

# مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 42 . العدد 11

1442 هـ - 2021 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

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

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث  
بشرى مصطفى

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

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

. موقع الإنترنت : [www.albaath-univ.edu.sy](http://www.albaath-univ.edu.sy)

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

**ISSN: 1022-467X**

## شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

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

11- تكتب المراجع ضمن النص على الشكل التالي: [1] ثم رقم الصفحة ويفضل استخدام التهميش الإلكتروني المعمول به في نظام وورد WORD حيث يشير الرقم إلى رقم المرجع الوارد في قائمة المراجع.

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

آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

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

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

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

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

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

ج . إذا كان المرجع أو البحث منشوراً باللغة العربية فيجب تحويله إلى اللغة الإنكليزية و التقيد

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

## رسوم النشر في مجلة جامعة البعث:

1. دفع رسم نشر (20000) ل.س عشرون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (50000) ل.س خمسون ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

## المحتوى

الصفحة		
30-11	رزان زكريا د. عبد الهادي دله	اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة جديدة لمركبتين 1,3,4 أو أكسا ديازول فينول ومعداتها مع بعض العناصر الانتقالية ( $Co^{++}, Cu^{++}$ )
50- 31	نبيل علي	دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود
76-51	عفراء غدير د. أحلام إبراهيم د. محمد سعيد المصري	جيوكيميا العناصر المشعة في صخور ورسوبيات رقعة جبلة وأثرها البيئي
136-77	أ.د. محمد أنور بطل أ.د. محمد أمين البيك رشوان حميشو	دراسة الخصائص البنيوية ومورفولوجيا السطح للنقاط الكمية من $CdSe$





# اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة جديدة لمركبتو 1,3,4 أوكسا ديازول فينول ومعقداتها مع بعض العناصر الانتقالية ( $Co^{++}, Cu^{++}$ )

رزان محمد زكريا: طالبة ماجستير في الكيمياء اللاعضوية - كلية العلوم - جامعة البعث

بإشراف الدكتور عبد الهادي دله: أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - جامعة البعث

## ملخص البحث

تم في هذه الدراسة تحضير مرتبطة جديدة (MOXP) من مشتقات أوكساديازول الفينول: [5- (2-هيدروكسي فينيل)-2-مركبتو 1,3,4 أوكساديازول]، و معقداتها المعدنية مع كل من معدني النحاس و الكوبالت بنسبة مولية (1:1) مما أدى إلى تشكل معقدات معدنية أحادية النوى.

دُرست بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمرتبطة والمعقدات المصطنعة بواسطة مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ، مطيافية الرنين المغناطيسي الكربوني والبروتوني- $^1H$  ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) ، وبينت  $NMR, ^{13}C-NMR$  نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغة المقترحة لهذه المركبات.

كلمات مفتاحية: مرتبطة ، معقدات معدنية، أوكساديازول الفينول .

# Synthesis and Spectral Study of 2-(5-mercapto-1,3,4-oxadiazol-2- yl)phenol Derivative and Their Complexes with Some Transition Metal [Co<sup>II</sup>,Cu<sup>II</sup>]

\*Razan Zkaria, \*\*Dr Abdullhadi Dallah

## Abstract

In this study a new ligand (oxa diazole phenol) (5-(2-Hydroxyphenyl)-2-mercapto-1,3,4-oxadiazole) was prepared and two of its complexes with each of cobalt(II) and copper(II) ions in a molar ratio of (1: 1).

Where the associated structure of new ligand and its complexes have been proven and confirmed behave as bidentate ligand by spectroscopy methods (infrared spectroscopy (FT-IR), carbon and proton magnetic resonance <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, <sup>13</sup>C-NMR, ultraviolet and visible (UV-Vis) spectroscopy) and the results of the study showed their compatibility with the proposed formulas of the prepared complexes.

**Keywords:** ligand, oxadiazole phenol, metal complexes

---

\* Ph.D. student at Albaath university, faculty of science, department of inorganic chemistry.

\*\* Prof assistant (inorganic chemistry) in .Department of Chemistry, Faculty of Science, Albaath University, Syria

**1- مقدمة:**

احتلت المركبات الحلقية غير المتجانسة مكانة بارزة بين الفئات المختلفة من المركبات العضوية، وذلك بفضل أنشطتها البيولوجية المتنوعة وفعاليتها الكيميائية [1]. ومن المحتمل أن هذا النشاط يعود لوجود مجموعة (  $-N = C - O$  ) بيريدين [2]. تعتبر مركبات الأوكساديازول من المركبات الحلقية غير المتجانسة [3]، والتي حظيت باهتمام خاص في الكيمياء الصيدلانية بسبب إمكاناتها الطبية المتنوعة. وقد أظهرت مشتقات 1,3,4-أوكساديازول المستبدلة مجموعة واسعة من الخصائص البيولوجية في كل من المجالات الصيدلانية والكيمياء الزراعية [4]. كما وتُعرف العديد من هذه المركبات باسم العوامل المضادة للميكروبات [5]، وللفطريات [6]، ولفيروس نقص المناعة البشرية [3]، يشكل الأوكساديازول ومشتقاته فئة مهمة من المركبات العضوية بسبب هيكلها الكيميائي وفعاليتها الدوائية كمسكنات وخافضات حرارة ومضادة للالتهابات [7]، ومضادات السرطان ومضادات الاختلاج [1]، وللمعدقات المعدنية لمشتقات الأوكساديازول فينول نشاط مضاد للميكروبات والفطريات ضد جميع سلالات البكتيريا كالمكورات العنقودية الذهبية، والسلالات القولونية (إيجابي غرام و سلبي غرام) [8-9].

وقد تم دراسة فعالية هذه المعقدات اتجاه الخلايا السرطانية ومقارنتها بفاعلية المرتبطة ولوحظ من خلال هذه الدراسة أن المعقدات المعدنية لمشتقات أوكساديازول قللت من نشاط الخلايا السرطانية بنسبة أكبر بكثير من تأثير المرتبطة [10]

**2- الهدف من البحث:**

- ❖ اصطناع مرتبطة جديدة ( MOXP ) من مشتقات 1,3,4-أوكساديازول الفينول .
- ❖ تحضير معقدات معدنية وذلك بتفاعل المرتبطة السابقة مع كلوريدات النحاس والكوبالت اللامائية.

❖ والتأكد من هوية المرتبطة طيفياً من خلال مطيافية الرنين النووي المغناطيسي الكربوني والبروتوني  $^1H-NMR, ^{13}C-NMR$  ومعداتها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) ومطيافية الأشعة المرئية -فوق البنفسجية (UV-Vis).

❖ دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية للنواتج، وذلك لقلّة الدراسات والبحوث على مثل هذا النوع من المركبات ولأهميتها الكبيرة في مجالات الكيمياء الحيوية والصيدلانية.

### 3- مواد وطرق البحث:

#### 3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني وكربوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية.
- جهاز طيف الامتصاص الضوئي ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-410 من شركة Jasco اليابانية.
- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-VIS).
- صفائح كرماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطية بالسليكا جل 60F<sub>254</sub> قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- جهاز مقياس الناقلية الكهربائية.
- جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus.
- ميزان حساس من النوع Sartorius BL-210S.
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243.
- مصباح UV مزود بلمبتين 254nm,366nm من شركة DESAGA الألمانية.

#### 3-2-المواد الكيميائية المستخدمة:

حمض الصفصاف ، حمض الكبريت المركز، ايتانول مطلق، هيدرازين هيدرات ،  
كبريتيد الكربون، هيدروكسيد البوتاسيوم، دي كلورو ميثان ، كلوريد النحاس  
اللامائي ، دي كلورو ايتان ، ميثانول، كلوريد الكوبالت اللامائي ، دي ميثيل سلفوكسيد  
.DMSO

### 3-3- تحضير المرتبطة (MOXP): تم تحضيرها وفق الخطوات التالية:

- بعد تحضير الاستر انطلاقاً من حمض الصفصاف والايثانول وبوجود عدة نقاط من  
حمض الكبريت المركز.

يضاف إلى حوجة سعة (250ml) (15.2ml) ساليسيلات الايتيل، مع (10ml)  
من هيدرازين هيدرات في (50ml) ايتانول مطلق، ويجري غليان مرتد (Reflux) مع  
التحريك المستمر والمنتظم لمدة (24h)، ويختزل حجم الناتج ويبرد ويصب في بيشر  
يحتوي ماء مثلج فيتشكل راسب أصفر برتقالي، يفصل بالترشيح، وتم تنقيته بإعادة البلورة  
بالميثانول، فتم الحصول على 2- هيدروكسي بنز هيدرازيد بمردود 75% ودرجة  
انصهار  $m.p=153-155^{\circ}C$ .

- ويوضع في حوجة سعة (250ml) (1.52gr) 2- هيدروكسي بنز هيدرازيد مع  
(10ml) من كبريتيد الكربون بوجود (0.56gr) من هيدروكسيد البوتاسيوم، ويجري  
غليان مرتد لمدة (16h)، ويختزل حجم الناتج ويبرد، و يعدل بمحلول حمض  
كلور الماء (20%)، فيتشكل راسب أبيض أبري من 5- [2- هيدروكسي  
فنيل]-2- مركبتو 1،3،4 أوكساديازول] يُرشح ويُجفف لتعاد بلورته بالايثانول.

### 3-4- الطريقة العامة لتحضير معقدي النحاس والكوبالت :

يضاف إلى حوجة كروية سعة (100ml) مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس  
و حمام مائي ، (0.04825 gr,1mmol) من المرتبطة المحضرة سابقاً والمنحلة في  
(15ml) من الايتانول المطلق، ويضاف بالتقسيط (1mmol) من كلوريد المعدن  
اللامائي المنحل في (5ml) من الايتانول المطلق مع التحريك والتسخين المستمر عند  
الدرجة ( $78^{\circ}C$ ) لمدة (4-5h).

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة جديدة لمركبتو 1,3,4-أوكسا ديازول فينول ومعقداتها مع بعض العناصر الانتقالية ( $Co^{++}, Cu^{++}$ )

وفي نهاية التفاعل تم الحصول على راسب يضاف إليه قطرات من محلول KOH لتعديل pH الوسط ، يُرشح و يُنقى عن طريق غسله بالايثانول المطلق و يُجفف، ويحدد المردود ودرجة الانصهار.

ويبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية للمرتبطة المصنعة ومعقداتها.

الجدول (1): الخواص الفيزيائية للمرتبطة (MOXP) ومعقداتها المعدنية

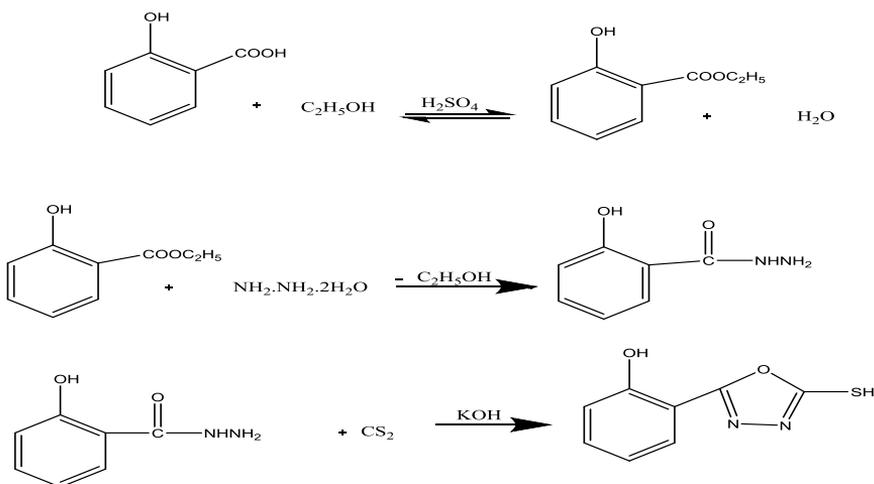
Comp.	Formulas (MW) g.mol <sup>-1</sup>	Color	M.p (°C)	Yield (%)
MOXP	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> (194)	أبيض	205-207	60
[Cu (MOXP) Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu (329)	أخضر داكن	300- dec	75
[Co (MOXP) Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Co (323)	بني داكن	>300	66

4- النتائج والمناقشة:

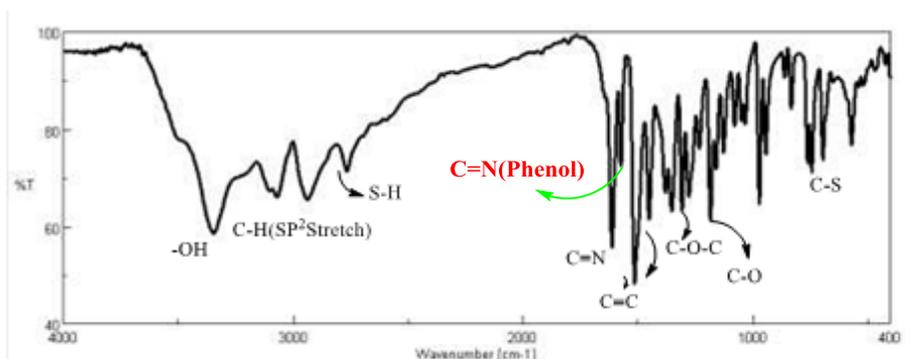
4-1- دراسة بنية المرتبطة (MOXP):

تم اصطناع المرتبطة: 2-(5- mercapto-1,3,4-oxadiazol-2-yl)phenol

وفق التفاعلات التالية :



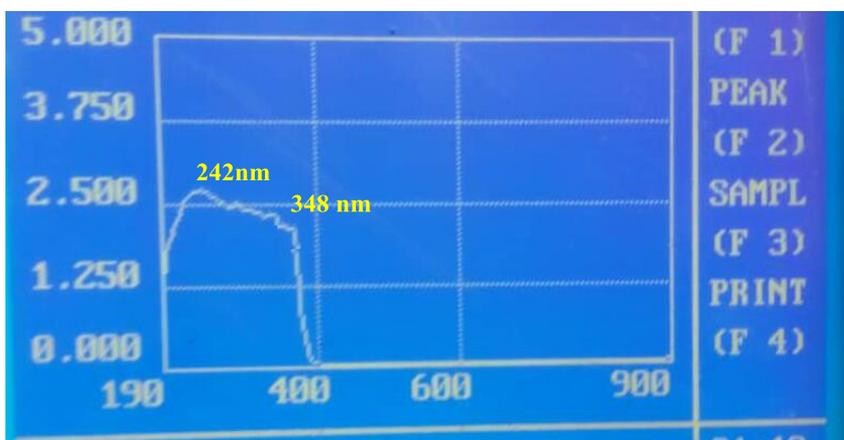
وتم تحديد هوية المرتبطة باستخدام الطرائق الطيفية  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  (FT-IR) و (UV-Vis)، حيث أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء الشكل (1) للمرتبطة وجود عصابات امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية  $1611\text{ cm}^{-1}$  عائدة إلى امتصاص مجموعة (C=N) المرتبطة بالكبريت، وعند  $1572\text{ cm}^{-1}$  تعود لـ (C=N) المرتبطة بالحلقة العطرية و  $1278\text{ cm}^{-1}$  تعود لامتصاص الرابطة (C-O-C).



الشكل (1): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة (MOXP)

ومن خلال قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) للمرتبطة (MOXP) باستخدام ثنائي ميثيل سلفوكسيد كمذيب وباستخدام خلية ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، ظهر في الطيف حزمتان واضحتان لأعلى امتصاص

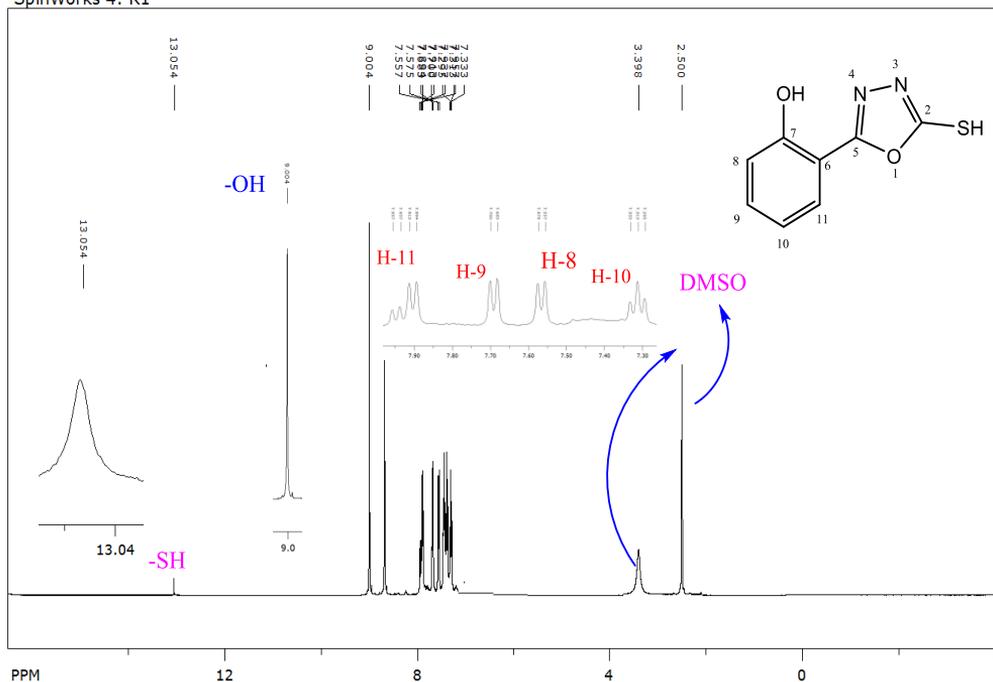
الشكل (2) في المجال (375 nm و 210 nm) يمكن أن تعزى إلى الإنتقالات الإلكترونية للمرتبطة حيث تمثل الحزمة الأولى ذات الشدة العالية عند الموقع (242 nm) الانتقال الإلكتروني من نوع ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية مثل مجموعة (C=C) في حلقة الفينول، أما حزمة الامتصاص الثانية ذات الشدة المنخفضة عند الموقع (348 nm) فتمثل الانتقال الإلكتروني من نوع ( $n \rightarrow \pi^*$ ) نتيجة لوجود أزواج إلكترونية حرة على أوكسجين حلقتي الفينول والأوكساديازول وبتروجين مجموعة C=N.



الشكل (2): طيف (uv-vis) للمرتبطة MOXP

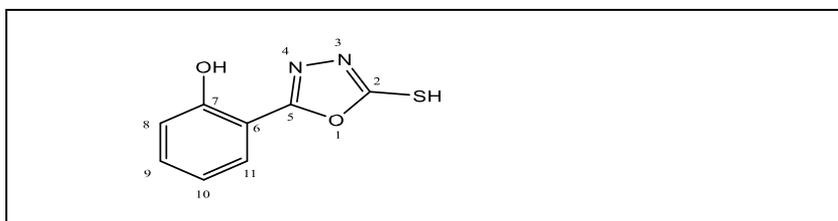
تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني الشكل (3) للمرتبطة MOXP في دي ميتيل سيلفوكسيد المديتر (DMSO) ، حيث يبين الطيف ظهور إشارتين أحاديتين عند (13.04ppm, S,1H) تعود لـ (SH) المرتبط بالكربون (2) ، و (9.0ppm,S,1H) لـ (OH) المرتبطة بالكربون (7)، و بروتونات المنطقة العطرية ضمن المجال (7.58–7.96ppm) ، وانزياحات أخرى موضحة بالجدول الجدول (2).

SpinWorks 4: R1



الشكل (3): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني  $^1\text{H-NMR}$  المرتبطة

جدول (2): قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني  $^1\text{H-NMR}$  للمرتبطة

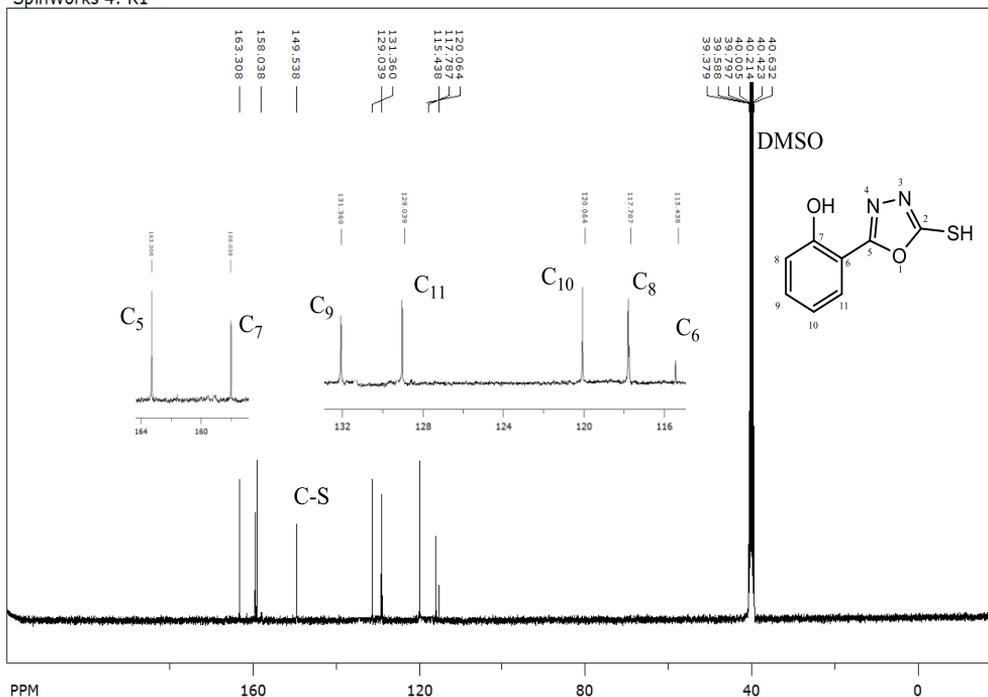


اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة جديدة لمركبتو 4,3,1أوكسا ديازول فينول ومعقداتها مع بعض  
العناصر الانتقالية (Co<sup>++</sup>,Cu<sup>++</sup>)

الإنزياح الكيميائي (δ,ppm)	رقم ذرة الكربون
-	7
7.58-7.59 (d,1H,J=4Hz)	8
7.56-7.70 (dd,1H,J <sub>2</sub> = J <sub>2</sub> =8Hz)	9
7.30-7.33 ( t,1H, J=7.2Hz )	10
7.89-7.96 (dd,1H,J <sub>1</sub> =7.6, J <sub>2</sub> =8Hz)	11
13.04ppm, S,1H	SH
9.0ppm,S,1H	OH

كما تم تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني الشكل (4) و الجدول(3) للمرتبطة في دي ميثيل سلفوكسيد المديتر (DMSO) ، حيث يبين وجود (8) انزياحات باستثناء إشارة المحل وذلك يتوافق مع الصيغة المقترحة للمرتبطة.

SpinWorks 4: R1



الشكل(4): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني  $^{13}\text{C:NMR}$  للمرتبطة

جدول (3) قيم الانزياحات لطيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني  $^{13}\text{C:NMR}$  للمرتبطة:

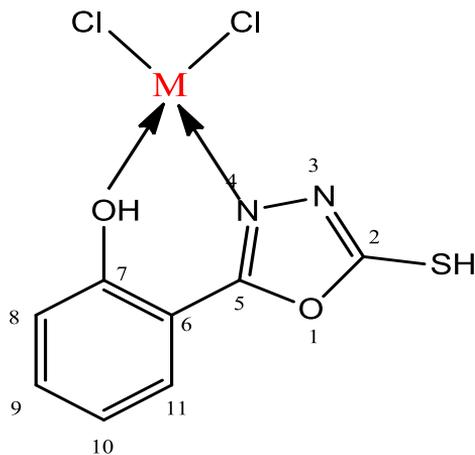
الانزياح الكيميائي	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي	رقم ذرة الكربون
$\delta_{\text{ppm}}$		$\delta_{\text{ppm}}$	
158.03	7	-	1
131.36	9	149.54	2(C-S)
120.06	10	163	5
129.04	11	115.44	6

#### 4 دراسة بنية المعقدات المحضرة :

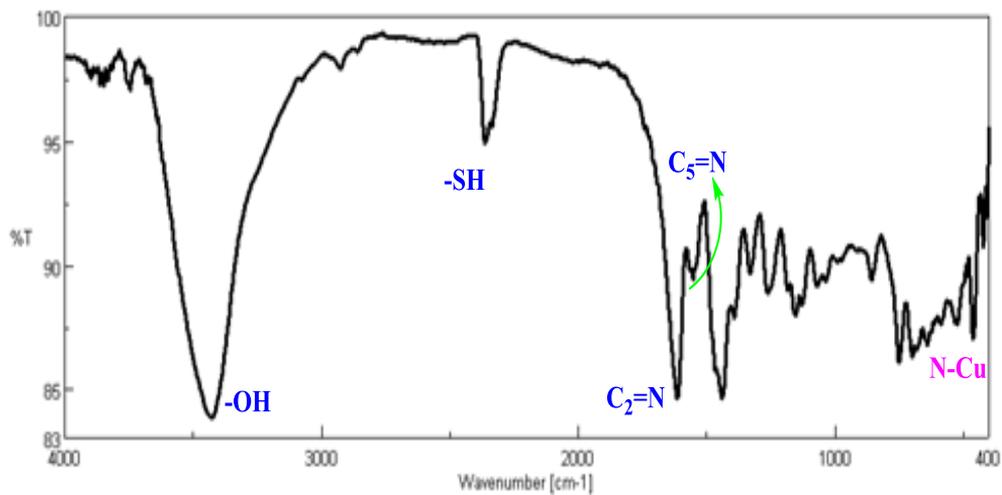
تم الحصول على معقدين من خلال تفاعل المرتبطة مع أملاح المعادن MCl<sub>2</sub> حيث:  
( M = Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> )، في الإيتانول مع التحريك المستمر لمدة (4-5) ساعات عند  
درجة حرارة غليان المذيب وفق التفاعل التالي :



ودرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء الأشكال  
(5,6)، تبين الأطياف المسجلة للمعقدات من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة  
(MOXP)، حيث يلاحظ انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط (O-H) انزاحت  
نحو الأعداد الموجية الأعلى من 3345Cm<sup>-1</sup> في المرتبطة إلى 3338-3430Cm<sup>-1</sup>  
[<sup>1</sup> في المعقدين، إضافة إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة  
(C=N) المرتبطة بذرة الكربون رقم (5) في حلقة الأوكساديازول نحو الأعداد الموجية  
الأدنى من 1572Cm<sup>-1</sup> في المرتبطة إلى [1543-1551Cm<sup>-1</sup>] في المعقدين،، مما  
يدل على حدوث التساند في هذه المواقع، أي يمكن القول بأن تساند الشاردة  
المعدنية (M<sup>+2</sup>) مع المرتبطة (MOXP) يتم من خلال ذرة نتروجين مجموعة  
الآزوميثين (C=N) وذرة أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل (O-H).

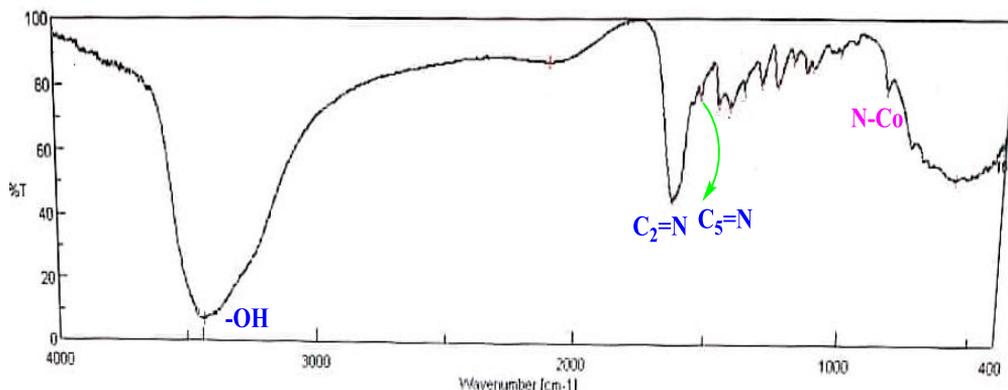


M:  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$



الشكل (5): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد  $[\text{Cu}(\text{MOXP})\text{Cl}_2]$

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة جديدة لمركبتو 1,3,4أوكسا ديازول فينول ومعقداتها مع بعض العناصر الانتقالية ( $Co^{++}, Cu^{++}$ )



الشكل (6): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد  $[Co(MOXP) Cl_2]$

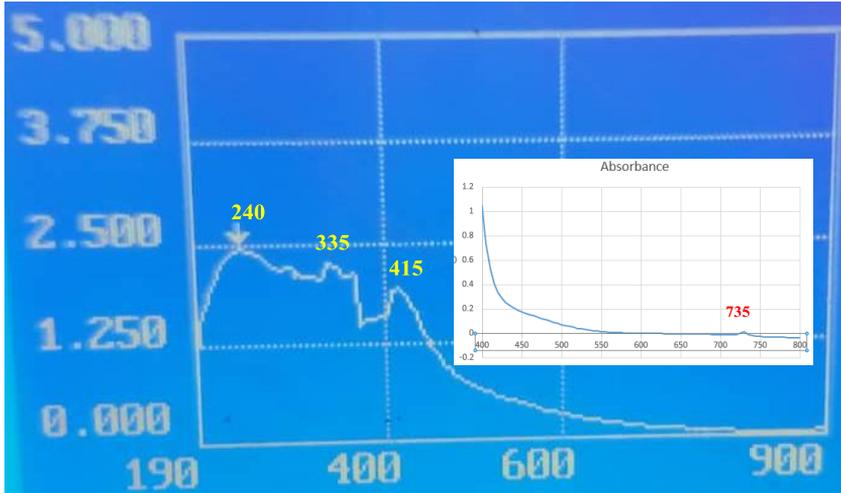
الجدول (3): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT-IR) للمرتبطة (MOXP) ومعقداتها المعدنية

Compounds	$\nu(OH)$	$\nu(C_2=N)$	$\nu(C_5=N)$	$\nu(N-N)$	$\nu(SH)$	$\nu(C=C)$	$\nu(CO)$	$\nu(COC)$	$\nu(M-N)$
MOXP	3345	1611	1572	1078	2765	1450-1514	1183	1278	-
$[Cu(MOXP) Cl_2]$	3430	1614	1551	1037	2363	1440	1069	1262	461
$[No(MOXP) Cl_2]$	3438	1608	1543	1033	-	1438-1470	1157	1261	520

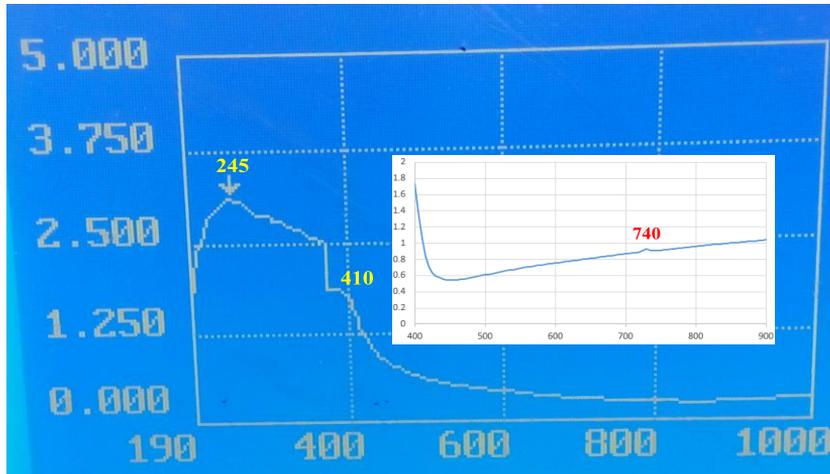
وتظهر الأشكال (6,7) أطيايف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدين المحضرين، حيث يلاحظ وجود أربع قمم، الأولى تقع عند (245nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية من نوع

$(\pi \rightarrow \pi^*)$ ، في حين أن العصابة الثانية التي تظهر عند (410-415 nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة من نوع  $(n \rightarrow \pi^*)$  وقد انزاحت نحو الأطوال الموجية الأعلى مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة (MOXP)، وذلك نتيجة

التساند مع الشاردة المعدنية ، أما العصابة الثالثة و التي تظهر عند (355nm) لمعقد النحاس غالباً تعود إلى انتقال الشحنة (MLTC) بسبب منح الازواج الإلكترونية الحرة من ذرتي النيتروجين والأوكسجين في مجموعات الإيمين والهيدروكسيل إلى أيون المعدن، في حين أن العصابة الرابعة والتي تظهر عند ( 735-740nm) تعود لانتقالات ( d- ) .(d)

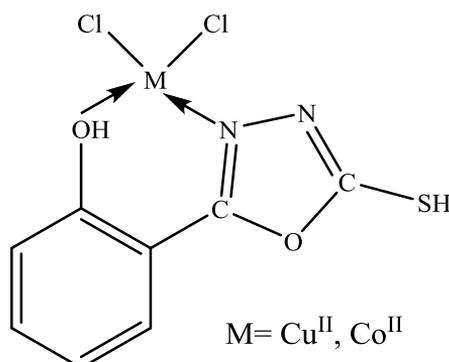


الشكل (6): طيف (uv-vis) للمعقد  $[Cu(MOXP) Cl_2]$



الشكل (7): طيف (uv-vis) للمعقد  $[Co(MOXP) Cl_2]$

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغة الجزيئية العامة  $[M(MOXP) Cl_2]$ ، وهذه المعقدات مستقرة وثابتة في الهواء الجوي و رباعية التساند .



#### الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة

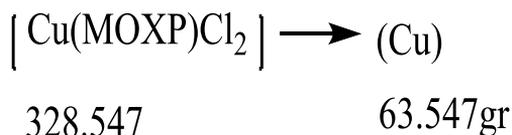
#### 4-2- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية: يحل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضرمع كمية مناسبة من الميثانول، ويضاف (0.05 gm) من نترات الفضة الممددة بالماء المقطر  $AgNO_3$  مع التحريك ، فلم يتشكل راسب في معقدي النحاس والكوبالت مما يدل على عدم وجود الكلور خارج كرة التساند، يرشح الراسب، ثم تؤخذ الرشاحة ويضاف لها عدة قطرات من حمض الازوت لتخريب المعقد وتسخن قليلا بعد ذلك تضاف نترات الفضة فيتشكل راسب للمعقدات المذكورة مما يؤكد وجود الكلور داخل كرة التساند لهذه المعقدات .

#### 4-3- دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة  $800^{\circ}C$  ووزن الأوكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن فكانت النتائج وفق الجدول (4) .

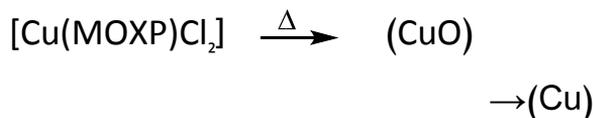
تم أخذ ( 0.0435 gr ) من معقد [Cu (MOXP) Cl<sub>2</sub>] وأضيف إليه ( 1ml ) من حمض الآزوت المركز ثم تم الترميد حتى الدرجة 800°C لمدة ساعة ونصف فيتشكل لدينا أكسيد CuO وكان وزنه (0.012gr).  
حساب القيمة النظرية:



$$100\text{gr} \qquad \qquad \qquad X\text{gr}$$

$$x = 19.34 \text{ g}$$

حساب القيمة العملية:



$$79.546 \rightarrow 63.547\text{gr}$$

$$0.012 \rightarrow Y\text{gr} \qquad \qquad \qquad Y=0.0096\text{gr}$$

النسبة المئوية:

$$0.0435\text{gr} \rightarrow 0.0096\text{gr}$$

$$100\text{gr} \rightarrow Z \text{ gr}$$

$$Z=22.07\text{gr}$$

وبنفس الطريقة تم حساب نسبة المعدن في معقد الكوبالت حيث يبين الجدول (4) النسب النظرية والنسب العملية للمعادن في المعقدات.

الجدول (4): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

اصطناع ودراسة طيفية لمرتبطة جديدة لمركبتو 4,3,1أوكسا ديازول فينول ومعداتها مع بعض  
العناصر الانتقالية (Co<sup>++</sup>,Cu<sup>++</sup>)

المعد	النسبة النظرية (%)	النسبة التجريبية (%)	نسبة التطابق (%)	نسبة الخطأ (%)
[Cu(MOXP) Cl <sub>2</sub> ]	19.34	22.07	97.3	2.7%
[Co(MOXP) Cl <sub>2</sub> ]	18.36	20.7	97.6	2.4%

كما تم قياس الناقلية للمعدت عند تركيز (  $10^{-3} M$  ) وفق الجدول (5) ، حيث تبين أنها غير كهربية أي أنها لا تنتشر في المحلول ،

الجدول (5): يوضح ناقلية المعدت المحضرة بالميكروسيمينز .

الناقلية الكهربية (ميكروسيمينز) $\Omega^{-1} . Cm^2 . mol^{-1}$	المعد
12	[Cu(MOXP) Cl <sub>2</sub> ]
10	[Co(MOXP) Cl <sub>2</sub> ]

##### 5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم اصطناع مرتبطة جديدة [5- (2-هيدروكسي فنيل)-2- مركبتو 4,3,1 أوكساديازول] و معدتها مع كل من أيون النحاس والكوبالت .
- درست كل من المرتبطة والمعدت المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U V-Vis) وأظهرت

نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة وانها تمتلك بنية رباعي وجوه، و درست الناقلية الكهربائية للمعقدات السابقة وتبين أنها غير كهليلتية .

▪ نقترح استخدام التقنيات الحديثة كجهاز انعراج الأشعة السينية والمجهر الالكتروني لتحديد البنية الفراغية للمعقدات المحضرة بدقة.

▪ كما نقترح دراسة تطبيقات المرتبطة والمعقدات المحضرة كالفعالية البيولوجية.

## 6-المراجع:

- [1]. Kavitha S, Kannan K, Gnanavel S. Synthesis, characterization and biological evaluation of novel 2, 5 substituted-1, 3, 4 oxadiazole derivatives. Saudi Pharmaceutical Journal. 2017 Mar 1;25(3):337-45.
- [2]. Shaalan N, Hassan SS, Al-Hamdani AA. Synthesis, Spectroscopic and Thermodynamic Studies of Metal Complexes with Schiff Bases Derived from 2-[5-(Pyridin-2-Ylmethylene)-amino] 1, 3, 4-Oxadiazol-2-yl-Phenol. Al-Nahrain Journal of Science. 2015;18(4):13-21.
- [3]. Kadhim SH. Synthesis and Chracterization of 1, 3, 4-oxadiazole derivatives with some new transition metal complexes. journal of kerbala university. 2012;10(3):197-209.
- [4]. Hetzheim A, Möckel K. Recent advances in 1, 3, 4-oxadiazole chemistry. In Advances in heterocyclic chemistry 1967 Jan 1 (Vol. 7, pp. 183-224). Academic Press.
- [5]. A. Hetzheim, K. Mo" ckel, in: A.R. Katritzky, A.J. Boulten (Eds.), Advances in Heterocyclic Chemistry, vol. 7, Academic Press, New York, 1966, p. 185.
- [6]. Gopalrao Rajurkar V, M Shirsath S. Green synthesis and evaluation of 5-(4-aminophenyl)-4-aryl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol derivatives. Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2017 Apr 1;13(2):37-50.
- [7]. Abbiati G, Arcadi A, Attanasi O A, De Crescentini L and Rossi E, "Synthesis of functionalised pyrazolones and imidazolines /imidazoles through divergent cyclisation reactions" Tetrahedron, 57: 2031-2038, 2001.

- [8]. Ates O, Kocabalkanli A, Sanis GO, Ekinci AC, Vidin A. Drug Res 1997; 47: 1134-38.
- [9]. Li X, Wang Y, Chen W, Huang Q, Liu C, Song G. J Fluor Chem 2003; 123:163-169.
- [10]. Salassa, G., & Terenzi, A. (2019). Metal complexes of oxadiazole ligands: An overview. International journal of molecular sciences, 20(14), 3483.

# دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير

## محدود

نبيل علي<sup>†</sup>

### ملخص البحث

يتعلق هذا البحث بالجسم الصلب دقيق الاستقطاب الذي يملك ستة ثوابت مادية والذي وضع أساسه الرياضي كلاً من Eringen و Nowacki والذي يدعى اختصاراً بالجسم دقيق الاستقطاب (E-N:6) [10-11].

هذا المقال يتم مجموعة المقالات [1-6] ، وتم فيه مايلي: من أجل الجسم الترموديناميكي الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6) غير المحدود (يشغل  $R^3$ ) والذي كلاً من إجهاداته وحرارته الخارجية معدومة، تم إيجاد السلوك الترموديناميكي الهوكي الصرف، الشاذ للجسم والموافق فقط للمصادر الحرارية المركزة في نقطة ما  $\mathbb{E}$  من  $R^3$  والمتغيرة توافقياً مع الزمن في الوقت الذي يطابق فيه السلوك الدقيق الصرف السلوك الصفري. في النهاية تم إنهاء البحث بمسائلتين للمناقشة المستقبلية.

<sup>†</sup> أستاذ مساعد في قسم الرياضيات – كلية العلوم – جامعة طرطوس.  
الكلمات المفتاحية: السلوك الشاذ التقليدي الصرف- طريقة التراكيب لمعادلات الحركة بالإجهادات والحرارة، من نوع إغناشاك - الجسم المرن دقيق الاستقطاب (E-N:6).

# Role of pure Hooke differential equations in finding pure Hooke singular solutions, related to the concentrated heat sources in unbounded micropolar elastic solid

Nabil Ali <sup>†</sup>

## Abstract

This paper relates to the mathematical model of the micropolar elastic solid of six material constants and six degrees of freedom discussed by Eringen and Nowacki [10,11], and shortly called (E-N:6). This article is a continuation of the papers [1-6] and contains the following: For the thermodynamical micropolar thermoelastic unbounded (E-N:6) body (occupying  $R^3$ ) that has vanishing external stresses and external temperature, we find the singular pure classical thermodynamical behavior of the above mentioned body, corresponding to the only heat sources concentrated in a point  $\xi \in R^3$ , and varying harmonically in time, where the pure dynamical micropolar behavior is the zero one. Finally, we end the paper by suggesting two problems for discussion.

---

<sup>†</sup> Associate Professor at Department of Mathematics – Faculty of Science – Tartous University.

**Key words:** The singular pure classical behaviors-Superposition method of Stress-temperature equations of motion of Ignaczak type -The (E-N:6) micropolar elastic body.

**1. مقدمة:**

في [6]، نوقش تركيب السلوكيات الترموديناميكية في وصف Ignaczak بالإجهادات والحرارة [7] لأجل الجسم الصلب دقيق الاستقطاب من نوع Eringen-Nowacki [10,11] والذي له ستة درجات حرية وستة ثوابت مادية [والمسمى اختصاراً: (E-N:6)]، ولأجل الحالة الفراغية للانفعالات المرنة اللامتناهية في الصغر وبوجود حمل ترموميكانيكية. وفي [4]، تم إثبات إيزوتيرمية<sup>1</sup> سلوك Ignaczak الترموديناميكي المتمم في (E-N:6) الخاضع لحرارة وبملاء  $R^3$  والذي إجهاداته وحرارته الخارجية جميعها معدومة. في [3]، تم استنتاج صيغ Fourier التكاملية التي تحدد سلوكي Ignaczak الترموديناميين النظاميتين، الهوكي والمتمم، في الجسم (E-N:6) الخاضع لحرارة ويشغل كل  $R^3$  والذي كلاً من إجهاداته وحرارته الخارجية جميعها معدومة. في [2]، تم إيجاد السلوكين الترموديناميين، الشاذين؛ الهوكي والدقيق المتمم لأجل الجسم الصلب دقيق الاستقطاب وغير المحدود وغير المجهد ولا المسخن خارجياً في حالة خضوعه لقوة حجمية مركزة في نقطة ما ومتغيرة توافقياً مع الزمن. أخيراً في [1]، تم اثبات صحة مايلي: لأجل الجسم الترموديناميكي الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6)، وغير المحدود (يشغل  $R^3$ )، والذي كلاً من إجهاداته وحرارته، الخارجية، معدومة، فإن: I) السلوك الترموديناميكي للجسم، الموافق للمصادر الحرارية، فقط، هو سلوك تقليدي صرف، II) السلوك الترموديناميكي للجسم، الموافق للعزم الحجمي فقط، هو سلوك دقيق صرف.

**2. هدف البحث:**

في البحث، من أجل الجسم الترموديناميكي الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6)، وغير المحدود، والذي إجهاداته وحرارته، الخارجية، جميعها معدومة، سنوجد السلوك الترموديناميكي الهوكي الصرف، الشاذ، للجسم، والموافق، فقط للمصادر الحرارية، المركزة في نقطة ما ع من  $R^3$ ، والمتغيرة توافقياً مع الزمن، (حيث السلوك الدقيق الصرف يتطابق مع السلوك الصفري [1]).

<sup>1</sup> العملية الترموديناميكية الإيزوتيرمية هي العملية متساوية درجات الحرارة.

### 3. طرق البحث:

من أجل الجسم الترموديناميكي الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6)، وغير المحدود، والذي إجهاداته وحرارته، الخارجية، جميعها معدومة، سنوجد السلوك الترموديناميكي الهوكي الصرف الشاذ للجسم والموافق فقط للمصادر الحرارية، المركزة في نقطة ما  $\mathbb{R}^3$  من  $R^3$ ، والمتغيرة توافقياً مع الزمن، وذلك باستخدام: أولاً) نتائج البحث [1]، ثانياً) طريقة التحويلات التكاملية ([9])؛ المتمثلة بتطبيق تحويل Fourier التكاملي المضاعف من المرتبة الرابعة على المعادلات المستقلة لأجل كل من الإجهادات الهوكية، والإجهادات المتممة، والحرارة الهوكية، في الجسم المدروس، والتي في حالتنا هذه، ستكون أبسط من المعادلات المستقلة لأجل هذه الحقول المذكورة والمستنتجة في [6-3].

إن نتائج البحث ستعتمد بشكل جزئياً على دمج نتائج البحث [1]، ولذلك سنعرض فيما يلي بشكل مختصر ما يهمننا من تلك النتائج. في البحث سنركز اهتمامنا على النموذج الرياضي، للجسم الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6) [10,11]، الذي في بحثنا يشغل كامل الفضاء الإقليدي ثلاثي الأبعاد:  $\Omega = R^3$ ، وحقلاً إجهاداته، وحقلاً حرارته، الخارجية، معدومة، جميعها. أي سنهتم بالجسم المرن دقيق الاستقطاب، والخطي، والمتجانس والمتماثل المنحاحي، ومركزي التناظر:  $(\mu, \lambda, \alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \rho, J, \kappa, \eta_0, \nu_T)$ ، حيث الرموز الموجودة بين قوسين هي الثوابت الميكانيكية-الحرارية للجسم، وهي حقيقية. وسنفترض أيضاً أن كافة الحقول الفيزيائية التي تمثل الحالة الميكانيكية الحرارية للجسم المرن دقيق الاستقطاب، هي دوال حقيقية ملساء بالقدر الكافي، وتتبع للموضع والزمن. في هذه الحالة، يوصف السلوك الترموديناميكي، المرن، للجسم من خلال أسرة المقاطع التنسورية:  $(\mathbf{u}, \boldsymbol{\varphi}, \theta, \boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\kappa})$ ، علماً أن:  $\mathbf{u}$  و  $\boldsymbol{\varphi}$  مقطعان متجهيان مستقلان، وهما على الترتيب، مقطع الإزاحات ومقطع التوجهات، و  $\theta = T - T_0$  حقل سلمي؛ هو تغير حقل الحرارة؛ حيث  $T$  الحرارة المطلقة في الجسم و  $T_0$  حرارة الحالة الطبيعية له. إضافة إلى ما تقدم ذكره فإن:  $\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\kappa}$ ، مقاطع تنسورية من المرتبة الثانية، هي على

الترتيب: مقطع إجهادات القوة، ومقطع إجهادات العزم، ومقطع الانفعالات، ومقطع الانفعالات دقيقة الاستقطاب. يمكن أن تُمثَّل تلك المقاطع، في  $\Omega \times (0, \infty)$ ، وفي النظام الإحداثي الديكارتي العطالي  $Ox_1x_2x_3$ ، ذي القاعدة  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$  بالشكل التالي:

$$\mathbf{u} = u_i \mathbf{e}_i \quad , \quad \varphi = \varphi_i \mathbf{e}_i \quad (3.1)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad \boldsymbol{\mu} = \mu_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad (3.2)$$

$$\boldsymbol{\gamma} = \gamma_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad \boldsymbol{\kappa} = \kappa_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (3.3)$$

وهنا اعتمدنا الطريقة التيسورية في الجمع (رموز Einstein)، حيث الأدلة اللاتينية...  $k, j, i$  تأخذ القيم 1, 2, 3، كما أن المصفوفات الأربع في الأطراف اليمنى للعلاقات (3.2) و(3.3) غير متناظرة.

في نموذج Ignaczak للجسم (E-N:6)، تم افتراض أن السلوك الترموديناميكي، المرن، دقيق الاستقطاب، للجسم يُكتب في  $\Omega \times (0, \infty)$  بالشكل الآتي [6]:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}^0 + \mathbf{u}' \quad , \quad \varphi = \varphi^0 + \varphi' \quad , \quad \theta = \theta^0 + \theta' \quad , \quad (3.4)$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^0 + \boldsymbol{\sigma}' \quad , \quad \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}^0 + \boldsymbol{\mu}' \quad , \quad \boldsymbol{\gamma} = \boldsymbol{\gamma}^0 + \boldsymbol{\gamma}' \quad , \quad \boldsymbol{\kappa} = \boldsymbol{\kappa}^0 + \boldsymbol{\kappa}'$$

حيث المقاطع التيسورية  $(\mathbf{u}^0, \varphi^0, \theta^0, \boldsymbol{\sigma}^0, \boldsymbol{\mu}^0, \boldsymbol{\gamma}^0, \boldsymbol{\kappa}^0)$  تتعلق بجسم Hooke المرن:  $\Omega(\mu, \lambda, \rho, \eta_0, V_T)$ ، أما  $(\mathbf{u}', \varphi', \theta', \boldsymbol{\sigma}', \boldsymbol{\mu}', \boldsymbol{\gamma}', \boldsymbol{\kappa}')$  فتمثِّل المقاطع التيسورية الدقيقة، المتممة. إن المقاطع التيسورية، المُمثِّلة لجسم Hooke والمقاطع التيسورية، الدقيقة، المتممة، الموافقة، تُكتب في  $\Omega \times (0, \infty)$ ، وفي  $Ox_1x_2x_3$  بالشكل:

$$\mathbf{u}^0 = u_i^0 \mathbf{e}_i \quad , \quad \varphi^0 = \varphi_i^0 \mathbf{e}_i \quad (3.5)$$

$$\boldsymbol{\sigma}^0 = \sigma_{ij}^0 \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad \boldsymbol{\mu}^0 = \mu_{ij}^0 \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad (3.6)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}^0 = \varepsilon_{ij}^0 \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad \boldsymbol{\kappa}^0 = \kappa_{ij}^0 \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad (3.7)$$

علماً أن:  $\boldsymbol{\varphi}^0 = \frac{1}{2} \text{curl } \mathbf{u}^0$ ، وأن المصفوفتين  $\{\sigma_{ij}^0\}_{3 \times 3}$  و  $\{\varepsilon_{ij}^0\}_{3 \times 3}$  متناظرتين، بينما المصفوفتان  $\{\mu_{ij}^0\}_{3 \times 3}$  و  $\{\kappa_{ij}^0\}_{3 \times 3}$  فهما غير متناظرتان؛

$$\mathbf{u}' = u'_i \mathbf{e}_i \quad , \quad \varphi' = \varphi'_i \mathbf{e}_i \quad (3.8)$$

$$\boldsymbol{\sigma}' = \sigma'_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad \boldsymbol{\mu}' = \mu'_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad (3.9)$$

$$\boldsymbol{\gamma}' = \gamma'_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad \boldsymbol{\kappa}' = \kappa'_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad , \quad (3.10)$$

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل  
حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

حيث المقطعان المتجهيان:  $\mathbf{u}'$  و  $\boldsymbol{\varphi}'$  مستقلان في  $(0, \infty) \times \Omega$ ، أما المصفوفات الظاهرة في العلاقتين (3.9) و (3.10) فهي غير متناظرة.

انطلاقاً من نموذج Ignaczak لـ (E-N:6) [7]، ومن أجل (E-N:6) الذي يمثلاً  $R^3$ ، وإجهاداته وحرارته، الخارجية معدومة، تم في [6]، تركيب سلوك Ignaczak لـ (E-N:6) على شكل مجموع سلوكين Ignaczak؛ السلوك الأول هو سلوك Ignaczak لجسم Hooke، أما السلوك الثاني فهو سلوك Ignaczak الدقيق المتمم، الموافق. فيما يلي نعرض أولاً سلوك Ignaczak الأول، المذكور، لـ (E-N:6)، غير المحدود، والخاضع لمؤثرات حرارية، ويشغل  $R^3$ ، والذي إجهاداته وحرارته، الخارجية، جميعها معدومة (انظر أيضاً [3,4])، ذلك لأجل حالة انعدام مقطع القوة الحجمية، وعندما يكون كلاً من مقطع الإزاحة الهوكي، الابتدائي، وكذلك القيمة الابتدائية لمقطع سرعته، كموئياً. تم في [4] إثبات أن:  $\theta' \equiv 0$ ،  $e' \equiv 0$  (حيث  $e'$  التمدد الحجمي المتمم). أما في [1] فقد تم إثبات أن:  $(\boldsymbol{\kappa}^0, \boldsymbol{\mu}^0, \boldsymbol{\varphi}^0) = \mathbf{0}$ ؛ أي أن سلوك Ignaczak الترموديناميكي الهوكي، هو سلوك ترموديناميكي هوكي، صرف، وبنفس الوقت سلوك Ignaczak الدقيق المتمم، هو سلوك ديناميكي، دقيق صرف. يأخذ كلاً من هذين السلوكين الصرفين الشكل التالي [1]:

- سلوك Ignaczak الهوكي الصرف:

• معادلات الحقل، الهوكية، الصرفة، المحققة في  $(0, \infty) \times \Omega$ :

$$\hat{c}_2^2 (\hat{R}_{i,j}^0 + \hat{R}_{j,i}^0) - \hat{\sigma}_{ij}^0 + (\lambda \dot{e}^0 - v_T \ddot{\theta}^0) \delta_{ij} = 0 \quad (3.11)$$

$$D\theta^0 - \eta_0 \dot{e}^0 = -\frac{Q}{\kappa} \quad (3.12)$$

$$\hat{c}_2^2 = \frac{\mu}{\rho}, \quad \hat{R}_i^0 = \sigma_{ji}^0 \quad \text{حيث:}$$

$$\text{علماً أن: } \dot{e}^0 = \frac{1}{2\mu + 3\lambda} (\dot{\sigma}_{kk}^0 + 3v_T \ddot{\theta}^0), \quad e^0 = \frac{1}{2\mu + 3\lambda} (\sigma_{kk}^0 + 3v_T \dot{\theta}^0)$$

$\rho$  تمثل الكتلة الحجمية للجسم دقيق الاستقطاب، المقدار  $\eta_0 = \frac{v_T T_0}{\lambda_0}$  يمثل المعامل

الحراري-الميكانيكي للجسم، حيث  $v_T = (3\lambda + 2\mu) a_t$ ، أيضاً:  $\lambda, \mu \in R_+$ ، هما ثابتا Lamé الماديان للجسم و  $a_t$  معامل التمدد الخطي الحراري للجسم، و  $\lambda_0$  معامل التوصيل

الحراري له. إضافةً إلى ماتقدم ذكره فإن:  $Q = \frac{\kappa W}{\lambda_0}$ ,  $\kappa = \frac{\lambda_0}{C_\varepsilon}$  ، علماً أن:  $C_\varepsilon$  تمثل

الحرارة النوعية للجسم لأجل تشوه ثابت له، و  $W$  تمثل كمية الحرارة المُشكَّلة في وحدة الحجم ووحدة الزمن، أخيراً  $Q$  هي المصادر الحرارية في الجسم دقيق الاستقطاب. الفاصلة الدلالية تدل على المشتق الجزئي بالنسبة لمتحولات الموضع، أما النقطة فتدل على المشتق الجزئي بالنسبة للزمن:  $\dot{f} \equiv \partial f / \partial t \equiv \partial_t f$ . نعتمد الطريقة التيسورية في الجمع (رموز Einstein)، حيث الأدلة اللاتينية...  $i, j, k, \dots$  تأخذ القيم 1, 2, 3، إضافةً إلى ماتقدم فإن  $D$  هو المؤثر الاشتقائي، الترموديناميكي:  $D = \nabla^2 - \frac{1}{\kappa} \partial_t$ ، حيث  $\nabla^2$  يمثل

مؤثر Laplace الاشتقائي، السلمي؛  $\nabla^2 f = f_{,ii}$ ،

• الشروط الحدية، الهوكية، الصرفة:

$$\lim_{\|\mathbf{x}\| \rightarrow \infty} \sigma_{ji}^0 = 0 \quad , \quad \lim_{\|\mathbf{x}\| \rightarrow \infty} \theta^0 = 0 \quad (3.13)$$

حيث:  $\|\mathbf{x}\| := (x_i x_i)^{\frac{1}{2}}$ ؛  $\mathbf{x} \equiv (x_1, x_2, x_3)$ ،

• الشروط الابتدائية الهوكية، الصرفة، المحققة في  $\Omega \times \{0\}$ :

$$\sigma_{ij}^0 = \sigma_{ij}^{0(0)} \quad , \quad \theta^0 = l \quad , \quad \dot{\sigma}_{ij}^0 = \dot{\sigma}_{ij}^{0(0)} \quad , \quad (3.14)$$

$$\sigma_{ij}^{0(0)} = 2\mu \varepsilon_{ij}^{0(0)} + (\lambda e^{0(0)} - \nu_T l) \delta_{ij} \quad , \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_{ij}^{0(0)} = \frac{1}{2} (f_{i,j}^0 + f_{j,i}^0) \quad , \quad e^{0(0)} = f_{k,k}^0$$

$$\dot{\sigma}_{ij}^{0(0)} = 2\mu \dot{\varepsilon}_{ij}^{0(0)} + [(\lambda + \nu_T \kappa \eta_0) \dot{e}^{0(0)} - \nu_T (\kappa l_{,kk} + Q^{(0)})] \delta_{ij} \quad , \quad (3.16)$$

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{0(0)} = \frac{1}{2} (g_{i,j}^0 + g_{j,i}^0) \quad , \quad \dot{e}^{0(0)} = g_{k,k}^0$$

حيث تمثل  $Q^{(0)}$  القيمة الابتدائية للمصادر الحرارية والتتابع  $[(f_i^0, l, g_i^0): \Omega \rightarrow R]$  مفروضة، تمثل فيها:  $f_i^0$  و  $g_i^0$  الجزء الهوكي لـ  $f_i$  و  $g_i$ ، على الترتيب، مع العلم بأن:  $f_i$  و  $g_i$  معطيات بدورها في  $\Omega$ ، وهي على الترتيب، القيم الابتدائية لمركبات مقطع الإزاحة، المتجهي، الكلي، والقيم الابتدائية لسرع هذه المركبات في  $\Omega$ ، إضافةً إلى ماتقدم فإن  $l$  هي القيمة الابتدائية للحرارة الكلية في  $\Omega$ .

$$g_i^0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} g_i \quad \text{و} \quad f_i^0 = \lim_{\alpha \rightarrow 0} f_i \quad (انظر [3]).$$

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

- العلاقات التأسيسية الهوكية، الصرفة، محلولةً بالنسبة للانفعالات الهوكية الصرفة في  $\Omega \times [0, \infty)$ :

$$2\mu \varepsilon_{ij}^0 = \sigma_{ij}^0 - (\lambda e^0 - \nu_T \theta^0) \delta_{ij} \quad (3.17)$$

$$e^0 = \frac{1}{2\mu + 3\lambda} (\sigma_{kk}^0 + 3\nu_T \theta^0) \quad \text{حيث:}$$

- العلاقات التي تعطي الإزاحات الهوكية، الصرفة، وفقاً لطريقة الوصف الإجهادي-الحراري في  $\Omega \times [0, \infty)$ :

$$u_i^0 = g_i^0 t + f_i^0 + \rho^{-1} (t * \hat{R}_i^0) \quad (3.18)$$

وهنا رمز النجمة \* يمثل عملية الطي ([9]):

$$t * f(\mathbf{x}; t) = \int_0^t (t - \tau) f(\mathbf{x}; \tau) d\tau$$

- سلوك Ignaczak الديناميكي، الدقيق الصرفة [1]:

- معادلات الحقل، الدقيقة، المتممة، بلغة الإجهادات، الدقيقة، المتممة في  $\Omega \times (0, \infty)$ :

$$\rho^{-1} \hat{R}'_{i,j} - J^{-1} \varepsilon_{kji} M'_k - \left\{ \frac{1}{2\mu} \ddot{\sigma}'_{(ji)} + \frac{1}{2\alpha} \ddot{\sigma}'_{[ji]} \right\} = 0, \quad (3.19)$$

$$J^{-1} M'_{i,j} - \left\{ \frac{1}{2\gamma} \ddot{\mu}'_{(ji)} + \frac{1}{2\varepsilon} \ddot{\mu}'_{[ji]} - \frac{\beta}{2\gamma(2\gamma + 3\beta)} \ddot{\mu}'_{kk} \delta_{ij} \right\} = 0 \quad (3.20)$$

وهنا:  $M'_i = \hat{M}'_i + Y_i$ ،  $\hat{M}'_i = \varepsilon_{ijk} \sigma'_{jk} + \mu'_{ji,j}$ ،  $\hat{R}'_i = \sigma'_{ji,j}$ ، أما الدليان (... )، [... ]، على الترتيب، يدلان على الجزء التناظري، والجزء التناظري العكسي للمصفوفة؛  $\sigma'_{(ji)} := \frac{1}{2} (\sigma'_{ji} + \sigma'_{ij})$  و  $\sigma'_{[ji]} := \frac{1}{2} (\sigma'_{ji} - \sigma'_{ij})$ ، كما أن  $J$  تمثل العطالة الدورانية للجسم المرن دقيق الاستقطاب، الرموز  $\varepsilon_{ijk}$  هي المركبات الديكارتية في الجملة المعتمدة، لتتصور Levi-Civita، أيضاً:  $(Y_1, Y_2, Y_3)$  هو مقطع العزم الحجمي، المنتهي، أخيراً:  $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon \in R_+$  هي الثوابت المادية الدقيقة، الصرفة للجسم، المدروس.

• الشروط الحدية ، الدقيقة، المتممة، بلغة الإجهادات، الدقيقة المتممة:

$$\lim_{\|x\| \rightarrow \infty} \sigma'_{ji} = 0 \quad , \quad \lim_{\|x\| \rightarrow \infty} \mu'_{ji} = 0 \quad (3.21)$$

• الشروط الابتدائية، الدقيقة، المتممة، بلغة الإجهادات، الدقيقة المتممة في  $\Omega \times \{0\}$ :

$$\begin{aligned} \sigma'_{ji} &= \sigma'_{ji}{}^{(0)} \quad , \quad \mu'_{ji} = \mu'_{ji}{}^{(0)} \\ \dot{\sigma}'_{ji} &= \dot{\sigma}'_{ji}{}^{(0)} \quad , \quad \dot{\mu}'_{ji} = \dot{\mu}'_{ji}{}^{(0)} \end{aligned} \quad (3.22)$$

حيث هنا:

$$\sigma'_{ji}{}^{(0)} = 2\mu \varepsilon'_{ij}{}^{(0)} + 2\alpha [\omega'_{ij}{}^{(0)} - \epsilon_{kji} k'_k] , \quad (3.23)$$

$$\mu'_{ji}{}^{(0)} = (\gamma + \varepsilon) k'_{i,j} + (\gamma - \varepsilon) k'_{j,i} + \beta k'_{k,k} \delta_{ij}$$

$$\varepsilon'_{ij}{}^{(0)} = \frac{1}{2}(f'_{i,j} + f'_{j,i}) , \quad \omega'_{ij}{}^{(0)} = \frac{1}{2}(f'_{i,j} - f'_{j,i}) , \quad (3.24)$$

$$f'_i = f_i - f_i^0 , \quad k'_k = k_k ,$$

كما أن:

$$\dot{\sigma}'_{ji}{}^{(0)} = 2\mu \dot{\varepsilon}'_{ij}{}^{(0)} + 2\alpha [\dot{\omega}'_{ij}{}^{(0)} - \epsilon_{kji} \chi'_k] , \quad (3.25)$$

$$\dot{\mu}'_{ji}{}^{(0)} = (\gamma + \varepsilon) \chi'_{i,j} + (\gamma - \varepsilon) \chi'_{j,i} + \beta \chi'_{k,k} \delta_{ij}$$

$$\dot{\varepsilon}'_{ij}{}^{(0)} = \frac{1}{2}(g'_{i,j} + g'_{j,i}) , \quad \dot{\omega}'_{ij}{}^{(0)} = \frac{1}{2}(g'_{i,j} - g'_{j,i}) , \quad (3.26)$$

$$g'_i = g_i - g_i^0 , \quad \chi'_k = \chi_k ,$$

فيما سبق يجب تحقق مايلي:  $f_{k,k} = f_{k,k}^0$  و  $g_{k,k} = g_{k,k}^0$ ؛ أي تحقق:

$$e^{(0)} = e^{0(0)} \quad \text{و} \quad \dot{e}^{(0)} = \dot{e}^{0(0)} .^3$$

• العلاقات التأسيسية الدقيقة ، المتممة، محلولةً بالنسبة للانفعالات الدقيقة، المتممة في

$$\Omega \times [0, \infty)$$

$$\gamma'_{ji} = \frac{1}{2\mu} \sigma'_{(ji)} + \frac{1}{2\alpha} \sigma'_{[ji]} , \quad (3.27)$$

$$\kappa'_{ji} = \frac{1}{2\gamma} \mu'_{(ji)} + \frac{1}{2\varepsilon} \mu'_{[ji]} - \frac{\beta}{2\gamma(2\gamma + 3\beta)} \mu'_{k,k} \delta_{ij}$$

<sup>3</sup> ينتج ذلك عن المتطابقة  $e' \equiv 0$ . أي أن التوسع الحجمي الكلي، الابتدائي، يساوي التوسع الحجمي التقليدي، الابتدائي، والسرعة الابتدائية للتوسع الحجمي الكلي، تساوي السرعة الابتدائية للتوسع الحجمي التقليدي.

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

- العلاقات التي تعطي الإزاحات والدورانات، الدقيقة المتممة، بلغة الإجهادات الدقيقة، المتممة في  $\Omega \times [0, \infty)$ :

$$u'_i = g'_i t + f'_i + \rho^{-1} (t * \hat{R}'_i), \quad (3.28)$$

$$\varphi'_i = \chi'_i t + k'_i + J^{-1} (t * M'_i) \quad (3.29)$$

وفي [1] أيضاً، تم الوصول إلى النتائج التالية، المتعلقة بالمعادلات المستقلة لحقول Ignaczak، الهوكية، الصرفة ولحقول Ignaczak المتممة، الدقيقة الصرفة في الجسم المعتبر (E-N:6)، الخاضع لمؤثرات حرارية، ولا يخضع لقوة حجمية، ويشغل  $R^3$ : المعادلات المستقلة من أجل الإجهادات الهوكية الصرفة  $\sigma_{ij}^0$ ، والحرارة الهوكية الصرفة  $\theta^0$ ، والمحققة في  $\Omega \times (0, \infty)$ :

$$D_2 \sigma_{ij}^0 = -\frac{V_T}{\kappa} \left[ 2\mu Q_{,ij} + \delta_{ij} (\lambda \nabla^2 - \square_1) Q \right] \quad (3.30)$$

$$D_2 \theta^0 = -\frac{1}{\kappa} \square_1 Q \quad (3.31)$$

حيث:  $\square_1 = (\lambda + 2\mu) \nabla^2 - \rho \partial_t^2$  و  $D_2$  هو المؤثر المركزي، وهو يعطى  $D_2 = D \square_1 - \eta_0 v_T \partial_t \nabla^2$ . المعادلات المستقلة من أجل الإجهادات، المتممة، الدقيقة الصرفة  $\sigma'_{ji}$  و  $\mu'_{ji}$ ، والمحققة في  $\Omega \times (0, \infty)$ :

$$\square_3 L \sigma'_{ji} = 2\alpha \{ \square_3 [ (\mu + \alpha) \epsilon_{i s n} Y_{n, s j} + (\mu - \alpha) \epsilon_{j s n} Y_{n, s i} ] + \quad (3.32)$$

$$+ \epsilon_{i j k} (L_1 Y_{s, s k} - \square_2 \square_3 Y_k) \},$$

$$\square_3 L \mu'_{ji} = - \left\{ \square_2 \square_3 [ (\gamma + \epsilon) Y_{i, j} + (\gamma - \epsilon) Y_{j, i} ] \right. \quad (3.33)$$

وهنا:  $L_1 = (\beta + \gamma - \epsilon) \square_2 - 4\alpha^2$ ،  $L = \square_2 \square_4 + 4\alpha^2 \nabla^2$  و  $\square_3 = (\beta + 2\gamma) \nabla^2 - 4\alpha - J \partial_t^2$ ،  $\square_2 = (\mu + \alpha) \nabla^2 - \rho \partial_t^2$  و  $\square_4 = (\gamma + \epsilon) \nabla^2 - 4\alpha - J \partial_t^2$ .

وفي [1]، تم تمييز الحالتين التاليتين:

الحالة الأولى:  $Y_i = 0, Q \neq 0$  و  $(f'_i = 0, g'_i = 0, k'_i = 0, \chi'_i = 0)$

في هذه الحالة العملية الترموديناميكية، الدقيقة الصرفة، هي العملية الصفرية؛

$$(\mathbf{u}', \boldsymbol{\varphi}', \theta', \boldsymbol{\sigma}', \boldsymbol{\mu}', \boldsymbol{\gamma}', \boldsymbol{\kappa}') \equiv (\mathbf{0}) \quad (3.34)$$

ويؤول السلوك الترموديناميكي بالكامل إلى السلوك الهوكي الصرف:  $(\mathbf{u}^0, \theta^0, \boldsymbol{\sigma}^0, \boldsymbol{\varepsilon}^0)$ ،

$(\boldsymbol{\varphi}^0, \boldsymbol{\mu}^0, \boldsymbol{\kappa}^0) \equiv (\mathbf{0})$ ، المحقق للمسألة الهوكية، الصرفة، الموافقة، والتي تهمل فيها

البنية الدقيقة للجسم المعتبر، أما المعادلات، الهوكية، الصرفة، المستقلة، فتبقى على

وضعها، في الوقت الذي يجب فيه استبدال كل  $f_i^0$  بـ  $f_i$  وكل  $g_i^0$  بـ  $g_i$  في المسألة

الهوكية الصرفة.

الحالة الثانية:  $Y_i \neq 0, Q = 0$  و  $(f_i^0 = 0, g_i^0 = 0, l = 0)$  في هذه الحالة

العملية الترموديناميكية، الهوكية الصرفة، هي العملية الصفرية؛

$$(\mathbf{u}^0, \boldsymbol{\varphi}^0, \theta^0, \boldsymbol{\sigma}^0, \boldsymbol{\mu}^0, \boldsymbol{\varepsilon}^0, \boldsymbol{\kappa}^0) \equiv (\mathbf{0}) \quad (3.35)$$

ويؤول السلوك الترموديناميكي بالكامل إلى السلوك الدقيق الصرف:

$(\mathbf{u}', \boldsymbol{\varphi}', \theta', \boldsymbol{\sigma}', \boldsymbol{\mu}', \boldsymbol{\gamma}', \boldsymbol{\kappa}')$ ، المحقق للمسألة الدقيقة، الصرفة، الموافقة، والتي

تُظهر البنية الدقيقة للجسم المعتبر، أما المعادلات، الدقيقة، الصرفة، المستقلة، فتبقى على

وضعها، في الوقت الذي يجب فيه استبدال كل  $f_i'$  بـ  $f_i$  وكل  $g_i'$  بـ  $g_i$  في المسألة

الدقيقة الصرفة. كما ستعتمد نتائج بحثنا أيضاً على تحويل Fourier

التكاملي، الرباعي، المباشر  $\mathbf{F}_4$ ، والعكسي  $\mathbf{F}_4^{-1}$  [9]، ولهذا السبب سنعرض فيما يلي حاجتنا

من ذلك.

تحويلا Fourier التكامليان، المضاعفان، من المرتبة الرابعة، المباشر والعكسي: إذا

كانت  $f(\mathbf{x}, t)$  (حيث:  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ ) دالة حقيقية معرفة ومستمرة في  $R^4$ ،

ولنفرض، أيضاً أنها قابلة للمكاملة، بالإطلاق على  $R^4$ . عندها فإن تحويل Fourier

<sup>4</sup> اعتبرنا أن الدالة الحقيقية  $f(\mathbf{x}, t)$  معرفة من أجل الجزء السالب للزمن، على نحوٍ تصبح فيه الدالة معرفة ومستمرة في  $R^4$ .

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل  
حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

التكاملي، المضاعف من المرتبة الرابعة للتابع  $f(\mathbf{x}, t)$ ، والذي نرسم له بالرمز  $\mathbf{F}_4[f(\mathbf{x}, t)]$  (أو بالرمز  $\bar{f}(\xi, \tau)$ )، يكون موجوداً<sup>5</sup>، وبحسب التعريف، يعطى بـ:

$$\mathbf{F}_4[f(\mathbf{x}, t)] = \bar{f}(\xi, \tau) := \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{x}, t) e^{i(\mathbf{x} \cdot \xi + \tau t)} d\mathbf{x} dt \quad (3.36)$$

حيث هنا:  $\mathbf{x} \cdot \xi = x_k \xi_k$  و  $\xi = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$  و  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$

$$، i = \sqrt{-1} \text{ و } d\mathbf{x} = dx_1 dx_2 dx_3$$

كما تكون عندئذ الدالة  $\bar{f}(\xi, \tau)$ ، أيضاً معرفة ومستمرة في  $R^4$ ، وقابلة للمكاملة، بالإطلاق، على  $R^4$ ، وبالتالي فإن تحويل Fourier، التكاملي العكسي، من المرتبة الرابعة، لـ  $\bar{f}(\xi, \tau)$ ، والذي نرسم له بالرمز  $\mathbf{F}_4^{-1}[\bar{f}(\xi, \tau)]$  (أو بالرمز  $f(\mathbf{x}, t)$ )<sup>6</sup>، يكون موجوداً، وهو بحسب تعريفه يعطى بـ:

$$\mathbf{F}_4^{-1}[\bar{f}(\xi, \tau)] = f(\mathbf{x}, t) := \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(\xi, \tau) e^{-i(\mathbf{x} \cdot \xi + \tau t)} d\xi d\tau \quad (3.37)$$

حيث:  $d\xi = d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3$

#### 4. النتائج والمناقشة:

في البحث سنركز اهتمامنا على الحالة الأولى حيث سنفترض أن كافة المقاطع التنسورية، الفيزيائية، الهوكية، الصرفة في (E-N:6) المترابط مع حقل درجات حرارة ويشغل  $R^3$ ، بالمعنى الرياضي، معرفة ومعدومة من أجل القيم السالبة لـ  $t$ . كما سنفترض أن هذه المقاطع التنسورية المذكورة، والداخلة في المعادلات، الهوكية، الصرفة، المستقلة (3.30) و (3.31) تحقق تلك الشروط التي تسمح بتطبيق تحويل Fourier التكاملي، الرابعي، المباشر  $\mathbf{F}_4$ ، وتلك الشروط التي تسمح لنا أيضاً بتطبيق خواص هذا التحويل.

<sup>5</sup> الشروط المذكورة أعلاه، التي تحققها الدالة  $f(\mathbf{x}, t)$  هي شروط كافية من أجل وجود كل من  $\mathbf{F}_4[f(\mathbf{x}, t)]$  و  $\mathbf{F}_4^{-1}[\bar{f}(\xi, \tau)]$  [9].

<sup>6</sup> ينتج ذلك عن أن:  $\mathbf{F}_4^{-1}$  هو التحويل العكسي لـ  $\mathbf{F}_4$ .

فإذا كانت هذا المقاطع التتسورية، المذكورة عبارة عن توزيعات [8]، فيبقى الكلام السابق صحيحاً؛ أي يمكن تطبيق تحويل Fourier التكاملي، الرباعي، المباشر  $F_4$  على المعادلات، الهوكية، الصرفة، المستقلة (3.30) و (3.31)، وتطبيق خواص هذا التحويل، حيث نحصل على النتائج التالية:

$$\bar{\sigma}_{ij}^0 = -\frac{2\mu m}{\kappa W_4(\xi, \tau)} (-i\xi_i)(-i\xi_j)\bar{Q} \quad (4.1)$$

$$-\frac{m\delta_{ij}}{\kappa W_4(\xi, \tau)} \{(\lambda + 2\mu)[\xi^2 - \sigma_1^2(\tau)] - \lambda\xi^2\}\bar{Q},$$

$$\bar{\theta}^0 = \frac{1}{\kappa W_4(\xi, \tau)} [\xi^2 - \sigma_1^2(\tau)]\bar{Q}, \quad (4.2)$$

حيث:

$$c_1 = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{و} \quad \sigma_1(\tau) = \frac{\tau}{c_1} \quad \text{و} \quad \xi = (\xi_i \xi_i)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{و} \quad \varepsilon = m\kappa\eta_0 \quad \text{و} \quad m = \frac{V_T}{\lambda + 2\mu} \quad \text{و} \quad q(\tau) = \frac{i\tau}{\kappa}$$

$$W_4(\xi, \tau) = \xi^4 - [\sigma_1^2(\tau) + (1+\varepsilon)q(\tau)]\xi^2 + q(\tau)\sigma_1^2(\tau)$$

باستخدام تهجين طريقة التراكيب لمعادلات الحركة بالإجهادات والحرارة من نوع Ignaczak مع طريقة التكامل القائمة على تحويل Fourier التكاملي المضاعف من المرتبة الرابعة  $F_4$ ، سنوجد الحلوشاذة، الهوكية، الصرفة للجسم الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6)، الخاضع لحرارة، ويحتل  $R^3$ ، والذي إجهاداته الخارجية، وحقل درجاته، الخارجي، جميعها معدومة في اللانهاية، وذلك من أجل حالة المصادر الحرارية:

$$Q = Q_0 e^{-i\omega t} \delta(\mathbf{x} - \xi) \quad (4.3)$$

حيث:  $\omega > 0$  ثابت معطى ويرمز للتردد، و  $\delta(\mathbf{x} - \xi)$  هو توزيع Dirac على  $R^3$ ، [8]، والذي يعطى بحسب تعريفه بالعلاقة:  $\delta(\mathbf{x} - \xi) := \delta(x_1 - \xi_1)\delta(x_2 - \xi_2)\delta(x_3 - \xi_3)$ ، حيث  $\delta(x_i - \xi_i)$  هو توزيع Dirac على  $R$  و  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$  و  $\xi = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$  كما أن:  $Q_0$  هو ثابت موجب. ولنوجد الآن العملية الترموديناميكية الشاذة، الهوكية، الصرفة، الموافقة للمصادر الحرارية (4.3).

العملية الترموديناميكية الهوكية، الصرفة، الشاذة، الموافقة للمصادر الحرارية (4.3):

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

بتعويض (4.3) في (4.2) - (4.1)، وبالأخذ بعين الاعتبار أن [8, 9]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \mathbf{x} \cdot \boldsymbol{\zeta}} \delta(\mathbf{x} - \boldsymbol{\zeta}) d \mathbf{x} = e^{i \boldsymbol{\zeta} \cdot \boldsymbol{\zeta}} \quad (4.4)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\tau - \omega)t} dt = 2\pi \delta(\tau - \omega) \quad (4.5)$$

نحصل على:

تحويل Fourier لإجهادات القوة، الهوكية، الصرفة:

$$\bar{\sigma}_{ij}^0 = -\frac{Q_0}{2\pi} \left( \frac{2\mu m}{\kappa W_4(\boldsymbol{\zeta}, \tau)} (-i\zeta_i)(-i\zeta_j) + \frac{m \delta_{ij}}{\kappa W_4(\boldsymbol{\zeta}, \tau)} \{ (\lambda + 2\mu)[\zeta^2 - \sigma_1^2(\tau)] - \lambda \zeta^2 \} \right) \delta(\tau - \omega) e^{i \boldsymbol{\zeta} \cdot \boldsymbol{\zeta}} \quad (4.6)$$

تحويل Fourier للحرارة الهوكية، الصرفة:

$$\bar{\theta}^0 = \frac{Q_0}{2\pi} \frac{1}{\kappa W_4(\boldsymbol{\zeta}, \tau)} [\zeta^2 - \sigma_1^2(\tau)] \delta(\tau - \omega) e^{i \boldsymbol{\zeta} \cdot \boldsymbol{\zeta}} \quad (4.7)$$

وبما أن:

$$\frac{\zeta^2 - \sigma_1^2(\tau)}{W_4(\boldsymbol{\zeta}, \tau)} = \frac{E_1(\tau)}{\zeta^2 - \mu_2^2(\tau)} - \frac{E_2(\tau)}{\zeta^2 - \mu_1^2(\tau)}, \quad (4.8)$$

$$\frac{\zeta^2}{W_4(\boldsymbol{\zeta}, \tau)} = \frac{1}{\mu_1^2(\tau) - \mu_2^2(\tau)} \left[ \frac{\mu_1^2(\tau)}{\zeta^2 - \mu_1^2(\tau)} - \frac{\mu_2^2(\tau)}{\zeta^2 - \mu_2^2(\tau)} \right] \quad (4.9)$$

حيث:  $\mu_1^2(\tau)$  و  $\mu_2^2(\tau)$  هي جذور كثير الحدود:

$$W_4(\mu, \tau) = \mu^4 - [\sigma_1^2(\tau) + (1 + \varepsilon)q(\tau)]\mu^2 + q(\tau)\sigma_1^2(\tau)$$

$$E_1(\tau) = \frac{\sigma_1^2(\tau) - \mu_2^2(\tau)}{\mu_1^2(\tau) - \mu_2^2(\tau)}, \quad E_2(\tau) = -\frac{\sigma_1^2(\tau) - \mu_1^2(\tau)}{\mu_2^2(\tau) - \mu_1^2(\tau)} \quad \text{كما أن:}$$

فبتعويض العلاقات (4.8) - (4.9) في التحولات (4.6) - (4.7)، ومن ثم بتطبيق تحويل Fourier التكاملي، الرباعي العكسي  $\mathbf{F}_4^{-1}$ ، على العلاقات الناتجة، وباستخدام خاصة تصفية توزيع Dirac، المتمثلة بالعلاقة:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \delta(t-t_0) dt = f(t_0) \quad (4.10)$$

والعلاقات [9]:

$$\mathbf{F}_4^{-1}[(-i\xi_j) \bar{f}(\xi, \tau)] = \partial_j f(\mathbf{x}, t) \quad (4.11)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i(\mathbf{x}-\xi) \cdot \xi}}{\xi^2 - a^2} d\xi = 2\pi^2 \frac{e^{i a R}}{R} \quad (4.12)$$

حيث:  $\partial_j := \frac{\partial}{\partial x_j}$  ، و  $R := |\mathbf{x} - \xi|$  ، وحيث  $a$  عدد حقيقي أو عقدي، نحصل  
بالنتيجة على:

- الإجهادات الهوكية، الصرفة، الشاذة، الموافقة، التالية:

$$\sigma_{ij}^0 = -\frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \left\{ \frac{2\mu}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \partial_{ij}^2 F_2 + \right. \\ \left. + \delta_{ij} [(\lambda + 2\mu)\Gamma_2 - \frac{\lambda}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \frac{\mu_1^2 e^{i\mu_1 R} - \mu_2^2 e^{i\mu_2 R}}{R}] \right\} \quad (4.13)$$

حيث:

$$F_2 = \frac{e^{i\mu_1 R} - e^{i\mu_2 R}}{R}, \quad \Gamma_2 = E_1 \frac{e^{i\mu_2 R}}{R} - E_2 \frac{e^{i\mu_1 R}}{R},$$

كما أن:  $\sigma_1 = \sigma_1(\omega)$  و  $q = q(\omega)$  و  $\mu_1 = \mu_1(\omega)$  و  $\mu_2 = \mu_2(\omega)$  و  $E_1 = E_1(\omega)$  و  $E_2 = E_2(\omega)$

وبما أن:

$$\frac{1}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \frac{\mu_1^2 e^{i\mu_1 R} - \mu_2^2 e^{i\mu_2 R}}{R} = \frac{\sigma_1^2}{\mu_1^2 - \mu_2^2} F_2 + \Gamma_2 \quad (4.14)$$

فتأخذ العلاقة (4.13) الشكل:

$$\sigma_{ij}^0 = -\frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \left[ \frac{2\mu}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \partial_{ij}^2 F_2 + \delta_{ij} \left( 2\mu\Gamma_2 - \frac{\lambda\sigma_1^2}{\mu_1^2 - \mu_2^2} F_2 \right) \right] \quad (4.15)$$

- الحرارة الهوكية، الصرفة، الشاذة، الموافقة، التالية:

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

$$\theta^0 = \frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{1}{\kappa} \Gamma_2 \quad (4.16)$$

أما الانفعالات الهوكية، الصرفة، الشاذة، فتحسب بحسب طريقة التراكيب في وصف Ignaczak، بتعويض (4.15) و(4.16) في العلاقة (3.17)، باتباع مايلي. ينتج عن العلاقة:

$$\nabla^2 \left( \frac{e^{i a R}}{R} \right) = \nabla^2 \left( \frac{1}{R} \right) - a^2 \frac{e^{i a R}}{R} \quad (4.17)$$

والعلاقة (4.14) أن:

$$e^0 = \frac{1}{2\mu + 3\lambda} \left( \sigma_{kk}^0 + 3\nu_T \theta^0 \right) = \frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \left( \frac{\sigma_1^2}{\mu_1^2 - \mu_2^2} F_2 + \Gamma_2 \right) \quad (4.18)$$

بتعويض (4.15) و(4.16) و(4.18) في (3.17)، نحصل بعد الاختصار، على الانفعالات الهوكية، الصرفة، الشاذة التالية:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}^0 &= \frac{1}{2\mu} [\sigma_{ij}^0 - (\lambda e^0 - \nu_T \theta^0) \delta_{ij}] = \\ &= - \frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \frac{1}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \partial_{ij}^2 F_2 \end{aligned} \quad (4.19)$$

- الإزاحات ، الهوكية، الصرفة الشاذة، الموافقة، تنتج بحسب طريقة التراكيب في وصف Ignaczak، عن تحليل الشروط الابتدائية (3.14)-(3.16)، بمساعدة الحلول، الهوكية، الصرفة، الشاذة (4.15) و(4.16)، وعن العلاقات (3.18)، باتباع مايلي. بتحليل الشروط الابتدائية (3.14)-(3.16)، بمساعدة الحلول، الهوكية، الصرفة، الشاذة (4.15) و(4.16)، ومشتقاتها الزمنية (كل ذلك من أجل لحظة البدء  $t=0$ )، والعلاقتين (4.14) و(4.17)، وأيضاً باستخدام العلاقتين:

$$\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \left( \frac{1}{R} \right) = - \delta(\mathbf{x} - \boldsymbol{\zeta}) \quad (4.20)$$

$$\frac{E_1 \mu_2^2 e^{i\mu_2 R} - E_2 \mu_1^2 e^{i\mu_1 R}}{R} = \frac{q \varepsilon \sigma_1^2}{\mu_1^2 - \mu_2^2} F_2 + q(1 + \varepsilon) \Gamma_2 \quad (4.21)$$

نصل إلى النتيجة التالية:

$$g_j^0 = -i \omega f_j^0 \quad (4.22)$$

حيث:

$$f_j^0 = -\frac{Q_0}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \frac{1}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \partial_j F_2 \quad (4.23)$$

الآن، ينتج عن العلاقات: (4.15) و(4.17) و(4.14)، أن:

$$\hat{R}_i^0 = \sigma_{ji}^0 = \frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \frac{\rho \omega^2}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \partial_i F_2 \quad (4.24)$$

الآن، بتعويض (4.22)-(4.24) في العلاقة (3.18)، وبالأخذ بعين الاعتبار أن:

$$t * e^{-i\omega t} = \omega^{-2} (1 - i\omega t - e^{-i\omega t}) \quad (4.25)$$

نحصل على الإزاحات الهوكية، الصرفة، الشاذة:

$$u_i^0 = g_i^0 t + f_i^0 + \rho^{-1} (t * \hat{R}_i^0) = -\frac{Q_0 e^{-i\omega t}}{4\pi} \frac{m}{\kappa} \frac{1}{\mu_1^2 - \mu_2^2} \partial_i F_2 \quad (4.26)$$

### 5. الاستنتاجات والمقترحات:

**أولاً) الاستنتاجات:** لأجل الجسم الترموديناميكي الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6)، غير المحدود، والذي كلاً من إجهاداته وحرارته، الخارجية، معدومة، تم إيجاد السلوك الترموديناميكي الهوكي الصرف، الشاذ للجسم، والموافق، فقط للمصادر الحرارية، المركزة في نقطة ما  $\mathbb{E}$  من  $R^3$ ، والمتغيرة توافقياً مع الزمن، في الوقت الذي يطابق فيه السلوك الدقيق الصرف السلوك الصفري.

**ثانياً) المقترحات:** لأجل الجسم الترموديناميكي الصلب دقيق الاستقطاب (E-N:6)، غير المحدود، والذي كلاً من إجهاداته وحرارته، الخارجية، معدومة، يمكن أن نختم هذا البحث باقتراح مسألتين التاليتين للمناقشة:

**المسألة الأولى:** إيجاد السلوك الترموديناميكي الدقيق الصرف، الشاذ للجسم، والموافق، فقط للعزوم الحجمية، المركزة في نقطة ما  $\mathbb{E}$  من  $R^3$ ، والمتغيرة توافقياً مع الزمن، في الوقت الذي يطابق فيه السلوك الهوكي الصرف السلوك الصفري.

**المسألة الثالثة:** استنتاج صيغ Green التي تعطي:

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل  
حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

---

- (1) العمليتان الترموديناميكيتان، النظاميتان، الهوكية والدقيقة، المتممة، لأجل فقط حالة تأثير قوة حجمية نظامية ،
- (2) العملية الترموديناميكية، النظامية، الهوكية الصرفة، لأجل فقط حالة تأثير مصادر حرارية نظامية ،
- (3) العملية الترموديناميكية، النظامية، الدقيقة الصرفة، لأجل فقط حالة تأثير عزم حجمي نظامي .

## المراجع

- [1] – Nabil Ali and Mountajab Al-Hasan, **2019** – The behavior of unbounded solid with microstructure using the pure Hooke and micropolar differential equations in the cases of body moments and heat sources , Journal of Al-Baath University, Vol.41, Nr.19, p. 73-94.
- [2]– Al-Hasan , M. & Ali , N. , **2019** – Singular behavior superposition for unbounded elastic body with microstructure governed by differential equations of stresses and temperature unknowns, Journal of Al-Baath University, Vol.41, Nr.10, p. 119-138.
- [3] – Al-Hasan , M. , **2016**– Studying the behavior of unbounded micropolar elastic body without external stresses, Journal of Al-Baath University, Vol.38, Nr.1, p.35-64.
- [4] –Mohammad , K & Al-Hasan , M, **2013**–Studying the isotherm of the complementary Ignaczak solutions for the (E–N:6) micropolar body occupying  $\mathbb{R}^3$  , Journal of Al-Baath University, Vol.35, Nr.1, p.205-236.
- [5] – Al-Hasan , M. , **2008**–The equivalence of solving the stress-temperature description problem and the traditional description problem of elastic body with microstructure, using the superposition method , Journal of Al-Baath University, Vol.30, Nr.12, p.255-278.
- [6] – Al -Hasan , M. , **2007** – Superposition method for stress-temperature equations of motion , Journal of Al-Baath University, Vol.29, Nr.5, p.53-78.
- [7]– Al-Hasan, M. , Dyszlewicz, J, **2001** -Stress-temperature equations of motion of Ignaczak type for a three – dimensional problem of micropolar thermoelasticity , Journal of Thermal Stresses ,24, p. 709 -722.
- [8] – Gerrit van Dijk , **2013** - Distribution Theory , De Gruyter Graduate Lectures, Deutsche Nationalbibliothek , Berlin.
- [9] – Debnath, L& Bhatta , D , **2007** – Integral Transforms and their Applications, ( Second Edition), CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [10] –Nowacki, W , **1986** - Theory of Asymmetric Elasticity , Warsaw , PWN.
- [11] – Eringen , A . C , **1966** - Linear theory of micropolar elasticity, J.Math. Mech., 15 , 909 – 930.

دور المعادلات التفاضلية الهوكية الصرفة في إيجاد الحلول الشاذة الهوكية الصرفة لأجل  
حالة المصادر الحرارية المركزة في جسم صلب دقيق البنية وغير محدود

---

## جيوكيمياء العناصر المشعة في صخور ورسوبيات

### رقعة جبلة وأثرها البيئي

الدكتورة أحلام إبراهيم \*

الدكتور محمد سعيد المصري \*\*

عفرأ غدير \*\*\*

#### المخلص

أجريت الدراسة على 24 عينة تضم عينات صخرية، ورسوبيات بهدف دراسة تركيز العناصر المشعة (اليورانيوم، الثوريوم، والبوتاسيوم) في رقعة جبلة، وأثرها البيئي.

أظهرت الدراسة الجيوكيميائية في منطقة الدراسة، ارتفاع تركيز اليورانيوم في بعض عينات الصخور الرسوبية، مقارنة بالصخور البركانية البازلتية، والرسوبيات، وأكدت النسب  $Th/U$ ،  $U/(U/Th)$ ،  $U/U-(Th/3.5)$  حدوث عملية اغتناء باليورانيوم في الصخور الرسوبية، وتعرض الرسوبيات لاحقاً لعملية تجوية مما أدى لانخفاض تركيز اليورانيوم، وبالتالي يعتبر السلوك الجيوكيميائي للعناصر المشعة في البيئات الجيولوجية العامل المسيطر على تركيز هذه العناصر.

أكدت نسب  $Th/K$  ارتفاع نسبة الغضاربات في الرسوبيات، مع سيطرة فلز المونتموريللونيت في معظم العينات.

\* أستاذ مساعد/ قسم الجيولوجيا/ كلية العلوم/ جامعة تشرين/ سورية.

\*\* أستاذ/ قسم الوقاية والأمان/هيئة الطاقة الذرية/ سورية.

\*\*\* طالبة دكتوراه/قسم الجيولوجيا/ كلية العلوم/ جامعة تشرين/ سورية.

إن قيم جميع مؤشرات مخاطر التلوث الإشعاعي أقل بكثير من الحدود الموصى به حسب منظمة الصحة العالمية، وبالتالي فإن منطقة الدراسة تعتبر آمنة من الناحية الإشعاعية للإنسان.

**كلمات مفتاحية:** جيوكيمياء، العناصر المشعة، الأثر البيئي، رقعة جبلة.

## **Geochemistry of Radioactive Elements in Rocks and Sediments Jableh Sheet and Their Environmental Impacts**

### **Abstract**

The study was conducted on a group of rock samples and sediments in order to study the concentration of radioactive elements (uranium, thorium, and potassium) in the Jabla area, and their environmental impact.

The geochemical study in the study area showed, the high concentration of uranium in some samples of sedimentary rocks, compared to basalt volcanic rocks and sediments, and the ratios  $Th / U$ ,  $U / (U / Th)$ ,  $U / U - (Th / 3.5)$  confirmed the occurrence of uranium enrichment process In sedimentary rocks, the sediments were subsequently subjected to a weathering process , which led to a decrease in the concentration of uranium. The geochemical behavior of radioactive elements in geological environments is the dominant factor in the concentration of these elements.

$Th / K$  ratios confirmed the high percentage of clays in sediments, with montmorillonite mineral dominating most of the samples.

All indicators of the risk of radioactive contamination are far below the recommended limits according to the World Health Organization, and therefore the study area is radioactively safe for humans.

**Keywords:** Geochemistry, radioactive elements, environmental impact, Jableh Sheet.

## مقدمة:

ينتج النشاط الإشعاعي الطبيعي في الصخور بشكل أساسي من العناصر المشعة الطبيعية: مثل  $U-238$ ،  $K-40$ ، و  $Th-232$  ومنتجات انحلالها، يتم نقل هذه العناصر الموجودة بشكل رئيس في الصخور النارية بسبب العمليات الجيولوجية إلى الرواسب، حيث تتراكم مع أنواع مختلفة من الفلزات [1].

يختلف تركيز اليورانيوم، الثوريوم، والبتاسيوم من منطقة إلى أخرى باختلاف أنواع الصخور، و هناك عوامل متعددة تؤثر أيضاً على توزيع اليورانيوم والثوريوم في الصخور، والرواسب، أهمها الشروط الجيوكيميائية للوسط، كمية المادة العضوية، بالإضافة الى السلوك الجيوكيميائي لهذه العناصر [2]

## أهمية البحث وأهدافه:

تشهد منطقة جبلة تشهد تطوراً كبيراً على المستويين الصناعي والعمري، بالإضافة إلى أهمية المنطقة من الناحية الزراعية، الأمر الذي يتطلب دراسة تأثير هذا التطور على البيئة، لذلك كان من الضروري دراسة النشاط الإشعاعي في صخور، ورسوبيات رقعة جبلة الحيوية، وتحديد أثر النشاط الإشعاعي الطبيعي على عناصر البيئة كالتربة، والرسوبيات، وبالتالي على المنتجات الزراعية.

تتلخص أهداف البحث في:

1. تحديد تركيز العناصر المشعة في أنواع مختلفة من الصخور (الرسوبية، والبركانية)، والرسوبيات، والتربة في منطقة الدراسة.
2. دراسة جيوكيمياء العناصر المشعة.
3. تقييم المخاطر البيئية الناتجة عن العناصر المشعة في منطقة الدراسة.

## طرائق البحث وأدواته:

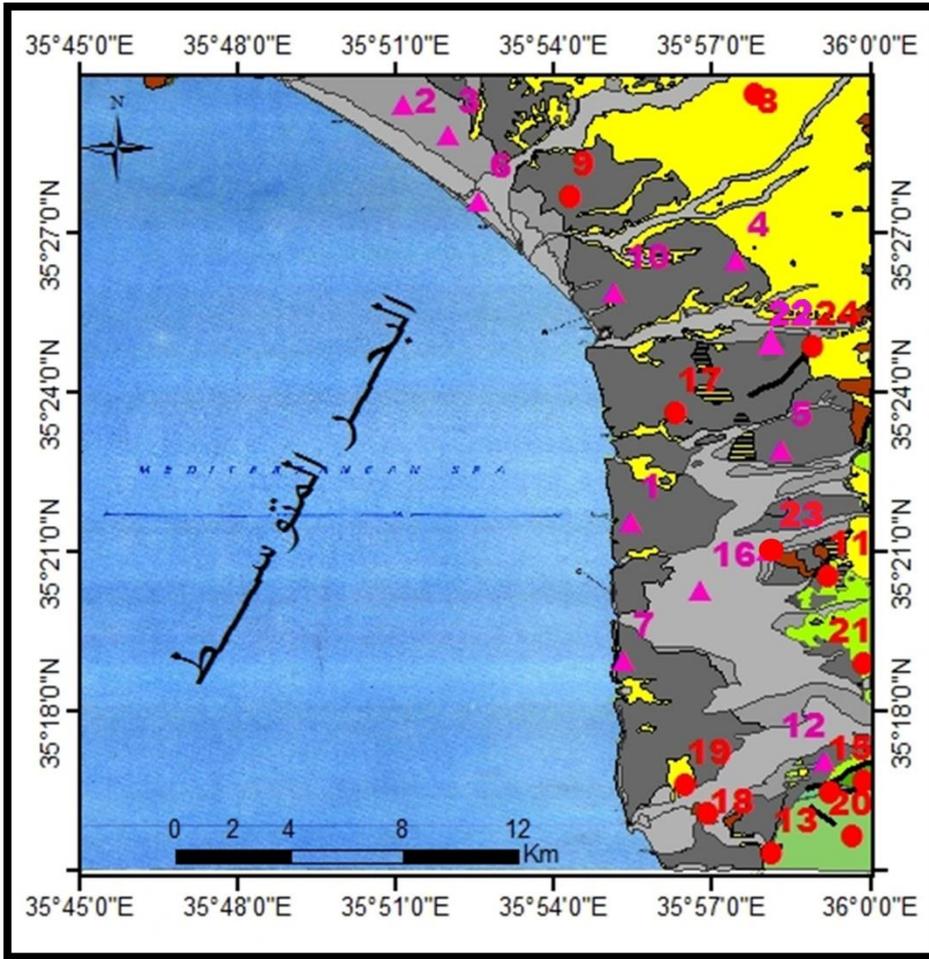
أُجريت عدة جولات حقلية على امتداد منطقة الدراسة، تمّ فيها جمع 24 عيّنة نموذجية من أنواع مختلفة من الصخور، الرسوبيات، والتربة، وتمّ فرز العينات، وثنيت البيانات الضرورية لكلّ عينة في الحقل، وتمّ تحديد الإحداثيات المكانية لكلّ عينة باستخدام جهاز الـ GPS كما هو موضح بالجدول (1). تم إجراء أربع وعشرين تحليلاً كيميائياً للصخور، والرسوبيات في مخبر قسم الوقاية والأمان ضمن هيئة الطاقة الذرية بدمشق، تم قياس تركيز اليورانيوم، الثوريوم، والبوتاسيوم باستخدام نظام التحليل الغامي.

تضمنت المرحلة المخبرية تحليل العينات في مخبر هيئة الطاقة الذرية بدمشق، تم استخدام كاشف الجرمانيوم العالي النقاء (HPGe) تمّ تحديد تركيز عناصر  $^{238}\text{U}$ ،  $^{232}\text{Th}$ ،  $^{40}\text{K}$  من خلال قياس نشاط ولبداتهم  $^{214}\text{Pb}$  (351.9 keV)،  $^{214}\text{Bi}$  (609 keV)، وجرى قياس  $^{40}\text{K}$ ،  $^{238}\text{U}$  ( $^{234}\text{Th}$ )،  $^{232}\text{Th}$  باستخدام خطوط الطاقة 1460 keV، 63.3–92.5 keV، 911 keV على التوالي. أُجريت معايرة الكفاءة باستخدام عيّنة مرجعية (RGK، RGTH، RGU) (مقدمة من الوكالة الدولية للطاقة الذرية (IAEA)).

### منطقة الدراسة:

تقع رقعة جيلة على شاطئ البحر المتوسط بين اللاذقية وبنياص الشكل (1)، يحدها من الشرق الجبال الساحلية ومن الغرب البحر المتوسط، من الشمال حوض نهر الكبير الشمالي، ومن الجنوب منطقة بنياص [3]، وتمتد بين الإحداثيات [4]:

N: 35°15'00", 35°30'00" E: 35°45'00", 36°00'00"



الشكل (1) خارطة جبلة الجيولوجية بمقياس 1:50000 موضح عليها مواقع العينات.

#### الوضع الجيولوجي:

ينكشف الكريتاسي في مناطق محدودة من جنوب شرق خارطة جبلة 1:50000، وتعود أقدم الرسوبيات المتكشفة إلى الجزء العلوي من تشكيلة عين البيضاء التي تمثل الألبان، وتتألف من تتابع الحجر الكلسي الدولوميتي، والدولوميت المارلي، والدولوميت بسماكة تصل حتى 70 m. ويتألف السينومانان من تتاب طبقات سميقة من الحجر الكلسي، أو الدولوميت، الحجر الكلسي المارلي الحاوي على جيودات من الصوان. لا تتكشف رسوبيات التورونيان، والسينونيان الأدنى في رقعة جبلة. تتكشف

رسوبيات السيونيان الأعلى في الجزء الجنوبي الشرقي من جبلة ، وتتألف من مارل رملي إلى حواري، وحجر كلسي حواري  
تتكشف رسوبيات الباليوجين في الجزء الشرقي من سهل جبلة وكذلك في  
التلال الصغيرة وعلى المنحدرات. يتألف الباليوجين من مارل حواري وحجر كلسي  
ومارل رملي.

تتمثل تكشفات النيوجين برسوبيات الميوسين (N1) غير متمايز، والبليوسين  
(N2) ، حيث بدأ ترسيب الأكيثانيان الأسفل في بيئة بحرية، وتوضع مارل حواري  
جزئياً وحامل للصوان باتجاه الأعلى، تتناوب هذه الرسوبيات مع حجر كلسي مارلي  
وحجر كلسي صفائي، تتراوح السماكة بين 5-50 m. تتألف رسوبيات البليوسين من  
وثيرة واحدة من المارل ومن حجر سلتي بحري ومن حجر رملي متطبق (كالكارنيت)،  
تتصف توضعات البليوسين مورفولوجياً بالسفوح ذات الانحدار الخفيف واللون  
الرمادي-البني.

تظهر الصخور البركانية البليوسينية على بعد (4 Km) شرق مدينة جبلة،  
وحول بلدة السفريقية. تتألف التوضعات البركانية من بازلت أوليفيني، امتلأت الفراغات  
الغازية بالناتروليت، أما البازلت المكتشف غرب بلدة السفريقية فيتألف من بريشيا طفيفة  
غنية بالبازلت ناتج عن جدار اندفاعي نشأ بعد توضع الحجر السلتي البليوسيني  
البحري.

تعتبر رسوبيات الرباعي من أكثر الصخور انتشاراً في رقعة جبلة لأنها تغطي  
أكثر من 50% من السطح، تعود في منشئها إلى توضعات برولوفايال، نهريّة، بحرية،  
ريحية وكولوفايال [3].

#### الوضع التكتوني:

تقع رقعة جبلة على أطراف الركيزة العربية وبالقرب من حوض البحر  
المتوسط، تأثر نظامها التكتوني بالتاريخ البنيوي للسلسلة الساحلية، يوجد في المنطقة

صدعين هامين الأول: صدع نهر السن الذي يمثل بنية تكتونية تصل بين انهدام الغاب وحوض البحر المتوسط. يخترق الجزء الجنوبي من المنطقة باتجاه شمال شرق - جنوب غرب. الصدع الثاني هو صدع نهر الكبير الشمالي الذي يقع على حدود رقعة جبلة الشمالية، يفصل هذا الصدع الصخور الأوفوليتية في البسيط عن الصخور الرسوبية في السلسلة الساحلية، وتميل الطبقات بكل عام نحو الغرب وهي محددة بالفوالق [3].

### النتائج والمناقشة:

#### جيوكيمياء اليورانيوم والثوريوم والبوتاسيوم:

تم تحديد توزع العناصر المشعة  $^{238}\text{U}$ ،  $^{232}\text{Th}$ ،  $^{226}\text{Ra}$ ،  $^{40}\text{K}$  في الوحدات الصخرية المختلفة المتكشفة في منطقة الدراسة من خلال جمع 24 عينة من الحقل، تشمل هذه العينات عينتان من الصخور البركانية (بازلت)، 11 عينة صخرية رسوبية، 11 عينة رسوبيات، وتربة زراعية، بلغ أعلى تركيز لليورانيوم 24.19 ppm في العينة 21 (حجر كلسي حاوي على فوسفات)، وأدنى قيمة بلغت 0.40 ppm في العينة 6 (رسوبيات رباعية)، وبلغ أعلى تركيز للثوريوم 5.78 ppm في العينة 12 (رسوبيات رباعية)، وأدنى قيمة 0.37 ppm في العينة 13 حجر كلسي مع صوان الجدول (1).

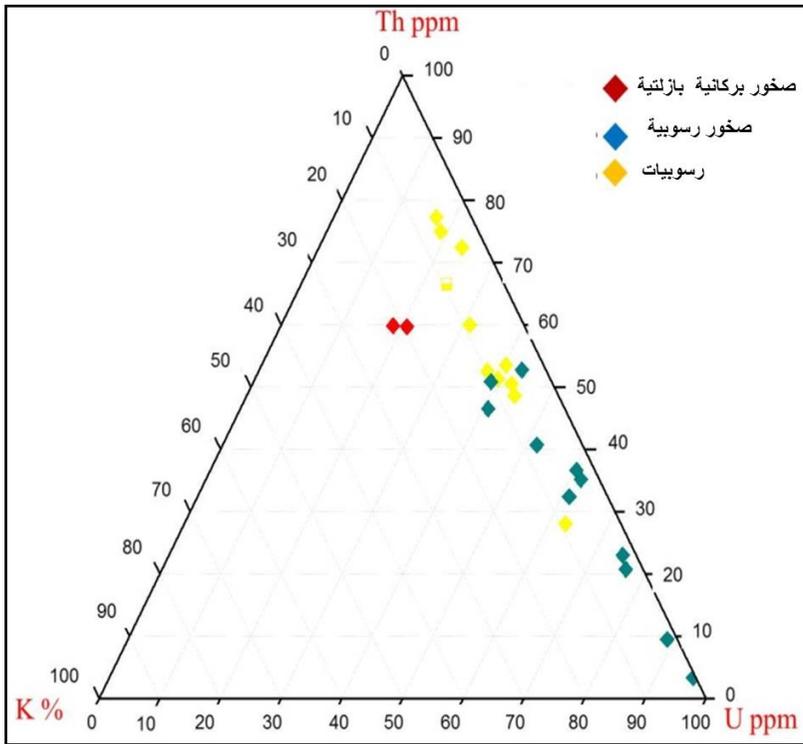
الجدول (1) نتائج قياس التحليل الغامي للعينات ضمن منطقة الدراسة بوحدة البيكرل لكل كغ (Bq / kg)، وجزء من المليون (ppm).

<sup>226</sup> Ra (Bq/Kg)	<sup>232</sup> Th		<sup>238</sup> U		K%	<sup>40</sup> K (Bq/Kg)	احداثيات العينات		الوصف الليتولوجي	رقم العينة
	ppm	(Bq/Kg)	ppm	(Bq/Kg)			E	N		
13.0±2.5	1.55±0.20	6.3±0.8	1.21±0.32	15±4	0.261022	81.7±4.9	35° 55' 26.07"	35° 21' 32.39"	تربة زراعية رباعية	1
13±3	1.72±0.25	7±1	0.89±0.24	11±3	0.255591	80±4	35° 51' 7.9"	35° 29' 24.1"	رسوبيات رباعية	2
10±3	1.13±0.25	4.6±1.0	0.81±0.32	10.0±4.0	0.209265	65.5±5.1	35° 51' 58.2"	35° 28' 49.5"	رسوبيات رباعية	3
14±2	0.54±0.25	2.2±1.0	1.21±0.24	15±3	0.175719	55±5	35° 57' 27.48"	35° 26' 30.1"	رسوبيات رباعية	4
9.2±1.2	0.98±0.25	4±1	0.89±0.24	11.0±3.0	0.145367	45.5±5.0	35° 58' 17.38"	35° 22' 53.89"	رسوبيات رباعية غامقة اللون	5
11±5	1.11±0.22	4.5±0.9	< 0.40	< 5	0.158147	49.5±4.6	35° 52' 33.09"	35° 27' 34.96"	رسوبيات رباعية رملية مع حصى	6
13±3	1.43±0.32	5.8±1.3	1.21±0.24	15±3	0.191693	60±5	35° 55' 17.75"	35° 18' 57.71"	رسوبيات رباعية	7
< 5	0.52±0.20	2.1±0.8	< 0.40	< 5	0.102236	32±3	35° 57' 49.1"	35° 29' 36.38"	حجر رملي كلسي (بليوسن)	8
<8	0.74±0.49	3.0±2	1.21±0.32	<8	0.201278	63±6	35° 54' 18"	35° 27' 40"	حجر رملي رباعي	9
30±4	5.19±0.64	21±2.6	1.69±0.40	21±5	0.28754	90±8	35° 55' 6.8"	35° 25' 53.33"	رسوبيات رباعية	10
23±4	1.11±0.20	4.5±0.8	2.10±0.32	26±4	0.217252	68±4	35° 59' 11.13"	35° 20' 32.37"	مارل حواري (سينونيان أعلى)	11
29±3	5.78±0.35	23.4±1.4	1.45±0.40	18±5	0.479233	150±7	35° 58' 2.41"	35° 17' 54.51"	رسوبيات رباعية	12
14.0±6	<0.37	<1.5	< 0.65	<8	0.031949	<10	35° 58' 8.56"	35° 15' 18.55"	حجر كلسي مع صوان (سينونيان)	13
8±2	0.20±0.15	0.8±0.6	< 0.65	<8	0.019169	6±3	35° 59' 12.93"	35° 16' 27.33"	حجر كلسي مع صوان (سينونيان)	14
17±3	0.35±0.12	1.4±0.5	1.29±0.32	16±4	0.047923	15±3	35° 59' 52.08"	35° 16' 40.95"	حجر كلسي مع عضويات (ألبان)	15
30±4	2.35±0.27	9.5±1.1	1.77±0.40	22±5	0.271565	85±6	35° 56' 45.2"	35° 20' 16.14"	رسوبيات رباعية	16
10±3	0.54±0.17	2.2±0.7	0.89±0.32	11±4	0.044728	14±3	35° 56' 17.32"	35° 23' 35.04"	حجر رملي رباعي	17
20±3	1.14±0.17	4.6±0.7	1.45±0.32	18±4	0.210863	66±4	35° 56' 55.47"	35° 16' 3.55"	حجر كلس مارلي (أبوسين أوسط)	18
45±4	<0.37	1.3±0.7	3.47±0.65	43±8	0.063898	20±4	35° 56' 28.08"	35° 16' 36.28"	حجر كلسي (بليوسين)	19
10±3	1.28±0.25	5.2±1.0	1.05±0.24	13±3	0.095847	30±3	35° 59' 39.91"	35° 15' 38.76"	حجر كلسي رملي مع صوان (سينوماتيان)	20
550±30	0.84±0.27	3.4±1.1	24.19±0.24	300±3	0.115016	36±5	35° 59' 52.89"	35° 18' 52.81"	حجر كلسي رملي حاوي فوسفات (أسفل السينونيان)	21
17±4	3.70±0.35	15±1.4	0.81±0.40	10±5	0.277955	87±6	35° 58' 3.38"	35° 21' 0.6"	رسوبيات بازلتية	22
14.6±5	2.10±0.27	8.5±1.1	0.65	<8	0.760383	238±9	35° 58' 8.16"	35° 24' 50.39"	بازلت نيوجيني مجوى	23
<8	2.32±0.30	9.4±1.2	0.81±0.24	10±3	0.753994	236±9	35° 58' 54.73"	35° 24' 51.24"	بازلت نيوجيني سفريقية	24

تم توضيح الوفرة النسبية للعناصر المشعة، والعلاقة بين محتويات U، Th، و K في منطقة الدراسة بالمخطط الثلاثي (K-Th-U) الشكل (2). يُلاحظ أن النشاط الإشعاعي في عينات منطقة الدراسة مرتبط باليورانيوم والثوريوم وبشكل أقل بالبوتاسيوم، حيث يلاحظ انخفاض تركيز البوتاسيوم في الصخور الرسوبية لمنطقة الدراسة، مما يشير لانخفاض نسبة الغضاربات في هذه الصخور، لأن هناك ارتباط إيجابي قوي بين تركيز البوتاسيوم ومحتوى الصخر من الغضار[5]. ينخفض تركيز البوتاسيوم في الصخور البركانية البازلتية بسبب انخفاض الفلزات الغنية بالبوتاسيوم كالفلدسبار، والميكا، حيث تسيطر هذه الفلزات في الصخور الحامضية، والقلوية، وهذا النوع من الصخور غير موجود في منطقة الدراسة [6].

يبين الشكل مساهمة اليورانيوم في الصخور الرسوبية لمنطقة الدراسة بشكل عام بأكثر من % 45 من إجمالي النشاط الإشعاعي، ويفسر ذلك بالسلوك الجيوكيميائي لليورانيوم السداسي، حيث تعد البيئات المؤكسدة بمثابة مصدر لليورانيوم، ليتم ترسيبه في البيئات المرجعة التي توفرها المواد العضوية، أو فلزات الكباريت في الصخور الرسوبية، مما يؤدي لتوزع رسوبي غير متجانس لليورانيوم [7].

تشكل مساهمة الثوريوم في الرسوبيات % 45، ويعزى ارتفاع تركيز الثوريوم في الرسوبيات لارتباطه بالفلزات الثانوية (تلك الموجودة عند مستوى أقل من % 5 في الصخر) الحاملة للعناصر المشعة والمقاومة للتجوية مثل الزركون، المونازيت، الأباتيت، التيتانيت، والألانيت، والتي تنتقل إلى الرسوبيات بالعمليات الميكانيكية، أو لارتباطه بالفلزات الغضارية [8].



الشكل (2) مخطط K-U-Th للعينات المدروسة في منطقة الدراسة بين الوفرة النسبية لهذه العناصر المشعة [9].

### نسبة Th/U:

تم حساب نسب Th/U لجميع العينات، بالإضافة إلى حساب نسب U/(U/Th)، ونسب U/U-(Th/3.5) لتحديد الاغثناء باليورانيوم ولوحظ أن هذه النسب في عينات منطقة الدراسة متغيرة بشكل كبير، مقارنة مع متوسط نسبة Th/U في صخور القشرة الأرضية [10]3.5، وتم استخدام هذه النسبة لتحديد مدى اغثناء، أو رشح اليورانيوم من عينات منطقة الدراسة.

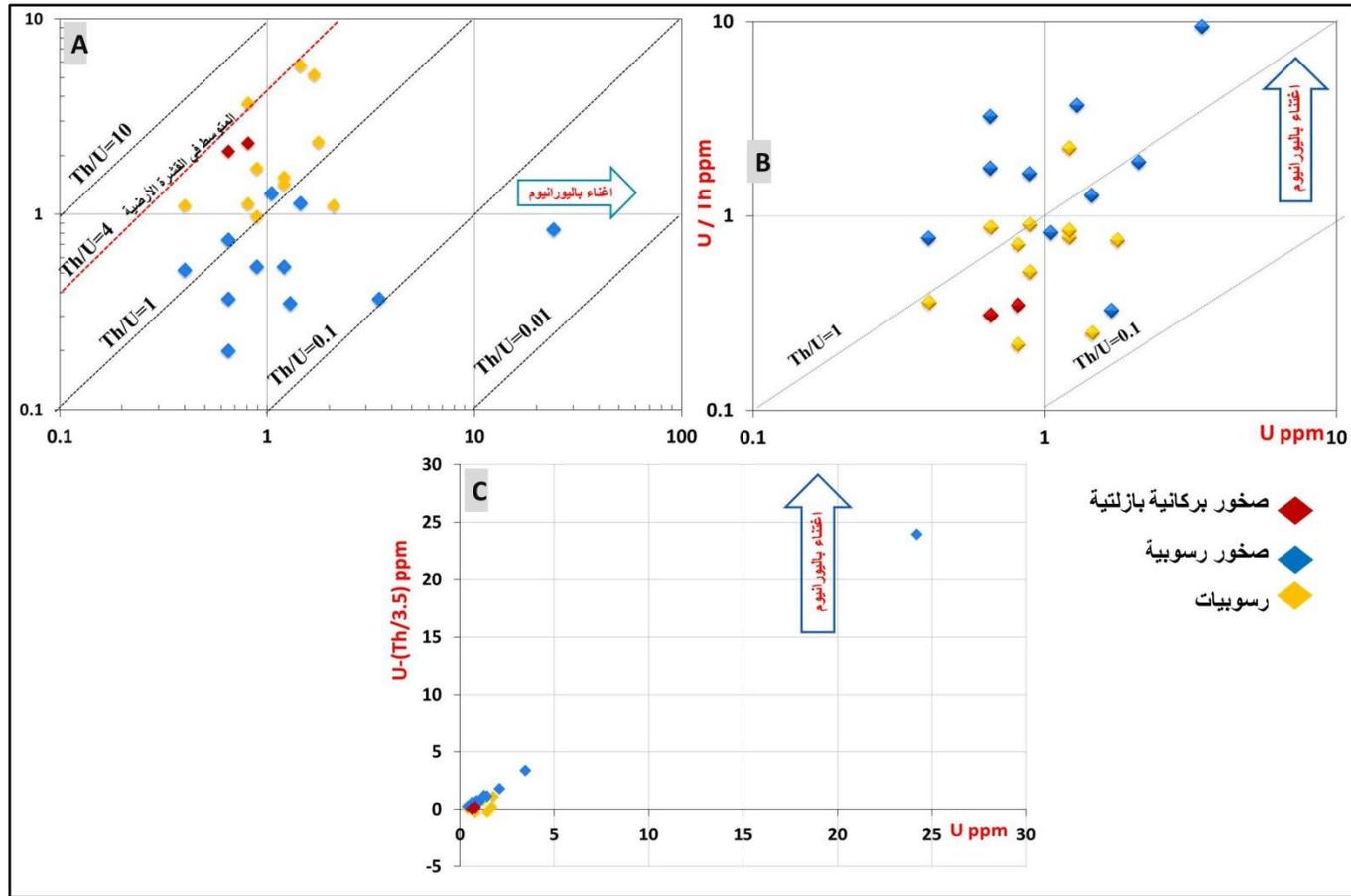
يبين الشكل (3: A, B, C) تغير نسب Th/U بين (0.03-1.21) في الصخور الرسوبية لمنطقة الدراسة، وبالتالي يشير انخفاض هذه النسبة  $Th/U < 2$  إلى حدوث عملية اغثناء باليورانيوم في هذه الصخور على حساب الثوريوم، مع سيطرة بيئة بحرية ملائمة لتثبيت اليورانيوم في ظل ظروف مرجعة، [11]، كما يدل على حدوث ارتشاح اليورانيوم على مساحة كبيرة، ومن ثم حدوث إعادة ترسيب لليورانيوم في بيئات مناسبة جيوكيميائياً، ويعزى

ارتفاع تركيز اليورانيوم في هذه الصخور إلى وجود المادة العضوية التي تلعب دوراً هاماً في تثبيت اليورانيوم، وذلك من خلال تأكسد المادة العضوية مما يؤدي إلى نقصان حاد في الأكسجين ويعمل على تغيير ظروف (Eh) من مؤكسدة إلى مرجعة وفي هذه الحالة يتحول اليورانيوم السداسي الذائب إلى يورانيوم رباعي غير قابل للذوبان مكوناً فلز اليورانيت [12]، بالإضافة لدور التركيب الفلزي الذي يساهم في ادمصاص اليورانيوم في بعض الفلزات المكونة للصخور الرسوبية، وهذا ما يلاحظ في عينة الصخر الكلسي الفوسفاتي، حيث أدى وجود فلز الأباتيت  $[Ca_{10}(PO_4)_4F_2]$  إلى زيادة تركيز اليورانيوم في هذه العينة مقارنة ببقية العينات، من خلال استبدال الكالسيوم ثنائي التكافؤ  $(0.99A^\circ)$  باليورانيوم الرباعي  $(0.97A^\circ)$  في البنية البلورية لفلز الأباتيت، وذلك نظراً للتقارب الكبير نسبياً في أنصاف أقطارهما [13].

هناك تباين قوي في محتوى الصخور الرسوبية من العناصر المشعة، وهذا ما ينطبق على محتويات الرسوبيات. تعكس الرسوبيات المتبقية بشكل عام تكوين الصخور الأم، أو قد تكون الرسوبيات الناتجة عن نقل الحطام الصخري ذات طبيعة مختلفة عن طبيعة الصخر الذي تعلوه [14]. يبين الشكل (3: A, B, C) اختلاف النسب في الرسوبيات، ويرجع ذلك للتركيب الفلزي للرسوبيات واختلاف السلوك الجيوكيميائي لعنصري اليورانيوم والثوريوم، فاليورانيوم أكثر انحلالية من الثوريوم الأمر الذي يؤدي إلى تعرضه لعملية الغسل بشكل دائم وانتقاله في المحاليل المائية، ليرسب في حال توفر شروط ملائمة للوسط. بينما ارتفاع تركيز الثوريوم في الرسوبيات مقارنة بالعينات الصخرية، وقد ينتج ذلك من قدرة الثوريوم على الدخول في تركيب فلزات مقاومة للتجوية، وينتقل بعملية ميكانيكية للرسوبيات، أو يحدث ادمصاص للثوريوم على الفلزات الغضارية المتواجدة في الرسوبيات بشكل أكبر من الصخور الرسوبية في منطقة الدراسة.

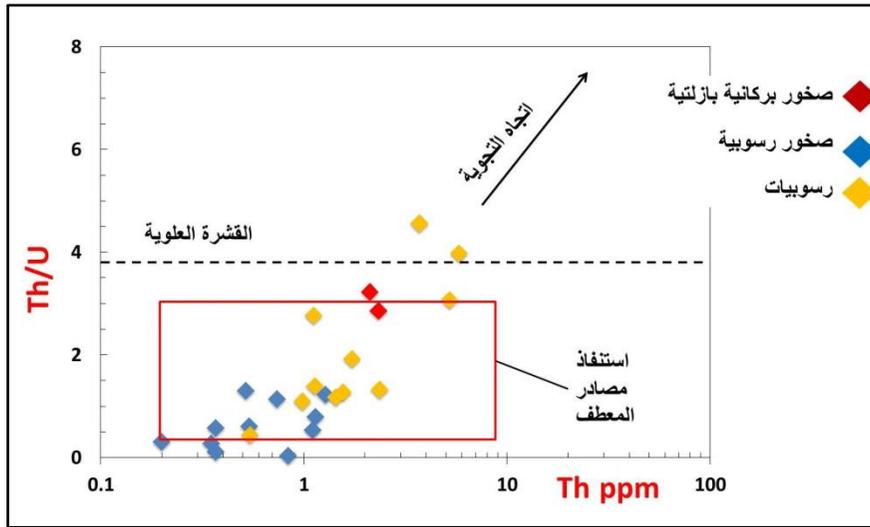
يبين الشكل (3، C) أن النسبة  $u-(th/3.5)$  في أغلب الرسوبيات، والصخور البركانية البازلتية قريبة من الصفر، وهذا يدل على غياب لليورانيوم، أو فقدانه، بينما تشير القيم السالبة لهذه النسبة في العينتين (12، 22) إلى حدوث غسل لليورانيوم منهما نتيجة تأثرهما بعمليات التجوية بشكل أكبر من بقية العينات الأمر الذي أدى الى تحرر اليورانيوم، وفقدانه. كانت القيم النسبة  $u-(th/3.5)$  أكبر من صفر في الصخور الرسوبية، وهذا يدل على حدوث اغتاء باليورانيوم أي إضافته إلى الصخور الرسوبية لمنطقة الدراسة [15].

ويبين الشكل (3، A) أن نسب Th/U في الصخور البركانية البازلتية لمنطقة الدراسة قريبة من متوسط نسب Th/U في القشرة الأرضية، ويرجع انخفاض تركيز اليورانيوم، والثوريوم في البازلت لأن هذين العنصرين يتجهان لتكوين مركبات معقدة مع أيونات أخرى تمنع انفصالهما عن المهل بسبب تكافؤهما الرباعي، وكبر الجهد الأيوني لهما، لذا فإن تركيز وتمعدن اليورانيوم، والثوريوم يكون في المراحل الأخيرة من التبلور الماغماتي، مما يعني أن تركيز هذين العنصرين يزداد في الصخور الحامضية التركيب ويقل في الصخور البازلتية [17].



الشكل (3) (A) مخطط U-Th، (B) مخطط تباين نسبة U مقابل U/Th، (C) مخطط U مقابل معادلة تعبئة اليورانيوم U-(Th / 3.5) للعينات في منطقة الدراسة [18].

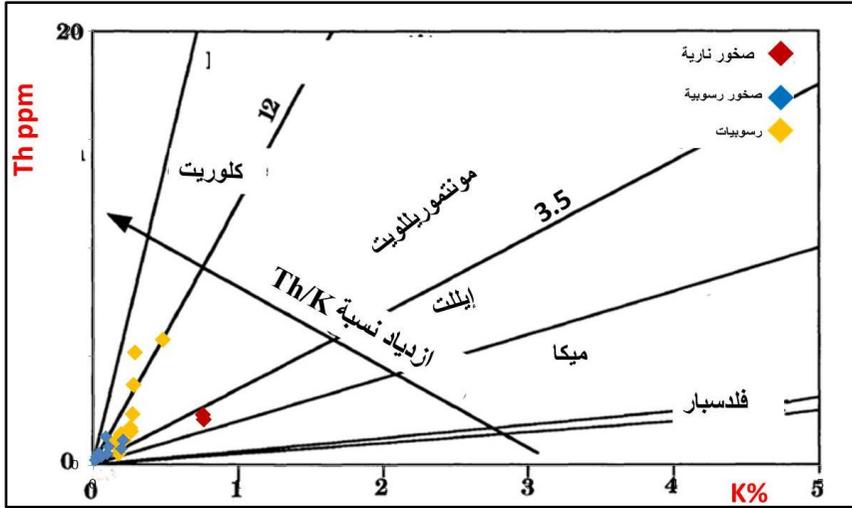
يبين الشكل (4) أن نسبة Th/U أكبر من 3.5 في العينتان الرسوبيتان (12، 22)، وهذا يدل على أن هاتين العينتين معرضتين للتجوية بشكل أكبر من بقية العينات بسبب سيطرة ظروف مؤكسدة أدت إلى تحويل أيونات  $U^{4+}$  غير القابل للذوبان إلى أيونات  $U^{6+}$  القابل للذوبان، بالتالي حدث انحلال وفقدان لليورانيوم أثناء عمليات الترسيب مع ثبات للثوريوم المقاوم للتجوية. كما يلاحظ أيضاً انخفاض نسبة Th/U في الصخور الرسوبية وهذا يدل على حدوث عملية اغتاء باليورانيوم على حساب الثوريوم [19].



الشكل (4) مخطط تباين نسبة Th مقابل Th/U للعينات في منطقة الدراسة [20].

### نسبة Th/K:

تم استخدام المخطط Th-K المبين في الشكل (5)، لتحديد الفلزات الغضارية المسيطرة في منطقة الدراسة، بالاعتماد على تركيز الثوريوم، والبوتاسيوم.



الشكل (5) مخطط Th-K للعينات في منطقة الدراسة [22].

يبين الشكل (5) انخفاض نسب Th/K في مجمل عينات الصخور الرسوبية، وهذا يدل على انخفاض نسبة الفلزات الغضارية في هذه الصخور، وبالتالي الصخور الرسوبية في منطقة الدراسة هي عبارة عن كربونات نقية. يمكننا القول بأن مساهمات K، و Th مرتبطة بمحتوى الغضار في عينات الكلس الغضاري أو المارل، وبالمثل تشير قيم K و Th المرتفعة إلى كربونات غضارية [23].

يلاحظ ارتفاع نسبة Th/K في بعض عينات الرسوبيات، مقارنة بالصخور الرسوبية، والبركانية البازلتية، وهي تقع ضمن مجال المونتموريللونيت، الكلوريت كما هو موضح في الشكل (5)، ازدياد هذه النسبة يدل على زيادة عمليات التجوية بسبب انخفاض نسبة البوتاسيوم الذي يتأثر بعمليات التجوية، على عكس الثوريوم الأكثر ثباتاً ومقاومة للتجوية. ويعزى وجود فلز المونتموريللونيت إلى تجوية الصخور البازلتية المنتشرة في منطقة الدراسة، من خلال تحرر عنصري الكالسيوم والمغنيزيوم، وارتباطهما مع السيليس المتحرر بوجود الألمنيوم [24]، أو تمت إضافته إلى للتربة، والرسوبيات عن طريق عمليات النقل المختلفة، كما يمكن أن يتشكل من الميكا أو الكلوريت عن طريق إزاحة البوتاسيوم من بين طبقات الميكا، واستبدالها بالكالسيوم والمغنيزيوم [25].

يلاحظ انخفاض النسبة Th/K في الصخور البازلتية، وهذا يدل على بداية تعرض هذه الصخور للفساد، وبالتالي بداية ظهور الفلزات الغضارية، حيث يؤدي فساد الفلزات السيليكانية إلى تشكل الإيليت [26].

### حساب مؤشرات المخاطر الإشعاعي:

#### الراديوم المكافئ (Ra<sub>eq</sub>) Radium Equivalent

وهو مؤشر خطر إشعاعي يستخدم لمقارنة فعاليات إشعاعية محددة لعينات تحتوي تركيزاً مختلفاً من الراديوم والثوريوم والپوتاسيوم. يحسب مكافئ الراديوم من العلاقة الآتية [27]:

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1.43A_{Th} + 0.077A_K \quad (1)$$

علماً أنّ  $A_{Ra}$ ، و  $A_{Th}$ ، و  $A_K$ ، هي تركيز  $^{226}Ra$ ،  $^{232}Th$ ،  $^{40}K$  على التوالي بوحدة Bq/kg. يجب أنّ يكون الحد الأقصى لقيمة  $Ra_{eq}$  أقل من 370 Bq/kg [28].

بلغ متوسط نشاط الراديوم المكافئ للعينات المدروسة في منطقة الدراسة 52.817 Bq/kg، وهذه القيم أقل بكثير من القيم العالمية المسموح بها، ويلاحظ ارتفاع نشاط الراديوم المكافئ في الصخور الفوسفاتية العينة (21)، ويعود ذلك لوجود فلزات الأباتيت حيث يحدث إحلال اليورانيم الرباعي محل الكالسيوم ثنائي التكافؤ في بلورات الأباتيت.

#### مؤشر الخطر الخارجي External Hazard Index:

وهو مؤشر آخر عن الخطر الإشعاعيّ مستخدم على نطاق واسع، يجب أن تكون قيمة المؤشر أقل من الواحد حتى يكون الخطر الإشعاعيّ مهمل، ويحدد هذا المعامل بالعلاقة الآتية [27]:

$$H_{ex} = A_{Ra}/370 + A_{Th}/259 + A_K/4810 \leq 1 \quad (2)$$

علماً أنّ  $A_{Ra}$ ،  $A_{Th}$ ، و  $A_K$ ، هي تركيز  $^{226}Ra$ ،  $^{232}Th$ ،  $^{40}K$  على الترتيب بوحدة Bq/kg، إنّ أعلى قيمة لمؤشر الخطر الخارجي مساوية للواحد تتوافق مع أعلى قيمة للراديويم المكافئ (370 Bq/kg) [28].

### مؤشر الخطر الداخلي Internal Hazard Index:

حُدّ التعرض الداخلي للرادون ونواتجه، بمؤشر الخطر الداخلي  $H_{in}$  والذي يحسب بالعلاقة الآتية [27]:

$$H_{in} = A_{Ra}/185 + A_{Th}/259 + A_K/4810 \leq 1 \quad (3)$$

علماً أنّ  $A_{Ra}$ ،  $A_{Th}$ ، و  $A_K$ ، هي تركيز  $^{226}Ra$ ،  $^{232}Th$ ،  $^{40}K$  على الترتيب بوحدة Bq/kg، وكما في مؤشر الخطر الخارجي فإنّ حد الأمان لهذا المؤشر هو الواحد.

تمّ تطبيق العلاقات (2) و(3) وحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (2)، كان متوسط قيم دليل الخطورة الداخلي والخارجي في منطقة الدراسة أقل من الحدّ المسموح عالمياً (1mSv/y).

### معدل الجرعة الممتصة في الهواء Absorbed Radiation Dose :

يأتي الإشعاع الأرضي نتيجة تفكك المواد المشعة الطبيعية في التربة والصخور، وبالتالي تتعلق مساهمة هذه المواد المشعة في معدل الجرعة الممتصة في الهواء بتركيز هذه المواد في التربة والصخور.

يقدر متوسط معدل الجرعة الممتصة في الهواء عند 1m من المصادر الأرضية لإشعاع غاما في التربة بـ 55 nGy/h [27]، ويتم حساب الجرعة الممتصة بالعلاقة الآتية:

$$D_{nGy/h} = 0.462A_{Ra} + 0.621A_{Th} + 0.042A_K \quad (4)$$

علماً أنّ  $A_{Ra}$ ،  $A_{Th}$ ، و  $A_K$ ، هي تركيز  $^{226}Ra$ ،  $^{232}Th$ ،  $^{40}K$  على الترتيب بوحدة Bq/kg.

بتطبيق المعادلة (4) تم الحصول على متوسط معدل الجرعة الممتصة في الهواء في منطقة الدراسة الموضحة في الجدول (2)، فكان متوسط قيمة الجرعة الممتصة في الهواء nGy/h 24.602، وهي أقل من الحد المسموح (55n Gy/h)..

### الجرعة الفعالة السنوية Annual Effective Dose:

تعرف الجرعة الفعالة السنوية (AED) بأنها معامل إشعاعي يستخدم للحكم على مدى الآثار الصحية الناجمة عن الجرعة الممتصة وتقاس بوحدة (mSv/y). يتم حساب معدل الجرعة الفعالة السنوية الخارجية اعتماداً على معدل الجرعة الممتصة باستعمال عامل التحويل (0.7 Sv/Gy)، واستعمال عامل الإشغال الخارجي (0.2)، وفق المعادلة الآتية:  
:[28]

$$E = D(\text{nGy/h}) \times 0.7(\text{Sv/Gy}) \times 10^{-6} \times 8760(\text{h/y}) \times 0.2 \dots\dots\dots(5)$$

بتطبيق المعادلة (5) تم الحصول على متوسط الجرعة الفعالة السنوية في منطقة الدراسة الموضحة في الجدول (2). وصل متوسط قيم الجرعة الفعالة السنوية 0.03017 mSv/y، وهي أقل من القيمة 1mSv/y الموصى بها من قبل لجنة الأمم المتحدة العلمية المعنية بآثار الإشعاع الذري.

لوحظ أن جميع مؤشرات المخاطر الإشعاعية تعطي قيمة أقل من الحد المسموح بها، وبالتالي لا يوجد أي مخاطر مشعة صحية في منطقة الدراسة.

جيوكيمياء العناصر المشعة في صخور ورسوبيات رقعة جبلة وأثرها البيئي

جدول (2) يبين قيم مكافئ الراديوم  $Ra_{eq}$ ، ومستوى الخطر الخارجي  $H_{ex}$  ومستوى الخطر الداخلي  $H_{in}$  والجرعة الممتصة في العينات D في منطقة الدراسة.

الجرعة الفعالة السنوية E (mSv/y)	الجرعة الممتصة D (nGy/h)	مؤشر الخطر الداخلي $H_{in}$	مؤشر الخطر الخارجي $H_{ex}$	$Ra_{ep}$ (Bq/kg)	وصف العينة	رقم العينة
0.0163	13.3497	0.1115	0.0764	28.29	تربة زراعية	1
0.0168	13.713	0.1139	0.0787	29.17	رسوبيات رباعية	2
0.0125	10.2276	0.0854	0.0584	21.62	رسوبيات	3
0.0124	10.1442	0.0956	0.0577	21.38	رسوبيات	4
0.0106	8.6454	0.0746	0.0497	18.42	رسوبيات رباعية غامقة اللون	5
0.0122	9.9555	0.0871	0.0573	21.24	رسوبيات رباعية رملية مع حصي	6
0.0148	12.1278	0.1051	0.07	25.91	رسوبيات رباعية	7
0.0060	4.9581	0.0417	0.0282	10.46	حجر رملي مستحاثي ذو ملاط كلسي	8
0.0100	8.205	0.0679	0.0463	17.14	حجر رملي	9
0.0376	30.681	0.2619	0.1808	66.96	رسوبيات	10
0.0199	16.2765	0.1558	0.0936	34.67	مازل حواري	11
0.04197	34.2294	0.2782	0.1999	74.01	رسوبيات	12
0.0095	7.8195	0.0835	0.0457	16.91	حجر كلسي مع صوان	13
0.0054	4.4448	0.0475	0.0259	9.60	حجر كلسي مع صوان وأكاسيد حديد	14
0.0114	9.3534	0.1004	0.0544	20.15	حجر كلسي مع عضويات	15
0.0286	23.3295	0.2165	0.1354	50.13	رسوبيات رباعية	16
0.0080	6.5742	0.0654	0.0384	14.22	حجر رملي	17
0.0182	14.8686	0.1395	0.0855	31.66	حجر كلس مارلي	18
0.0275	22.4373	0.2524	0.1307	48.39	حجر كلسي	19
0.0111	9.1092	0.080	0.0533	19.74	حجر كلسي رملي مع صوان	20
0.3160	257.7234	2.9935	1.5070	557.63	حجر كلسي رملي حاوي فوسفات	21
0.0270	22.0197	0.1612	0.1217	45.08	رسوبيات بازلتية	22
0.0255	20.823	0.1678	0.1219	45.14	بازلت فاسد	23
0.0238	19.4454	0.1286	0.1069	39.614	بازلت	24
0.030172567	24.60255	0.246517672	0.142711365	52.8176	المتوسط	
1	55	1	1	370	المعدل العالمي [28]	

## الاستنتاجات:

تم التوصل خلال هذه الدراسة إلى النتائج الآتية:

- هناك تباين في تركيز العناصر المشعة من موقع إلى آخر، ويرتبط ذلك بشكل مباشر بالخصائص الجيوكيميائية للعناصر المشعة وسلوكها في الأوساط الجيولوجية، ويرتبط أيضاً مكانياً بالصخور المضيفة في منطقة الدراسة، وبالتالي تعتبر القيم المرتفعة من العناصر المشعة في منطقة الدراسة شواذات جيوكيميائية، وليست تمعدنات حقيقية.
- تعتبر الصخور الفوسفاتية، والتكشفات البركانية البازلتية المنتشرة بشكل قليل في منطقة الدراسة، وبشكل أكبر في المناطق القريبة من منطقة الدراسة، المصدر الرئيس للعناصر المشعة في منطقة الدراسة، حيث تساهم مجموعة من العوامل في تحرير وانتقال هذه العناصر من هذه التكشفات، أهمها العوامل المناخية التي تساهم في نقل العناصر المشعة في المياه السطحية نتيجة الهائل المطري الغزير، والعوامل الطبوغرافية حيث الانحدارات الشديدة، وتباين الارتفاعات بين المصدر والبيئات المجاورة.
- يعتمد النشاط الإشعاعي بشكل رئيس على اليورانيوم والثوريوم، وبشكل أقل على البوتاسيوم.
- حدثت عملية اغتناء باليورانيوم في الصخور الرسوبية كما بينت النسب  $Th/U$ ،  $U/(U/Th)$ ،  $U/U-(Th/3.5)$ ، انخفاض اليورانيوم في الرسوبيات نتيجة تعرضه للغسل أو الرشح، بينما ارتفع تركيز الثوريوم بسبب قابليته المنخفضة للانحلال، وكانت النسب في الصخور البركانية البازلتية قريبة من معدلها في القشرة الأرضية.
- تعرضت الرسوبيات لعمليات تجوية أقوى، مقارنة بالصخور الرسوبية، والبازلتية كما أظهرت النسب  $Th/U$ .
- ترتفع نسبة الغضاريات في الرسوبيات، مع سيطرة فلز المونتموريللونيت في معظم العينات كما بينت نسب  $Th/K$ .

- إن قيم النشاط المكافئ للراديووم، ومعدل جرعة جاما الممتصة، ومؤشرات الخطر الداخلي (Hin)، والخارجي (Hex) للعينات في منطقة الدراسة أقل من قيمة الحد العالمي المسموح به، فالمنطقة آمنة إشعاعياً.

### التوصيات:

يوصى بدراسة توزع العناصر المشعة في أنواع أخرى من الصخور وتقييمها وتحسينها، وتوسيع منطقة الدراسة لتشمل السلسلة الساحلية، واستخدام بيانات هذه الدراسة في بناء قاعدة بيانات جيوكيميائية للعناصر المشعة، واستخدام هذه البيانات في رسم خرائط جيوكيميائية إشعاعية تفيد في المساهمة بالدراسة والمراقبة البيئية للمنطقة الساحلية.

• المراجع:

- [1] Tzortzis, M., Svoukis, E., Tsetos, H., (2004). A comprehensive study of natural gamma radioactivity levels and associated dose rates from surface soils in Cyprus. *Radiation Protection Dosimetry* 109 (3), 217–224.
- [2] Barnes, C.E. and Cochran, J.K. (1993) Uranium geochemistry in estuarine sediments: controls on removal and release processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 555– 569.
- [3] Roski, R (1978) Explanatory Note of Sheet Jableh NI 36–X–2–d, G. E. G. M. R. Ministry of Petroleum and Mineral Resources, Damascus.
- [4] Roski, R., Yousef, S., Sanlaville, P., Mouty, M., Sgallash., G. (1979) Geological Map of Jableh Sheet 1:50000, G. E. G. M. R. Ministry of Petroleum and Mineral Resources, Damascus.
- [5] Wedepohl, K H. (Editor). 1978b. *Handbook of Geochemistry: Volume II/2 Elements Si(14) to V(23)*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg & New York
- [6] Webb, P.C., Tindle, A.G., Barrit, S.D., (1987). Factors controlling distribution of heat production in selected UK Granites. *Geophysical Research Letters* 14, 299–302.
- [7] Plant, J.A., Simpson, P.R., Smith, B., Windley, B.F., (1999). Uranium ore deposits—products of the radioactive Earth. In: Burns, P.C., Finch, R. (Eds.), *Uranium: Mineralogy, Geochemistry and Environment: Reviews in Mineralogy*, 38, pp. 255–319.
- [8] Marchalland, C.P., Fairbridge, R.W., (1999). *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Press.
- [9] Paxton, S. T., M. Aufill., P. Kamann & A. Krystyniak, (2008). Spectral gamma ray response of Oklahoma shales in outcrop. In *Gas Shales Workshop*. Oklahoma Geological Survey
- [10] Wedepohl, K.H., (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217–1232
- [11] Adams, J.A.S., and Weaver, C.E., (1958). Thorium to uranium ratios as indications of sedimentary processes: Example of concept of geochemical facies: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, V. 42, 387-430
- [12] Levinson, (1974). *Introduction to geochemical exploration*. Applied publishing Ltd., USA, 573p.
- [13] Hussein, E. M. (1994). Radioactivity of phosphate ore, superphosphate and phosphogypsum in Abu- Zaabal phosphate plant, Egypt. *Journal of Health Physics*, 67, 280–283

- [14] Jasinska, M., T. Niewiadomski, and J. Schwabenthan, (1980). On a new possibility of estimating population exposure to terrestrial sources, *Health Physics*, v. 38. p. 419-421.
- [15] Boyle, R.W. (1982) *Geochemical Prospecting for Thorium and Uranium Deposits*. *Developments in Economic Geology* 16, Elsevier, Amsterdam, 189.
- [16] Wardha, R.; Moustafa, M. Petrographic Study of the basaltic rocks in the North-west Syria Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies- Basic Sciences Series Vol. (38) No. (5) 2016
- [17] McKelvey, V.E., Everhart, D.L., and Garrels, R.M., *Origin of Uranium Deposits*, *Econ. Geol.*, 1955, part I, pp. 465–533.
- [18] Cuney, M. (1984) *Les Methods des Prospection de l'uranium*. Nuclear Energy Agency of the OECD, Paris, 277-292.
- [19] Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. *The Journal of Geology*, 94.
- [20] S. M. McLennan, S. Hemming, D. K. McDaniel, and G. N. Hanson, (1993). "Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics," *Special Paper of the Geological Society of America*, vol. 284, pp. 21–40.
- [21] Sparks, D.L. (1985). *Kinetics of ionic reaction in clay minerals and soils*. *Adv. Agron.*, 38:231-266.
- [22] Schlumberger, (1989), *Log Interpretation Principles/Application*, Wire Line & Logging Center, Texas, p(45-58).
- [23] Glover, P. *Petrophysics MSc Course Notes*, Department of Geology and Petroleum Geology University of Aberdeen UK.
- [24] KOVDA, B.K. AND ROZONOVA, B.K. *pedology soil types and Geografic*. Eds high school Moscow, 1988, 367P.
- [25] GRIM, R.E. *mineralogy* McGraw-Hill Book Co, New York, 1968. Pp 596.
- [26] Eggleton, R.A. and Aspandiar, M. (2007). *Environmental mineralogy*. Lab. (Bentley, Western Australia National Univ. Report 206:159p.
- [27] Beretka, I. Mathew, P.I (1985). *Natural radioactivity of Australian building materials, waste and byproducts*. *Health Physics*, 48: 87-95.
- [28] United Nations Scientific Committee on the Effect of Atomic Radiation (UNSCEAR). (2000). *Report to the General Assembly. Annex B: Exposures from Natural Radiation Sources*, United Nations, New York.



# Structural and Surface Morphology Investigation Of CdSe quantum dots (QD's.)

Prof. Dr. Mohamed Anwar Batal <sup>(1)</sup> Prof. Dr. Mohamed Amin Al-  
Baik <sup>(2)</sup> Rashwan Hamisho <sup>(3)</sup>

## Abstract

Semiconducting quantum dots (QD's) of CdSe were prepared using polar solvents (distilled water and ethylene glycol), and coated with organic capping agent 3-sulfanylpropanoic acid in order to compare the two preparing methods in terms of formed phase by using x-ray diffraction spectra. The core material CdSe QD's was found to be existed in two natural crystal structures: hexagonal structure (wurtzite type) (WZ) and the cubic structure (zinc-blende type) (ZB). The lattice parameters, the distance between two diffracting lattice planes (d), and the average crystallite size of the CdSe QD's (D) were calculated. The strain ( $\eta$ ) and the volume of the unit cell V ( $\text{cm}^3$ ), x-ray density of nanocrystals  $\rho$  ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) and the specific surface area S ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) for both crystal structures has been calculated.

**Key words:** CdSe QD's, polar solvents, 3–Mercaptopropanoic acid (3MPA), wurtzite (WZ) structure, zinc–blende (ZB) structure.

---

<sup>(1)</sup>Professor, Department of physics, faculty of science, Aleppo university, Aleppo, Syria.

<sup>(2)</sup> Professor, Department of physics, faculty of science, Aleppo university, Aleppo, Syria.

<sup>(3)</sup>PhD student, Department of physics, faculty of science, Aleppo university, Aleppo, Syria.

## دراسة الخصائص البنيوية ومورفولوجيا السطح

### للقاط الكمية من CdSe

أ.د.محمد أنور بطل<sup>(1)</sup> أ.د.محمد أمين البيك<sup>(2)</sup>

رشوان حميشو<sup>(3)</sup>

#### المخلص

تم تحضير نقاط كمية نصف ناقلة (QD's) من CdSe باستخدام مذيبات قطبية (الماء المقطر والإيثيلين غليكول) ومغلقة بعامل التغليف العضوي 3-حمض سلفانيل بروبانونيك (3MPA) لمقارنة طريقتي التحضير من ناحية الطور المتشكل، وذلك باستخدام طيف انعراج الأشعة السينية. وُجد أن نويات النقاط الكمية من CdSe تتواجد في بنيتين بلوريتين طبيعيتين: البنية السداسية (نوع Wurtzite) والبنية المكعبة (نوع Zinc-blend). تم حساب معاملات (بارامترات) الشبكة البلورية المسافة بين مستويات الانعراج البلورية (d) ، ومتوسط حجم البلورة للنقاط الكمية من CdSe (D). تم حساب الانفعال ( $\eta$ ) وحجم خلية الوحدة ( $\text{cm}^3$ ) V وكثافة الأشعة السينية للبلورات النانوية ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )  $\rho$  ومساحة السطح المحددة ( $\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ ) s لكل من البنيتين البلوريتين.

الكلمات المفتاحية: النقاط الكمية CdSe QD's ، المذيبات القطبية، حيود الأشعة السينية (XRD)، 3-sulfanylpropanoic acid (3MPA) ، البنية السداسية (WZ) wurtzite ، بنية الزنك (ZB) Zinc blend.

---

(1) أستاذ دكتور - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة حلب - حلب - سورية.

(2) أستاذ دكتور - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة حلب - حلب - سورية.

(3) طالب دكتوراه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة حلب - حلب - سورية.

## 1- Introduction:

QDs (Quantum dots), also known as colloidal semiconductor nanocrystals, are generally composed of II-VI and III-V groups of table of elements. Semiconductor nanoparticles or quantum dots of several nanometers in diameter containing only hundreds to a few thousand atoms, have received much attention due to the quantum confinement effect, where the surface electrons of the semiconductor crystallites possess size-dependent wave functions [1]. At this dimension, the area to volume ratio of the particles is amplified and the surface atoms become dominant contribution to the physical and chemical properties. These properties possessed by semiconductor nanoparticles are characterized by variability of energy structure or band gap which can be modified by enhanced surface attributes with particle size reduction [2]. Semiconductor nanocrystals quantum dots (QDs) whose radii are smaller than the bulk exciton Bohr radius constitute a class of materials intermediate between molecular and bulk forms of matter [3, 4]. In quantum dots (QDs), the degree of confinement is determined by the diameter of the nanocrystal. This is analogous to the picture of quantum confinement described by the simple model of a particle in a box. As a result, QDs have electronic states of discrete energies as in atoms and molecules [5]. Among numerous

semiconductor materials, cadmium selenide (CdSe) is one of the most versatile quantum dot materials as its emission peak can be anywhere in the visible spectrum which enables its potential applications ranging from solar–light sensitizers to multicolor fluorescent markers in biological systems [6]. It is an n–type, II–VI semiconductor with an exciton Bohr radius of 6 nm and a direct band gap of 1.74 eV at 300°K. The molecular weight of CdSe is 191.37g/mol where Cd is 58.74% and Se is 41.26% [7]. Bulk form of CdSe is not very interesting but CdSe nanoparticles are one of the most interesting semiconductors which many current researches have focused on their characteristics and applications [8]. The core material CdSe exists in two natural crystal structures, namely the hexagonal (wurtzite type) (WZ) structure and the sphalerite cubic (zinc–blende type) (ZB) structure. The hexagonal state is the stable phase while the sphalerite cubic is the metastable state [9]. The difference between the two structures is subtle, both being of tetrahedral coordination, and also the associated total energy difference is small, of the order of few tens of meV/atom. There is a competition between the covalency and the ionicity effects that determines the relative stability of ZB vs WZ structures, with covalency favoring ZB structure and ionicity favoring wurtzite structure. For CdSe, zincblende is the stable low temperature phase and above a critical temperature, it transforms to wurtzite structure[10].

## **2-The objectives of research**

This research aims to use the x-ray diffraction (XRD) analysis to study the nanocrystalline structure of CdSe QD's prepared using different polar solvents, in order to find the most stable and best-growing phase by calculating the most important lattice constants and parameters.

## **3-Materials and methods of research**

### **3-1- Used devices and equipments**

1- X-ray diffraction from Philips company, No. PW 3710.

2-UV – VIS Spectrophotometer from SCINCO company, No. S-3100.

### **3-2-Synthesis of CdSe QD's.**

#### **3-2-1- CdSe quantum dots prepared using distilled water.**

CdSe quantum dots were synthesized by following these four steps: First, 25.2 gr of Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (sodium sulfite) was dissolved in 200 ml of distilled water and then put on a magnetic stirrer for five minutes until the formation of a transparent solution. Second, 7.89

gr of selenium powder is added, turning the solution black. The previous mixture was placed in a three-neck flask and a reversible distillation process was performed. Then the solution has heated at 80 °C for 8 hours with continuous stirring, while 20 ml of hydrazine hydrate  $N_2H_4H_2O$  had added at a rate of 5 ml per hour until a red winey solution of  $Na_2SeSO_3$  has obtained. This compound is called solution (A) and it is placed in the dark. Third, the solution (B) was formed by dissolving 12.6 gr of cadmium chloride  $CdCl_2$  in 50 ml of distilled water on a magnetic stirrer using heat (40°C). The transparent resulting solution is called (B). Finally, 1 ml of solution (B) was mixed with 1 ml of solution (A) to obtain CdSe QDs, i.e. achieving the ratio (1:1) of (Cd:Se). 0.5 ml of 3-mercaptopropionic acid (3MPA) were added to each (2 ml) of the previous samples. 3MPA had used as a capper to stop the growth process of QD's at different times to obtain QD's in different sizes. As it has mentioned above, CdSe nanoparticles were coated with organic capping agent 3-sulfanylpropanoic acid which is often called 3-Mercaptopropanoic acid (3MPA). 3MPA is an organosulfur compound with the formula  $C_3H_6O_2S$  that is propanoic acid carrying a sulfanyl group at position 3. It is a bifunctional molecule, containing both carboxylic acid and thiol groups. It is a colorless oil. In this case, some of the 3MPA molecules may depart from the CdSe nanoparticles into the solvent until a dynamic equilibrium is established between the adsorbing and desorbing of

3MPA from the NPs surfaces. The carboxylic group of 3MPA was shown to be largely acid dissociated for pH values higher than 5 by Raman spectral study [11]. Figure (1) shows the CdSe QD capped with 3MPA.

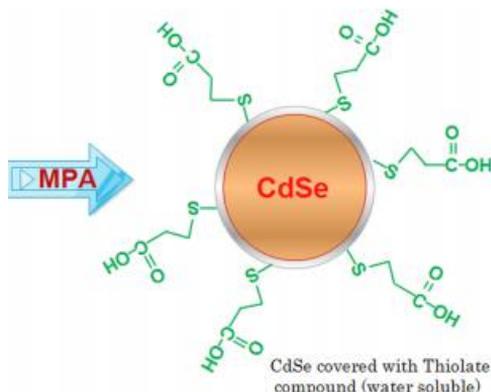


Figure (1) schematic of a CdSe quantum dot (QD) with 3-MPA ligands on the surface.

### 3-2-2- CdSe quantum dots prepared using ethylene glycol.

The same steps were followed for the CdSe QD's prepared using ethylene glycol by replacing the same amount of distilled water by ethylene glycol  $C_2H_4(OH)_2$ . Ethylene glycol has used as a solvent and capping agent.

## 4-Results and Discussion

It has been found that some organic surfactants have a great influence on the structure and phase of nanocrystals. For example,

for CdSe nanocrystals, using trioctylphosphine oxide (TOPO) and trioctylphosphine (TOP) yields the wurtzite phase whereas the use of oleic acid (OA) results in the formation of the zinc blende phase. As these factors change the surface energy, which in turn contributes to the phase stability, so the surface of nanocrystals can exert significant influence on the structures and the properties of nanocrystals . This is because of the differences in surface energies between polymorphs. The theoretical research studied the relative stability which depends mainly on the surface structure of the II–VI compounds. In this work, semiconducting quantum dots of CdSe were prepared using polar solvents (distilled water and ethylene glycol) in order to compare the two preparing methods in terms of formed phase by using x–ray diffraction spectra.

#### **4–1– X–Ray Diffraction (XRD) Measurements**

X–ray diffraction (XRD) is a very common and important tool for the characterization of crystal structure properties of QD's such as their phase, inter–planar spacing, and crystalline size by using X–rays. The samples of nanoparticles for XRD analysis were turned to powder by following these steps: Ethanol was added to the samples to precipitate the QD's. The precipitated nanocrystals were separated by centrifugation in a clean centrifuge tube at 7000 rpm for 3 min. Core nanocrystals were cleaned by bathing

them in ethanol then dried at 50°C for 72 hours. The drying temperature was low and this was substituted by increasing drying time to avoid the QD's growth caused by thermal effect. The phase composition, morphological and the structural properties of the chemically prepared CdSe QD's samples were realistically characterized by using the X-ray diffraction analyses. XRD spectra were recorded at room temperature using Philips PW 1710 diffractometer with CuK $\alpha$  radiation at 40 kV and 30 mA with  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  and diffraction angle  $2\theta$  from 10° to 80° to measure the powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the samples. For both CdSe QD's samples (ethylene glycol and distilled water) the step size has been 0.1° and the integration time was 11 seconds. This means that the sampling time typically was around (70\*10\*11=7700/3600=2 hours) for each sample, which is necessary to get good statistics. The measured QD's diameters were 2.62 nm for distilled water and 2.69 nm for ethylene glycol and which calculated using the following experimental expression [3]:

$$D \text{ (nm)} = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57 \quad (1)$$

Where  $\lambda$  (nm) is the wavelength of the first excitonic absorption peak of the corresponding sample (525 nm for distilled water and 530 nm for ethylene glycol). This means these two types of CdSe QD's are similar in size, which is necessary for minimizing any

differences resulting from size rather than from crystal structure. A typical X-ray diffraction pattern of CdSe/MPA QD's is shown in figure (2). The strong diffraction peaks indicate the formation of well crystallized QD's.

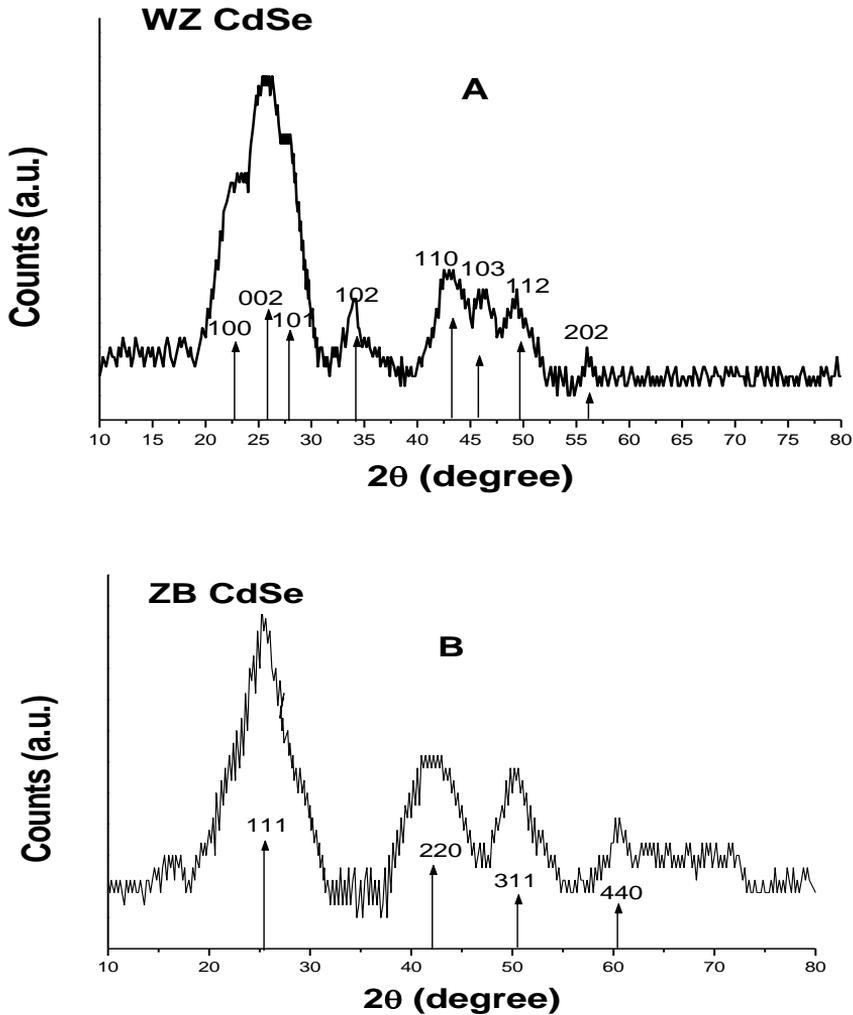


Figure (2) shows the Powder X-ray diffraction patterns (A) for WZ-CdSe QD's (B) for ZB-CdSe QD's.

#### 4-1-1- Phase Determination

The CdSe diffraction patterns exhibit many peak positions corresponding to these of hexagonal wurtzite crystal structure for the sample prepared using distilled water as it showed in figure (2). The peaks obtained at  $(2\theta)$  angles of  $23.09^\circ$ ,  $25.5^\circ$  and  $27.59^\circ$  are correspond to the diffraction lines produced by the (100) (002) and (101) crystal planes, respectively, as identified by standard (JCPDS card No. 04-011-9601) data. Besides these peaks there are a few other distinct features of the diffract gram obtained at  $(2\theta)$  angles of  $34.13^\circ$ ,  $42.9^\circ$ ,  $46.06^\circ$ ,  $49.44^\circ$  and  $55.98^\circ$  are correspond to the diffraction lines produced by the (102), (110), (103), (112), and (202) crystal planes, where the clearest ones is a large diffuse signal between  $20^\circ$  and  $30^\circ$ . The XRD pattern clearly demonstrated to the pure hexagonal ( $P6_3mc$ ) phase with wurtzite structure especially for the appearance of the (102) and (103) reflection planes, and also indicates the preferential growth of crystallites in a particular direction of the (002) plane. In addition, it is noticeable that the intensity of (100) and (101) peaks is digressive and that of (002) diffraction peak strengthens, thus the XRD pattern can be indicative of the anisotropic shapes of CdSe sample. For the CdSe QD's sample prepared using ethylene glycol, four diffraction peaks were observed which correspond to a single phase. It was the cubic

(F43m) zinc blende crystal structure as it shown in figure (2). There were a sharp (1 1 1) peak at  $2\theta = 25.4^\circ$ , a deep valley between (2 2 0) peak at  $2\theta = 42.04^\circ$  and (3 1 1) peak at  $2\theta = 49.74^\circ$ , as well as a blunt (4 4 0) peak at  $2\theta = 60.91^\circ$ , and they all imply that the crystal structure here is ZB According to the standard( JCPDS card No. 19-019) data. It can be seen that the major peak (111) is strongly dominating the other peaks because the sample which is crystalline in nature with cubic structure have (111) plane as the preferred growth.

#### 4-1-2- The average particle size Determination

Two elements of similar size, valence, and crystal structure are often miscible enough to form a substitutional solid-solution at any composition. The presence of an atom of a slightly different size distorts the lattice and alters the directions of the diffracted beams. This change in lattice parameter can be determined from the measured d-spacing of diffracting planes. Bragg's law [12] is stated in equation (2), where d is the distance between two diffracting lattice planes (inter plane spacing),  $\lambda$  is the X-ray wavelength ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ );  $\theta$  is the angle between the X-ray source and the detector and n is the order of the diffraction.

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

Table (1) shows the d values corresponding to the diffraction peaks for both WZ and ZB structure.

Table (1) shows the d values corresponding to the diffraction peaks for both WZ and ZB structure

WZ structure			ZB structure		
hkl	2θ of the intense peak (deg)	Inter plane spacing d (Å)	hkl	2θ of the intense peak (deg)	Inter plane spacing d (Å)
100	23.98	3.7378	111	25.4	3.5159
002	25.93	3.5038	220	42.04	2.1508
101	27.09	3.2905	311	49.74	1.8289
102	34.89	2.5752	440	60.91	1.5217
110	42.52	2.1270			
103	45.86	1.9794			
112	49.97	1.8246			
202	55.75	1.6488			

X-ray diffraction peak gets broadens in the nanocrystals due to the crystalline size effect and intrinsic strain effect and this peak broadening normally consists of two parts: physical broadening and instrumental broadening. This instrumental broadening can be corrected using the following relation:

$$\beta_a^2 = \beta_m^2 - \beta_i^2 \quad (3)$$

Where  $\beta_m$  is the measured broadening,  $\beta_i$  is the instrumental broadening and  $\beta_d$  is the corrected broadening. The average particle size (the mean crystallite size) of the CdSe QD's has calculated in two methods as following.

#### 4-1-2-1- Scherrer method

In this method the instrumental broadening and physical broadening of the sample have been measured as full width at half maximum (FWHM) by taking into account only the crystalline size effect, so the broadening due to size in a particular peak having the (hkl) value can be expressed as:

$$\beta_{FWHM} = \beta_{hkl} = \beta_{size} \quad (4)$$

Using the size broadening it was possible to calculate the average particle size of the QD's with the help of Scherrer equation [3]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{size} \cdot \cos\theta} \quad (5)$$

In the above expression, the average size of the crystallites is denoted by D (nm), the particle shape factor is k, taken as 0.9 for spherical particles, where  $\lambda$  is the X-ray wavelength of  $CuK_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.15406$  nm),  $\theta$  is the Bragg diffraction angle and  $\beta$  is the width of the peak at half the maximum intensity of the XRD

peak appearing at the diffraction angle  $\theta$  in radian. All the previous quantities were calculated and put in table (2).

Table (2) shows the particle size values for both WZ and ZB structure

WZ structure					ZB structure				
hkl	2 $\theta$ of the intense peak (deg)	FWHM of the intense peak (rad) $\beta$	The particle size D (nm)	Average D (nm)	Hkl	2 $\theta$ of the intense peak (deg)	FWHM of the intense peak (rad) $\beta$	The particle size D (nm)	Average D (nm)
100	23.98	0.047	3.015	2.738	111	25.4	0.067	1.366	2.766
002	25.93	0.071	2.002		220	42.04	0.052	1.705	
101	27.09	0.045	3.168		311	49.74	0.046	2.938	
102	34.89	-	-		440	60.91	-	-	
110	42.52	0.058	2.566						
103	45.86	-	-						
112	49.97	0.052	2.941						
202	55.75	-	-						

Hence it can be clearly seen from table (2), that there is a variation in crystallite size of CdSe nanocrystals corresponds to each individual reflection plane may be because of anisotropic growth of samples. By rearranging the above equation, one can write:

$$\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\beta_{\text{size}}} \quad (6)$$

Now, plotting a graph of  $(\cos(\theta))$  versus  $(\frac{1}{\beta_{size}})$  known as the Scherrer plot. The average particle size can be calculated from the slope of the graph, but this value won't be correct for many considerations will be explained consequentially.

#### 4-1-2-2- Williamson-Hall analysis

Peak broadening may not only come from the size effect, but can also be due to strain in the particles which affects the diffraction peak positions and width. Scherrer formula considers only the effect of crystallite size on the XRD peak broadening, but it doesn't tell anything about the microstructures of the lattice i.e. about the intrinsic strain, which gets developed in the nanocrystals due to the point defect, grain boundary, triple junction and stacking faults [13]. The W-H analysis is a simplified integral breadth method where strain-induced broadening arises from crystal imperfections and distortion in the lattice. This method demand good data for both high and low angle reflexes . It has therefore been possible to get any information about the strain in the particles. According to which, physical line broadening of X-ray diffraction peak occurs due to the size and micro strain of the nanocrystals, so the total broadening can be written as:

$$\beta_{total} = \beta_{FWHM} = \beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (7)$$

This method considers uniform strain throughout the crystallographic direction, which gets introduced in the nanocrystals due to crystal imperfections. In other words, W–H plot considers strain, which is isotropic in nature. This intrinsic strain actually effects the physical broadening of the XRD profile and this the strain induced peak broadening can be expressed as [14]:

$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \tan\theta \quad (8)$$

Where from equation (6), one can write:

$$\beta_{size} = \frac{0.9\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos\theta} \quad (9)$$

So, equation (7) can be written as:

$$\beta_{total} = \beta_{FWHM} = \beta_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta$$

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta \quad (10)$$

Equation (10) is an equation of a straight line and is known as the uniform deformation model (UDM) equation, which considers the isotropic nature of the crystals. Figure (3) shows the plotting of this equation, with the term  $(4\varepsilon \sin\theta)$  along X-axis and  $(\beta_{hkl} \cdot \cos\theta)$  along Y-axis corresponding to each diffraction peak for CdSe

nanoparticles. The slope of this straight line provides the value of the intrinsic strain, whereas the intercept gives the average particle size of the CdSe nanocrystals. The origin of the lattice strain is attributed mainly to the lattice expansion or lattice contraction in the nanocrystals due to size confinement, because the atomic arrangement gets slightly modified due to size confinement, compared to their bulk counterpart. On the other hand, many defects also get created at the lattice structure due to the size confinement and this in turn results in the lattice strain. The average particle size has been determined from the uniform deformation model approximately as 3.18 nm for WZ structure and 2.05 nm for ZB structure. The slope of the UDM plot has been found to be positive for WZ CdSe QD's which indicates the lattice expansion, where it was negative for ZB CdSe QD's which indicates the lattice contraction, and hence in two situation produce an intrinsic strain in the both kind of nanocrystals. From the slope, intrinsic strain has been calculated as  $1.11 \times 10^{-3}$  for WZ and  $26.6 \times 10^{-3}$  for ZB.

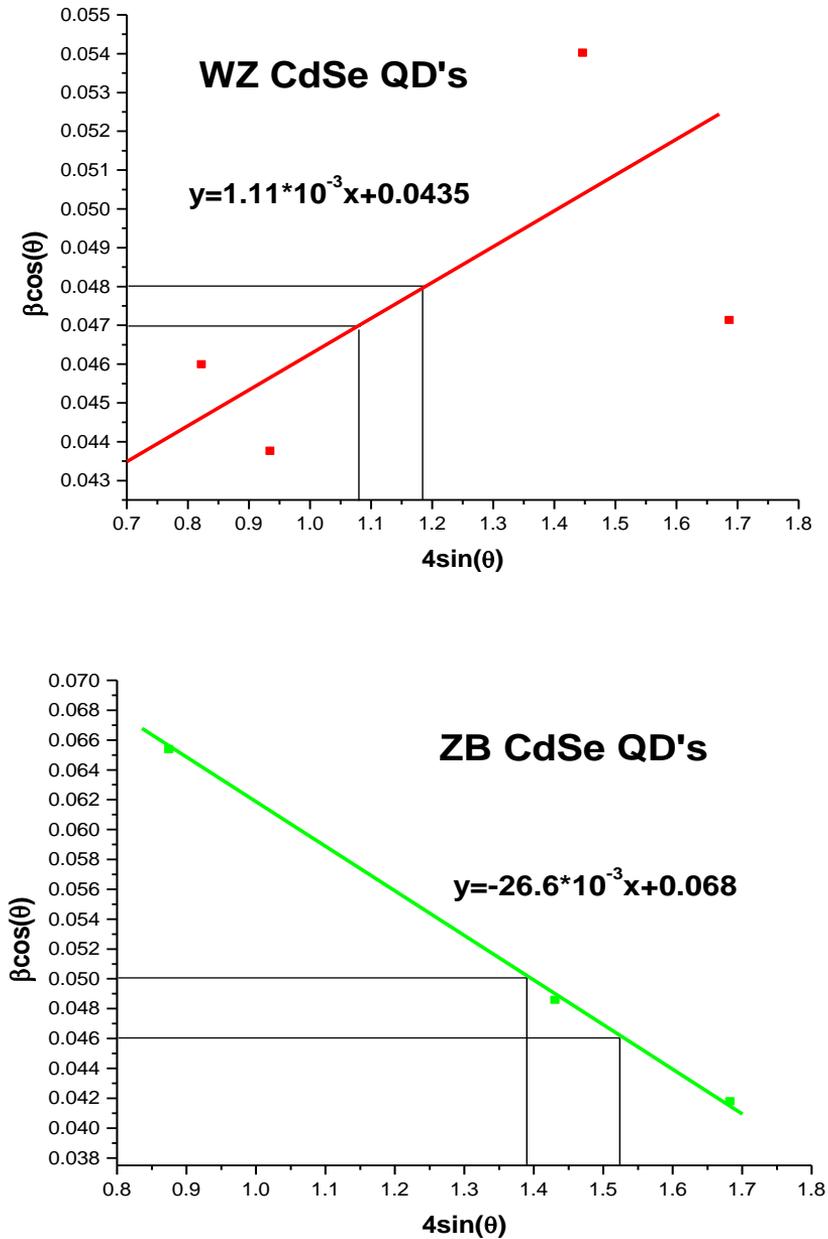


Figure (3) shows the UDM plot for WZ–CdSe and ZB–CdSe QD's.

#### 4-1-2-3- Uniform stress deformation model (USD M)

UDM model is based on the assumption that sample is homogeneous and isotropic in nature, which is not actually justified for a real crystal. Now, as a crystal is anisotropic, Williamson Hall equation should be modified by an anisotropic terms and here for this, an anisotropic strain has been considered. This modified model is the uniform stress deformation model (USD M), where lattice deformation stress has been considered uniform along all the lattice plane directions containing a small micro strain [15]. According to Hooke's law, stress and strain have a linear relationship, where stress is expressed as  $\sigma = \varepsilon * Y_{hkl}$ ,  $Y_{hkl}$  being the modulus of elasticity or Young's modulus. So, strain can be expressed as:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{Y_{hkl}} \quad (11)$$

A small amount of internal stress arises with the intrinsic strain in the crystals due to size confinement. USD M considered stress induced broadening in the XRD peak and anisotropic nature of Young's modulus [16]. Putting the value of  $\varepsilon$  in equation (10) and on rearrangement, we get:

$$\beta_{hkl} \cdot \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\sigma \cdot \frac{\sin \theta}{Y_{hkl}} \quad (12)$$

This is the modified W–H equation and is known as uniform stress deformation model, which considers the uniform stress in every crystallographic direction. Here, Young's modulus  $Y_{hkl}$  can be expressed for hexagonal and zinc blende crystal respectively as [17]:

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2S_{13} + S_{44}) \quad (13)$$

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = S_{11} - 2 \left[ (S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} \cdot S_{44} \right] \left[ \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{h^2 + k^2 + l^2} \right] \quad (14)$$

Where  $l_1$ ,  $l_2$  and  $l_3$  are the direction cosines concerning the a, b and c directions of the crystal lattices, respectively,  $S_{ij}$  ( $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{13}$ ,  $S_{33}$ ,  $S_{44}$ ) are known as elastic compliance constants (the compliance coefficients) of WZ and ZB CdSe and their values are shown in table (3) [17].

Table (3) shows the values of elastic compliance constants  $S_{ij}$  for WZ and ZB CdSe QD's

Compliance ( $S_{ij}$ ) ( $10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ )					
Structure	$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{33}$	$S_{44}$
Wurtzite	2.32	-1.12	-0.55	1.69	7.47
Cubic	3.48	-1.42	-	-	4.48

Using these compliances values, the Young's modulus value have been calculated as it shown in table (4).

Table (4) shows the Young's value corresponding to the reflection planes for WZ and ZB CdSe QD's.

WZ structure			ZB structure		
Reflection planes (hkl)	Young's modulus (GPa)	Average Young's modulus (GPa)	Reflection planes (hkl)	Young's modulus (GPa)	Average Young's modulus (GPa)
100	4.31034	4.845	111	1.9	2.1
002	-		220	2.1	
101	5.91716		311	2.31	
102	-		440	2.1	
110	4.31034				
103	-				
112	-				
202	-				

Plot of equation (12), with the term  $(4\sin\theta/Y_{hkl})$  along X-axis and  $(\beta_{hkl}\cdot\cos\theta)$  along Y-axis corresponding to each peak in the XRD pattern for CdSe nanoparticles, is shown in figure (4). The slope of this plotted straight line provides the value of stress, whereas the intercept gives the average particle size of the CdSe nanocrystals. The average particle size and stress have been determined from the uniform stress deformation model (USDM) approximately as 3.22 nm and 58.82 MPa respectively for the WZ CdSe QD's, while they were 2.02 nm and 95.23 MPa for the ZB CdSe QD's.

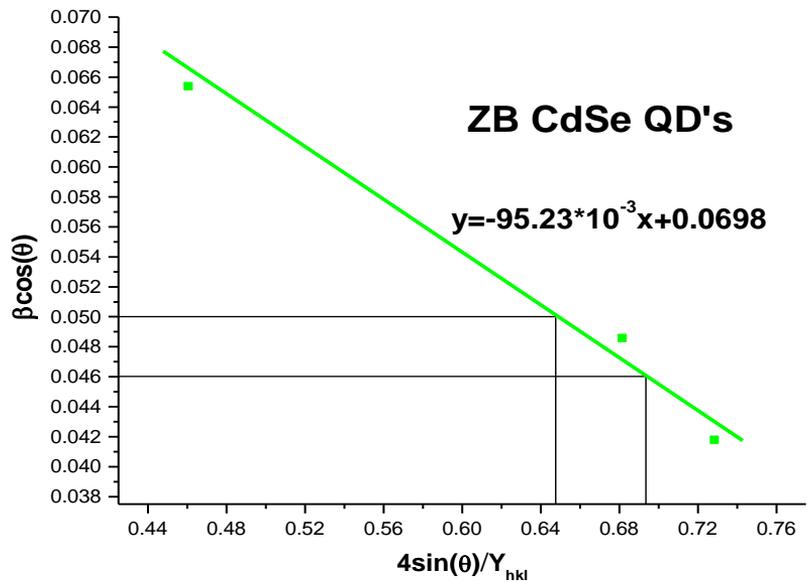
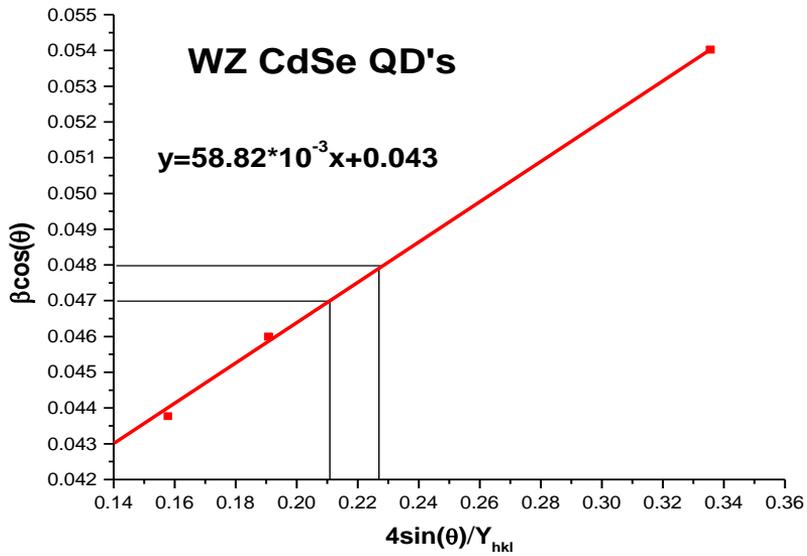


Figure (4) shows the USDM plot for WZ–CdSe and ZB–CdSe QD's.

#### 4-1-2-4-Uniform deformation energy density model (UDEM)

UDM model assumes the isotropic nature of the crystal, whereas the USDm model assumes a linear relationship between stress and strain, as per Hooke's law. But, in real crystals, isotropic nature and linear proportionality between stress and strain, cannot be considered, as because different defects, dislocations, and agglomerates create imperfections in almost all crystals. So, a different model is required, which should be used for the study of the different microstructures of crystals. Here, Uniform deformation energy density model (UDEM) was used for this purpose, which considers the uniform anisotropic lattice strain in all crystallographic direction and the cause of that uniform anisotropic lattice strain is the density of deformation energy [18]. According to Hooke's law energy density ( $u$ ) is related to strain with the relation:

$$u = \varepsilon^2 \frac{Y_{hkl}}{2} \quad (15)$$

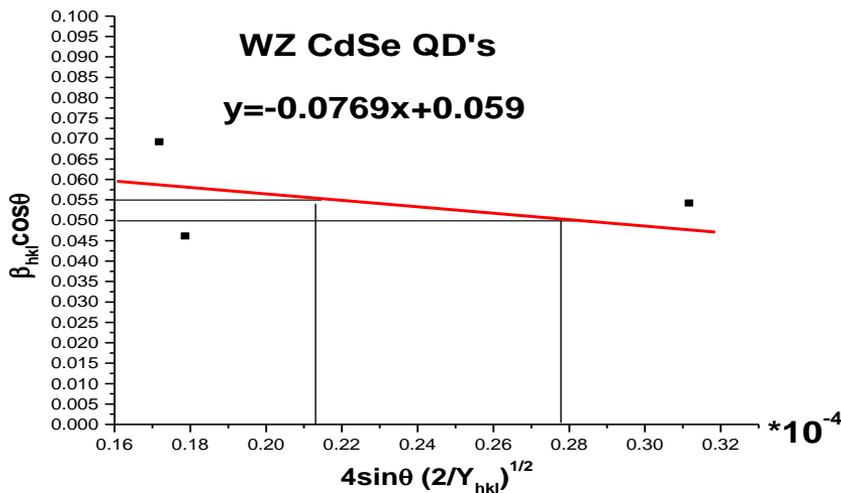
Again, we know stress and strain are related as  $\sigma = \varepsilon * Y_{hkl}$ . So, the intrinsic strain can be written as a function of energy density,

$$\varepsilon = \sigma \sqrt{\frac{2u}{Y_{hkl}}} \quad (16)$$

Where  $Y_{hkl}$  is the Young's modulus. Putting the value of  $\varepsilon$  in equation (10) and on re-arrangement we get:

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \frac{k\lambda}{D} + 4 \sin(\theta) \sqrt{\frac{2u}{Y_{hkl}}} \quad (17)$$

Equation (17) is known as the uniform deformation energy density model (UDEDM) equation [19]. From this model, energy density value of the crystals can be calculated as per equation (17). Plot of this equation (17), with the term  $(4\sin\theta(\sqrt{2/Y_{hkl}}))$  along X-axis and  $(\beta_{hkl} \cdot \cos\theta)$  along Y-axis corresponding to each diffraction peak for CdSe nanoparticles, is shown in figure (5). The intercept of the plotted straight line provides the average size as 2.31 nm for WZ and 2.06 nm for ZB, whereas the slope gives the energy density value as  $591.36 \text{ Kjm}^{-3}$  for WZ and  $1084.93 \text{ Kjm}^{-3}$  for ZB.



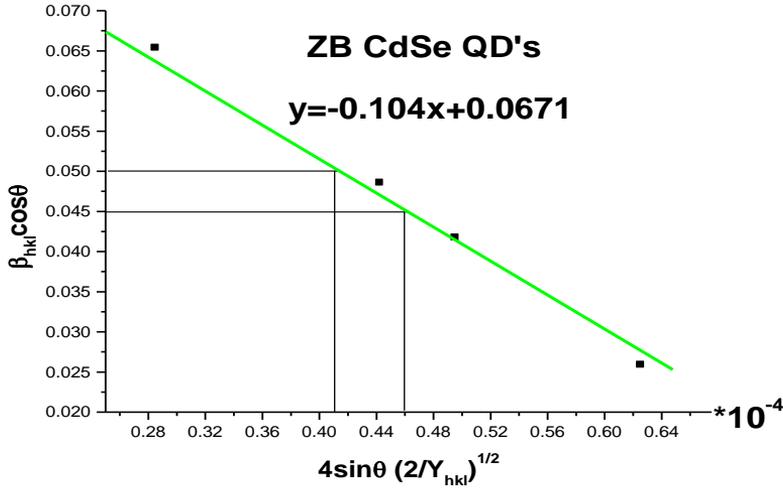


Figure (5) shows the USDM plot for WZ–CdSe and ZB–CdSe QD's.

#### 4-1-2-5- Size-strain plot (SSP)

Williamson–Hall method actually considers the broadening of peaks as a function of diffraction angle ( $2\theta$ ), which is assumed to be combined effect of size induced broadening and strain induced broadening. But there are models, which deals with the peak profile analysis. Size–Strain plot (SSP) is one such method, which considers that XRD peak profile is a combination of Lorentzian function and Gaussian function, where size broadened XRD profile is labelled as a Lorentz function and strain broadened profile is labelled as Gaussian function [20]. So, the total broadening of SSP can be expressed as:

$$\beta_{hkl} = \beta_L + \beta_G \quad (18)$$

Where  $\beta_L$  and  $\beta_G$  are the peak broadening due to Lorentz and Gaussian function respectively. Further, SSP method always provides a better result for isotropic broadening, as it gives more importance to low angle reflections, where the accuracy and precision are more, than that in higher angles. This is because, at higher angles, XRD data are of lower quality and peaks are generally highly overlapped at higher diffracting angles. So, the SSP calculation is performed using the equation as follow [18]:

$$(d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cos\theta)^2 = \frac{k\lambda}{D} \cdot (d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cos\theta) + \frac{\varepsilon^2}{4} \quad (19)$$

Where  $d_{hkl}$  is the lattice distance between the (hkl) planes. Now, using equation (19), a plot is drawn with  $(d_{hkl}^2 \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos\theta)$  term along X-axis and  $(d_{hkl} \cdot \beta_{hkl} \cdot \cos\theta)^2$  along Y-axis corresponding to each diffraction peak, which is shown in figure (6). The slope of the straight line provides the average size as 2.1 nm for WZ and 2.31 nm for ZB, whereas the intercept gives the intrinsic strain of the CdSe nanocrystals as  $77.45 \cdot 10^{-3}$  for WZ and  $97.97 \cdot 10^{-3}$  for ZB.

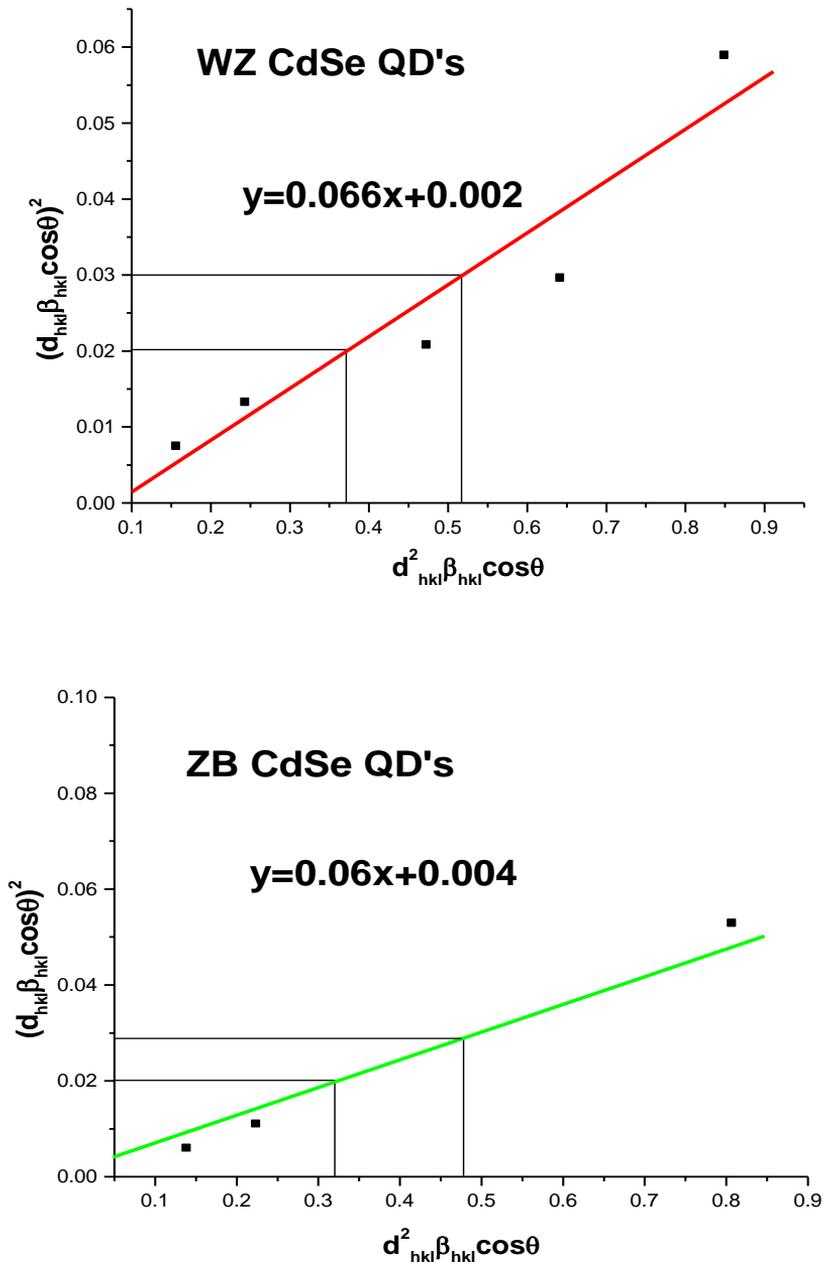


Figure (6) shows the size strain plot for WZ-CdSe and ZB-CdSe QD's

Table (5) shows the particle size values for both WZ and ZB structure in the previous methods.

WZ structure					
D (nm) Optical spectra	D(nm) Sheerer	D (nm) [Williamson–Hall]			
		UDM	USDM	UDEDM	SSP
2.62	2.738	3.18	3.22	2.31	2.1
ZB structure					
D (nm) Optical spectra	D(nm) Sheerer	D (nm) [Williamson–Hall]			
		UDM	USDM	UDEDM	SSP
2.69	2.766	2.05	2.02	2.06	2.31

#### 4-1-3- Lattice Parameter Determination

The cell parameters (lattice parameters), a, b and c for the crystal structure were calculated for both samples of CdSe QD's. For the cubic ZB structure the lattice constant ( $a=b=c$ ) was calculated by the following relation [21]:

$$a_{cal} = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (20)$$

For a hexagonal system, like wurtzite there are two lattice parameters a and c, representing the basal and height parameters respectively, and the relation between the lattice spacing d and the miller indices (the lattice plane index) h, k, l and the cell axis a and c (the lattice constants  $a=b \neq c$ ) are given by equation [22]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (21)$$

The lattice parameters were calculated and arranged in table (6) for the both wurtzite and zinc blend structures.

Table (6) shows the lattice parameters for both WZ and ZB structure

WZ structure			ZB structure	
Reflection planes (hkl)	a=b (Å)	c (Å)	Reflection planes (hkl)	a=b=c (Å)
100	4.542	-	111	6.089
002	-	7.007	220	6.082
110	4.25	-	311	6.065

All the previous calculated lattice constants were found to be in very good agreement with the standard data [23]. For the hexagonal WZ structure, the strongest peak (002) was used to estimate the value of lattice constant 'c', while the peaks (100) and (110) were used for the value of 'a=b'. Calculated value of lattice constant (c) is 7.007 Å which is slightly lesser than the standard value 7.010 Å implying that the lattice contraction along c-axis and its value is found to be 0.043%. The average lattice constant 'a=b', on the other hand, calculated 4.396 Å which is slightly larger than the standard value 4.299 Å implying that the lattice expansion in this direction having value 2.206%. It is obvious that when one of the lattice parameters 'c' contract along

c-axis, other lattice constant 'a' will be expanded and vice versa for hexagonal wurtzite system. For very small size of nanoparticles (2–5) nm, surface to volume ratio increases hence most of the atoms reside on their surfaces. Thus lattice of nanoparticles is distorted; it will become contracted or expanded. The volume of the unit cell  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) for both crystal structures has been calculated using the formula (22), knowing that for cubic ZB structure ( $a=b=c$ ) and ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), while in the hexagonal WZ ( $a=b \neq c$ ) and ( $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$ ).

$$V = abc\sqrt{1 + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma} \quad (22)$$

This requires that it is for cubic structure, this simplifies to  $V = a^3$  and for hexagonal it is  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ .

Furthermore, x-ray density of nanocrystals is calculated using the formula [24]:

$$\rho = \frac{\Sigma A}{N_A V} \quad (23)$$

where  $\rho$  is the density of nanocrystals ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $\Sigma A$  is the sum of the atomic weights of all the atoms in the unit cell,  $N_A$  is Avogadro's number and  $V$  is the volume of the unit cell ( $\text{cm}^3$ ).  $\Sigma A = nM$ , where  $n$  is the number of atoms per unit cell and  $M=191.37$

is the molecular weight (a.m.u). Inserting this value in above equation, therefore it takes the following form:

$$\tilde{n} = \frac{nM}{N_A V} \quad (24)$$

For wurtzite structure of CdSe, the number of atoms per unit cell is considered tow, while it is four for zinc blend. The calculated value of x-ray density where mentioned in table (7). Moreover, the specific surface area (surface free area) of CdSe nanocrystals along the strongest plane is calculated using following formula [24].

$$S = \frac{6}{D \cdot \rho} \quad (25)$$

Where  $\rho$  is x-ray density and D is the crystallite size corrected by SSP Plot (2.1nm for WZ and 2.31nm for ZB) of CdSe nanocrystals, respectively. The values of specific surface area were put in table (7). As the surface area increases surface energy will also be increased hence a higher number of active surface sites are produced.

Table (7) shows the lattice parameters for both WZ and ZB structure

	WZ structure	ZB structure
Lattice constant (Å)	a=b=4.396, c=7.007	a=b=c=6.071
V (cm <sup>-3</sup> ) × 10 <sup>-24</sup>	117.267	224.533
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	4.93	5.652
S (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>7</sup>	0.579	0.459

## 5-Conclusions and recommendations

The core material CdSe was found to be existed in two natural crystal structures, namely the hexagonal (wurtzite type) (WZ) structure for the samples prepared using distilled water and the cubic (zinc-blende type) (ZB) structure for the samples prepared using ethylene glycol. Scherrer method was followed to calculate the instrumental broadening and physical broadening of the sample have been measured as full width at half maximum (FWHM) by taking into account only the crystalline size effect. Then the values were corrected using W–H analysis method where strain–induced broadening and caused by crystal imperfections and distortion in the lattice. At first the uniform deformation model (UDM) equation had been used, which considers the isotropic nature of the crystals. Then, as a crystal is anisotropic, Williamson Hall equation should be modified by an anisotropic terms, hence, an anisotropic strain has been considered and the uniform stress deformation model (USDm). Finally, Uniform deformation energy density model (UDEDm) was used, which considers the uniform anisotropic lattice strain in all crystallographic direction. The lattice parameters were calculated and were found to be in very good agreement with the standard data.. So many parameters in so many growth conditions still not calculated for both WZ and ZB structures.

## References

- [1] Salem A, Saion E, Al-Hada N, Kamari H, Shaari A, 2017 Synthesis and characterization of CdSe nanoparticles via thermal treatment technique, **Results in physics**, Vol 7 1556–1562.
- [2] Alswata A, Al-Hada N, Kamari H, Hussein M, Ibrahim N, 2017 Preparation of zeolite/zinc oxide nanocomposites for toxic metals removal from water, **Results in physics**, Vol 7 723–731.
- [3] Gadalla A, Abd El-Sadek M, Hamood R, 2019 Synthesis and optical properties of CdSe/CdS core/shell nanocrystals, **Materials Science–Poland**, Vol 37 149–157.
- [4] Mansur S, 2010 Quantum dots and nanocomposites, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, Vol 2 113–129.
- [5] Ekimov A, Hache F, Schanne-Klein M, D. Ricard, C. Flytzanis, I. Kudryavtsev, T. Yazeva, A. Rodina and A. L. Efros 1994 Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions: erratum, **JOSA B**, Vol 11 524–524.
- [6] Park J, Lee K, Galloway J, Searson P, 2008 Synthesis of cadmium selenide quantum dots from a non-coordinating solvent: growth kinetics and particle size distribution, **The Journal of Physical Chemistry C**, Vol 112 17849–17854.
- [7] Phukan P, Saikia D, 2013 Optical and structural investigation of CdSe quantum dots dispersed in PVA matrix and photovoltaic

applications, **International Journal of Photoenergy**, Vol 2013 1-6.

[8] Nedelcu G, 2008 The heating study of two types of colloids with magnetite nanoparticles for tumours therapy, **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, Vol 3 99-102.

[9] Asogw P, 2010 Optical and structural properties of chemical bath deposited CdSe nanoparticle thin films for photovoltaic applications, **Journal of Non-Oxide Glasses**, Vol 2 183-189.

[10] Fedorov V, Ganshin V, 1991 Determination of the Point of the Zincblende-to-Wurtzite Structural Phase Transition in Cadmium Selenide Crystals, **physica status solidi (a)**, Vol 126 5-7.

[11] Fischer F, 2002 3-Mercaptopropionic acid (3-MPA), **Synlett**, Vol 2002 (08) 1368-1369.

[12] Li F, Jin L, Xu Z, Guo Z, 2009 Determination of three-dimensional orientations of ferroelectric single crystals by an improved rotating orientation x-ray diffraction method, **Review of Scientific Instruments**, Vol 80 (8) 085106.

[13] R. Das, S. Sarkar, Determination of intrinsic strain in poly(vinylpyrrolidone)-capped silver nano-hexapod using X-ray diffraction technique, **Curr. Sci.** 109 (4) (2015) 775-778

[14] Hall W, 1949 X-ray line broadening in metals, **Proc. Phys. Soc. Sect. A**, Vol 62 741-743.

[15] DAS R, Sarkar S, 2018 Determination of structural elements of synthesized silver nano-hexagon from X-ray diffraction analysis,

**Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)**, Vol 56 765–772.

[16] Deligoz E, Colakoglu K, Ciftci Y, 2006 Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe, **Physica B: Condensed Matter**, Vol 373 124–130.

[17] Qin H, Luan X, Feng C, Yang D, Zhang G, 2017 Mechanical, thermodynamic and electronic properties of wurtzite and zinc-blende GaN crystals, **Materials**, Vol 10 1419.

[18] Mote V, Purushotham Y, Dole B, 2012 Williamson–Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer–sized ZnO particles, **Journal of Theoretical and Applied Physics**, Vol 6 (1) 6.

[19] D. Balzar, H. Ledbetter, Voigt-function modeling in fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks, **J. Appl. Crystallogr.** 26 (1) (1993) 97–103.

[20] Dey P, Das R, 2018 Effect of silver doping on the elastic properties of CdS nanoparticles, **Indian Journal of Physics**, Vol 92 (9) 1099–1108.

[21] Barman J, Borah J, Sarma K, 2008 Effect of pH variation on size and structure of CdS nanocrystalline thin films, **Chalcogenide Lett**, Vol 5 265–271.

[22] Parkin I, 2000 Basic Solid State Chemistry Anthony R. West 2nd edn. John Wiley & Sons, Chichester, 1999 xvi+ 480 pages.£ 24.95 ISBN 0-471-98756-5 (pbk), **Applied Organometallic Chemistry**, Vol 14 227–228.

[23] Grosso G, Parravicini G, 2014–**Solid state physics**. Elsevier, 2nd Edition. Amsterdam, 872p.

[24] Ghasemi A, Davarpanah A, Ghadiri M, 2012 Structure and Magnetic Properties of Oxide Nanoparticles of Fe–Co–Ni Synthesized by Co–Precipitation Method, **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Vol 8 207–214.

