجل نسبة خلط للأكاسيد الأولية $1Zr:1Zn$ ومولية (1M) ودرجة حرارة ترسيب ثابتة عند $550^\circ C$ بطريقة البخ الحراري. تم تلدين الأفلام المحضرة عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $(700 - 1100)^\circ C$ بخطوة $100^\circ C$. لوحظ عند تحضير الأكسيد المختلط عند الدرجة $550^\circ C$ أن غالبية قمم الانعراج تعود لأكسيد الزنك وعدد قليل من قمم الانعراج لأكسيد الزركونيوم، وعند درجات حرارة $700^\circ C$ و $800^\circ C$ أظهرت الأفلام المحضرة انخفاض بعدد قمم الانعراج لأكسيد الزنك وازدياد قمم انعراج أكسيد الزركونيوم، حيث أظهر أكسيد الزركونيوم تبلور وفق بنية بلورية مكعبية. وفي المجال $(900 - 1100)^\circ C$ أظهر أكسيد الزركونيوم تحول طوري للبنية أحادية الميل. تم حساب ثابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للأكاسيد الأولية ZnO و ZrO_2 والمركبة الملدنة عند درجة الحرارة $1000^\circ C$ باستخدام علاقة ويلمسون - هول.

تمت دراسة أطيايف النفوذية للأفلام المحضرة والملدنة عند درجة حرارة $1000^\circ C$ ضمن مجال الأطوال الموجية $(300 - 1100)nm$. حسبت قيمة طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة المركبة وكانت مساوية لـ $E_g = 4.39eV$.

كلمات مفتاحية : تراكيب - أفلام رقيقة - البخار الحراري - المجال المحظور.

Study of Structural and Optical Properties of ZnO/ZrO₂ Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Method

Faisal Al-Hamoud, Dr. Abla Al-Zoubi, Dr. Nasser Saad Al-Din,

Abstract:

Thin films of zinc oxide (ZnO), zirconium oxide (ZrO₂), and their Composite were prepared using chemical solutions of zinc chloride (ZnCl₂) and zirconium chloride (ZrCl₄) as starting materials. These films were deposited on glass and quartz substrates using the spray pyrolysis method. The deposition was carried out for an initial oxide mixing ratio of 1:1, a molarity of 1M, and a constant deposition temperature of 550°C. The prepared films were then annealed at various temperatures within the range of (700 – 1100)°C, with a step of 100°C.

When the mixed oxide was prepared at 550°C, most of the diffraction peaks observed belonged to zinc oxide, with only a few peaks corresponding to zirconium oxide. At annealing temperatures of 700-800 °C, the prepared films showed a decrease in the number of zinc oxide diffraction peaks and an increase in zirconium oxide diffraction peaks. Zirconium oxide exhibited crystallization with a cubic crystal structure. In the range of (900 – 1100)°C, zirconium oxide showed a phase transformation to a monoclinic structure.

The lattice constants and unit cell volume were calculated for the primary oxides, ZnO, ZrO₂ and ZnO/ZrO₂ composite. The grain size of the ZnO/ZrO₂ composite annealed at 1000°C was calculated using the Williamson-Hall relation.

The transmittance spectra of the as-prepared and annealed films at 1000°C were studied in the wavelength range of 190-22500 nm. The calculated

forbidden band gap energy for the prepared composite films was found to be 4.39eV .

Keywords: composites - thin films - spray pyrolysis - band gap energy.

1 - مقدمة

لاقت أكاسيد المعادن اهتماماً خاصاً من العلماء نظراً لسهولة تصنيعها واستخداماتها الواسعة، كما تعتبر الخصائص الفيزيائية والمغناطيسية والضوئية والكيميائية المختلفة لأكاسيد المعادن ذات أهمية كبيرة لأنها حساسة للغاية للتغيير في التركيب والبنية. تدخل هذه الأكاسيد في صناعة أنصاف النواقل والبطاريات والحساسات الغازية والسيراميك وتستخدم كمواد فائقة الناقلية وتستخدم أيضاً كمحفزات كيميائية في التفاعلات العضوية وتساعد خصائصها الضوئية في استخدامها كحساسات ضوئية [1,2].

حظيت المركبات المكونة من أكاسيد معدنيين باهتمام كبير في الأبحاث المختلفة لأنها تمتلك خصائص فيزيائية وكيميائية محسنة مقارنة بالأكاسيد النقية. عادةً ما تعزز المركبات النشاط التحفيزي الضوئي، وتنتج أطواراً بلورية جديدة ذات خصائص مختلفة تماماً عن الأكاسيد الأصلية، وتزيد أيضاً من استقرار الطور البلوري للنشط ضوئياً [3].

يُعد أكسيد الزنك أحد أكثر أكاسيد المعادن شيوعاً بسبب خصائصه الضوئية والكهربائية الهامة بالإضافة إلى سهولة تصنيعه وتكلفة إنتاجه المنخفضة. يتميز ZnO بامتصاصية عالية في المجال المرئي من الطيف، وعرض المجال المحظور له (3.37eV)، عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ارتباط أكسيتونية تبلغ (60 meV)، وهذا يجعله يدخل في تطبيقات متنوعة مثل الخلايا الشمسية والحساسات الغازية والكواشف الضوئية [2,3,4,5].

إن أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) المعروف باسم الزركونيا، هو نصف ناقل من النوع n ، تتراوح قيمة المجال المحظور له بين (5eV و 5.5eV)، ويتميز باستقرار كيميائي وحراري جيد. نظراً

لخصائصه الهامة، يُستخدم ZrO_2 على نطاق واسع في الحساسات الغازية والسيراميك، وأيضاً كحفاز في التفاعلات الكيميائية [3,5,6].

تم في السنوات الأخيرة الماضية تحضير أفلام رقيقة من الأكاسيد المختلطة بطرائق مختلفة منها تقنية السول - جل ($sol-gel$) والترسيب بالدوران ($spin coating$) والبخ الحراري [4,7]. تعد طريقة البخ الحراري ($spray pyrolysis$) من أهم هذه الطرائق والتقنيات في الترسيب والتي تعتمد على التفاعل مع سطح الركيزة، وتطبق بشكل واسع في تحضير أكاسيد مختلطة على شكل أفلام رقيقة ، وذلك يعود لكونها من أكثر الطرائق سهولةً في التطبيق ولأن تجهيزاتها أقل كلفةً بالمقارنة مع تجهيزات الطرائق الأخرى، حيث يمكن من خلال طريقة البخ الحراري التحكم بنسبة الخلط والحصول على أفلام رقيقة بنقاوة جيدة، كما يمكن إضافة شوائب مختلفة النوع والتركيز وتغيير شروط الترسيب كنوع الركيزة المستخدمة ودرجة حرارتها وتركيب المحلول ومعدل تدفقه والمسافة بين فوهة البخ والركيزة للحصول على أفلام رقيقة ذات خصائص ضوئية وكهربائية بمواصفات معينة، بالإضافة إلى كل ذلك فإن طريقة البخ الحراري تعد من الطرائق الاقتصادية الأقل تكلفةً. كما أنها تتم وفق شروط الضغط الجوي ولا تحتاج إلى ضغوط منخفضة [8,9].

2. أهداف البحث

يهدف البحث إلى:

- 1- تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم وأفلام رقيقة مركبة من الزنك والزركونيوم بنسبة $1ZnO:1ZrO_2$ انطلاقاً من أملاح الأكاسيد الأولية.
- 2 - تلدين الأفلام المركبة المحضرة عند درجات حرارة مختلفة للتأكد من إمكانية حدوث محلول صلب بين أكسيد الزنك والزركونيوم
- 2- دراسة الخصائص البنيوية للأفلام الرقيقة المحضرة الأولية والمركبة.
- 3- دراسة الخصائص الضوئية للأفلام الرقيقة المحضرة.

3 - مواد وطرق البحث

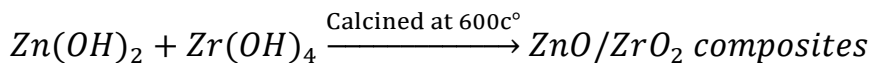
3- 1 - الأجهزة والمواد المستخدمة

- 1 - جهاز ترسيب الأفلام الرقيقة يعتمد طريقة البخ (*Spray pyrolysis*) في الترسيب.
- 2 - جهاز انعراج الأشعة السينية (*PW1840*) ذو مصعد من الكوبالت إنتاج شركة (*PHILIPS*) متصل مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.
- 3 - جهاز تنظيف الشرائح بالأمواج فوق الصوتية نوع *Transsoni T 700/H*.
- 4 - جهاز المقياس الطيفي الضوئي (السيكتروفوتومتر) نوع *Jasco V-570 Double Beam* موصول مع حاسب.
- 5 - مرمدة لتلدين العينات نوع *CARBOLITE CWF 1200*.
- 6 - شرائح كوارتز وشرائح من الزجاج العادي ومواد كيميائية نقية هي كلوريد الزنك $ZnCl_2$ نقاوته 98% وكلوريد الزركونيوم $ZrCl_4$ نقاوته 99% وإيثانول نقاوته 99.9%.

3- 2 - تحضير العينات

استخدمت ركائز من الكوارتز وأخرى من الزجاج العادي تم تنظيفها باستخدام تقنية الأمواج فوق الصوتية بواسطة الجهاز (*Transsonic T 700/H*)، ثم غسلت بحمض كلور الماء الممدد. بعد ذلك تم غسلها بالكحول والماء المقطر بشكل جيد حتى الحصول على قطرة مستمرة على سطح الركيزة.

تم تحضير أفلام أكسيد الزنك باستخدام محلول كلوريد الزنك بمولية $1\ M$ كمحلول البدء وأكسيد الزركونيوم باستخدام كلوريد الزركونيوم بمولية $1\ M$.
تم تحضير محلول الأكسيد المختلط وذلك انطلاقاً من محاليل الأكاسيد الأولية وفق النسبة التي تحقق معادلة التفاعل وهي $1Zn: 1Zr$ [10].



تم حل 1.36 gr من الملح $ZnCl_2$ في خليط من الماء المقطر والإيثانول بنسبة 3: 7 وحجم 10 ml. تم إضافة قطرات من حمض كلور الماء لزيادة شفافية المحلول. بعد ذلك تم

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخ الحراري

حل 2.33 gr من الملح $ZrCl_4$ في خليط من الماء المقطر والإيثانول بنسبة 7:3 وبحجم 10 ml. تم إضافة قطرات من حمض كلور الماء لزيادة شفافية المحلول. تم خلط المحلولين السابقين للحصول على محلول زركونات الزنك وذلك باستخدام خلاط مغناطيسي عند الدرجة $60C^\circ$ لمدة ساعة. بعد ذلك تم ترسيب الأفلام الرقيقة باستخدام تقنية البخ الحراري بواسطة جهاز البخ، حيث تم استخدام 20 ml من محلول زركونات الزنك. وضعت الركائز على بعد 30 cm من فوهة البخ وفي الضغط الجوي وكانت درجة حرارة الركائز $550C^\circ$. قدرت السماكة الوسطية للأفلام المحضرة بحوالي (500nm) حيث تم حسابها بالطريقة الوزنية من العلاقة (1) [11]:

$$t = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (1)$$

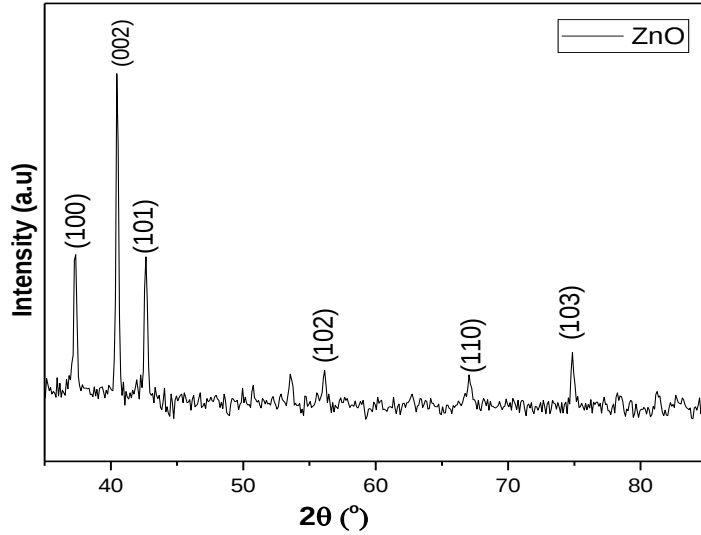
حيث أن: t : سماكة الفلم المحضر و Δm : الفرق في الكتلة قبل الترسيب وبعده و ρ : كثافة المادة و A : مساحة سطح العينة.

4 - النتائج والمناقشة

4-1 - الخصائص البنيوية للعينات المحضرة

4-1-1 - الخصائص البنيوية لأفلام الأكاسيد الأولية

تمت دراسة البنية البلورية للأفلام المحضرة من الأكاسيد الأولية لكل من أكسيد الزنك وأكسيد الزركونيوم باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD. يبين الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزنك المحضر.



الشكل (1) طيف انعراج الأشعة السينية لفيلم أكسيد الزنك المحضر.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأفلام أكسيد الزنك المحضرة في الشكل (1) بالمقارنة مع بنك المعلومات *JCPDS* (البطاقة 36-1451). تتوافق جميع القمم الموجودة في طيف انعراج الأشعة السينية مع القمم العائدة لأكسيد الزنك ZnO ، ولم يلاحظ وجود أي قمم تعود لأطوار أخرى [12]. تتبلور أفلام أكسيد الزنك المحضرة وفق بنية بلورية سداسية وتنتمي لمجموعة التناظر الفراغية $P6_3mc$. [13] بالاستفادة من قياسات انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد الزنك المحضرة تم تعيين القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a بعد حساب قيم d من قانون براغ [14].

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2)$$

يعطى البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية البلورية السداسية بالعلاقة الآتية [15]:

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

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة [14]:

$$V = \frac{\sqrt{3} \cdot a^2 \cdot c}{2} = 0.866a^2 \cdot c \quad (4)$$

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري

تم في البداية حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a لأكسيد الزنك من المستويات البلورية الموافقة للقارئ $(hk0)$ وكانت مساوية $a = 3.232^\circ A$ ومن ثم تم تعويضها في العلاقة (3) وحساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة c . يبين الجدول (1) قيم كل من قارئ ميلر و 2θ و d_{hkl} و a و c و V لأفلام أكسيد الزنك المحضرة.

الجدول (1)

$c(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	(hkl)
-	3.228	2.796	37.314	(100)
5.170	-	2.585	40.486	(002)
5.168	-	2.459	42.656	(101)
5.193	-	1.902	56.084	(102)
-	3.236	1.618	67.106	(110)
5.191	-	1.471	74.869	(103)
$a = 3.232(A^\circ)$, $c = 5.180(A^\circ)$ $V = 46.858(A^\circ)^3$				

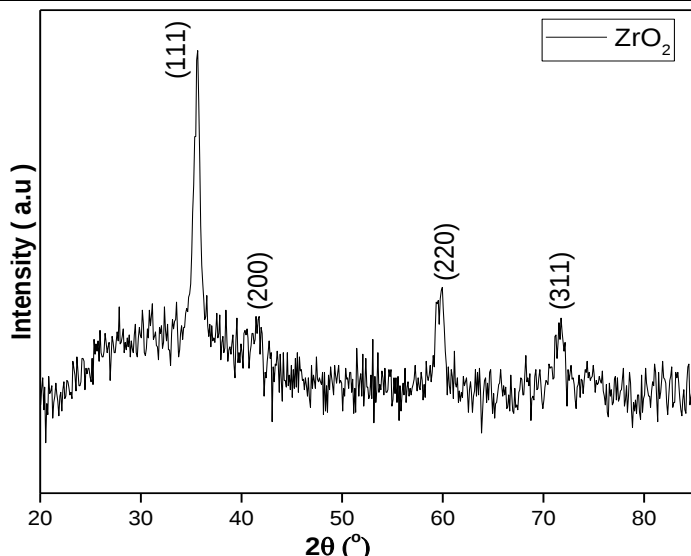
يبين الجدول (2) مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية لأكسيد الزنك المحسوبة في هذا العمل مع قيم البطاقة المرجعية ذات الرقم (36-1451) وبعض الاعمال العلمية.

الجدول (2)

$V(A^\circ)^3$	$c(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	العمل العلمي
46.858	5.180	3.232	هذا العمل
47.62	5.206	3.24	البطاقة المرجعية
46.58	5.195	3.218	[14]

نلاحظ أن قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة تتوافق بشكل جيد مع القيم المرجعية.

يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج لأفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة بالمقارنة مع بنك المعلومات JCPDS (البطاقة 0997-27) وكانت على النحو الآتي: (111) (200) (220) (311). تتوافق جميع القمم الموجودة في طيف انعراج الأشعة السينية مع القمم العائدة لأكسيد الزركونيوم ZrO_2 ولم يلاحظ وجود أي قمم تعود لأطوار أخرى [16,17].

تتبلور أفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة وفق بنية بلورية مكعبية وتنتمي للمجموعة الفراغية $Fm3m$. بالاستفادة من قياسات انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة تم تعيين القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a بعد حساب قيم d من قانون براغ المعادلة (2). يعطى البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية بالعلاقة الآتية [18]:

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

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً الذي يعطى بالعلاقة:

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

يبين الجدول (3) قيم كلٍ من 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام أكسيد الزركونيوم المحضرة.

الجدول (3)

$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	(hkl)
5.059	2.921	35.661	(111)
5.032	2.516	41.647	(200)
5.063	1.790	59.955	(220)
5.064	1.526	71.719	(311)
$a = 5.054(A^\circ) \quad V = 129.093(A^\circ)^3$			

يبين الجدول (4) مقارنة قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية لأكسيد الزركونيوم المحسوبة في هذا العمل مع قيم البطاقة المرجعية ذات الرقم (0997-27) وبعض الاعمال العلمية.

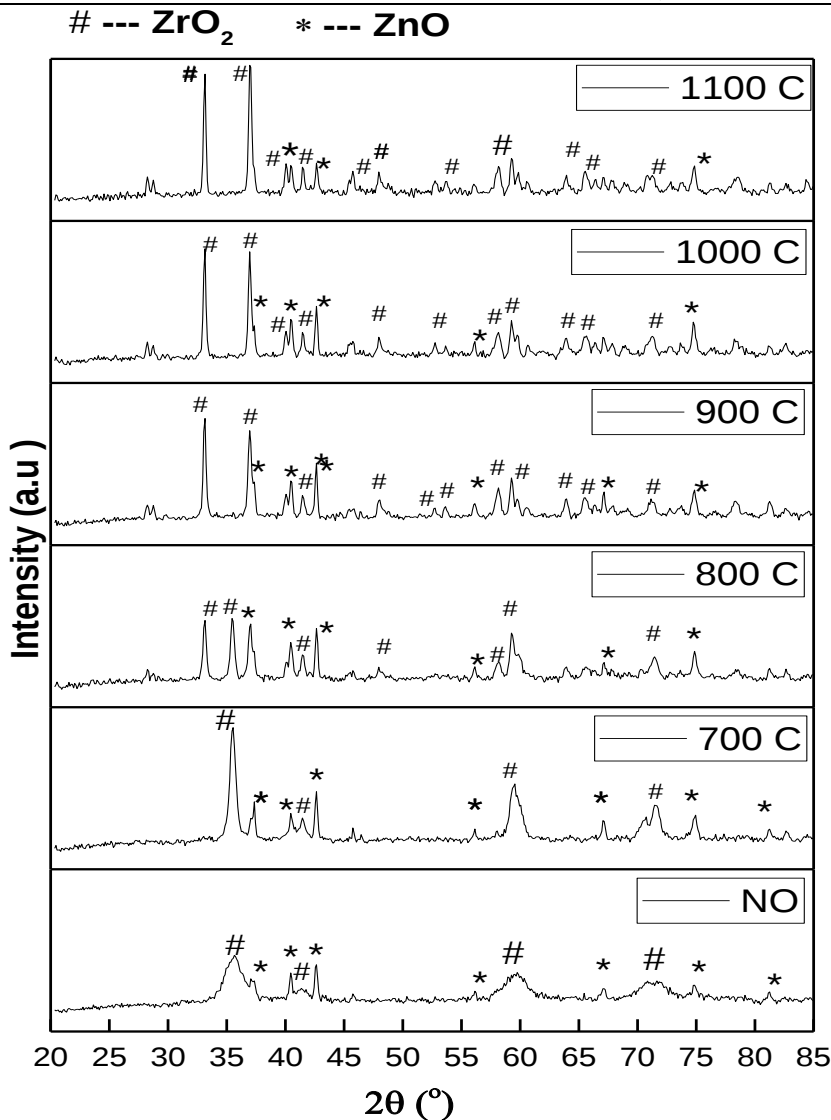
الجدول (4)

V	a	العمل العلمي
129.093	5.054	هذا العمل
131.87	5.09	البطاقة المرجعية
133.93	5.116	[19]

4-1-2 - أطيايف انعراج الأشعة السينية وتحليل ريتفيلد لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم المركبة

المحضرة بنسبة 1:1 والملدنة عند درجات حرارة مختلفة

تم استخدام تقنية انعراج الأشعة السينية لدراسة البنية البلورية لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم المركبة المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة. يبين الشكل (3) أطيايف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة وذلك من أجل درجات حرارة تلدين مختلفة.



الشكل (3) أطياف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة $1ZrO_2$: $1ZnO$ عند درجات حرارة تليدين مختلفة.

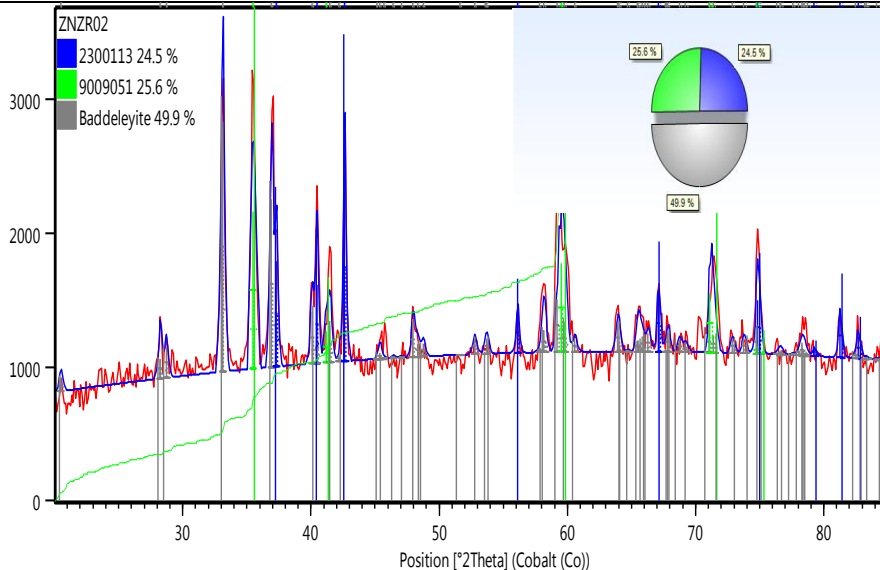
تمت مقارنة قمم الانعراج في الشكل (3) للأفلام المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة مع البطاقات المرجعية العائدة للأكاسيد الأولية ZnO و ZrO_2 والمركب $ZnZrO_3$ ذات الأرقام (36-1451) و (27-0997) و (32-1482) على الترتيب.

نلاحظ من الشكل (3) أن قمم انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة قبل التلدين تعود إلى أكسيد الزنك ZnO المتبلور وفق بنية سداسية وأكسيد الزركونيوم ZrO_2 المتبلور وفق بنية مكعبية، تم تلدين العينات المحضرة بدايةً عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة أربع ساعات. لوحظ حدوث زيادة في شدة قمم الانعراج العائدة لأكسيد الزنك والزركونيوم. لدراسة التغيرات الطورية التي يمكن أن تحدث في جملة أكسيد الزنك والزركونيوم تم زيادة درجة حرارة التلدين أكثر إلى $800^{\circ}C$.

نلاحظ عند هذه الدرجة أن شدة القمم العائدة لأكسيد الزنك تزداد وتتناقص شدة القمم العائدة لأكسيد الزركونيوم ذات الطور المكعبي. تبين أيضاً عند هذه الدرجة ظهور قمم جديدة تعود لأكسيد الزركونيوم بطور أحادي الميل. يمكن القول أنه: لم تكن درجة حرارة التلدين $800^{\circ}C$ كافية لتشكيل محلول صلب بين الزنك والزركونيوم. تم رفع درجة حرارة التلدين إلى الدرجة $900^{\circ}C$ ، حيث لوحظ اختفاء جميع قمم أكسيد الزركونيوم بطوره المكعبي وزيادة شدة القمم العائدة إلى الطور أحادي الميل. لم يلاحظ تغير يذكر على قمم أكسيد الزنك.

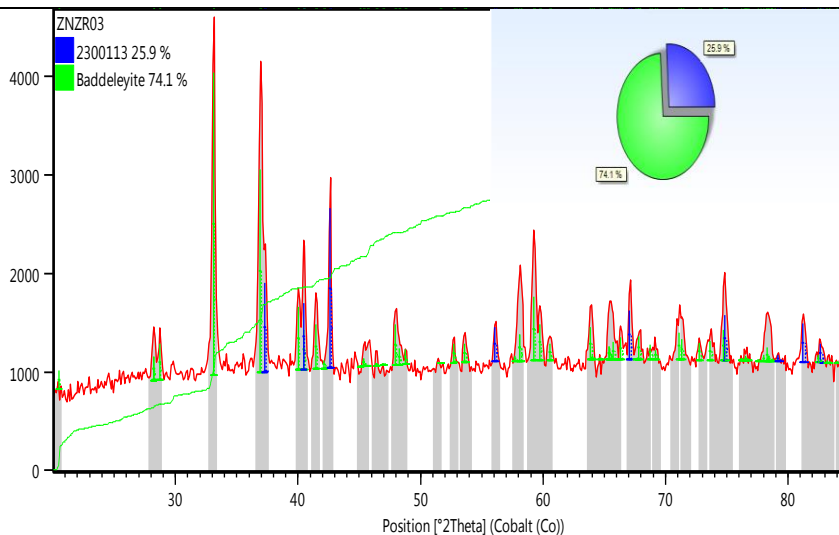
تم زيادة حرارة التلدين إلى $1000^{\circ}C$ و $1100^{\circ}C$ نلاحظ أن جميع قمم أكسيد الزركونيوم تعود إلى البنية البلورية أحادية الميل، بينما يحافظ أكسيد الزنك على مواقع قممه دون انزياح مع زيادة بسيطة لشدات بعض قمم الانعراج، حيث نلاحظ أنه لم يتشكل محلول صلب بين الزنك والزركونيوم [20]. لتأكيد النتائج التي تم الحصول عليها تم تحليل طيف انعراج الأشعة السينية للفلم المحضر باستخدام تحليل ريتفيلد الكمي باستخدام برنامج (High Score plus) المستخدم في تحليل ودراسة البنى البلورية وذلك برسم الأطياف التي تم الحصول عليها في هذا البحث مع الأطياف المرجعية في بنك المعلومات لحساب النسب الطورية لكل أكسيد في الأفلام المركبة المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.

عند دراسة العينة المحضرة عند درجة حرارة $800^{\circ}C$ كانت القمم تعود لأكسيد الزنك والزركونيوم بطوره المكعبي وأحادي الميل وهذا ما يبينه الشكل (4).

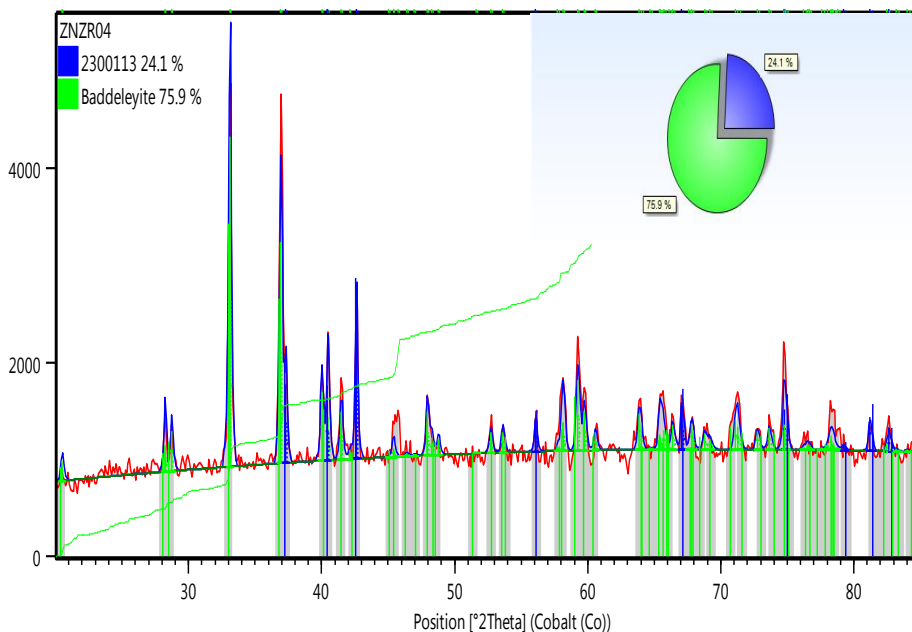


الشكل (4) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفيلم المحضر عند درجة حرارة 800°C . نلاحظ من الشكل (4) أن النسبة الطورية الأكبر هي لأكسيد الزركونيوم أحادي الميل. عند درجات حرارة أعلى من 800°C نلاحظ حدوث تحول طوري لأكسيد الزركونيوم من البنية المكعبية إلى البنية البلورية أحادية الميل، كما نلاحظ أيضاً تناقص نسبة أكسيد الزنك مقارنة بنسبة أكسيد الزركونيوم وهذا ما يبينه الشكل (5) و(6) و(7). يمكن أن يعزى هذا التناقص إلى تطاير الزنك عند درجات الحرارة العالية.

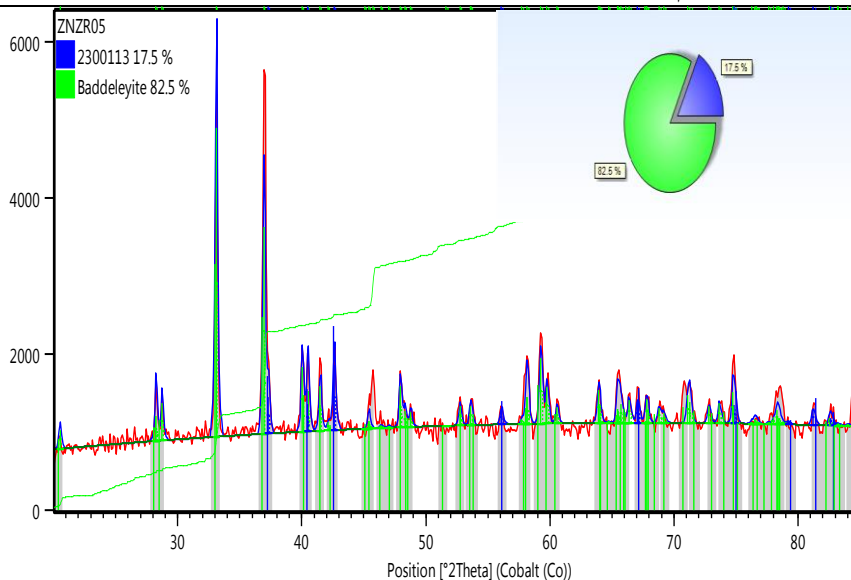
دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري



الشكل (5) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفلم المحضر عند درجة حرارة 900°C.



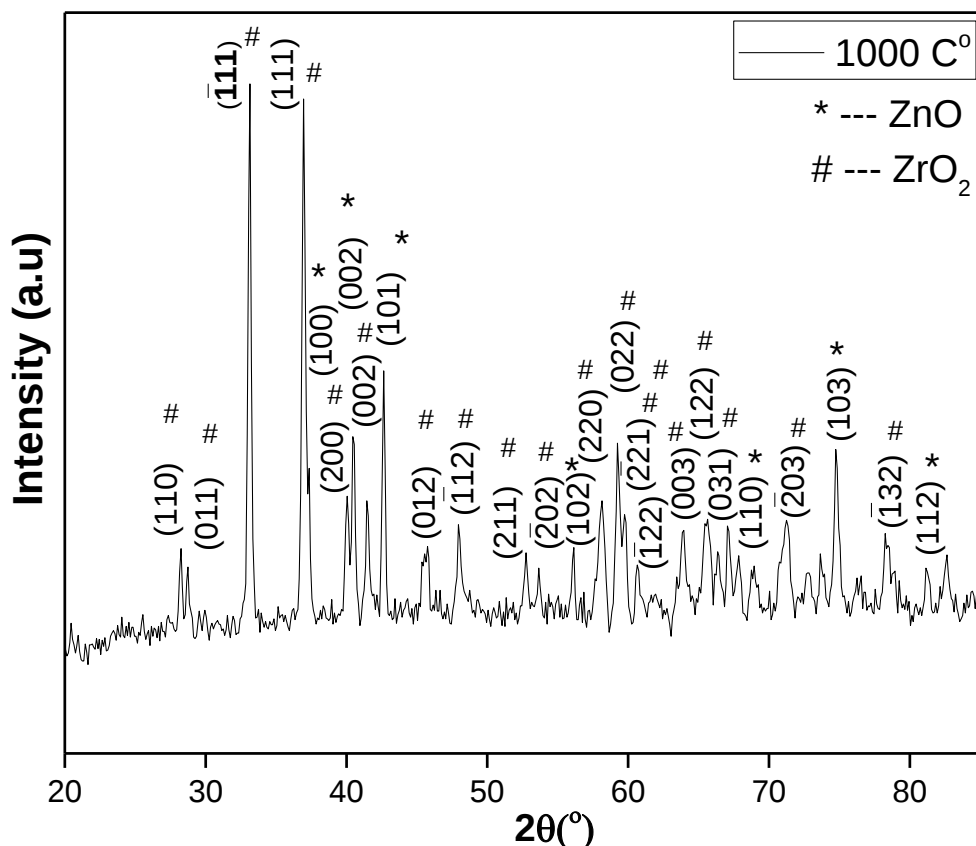
الشكل (6) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفلم المحضر عند درجة حرارة 1000°C.



الشكل (7) تحليل ريتفيلد الكمي لطيف انعراج الأشعة السينية للفيلم المحضر عند درجة حرارة 1100°C .

4-1-3- دراسة الخصائص البنيوية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند النسبة 1:1 والملدنة عند الدرجة 1000°C .

بما أنه اكتمل التحول الطوري لأكسيد الزركونيوم من المكعبي إلى أحادي الميل عند درجة الحرارة 1000°C ولم يتشكل محلول صلب بين أكسيد الزنك والزركونيوم في مجال درجات الحرارة المدروسة الأعلى من درجة حرارة الترسيب والأقل من درجة حرارة تحمل الركيزة وأيضاً أقل من درجة حرارة تطاير الزنك، لذا تمت دراسة الخصائص البنيوية لهذا التركيب عند النسبة 1:1 والملدن عند الدرجة 1000°C . يبين الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند النسبة 1:1 والملدنة عند الدرجة 1000°C .



الشكل (8) طيف انعراج الاشعة السينية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند النسبة 1:1 والمعدنة عند الدرجة 1000°C .

تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم المحضرة في الشكل (8) بالمقارنة مع بنك المعلومات JCPDS (البطاقة 37-1484) و (البطاقة 36-1451).
تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للأفلام المحضرة عند الدرجة 1000°C ، حيث يتبلور أكسيد الزركونيوم وفق بنية أحادية الميل، وأكسيد الزنك يتبلور وفق بنية سداسية بعد حساب قيم d من قانون براغ العلاقة (2). تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c لأكسيد

الزركونيوم بالاستفادة من علاقة البعد بين المستويات البلورية المتوازية d_{hkl} في حالة البنية أحادية الميل بالعلاقة الآتية [21,22]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) \cdot \frac{1}{\sin^2 \beta} \quad (7)$$

تم حساب حجم وحدة الخلية لأكسيد الزركونيوم المتبلور وفق بنية أحادية الميل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (8)$$

تم في البداية حساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة البلورية a لأكسيد الزركونيوم من المستويات

البلورية الموافقة للقرائن ($h00$) وكانت مساوية $a = 5.328^\circ A$ ومن ثم تم تعويضها في العلاقة

(7) وحساب القيمة الوسطية لثابت الشبكة b من القرائن ($hk0$) وكانت مساوية $b = 5.165^\circ A$

وبتعويض قيم a و b في العلاقة 7 تم حساب c .

يبين الجدول (3) قيم كل من hkl و 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام أكسيد الزركونيوم.

الجدول (3)

$c(A^\circ)$	$b(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	الطور	(hkl)
-	5.111	-	3.665	28.248	ZrO_2	(110)
5.093	-	-	3.602	28.751	ZrO_2	(011)
-	-	5.328	2.629	39.771	ZrO_2	(200)
-	5.224	-	2.612	40.051	ZrO_2	(020)
5.121	-	-	2.527	41.453	ZrO_2	(002)
5.207	-	-	2.301	45.748	ZrO_2	(012)
-	5.156	-	1.840	58.140	ZrO_2	(220)
5.136	-	-	1.809	59.270	ZrO_2	(022)
5.134	-	-	1.689	63.940	ZrO_2	(003)
5.153	-	-	1.417	78.261	ZrO_2	(023)
$a = 5.328 (A^\circ) \quad b = 5.165 (A^\circ) \quad c = 5.140 (A^\circ)$ $V = 139.653 (A^\circ)^3$						

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية لأفلام أكسيد الزنك الذي يتبلور وفق بنية سداسية باستخدام العلاقة (3).

يبين الجدول (4) قيم كل من hkl و 2θ و d_{hkl} و a و V لأفلام أكسيد الزنك.

الجدول (4)

$c(A^\circ)$	$a(A^\circ)$	$d_{hkl} (A^\circ)$	$2\theta(^\circ)$	الطور	(hkl)
-	3.259	2.822	36.952	ZnO	(100)
5.171	-	2.585	40.483	ZnO	(002)
-	3.228	2.459	42.651	ZnO	(101)
-	3.237	1.9	56.147	ZnO	(102)
-	3.237	1.620	67.078	ZnO	(110)
-	3.275	1.472	74.785	ZnO	(103)
-	3.241	1.354	82.654	ZnO	(201)
$a = 3.246 (A^\circ)$ $c = 5.171 (A^\circ)$ $V = 47.202 (A^\circ)^3$					

4-1-4- حساب حجم الحبيبات البلورية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 والمملنة عند درجة حرارة 1000°C

تم حساب حجم الحبيبات البلورية للأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم عند درجة حرارة 1000°C باستخدام علاقة ويلمسون- هول Williamson-Hall التي تعطى بالعادلة [23]:

$$\beta \cdot \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + \varepsilon \cdot \sin\theta \quad (9)$$

حيث أن: D حجم الحبيبات البلورية و $\lambda = 1.78897 \text{Å}$ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة و β العرض الكلي عند منتصف الشدة العظمى ويقدر بالراديان و θ زاوية براغ و ε الانفعال. يمكن ان تستخدم العلاقة (9) أيضاً لتحديد الانفعال وذلك برسم المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos\theta$ بدلالة $4\sin\theta$.

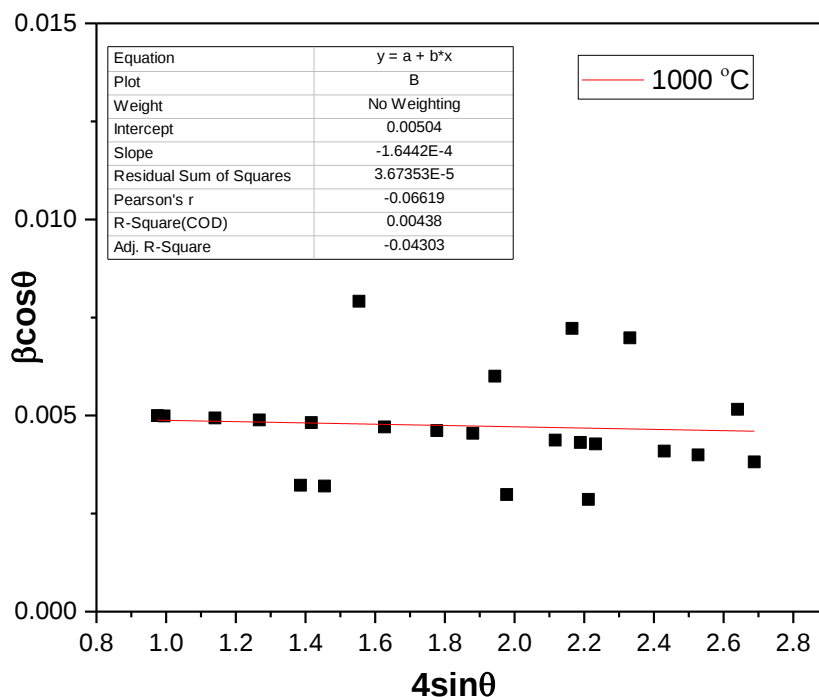
يبين الجدول (5) قيم كل من 2θ والشدة $Int.$ (%) والتعريض β للأفلام المحضرة من الزنك والزركونيوم عند درجة حرارة $1000^\circ C$.

الجدول (5)

الطور	$Int.$ [%]	β (°)	2θ (°)
ZrO_2	14.12	0.2952	28.2125
ZrO_2	9.39	0.2952	28.7858
ZrO_2	100	0.2952	33.1216
ZnO	94.4	0.2952	36.9501
ZnO	32.04	0.1968	40.5379
ZrO_2	21.41	0.2952	41.487
ZnO	44.11	0.1968	42.6414
ZrO_2	11.52	0.492	45.7114
ZrO_2	16.21	0.2952	47.9958
ZrO_2	11.03	0.2952	52.7454
ZnO	10.99	0.2952	56.0817
ZrO_2	20.35	0.3936	58.1406
ZrO_2	30.24	0.1968	59.2499
ZrO_2	16.83	0.2952	63.9036
ZrO_2	17.07	0.492	65.548
ZrO_2	12.56	0.2952	66.3651
ZnO	16.05	0.1968	67.1479
ZrO_2	11.47	0.2952	67.8588
ZrO_2	17.67	0.492	71.2915
ZnO	29.62	0.2952	74.8044
ZrO_2	12.3	0.2952	78.3495
ZnO	10.92	0.3936	82.6079

يبين الشكل (9) المنحني البياني لتغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للأفلام المركبة من أكسيدي الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 الملدنة عند درجة حرارة $1000^\circ C$.

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري



الشكل (9) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4 \sin \theta$ للأفلام المركبة من أكسيد الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 والمعدنة عند درجة الحرارة 1000°C .

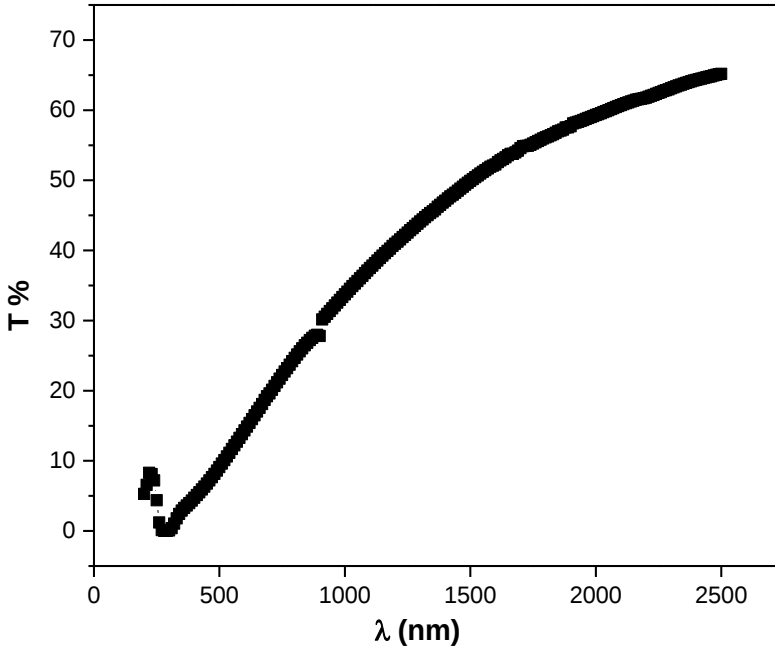
تم استخدام المحاكاة الخطية للمعطيات في الشكل (9) لحساب الانفعال من ميل الخط المستقيم وحجم الحبيبات من التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$ ، وكانت قيمة حجم الحبيبات $D = 35.5 \text{ nm}$.

2-4 - الخصائص الضوئية Optical Properties

تسمح دراسة الخصائص الضوئية بإعطاء فكرة عن التطبيقات المتاحة لهذه الأفلام، من أهم هذه الخصائص النفوذية والامتصاصية وطاقة المجال المحظور.

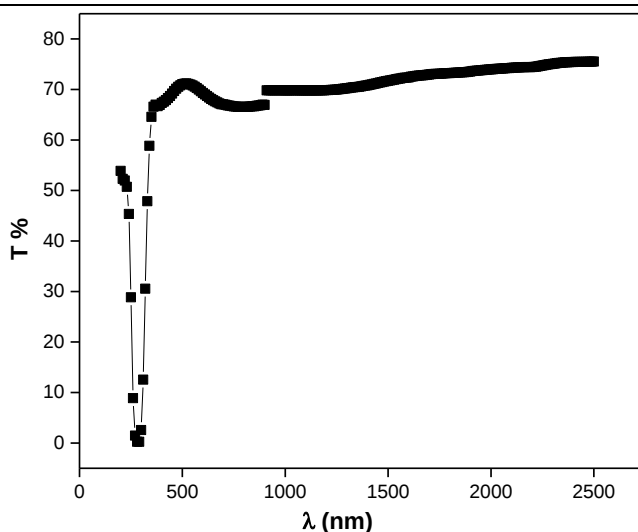
4- 2- 1 - النفوذية والامتصاصية لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم والأفلام المركبة

تم قياس أطيف النفوذية لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم والأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم في مجال الطول الموجي $(300 - 2500)nm$ باستخدام جهاز السبيكتروفوتومتر. يبين الشكل (10) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزنك المحضر.



الشكل (10) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزنك المحضر.

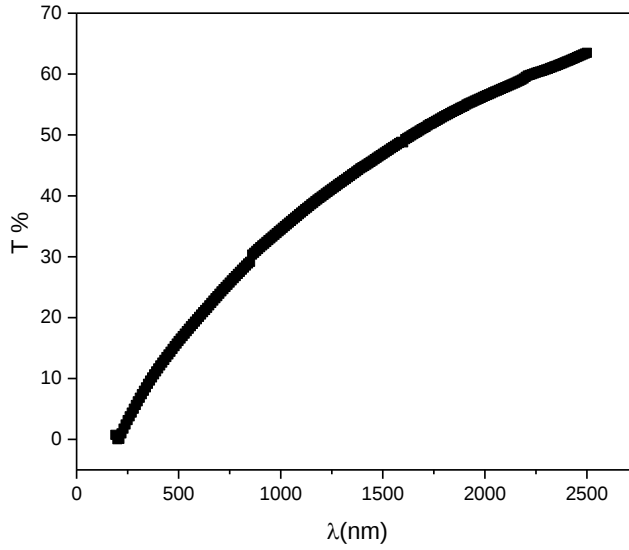
نلاحظ من الشكل (10) أن فلم أكسيد الزنك شفاف في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب لأن النفوذية عالية في هذا المجال من الطيف المرئي وكون حافة امتصاصه في المجال فوق البنفسجي. يبين الشكل (11) طيف النفوذية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (11) طيف النفاذية لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

نلاحظ من الشكل (11) أن شفافية أفلام أكسيد الزركونيوم عالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب، لأن النفاذية عالية في هذا المجال من الطيف المرئي وكون حافة امتصاصه في المجال فوق البنفسجي.

يبين الشكل (12) طيف النفاذية للأفلام المحضرة بنسبة $1\text{ZnO}:1\text{ZrO}_2$ والمعدنة عند درجة الحرارة 1000°C .

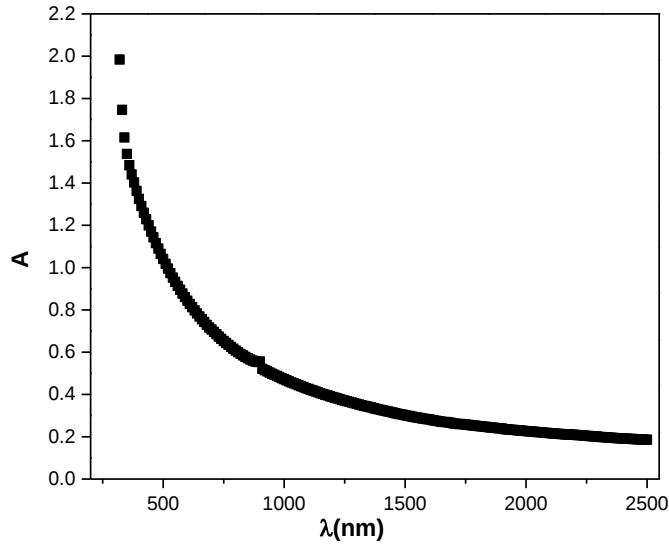


الشكل (12) أطياف النفوذية للأفلام المحضرة والملدنة عند درجة الحرارة 1000°C .

تم حساب طيف الامتصاصية لفلم أكسيد الزنك المحضر باستخدام العلاقة [24].

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

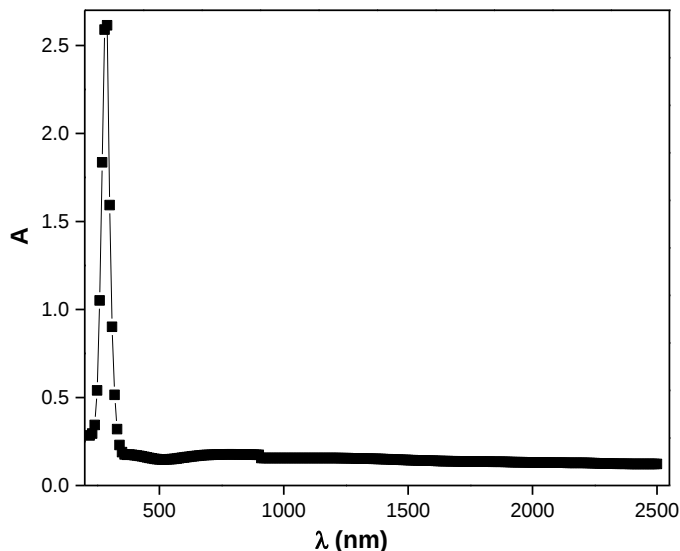
يبين الشكل (13) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لفلم أكسيد الزنك المحضر.



الشكل (13) طيف الامتصاصية لفلم أكسيد الزنك المحضر.

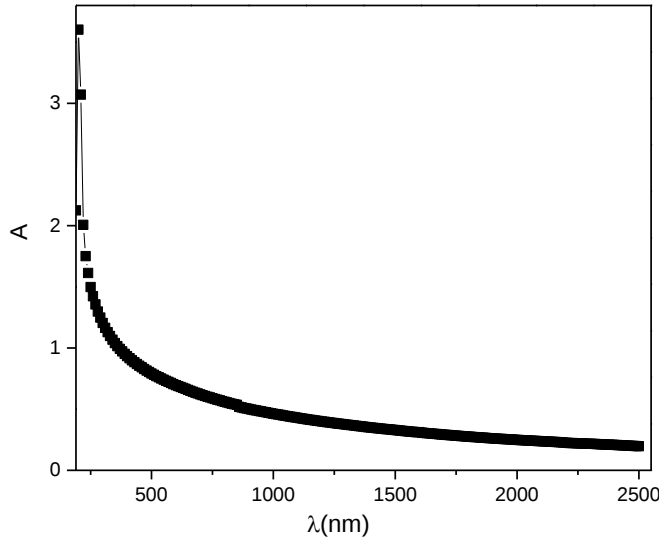
نلاحظ من الشكل (13) أن امتصاصية الأفلام عالية في المجال فوق البنفسجي من الطيف الكهرطيسي بسبب وجود حافة الامتصاص.

يبين الشكل (14) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لفلـم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (14) طيف الامتصاصية لفلـم أكسيد الزركونيوم المحضر.

يبين الشكل (15) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للفلـم المركب من أكسيد الزنك والزركونيوم.



الشكل (15) تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي للفيلم المركب من أكسيدي الزنك والزركونيوم والمملدن عند درجة حرارة 1000°C .

نلاحظ زيادة الامتصاصية في المجال فوق البنفسجي للأفلام المركبة بشكل كبير وخاصة عند قيمة حافة الامتصاص.

4-2-2 - حساب طاقة المجال المحظور

يعتبر المجال المحظور واحداً من أهم البارامترات الفيزيائية المميزة لنصف الناقل والذي يمكن استنتاجه من طيف الامتصاص للمادة عند حافة الامتصاص. يتم تحديد قيمة معامل الامتصاص α للأفلام المحضرة بعد قياس النفوذية وحساب الامتصاصية وذلك بالاعتماد على العلاقة [25].

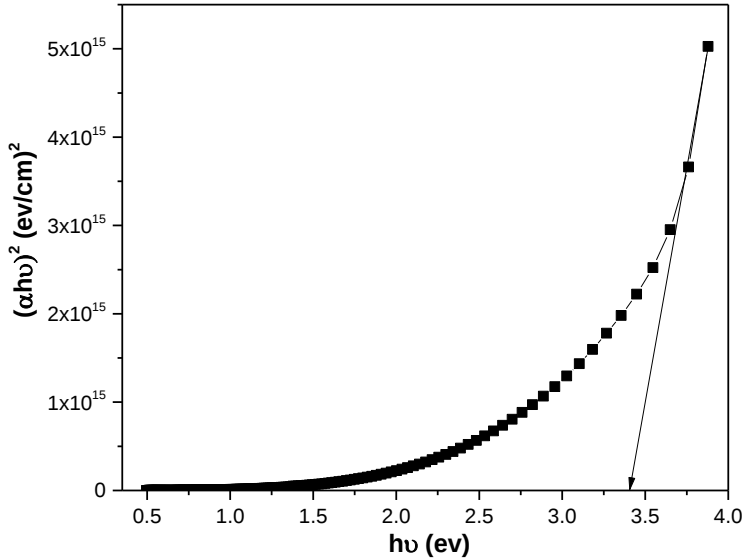
$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (10)$$

حيث A : الامتصاصية و d : سماكة العينة. بعد حساب معامل الامتصاص تم تحديد طاقة المجال المحظور لفلم أكسيد الزنك باستخدام العلاقة الآتية [18]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (11)$$

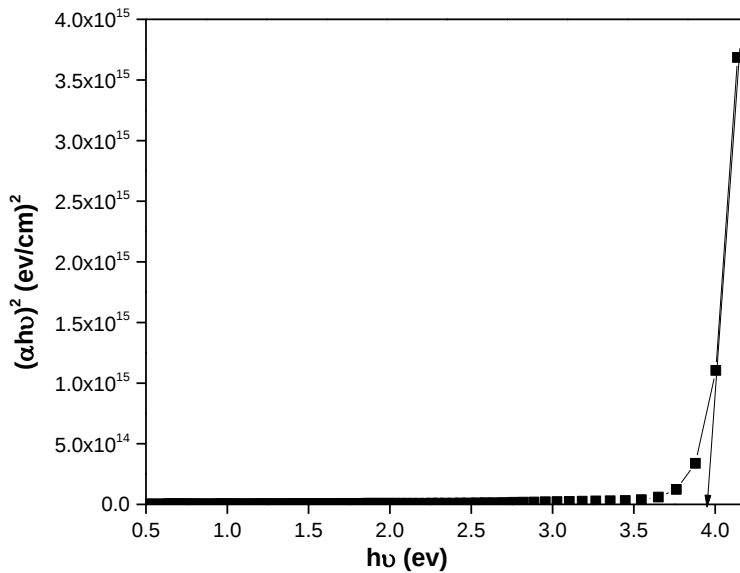
حيث A و n ثابت و α معامل الامتصاص و $h\nu$ طاقة الفوتون الوارد E_g طاقة المجال المحظور. بالنسبة للانتقالات المباشرة فإن قيمة n تكون $\frac{1}{2}$. بينما بالنسبة للانتقالات غير المباشرة فإن قيمة n تكون 2.

تم تحديد طاقة المجال المحظور E_g لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم والأفلام المركبة من الزنك والزركونيوم بتمديد الجزء الخطي للمنحني البياني لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ والذي يعطي قيمة المجال المحظور المباشر. يبين الشكل (16) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزنك المحضر.



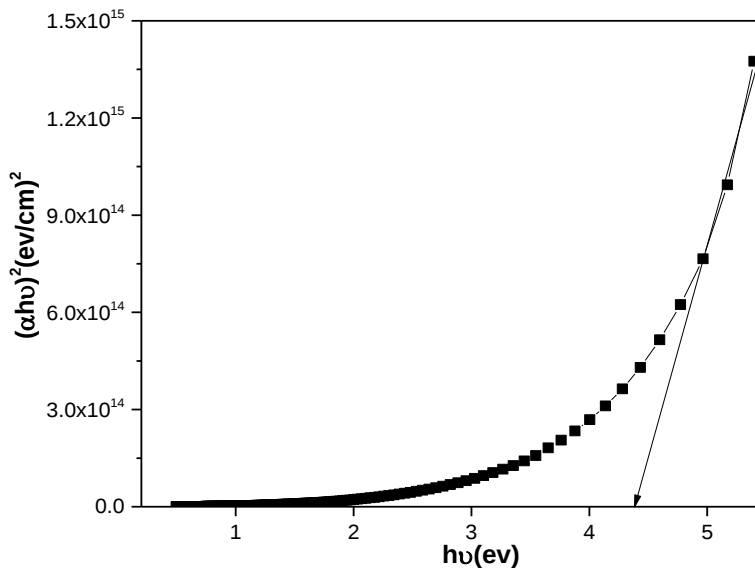
الشكل (16) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزنك المحضر.

يبين الشكل (17) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.



الشكل (17) تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$ لفلم أكسيد الزركونيوم المحضر.

يبين الشكل (18) تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$ للفلم المركب من أكسيدي الزنك والزركونيوم بنسبة 1:1 والمملدن عند درجة حرارة 1000°C.



الشكل (18) تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة $h\nu$ للفلم المركب من أكسيدي الزنك والزركونيوم.

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم محضرة بطريقة البخار الحراري

تم استقراء قيمة طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة من الزنك والزركونيوم والمركبة من الأشكال (16) و (17) و (18) باستخدام برنامج الأورجن. يبين الجدول (6) قيمة طاقة المجال المحظور للأفلام المحضرة من الزنك والزركونيوم والمركبة.

الجدول (6)

الفلم	ZnO	ZrO ₂ (<i>Cubic</i>)	ZnO/ZrO ₂
E_g (eV)	3.3	3.95	4.39

تتوافق قيمة طاقة المجال المحظور لأفلام أكسيد الزنك والزركونيوم المركبة مع بعض الأعمال العلمية [26,27].

الاستنتاجات

1. تم بنجاح تحضير أفلام رقيقة من أكسيد الزنك والزركونيوم وأفلام مختلطة بطريقة البخ الحراري.
2. تبلورت أفلام أكسيد الزنك ببنية سداسية وأفلام أكسيد الزركونيوم ببنية مكعبية.
3. تم الحصول على تراكيب مختلطة للزنك والزركونيوم ولم يتشكل محلول صلب بينهما.
- 4- حدث تحول طوري لأكسيد الزركونيوم من مكعبي إلى أحادي الميل عند تلدين التراكيب المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.
- 5- أبدت الأفلام المحضرة لأكسدي الزنك والزركونيوم والأفلام المختلطة شفافية عالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب.

التوصيات

1. تحضير أفلام رقيقة مختلطة للزنك والزركونيوم بنسب مختلفة.
2. تحضير التراكيب المختلطة للزنك والزركونيوم بطرائق ترسيب أخرى ومقارنتها مع النتائج التي تم الحصول عليها.
- 3- إمكانية استخدام الأفلام المختلطة المحضرة في تطبيقات الخلايا الشمسية والحساسات الغازية.

المراجع

- [1]. Arora, A. K., Jaswal, V. S., Singh, K., & Singh, R. (2016). Applications of metal/mixed metal oxides as photocatalyst:(A review). *Oriental Journal of Chemistry*, 32(4), 2035.
- [2].Arote, S. A., Pathan, A. S., Hase, Y. V., Bardapurkar, P. P., Gapale, D. L., & Palve, B. M. (2019). Investigations on synthesis, characterization and humidity sensing properties of ZnO and ZnO-ZrO₂ composite nanoparticles prepared by ultrasonic assisted wet chemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 55, 313-321.
- [3].Uribe López, M. C., Alvarez Lemus, M. A., Hidalgo, M. C., López González, R., Quintana Owen, P., Oros-Ruiz, S., ... & Acosta, J. J. J. O. N. (2019). Synthesis and characterization of ZnO- ZrO₂ nanocomposites for photocatalytic degradation and mineralization of phenol. *Journal of Nanomaterials*, 2019(1), 1015876.
- [4].Velumani, M., Meher, S. R., Balakrishnan, L., Sivacoumar, R., & Alex, Z. C. (2016, May). ZrO₂-ZnO composite thin films for humidity

- sensing. In *AIP conference proceedings* (Vol. 1731, No. 1). AIP Publishing.
- [5]. Lu, Q. I. U., Zheng-Ya, G. O. N. G., & Han-Liang, L. I. (2018, October). Stably Photocatalytic Decomposition of Rhodamine-B by Samarium Doped ZrO₂-ZnO Composite under Simulant Solar Light Irradiation. In *2018 International Conference on Energy Development and Environmental Protection (EDEP 2018)* (pp. 7-12). Atlantis Press.
- [6]. Aghabeygi, S., Zare-Dehnavi, M., Farhadyar, A., & Farhadyar, N. (2015). Preparation and Characterization of ZrO₂/ZnO Nanocomposite under Ultrasonic Irradiation via Sol-gel Route. *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, 4(1), 35-38.
- [7]. Habibi, M. H., & Askari, E. (2015). Preparation of a novel zinc zirconate nanocomposite coated on glass for removal of a textile dye (Reactive Brilliant Red X8B) from water. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(10), 1457-1462.
- [8]. Perednis, D., & Gauckler, L. J. (2005). Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 14, 103-111.
- [9]. Granados, N. B., Yi, E., Laine, R., & Baena, O. J. R. (2015). CoAl₂O₄ blue nanopigments prepared by liquid-feed flame spray pyrolysis method. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 20, 580-587.
- [10]. Vaizoğullar, A. I. (2019). ZnO/ZrO₂ composites: synthesis characterization and photocatalytic performance in the degradation of oxytetracycline antibiotic. *Materials Technology*, 34(8), 433-443.
- [11]. Borah, S. M. (2013). Direct current magnetron glow discharge plasma characteristics study for controlled deposition of titanium nitride thin film. *Journal of Materials*, 2013(1), 852859.
- [12]. El Hallani, G., Fazouan, N., Liba, A., & Laanab, L. (2014, October). Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spin coating method. In *2014 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 82-84). IEEE.

[13] التدمري. فرح، الزعبي. عبلة، (2022). تحضير المركب السيراميكي $ZnTiO_3$ ودراسة خصائصه البنيوية" مجلة جامعة حمص. 44(14).

- [14]. Depaz, M. (2007). Processing and characterization of zinc oxide thin films.
- [15]. Zak, A. K. (2012). *Fabrication and characterization of zinc oxide and lead zirconate titanate nanostructures*. University of Malaya (Malaysia). structural characterization. *Superficies y vacío*, 29(3), 78-82.
- [16]. Vemuri, V. R. S. R. K. (2009). Fabrication and characterization of zirconium oxide thin films.
- [17]. Hafez, M. A. E., Akila, S. A., Khedr, M. A., & Khalil, A. S. (2020). Improving wear resistance of plasma-sprayed calcia and magnesia-stabilized zirconia mixed coating: roles of phase stability and microstructure. *Scientific Reports*, 10(1), 21830.
- [18]. H Ataiwi, A., & A Abdul-Hamead, A. (2009). Study some of the structure properties of ZrO₂ ceramic coats prepared by spray pyrolysis method. *Engineering and Technology Journal*, 27(16), 2918-2930.
- [19]. Prakashbabu, D., Krishna, R. H., Nagabhushana, B. M., Nagabhushana, H., Shivakumara, C., Chakradar, R. P. S., ... & Chandramohan, R. (2014). Low temperature synthesis of pure cubic ZrO₂ nanopowder: Structural and luminescence studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 122, 216-222.
- [20]. Peshev, P., Stambolova, I., Vassilev, S., Stefanov, P., Blaskov, V., Starbova, K., & Starbov, N. (2003). Spray pyrolysis deposition of nanostructured zirconia thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 97(1), 106-110.
- [21]. Ariza, R., Dael, M., Sotillo, B., Urbiet, A., Solis, J., & Fernández, P. (2021). Vapor-solid growth ZnO: ZrO₂ micro and nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160219.
- [22] احمد. ايناس، الزعبي. عبلة، سعد الدين. ناصر، (2022). اصطناع مركبي فرايت الزنك والنحاس النانويين ودراسة خصائصهما البنيوية. مجلة جامعة حمص. 44(18).
- [23]. Zak, A. K. (2012). *Fabrication and characterization of zinc oxide and lead zirconate titanate nanostructures*. University of Malaya (Malaysia).
- [24]. Gambe, J. (2017). *Non-hydrolytic synthesis and structure of ZrO₂ nanoparticles* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [25]. Zhao, S., Ma, F., Xu, K. W., & Liang, H. F. (2008). Optical properties and structural characterization of bias sputtered ZrO₂ films. *Journal of Alloys and Compounds*, 453(1-2), 453-457.

- [26]. Musembi, M. K., Dejene, F. B., Ahemen, I., & Tshabalala, K. G. (2020). The effect of various fuels on the yield, structural and optical properties zinc zirconate nanocomposite. *Applied Physics A*, 126, 1-12.
- [27]. Zhu, X., Zhou, J., Zhu, J., Liu, Z., Li, Y., & Al- Kassab, T. (2014). Structural characterization and optical properties of perovskite ZnZrO₃ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(6), 1987-1992.

تحديد الشروط المناسبة لترسيب أيونات النتروجين الصادرة عن البلازما المحرقة الكثيفة ضمن التيتانيوم

طالبة الدكتوراه: علا زيدان - كلية العلوم - جامعة حمص

الدكتور المشرف: أ.د. وليد صهيوني - المشرف المشارك: د. علاء ناصيف

ملخص

تمّ في هذا البحث إجراء محاكاة لتحديد شروط ترسيب أيونات النتروجين صادرة عن جهاز البلازما المحرقة الكثيفة UNU ICTP PFF (2.2 kJ) ضمن ركيزة التيتانيوم للحصول على الفلم الرقيق TIN. تمّ أولاً باستخدام كود Lee تحديد خصائص حزمة الأيونات الصادرة بعد انهيار قبضة البلازما وذلك عند تغيير ضغط الغاز حيث كانت أعلى طاقة للحزمة 9.1 J عند الضغط 0.7 Torr والعدد الأعظمي للأيونات 1.96×10^{12} ions عند 1.9 Torr، ثم حساب أعلى طاقة يحملها أيون النتروجين 635.3237 keV. ثانياً تمّ تحديد المسافة المطلوبة لوصول الأيونات التي تحمل هذه الطاقة إلى ركيزة التيتانيوم تحت ظروف الضغط الجوي، أظهرت النتائج أن ركيزة التيتانيوم يجب أن تكون على بعد أقل من 0.1 μm من القبضة وذلك لضمان وصول أيونات النتروجين وأي مسافة أكبر ستؤدي إلى تخامد حزمة الأيونات ضمن الهواء.

الكلمات المفتاحية: البلازما المحرقة الكثيفة، حزم الأيونات، الفلم الرقيق TIN.

Determine the appropriate conditions for the deposition of nitrogen ions released by dense plasma focus within titanium

Abstract

In this research, a simulation was conducted to determine the conditions for the deposition of nitrogen ions emitted by the UNU ICTP PFF (2.2 kJ) dense plasma focus device on titanium substrate to obtain the thin film TIN. First, using Lee's code, the characteristics of the ion beam emitted after the collapse of the plasma pinch were determined when the gas pressure changed. The highest energy of the beam was 9.1 J at a pressure of 0.7 Torr, and the maximum number of ions was 1.96×10^{12} ions. At 1.9 Torr, then calculate the highest energy of nitrogen ion as 635.3237 keV. Secondly, the distance required for the ions carrying this energy to reach the titanium substrate was determined under conditions of atmospheric pressure. The results showed that the titanium substrate should be less than 0.1 μm from the pinch in order to ensure the arrival of the nitrogen ions, and any greater distance would lead to damped the ions beam in the air.

Keywords: dense plasma focus, ion beams, TIN thin fil

مقدمة:

تعتبر البلازما المحرقة أحد تطبيقات Z-pinch المغناطيسية حيث يستفاد من الحقول المغناطيسية المتولدة ذاتياً من أجل دفع طبقة البلازما محورياً على طول محور حجرة التفريغ وقطرياً ليتشكل في قمة المصعد عمود بلازما كثيف جداً ($1025-1026 \text{ m}^3$) حار جداً ($1-2 \text{ KeV}$) لفترة قصيرة من الزمن (من مرتبة نانو ثانية) [1] [2]. تم تطوير أجهزة البلازما المحرقة في الأساس من أجل أبحاث الاندماج النووي عند استخدام غاز الديتيريوم أو مزيج ديتريوم - تريتيوم (D-T)، ولكن مع التقدم في الدراسات والأبحاث تبين أنه من الممكن الاستفادة من حزم الأيونات الناتجة عن انهيار عمود البلازما نظراً للطاقة التي تحملها في عدة تطبيقات مثل ترسيب الأفلام الرقيقة [3-5]، تعديل سطوح المواد [6] [7]، إنتاج النظائر المشعة قصير العمر [8-10].

في مجال ترسيب الأفلام الرقيقة تم إجراء عدد كبير من الدراسات التجريبية لترسيب أفلام رقيقة بواسطة حزم أيونات صادرة عن أجهزة البلازما المحرقة ذات مواصفات أعلى من الطرق التقليدية (مثل طريقة الترسيب الكيميائي CVD)، حيث أعطت نتائج هذه الدراسات مواصفات مميزة للأفلام الرقيقة الناتجة مثل الالتصاق الجيد للأيونات ضمن الركيزة [11].

ولكن أمام تقنية ترسيب الأفلام الرقيقة بواسطة حزم الأيونات الصادرة عن أجهزة البلازما المحرقة تقف تحديات تشغيلية عديدة منها طاقة تشغيل جهاز البلازما المحرقة الكثيفة وأبعاد الالكترودات، نوع وضغط الغاز المستخدم ضمن الجهاز، بعد الركيزة المستهدفة، الترسيب بوجود الهواء في شروط التخلية. ولذلك قمنا في هذا البحث بدراسة مدى وصول أيونات النتروجين إلى ركيزة تيتانيوم بوجود الهواء وذلك من خلال مرحلتين: الأولى تحديد أعلى طاقة لأيونات النتروجين الصادرة، الثانية: تحديد البعد الأفضل لوصول هذه الأيونات وترسيبها ضمن ركيزة التيتانيوم.

منهج البحث:

تم إنجاز هذا البحث من خلال محاكاة حاسوبية على مرحلتين. تضمنت المرحلة الأولى استخدام كود Lee لتحديد بارامترات البلازما النتروجين المحرقة وخصائص حزمة الأيونات الصادرة ضمن جهاز البلازما المحرقة UNU ICTP PFF، بينما تضمنت المرحلة الثانية دراسة إمكانية وصول أيونات النتروجين إلى ركيزة التيتانيوم تحت شروط الضغط الجوي باستخدام برنامج SRIM.

النتائج والمناقشة:

جهاز البلازما المحرقة الكثيفة UNU ICTP PFF:

يوجد هذا الجهاز في جامعة الأمم المتحدة- مركز عبد السلام الدولي للفيزياء النظرية/سنغافورة، تم تصميم هذا الجهاز وفق نموذج ماذر (Mather Type)، يتم تشغيل هذا الجهاز من خلال بنك مكثفات يعطي طاقة 1.8 - 3.3 كيلو جول، وتبلغ أعلى قيمة لتيار التفريغ 170-250 كيلو أمبير، يتم استخدام عدد من الغازات في عملية التشغيل (الديتريوم ، الأرجون، النيون، النتروجين....)، تحت ضغط يصل إلى 5.98 ملي بار. تم استخدام هذا الجهاز في العديد من التطبيقات مثل ترسيب الأفلام الرقيقة باستخدام الحزم الأيونية وإجراء التصوير الشعاعي باستخدام الأشعة السينية اللينة (SXR) [12]. قمنا في هذه الدراسة بإجراء سلسلة من التجارب العددية باستخدام كود Lee [13] وذلك لتحديد كل من بارامترات البلازما المحرقة المتشكلة وخصائص حزم أيونات النتروجين وذلك عند تغير ضغط الغاز وفق البارامترات الآتية:

الجدول 1: البارامترات التشغيلية لجهاز البلازما المحرقة الكثيفة UNU ICTP PFF

$E_0 = 2.2 \text{ KJ}$	طاقة التشغيل Operation Energy
$L_0 = 110 \text{ nH}$	تحريض الدارة Inductance of circuit
$C_0 = 25 \mu F$	سعة بنك المكثفات Capacitance
$r_0 = 46 \text{ m}\Omega$	المقاومة

	Resistance كمون التشغيل
$V_0 = 15\text{ KV}$	Operation Voltage
	ضغط التشغيل
$P_0 = \text{Variable}$	Pressure
	نصف قطر المصعد
$a = 0.95\text{ cm}$	Anode radius
	نصف قطر المهبط
$b = 3.2\text{ cm}$	Cathode radius
	طول المصعد
$Z_0 = 16\text{cm}$	Anode length
	غاز التشغيل
N_2	Working gas

تم الاستفادة من مطابقة مساري التيارين المحسوب والمقاس من أجل تحديد بارامترات النموذج:
0.15 ، 0.7 ، 0.2 ، 0.7.

1. بارامترات البلازما المحرقة ضمن جهاز البلازما المحرقة الكثيفة UNU ICTP PFF:

تم استخدام كود Lee الإصدار (FIB 060613) [13] لإيجاد كل من ذروة التيار، تيار القبضة، سرعات البلازما، أبعاد القبضة (نصف القطر، الطول)، فترة بقائها، الكمون المتعرض ضمن القبضة، كثافة قبضة البلازما وذلك عند تغيير ضغط غاز النتروجين وكانت النتائج الموضحة في الجدولين (2) و (3):

الجدول 2: بارامترات البلازما المحرقة عند تغير ضغط غاز النتروجين في جهاز UNU ICTP PFF

Pressure P (Torr)	Peak current I _{peak} (kA)	Pinch current I _{pinch} (kA)	Axial speed V _a (cm/μs)	Shock speed V _s (cm/μs)	Radial piston speed V _p (cm/μs)
0.10	122	83	15.5	60.6	39.4
0.20	135	92	12.4	52.1	33.4
0.30	141	96	10.8	44.1	30.1
0.40	144	97	9.7	38.0	26.9
0.50	146	98	8.9	34.1	24.5
0.60	148	98	8.3	31.3	22.4
0.70	149	97	7.7	28.9	20.7
0.80	150	95	7.3	27.1	19.3
0.90	151	94	6.9	25.4	18.1
1.00	152	92	6.6	23.9	17.0
1.10	153	89	6.3	22.6	16.0
1.20	153	87	6.0	21.4	15.1
1.30	154	84	5.7	20.2	14.3
1.40	154	82	5.5	19.2	13.6
1.50	155	79	5.3	18.2	12.9
1.60	155	76	5.1	17.3	12.2
1.70	156	73	4.9	16.3	11.6
1.80	156	69	4.7	15.5	11.0
1.90	156	66	4.6	14.6	10.4
2.00	157	62	4.4	13.7	9.9
2.10	157	59	4.3	13.0	9.4
2.20	157	55	4.1	12.1	8.8

الجدول 3: تابع: بارامترات البلازما المحرقة عند تغير ضغط غاز النتروجين في جهاز UNU ICTP

PFF

Pressure P (Torr)	Pinch radius r_p (cm)	Pinch Length z_p (cm)	Pinch duration τ (ns)	Induced voltage V_{max} (kV)	Plasma density N_i ($\times 10^{23}/m^3$)
0.10	0.13	1.4	4.4	30	0.1
0.20	0.12	1.4	4.9	29	0.2
0.30	0.13	1.3	5.6	30	0.3
0.40	0.11	1.4	6.6	27	0.5
0.50	0.11	1.4	7.3	25	0.7
0.60	0.10	1.4	7.7	23	0.9
0.70	0.10	1.4	8.2	21	1.1
0.80	0.10	1.4	8.6	20	1.3
0.90	0.10	1.4	9.0	18	1.5
1.00	0.10	1.4	9.4	17	1.7
1.10	0.10	1.4	9.8	15	1.8
1.20	0.10	1.3	10.3	14	2.0
1.30	0.10	1.3	10.8	13	2.2
1.40	0.10	1.3	11.4	12	2.4
1.50	0.10	1.3	11.9	11	2.5
1.60	0.10	1.3	12.6	10	2.7
1.70	0.10	1.3	13.3	9	2.8
1.80	0.10	1.3	13.9	9	3.0
1.90	0.10	1.3	14.7	8	3.3
2.00	0.09	1.3	15.6	7	3.6
2.10	157	59	4.3	13.0	9.4
2.20	157	55	4.1	12.1	8.8

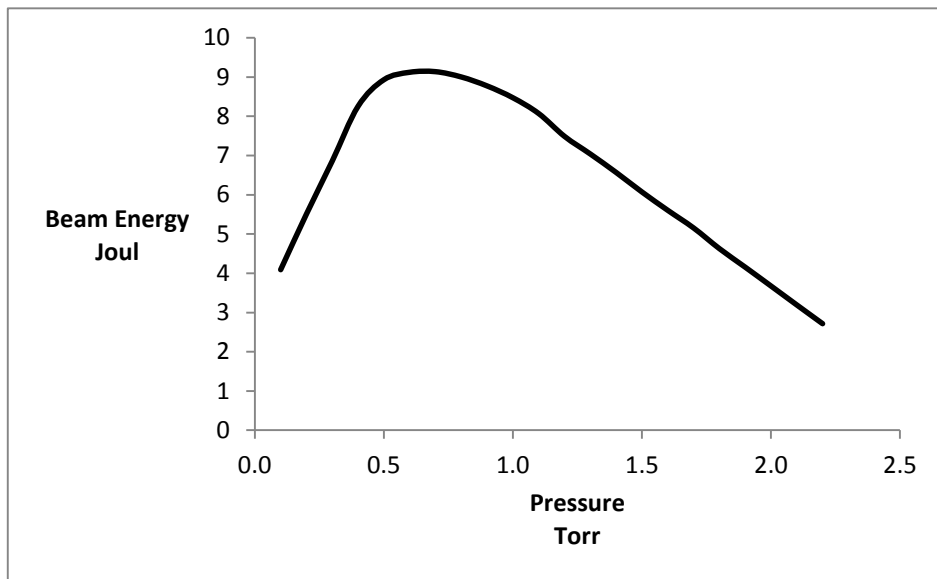
خصائص حزمة الأيونات الصادرة عن جهاز البلازما المحرقة الكثيفة UNU ICTP PFF:

وباستخدام كود Lee تم إيجاد خصائص حزم الأيونات الصادرة بعد انهيار قبضة البلازما (التدفق، طاقة حزمة الأيونات، عدد الأيونات الصادرة، الطاقة التي يحملها الأيون) عند تغيير ضغط غاز النتروجين من 0.1 Torr إلى 2 Torr وكانت النتائج الموضحة في الجدول (4).

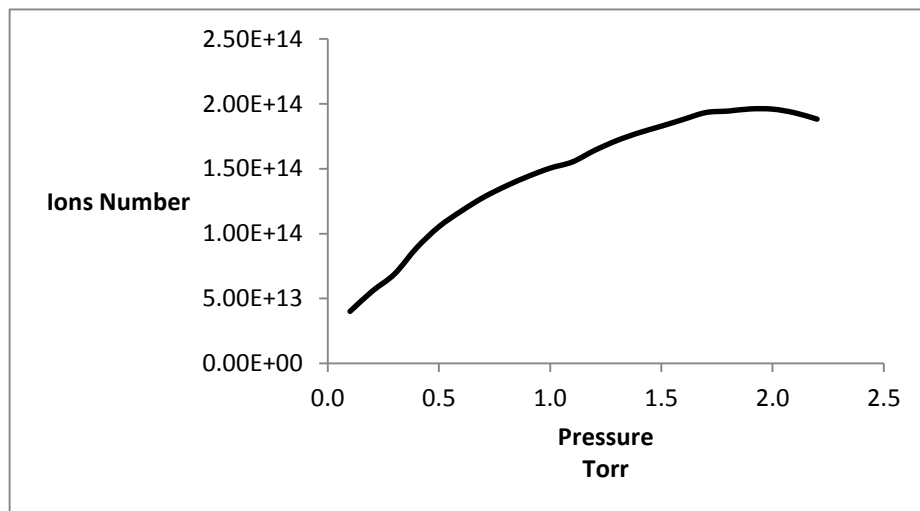
الجدول 2: خصائص حزم الأيونات عند تغيير ضغط غاز النتروجين في جهاز UNU ICTP PFF

Pressure P (Torr)	Ions flux J_b ($\times 10^{27} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	Ions Beam Energy E_b (J)	Ions Number ($\times 10^{14}$)	Ion's Energy (keV)
0.10	1.8	4.1	0.4	635.3237
0.20	2.5	5.5	0.56	617.1074
0.30	2.4	6.9	0.69	621.3874
0.40	3.4	8.3	0.89	577.9772
0.50	4.1	8.9	1.1	529.2273
0.60	4.6	9.1	1.2	485.1433
0.70	5.0	9.1	1.3	445.831
0.80	5.2	9.0	1.4	411.5273
0.90	5.3	8.8	1.4	380.2484
1.00	5.3	8.5	1.5	351.553
1.10	5.3	8.1	1.6	324.5526
1.20	5.4	7.5	1.6	284.8052
1.30	5.3	7.0	1.7	255.9207
1.40	5.3	6.6	1.8	230.7106
1.50	5.2	6.1	1.8	207.3459
1.60	5.0	5.6	1.9	186.0169
1.70	4.8	5.2	1.9	166.4736
1.80	4.5	4.6	1.9	148.5928
1.90	4.1	4.2	2.0	132.2594
2.00	3.5	3.7	2.0	117.0823
2.10	2.9	3.2	1.9	103.1678
2.20	2.3	2.7	1.9	89.96496

يوضّح الشكلين (1) و (2) تغيّر طاقة حزمة الأيونات وعدد الأيونات مع تغيّر ضغط الغاز.



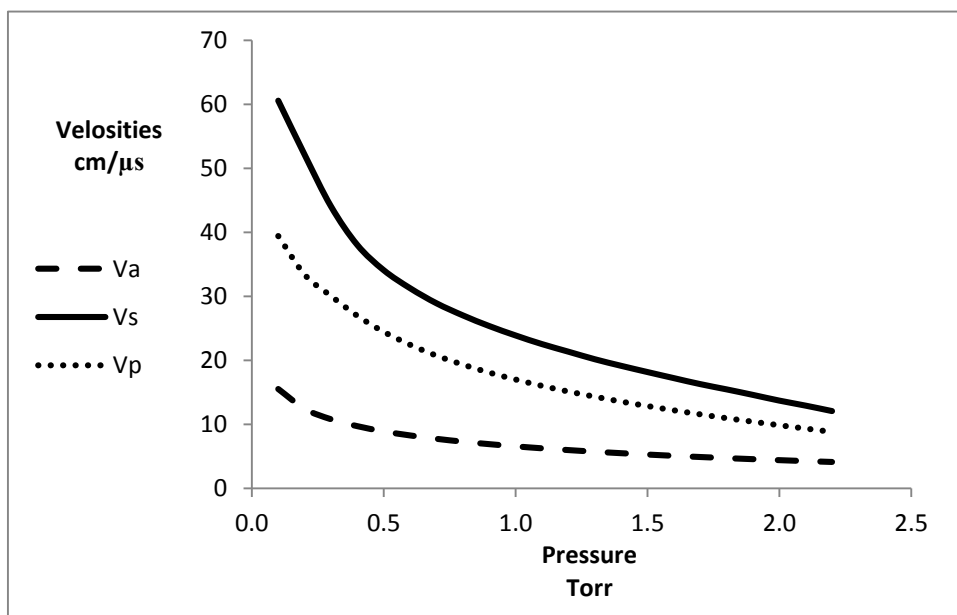
الشكل (1): تغيّر طاقة حزمة الأيونات مع تغيّر ضغط غاز النيتروجين



الشكل (2): تغيّر عدد الأيونات مع تغيّر ضغط غاز النيتروجين

يظهر من النتائج أن طاقة الحزمة لها قيمة عظمى 9.1 J عند الضغط 0.7 Torr كما أنها تكون أعلى عند الضغوط المنخفضة وذلك بسبب السرعات العالية للبلازما مما يؤدي إلى نشوء تأثيرات تحريضية أكبر مما يؤدي إلى إنتاج أيونات بطاقة أكبر. بينما يكون عدد أيونات الحزمة أكبر عند الضغوط المرتفعة حيث نلاحظ وجود قيمة عظمى $1.96 \times 10^{12} \text{ ions}$ عند الضغط

1.9 Torr بسبب أن سرعات البلازما تكون منخفضة جداً بحيث لا تتمكن من توليد أيونات بكفاءة حيث يوضح الشكل (3) تغير كل من السرعات (المحورية V_a ، القطرية V_s ، المكبس المغناطيسي V_p) عند تغير ضغط غاز النتروجين.



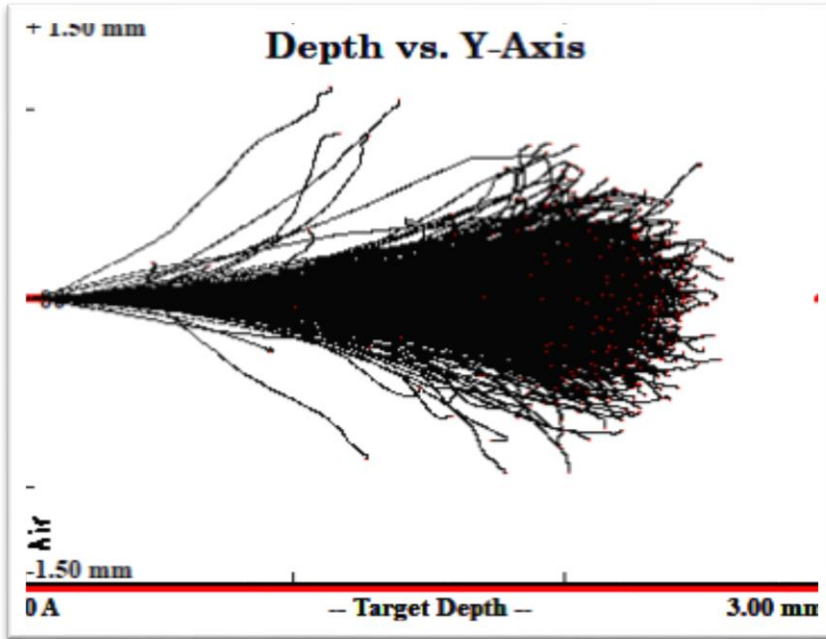
الشكل (3): تغير سرعات البلازما مع تغير ضغط غاز النتروجين

كما يظهر من النتائج أن أعلى طاقة يحملها أيون النتروجين 635.3237 keV عند الضغط 0.1 Torr لذلك سوف يتم استخدام الأيونات التي تحمل هذه الطاقة من أجل دراسة مدى وصول هذه الأيونات وترسيبها على ركيزة التيتانيوم تحت شروط الضغط الجوي (بدون تخلية).

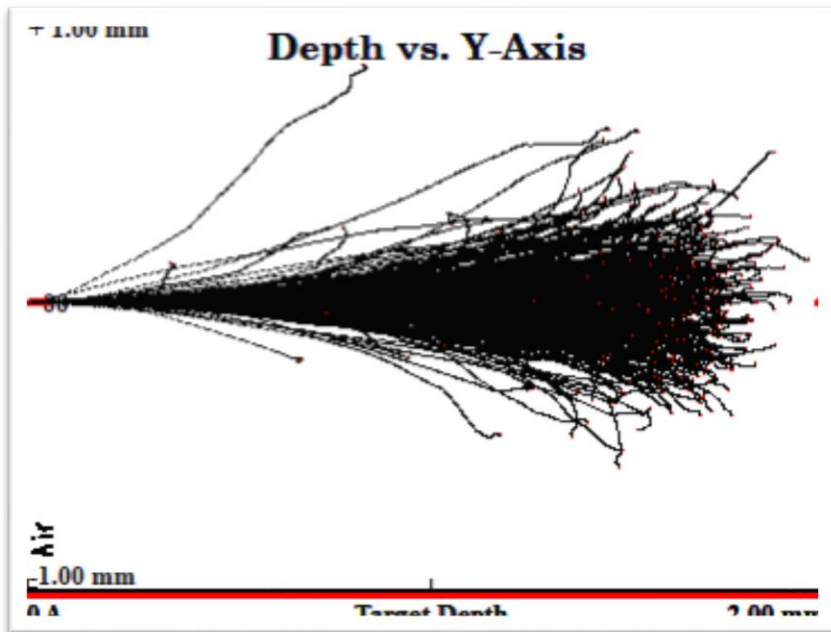
2. تحديد البعد الأفضل لوصول أيونات النتروجين إلى ركيزة التيتانيوم:

تمّ دراسة عمق اختراق أيونات النتروجين باستخدام برنامج (The Stopping and Range of Ions in Matter) [14] داخل ركيزة من التيتانيوم وذلك بوجود الهواء وذلك لتحديد المسافة التي تتمكن من خلالها أيونات النتروجين من الوصول إلى ركيزة التيتانيوم واختراقها.

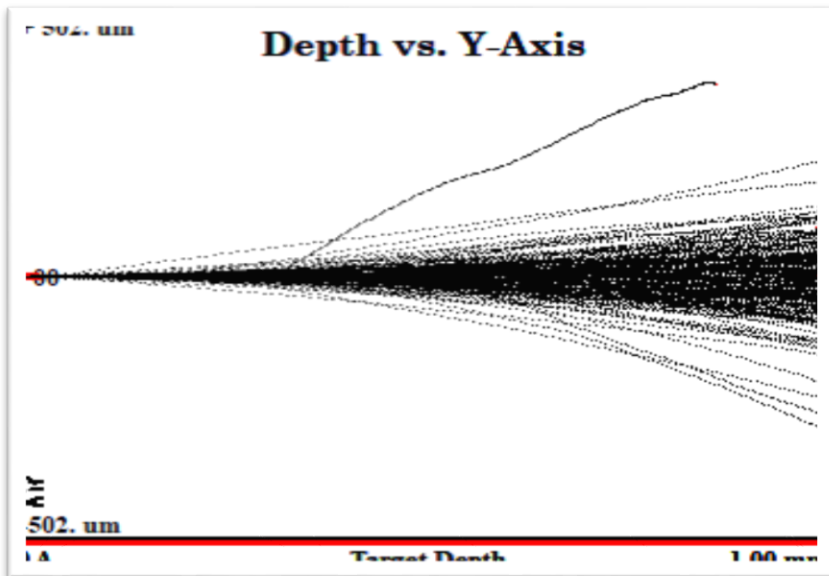
تمّ اختيار أعلى قيمة لطاقة أيون النتروجين 635.3237 keV عند الضغط 0.1 Torr ودراسة مدى أيونات النتروجين ضمن مسافة الهواء متبوعة بركيزة من التيتانيوم بسماكة 5 μm . توضح الأشكال الآتية مدى أيونات النتروجين عند مسافات مختلفة تفصل بين مصدر الأيونات والركيزة.



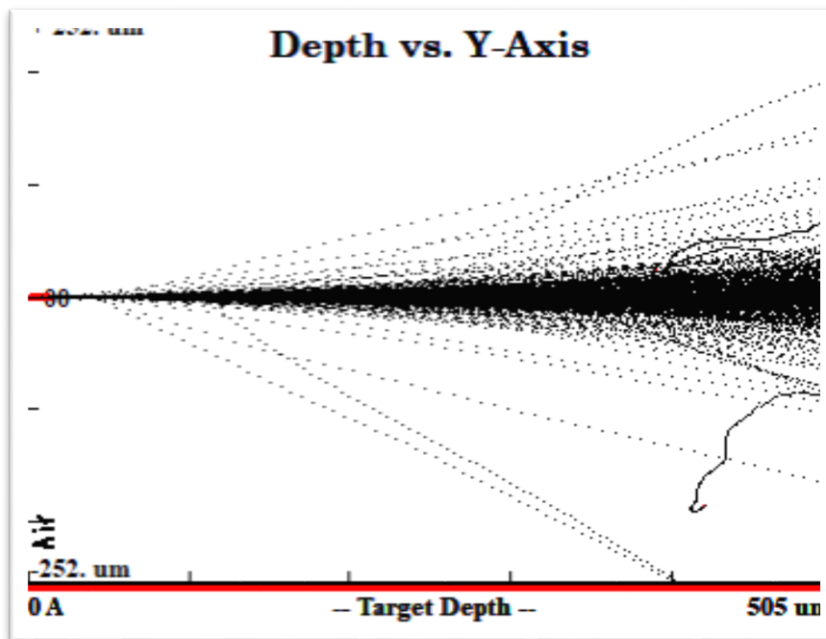
الشكل (4): مدى الأيونات عند مسافة 3 mm من الركيزة



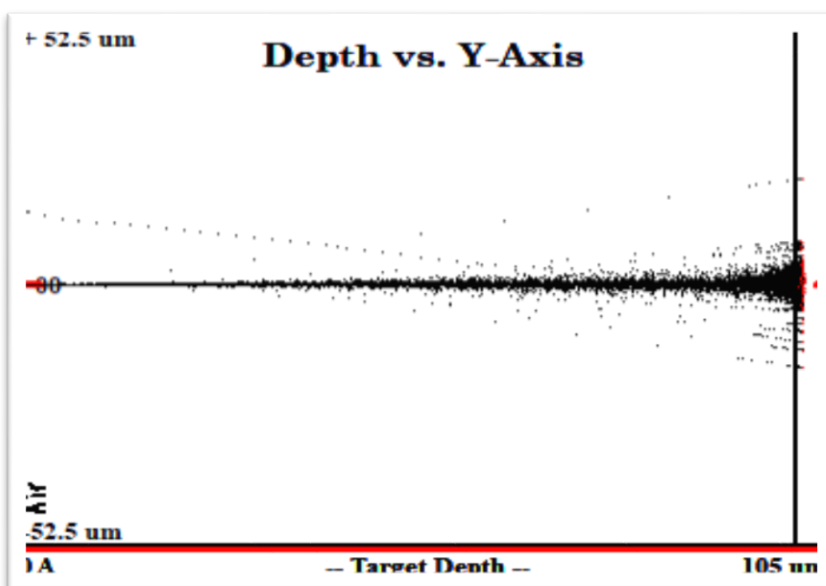
الشكل (5): مدى الأيونات عند مسافة 2 mm من الركيزة



الشكل (6): مدى الأيونات عند مسافة 1 mm من الركيزة

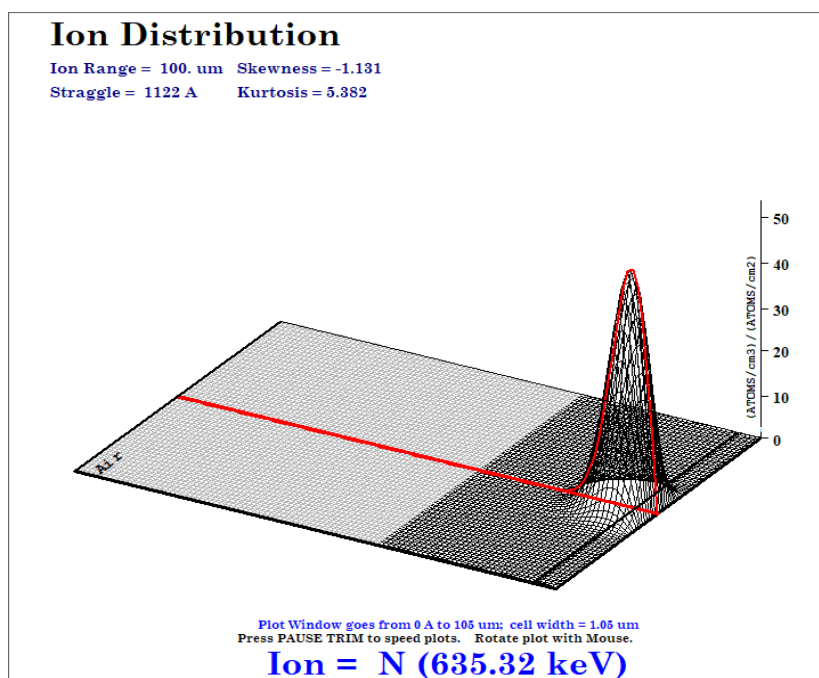


الشكل (7): مدى الأيونات عند مسافة 0.5 mm من الركيزة



الشكل (8): مدى الأيونات عند مسافة 0.1 mm من الركيزة

نلاحظ من الأشكال السابقة أن أيونات النتروجين لم تتمكن من الوصول إلى الركيزة وتخامدت بشكل كلي عند الأبعاد أكبر من 0.1 mm (الأشكال 4-5-6-7)، بينما عند البعد 0.1 mm نلاحظ تمكن أيونات النتروجين من الوصول والتركز ضمن ركيزة التيتانيوم (الشكل 8) (أيونات النتروجين الواصلة إلى ركيزة التيتانيوم باللون الأحمر). تم التأكد من هذه النتيجة من خلال أخذ صورة ثلاثية الأبعاد الشكل (9) لتوضع أيونات النتروجين ضمن الركيزة:



الشكل (9): صورة ثلاثية الأبعاد لتوضع أيونات النتروجين ضمن الركيزة

الاستنتاجات:

أظهرت نتائج المحاكاة باستخدام كود Lee أن قيمة ضغط غاز النتروجين 0.1 Torr يحمل عندها أيون النتروجين أكبر طاقة 635.2337 kJ وذلك بعد انهيار قبضة البلازما (pinch) التي تعتبر منبع الأيونات، كما تم تحديد المسافة المطلوب وضع ركيزة التيتانيوم لضمان تركّز أيونات النتروجين

ضمنها يجب أن لا تتجاوز 0.1 mm لضمان اختراق أيونات النتروجين وأن أي مسافة أكبر سوف تفقد أيونات النتروجين طاقتها من خلال التصادم مع جزيئات الهواء وهذا متوافق مع الدراسة التجريبية [11] التي تمت على جهاز بلازما محرقية متقارب بالطاقة مع طاقة تشغيل الجهاز المدروس (2.3 kJ) حيث أظهرت النتائج أن توضع أيونات النتروجين على ركيزة التيتانيوم يتناقص مع ازدياد المسافة عن المنبع الأيوني (قبضة البلازما) مما يؤكد فقدان جزء كبير من طاقة أيونات النتروجين من خلال التصادم مع جزيئات الهواء. تفيد هذه الدراسة في توضيح الشروط اللازم توفرها لاستخدام أيونات النتروجين في ترسيب الفلم الرقيق TiN لناعية تحديد البعد الفعال لضمان وصول أيونات النتروجين إلى ركيزة التيتانيوم بالإضافة إلى أهمية إجراء الترسيب في شروط التخلية وذلك لضمان نجاحها بفعالية أكبر.

المراجع المستخدمة

- [1] Silva, P., Soto, L., Kies, W., & Moreno, J. (2004). **Pinch evidence in a fast and small plasma focus of only tens of joules**. Plasma Sources Science and Technology, 13(2), 329.
- [2] Haines, M. G. (2011). **A review of the dense Z-pinch**. Plasma Physics and Controlled Fusion, 53(9), 093001.
- [3] Rawat, R. S., Chew, W. M., Lee, P., White, T., & Lee, S. (2003). **Deposition of titanium nitride thin films on stainless steel—AISI 304 substrates using a plasma focus device**. Surface and Coatings Technology, 173(2-3), 276-284.
- [4] Inestrosa-Izurieta, M. J., Jauregui, P., & Soto, L. (2016, May). **Deposition of materials using a plasma focus of tens of joules**. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 720, No. 1, p. 012045). IOP Publishing.
- [5] Inestrosa-Izurieta, M. J., Jauregui, P., & Soto, L. (2016, May). **Deposition of materials using a plasma focus of tens of joules**.

- In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 720, No. 1, p. 012045). IOP Publishing.
- [6] Shirani, B., & Abbasi, F. (2013). **Prospects for 13 N Production in a Small Plasma Focus Device**. Journal of Fusion Energy, 32, 235-241.
- [7] Feugeas, J. N., Llonch, E. C., De González, C. O., & Galambos, G. (1988). **Nitrogen implantation of AISI 304 stainless steel with a coaxial plasma gun**. Journal of applied physics, 64(5), 2648-2651.
- [8] Mather, J. W. (1965). **Formation of a high- density deuterium plasma focus**. The Physics of Fluids, 8(2), 366-377.
- [9] Angeli, E., Tartari, A., Frignani, M., Mostacci, D., Rocchi, F., & Sumini, M. (2005). **Preliminary results on the production of short-lived radioisotopes with a Plasma Focus device**. Applied radiation and isotopes, 63(5-6), 545-551.
- [10] Akel, M., Alsheikh Salo, S., Ismael, S., Saw, S. H., & Lee, S. (2014). **Interaction of the high energy deuterons with the graphite target in the plasma focus devices based on Lee model**. Physics of plasmas, 21(7).
- [11] Hassan, M., Qayyum, A., Ahmad, R., Murtaza, G., & Zakaullah, M. (2007). **Nitriding of titanium by using an ion beam delivered by a plasma focus**. Journal of Physics D: Applied Physics, 40(3), 769.
- [12] Dubinov, A. E., Fomicheva, E. I., & Senilov, L. A. (2020). **Research with plasma foci in countries of Asia, Africa, and Latin America**. Reviews of Modern Plasma Physics, 4(1), 6.
- [13] The Universal Plasma Focus Machine,
<https://plasmafocus.net/IPFS/modelpackage/UPF.htm>.
- [14] SRIM, <http://www.srim.org/SRIM/SRIM2011.htm>.

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين وحمض الأديبيك مع أيونات المعادن (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

رنيم سليم * د.فائز حزواني **

الملخص

تم في هذا البحث اصطناع معقدات مختلطة جديدة باستخدام حمض الأديبيك والكرياتينين لأيونات المعادن (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) بمرودود جيد. حددت هوية كل من المرتبطتين والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis)، وتم قياس الناقلية الكهربائية للمعقدات المحضرة ، فتبين أنها غير كهليلتية وثنائية النوى ورباعية التساند. كما درست الفعالية البيولوجية للكرياتينين والمعقدات المحضرة على جراثيم إيجابية الغرام Staphylococcus Aureus (S.T)، و سلبية الغرام Enterobacter ومقارنة النتائج مع فعالية المادة المرجعية الجنتاميسين على نفس نوع الجراثيم؛ فتبين أنها قادرة على إيقاف نمو الجرثومة إيجابية الغرام بينما غير قادرة على إيقاف نمو الجرثومة سلبية الغرام باستثناء معقد الكادميوم الذي أبدى فعالية عالية.

الكلمات المفتاحية: كرياتينين، حمض الأديبيك، معقدات مختلطة، نشاط بيولوجي

(*) طالبة الماجستير: قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة حمص – حمص – سوريا.
(**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية : قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة حمص – حمص – سوريا.

Synthesis and Characterization of Some Mixed Metal Complexes of Creatinine and Adipic Acid with Metal Ions (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) and Study of Their Biological Activity

R.Salim*, F.Hazwani**

Abstract

In this research, new mixed complexes were synthesized using adipic acid and creatinine with metal ions (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) in good yields.

The identities of both the ligands and the synthesized complexes were determined using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The electrical conductivity of the complexes was measured, and the study results revealed that the complexes are non-electrolytic, binuclear, and tetra coordinated.

The biological activity of creatinine and the synthesized complexes was studied antibiotic gentamicin against the same bacterial strains. The findings revealed that the compounds were capable of inhibiting the growth of Gram-positive bacteria but showed no activity against Gram-negative bacteria—except for the cadmium complex, which showed high effectiveness.

Key words: creatinine, adipic acid, mixed complexes, biological activity.

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

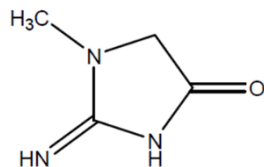
**) professor of inorganic chemistry, Department of chemistry-Faculty of science-Homs university Homs-Syria.

1-المقدمة:

تعد المعقدات المختلطة من المركبات التساندية التي تحتوي على أكثر من نوع واحد من المرتبطات المرتبطة بأيون معدن مركزي[1]. تكمن أهمية المعقدات المختلطة في قدرتها على تحقيق استقرار أعلى مقارنة بالمعقدات أحادية المرتبطة[2]. وتستخدم المعقدات المختلطة على نطاق واسع في مجالات متعددة، من أبرزها الطب، حيث أظهرت بعض المعقدات المختلطة فعالية مضادة للسرطان والميكروبات والفيروسات[3]، بالإضافة الى استخدامها كحفازات في التفاعلات العضوية والصناعية المختلفة[4] منها تفاعلات الهدرجة، الأكسدة، والبلورة، حيث تسهم في تحسين كفاءة التفاعل وانتقائيته[5]، وأيضاً في الكيمياء التحليلية للكشف عن الأيونات المعدنية وتحديد كمياً ونوعياً[1]. وتبرز أهمية هذه المعقدات في المجال البيئي من خلال قدرتها على إزالة الملوثات من المياه والهواء، إذ تعمل على احتجاز الأيونات المعدنية الثقيلة أو المواد العضوية السامة[6]. علاوة على ذلك، تدخل هذه المعقدات في العديد من التطبيقات الصناعية مثل تصنيع الأصباغ والمواد النانوية ذات الخصائص المغناطيسية أو الضوئية[7]، إلى جانب استخدامها في تطوير الخلايا الشمسية ، ما يفتح آفاقاً واسعة في مجالات الطاقة المتجددة والإلكترونيات المتقدمة[8].

يوجد الكرياتينين ($C_4H_7N_3O$) ، وهو مركب عضوي نيتروجيني ، في الأنسجة العضلية والدم. يفرز عادة في البول كنفائات الأيض، حيث يستخدم الكرياتينين على نطاق واسع في التشخيص المخبري للوظيفة الكلوية والعضلية [9]. وينتمي الكرياتينين إلى المركبات التساندية نتيجة وجود عدة مجموعات مانحة تحدد قدرته التنسيقية القوية[10].

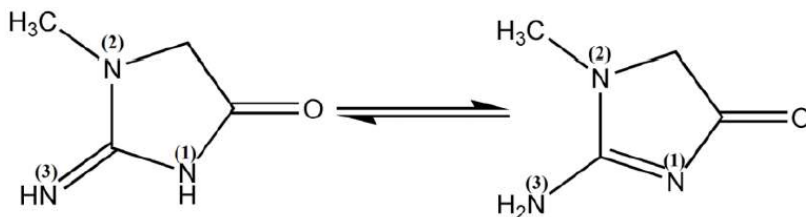
يبين الشكل (1) الصيغة التركيبية للكرياتينين [9] .



الشكل (1): الصيغة التركيبية للكرياتينين

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

يحتوي الكرياتينين على شكلين تتوميريين. تشير الدراسات الطيفية للرنين المغناطيسي النووي والدراسات الكوانتية إلى أن التوتومير إيمينو للكرياتينين أكثر استقرارا في المحاليل المائية [9].



الشكل (2) الشكلين التوتوميريين للكرياتينين [9]

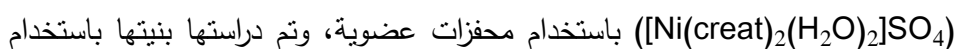
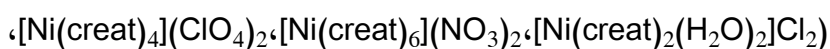
يمنع الكرياتينين التكاثر البكتيري من خلال التغلب على قدرة الخلايا البكتيرية على ضخ البروتونات عند الانسان وبعد عاملا لتنشيط الالتهابات البكتيرية الجلدية وله تطبيقات متنوعة في العناية بالجروح والعلاج كمكمل ، أو بديل عن مضادات للجراثيم المستخدمة حاليا، وفي مختلف التطبيقات السريرية والبيطرية والصناعية الأخرى [11]. حيث ينطرح الكرياتينين عن طريق الكلية ويعد مقياس اطراره مشعرا لوظيفة الكلية وفي حال زيادة نسبته يصبح ساما [12].

• عام 1999 تم تحضير معقدات هامة للكرياتينين مع النحاس



باستخدام الطرائق FT-IR، DSC، TG، ومطيافية الكتلة، وكان لها أهمية كبيرة في الكيمياء السريرية [13].

• كما تم عام 2000 تحضير معقدات جديدة للكرياتينين مع (II) Ni



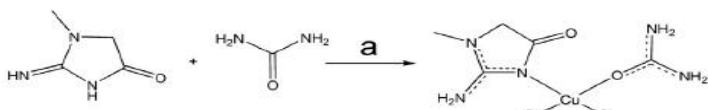
التحليل العنصري وطيف الأشعة تحت الحمراء و EPR، ESCA magnetochemical، thermogravimetric وكان لهذه المعقدات بنية غير ثابتة في الماء من خلال مقارنتها

مع معقدات مشابهة مع النحاس [Cu(II)] [14].

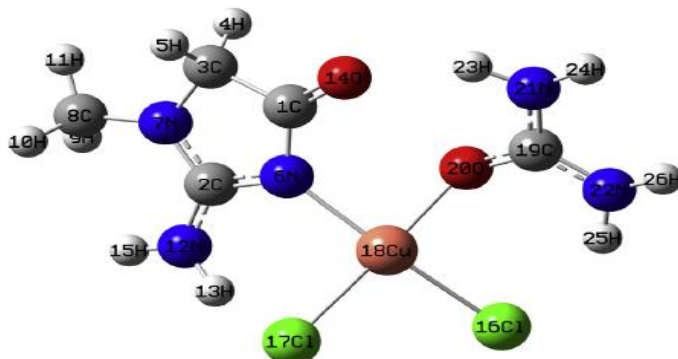
• عام 2015 تم تحضير معقد للنحاس باستخدام مرتبطة متجانسة (الكرياتينين) ومرتبطة

غير متجانسة (كرياتينين مع اليوريا) من قبل الباحث ديبراج Debraj Gangopadhyay

وفريقه، ودرست بنية المرتبطة والمعادن باستخدام نظرية تابع الكثافة الالكترونية DFT/B3LYP/(6-311++g(d,p) وباستخدام أطياف FT-IR ورامان ، الأشعة فوق البنفسجية وتقنية الفلورة، بينت النتائج أن معقد النحاس باستخدام مرتبطة مختلطة ذات قدرة على الذوبان بالماء بشكل أكبر (450g/l) مقارنة مع معقد النحاس مع الكرياتينين لوحده (90g/l) . ولهذه المعقدات أهمية كبيرة في علوم الحياة والطب، إذ تستخدم لإزالة المواد السامة الكرياتينين واليورينا من الدم من مرضى الكلى [15] .



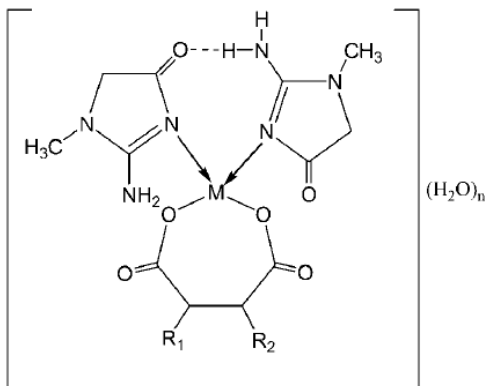
(a) Scheme 1: a. CuCl₂.2H₂O (1 equiv.), methanol (dry), stirring, 2h



(b) Cu-Crm-urea heteroligand complex

- كما تم في نفس العام تحضير بعض المعقدات لأيونات Cu(II) و Ni(II) و Co(II) باستخدام مرتبطات مختلطة الكرياتينين مع بعض الحموض الأليفاتية ثنائية الوظيفة (حمض الطرطريك والمالونيك والسكسونيك) ودراسة ثباتها ترموديناميكياً، إذ بينت دراسة النتائج أن بنية معقدات Co(II) و Cu(II) مربع مستوي وبنية معقدات Ni(II) رباعي وجوه كما هو موضح بالمخطط التالي [10] .

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية



The suggested structures of the prepared ternary complexes $[M(L^1)(L^2)_2](H_2O)_n$, where $n = 1$ for $M = Co(II)$ and $Cu(II)$ and $n = 2$ for $M = Ni(II)$. L^1 = succinate ($R_1 = R_2 = H$), malate ($R_1 = OH$, $R_2 = H$), and tartarate ($R_1 = R_2 = OH$).

2- هدف البحث:

يهدف هذا البحث الى:

1- تحضير معقدات مختلطة للكرياتينين وحمض الأديبيك مع بعض أيونات المعادن الانتقالية .

2- دراسة بنية هذه المعقدات بالأجهزة الطيفية المتاحة .

3- دراسة النشاط البيولوجي للمعقدات المحضرة على نوعين من الجراثيم الممرضة سريريا: جرثومة إيجابية الغرام (Staphylococcus Aureus S.T)، وجرثومة سلبية الغرام (Enterobacter).

3- مواد وطرائق البحث:

3-1- الأدوات والأجهزة المستخدمة في البحث:

- جهاز طيف ماتحت الأحمر IR نموذج (FT-IR-410) من شركة Jasco اليابانية (جامعة حمص).
- جهاز طيف ماتحت الأحمر IR نموذج (FT/IR-4200typeA) (جامعة دمشق).
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (Vis-UV) من شركة Jasco اليابانية (جامعة حمص).
- جهاز قياس الناقلية الكهربائية (جامعة حمص).

- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0,0001gr .
- مجفف لتجفيف العينات من انتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي من النوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة 1100 °C
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي.

3-2-المواد المستخدمة:

1. كرياتينين ($C_4H_7N_3O$) من انتاج شركة (Himedia) نقاوة 99.8% .
2. حمض الأديبيك ($C_6H_{10}O_4$)،كلوريد الزنك ($ZnCl_2$)،كلوريد الكاديوم ($CdCl_2$) ، كلوريد النحاس ($CuCl_2$) ، كلوريد الكوبالت ($CoCl_2$) من انتاج شركة (Sigma Aldrich) نقاوة 99%.
3. مذيبات ذات نقاوة مطلقة (DMF ,DMSO ، ايتانول، ميتانول) من إنتاج شركتي Merck و BDH الألمانية.

3-3- طرائق العمل:

3-3-1- تحضيرات معقدات معدنية باستخدام الكرياتينين وحمض الأديبيك:

- تم تحضير معقدات معدنية مختلطة باستخدام الكرياتينين وحمض الأديبيك مع أيونات المعادن و Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} وفق الطريقة التالية:
1. أذيب (0.25mmol) من حمض الأديبيك (L2) في حوجة ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس في (15ml) ايتانول مع التحريك حتى الانحلال الكامل.
 2. أذيب (0.5mmol) من كلوريد المعدن في (15ml) ايتانول، وأضيف بالتدريج إلى محلول حمض الأديبيك ، ثم تسخين مع التحريك لمدة ساعة عند درجة الحرارة (60°C).
 3. أذيب (0.5mmol) من الكرياتينين (L1) في حوجة ثنائية الفتحة سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس في (25ml) ايتانول حتى الانحلال الكامل.
 4. أضيف محلول الكرياتينين إلى محلول الحوجة الأولى بالتدريج، فلو حظ تشكل عكر أثناء الإضافة ، و حدد PH الوسط فكان PH=7.

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

5. أجري غلياناً مرتداً (Reflux) عند درجة الحرارة ($60^{\circ}C$) مع التحريك لمدة ثلاث ساعات، فتشكل راسب (أبيض اللون بالنسبة لمعدني الزنك والكاديوم، وأزرق بالنسبة للكوبالت، وأخضر بالنسبة للنحاس).

6. رشح الراسب الناتج وغسل بالايثانول الساخن عدة مرات ثم بثنائي إيثيل الإيتر، وجفف لحساب وزنه ومردوده لاحقاً.

وبين الجدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المصنعة.

الجدول (1): الخصائص الفيزيائية للمرتبطتين والمعقدات المعدنية

المركبات	الكتلة المولية Mw(g/mol)	اللون	الذوبانية في	المردود %	الذوبانية في			
					EtOH	MeOH	DMF	DMSO
الكرياتينين (L1)	$C_4H_7N_3O$ 113.1176	أبيض	300	—	++	++	++	++
حمض الأديبيك (L2)	$C_6H_{10}O_4$ 146.1408	أبيض	152	—	++	++	++	++
$[Zn_2(L1)_2(L2)Cl_2]$	$C_{14}H_{24}O_6N_6$ Cl_4Zn_2 645.006	أبيض	330	71.88	-	-	+	+
$[Cd_2(L1)_2(L2)Cl_2]$	$C_{14}H_{24}O_6N_6$ Cl_4Cd_2 739.012	أبيض	278	67.98	-	-	+	+
$[Co_2(L1)_2(L2)Cl_2]$	$C_{14}H_{24}O_6N_6$ Cl_4Co_2 632.056	أزرق	257	75.93	-	-	+	+
$[Cu_2(L1)_2(L2)Cl_2]$	$C_{14}H_{24}O_6N_6$ Cl_4Cu_2 641.28	أخضر	190	41.01	-	-	+	+

++: ينحل عالياً، +: ينحل على الساخن، -: لا ينحل

3-3-2-دراسة الفعالية البيولوجية اتجاه البكتريا:

تمت دراسة النشاط البيولوجي للكرياتينين و المعقدات المصنعة في مخبر الجراثيم في قسم البيولوجية على نوعين من الجراثيم الممرضة: جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus S.T*)، وجرثومة سلبية الغرام (*Enterobacter*) مزروعتان داخل طبقين من أطباق بتري (Petri) حاويتان على وسط مغذي نوع (agar medium 11).

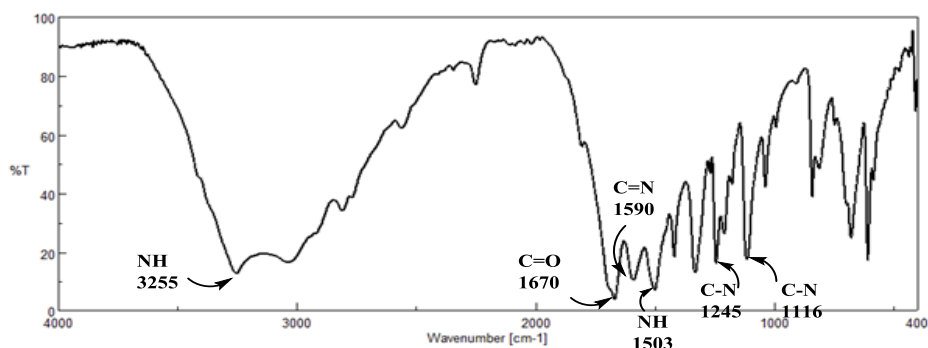
تم تحضير عينات من المركبات السابقة بتركيز ($100\mu g/l$) باستخدام مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) أيضاً بتركيز ($100\mu g/l$) باستخدام المذيب نفسه، ووضعت العينات في كل طبق Petri التي تم إعدادها مسبقاً باستخدام أسطوانات من الفولاذ المقاوم

للصدأ (stainless steel)، ثم وضعت الأطباق داخل حاضنة مدة (36) ساعة بدرجة حرارة الوسط الخلوي $(36.5-37)^{\circ}\text{C}$.

4- النتائج والمناقشة:

4-1- دراسة بنية المرتبطة L1: درست بنية المرتبطة باستخدام مطيافيتي الأشعة ما تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

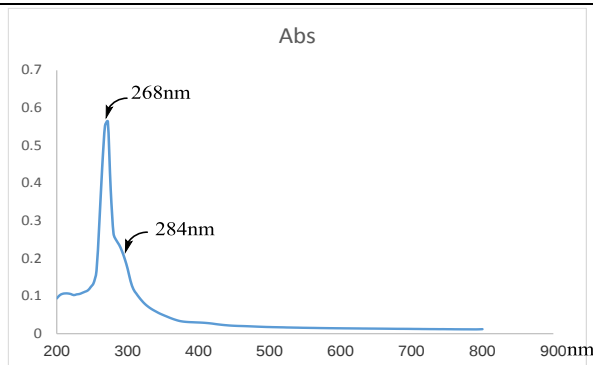
يبين الشكل (3) طيف IR للكربونيتين بالشكل الإيمينو، وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية 3255 cm^{-1} عائدة لامتطاط NH ، وعند 1670 cm^{-1} عائدة لامتطاط الرابطة C=O ، وعند 1590 cm^{-1} عائدة لامتطاط الرابطة C=N ، وعند 1503 cm^{-1} عائدة لحني الرابطة NH ، وظهور عصابة امتصاص عند 1245 cm^{-1} عائدة لامتطاط الرابطة C-N داخل الحلقة، وظهور عصابة امتصاص عند 1116 cm^{-1} عائدة لامتطاط الرابطة C-N خارج الحلقة.



الشكل (3): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة L1

ومن خلال قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-visible) الشكل (4) للمرتبطة (L1) باستخدام في مذيب دي ميتيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض 1 cm ، وبدرجة حرارة الغرفة لوحظ ظهور قمتين عند $(268\text{nm}, 284\text{nm})$. تمثل القمة الأولى عند $\lambda_{\text{max}}=268\text{nm}$ الانتقال الإلكتروني من النوع $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في مجموعتي الكربونيل (C=O) و (C=N) الأيمن ، أما القمة الثانية عند $\lambda_{\text{max}}=284\text{nm}$ تمثل الانتقال الإلكتروني من نوع $(n \rightarrow \pi^*)$ نتيجة لاحتواء المرتبطة على أزواج الكترونية حرة على كل من ذرتي الأوكسجين و الأزوت .

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

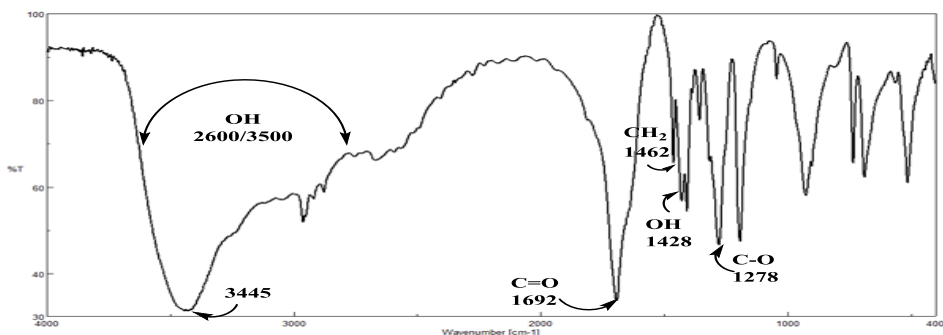


الشكل (4): طيف (uv-vis) للمرتبطة L1

4-2 - دراسة بنية المرتبطة L2:

أيضاً درست بنية المرتبطة باستخدام مطيافيتي الأشعة ما تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

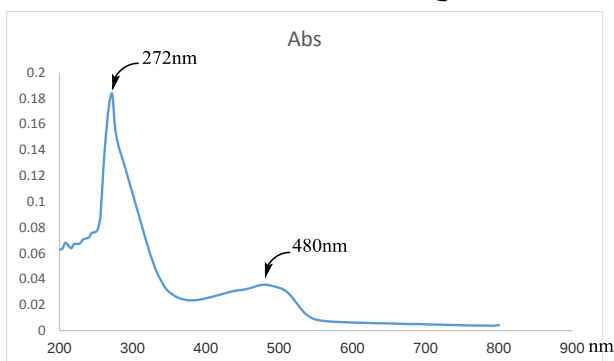
أظهر طيف IR الشكل (5) ظهور مجال امتصاص عند $2600/3450\text{cm}^{-1}$ عائد لامتطاط - OH الحمضية حيث ظهرت قمته عند 3445cm^{-1} ، وظهر عصابات امتصاص عند 1692cm^{-1} عائدة لامتطاط C=O ، و عند 1462cm^{-1} عائدة لحني CH_2 ، و عند 1428cm^{-1} عائدة لحني O-H ، و عند 1279cm^{-1} عائدة لامتطاط C-O.



الشكل (5): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة L2

أظهرت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) للمرتبطة L2 الشكل (6) في مذيب دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وجود قمة عند $\lambda_{\text{max}}=272\text{nm}$ تمثل الانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية في مجموعتي الكربوكسيل، ووجود قمة عند $\lambda_{\text{max}}=480\text{nm}$ تمثل الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$)

نتيجة لاحتواء حمض الأديبيك أزواج الكترونية حرة على ذرة الأكسجين.



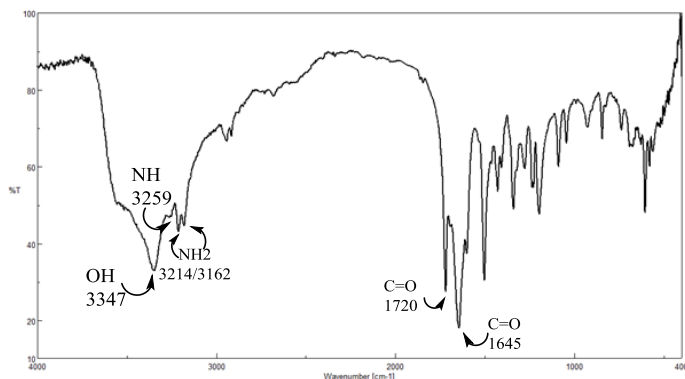
الشكل (6): طيف (uv-vis) للمرتبطة L2

4-3- دراسة بنية المعقدات المحضرة :

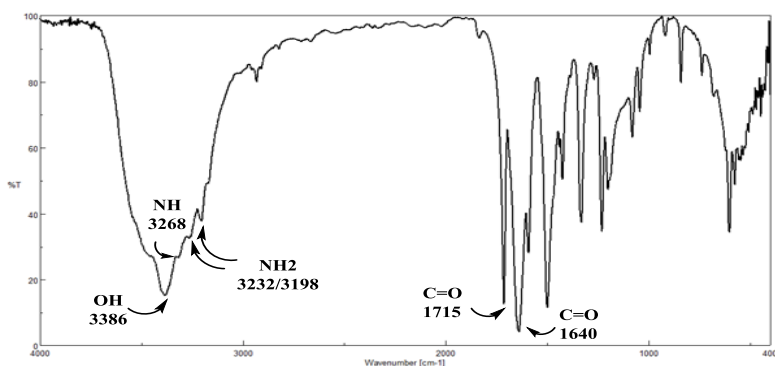
تم الحصول على أربع معقدات من خلال تفاعل المرتبطتين مع أملاح المعادن MCl_2 حيث: ($M=Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$) والتي حُلَّت في الإيثانول مع التحريك المستمر لمدة (3) ساعات عند درجة الحرارة $60^\circ C$ ، ودرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) الأشكال (7,8,9,10)، تبين الأطياف المسجلة للمعقدات من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطتين L1 و L2 تواجد الكرياتينين بالشكلين التوتوميريين عند التعقيد حيث تشكلت عصابات امتصاص عند ($3162-3198\text{Cm}^{-1}$) و ($3208-3232\text{Cm}^{-1}$) عائدتين لامتطاط المتناظر واللامتناظر لمجموعة الامين (NH_2)، بالإضافة لعصابة الامتصاص التابعة لامتطاط الرابطة (NH) بالكرياتينين حيث ظهرت عصابة الامتصاص عند ($3255-3268\text{Cm}^{-1}$) في المعقدات المحضرة إضافةً إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة (OH) نحو الأعداد الموجية الأدنى من 3450Cm^{-1} في حمض الأديبيك إلى ($3341, 3386\text{Cm}^{-1}$) في المعقدات المحضرة، وانزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة الكربونيل ($C=O$) في الكرياتينين نحو الأعداد الموجية الأدنى من 1670Cm^{-1} إلى $1640-1657\text{Cm}^{-1}$ في المعقدات المحضرة، بينما في حمض الأديبيك انزاحت نحو الأعداد الموجية الأعلى من 1692Cm^{-1} إلى ($1700-1720\text{Cm}^{-1}$) بسبب تساند الزوج الإلكتروني الموجود على ذرة الأكسجين OH مع ذرة المعدن فازدادت قوة الرابطة $C=O$ وانزاحت نحو العدد الموجي الأعلى في المعقدات المحضرة.

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

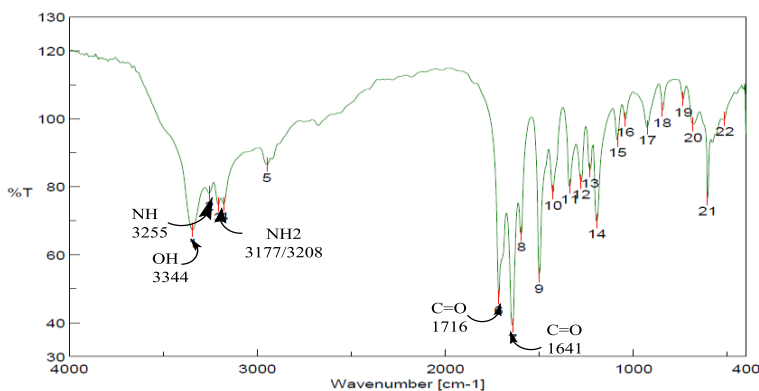
أي أنّ تساند الشاردة المعدنية (M^{2+}) مع المرتبطتين (L1) يتمّ من خلال أوكسجين مجموعة الكربونيل و (L2) من خلال ذرات أوكسجين OH الحمضية.



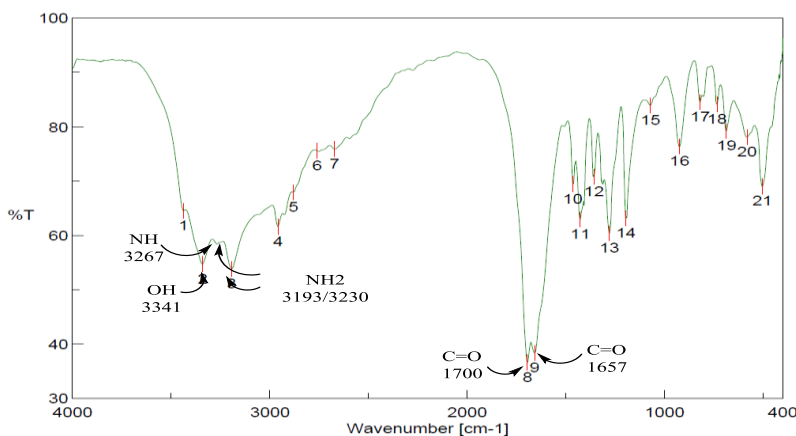
الشكل (7): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Zn_2(L1)_2(L2)Cl_4]$



الشكل (8): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Cd_2(L1)_2(L2)Cl_4]$



الشكل (9): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Co_2(L1)_2(L2)Cl_4]$



الشكل (10): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد $[Cu_2(L1)_2(L2)Cl_4]$

يبين الجدول (2) أهم الانزياحات في طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطتين ومعقداتها المعدنية.

الجدول (2): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطتين L1 و L2 ومعقداتهما المعدنية

Comp.	العدد الموجي $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)				
	$\bar{\nu}(NH_2)$	$\bar{\nu}(OH)$	$\bar{\nu}(NH)$	$\bar{\nu}(C=O)_{acid}$	$\bar{\nu}(C=O)_{carbonyl}$
L1	-	-	3255	-	1670
L2	-	2600-3450		1692	-
$[Zn_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	3162-3214	3347	3259	1720	1645
$[Cd_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	3198-3232	3386	3268	1715	1640
$[Co_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	3177-3208	3344	3255	1716	1641
$[Cu_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	3193-3230	3341	3267	1700	1657

وتظهر الأشكال (11, 12, 13, 14) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، حيث يلاحظ وجود ثلاث قمم في معقدي الزنك والكادميوم الأولى تقع عند $\lambda_{max}=272nm$ في كلا معقدي الزنك والكادميوم وهي تمثل الانتقال الإلكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة احتواء المعقد على روابط مزدوجة عائدة للكربانينين (C=N) و (C=O)، وللحمض (C=O).

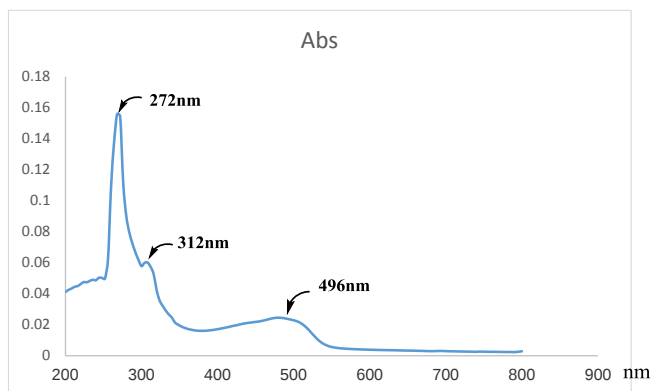
أما القمة الثانية عند $\lambda_{max}=312nm$ في معقد الزنك و $\lambda_{max}=308nm$ في معقد الكادميوم تمثل الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) وهي عائدة الى الأزواج الكترونية الحرة لكل من ذرات الأوكسجين و

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكربونين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

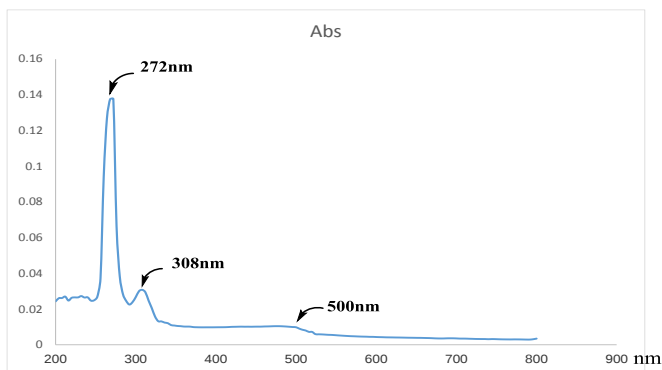
الأزوت في الكرباتينين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر. أما القمة الثالثة عند $\lambda_{max}=496nm$ في معقد الزنك و $\lambda_{max}=500nm$ في معقد الكادميوم تمثل الانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ وهي عائدة الى الأزواج الكترونية الحرة على ذرات الأوكسجين العائدة للحمض والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر.

كما لوحظ وجود خمس قمم في معقد الكوبالت الأولى تقع عند $\lambda_{max}=272nm$ وهي تمثل الانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة احتواء المعقد على روابط مزدوجة عائدة للكرباتينين $(C=O)$ و $(C=N)$ وللحمض $(C=O)$. أما القمة الثانية عند $\lambda_{max}=304nm$ تمثل الانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ وهي عائدة الى الأزواج الكترونية الحرة لكل من ذرات الأوكسجين و الأزوت في الكرباتينين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر. أما القمة الثالثة عند $\lambda_{max}=492nm$ تمثل الانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ وهي عائدة الى الأزواج الكترونية الحرة على ذرات الأوكسجين العائدة للحمض والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر. أما القمتين الرابعة والخامسة عائدتين للانتقال d-d عند $\lambda_{max}=608nm, 660nm$ مقارنة مما هو عليه في كلا المرتبطتين بالحالة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية .

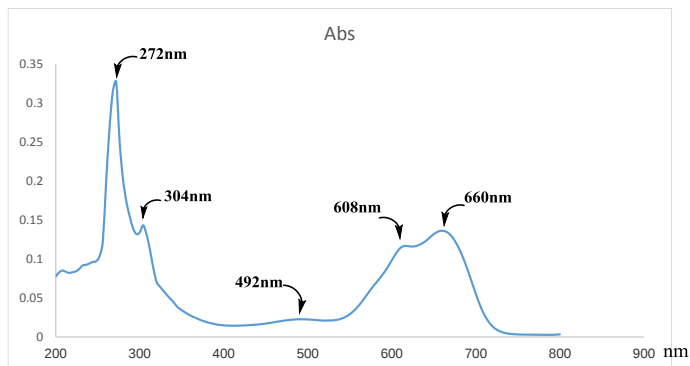
بينما ظهر في معقد النحاس أربع قمم الأولى عند $\lambda_{max}=272nm$ وهي تمثل الانتقال الإلكتروني $(\pi \rightarrow \pi^*)$ نتيجة احتواء المعقد على روابط مزدوجة عائدة للكرباتينين $(C=O)$ و $(C=N)$ وللحمض $(C=O)$. والثانية عند $\lambda_{max}=308nm$ وهي عائدة الى الأزواج الكترونية الحرة لكل من ذرات الأوكسجين و الأزوت في الكرباتينين والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر. أما القمة الثالثة عند $\lambda_{max}=492nm$ تمثل الانتقال الإلكتروني $(n \rightarrow \pi^*)$ وهي عائدة الى الأزواج الكترونية الحرة على ذرات الأوكسجين العائدة للحمض والتي انزاحت نحو الأطوال الموجية الأكبر. والقمة الرابعة منخفضة الشدة عائدة للانتقال d-d عند $\lambda_{max}=504nm$ مقارنة مما هو عليه في كلا المرتبطتين بالحالة الحرة وذلك نتيجة التساند مع الشاردة المعدنية .



الشكل (11): طيف (uv-vis) للمعقد $[Zn_2(L1)_2(L2)Cl_4]$

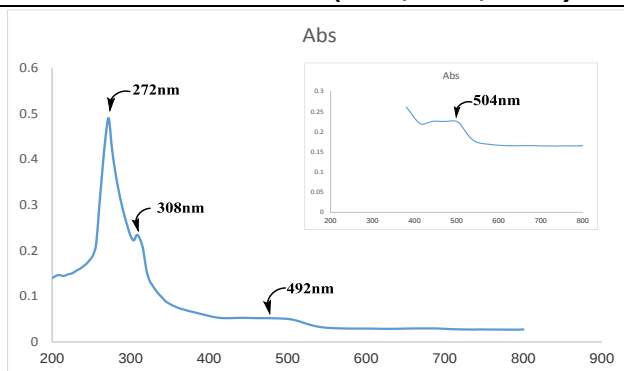


الشكل (12): طيف (uv-vis) للمعقد $[Cd_2(L1)_2(L2)Cl_4]$



الشكل (13): طيف (uv-vis) للمعقد $[Co_2(L1)_2(L2)Cl_4]$

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية



الشكل (14): طيف (uv-vis) للمعقد $[Cu_2(L1)_2(L2)Cl_4]$

4-4- قياس الناقلية الكهربائية والكشف عن الكلور في المعقدات المحضرة:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية: حُل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من DMSO، وأضيف (0.05 gr) من نترات الفضة الممددة بالماء المقطر $AgNO_3$ والمضاف إليها عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك ، فلم يتشكل راسب في جميع المعقدات مما يدل على عدم وجود الكلور خارج كرة التساند. أضيف لمحلول المعقد عدة قطرات من حمض الأزوت لتخريبه وسخن قليلا بعد ذلك أضيفت نترات الفضة ف لوحظ تشكل راسب أبيض للمعقدات المذكورة مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية . تم قياس الناقلية الكهربائية للمعقدات المحضرة باستخدام مذيب دي ميتيل فورم أميد (DMF) وفق الجدول (3) مع الأخذ بعين الاعتبار ناقلية المحل $2\mu S$ فكانت جميع المعقدات غير كهربائية.

الجدول (3): الناقلية الكهربائية المولية للمعقدات المحضرة

Comp.	الناقلية الكهربائية المولية $\Omega^{-1}.Cm^2.mol^{-1}$
$[Zn_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	13.8
$[Cd_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	19.6
$[Co_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	29.7
$[Cu_2(L1)_2(L2)Cl_4]$	21.3

5-4 - دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية:

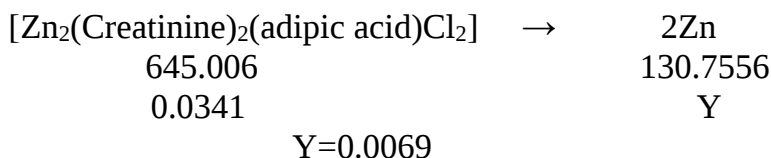
لقد تمت الدراسة من خلال طريقة الترميد حيث تم ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة $800^\circ C$ كما يلي :

تم وضع 0.0391g من معقد الزنك في جفنة حرارية وأضيف إليه 1.5ml من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C لمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد الزنك ZnO وكان وزنه 0.0082g .

$$\begin{aligned} \text{كل } 81.3772\text{g من ZnO تحتوي على } 65.3778\text{g من Zn} \\ \text{كل } 0.0082\text{g من ZnO تحتوي على } X \text{ من Zn} \\ X=0.0066 \text{ g} \end{aligned}$$

النسبة العملية للزنك في المعقد:

$$\text{Zn}\% = \frac{0.0066}{0.0341} \times 100 = 19.3112\%$$



النسبة النظرية للزنك في المعقد

$$\text{Zn}\% = \frac{0.0069}{0.0341} \times 100 = 20.2346\%$$

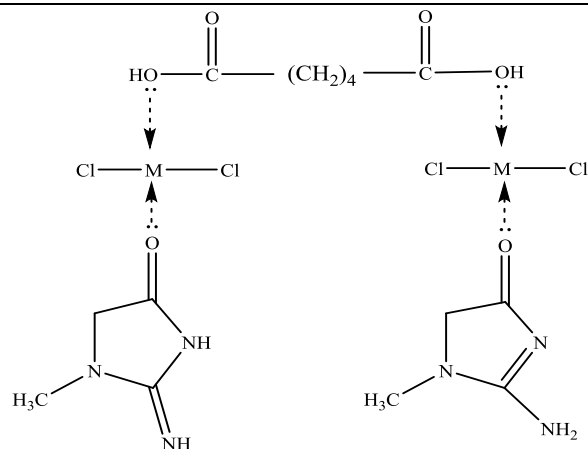
وبنفس الطريقة تم حساب نسب معادن الكاديوم والكوبالت والنحاس في معقداتها، حيث يبين الجدول (4) النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات:

الجدول (4) : النسب النظرية والنسب التجريبية للمعادن في المعقدات

Comp.	Metal ratio	
	Calculated %	(Found) %
$[\text{Zn}_2(\text{L1})_2(\text{L2})\text{Cl}_4]$	19.31	20.23
$[\text{Cd}_2(\text{L1})_2(\text{L2})\text{Cl}_4]$	29.78	30.51
$[\text{Co}_2(\text{L1})_2(\text{L2})\text{Cl}_4]$	18.16	18.67
$[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{L2})\text{Cl}_4]$	19.13	19.80

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة $[\text{M}_2(\text{L1})_2(\text{L2})\text{Cl}_4]$ وهذه المعقدات ثنائية النوى و مستقرة وثابتة في الهواء الجوي ورباعية التساند.

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} ودراسة فعاليتها البيولوجية

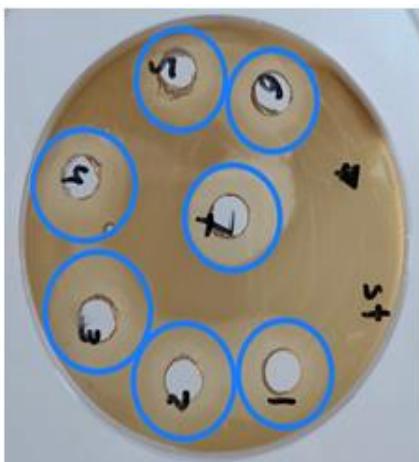


$M = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$

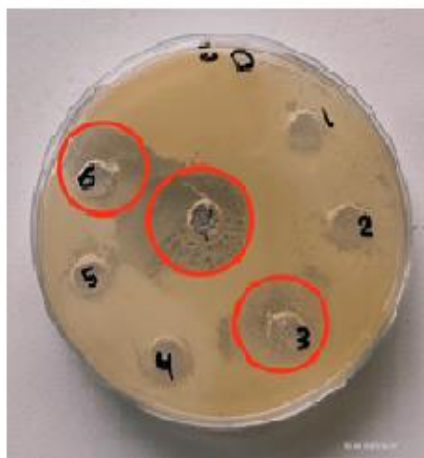
الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة

4-6 - دراسة النشاط البيولوجي للمعقدات المحضرة:

تم تحضير عينة من الكرياتينين والمعقدات المحضرة بتركيز (100 ميكروغرام / مل) وعينة من المادة المرجعية (جنتاميسين) (GE) بتركيز (100 ميكروغرام / مل) باستخدام المذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، ووضعت العينات داخل الأطباق بواسطة أسطوانات من الستانلس ستيل قطرها حوالي (8mm)، تحوي جرثومة إيجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) و جرثومة سلبية الغرام (*Enterobacter*) وتم الحضان لمدة 36 ساعة عند درجة حرارة الوسط الخلوي $36.5-37^{\circ}C$



Staphylococcus



Enterobacter

الشكل (15): مناطق التنشيط للمعقدات المحضرة تجاه الجرثومتين
الجدول (5) : أقطار التنشيط للمعقدات المحضرة تجاه الجرثومتين

نوع الجرثومة	العينة	تركيز العينة	قطر منطقة التنشيط (mm)
Staphylococcus Aureus (S.T) ايجابية الغرام	creatinine	100 µgr/ml	20
	معقد الزنك	100 µgr/ml	25
	معقد الكادميوم	100 µgr/ml	27
	معقد الكوبالت	100 µgr/ml	22
	معقد النحاس	100 µgr/ml	19
	جنتاميسين	100 µgr/ml	25
Enterobacter سلبية الغرام	creatinine	100 µgr/ml	---
	معقد الزنك	100µgr/ml	---
	معقد الكادميوم	100 µgr/ml	23
	معقد الكوبالت	100µgr/ml	---
	معقد النحاس	100µgr/ml	---
	جنتاميسين	100µgr/ml	25

يُلاحظ من الشكل (15): وجود مناطق تثبيط (هالة عدم نمو) للكرياتينين والمعدن المحضرة مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية (جنتاميسين) من أجل الجرثومة إيجابية الغرام بينما لم تبدي أي فعالية اتجاه سلبية الغرام باستثناء معقد الكادميوم الذي أبدى فعالية عالية مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية. ومن خلال قياس قطر مناطق التثبيط للعينات كما هو موضح بالجدول (5)، نستنتج أن كل من الكرياتينين و المعدن المحضرة تمتلك فعالية عالية وقدرة على تثبيط نمو الجرثومة إيجابية الغرام، وسلبية الغرام من أجل فقط معقد الكادميوم، إذ بلغ قطر هالة التثبيط 23mm .

5- الاستنتاجات والمقترحات:

- 1- تم تحضير معقدات مختلطة جديدة للكرياتينين وحمض الأديبيك مع أيونات المعادن () Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} بمرايد جيدة، إذ وجد أن المعقدات ثنائية النوى ورباعية التساند.
- 2- حددت هوية كل من المرتبطتان والمعدن المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) ، حيث أظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعدن المحضرة.
- 3- تم دراسة الفعالية البيولوجية للكرياتينين والمعدن المحضرة على جراثيم إيجابية الغرام *Staphylococcus Aureus* (S.T)، و سلبية الغرام *Enterobacter* ومقارنة النتائج مع فعالية المادة المرجعية الجنتاميسين على نفس نوع الجراثيم؛ فتبين أن لها قدرة على إيقاف نمو الجرثومة إيجابية الغرام بينما غير قادرة على إيقاف نمو الجرثومة سلبية الغرام باستثناء معقد الكادميوم الذي أبدى فعالية عالية.
- 4- نقترح اصطناع معقدات معدنية مختلطة باستخدام الكرياتينين وحمض الأديبيك مع أيونات معادن انتقالية أخرى.
- 5- نقترح اصطناع معقدات معدنية مختلطة باستخدام الكرياتينين وأحماض أخرى ثنائية الوظيفة الكربوكسيلية.

6- المراجع :

- [1]. Cotton FA, Wilkinson G, Murillo CA, Bochmann M. Advanced inorganic chemistry. John Wiley & Sons; 1999 Apr 13.
- [2]. 2008 العلمية؛ الكتب دار :بيروت .التناسقية الكيمياء .ص الشامي
- [3]. Chikate RC, Karthikeyan S. Mixed ligand metal complexes in anticancer drug design. J Coord Chem. 2006;59(13):1469–1480.
- [4]. Crabtree RH. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. 7th ed. Wiley; 2020.
- [5]. Hartwig JF. Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis. University Science Books; 2010.
- [6]. Tella AC, et al. Mixed ligand metal complexes as potential environmental sensors. J Environ Chem Eng. 2018;6(2):1762–1770.
- [7]. Ariga K, et al. Coordination Chemistry in Functional Nanomaterials. Chem Soc Rev. 2008;37(10):2021–2123.
- [8]. Zhang Q, et al. Metal complex sensitizers in dye-sensitized solar cells. Coord Chem Rev. 2018;355:180–198.
- [9]. Ali AJ. Structural Investigations on Some Creatinine and Creatine Complexes.
- [10]. Ahmed IT. Synthesis and Equilibrium Studies of Mixed-Ligand Complexes of Co (II), Ni (II), and Cu (II) with Some Aliphatic Dicarboxylic Acids and Creatinine. Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. 2004 Mar 1;34(3):523-40.
- [11]. McDonald T, Drescher KM, Weber A, Tracy S. Creatinine inhibits bacterial replication. The Journal of antibiotics. 2012 Mar;65(3):153.
- [12]. صيرفي ، بديع . مقارنة طرائق معايرة الكرياتينين في المصل ، مجلة (2017) ، المجلد 39.جامعة البعث
- [13]. Materazzi S, Gentili A, Curini R, D'Ascenzo G. New copper (II) complexes of Creatinine. Thermochimica acta. 1999 Apr 26;329(2):147-56.
- [14]. Materazzi S, Nugnes C, Vasca E, Panzanelli A, Bacaloni A, Gentili A, Curini R. New creatinine complexes of nickel (II). Thermochimica acta. 2000 Jun 1;351(1-2):61-9.
- [15]. Gangopadhyay D, Singh SK, Sharma P, Mishra H, Unnikrishnan VK, Singh B, Singh RK. Spectroscopic and structural study of the newly synthesized heteroligand complex of copper with creatinine

اصطناع وتوصيف بعض المعقدات المعدنية المختلطة للكرياتينين و حمض الأديبيك مع أيونات المعادن Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) ودراسة فعاليتها البيولوجية

and urea. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016 Feb 5;154:200-6.

دراسة و تحليل تبعثر المنظومة (${}^9\text{Be}+{}^{64}\text{Zn}$)

باستخدام طريقة التقريب التغييري للعزوم VMA

بطاقة قذف $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$

محمد عمر الخطيب
طالب ماجستير اختصاص الفيزياء النظرية
أ.د. عبد الهادي صوفان
استاذ في قسم الفيزياء
كلية العلوم - جامعة حمص

الملخص:

يتناول هذا المقال العلمي تحليل نظري لتبعثر نواة البيريليوم (${}^9\text{Be}$) عن نواة الهدف (${}^{64}\text{Zn}$) اعتماداً على النموذج الضوئي التبددي (DOM) وطريقته المعروفة بطريقة التقريب التغييري للعزوم (VMA) ضمن المجال الطاقى $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$ ، و خلصت الدراسة إلى تحديد البارامترات الهندسية الوصفية للكمونات الضوئية (الحقيقية والتخيلية)، و القيم العددية للمقادير الفيزيائية المتمثلة بالعزوم من المرتبة الثانية، والكمونات الضوئية الموافقة لها، بالإضافة إلى حساب المقاطع العرضية الكلية والتفاضلية للتفاعل، و أظهرت النتائج توافقاً واضحاً ومنسجم إلى حد كبير مع البيانات المرجعية والتجريبية باستثناء الكمونات التخيلية التي بدت متباينة بشكل ملحوظ مقارنةً بمثيلاتها في التصنيفات المرجعية، ويُعزى ذلك إلى اعتماد تلك التصنيفات على طريقة تثبيت بعض البارامترات الهندسية،

وفي الختام تم تقديم مجموعة من التوصيات العلمية التي تتضمن اقتراحات لتوسيع نطاق الدراسة لتشمل أنظمة نووية أخرى.

الكلمات المفتاحية:

التبعثر النووي، طريقة التقريب التغيري للعزوم (VMA)، الكمون الضوئي التبددي، العزوم من المرتبة الثانية، المقطع العرضي للتفاعل.

Study and analysis the scattering of the (${}^9\text{Be}+{}^{64}\text{Zn}$) system using the variational moment approach (VMA) with projectile energies $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$

Abstract:

This study presents a theoretical analysis of the scattering of a (${}^9\text{Be}$) nucleus off a (${}^{64}\text{Zn}$) target nucleus, based on the Dispersive Optical Model (DOM) and its associated method known as the Variational Moment Approach (VMA) within the energy range of $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$. The investigation led to the determination of the geometric parameters characterizing the optical potentials (real and imaginary), as well as the numerical values of key physical quantities, including second-order moments and their corresponding optical potentials. In addition, total and differential reaction cross sections were calculated. The results showed a clear and substantial agreement with both reference and experimental data, except for the imaginary potentials which exhibited noticeable discrepancies compared to their counterparts in standard parameterizations. This deviation is attributed to the reliance of those parameterizations on fixing certain geometric parameters a priori.

Finally, a set of scientific recommendations was proposed suggesting the extension of this study to include other nuclear systems.

Keywords:

Nuclear scattering, Variational moment approach (VMA), Dispersive optical potential, Second-Order moments, Reaction cross sections.

مُقدِّمة :

تُعد التفاعلات النووية من المواضيع الأساسية في الفيزياء الحديثة، نظراً لما توفره من معلومات دقيقة حول التركيب الداخلي للنوى ، وآليات انتقال الطاقة بين الجسيمات النووية [7] ، وتُعد دراسة التبعثر (Scattering) واحدة من أكثر الأدوات فاعلية لفهم سلوك النوى تحت تأثير قوى الجذب والتنافر النووية [8] ، حيث أن خواص الجسيمات الأولية التي تتكون منها المادة تتحكم في نشأة وتطور ومصير الكون و أن معرفتنا حول هذه الجسيمات (البروتونات والنيوترونات والإلكترونات والجسيمات) غير وافية وغير كافية لتفسير وتطور الكون [17] ، لذلك فقد أنجزت محاولات عدة من قبل علماء وباحثين فيزيائيين وغيرهم لفهم القوى التي تتحكم في سلوك هذه الجسيمات مع بعضها البعض ومع الجسيمات الأخرى ، وتم التوصل إلى نظرية موحدة تصف الغلاف الخارجي للنواة (بنية الذرة) في ظل غياب نظرية شاملة تصف طبيعة القوى النووية بين النكليونات (البنية الداخلية للنواة) وذلك لوجود عدة صعوبات ومعوقات [12] ، ونتيجة لتلك الصعوبات فقد أدخلت مجموعة من النماذج النووية الأساسية المقترحة التي يتم من خلالها تفسير بعض الخواص النووية والمعمول بها حالياً وهي: (نموذج قطرة السائل (Liquid Drop Model) ، نموذج القشرة (Shell Model) ، النموذج الجماعي (Collective Model) ، النموذج البصري (الضوئي) (Optical Model) ، نموذج الجسيمة المنفردة (Independent Particle Model)،... [3] ، ويُلاحظ أن كل نموذج من هذه النماذج يستند إلى فرضيات محددة تُقيده ضمن نطاق معين، مما يسمح له بتفسير جزء من المعطيات التجريبية، لكنه غالباً ما يفشل عند تطبيقه خارج هذا النطاق ، وقد تطرقنا في هذا البحث إلى استخدام النموذج الضوئي التبددي (DOM) بوصفه إطاراً نظرياً مرناً ، لتحديد بارامترات وشكل الكمونات الضوئية وحساب قيم المقاطع العرضية والتفاضلية لمنظومة المدروسة من علاقات رياضية ثابتة (بعيداً عن التخمين) باستخدام طريقة التقريب التبايري للعزم (Variational moment approach) اختصاراً (VMA) التي تفترض وجود علاقة ارتباط داخلية بين حدي الكمون الضوئي (الحقيقي والتخيلي) من خلال العلاقة التبددية

(Dispersion Relation – DR) [8] ، مما يساهم في تقليص عدد المتغيرات الهندسية إلى اثنين فقط ، بينما يتم تثبيت باقي المتغيرات وفق شروط النموذج.

هدف البحث:

توصيف التأثيرات النووية المتبادلة بين نواة البيريليوم (^9Be) ونواة الهدف الزنك (^{64}Zn) بعلاقات رياضية محددة واستنتاج شكل الكمونات الضوئية (الحقيقية والتخيلية) ضمن مجال الطاقة المدروس $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$ بالإضافة الى تحديد قيم مقاطع التفاعل العرضية والتفاضلية للمنظومة المدروسة.

طرق البحث :

أولاً: المكونات الأساسية للنموذج الضوئي التبددي DOM

يعتمد النموذج الضوئي التبددي (DOM) في توصيف التفاعل النووي (نواة + نواة) على تمثيل الحقل الوسطي (Mean Field) بكمون ضوئي مركب يُعطى بالعلاقة التالية :

$$U(r, E) = V(r, E) + iW(r, E) + V_{\text{LS}}(r, E) + V_{\text{C}}(r) \quad (1)$$

وكما هو موضح من العلاقة (1) أن الحقل الوسطي المتشكل ناجم عن اتحاد عدة مكونات أساسية وهي على الترتيب: [14-16-18-23-26]

1. $V(r, E)$: المكون الحقيقي للكمون الضوئي (كمون التبعثر) ويتألف من مساهمتين الأولى ناتجة من مساهمة كمون هارتي فوك V_{HF} والثانية هي المساهمة التبددية $\Delta V(r, E)$ وتنقسم إلى مركبتين (سطحية تبددية $\Delta V_{\text{d}}(r, E)$ وحجمية تبددية $\Delta V_{\text{w}}(r, E)$) ويعبر عن ذلك بالعلاقة (2):

$$V(r, E) = V_{\text{HF}}(r, E) + \Delta V(r, E)$$

$$V(r, E) = V_{\text{HF}}(r, E) + \Delta V_{\text{d}}(r, E) + \Delta V_{\text{v}}(r, E) \quad (2)$$

1. $W(r, E)$: المكوّن التخليلي للكمون الضوئي (كمون الامتصاص) أيضاً يتألف من مركبتين كمون الامتصاص السطحي $W_d(r, E)$ وكمون الامتصاص الحجمي $W_v(r, E)$ ويُعبّر عنه بالعلاقة (3):

$$W(r, E) = W_d(r, E) + W_v(r, E) \quad (3)$$

2. $V_{ls}(r, E)$ الكمون السبيني المداري: وهو يعكس التأثير المتبادل بين العزم السبيني S والعزم المداري L ، ويعطى بالعلاقة التالية: [6]

$$V_{LS}(r, E) = -\frac{V_{LS}(E)}{4r_{LS} \cdot a_{LS}} \cdot g(x_{LS}) \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \quad (4)$$

حيث:

$(\vec{\sigma})$ مؤثر مصفوفة اللف لباولي.

$\vec{L}$ مؤثر مصفوفة يعبر عن العزم المداري.

$g(x_{LS})$ ثابت يتعلق بوسطاء الانتشارية ونصف القطر للكمون السبيني المداري.

3. $V_C(r)$ الكمون الكولومي: يعطى من أجل كرة مشحونة مُنتظمة بالعلاقة التالية:

$$V_C(r) = \left(\frac{ZZ'e^2}{2R_C} \right) \left(3 - \frac{r^2}{2R_C^2} \right) \quad ; r \leq R_C \quad (5)$$

$$V_C(r) = \frac{ZZ'e^2}{r} \quad ; r \geq R_C$$

يجمع النموذج الضوئي التبددي في بُنيته الرياضية هذه المكونات الأربعة لتشكيل حقل وسطي دقيق يحاكي عملية التبعثر النووي بصورة واقعية، ويتم إدراج هذا الحقل الوسطي في معادلة شرودنغر الموجية، مما يتيح حساب الكميات الفيزيائية كالمقاطع العرضية للتفاعل والتفاضلية وغيرها....، وتُعطى الصيغة التفصيلية لهذا الحقل الممثل بالكمون الضوئي من خلال العلاقة التالية: [9-11]

$$U(r, E) = [V_{\text{HF}}(r, E) + \Delta V_d(r, E) + \Delta V_v(r, E)] + i[W_d(r, E) + W_v(r, E)] - \frac{V_{LS}(E)}{4r_{LS} \cdot a_{LS}} \cdot g(x_{LS}) \vec{L} \cdot \vec{\sigma} + V_C(r) \quad (6)$$

إن كل مكوّن من مكونات العلاقة (6) يتكون من جزأين: الأول ذات تابعة طاقة والثاني ذات تابعة قطرية، وعلى اعتبار أن الكمون الضوئي يصف حقل قوى مركزي وسطي متناظر كروياً، فإن أفضل صيغة يمكن اعتمادها لوصف بئر الكمون هذا هي صيغة كمون وود-ساكسون [2] (Wood-Saxon form) التالية:

$$V(r, E) = V_j(E) \cdot f(r, R_j, a_j) \quad (7)$$

حيث أن: $R_j = r_j * A_t^{\frac{1}{3}}$ (نصف القطر)، a_j : وسيط الانتشارية، $f(r, R_j, a_j)$ معامل البنية ويعطى بالعلاقة التالية:

$$f(r, R_j, a_j) = \frac{1}{[1 + \exp^{\wedge}(\frac{r - R_j}{a_j})]} \quad (8)$$

ثانياً : خطوات تطبيق منهجية VMA [24-22-8-4]

يتلخص جوهر هذه الطريقة بالعلاقة (11) التبديدية، التي تربط بين جزأي الكمون (الحقيقي والتخيلي) وهذا بدوره يقلل عدد المتغيرات الهندسية للكمون الضوئي المطلوب حسابها، ويساعد على استنتاج الشكل المناسب لكل مكوّن من مكونات الكمون النووي الموضح في العلاقة (6)، ويعطي وصف جيد لسلوك المقاطع العرضية للتفاعل والتفاضلية بدلالة تابعيتها للطاقة، وفيما يلي عرض منهجي للخطوات التي تم اتباعها لتطبيق هذه الطريقة ضمن الإطار النظري للبحث:

أولاً: تحديد مكونات الحقل النووي الموضح في العلاقة (6) ويتم ذلك وفق التالي:
بالنسبة للمكون الحقيقي للكُمون الضوئي فهو يتألف من مساهمتين، يتم تحديد المساهمة الأولى
الممثلة بكُمون (هارتي- فوك) بالعلاقة التالية:

$$V_{HF} = \frac{[r^2]_{HF} E F}{g_{HF}} \{ \exp[\alpha_{HF} (E - E_0)] \} \cdot f(x_{HF}) \quad (9)$$

حيث: $f(x_{HF})$ يمثل صيغة معامل البنية (Wood-Saxon form)، و $[r^2]_{HF}$ يمثل العزم
من المرتبة الثانية لكُمون (هارتي- فوك) ويعطى بالعلاقة التالية:

$$[r^2]_{HF} = \frac{4\pi}{3} \frac{R_{HF}^3}{A} \left[1 + \left(\frac{\pi a_{HF}}{R_{HF}} \right)^2 \right] \cdot V_{HF}(E) = g_{HF} \cdot V_{HF}(E) \quad (10)$$

المساهمة الثانية التبديدية بنوعها (السطحية والحجمية) فيتم تحديدها من خلال العلاقة التالية:

$$\Delta V_W(r, E) = \frac{2}{\pi} (E - E_0) \int_{E_0}^{\infty} \frac{w_V(r, E) dE}{(E - E_0)^2 - (E - E_0)} \quad (11)$$

$$\Delta V_d(r, E) = \frac{2}{\pi} (E - E_0) \int_{E_0}^{\infty} \frac{w_d(r, E) dE}{(E - E_0)^2 - (E - E_0)}$$

أما المكون التخيلي للكُمون الضوئي بشقيه (الحجمي W_w و السطحي W_d) فيُحدد
بعد إيجاد وتحديد قيم العزوم التخيلية الموافقة، باستخدام العلاقة (12) التالية:

$$J_{wd}(E) = \frac{4\pi}{3} \frac{R_{wd}^3}{A_p A_t} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\pi a_{wd}}{R_{wd}} \right)^2 \right] \cdot W_{wd}(E) = g_{wd} W_{wd}(E) \quad (12)$$

$$J_{ww}(E) = \frac{4\pi}{3} \frac{R_{ww}^3}{A_p A_t} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\pi a_{ww}}{R_{ww}} \right)^2 \right] \cdot W_{ww}(E) = g_{ww} W_{ww}(E)$$

$$J_W(E) = J_{wd}(E) + J_{ww}(E) = 4\pi A \int_0^{\infty} [W_d(r, E) + W_w(r, E)] r^2 dr$$

حيث : $J_W(E)$ ، $J_{Ww}(E)$ ، $J_{wd}(E)$ العزوم من المرتبة الثانية للكمونات التخيلية (السطحية والحجمية والكلية) على الترتيب ، وتحدد من خلال علاقة براون راو (Brown-Rho) التالية: [10]

$$J_{wd}(E) = J_W(E) - J_{Ww}(E)$$

$$= \beta_2 \left\{ \frac{(E - E_0)^2}{(E - E_0)^2 + \rho_2^2} - \frac{(E - E_0)^2}{(E - E_0)^2 + \rho_w^2} \right\} \quad (13)$$

حيث: $(\rho_w, \rho_2, \beta_2)$ تمثل وسطاء (براون - رو) (Brown-Rho)، وهي متغيرات تُحدد بطريقة المحاكاة والمقارنة بين القيم العددية للعزوم من المرتبة مع القيم المرجعية الموافقة لها عند طاقة محددة، أما (E_0, E) تمثل طاقة القذيفة و بارامتر يتعلق بخصائص المستويات الفرعية للتفاعل المدروس على الترتيب.

ثانياً : إيجاد حلول معادلة شرودنغر الموجية

تُحل معادلة شرودنغر الموجية المتضمنة لشكل الكمون الموضح بالعلاقة (6) وذلك بعد تحديد وإيجاد مكوناته ووسطاء الهندسية، باستخدام البرنامج (Spi-geoa) [5]، الذي يعطينا القيم النظرية للكميات الفيزيائية الأساسية المرتبطة بعملية التبعثر النووي بما في ذلك المقاطع العرضية التفاضلية، المرنة، والتفاعلية ضمن مجال الطاقة المحدد.

حيث أن معادلة شرودنغر الموجية المستخدمة تعطى بالعلاقة التالية: [1]

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2} (E - U) \psi = 0 \quad (14)$$

النتائج والمناقشة:

بناءً على الخطوات السابقة وبعد تحليل البيانات المرجعية والحسابات العددية المستخرجة وفق منهجية VMA تم التوصل إلى ما يلي:

1. تم تحديد البارامترات الهندسية للكمونات الضوئية (الحقيقية والتخيلية) الخاصة بالمنظومة النووية $(^9\text{Be}+^{64}\text{Zn})$ ضمن المجال الطاقى المحدد $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$ كما هو مبين في الجدول (1):

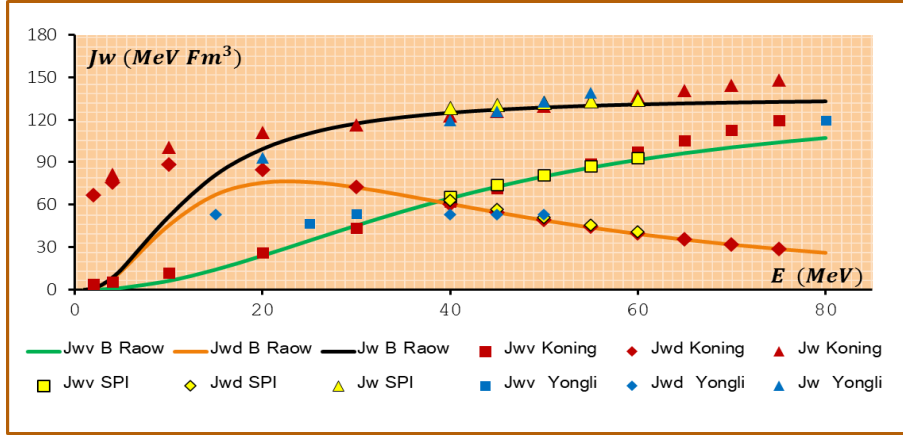
E	V _v	W _v	W _d	r _v	a _v	r _w	a _w	r _d	a _d
(MeV)				(Fm)					
40	219.168	49.014	35.037	1.415	0.661	1.358	0.646	1.358	0.646
45	210.843	55.233	31.554	1.406	0.661	1.358	0.646	1.358	0.646
50	202.311	60.696	28.314	1.399	0.661	1.358	0.646	1.358	0.646
55	193.77	65.457	25.38	1.393	0.661	1.358	0.646	1.358	0.646
60	185.337	69.579	22.761	1.389	0.661	1.358	0.646	1.358	0.646
V _{so} =0.560 MeV				r _{so} =0.590 Fm			a _{so} =1.025 Fm		

الجدول (1) قيم البارامترات الهندسية للكمونات الضوئية (الحقيقية والتخيلية) الخاصة بالمنظومة النووية $(^9\text{Be}+^{64}\text{Zn})$ التي حصلنا عليها من البرنامج (VMA)

2. حُسبت العزوم من المرتبة الثانية للكمونات التخيلية (السطحية والحجمية) باعتماد على علاقة براون- راو (Brown-Rho) [10]، ومُثلت بيانياً كما هو موضح بالشكل (1) :

دراسة و تحليل تبعثر المنظومة ($^9\text{Be}+^{64}\text{Zn}$)

باستخدام طريقة التقريب التغيري للعزوم VMA بطاقة قذف $E_{\text{Be}}=(40-60)\text{MeV}$



الشكل (1) يمثل تغيرات العزوم من المرتبة الثانية بدلالة الطاقة للمنظومة النووية ($^9\text{Be}+^{64}\text{Zn}$)

نلاحظ من الشكل (1) أن العزوم التخيلية (الحجمية $J_{\text{Ww}}(E)$ - السطحية $J_{\text{Wd}}(E)$ و الكلية J_{W} (E) تبدي سلوكاً مختلفاً لتابعيتها للطاقة ، ويعود ذلك الى الدور الذي تلعبه التأثيرات السطحية والحجمية من حيث التشاركية الفعالة للنيوكليونات ، ومنافستها مع بعضها البعض بداخل النواة ، حيث أن التأثيرات السطحية تكون أكثر فعالية في البداية (مجال الطاقات المنخفضة) ومع زيادة الطاقة تصبح التأثيرات الحجمية أكثر فعالية وتسيطر على التفاعل و نلاحظ أيضاً التوصيف الجيد الذي أظهرته علاقة براون راو للعزوم التخيلية المحسوبة وفق البرنامج (Spi Genoa- VMA) (نتائج الدراسة) ، الأمر الذي يؤكد صحة ودقة تحديد الوسطاء الهندسية ، وعلى أثر ذلك تم تحديد الوسطاء الهندسية لمنهجية VMA

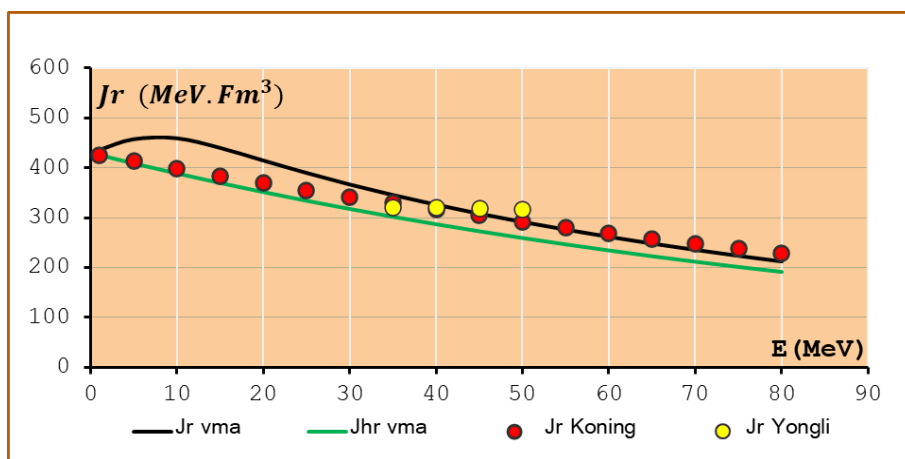
3. تم استخلاص الوسطاء الهندسية لطريقة VMA، كما هو موضّح في الجدول (2):

E_0	ρ_2	ρ_w	2β
-------	----------	----------	----------

(MeV)			(MeV.Fm ³)
1	11.5	41	136

الجدول (2) الوسطاء الهندسية الخاصة بطريقة VMA

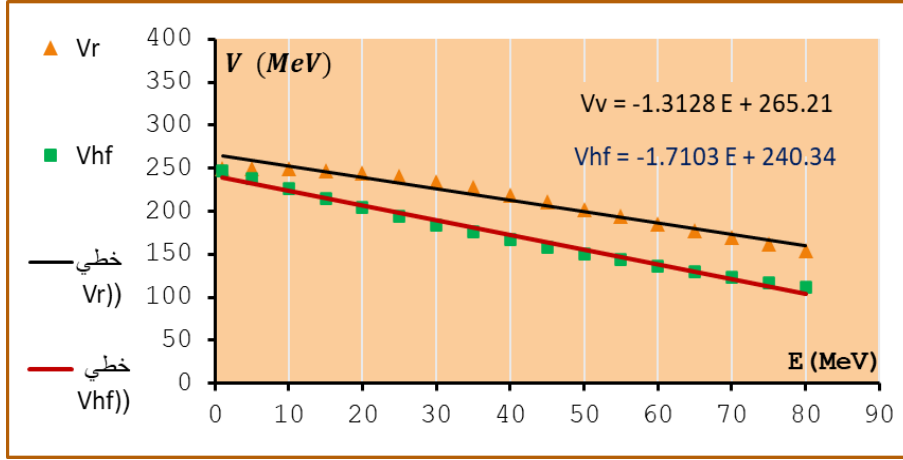
4. تم التوصل إلى القيم العددية للعوام الحقيقية للكمون الضوئي، بالإضافة إلى استنتاج عزم هارتي-فوك، مما يعزز التفسير الفيزيائي لبنية الحقل النووي الوسطي كما هو موضح في الشكل (2):



الشكل (2) تغيرات العزم الحقيقي وعزم هارتي فوك بدلالة الطاقة للمنظومة المدروسة

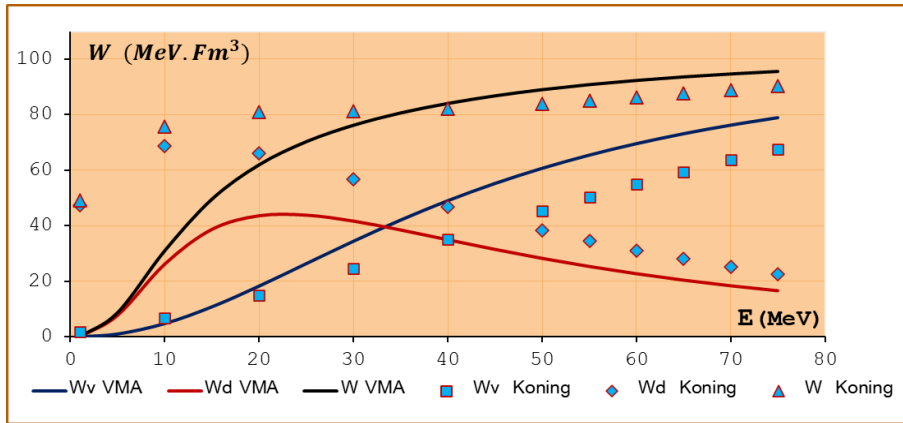
نلاحظ من الشكل (2) التوافق الجيد بين القيم العددية للعوام الحقيقية مع مثيلاتها المرجعية [20-21] وهذا دليل آخر على التوصيف الجيد للمعطيات التجريبية الخاصة بالنوى المدروسة من جهة، والدقة في تحديد البارامترات والوسطاء الهندسية من جهة أخرى لجميع النوى المدروسة ضمن مجال الطاقة المحدد.

5. تم استنتاج قيم الكمونات الضوئية الحقيقية والتخليوية (السطحية والحجمية) والشكل (3) والشكل (4) يوضح ذلك:



الشكل (3) يمثل التابعية الطاقية للكمون الحقيقي وكمون هارتي فوك للمنظومة المدروسة

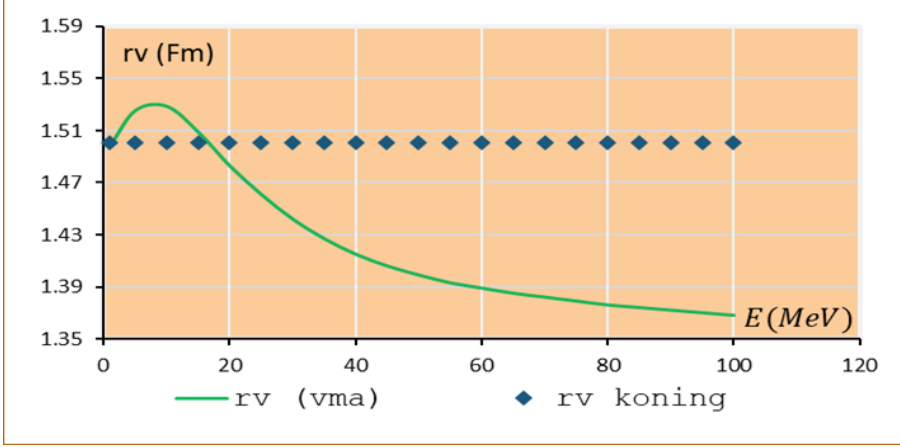
نلاحظ من الشكل (3) أن التابعية الطاقية للكمون الحقيقي $V_V(E)$ وكمون هارتي فوك $V_{HF}(E)$ هي وبتقريب جيد تابعية خطية ضمن مجال الطاقة المحدد، وتم التعبير عن سلوكها بدلالة الطاقة بالعلاقات الموضحة على الشكل (3)، حيث أنه من خلال هذه العلاقات يمكننا تحديد قيمة الكمونات الحقيقية وهارتي فوك من أجل أي قيمة طاقية، وهذا سيملاً النقص ويعزز البيانات المرجعية في مناطق طاقية مختلفة ومهما كانت الخطوات الطاقية المعتبرة.



الشكل (4) يمثل التابعة الطاقةية للكمونات التخيلية (السطحية والحجمية والكلية) للمنظومة المدروسة

نلاحظ من الشكل (4) أن الكمونات التخيلية تملك سلوكاً مشابهاً لسلوك الكمونات الموافقة لها في التصنيفات المرجعية [20-21]، ولكن باختلاف قيمها العددية كون التصنيفات المرجعية تعتمد على مبدأ تثبيت قيم بعض البارامترات مثل (نصف القطر والنفاذية) بدلالة تابعيتها للطاقة، مما أدى الى الاختلاف في قيم الكمونات مع المحافظة على السلوك نفسه.

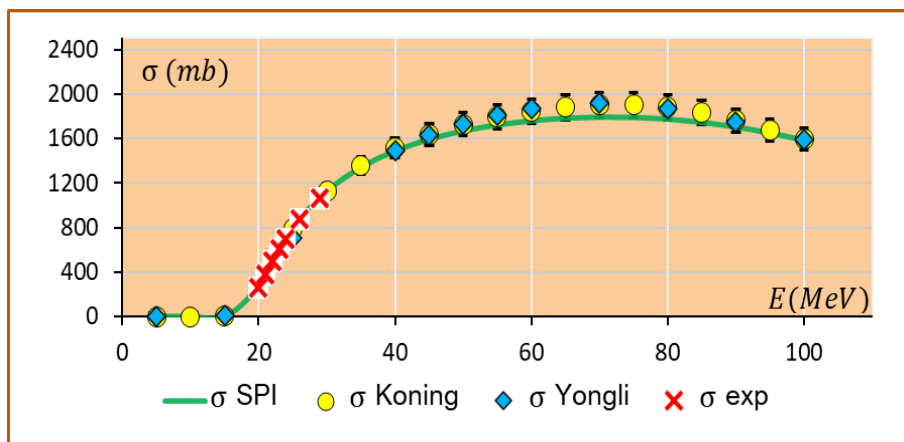
6. تحديد قيم نصف قطر الكمون الحقيقي $rv(E)$ ودراسة تابعيته للطاقة ومثل بيانياً كما في الشكل (5):



الشكل (5) يمثل تغيرات نصف القطر الحقيقي بدلالة الطاقة للمنظومة المدروسة

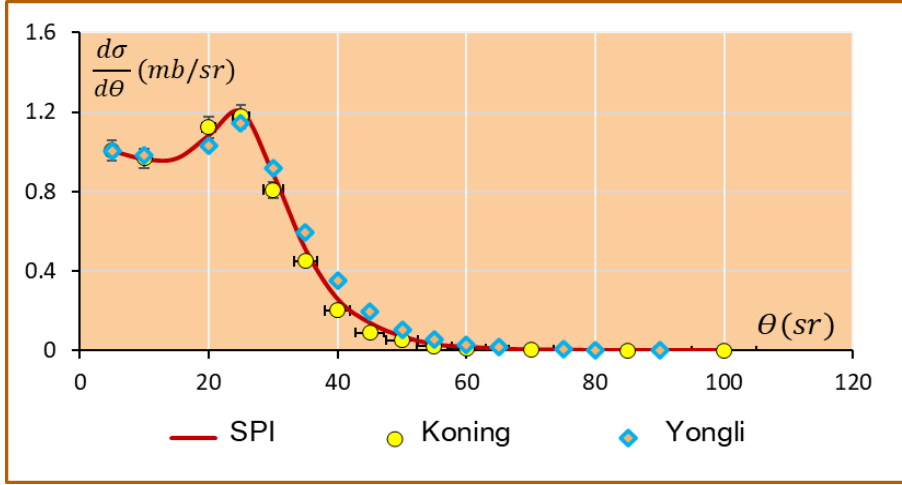
نلاحظ من الشكل (5) وبالمقارنة مع البيانات المرجعية [20-21] التقاء الخط البياني مع عدد محدد من النقاط المرجعية عند قيم طاقة مختلفة، ومن النادر الالتقاء مع كل النقاط الأخرى وذلك لأن التصنيفات المرجعية كم ذكرنا سابقاً تعتمد على طريقة تثبيت بعض البارامترات الهندسية للكمون الضوئي ومنها نصف القطر، وبالتالي هذا لا يعكس التغيرات التي تطرأ على نصف القطر بشكل واضح ولا على التأثيرات المتبادلة بين القذيفة والهدف أيضاً.

7. حُسبت القيم العددية للمقاطع العرضية للتفاعل والمقاطع العرضية التفاضلية للمنظومة المدروسة وتم تمثيلها بيانياً، ومقارنتها مع النتائج المرجعية والتجريبية الموافقة لها، لتوثيق فعالية النموذج في محاكاة عملية التبعثر بدقة، والشكل (6) والشكل (7) يوضحا ذلك:



الشكل (6) يمثل تغيرات المقطع العرضي للتفاعل بدلالة الطاقة للمنظومة المدروسة

نلاحظ من الشكل (6) التوافق الجيد لقيم مقاطع التفاعل المحسوبة وفق طريقة VMA $\sigma(\text{spi})$ والقيم المحسوبة وفق التصنيفات المرجعية [20-21] ومع القيم التجريبية الموافقة لها [13-15-19-25]، وبالتالي يمكننا الحكم وبشكل نهائي على مدى صحة هذه الطريقة (طريقة VMA) وقدرتها على توصيف النوى، وبالتالي معالجة (حل) مشكلة نقص البيانات المرجعية فيما يتعلق بدراسة تفاعل ^9Be مع أهداف أخرى مختلفة، وضمن مجالات طاقة مختلفة وأوسع.



الشكل (7) يمثل تغيرات المقطع العرضي التفاضلي بدلالة الطاقة

نلاحظ من الشكل (7) التوافق الجيد بالسلوك والتقارب بالقيم العددية بين نتائج الدراسة ونتائج الدراسات المرجعية [13-15-19-25] ونتائج التصنيفات [20-21] ونلاحظ أيضاً ظهور قمة بالقرب من الزاوية $\theta=20^\circ$ تدل على قيمة عظمى للمقطع العرضي التفاضلي عند قيمة طاقة ثابتة $E_{\text{Be}}=50 \text{ MeV}$ ، وبالتالي تساعدنا هذه التابعية في تحديد أفضل زاوية ورود للجسم الوارد (القذيفة) من أجل قيمة طاقة محددة ، بناءً على التقنية المراد استخدام المنظومة (هدف $^9\text{Be}+$) فيها .

الاستنتاجات والتوصيات:

وفقاً لما أظهرته النتائج والتحليلات السابقة، يمكن القول أن النموذج الضوئي التبددي (DOM) يقدم منهجية دقيقة ومتقدمة لتصنيف الكمون الضوئي بشكل دقيق واستنتاج العزوم من المرتبة الثانية المرتبطة به، كما يتيح هذا النموذج حساب المقاطع العرضية للتفاعل بصورة تُظهر توافقاً كبيراً مع البيانات المرجعية والتجريبية مما يوفر تصور مستقبلي واضح لبنية النوى المدروسة، وبهذا يُعزّز من إمكانية اعتماده كمرجعية علمية أساسية في تحليل النتائج وتصنيف الظواهر النووية وفق أسس منهجية علمية ومدروسة.

نوصي بـ :

تصميم برمجيات متخصصة تستند إلى العلاقات المستخلصة من هذا النموذج، مما يُسهّل توسيع نطاق تطبيقه ويعزز من موثوقيته كمرجع علمي في دراسات مستقبلية.

المراجع:

1. Schrödinger, E. (1926). An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049–1070.
2. Woods, R. D., & Saxon, D. S. (1954). Diffuse surface optical model for nucleon-nuclei scattering. *Physical Review*, 95(2), 577–578.
3. Preston, M. A., & Bhaduri, R. K. (1975). *Structure of the Nucleus*. Addison-Wesley.
4. Vautherin, D., & Brink, D. M. (1972). Hartree-Fock calculations with Skyrme's interaction. I. Spherical nuclei. *Physical Review C*, 5(3), 626–647. <https://doi.org/10.1103/PhysRevC.5.626>
5. PEREY F.G. code SPI-GENOA (unpublished)1976.
6. Scheerbaum, R. R. (1976). Spin-orbit coupling in the optical model for nucleon-nucleus scattering. *Nuclear Physics A*, 257(1), 77–92. 16(1), 80–96.
7. Krane, K. S. (1987). *Introductory Nuclear Physics*. Wiley
8. Mahaux, C., & Sartor, R. (1991). Dispersion relation approach to the mean field in nuclei and the nuclear optical model. *Advances in Nuclear Physics*, 20, 1–223.
9. Varner, R. L., Thompson, W. J., McAbee, T. L., Ludwig, E. J., & Clegg, T. B. (1991). A global nucleon optical model potential. *Physics Reports*, 201(2), 57–119.
10. Brown, G. E., & Rho, M. (1991). Scaling effective Lagrangians in a dense medium. *Physical Review Letters*, 66(20), 2720–2723.
11. ROMANOVSKY E. A ,BELAL. A , MORZENA L .R,1993 , News. RAS ,Phys . Vol . 57, No . 10 , P. 179.
12. Greiner, W., & Maruhn, J. A. (1996). *Nuclear Models*. Springer.

13. S. B. Moraes, P. R. S. Gomes, J. Lubian, J. J. S. Alves, R. M. Anjos, M. M. Sant'Anna, I. Padrón, C. Muri, R. Liguori Neto, and N. Added, Phys. Rev. C 61, 064608 (2000).
14. Hilaire, S., & Girod, M. (2001). Microscopic optical potential from Hartree-Fock-Bogoliubov calculations. European Physical Journal A, 12(2), 169–176.
15. P.R.S. Gomes, M.D. Rodriguez, G.V. Martí, I. Padrón, L.C. Chamon, J.O. Fernández Niello, O.A. Capurro, A.J. Pacheco, J.E. Testoni, A. Arazi, M. Ramírez, R.M. Anjos, J. Lubian, R. Veiga, R. Liguori Neto, E. Crema, N. Added, C. Tenreiro, M.S. Hussein, Phys. Rev. C 71 (2005) 034608.
16. Charity, R. J., & Sobotka, L. G. (2008). Dispersive optical-model analysis of neutron scattering on ^{208}Pb . Physical Review C, 77(4), 044611.
17. Griffiths, D. J. (2008). Introduction to Elementary Particles (2nd ed.). Wiley-VCH.
18. Capote, R., Herman, M., Obložinský, P., Young, P. G., Goriely, S., Belgia, T., ... & Koning, A. J. (2009). RIPL – Reference Input Parameter Library for Calculation of Nuclear Reactions and Nuclear Data Evaluations. Nuclear Data Sheets, 110(12), 3107–3214.
19. A. Di Pietro, G. Randisi, V. Scuderi, L. Acosta, F. Amorini, M. J. G. Borge, P. Figuera, M. Fisichella, L. M. Fraile, J. Gomez-Camacho et al., Phys. Rev. Lett. 105, 022701 (2010).
20. A.J. Koning and D. Rochman, Nuclear Research and Consultancy Group NRG, P.O. Box 25, 1755 ZG Petten, The Netherlands (Dated: September 27, 2012)
21. Yongli Xu, Yinlu Han, Haiying Liang, Zhendong Wu, Hairui Guo, and Chonghai Cai, Physical Review C 99, 034618 (2019).
22. Dickhoff, W. H., & Charity, R. J. (2019). Dispersive optical model analysis of nuclear reactions. Progress in Particle and Nuclear Physics, 105, 252–299.
23. Al-Mustafa, H., & Belal. A. (2019). A Dispersive Optical Model Analysis of the (Coulomb-Nuclear) Interference Potential , ALBAATH university- Syria HOMS.

24. BELAL A., Al-Ibrahim M., " Studying the energetic function as the parameters of the optical proton potential use the Desperation optical model" ALBAATH university- Syria HOMS, 2020.
25. Awad A. Ibraheem , Ghadhiyyah M. Alzamanan , B. Alsarhani , M. El-Azab Farid , W. Alharbi , Sh. Hamada , Brazilian Journal of Physics (2021) 51:753–763.
26. Holt, J. W., & Whitehead, T. R. (2022). Modern approaches to optical potentials. Handbook of Nuclear Physics. arXiv preprint.