

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 42 . العدد 23

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

. 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		
34-11	دارين الكردي د. هيفاء الحسين د. فاروق قنديل	دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية
78- 35	ابراهيم أسعد اسماعيل رفيع موسى جبره عبدالله كمال الحسن	تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9- Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية
96-79	د . أحمد الجاعور	دراسة المسألة الحدية الثانية في نظرية المرونة الحرارية الرياضية
110-97	أ .د.منتجب الحسن احمد ناصيف	طريقة كمونات لامي في حل معادلات نافير-ستوكس التي تصف الحالة الهيدروديناميكية لمائع نيوتوني
142-111	د. سحر الحريري سامر كيلاني	اصطناع البوليمر التشاركي بولي L- حمض اللين & بولي إيثيلين غليكول (P.L.L.A)- (PEG) وتوصيفه وتحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية

دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين -

2- كربا ألدهيد و 2,1- فنيلين ثنائي أمين

ومعقداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

دارين عبدالاله الكردي*، د. هيفاء الحسين**، د. فاروق قنديل***

ملخص البحث

تم تحضير مرتبطة جديدة (THSB) والتي لها الصيغة التالية :

N',N -بيس (ثيوفين-2-يل ميثيلين) بنزن-2,1- ثنائي أمين

والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين من خلال تكاثف 2,1- ثنائي أمينو البنزن مع ثيوفين-2-كارباألدهيد ومن ثم تعقيدها مع أيونات النحاس والكوبالت بنسبة مولية (1:1) على التوالي ، أدى إلى تشكل معقدات معدنية أحادية النوى (Mononuclear) تحمل الصيغة الجزيئية العامة $M = Cu(II) , Co(II) ; [MCl_2 \cdot THSB]$.

وتدل التغيرات في اهتزاز الروابط الأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء على تشكل مرتبطة أساس شيف رباعية السن من النمط (N_2S_2) وتساندها مع أيونات النحاس من خلال ذرتي نيتروجين زمرة الأزوميتين وذرتي الكبريت بينما تتساند مع أيونات الكوبالت من خلال ذرتي نيتروجين زمرة الأزوميتين، تم توصيف المرتبطة المصطنعة ومعقداتها بواسطة مطيافية الطنين النووي المغناطيسي ^1H-NMR ، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (U.V-Visible) ، ودراسة الناقلية الكهربائية لهذه المعقدات .
تم اقتراح بنية المعقدات بالاعتماد على الدراسة الطيفية والفيزيائية فكانت رباعية التساند لمعقدات كل من أيوني النحاس والكوبالت .

كلمات مفتاحية : معقدات معدنية أحادية النوى (Mononuclear) ، (THSB) .

(*) طالبة دكتوراه: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا

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

(***) أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - دمشق - سوريا

Spectral Study of Schiff base derived from Thiophene-2-carbaldehyde and 1,2- phenylene diamine and their complexes with some transition metals

Daren Abdulelah Alkurdi^{*}, Haifaa Alhousain^{**}, Farouk Kandil^{***}

Abstract

In this study, new novel (THSB) N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)benzene-1,2-diamine .ligand; which have contained two azomythene groups and two sulfur atoms, and their transition metal complexes of Cu(II) , Co(II).

The (THSB) ligand was synthesized by condensation of phenylene-1,2-diamine with Thiophene-2-carbaldehyde and the reaction of (THSB) ligand with metal ions ratio of (1:1) respectively, were formed a mononuclear complexes with a Cupper(II) and Cobalt (II) ions of types $[MCl_2. THSB]$; M = Cu(II) , Co(II)

The changes in the selected vibration bands in FT-IR indicate that Schiff bases behave as (N_2S_2) Tetrantate ligand and coordinate to Cupper ions from two azomethine nitrogen atoms and two sulfur atoms while its coordinate to Cobalt ions from two azomethine nitrogen atoms . The prepared ligand and their complexes were characterized by ^1H-NMR , FT-IR, UV-Vis, and electronic spectral studies.

The spectral and physical studies show the suggested geometries around the some metals is tetrahedral geometry for Co(II) , Cu(II) complexes .

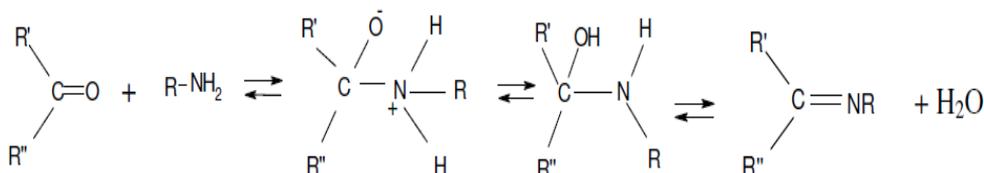
Keywords : metal complexes mononuclear complexes (Mononuclear), N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)benzene-1,2-diamine (THSB) .

1) Postgraduate student: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA

2) Prof. for Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA

1- مقدمة:

تلعب المعقدات المعدنية دوراً مهماً في شتى مجالات الحياة مثل الزراعة والصيدلة والصناعات الكيميائية وأظهرت معقدات المعادن الانتقالية بشكل خاص خصائص حرارية وضوئية و بصرية وكيميائية جيدة ، لذلك استُخدمت بشكل واسع في العديد من التطبيقات مثل التحليل الكيميائي و الصيدلة وكحفازات في عمليات الأكسدة والهدرجة [1-2]، و يزداد اهتمام الباحثون بالكيمياء التساندية لأسس شيف (الايمنات) (imines) بسبب قدرتها على التساند مع أيونات المعادن الانتقالية وتشكيل معقدات معدنية مستقرة ذات أهمية كبيرة في مجالات عديدة ، وتُعزى هذه الصفة إلى مشاركة الزوج الإلكتروني الحر من ذرة نتروجين مجموعة الايمين ($>C=N$) في تكوين رابطة تساندية مع مدارات d الفارغة في أيون المعدن الانتقالي ، و تُمثل أسس شيف بالصيغة العامة ($R^1R^2C=NR$) ، حيث R عبارة عن الكيل أو أريل و (R^1, R^2) عبارة عن الكيل أو أريل أو هيدروجين ، و تتشكل عادة من تكاثف الدهيد أو كيتون مع أمين اولي ، وفق المخطط الآتي [3-4] :



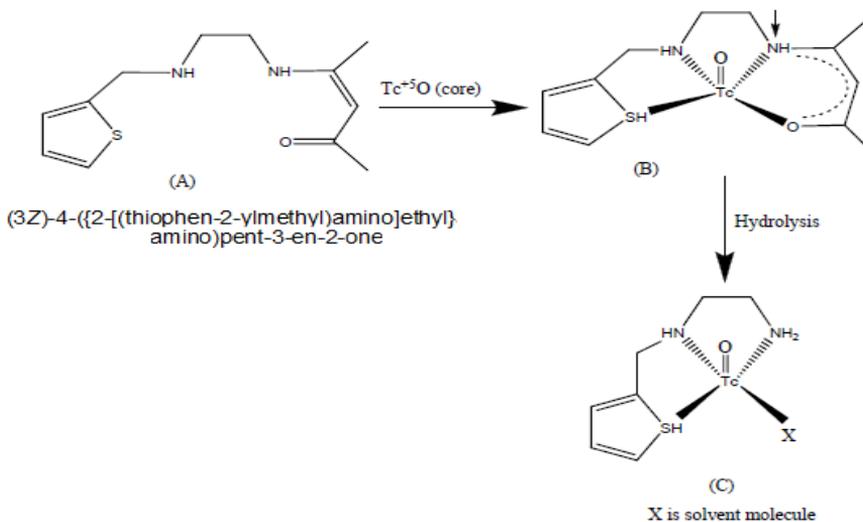
كما أبدت معقدات العناصر الانتقالية لمرتبطات أسس شيف ثنائية الأمين فعالية بيولوجية هامة لثباتيتها الحرارية العالية فهي تستخدم كمضادات للبكتيريا وللفطريات [5] خاصة لأنها تحتوي على ذرات الأكسجين والكبريت والأزوت المانحة للإلكترونات

لقد تم اصطناع عدة معقدات معدنية لأسس شيف المشتقة من 1,2- فنيولين ثنائي أمين مع بعض أيونات المعادن الإنتقالية Cu(II), Ni(II) وقد دُرست الأشكال الفراغية بالاعتماد على الدراسة الطيفية والمسح المرجعي في دراسة مركبات تساندية مشابهة لهذه المعقدات المحضرة [6].

دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 2,1- فنيولين ثنائي أمين ومعدناته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

في الآونة الأخيرة ازداد استخدام المركبات الإيمينية التي تحتوي على حلقات متغايرة في تحضير المعقدات وذلك بسبب قدرتها الكبيرة على الارتباط بأيونات المعادن وتشكيل معقدات معدنية ذات أهمية كبيرة في العديد من المجالات.

كمثال على ذلك يُستخدم المركب (thiophene-2-carboxaldehyde) في تحضير الإيمينات و معدناتها حيث يُعطي بتفاعله مع مركب (ethane-1,2-diamine) مرتبطة إيمينية تُشكل بتفاعلها مع معدن التكنيشيوم (Technetium) معقد معدني ذو أهمية كبيرة في التطبيقات الطبية كدراسة نشاط الدماغ [7] .



2- الهدف من البحث :

1. اصطناع أسس شيف بتفاعل مركبات كربونيلية عطرية مع مركبات عطرية بنزينية وحلقية ثنائية الأمين ودراسة خصائصها وتحديد بنيتها بالطرائق الطيفية المتاحة .
2. اصطناع معقداتها المعدنية بتفاعل هذه الأسس مع أملاح المعادن الإنتقالية Co(II) , Cu(II) .

3 - القسم التجريبي:

3-1 - الأجهزة المستخدمة:

- جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)

A) Jascow - Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-4100 (KBr).

B) Bruker-Optic8- Infrared Spectrophotometer Fourier Transform

FT/IR-spectrum-ALPHA

- جهاز قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Visible)

Jascow - (UV-Visible) Spectrophotometer (UV-Visible) / V-350

- جهاز الطنين النووي المغناطيسي الكربوني والبروتوني ($^1\text{H-NMR}$)

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker by

Switzerland company .

- جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجيل 60F₂₅₄ قياس 20 X

20 من شركة Merck الألمانية .

- ميزان حساس نوع artorius BL-210S

- سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 243 ومجموعة من الأدوات

الزجاجية المختلفة .

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة :

ثيوفين-2- كربا ألدهيد، إيثانول ، هيدروكسيد البوتاسيوم ، ماء مقطر ، كلوريد النحاس

اللامائي ، كلوريد الكوبالت اللامائي ، فنيلين - 1,2- ثنائي أمين ، حمض الخل الثلجي ،

DMSO ، نترات الفضة ، نظامي الهكسان ، خلات الإيثيل .

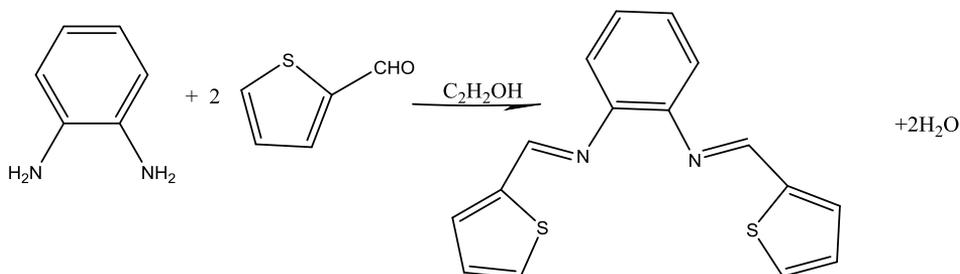
المواد الكيميائية المستخدمة كانت من إنتاج الشركات الآتية :

Sigma-Aldrich , Merck , BDH , Fluka

وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة.

3-3- اصطناع المرتبطة (THSB)

يوضع في حوجلة كروية ثنائية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس على حمام مائي وسخانة كهربائية (0.002mol, 0.186 ml) من ثيوفين-2-كرباألدهيد مذاب في 10ml من الايثانول وثلاث نقاط من حمض الخل الثلجي كحفاز ، يتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة ، ثم يضاف إليه (0.001mol, 0.110 gr) من فينيلين- 2,1- ثنائي أمين مذاب في 10ml من الإيثانول على عدة دفعات عبر الفوهة الجانبية ، ثم يجري غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل في حمام مائي بنفس درجة غليان المذيب عند 76 درجة مئوية لمدة (6) ساعات متواصلة ، يختزل حجم المحلول حتى النصف الحجم بالتسخين ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل بلورات صفراء اللون تُعاد بلورتها بجملة مذيب مؤلفة من (90% إيثانول: 10% ماء مقطر) ، ترشح البلورات الناتجة ثم تغسل بالإيثانول عدة مرات ثم تجفف وتوزن فيتم الحصول على بلورات صفراء اللون درجة انصهارها 190 درجة مئوية ، كما هو موضح في المعادلة التالية [8]:



تمّ التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة THSB

N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)benzene-1,2-diamine

باستخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بجملة جرف خلالية مؤلفة من خلات الايثيل : نظامي الهكسان (40:60) V/V وكانت قيمة معامل الاحتباس = المسافة التي قطعها المركب / المسافة التي قطعها المحل

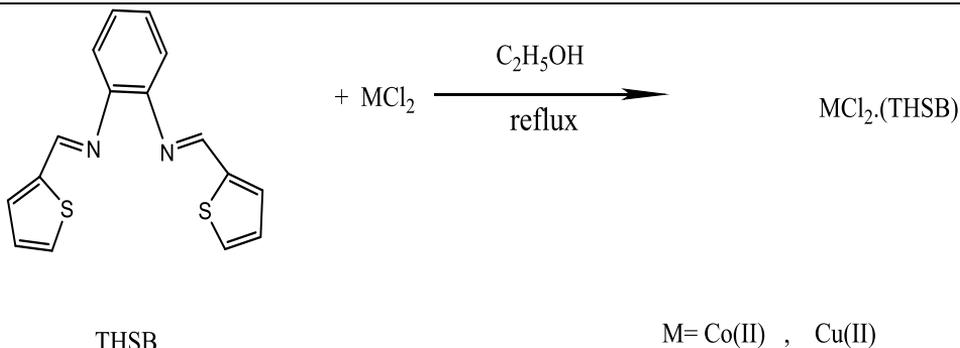
ويرمز له بالرمز $R_{f(THSB)}$ = 0.85 ;



3-4- الطريقة العامة لتحضير المعقدات المعدنية انطلاقاً من المرتبطة المحضرة:

- (1) يوضع في حوالة كروية ثنائية الفتحة مزودة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس على حمام مائي وسخانة كهربائية وقمع تنقيط (0.296 gr , 0.001mol) من المرتبطة المصنعة مع (10ml) من الإيثانول.
 - (2) يذاب كل من كلوريد الكوبالت (0.129gr , 0.001mol) و كلوريد النحاس (0.001mol , 0.134gr) في 10 ml من الإيثانول .
 - (3) يسخن مزيج التفاعل حتى الغليان (Reflux) بدرجة غليان المذيب مع التحريك المستمر والمنتظم لإتمام إذابة المرتبطة والحصول على محلول رائق .
 - (4) تضاف تدريجياً كل من هذه الأملاح المذابة على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل (الإضافة خلال 15 دقيقة) ، يبدأ تشكيل راسب عند إضافة بضع نقاط من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المنحل بنفس المذيب حتى يتعكر محلول التفاعل الرائق في حال التعقيد بكلوريد الكوبالت بينما في حال التعقيد بكلوريد النحاس فيبدأ تشكيل راسب عند إضافة بضع نقاط من تري إيثيل أمين ونضبط قيمة pH المحلول عند 7 وبعد الانتهاء من الإضافة يجري غليان مرتد مع التحريك المستمر لمدة 5 ساعات [9].
 - (5) يبرد الناتج إلى درجة حرارة الغرفة ، فيتشكل راسب يفصل بالترشيح باستخدام مفرغ هوائي ويغسل الراسب بقطرات من الإيثانول ثم بثنائي إثيل اثير و يجفف ، ثم يحسب المردود .
 - (6) تم قياس درجة الانصهار للمعقدات الناتجة ف لوحظت أنَّها مختلفة عن درجات انصهار المواد الأولية مما يؤكد على تشكيل المعقدات .
- المعادلة العامة لتحضير المعقدات [9]:

دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 2,1- فنيولين ثنائي أمين ومعداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



4- النتائج والمناقشة :

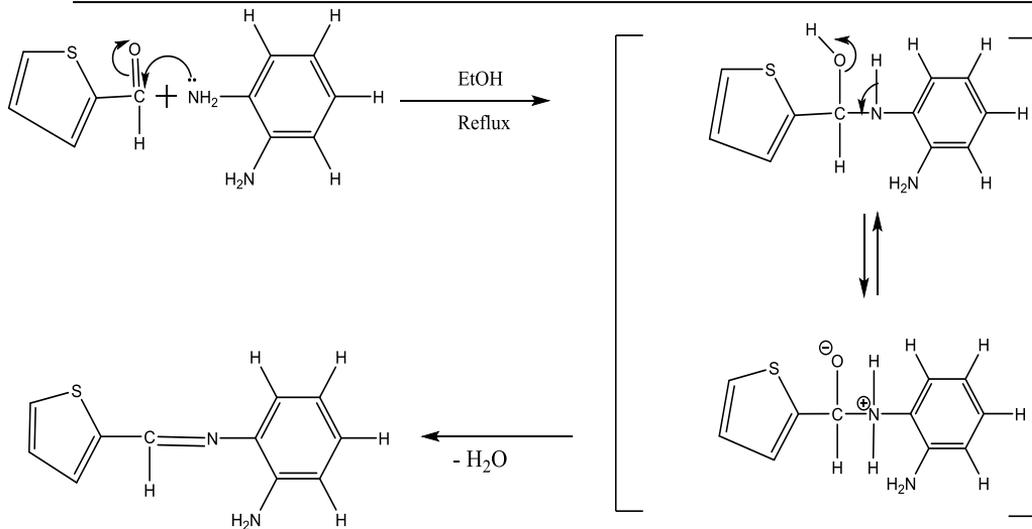
4-1- دراسة المرتبطة (THSB) للمرتبطة

:N,N-bis(thiophen-2-ylmethylene)benzene-1,2-diamine

يعد تفاعل تحضير المرتبطة THSB أحد طرائق تحضير أسس شيف ويحدث التفاعل عن طريق تفاعل إضافة حذف (addition-elimination) بين ثيوفين-2- كرباألدهيد و فنيولين-

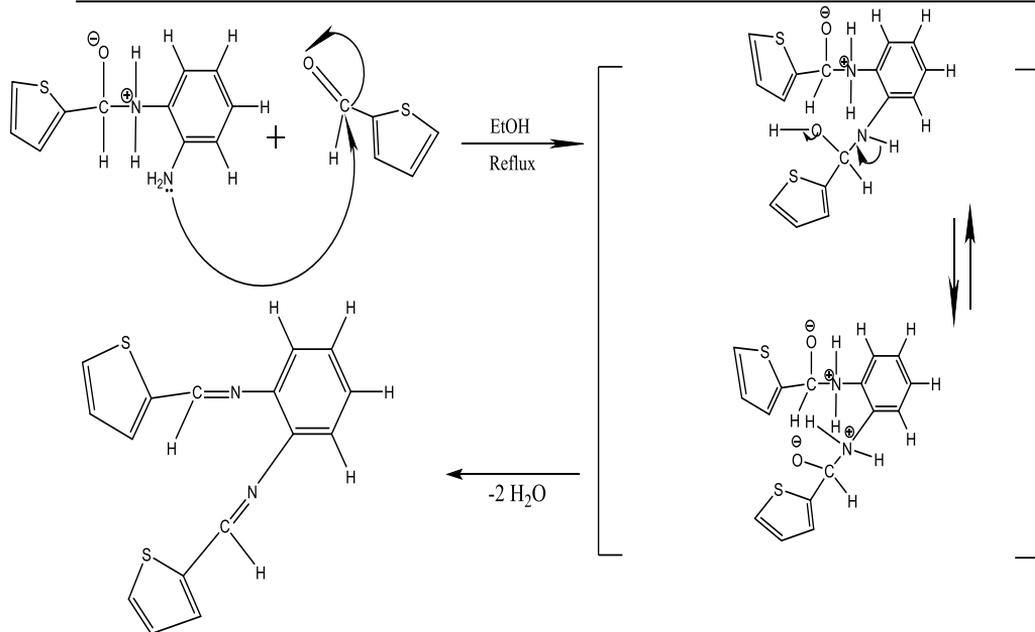
2,1-ثنائي أمين وذلك على مرحلتين :

المرحلة الأولى : تفاعل إضافة نكليوفيلية للزوج الإلكتروني الحر الموجود في ذرة النيتروجين العائدة للمركب 2,1- فنيولين ثنائي أمين الى كربون زمرة الكربونيل ، ليعطي مركب وسطي غير مستقر (كربونيل أمين) .



المرحلة الثانية : تفاعل حذف جزيئة ماء وتشكيل الرابطة الإيمينية ، وذلك وفق الآلية المقترحة الآتية :

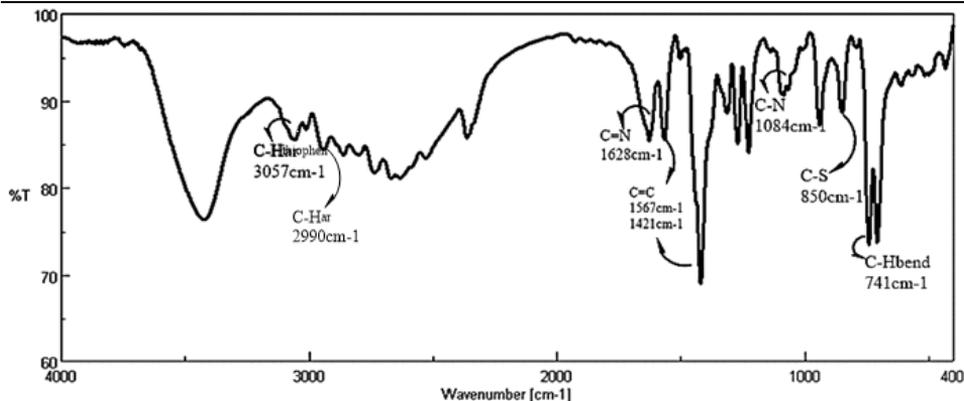
دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 2,1- فنيلين ثنائي أمين ومعداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



تم إثبات هوية المرتبطة باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT –IR) الشكل (1)، حيث ظهرت عصابات امتصاص متوسطة الشدة أهمها عند 1628cm^{-1} عائدة إلى الرابطة الإيمينية ($\text{C}=\text{N}_{\text{imine}}$) وعند 849cm^{-1} عائدة إلى الرابطة C-S في حلقة الثيوفين العطرية ، كما أظهر الطيف عصابات امتصاص مختلفة الشدة عند (1421 cm^{-1}) تعود لامتصاص الرابطة ($\text{C}=\text{C}$) وعند (741 cm^{-1}) تعود لحني الرابطة ($\text{C}-\text{H}$) ، فضلاً عن ذلك ظهور عصابات امتصاص متوسطة الشدة عند (2990 cm^{-1}) و(3057 cm^{-1}) تعود لامتصاص المجموعة ($\text{C}-\text{H}$) لحلقة البنزن والثيوفين العطرية على التوالي ، إضافة لما تقدم فقد تميز الطيف باختفاء كل من عصابة امتصاص مجموعة (NH_2) في مرتبطة فنيلين - 2,1- ثنائي أمين وعصابة امتصاص مجموعة

الكربونيل في 2- ثيوفين كاربا ألدهيد وهذا ما يتفق مع ما نشر من دراسات وبحوث في هذا

المجال [10].

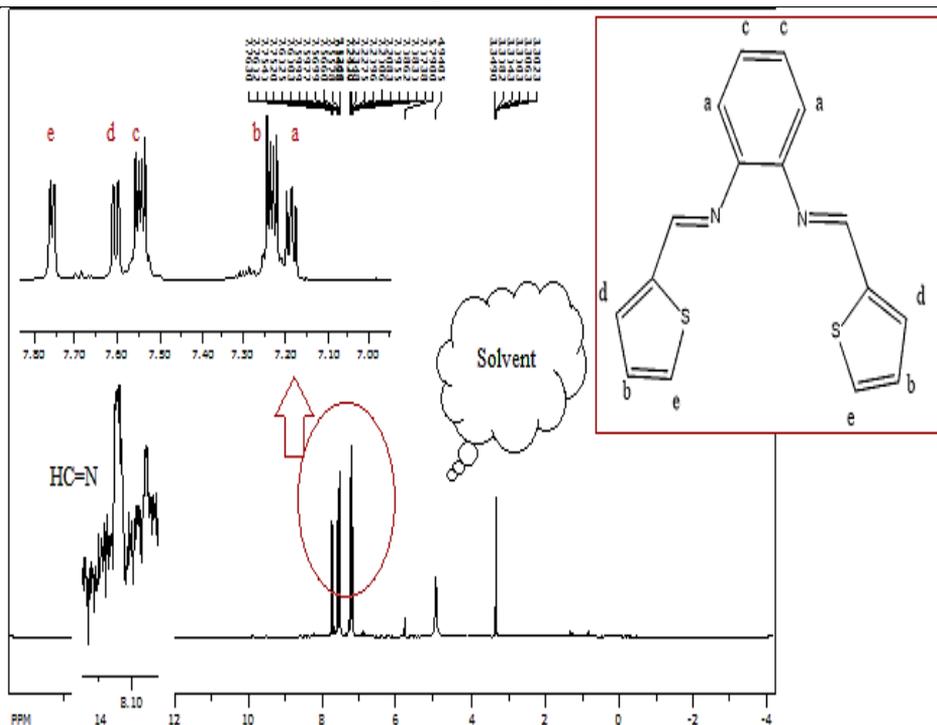


الشكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمرتبطة (THSB) في (KBr)

تمّ تسجيل أطياف الرنين المغناطيسي النووي ¹H-NMR للمرتبطة المحضرة ، حيث يظهر لها إشارات مختلفة للبروتونات .

حيث ظهرت إشارتان عند (3.30 – 4.94 ppm) تدل على بروتونات مجموعة الميثيل والهيدروكسيل التابعة للمذيب ، و اشارة ثلاثية عند (7.19,7.17 ppm) تدل على البروتونات a التابعة لحلقة البنزن العطرية و اشارة ثنائية الثنائية عند (7.24,7.21 ppm) تعود للبروتونات b التابعة لحلقتي التيوفين العطرية ، وتظهر اشارة ثنائية الثنائية عند(7.55,7.53 ppm) تعود للبروتونات c التابعة لحلقة البنزن العطرية ، وإشارتان ثنائيتان عند كل من (7.61,7.59 ppm) وعند (7.76,7.75 ppm) تعود للبروتونات d ، e التابعة لحلقتي التيوفين العطرية وإشارة أحادية عند 8.18 ppm تميز كل من بروتون المرتبط بذرة كربون مجموعة الايمين .

دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 2,1- فيلين ثنائي أمين ومعداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية



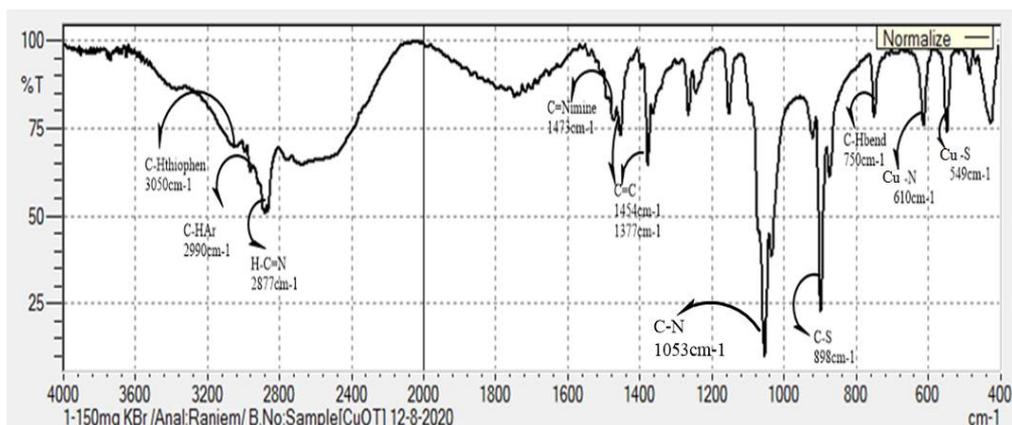
الشكل (2): طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة THSB

وهذه المعطيات الطيفية تثبت تشكل المرتبطة ، والجدول التالي يظهر قيم الانزياح الكيميائي لطيف البروتوني للمرتبطة THSB على الترتيب ، وتم استخدام الميثانول المديتر كمثل للمرتبطة الجدول (1) :

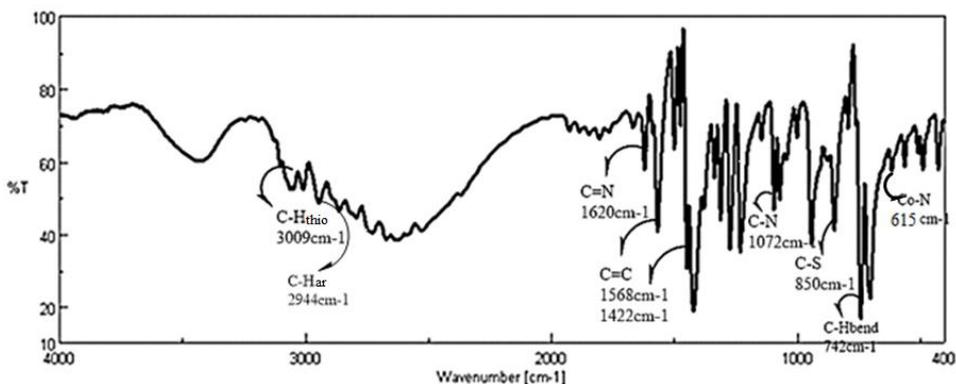
الجدول (1): قيم الانزياح الكيميائي في طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة THSB

Signal number	$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm)
a	CH-Ar 7.19,7.17 (t,2H)
b	CH-thio 7,21 - 7,24 (dd,3H)
c	CH-Ar 7.55 – 8,53 (dd,3H)
d	CH-thio 7,59 - 7,61 (d,2H)
e	CH-thio 7,75 - 7,76 (d,2H)

تمت دراسة طيف (FT-IR) لمعدن النحاس الشكل (3) ومقارنتها مع طيف المرتبطة (THSB) الشكل (2) حيث لوحظ إنزياح كل من عصابة الإمتصاص لزمرة الإيمين ($C=N_{imine}$) من 1628 cm^{-1} نحو 849 cm^{-1} الأعداد الموجية الأدنى أي عند 1473 cm^{-1} وانزياح عصابة امتصاص الرابطة $C-S$ من 898 cm^{-1} في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة نحو الأعداد الموجية الأعلى أي عند 898 cm^{-1} دليل على حدوث تعقيد من خلال نتروجين زمرة الأزوميثين ومن خلال كبريت حلقة الثيوفين العطرية ، بينما لوحظ في طيف (FT-IR) لمعدن الكوبالت الشكل (4) انزياح عصابة الامتصاص لزمرة الإيمين ($C=N_{imine}$) نحو الأعداد الموجية الأدنى أي عند 1620 cm^{-1} ولم تنزاح عصابة امتصاص الرابطة $C-S$ في حلقة الثيوفين العطرية في المرتبطة الحرة دليل على حدوث تعقيد فقط من خلال ذرة النتروجين في زمرة الأزوميثين .



الشكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعدن النحاس ($CuCl_2.THSA$) في (KBr)



دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 1,2- فنيلين ثنائي أمين ومعداته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) لمعد الكوبالت (CoCl₂.THSB) في (KBr)

ويظهر الجدول (2) مقدار انزياح عصابة الإمتصاص لبعض الزمر المميزة في المرتبطة ومعداتها :

الجدول (2): الخصائص الطيفية للمرتبطة (THSB) ومعداتها المعدنية باستخدام الأشعة تحت الحمراء

Compounds	$\nu(\text{C-H})_{\text{thiophen}}$ $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{imine}})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$ $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{thiophen}}$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{bend}}$	M-N _{imine}	M-S
THSB	3057w 2994w	1628m	1567m 1421m	849m	741m	----	----
CoCl ₂ .THSB	3009w 2944w	1620m	1569m 1450m	850m	742m	615w	----
CuCl ₂ .THSB	3050w 2990w	1473m	1454m 1377m	898m	750m	610w	549w

4-2- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة المصنعة ومعدتها المعدنية:

تم إثبات هوية المعقدات المحضرة من خلال قياس بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعداتها المعدنية وفقاً للجدول (3) :

الجدول (3): بعض الخصائص الفيزيائية لكل من المرتبطة ومعقدتها المعدنية

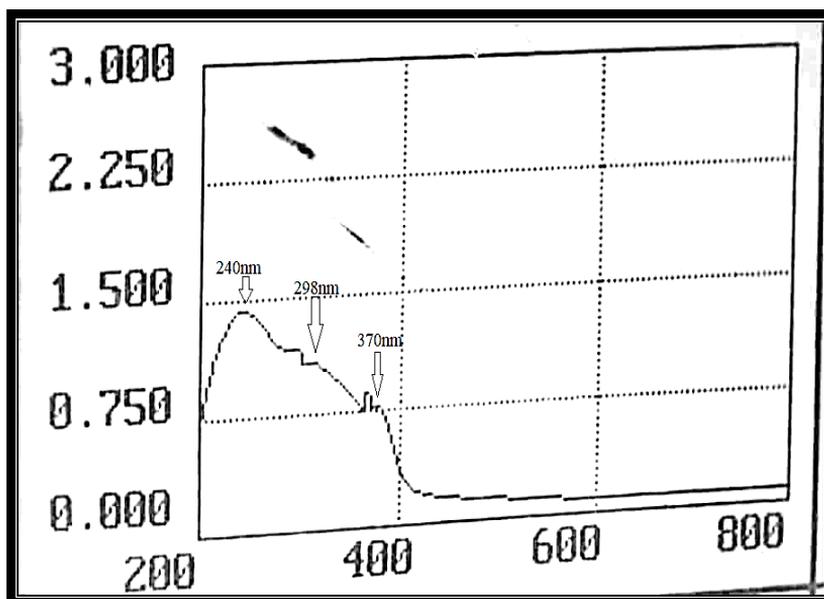
Compounds	Formulas	Color	m.p°C	Yield (%)
THSB (L)	$C_{22}H_{18}N_4O_4$	بني	190	62,19
$CoCl_2 \cdot THSB$	$CoC_{22}H_{18}N_4O_4Cl_2$	بنفسجي غامق	285	64,36
$CuCl_2 \cdot THSB$	$CuC_{22}H_{18}N_4O_4Cl_2$	أخضر مزرق	>300	67.80

أظهرت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (THSB) في مذيب دي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، ظهور ثلاثة حزم امتصاص ، الاولى عند طول الموجة (370 nm) و يمكن أن تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي كبريت (ذرة في كل حلقة خماسية متغايرة) ، و حزمة الامتصاص الثانية عند طول الموجة (298 nm)، و تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على ذرتي نيتروجين، والحزمة الثالثة عند طول الموجة (240 nm) و تُعزى إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) ويعود للروابط المضاعفة (C=N, C=C) في حلقتي البنزن والثيوفين العطرية في المرتبطة الشكل (5) حيث لوحظ انزياح في حزم هذه الامتصاصات الثلاثة عما كانت عليها في المرتبطة الحرة الشكل (6,7) [11] .،

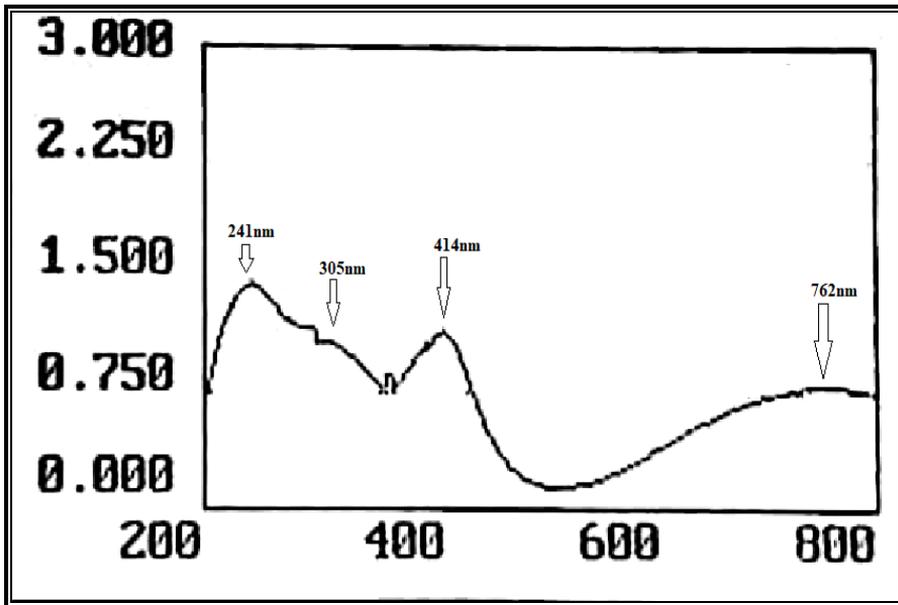
ويظهر الجدول (4) مقدار انزياح قمم الإمتصاص والانتقالات الكترونية المحتملة :

الجدول (4): الانتقالات الكترونية المحتملة

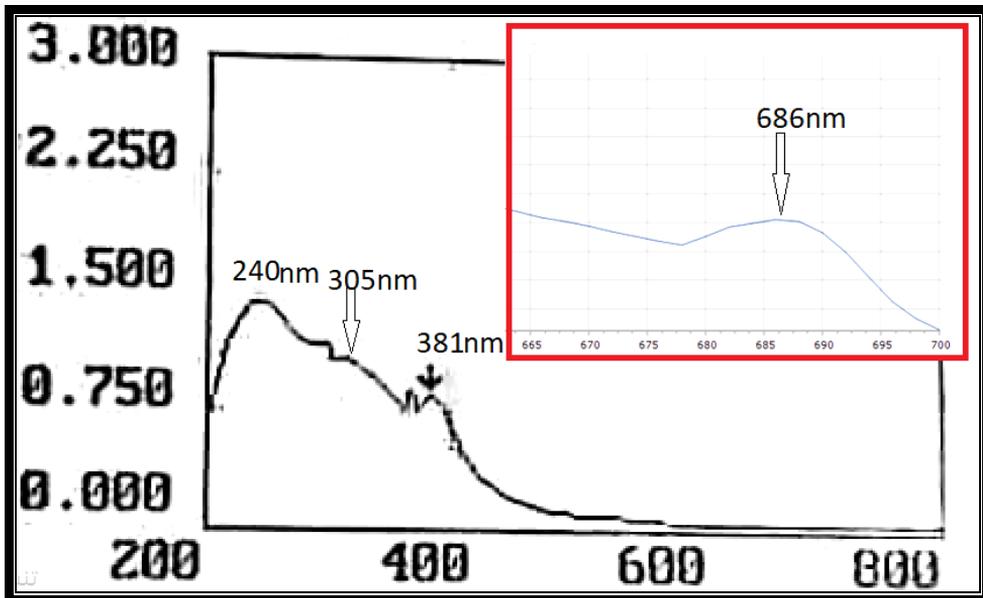
Compound	$\pi \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	$n \rightarrow \pi^*$ (nm)	d-d (nm)
THSB	240	298	370	---
CoCl ₂ .THSB	240	305	381	686
CuCl ₂ .THSB	240	305	414	762



الشكل (5): طيف الأشعة UV-Vis للمربطة THSB في مذيب DMSO



الشكل (6): طيف الأشعة UV-Vis لمعقد النحاس في مذيب DMSO



الشكل (7): طيف الأشعة (UV-visible) لمعقد الكوبالت في مذيب DMSO

دراسة طيفية لأساس شيف المشتق من ثيوفين-2- كربا ألدهيد و 2,1- فيولين ثنائي أمين ومعدناته مع بعض أيونات المعادن الانتقالية

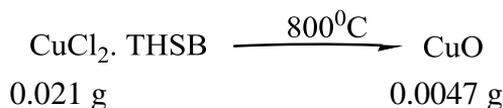
ومن قم الإنتقالات واختلاف في مواقع حزم هذه الإنتقالات وظهور قمة جديدة في المجال المرئي اعتقد الشكل الهندسي للمعدن أخذاً بعين الإعتبار طبيعة المعدن المرتبط ، ومن خلال الدراسات الطيفية والمرجعية تبين أن نسبة الإرتباط بين المعدن والمرتبطة (1:1) [12] .

4-5- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية :

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية :
يحل 0.01 g من المعدن المحضر مع 5 ml DMSO ويضاف 0.05 g من نترات الفضة المذابة بالماء المقطر مع عدة نقاط من حمض الأزوت مع التحريك فلم نلاحظ تشكل أي راسب من أجل معدن الكوبالت THSB. CoCl_2 يخرب المعدن فنلاحظ تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور في كرة التساند الداخلية ، بينما من أجل معدن النحاس CuCl_2 . THSB نلاحظ تشكل راسب أبيض كثيف مباشرة عند إضافة نترات الفضة ويرشح الراسب و يخرب المعدن بنفس الطريقة السابقة فنلاحظ عدم تشكل راسب أبيض مما يدل على وجود الكلور فقط في الكرة الخارجية .

4-6- حساب نسبة المعادن في المعقدات المعدنية بطريقة الترميد :

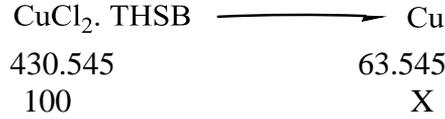
لقد تمت الدراسة من خلال ترميد المعدن عند درجات حرارة عالية (800°C) كما يلي :
تم وضع 0.025 g من معدن النحاس في جفنة حرارية وأضيفت إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترميد حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CuO بوزن 0.0047 g



كل 79.545 g من CuO يحوي 63.545 g من Cu
كل 0.0047 g من CuO يحوي X من Cu

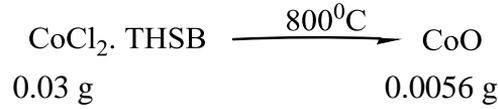
$$X = 0.00375$$

النسبة العملية لأيون النحاس في المعدن = وزن النحاس ÷ وزن العينة × 100
 $X \div 0.025 \times 100 = 15\%$



$$X = 14.76\%$$

كما تم وضع 0.03 g من معقد الكوبالت في جفنة حرارية وأضيفت اليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز والترמיד حتى الدرجة 800 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف فتشكل أكسيد النحاس CoO بوزن 0.0056 g

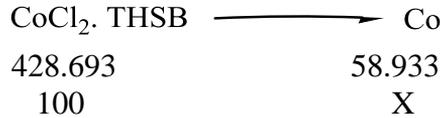


كل 74.933 g من CoO يحوي 58.933 g من Co
كل 0.0056 g من CoO يحوي X g من Co

$$X = 0.0036 \div 0.03 \times 100 = 14.68 \%$$

النسبة العملية لأيون الكوبالت في المعقد = وزن النحاس \div وزن العينة $\times 100$
 $X \div 0.03 \times 100 = 14.68 \%$

وأيضاً من أجل حساب النسبة النظرية :



$$X = 13.69 \%$$

ويوضح الجدول التالي النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات

الجدول (5): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

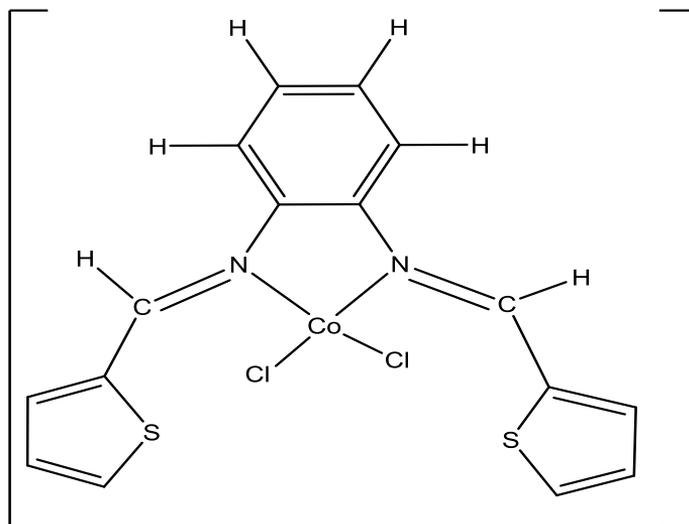
النسبة الفعلية (%)	النسبة النظرية (%)	المعقد
15	14.76	CuCl ₂ . THSB
14.68	13.69	CoCl ₂ . THSB.

أظهر قياس الناقلية الكهربائية المولية بأن معقد النحاس كهربي بينما معقد الكوبالت غير كهربي كما هو مبين في الجدول التالي وذلك عند تركيز $10^{-3}M$ مضحا ذلك في الجدول (6) :

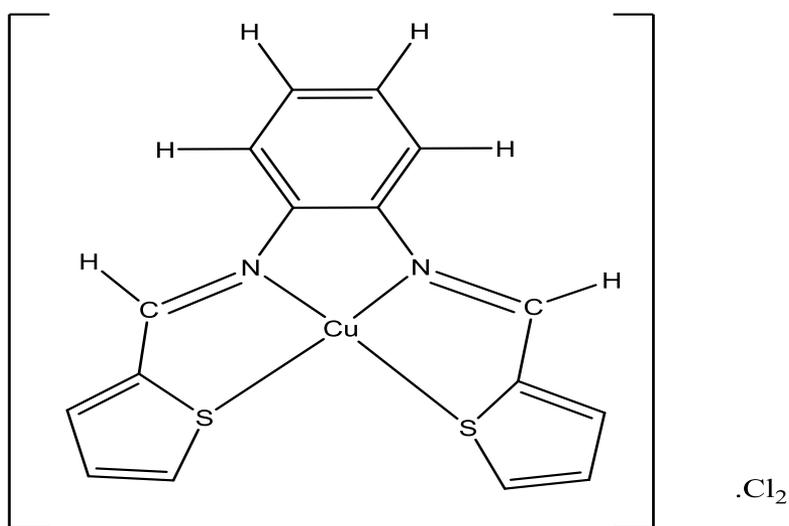
الجدول (6) : يوضح ناقلية المعقدات المحضرة :

الناقلية الكهربائية المولية	المعقد
$\Omega^{-1}.cm^2. Mol^{-1}$	
260	[Cu THSB].Cl ₂
50	[CoCl ₂ .THSB]

نتيجة لما تقدم أعلاه ، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة والخصائص الفيزيائية للمعدن المحضرة ، نقترح لها البنية الفراغية فهي رباعي وجوه (tetrahedral) وفقاً للأشكال التالية :



البنية المقترحة للمعقد [CoTHSB.Cl₂]



البنية المقترحة للمعقد Cu_2 . [CuTHSB]

5- الاستنتاجات والمقترحات:

- تم تحضير مرتبطة جديدة THSB والتي تمتلك مجموعتي آزوميثين من خلال تكاثف
- أطياف الـ 1H - NMR و الـ IR و الـ UV للمرتبطة متفقة تماماً مع البنية الجزيئية المقترحة.
- تم مفاعلة المرتبطة (THSB) مع كل من أيوني المعدنين [Cu(II) , Co(II)] لتشكيل معقد معدني بمرودود عالي ، إذ وجد أن نسبة اتحاد المرتبطة مع المعدن لتشكيل المعقدات المعدنية هي بنسبة (1:1) وبذلك تسلك المرتبطة (THSB) سلوك مرتبطة رباعية السن (tetradentate).
- تم اقتراح الصيغ الجزيئية للمعقد المحضر فهو رباعية التساند .
- نقترح دراسة الفعالية البيولوجية للمعقدات الناتجة نظراً لكونها تستخدم كمضاد لعدة أنواع من البكتيريا بنوعها السالبة وموجبة الغرام.

6- المراجع:

References

- 1- Arun V. ,**Synthesis and characterization of new transition metal complexes of Schiff bases derived from 3-hydroxy quinoxaline-2-carboxaldehyde and application of some of these complexes As hydrogenation and oxidation catalysts** , June , 2009.
- 2- Vančo J. , Trávníček Z. , Kozák O. , Boča R. , **Structural, Magnetic and Luminescent Properties of nthanide Complexes with N-Salicylideneglycine** , Int. J. Mol. Sci. 16,2015, 9520-9539.
- 3- Qin W. , Long Sh. , Panunzio M. , Biondi S. , **Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool**. Molecules, 18, 2013, 12264-12289.
- 4- Neuman R. C. , **Organic Chemistry**, Neuman, Jr. ,2013 .
- 5- DIVYA* K., GEETHA M. PINTO, PINTO A. F., **Application Of metal complexes of schiff bases as an antimicrobial drug: A REVIEW OF RECENT WORKS**, Int J Curr Pharm Res, Vol 9, Issue 3, 27-30, 2017.
- 6- Nasir Uddin¹ M., Alam Chowdhury¹ D., Moniruzzman Rony¹ Md., Ershad Halim² Md. , **Metal complexes of Schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents**, Modern Chemistry 2014; 2(2): 6-14
- 7- Javed¹ M., Khan I. U., Mobeen S., Dar U.K., Hyder S. W., **Synthesis, characterization and biodistribution of novel amine**

thiophene ^{99m}Tc labeled complex, Pak. J. Pharm. Sci., Vol.25, No.2,

April 2012, pp.381-387.

8- March J., **Advanced Organic Chemistry, Mechanism and Methods of Determining Them**, Wiley India Pvt, Ltd (1992) .

9- Alzober Kh., **Synthesis and Spectroscopic Studies of Copper(II) and Cobalt(II) Complexes with Tetradentate Ligand Derived from Thiophene 2-carbaldehyde**, Chemistry and Materials Research www.iiste.org ISSN 2224- 3224 (Print) ISSN 2225- 0956 (Online) ,Vol.8 No.1, 2016.

10- Shanker K., Ashok M., Reddy P.M., Rohini R., Ravinder V., Int. J. Chem. Tech. Res., 2009, 1, 777-783.

11- Silverstein R. M., Basler G. C. , Morrill T. C. , **Spectroscopic Identification of Organic Compounds** , John-Wiley and Sons, Inc. New York, 4th ed. 1980.

12- SPINU C. , PLENCEANU M. , TIGAE C. , **Synthesis, Characterization and Antibacterial Properties Biologically Active Transition Metal Chelates with a 2- Thiophene carboxaldehyde Derivative Schiff Base**, Turk J Chem 32 (2008) , 487 – 493.

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $\text{TiO}_2(\text{Fe})-\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9-\text{Fe}_3\text{O}_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

عبدالله كمال الحسن,¹ رفيع موسى جبره,² ابراهيم أسعد اسماعيل³

^{1,3} قسم الكيمياء, كلية العلوم, جامعة البعث, حمص, سوريا

² قسم الفيزياء التطبيقية, علوم وهندسة المواد, المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا,

دمشق, سوريا

الخلاصة.

جرى توضع أغشية رقيقة من من الأكاسيد $\text{TiO}_2(\text{Fe})-\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9-\text{Fe}_3\text{O}_4$ على سطح الفولاذ السبائكي طراز S.S316L بسماكة وسطية 1μ ، انطلاقاً من المحلول المائي لكلوريد التيتانيوم الثلاثي TiCl_3 وباستعمال تقنية الهلام (Sol-Gel) وحمض الفورميك كمثبت. استعمل ايوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy steel resin type A) لزيادة لزوجة المحلول، وكمصدر لأيونات الحديد ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) أثناء المعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة المحضرة. بينت دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة عند درجات حرارة (500-600°م) لمدة ساعة واحدة، وجود المركبات Fe_2O_3 و Fe_3O_4 و $\text{TiO}_2(\text{Fe})$ و $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. جرى تحديد الأطوار الأحادية والمختلطة المتشكلة باستخدام التحليل الطوري بالأشعة السينية X-Ray Phase Analysis كما تبين أن حجم الخلية العنصرية لطور الأاناتاز يتناقص بإزدياد نسبة الحديد الثلاثي Fe^{3+} المستبدل بأيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} في الشبكة البلورية لطور الأاناتاز وبارتفاع درجة حرارة المعالجة. درست الأغشية المحضرة باستخدام مطيافية رامان Raman spectroscopy. سمحت هذه الدراسة بتحديد السمات البنوية لهذه الأغشية الرقيقة، وأكدت وجود انزياحات في قمم طيف Raman الرئيسية لطور الأاناتاز نتيجة استبدال أيونات الحديد الثلاثي في الشبكة البلورية لطور الأاناتاز. درست أيضاً مساحيق هلام

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

(Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis).

كلمات مفتاحية : Sol-Gel , كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$, ايبوكسي ريزين الفولاذ ,
 $Fe_2Ti_3O_9$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 .

Preparation of $\text{TiO}_2(\text{Fe})\text{-Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-Fe}_3\text{O}_4$ oxide thin films on the surface of S.S316L stainless steel and study some of their physical properties

Abdallah Kamal AL-Hassan^{1,*}, Rafi Mousa Jabrah², Ibrahim Assad Ismail³

^{1,3}Department of chemistry, college of science , AL-Baath university, Homs ,Syria

²Department of Applied Physics, Materials Sciences and Engineering, Higher Institute for Applied Sciences and Technology, Damascus, Syria

Abstract.

Thin films of $\text{TiO}_2(\text{Fe})\text{-Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-Fe}_3\text{O}_4$ oxides with an average thickness of 1μ were deposited on surface of S.S316L stainless steel, based on aqueous solution of titanium trichloride (TiCl_3) and using (Sol-Gel) technique and formic acid as a stabilizer. Epoxy steel resin type (A) was used to increase the viscosity of the solution and as a source of iron ions ($\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) during the heat treatment of the prepared thin films. The study of X-ray diffraction diagrams of the prepared thin films treated at temperatures $500^\circ\text{-}600^\circ\text{C}$ for one hour, showed the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3,$

$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ and $\text{TiO}_2(\text{Fe})$ compounds. The mono and mixed phases were sorted for each of the formed phases using X-Ray Phase Analysis XPA. It was found that, the unit cell volume of the anatase phase decreased with the increase in the proportion of Fe^{3+} ions replacing titanium ions Ti^{4+} in the crystal lattice of the anatase phase, and with increasing treatment temperature. The prepared thin films were studied using Infrared, Raman and UV-VIS spectroscopy. This allowed the determination of the structural features of these thin films, and confirmed the presence of shifts in the main Raman spectrum peaks of the anatase phase due to the replacement of titanium ions by iron ions. The Sol-Gel powders of titanium oxide used in preparing the thin films were studied using Infrared and UV-VIS spectroscopy.

Key words : Sol-Gel, TiCl_3 , Epoxy Steel resin, TiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$.

1- مقدمة.

شهدت السنوات الأخيرة، تحضير العديد من الأغشية الرقيقة لأكاسيد Al_2O_3 [1] و [2] و TiO_2 [3] و SiO_2 على سطح الفولاذ السبائكي بطريقة الهلام (Sol-Gel) كطلاءات مقاومة للتآكل (anticorrosive coatings).

يوجد أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 في عدة أشكال بلورية (Polymorph) هي الأناتاز (Anatase) والبروكيت (brookite) والأكوجييت (akaogiite) والروتيل (Rutile) ، والأشكال البلورية الثلاثة الأولى غير مستقرة نسبياً، وتتحول إلى الروتيل، الشكل الأكثر استقراراً، ابتداءً من درجات الحرارة $(600-800^\circ C)$ [4].

تمتلك أيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} وأيونات الحديد الثلاثية Fe^{3+} أنصاف أقطار أيونية متقاربة ($r_{Fe^{3+}}=0.79A^\circ$ ، $r_{Ti^{4+}}=0.75A^\circ$)، وبالتالي، يمكن أن يحدث استبدال ايزومورفي لكلتا الشاردين معاً، وأن تتشكل محاليل صلبة لكل من الأيونين معاً [5].

في دراسة تناولت إشابة أكسيد التيتانيوم ذي نمط تبلور الأناتاز (Anatase) بأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} بنسب وزنية مختلفة (10%؛ 5%؛ 2%؛ 1%) وبطريقة الهلام (Sol-Gel)، تبين أن الاستبدال الكلي لأيونات الحديد الثلاثي يحدث من أجل النسبتين (2%؛ 1%) فقط، أما العينة التي تحوي (5%)، فجزء منها يدخل في الشبكة البلورية للأناتاز، والجزء المتبقي يعطي الهيماتيت $\alpha-Fe_2O_3$. ومن أجل النسبة الوزنية (10%)، يكون الناتج الرئيسي هو الهيماتيت، $\alpha-Fe_2O_3$ ولم يتم الكشف عن شواغر أو كسجينية (oxygen vacancy) حول أيونات الحديد ناتجة عن استبدال الحديد الثلاثي Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} ، حيث يحدث تغير كبير في تناظر الغلاف الأولي للمدار Fe-O [6].

تم اصطناع أغشية رقيقة من الجملة (TiO_2-XFe) بطريقة الهلام (Sol-Gel) على شرائح من الفولاذ السبائكي والزجاج انطلاقاً من مادة تيترا إيزوبروبوكسيد التيتانيوم (TTIP) و نترات الحديد الثلاثي $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ كمصدر لأيونات التيتانيوم الرباعية

وأيونات الحديد الثلاثي على الترتيب، ودراستها، وذلك عند النسب الوزنية التالية: $X=0.3$; 0.7% ; 0.5 . بينت الدراسة أن العينة التي تحوي نسبة وزنية (0.7%) فقط تتخفض فيها قيمة الفجوة الطاقية إلى القيمة $(E_g=2.82eV)$ ، بالمقارنة مع القيمة $(E_g=3.27eV)$ لأكسيد التيتانيوم النقي (غير المشاب). كما تبين أن مساحة السطح النوعي (BET surface area) لمساحيق الهلام (Sol-Gel) المجففة عند الدرجة $100^\circ C$ لمدة ساعة واحدة والمعالجة حرارياً عند الدرجة $500^\circ C$ لمدة ساعة واحدة أيضاً تزداد بإزدياد نسبة أيونات الحديد الثلاثية، كما أن أبعاد الحبيبات تتخفض بإزدياد نسبة أيونات الحديد الثلاثي [7].

ظهرت في العام (2007) طريقة جديدة لإصطناع مادة أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 انطلاقاً من مادة كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$ من قبل كل من Ambrus, Z.; Sipos, P.; Wittmann, G.; Alapi, T.; Balazs, N.; [8] Dombi, A., Mogyorosi, K.، حيث أشارت هذه الطريقة إلى ميزتين أساسيتين هما: أولاً، سهولة التعامل مع المحاليل المائية لكلوريدات التيتانيوم الثلاثي بعيداً عن كلوريد التيتانيوم الرباعي المدخن واللزج، وارتفاع تكاليف مادة الكوكسيد التيتانيوم $Ti(OR)_4$ ، ثانياً، تقارب أنصاف أقطار أيونات التيتانيوم ثلاثية التكافؤ $(r_{Ti^{3+}}: 0.81A^\circ)$ مع أنصاف أقطار أيونات الحديد الثلاثي $(r_{Fe^{3+}}: 0.79A^\circ)$ ، بالمقارنة مع نصف قطر شاردة التيتانيوم الرباعية التكافؤ $(r_{Ti^{4+}}: 0.75A^\circ)$ ، أي إمكانية حدوث استبدال ايزومورفي لكنتا الشاردين معاً. والمشكلة الوحيدة هنا، أنه عند الحلمة والترسيب المشترك لكل من المحولين، محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي وكلوريد الحديد الثلاثي، بمحاليل الأمونيا المائية، فإن المحاليل المشبعة بالأكسجين المنحل تعمل على أكسدة أيونات التيتانيوم الثلاثية إلى أيونات التيتانيوم الرباعية.

2- هدف البحث وأهميته.

تهدف هذه الدراسة إلى إجراء توضع لأغشية نانوية رقيقة من أكسيد التيتانيوم المشاب بنسبة صغيرة من معدن الحديد على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L، انطلاقاً من المحاليل المائية لكلوريد التيتانيوم الثلاثي ومادة ايبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel)

(Resin) كمصدر لأيونات (Fe^{3+}, Fe^{2+}) أثناء المعالجة الحرارية للأغشية الرقيقة المحضرة، ودراسة هذه الأغشية الناتجة في مجال من درجات الحرارة (500-600°م). وينطوي هذا الموضوع تحت الحصول على مركبات جديدة بمواصفات مختلفة، بالإضافة إلى دراسة التحليل الطوري للأغشية الرقيقة الناتجة بالأشعة السينية (XPA:X-Ray Phase Analysis) وتحديد الأطوار الأحادية والمختلطة، ودراسة التغيرات البنيوية التي تطرأ على هذه المركبات بعد عملية التوضع، ودراسة طبيعة الروابط المختلفة باستخدام طيف رامان Raman spectroscopy، وطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR، ودراسة الخصائص الإلكترونية للأغشية الرقيقة المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS).

3- مواد البحث وطرقه.

3-1- تحضير العينات.

تحضير شرائح الفولاذ السبائكي: جرى تحضير شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المربعة الشكل قياس (1.5cm x1.5cm x1.5mm) من خلال عملية صقل الشرائح المراد طلاؤها باستخدام أوراق كربيد السيليكون SiC مختلفة الخشونة من P200 وحتى القياس P1000. بعد ذلك، جرى تنظيف العينات باستخدام جهاز تنظيف العينات العامل بالأمواف فوق الصوتية (Ultrasonic) وباستعمال محل الأسيتون لمدة 20 دقيقة عند درجة الحرارة 35 درجة مئوية، ثم غسل العينات بالماء المقطر والتجفيف. يتضمن التركيب الكيميائي لشرائح الفولاذ السبائكي S.S316L المستخدمة كركائز أثناء عملية الطلاء (نسبة وزنية%) ما يلي:

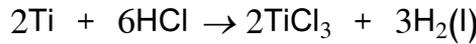
(C-0.03%,Cr-17.2%,Ni-10.2%,Mo-2.05%,Mn-1.3%,Si-0.3%,P-0.02%,S-0.003%, Fe balance). جرى اختيار الصنف S.S316L كركائز لتوضع الطلاء المراد اصطناعها لعدم وجود أي تحولات طورية أثناء المعالجة الحرارية لطبقة الطلاء المراد اصطناعها.

المواد: المواد المستخدمة في عملية الإصطناع هي معدن التيتانيوم عالي النقاوة (99.99)، ومادة إيبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin Type A) من نوع

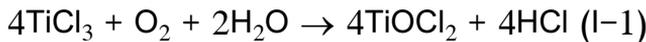
Mohm Chemical SDN.BHD is an ISO 9001 &) X'traseal® HCl (ISO14001 made in malaysia), وحمض كلور الماء المركز (Formic acid HCOOH Assay $\geq 95\%$) من شركة MERCK وحمض الفورميك (حمض النمل) (Ethylene glycol $C_2H_6O_2$ Assay) وإيتلين غليكول شركة Sigma-Aldrich (Dry Ammonia) من شركة Riedel-de Haen™ وأمونيا جافة (SCPSURECHEM PRODUCTS LIMITED) (NH₃.H₂O) (25%) من شركة (SCPSURECHEM PRODUCTS LIMITED) , وماء مقطر.

3-1-1- تحضير محلول الطلاء وتوضع مادة أكسيد التيتانيوم.

جرى توضع أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L انطلاقاً من المحاليل المائية لكلوريدات التيتانيوم الثلاثية $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ وذلك بإذابة قطع صغيرة من أسلاك معدن التيتانيوم عالي النقاوة (99.9%) كتلتها (0.478g) في كمية مقدارها (2.951g) من حمض كلور الماء المركز (37%) حتى مرحلة الانحلال التام عند درجة حرارة من (100-120°م) والحصول على محلول تركيزه (0.01M)، وفقاً للمعادلة رقم (I)[9].



تظهر كلوريدات التيتانيوم الثلاثية $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ بلون بنفسجي، يختفي هذا اللون تدريجياً بفعل التقادم نتيجة التعرض للهواء، ويتحول إلى اللون الأبيض بعد فترة شهرين تقريباً مروراً باللون الأصفر نتيجة لتشكل كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$. يُبين الشكل رقم (I-a) لون محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي المحضر حديثاً بالمقارنة مع المحاليل المتقدمة المعرضة للهواء- الشكل رقم (I-b) و تبين المعادلات رقم (I-1) و (I-2) مراحل تحول كلوريد التيتانيوم الثلاثي إلى كلوريد التيتانيوم الرباعي بوجود الهواء أو الأوكسجين المنحل مروراً بمركب أوكسي كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiOCl_2$ [10].

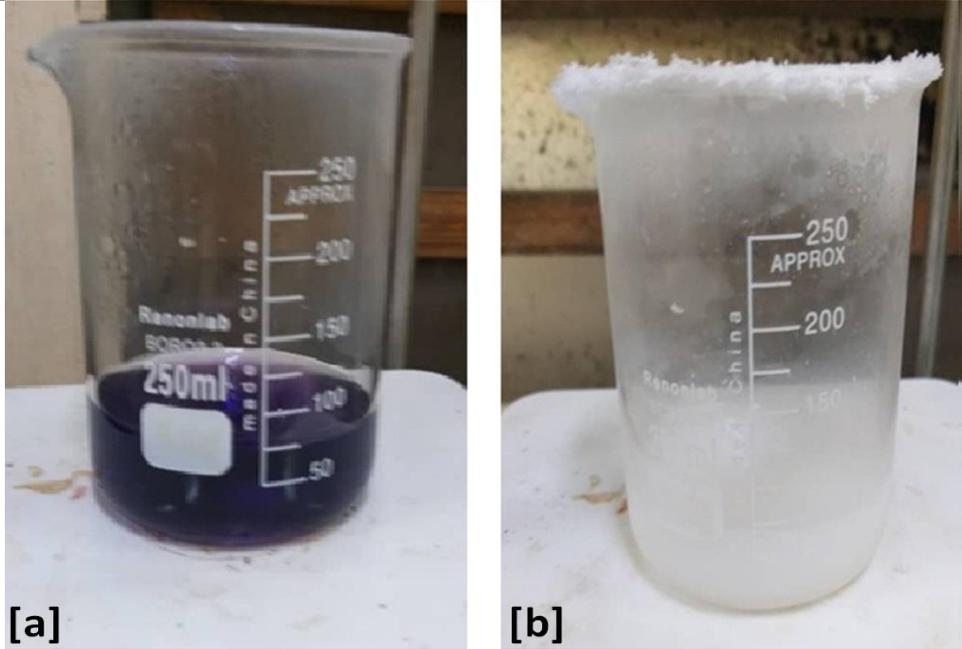


هذه المحاليل المتقادمة من كلوريدات التيتانيوم الرباعية يتم تعديلها بواسطة الأمونيا الجافة (تركيز 25%) وفقاً للمعادلة رقم (II) ، أو محلول ماءات الصوديوم المحضر بتركيز 1M وفقاً للمعادلة رقم (III) حتى القيمة (PH=7) لتشكيل هيدروكسيدات التيتانيوم الرباعية .



بعد ذلك، يُرشح الراسب لفصل هيدروكسيدات التيتانيوم الرباعية $\text{Ti}(\text{OH})_4$ المتشكلة مع تكرار عملية غسل الراسب بالماء المقطر. تتضمن المرحلة اللاحقة إعادة حل (بعثرة) هيدروكسيدات التيتانيوم الناتجة في حجم (50ml) من الماء المقطر مع إضافة كمية مكافئة من حمض النمل 0.04M، وكمية (1ml) من الإيثيلين غليكول مع التحريك المستمر عند درجات حرارة (80-90°م). وبعد تناقص حجم المحلول إلى النصف تقريباً، تُضاف كمية (0.5g) إيبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin type A) المذابة في حجم مقداره (20ml) من الإيثانول النقي إلى المحلول السابق (كل كمية مقدارها 0.5g من مادة إيبوكسي ريزين الفولاذ تحوي وسطياً 0.0935g (0.00167M) حديد حبيبي نقي)، وهنا، تجري عملية تبخير بطيئة عند درجة حرارة بين (80-90°م) باستخدام جهاز الأمواج فوق الصوتية حتى الحصول على محلول غرواني ذي لزوجة مناسبة لطلاء شرائح الفولاذ السباتكي S.S316L، وذلك بطريقة غمس (Dip-Coating) شرائح الفولاذ في المحلول الغرواني المحضر، ومعالجتها حرارياً عند الدرجة (100-110°م) لمدة عشر دقائق. تُكرّر العملية ثلاث مرات للحصول على تغطية كاملة لسطح الفولاذ السباتكي S.S316L، ثم تُعالج حرارياً عند درجات حرارة مختلفة وصولاً إلى درجتي الحرارة 500° و 600°م لمدة ساعة واحدة.

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية



الشكل رقم (1): لون محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ذي اللون البنفسجي (a) بالمقارنة مع المحاليل المتقادمة والعائدة لتشكل كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$ (b).

3-2- تجهيزات العمل والقياس.

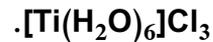
جرى الحصول على مخططات انعراج الأشعة السينية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع Philips Analytical طراز PW3710، ومجال مسح $(2\theta = 10.01^\circ$ إلى $79.99^\circ)$ بمعدل 0.02° في الثانية الواحدة، ومصعد من النحاس بطول موجة $\lambda_{Cu_{K\alpha 1}} = 1.54056 \text{ \AA}$. جرى توصيف المقطع العرضي، ومورفولوجيا سطح الطلاءات المحضرة باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) نوع XMU Czech Republic-TSCAN Vega II العامل عند استطاعة مقدارها 20KV. كما جرى دراستها باستعمال مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) - طراز Horiba Jobin Yvon Lab Ram HR، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع Jasco-FT-IR-5300 في المجال من $(400-4000 \text{ cm}^{-1})$ ، وجهاز الأشعة فوق البنفسجية من نوع UV-VISIBLE analytic jena SPECORD®200 plus في المجال $(190-1100 \text{ nm})$.

3-2-1- توصيف الأغشية الرقيقة.

في دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية، ومن أجل حساب المسافة بين المستويات البلورية (المسافة الشبكية) d_{hkl} ، وحساب ثابت الشبكة البلورية a ، جرى الاعتماد على قانون براغ (1) $(2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda)$ ، حيث تمثل الرموز λ : طول موجة الأشعة السينية، و θ : زاوية الانعراج الموافقة للقمم في مخطط انعراج الأشعة السينية (deg). كما جرى الاعتماد على العلاقة $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$ (2) بين المسافات الشبكية وثابت الشبكة البلورية التي تميز نمط تبلور الخلية العنصرية المكعبة (Cubic Cell) للفولاذ السباتكي S.S316L، ولمادة أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 ، والعلاقة $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ (3) $(a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ)$ ، المميزة لنمط تبلور الخلية الرباعية القائمة (Tetragonal cell) لمادة أكسيد التيتانيوم TiO_2 (طور الأناتاز Anatase Phase)، وأيضاً العلاقة (4) $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ $(a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ)$ ، المميزة لنمط تبلور الخلية السداسية (Hexagonal Cell) لمادة أكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3 ، والأكسيد المختلط المتشكل وفقاً للنسبة $(Fe_2Ti_3O_9=Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2)$. تمثل الرموز a, b, c : ثوابت الشبكة البلورية (A°)، و d_{hkl} : المسافة بين المستويات الذرية للبلورة (A°)، و h و k و l قرائن ميلر (Miller indices). جرى حساب أبعاد الحبيبات باستعمال علاقة ديبي-شيرر (Scherrer equation)، وهي $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$ (5)، حيث يمثل الثابت (0.9) ثابت شيرر (Scherrer constant)، و λ : طول موجة الأشعة السينية ($1.5406A^\circ$)، و β : عرض منتصف أقوى قمة في مخططات انعراج الأشعة السينية (FWHM : full-width at half maximum) مقدر بالراديان، و θ : زاوية الانعراج الموافقة لأقوى قمة في مخطط انعراج الأشعة السينية ($^\circ$)، و D : أبعاد الحبيبات [11-12](nm).

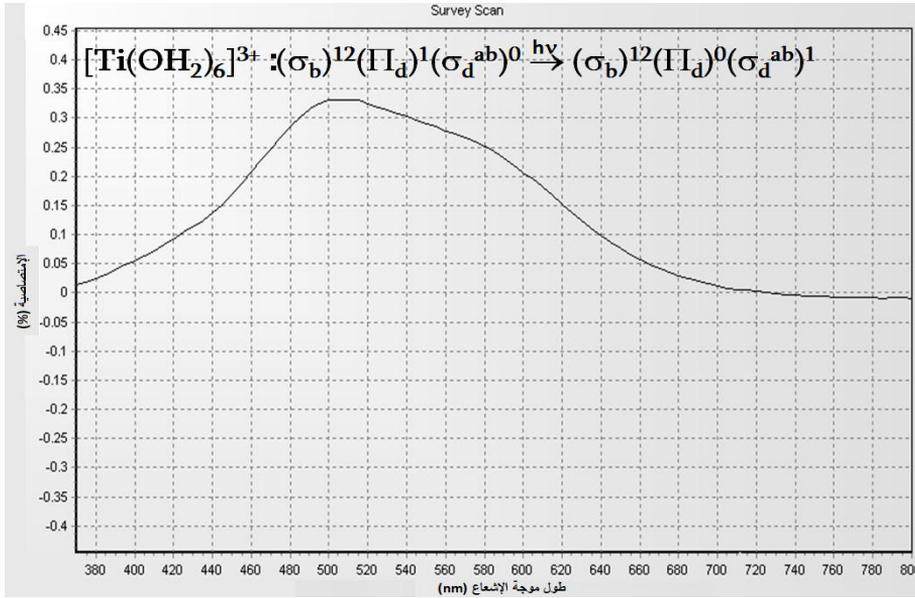
4- النتائج والمناقشة.

4-1- نتائج دراسة تلون المحاليل المائية لكلوريدات التيتانيوم الثلاثية



تُظهر دراسة طيف المحلول المائي المحضر حديثاً لكلوريد التيتانيوم الثلاثي عند (PH=0.5) باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية القريبة والمرئية (UV-VIS) في المجال من (380-800nm) عصابة امتصاص في المجال (500-520nm) عائدة إلى الانتقالات الإلكترونية :

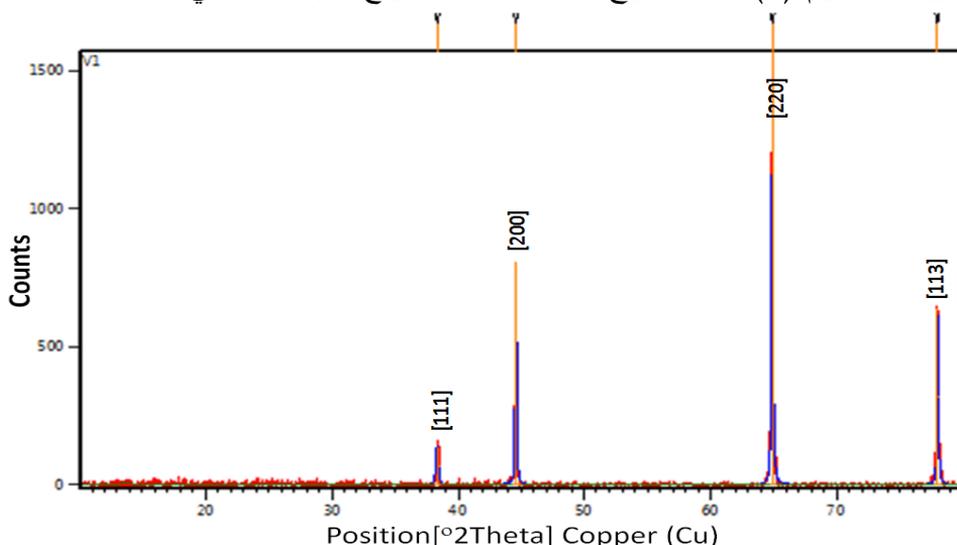
$(II_d)^1 \rightarrow (\sigma_d^{ab})^1$ انظر الشكل رقم (2). تتطلب إثارة الإلكترون وانتقاله من الحالة (II_d) إلى الحالة (σ_d^{ab}) امتصاص كم من الطاقة $\Delta E=hv$ يوافق إشعاع طول موجته في المجال (500-520nm)، أي أن المحاليل المائية $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ تمتص الأشعة الصفراء وتسمح بمرور الأشعة الزرقاء والحمراء. لذلك، تظهر هذه المحاليل بلون بنفسي. من جهة أخرى، تؤدي زيادة قيمة (PH) المحلول حتى (PH=3) إلى جعل لون المحلول داكناً بسبب تشكل معقدات ثنائية النوى من أيونات التيتانيوم الثلاثية Ti^{3+} المرتبطة بزمرة الأوكسو الجسرية كما في المعقد [9] $[Ti^{III}_2O(OH_2)_{10}]^{4+}$. الجدير بالذكر أن المحاليل المتقادمة العائدة لكلوريد التيتانيوم الرباعي لاتبدي أي امتصاصية في طيف الأشعة البنفسجية والمرئية (UV-VIS).



الشكل رقم (2): طيف الأشعة (UV-VIS) لمحلول كلوريد التيتانيوم $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ عند (PH=0.5).

4-2- نتائج دراسة بنية الفولاذ السبائكي S.S316L (قبل وبعد عملية الطلاء) ودراسة طبقة الطلاء من مادة أكسيد التيتانيوم باستخدام مطيافية انعراج الأشعة السينية (X Ray Diffraction).
4-2-1 نتائج دراسة بنية الفولاذ السبائكي 316L (قبل وبعد عملية الطلاء) بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD.

يُبيّن الشكل رقم (3) طيف انعراج الأشعة السينية لشرايح الفولاذ السبائكي S.S316L.



الشكل رقم (3): طيف انعراج الأشعة السينية لشرايح الفولاذ السبائكي S.S316L.

يُبيّن الجدول رقم (1) نتائج انعراج الأشعة السينية لشرايح الفولاذ السبائكي S.S316L.

الجدول رقم (1): نتائج انعراج الأشعة السينية لشرايح الفولاذ السبائكي

. S.S316L

No.	Relative Intensity (%)	Height (cts)	2θ (deg)	θ (deg)	FMWH β (deg)	d (Å°)
1	8.83	138.90	38.3428	19.1714	0.240000	2.34565
2	51.28	807.02	44.5945	22.29725	0.144000	2.03025
3	100	1573.84	64.9076	32.4538	0.144000	1.43547
4	40.53	637.81	77.9834	38.9917	0.144000	1.22424

تُظهر ركيزة الفولاذ السبائكي القمم الرئيسية في طيف انعراج الأشعة السينية عند الزوايا التالية: 38.3428° و 44.5945° و 64.9076° و 77.9834°، التي تقابل المستويات البلورية [111],[200],[220],[311] على الترتيب .

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

يؤدي تطبيق العلاقتين رقم (1) و(2) على الفولاذ السبائكي S.S316L إلى حساب قيمة ثابت الشبكة البلورية a من أجل كل قمة انعراج. ويبيّن الجدول رقم (2) كيفية استنتاج قرائن ميلر وحساب قيمة ثابت الشبكة البلورية للفولاذ السبائكي S.S316L. يُلاحظ من الجدول رقم (2) أن القيمة المحسوبة لثابت الشبكة البلورية لركيزة الفولاذ السبائكي ($a=4.0609A^\circ$) أكبر من القيمة النظامية للفولاذ السبائكي S.S316L، الذي يتمتع ببنية أوستنيتية FCC مع ثابت شبكة بلورية ($a = 3.585A^\circ$). وقد يكون هذا الاختلاف مرتبطاً بإمكانية تقسية سطح الفولاذ السبائكي بالنيتروجين (N_2) وفقاً للمرجع رقم [13].

الجدول رقم (2): دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي SS316L واستنتاج قرائن ميلر [hkl] انطلاقاً من زاوية الانعراج (θ).

θ (°)	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta/3$	$\sin^2\theta/4$	$\sin^2\theta/8$	$\sin^2\theta/11$	[hkl]	a (A°)
19.1714	0.10784	<u>0.03595</u>	0.02696	0.01348	0.0098039	[111]	4.0628
22.29725	0.14395	0.04798	<u>0.03599</u>	0.01799	0.01309	[200]	4.0605
32.4538	0.28796	0.09597	0.07199	<u>0.03599</u>	0.026178	[220]	4.0601
38.9917	0.39590	0.13197	0.09897	0.04949	<u>0.03599</u>	[311]	4.0603
Lattice constant $\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^4 a_i}{4} = 4.0609 A^\circ$							

بعد عملية توضع الأغشية الرقيقة ومعالجتها حرارياً، يُلاحظ في طيف انعراج الأشعة السينية في الشكل رقم (4) وجود ثلاث قمم قوية عند الزوايا 43.5414° و 50.74134° و 74.556214° ، المقابلة لقرائن ميلر (111) و(200) و(220)، والمسافات $2.0786A^\circ$ و $1.79927A^\circ$ و $1.271751A^\circ$ على الترتيب. تعود هذه القمم إلى ركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L الذي يتمتع بثابت شبكة بلورية ($a=3.59861A^\circ$) قريبة من القيمة النظامية ($a = 3.585A^\circ$)، أي أن المعالجة الحرارية لركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L المقسى بالنيتروجين عند الدرجتين 500° و 600° م تؤدي إلى إزالة أثر التقسية، أنظر الجدول رقم (3).

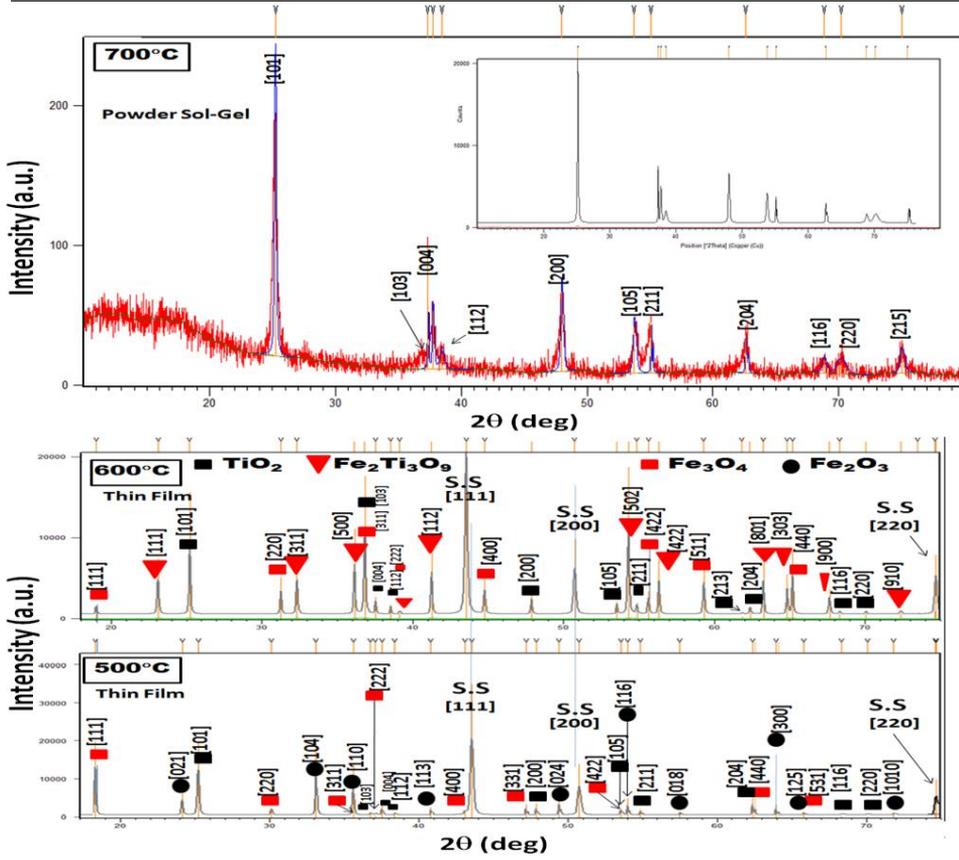
الجدول رقم (3) دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية لشرائح الفولاذ السبائكي SS316L بعد عملية الطلاء ومعالجتها حرارياً واستنتاج قرائن ميلر [hkl] انطلاقاً من زاوية الانعراج (θ) .

2θ (°)	θ (°)	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta/3$	$\sin^2\theta/4$	$\sin^2\theta/8$	[hkl]	a (Å)
43.54140	21.7707	0.137561	<u>0.045853</u>	0.0343904	0.0171952	[111]	3.60024
50.74134	25.37067	0.183588	0.061196	<u>0.0458972</u>	0.022948	[200]	3.59854
74.55621	37.27810	0.366853	0.122845	0.0917134	<u>0.0458567</u>	[220]	3.59705
Lattice constant $\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^3 a_i}{3} = 3.59861 \text{ Å}$							

4-2-2- نتائج دراسة طبقة الطلاء من مادة أكسيد التيتانيوم المحضرة على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند الدرجتين 500° و 600°م بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD.

يُبين الشكل رقم (4) طيف انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من أكسيد التيتانيوم المحضرة عند الدرجتين 500° و 600°م على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في تحضير هذه الأغشية، والمعالج عند الدرجة 700°م لمدة ساعة واحدة .

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9- Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية



الشكل رقم (4): طيف انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من أكسيد التيتانيوم المحضرة عند الدرجتين 500°C و 600°C على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في تحضير هذه الأغشية، والمعالج عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة.

تشير دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة عند الدرجة 500°C إلى وجود المركبات التالية: أكسيد الحديد الثلاثي $\alpha-Fe_2O_3$ (Hematite) وأكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 (Magnetite) وأكسيد التيتانيوم TiO_2 , يبين الجدول رقم (4) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد الثلاثي $\alpha-Fe_2O_3$ المتمتع بأبعاد خلية عنصرية قدرها $(a=b=5.0369\text{\AA}, c=13.7483\text{\AA})$ ، تُقارب أبعاد

الخلية العنصرية في البطاقة المرجعية رقم (PDF:01-089-0597) وهي
 . [14] ($a=b=5.039\text{\AA}, c=13.77\text{\AA}$)

الجدول رقم (4) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد الثلاثي
 $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة 500°م لمدة ساعة
 واحدة.

No	2θ (°)	$d(\text{\AA})$	hkl
1	24.128560	3.68548	[021]
2	33.052300	2.70800	[104]
3	35.543950	2.52367	[110]
4	40.564050	2.22218	[113]
5	49.458480	1.84136	[024]
6	53.930360	1.69876	[116]
7	57.953190	1.59004	[018]
8	63.979130	1.45404	[300]
9	65.998600	1.41436	[125]
10	71.831090	1.31318	[1010]

الجدول رقم (5) يبين نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد
 المغناطيسي للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 500°C الذي يتمتع ببنية مكعبة
 متمركزة الوجوه ومجموعة فراغية (S.G:Fd3m) مع أبعاد خلية
 عنصرية ($a=8.38986\text{\AA}$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية
 رقم (PDF:01-074-1909) وهي ($a=8.3900\text{\AA}$) [15].

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

الجدول رقم (5) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغناطيسي للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة 500°C لمدة ساعة واحدة .

No	2θ ($^\circ$)	$d(A^\circ)$	hkl
1	18.282500	4.85266	[111]
2	30.184800	2.96086	[220]
3	35.360690	2.53633	[311]
4	37.092190	2.42181	[222]
5	43.074850	2.09828	[400]
6	47.240060	1.92253	[331]
7	53.428230	1.71353	[422]
8	62.643350	1.48179	[440]
9	65.907110	1.41610	[531]

يبين الجدول رقم (6) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 500°C مع أبعاد خلية عنصرية ($a=b=3.8122A^\circ, c=9.56796A^\circ$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للطاقة المرجعية رقم (PDF:01-071-1168) وهي ($a=b=3.7971A^\circ, c=9.5790A^\circ$) وهي [16] .

الجدول رقم (6) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 500°C لمدة ساعة واحدة .

No	2θ ($^\circ$)	$d(A^\circ)$	hkl
1	25.209340	<u>3.52988</u>	[101]
2	36.859710	2.43655	[103]

3	و 37.571770	<u>2.39199</u>	[004]
4	و 38.328010	2.34652	[112]
5	و 47.671760	<u>1.90612</u>	[200]
6	و 53.143250	1.72205	[105]
7	و 54.759770	1.67497	[211]
8	و 62.209700°	1.49108	[204]
9	و 68.862490	1.36236	[116]
10	و 69.982860°	<u>1.34326</u>	[220]

تشير مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة و المعالجة عند الدرجة 600°C إلى وجود المركبات التالية : $Fe_2Ti_3O_9$ و أكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 و أكسيد التيتانيوم TiO_2 (طور الأنازاز) . يبين الجدول رقم (7) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية للمركب $(Fe_2O_3.3TiO_2)Fe_2Ti_3O_9$ ذي البنية البلورية السداسية Hexagonal والمجموعة الفراغية (P6322S.G)، مع أبعاد خلية عنصرية $(a=b=14.3514A^\circ, c= 4.6017A^\circ)$ تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF: 00-019-0635) وهي $(a=b= 14.3740A^\circ, c =)$ وهي $[4.5953A^\circ]$ [17].

الجدول رقم (7) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية للمركب $(Fe_2O_3.3TiO_2)Fe_2Ti_3O_9$ للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة 600°م لمدة ساعة واحدة .

No	2θ (°)	$d(A^\circ)$	hkl
1	23.112460	3.84516	[111]
2	32.268320	2.77198	[311]
3	36.104960	2.48573	[500]
4	39.119730	2.30083	[002]
5	41.238320	2.18739	[112]

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

6	54.296340	1.68817	[502]
7	56.273010	1.63346	[422]
8	63.273740	1.46854	[801]
9	64.856280	1.43648	[303]
10	67.754430	1.38191	[900]
11	72.35200	1.30500	[910]

يبين الجدول رقم (8) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 ذي البنية المكعبة مع أبعاد خلية عنصرية ($a=8.08682A^\circ$) تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF:00-026-1136) وهي ($a=8.0903A^\circ$) [18].

الجدول رقم (8) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 للغشاء الرقيق المحضر والمعالج حرارياً عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة .

No	2θ ($^\circ$)	$d(A^\circ)$	hkl
1	19.290630	4.59747	[111]
2	31.253830	2.85961	[220]
3	36.832730	2.43827	[311]
4	38.589670	2.33121	[222]
5	44.72050	2.02482	[400]
6	55.595530 و	1.65175	[422]
7	59.348320	1.55595	[511]
8	65.235380	1.42904	[440]

الجدول رقم (9) يبين نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم (طور الأنتاز) ذي البنية الرباعية القائمة (Tetragonal) والمجموعة الفراغية (S.G: $14_1/amd$)، مع أبعاد خلية عنصرية ($a=b=3.79702A^\circ, c=9.589A^\circ$)

تقارب أبعاد الخلية العنصرية للبطاقة المرجعية رقم (PDF:01-071-1168) وهي $[16] (a=b=3.7971\text{\AA}, c=9.5790\text{\AA})$.

الجدول رقم (9) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمركب أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) ذي البنية الرباعية القائمة للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 600°م لمدة ساعة واحدة.

No	2θ ($^\circ$)	$d(\text{\AA})$	hkl
1	25.19257	<u>3.53219</u>	[101]
2	36.83273	2.43827	[103]
3	37.48631	<u>2.39725</u>	[004]
4	38.58967	2.33121	[112]
5	47.87472	<u>1.89851</u>	[200]
6	53.5876	1.70881	[105]
7	54.87180	1.67182	[211]
8	61.99441	1.49574	[213]
9	62.57888	1.48317	[204]
10	68.21552	1.37369	[116]
11	70.09241	<u>1.34143</u>	[220]

أدرجت أبعاد الخلايا العنصرية للمركبات المشاهدة في طيف انعراج الأشعة السينية للغشاء الرقيق المحضر على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L والمعالج حرارياً عند الدرجتين 500°م و 600°م لمدة ساعة واحدة في الجدول رقم (10).

الجدول رقم (10): أبعاد الخلية العنصرية للمركبات المشاهدة في طيف انعراج الأشعة السينية عند المعالجة الحرارية للغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة 500°م و 600°م لمدة ساعة واحدة.

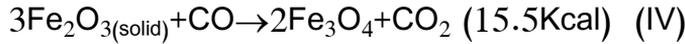
Compound	Unit cell parameters	
	500°C	600°C

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

TiO_2	$a=b=3.8122A^\circ, c=9.56796A^\circ$	$a=b=3.79702A^\circ, c=9.589A^\circ$
Fe_2O_3	$a=b=5.0369A^\circ, c=13.7483A^\circ$	-
Fe_3O_4	$a=8.38986A^\circ$	$a=8.08682A^\circ$
$Fe_2Ti_3O_9$	-	$a=b=14.3514A^\circ, c=4.6017A^\circ$

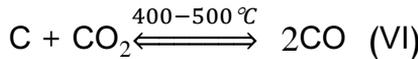
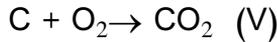
4-2-3- تشكيل مادة أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 في طبقة الطلاء من مادة أكسيد التيتانيوم المعالجة عند درجات حرارة 500°م و 600°م .

يعود السبب الرئيسي لتشكّل مادة أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 إلى إرجاع أكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3 بأحادي أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية:



يمكن أن ينشأ أحادي أكسيد الكربون الداخل في عمليات الإختزال وفقاً لمايلي:

ينتج عن احتراق الكربون بالأكسجين ثاني أكسيد الكربون CO_2 في درجات الحرارة المنخفضة، في حين لا يتشكل أول أكسيد الكربون حتى لو كانت كمية الأكسجين غير كافية، لكن الأمر يختلف عند ارتفاع درجة الحرارة، فعندما تصل درجة الحرارة إلى الدرجة ($400^\circ\text{م} - 500^\circ\text{م}$) (درجة حرارة معالجة طبقة الطلاء على الركازة)، يبدأ التفاعل بين الكربون وثاني أكسيد الكربون وفقاً للمعادلتين رقم (V) و (VI)، ويتشكل أحادي أكسيد الكربون [19].



من جهة أخرى، يخضع أكسيد الحديد المغنطيسي الناتج Fe_3O_4 بدوره لتفكك حراري بدءاً من درجة الحرارة 200°م مروراً بمركب الماغيميت $Maghemite (\gamma-Fe_2O_3)$ ، ويتشكل الهيماتيت عندما ترتفع درجة الحرارة فوق الدرجة 400°م ، وينتهي تفاعل التفكك بشكل كامل عند درجة حرارة 700°م ، وفقاً للمعادلة رقم (VII) [20] لا يلبث أن يتشكل أكسيد الحديد المغنطيسي (المغنيتيت) حتى يبدأ بالتفكك عند درجات الحرارة 500°م و 600°م .



تُبين دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة النتائج التالية:

أ - لا دليل في مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة على وجود أكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3 في الأغشية الرقيقة المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°C لمدة ساعة واحدة، وهذا ما يفسر تشكُّل المركب الوسطي غير المستقر $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ الناتج عن النسبة الاستكيومترية $(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$ ، بالإضافة إلى استبدال جزئي لأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم رباعية التكافؤ Ti^{4+} داخل الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 ، حيث يُلاحظ من خلال الدراسة ازدياد وتناقص في أبعاد الخلية العنصرية الأساسية لأكسيد التيتانيوم TiO_2 بدءاً من الدرجة 500°C . فعند هذه الدرجة، تكون أبعاد الخلية العنصرية المحسوبة من مخططات انعراج الأشعة السينية $(a=b=3.8122, c=9.56796 \text{ \AA})$ ، أما عند الدرجة 600°C ، تصبح الأبعاد المحسوبة $(a=b=3.79702, c=9.589 \text{ \AA})$ ، أي أنه يوجد ازدياد وتناقص طفيف في أبعاد الخلية العنصرية على الشكل التالي: كانت المسافة الشبكية لعائلة المستويات (101) (3.52988 \AA) عند الدرجة 500°C وأصبحت (3.53219 \AA) عند الدرجة 600°C وهذا بدوره يفرض ازدياداً على طول المحور c ، أي كانت المسافة الشبكية لعائلة المستويات (004) (2.39199 \AA) عند الدرجة 500°C ، وأصبحت (2.39725 \AA) عند الدرجة 600°C . في حين يكون التناقص للمسافة الشبكية لعائلة المستويات (200) من القيمة (1.90612 \AA) عند الدرجة 500°C إلى القيمة (1.89851 \AA) عند الدرجة 600°C ، وكذلك نجد هذا التناقص بالنسبة للمسافة الشبكية لعائلة المستويات (220) من القيمة (1.34326 \AA) إلى القيمة (1.34143 \AA) . يُبين حساب حجم الخلية العنصرية أن حجمها يتناقص بإزدياد درجة حرارة المعالجة، ويرتبط ذلك بالاختلاف الطفيف في أنصاف الأقطار الأيونية المستبدلة، $(r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.79 \text{ \AA}, r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.75 \text{ \AA})$.

ب- لا دليل على وجود أكسيد الحديد الثنائي ($Fe^{II}O$)، وحتى المركبات الوسيطة $Fe^{II}TiO_3$ ($Fe^{II}O:TiO_2$) والمركب Fe_2TiO_5 الناتج من النسبة ($Fe_2O_3:TiO_2$) في الأغشية الرقيقة المعالجة حرارياً عند الدرجتين $500^\circ C$ و $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة .

ت- تتزاح زاوية الانعراج لمركب أكسيد الحديد المغنطيسي Fe_3O_4 من أجل الغشاء الرقيق المحضر عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة نحو الزوايا الأكبر بالمقارنة مع الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة $500^\circ C$ لمدة ساعة واحدة، ويتوافق هذا مع نقصان ثابت الشبكة البلورية من القيمة ($a=8.38986A^\circ$) عند الدرجة $500^\circ C$ إلى القيمة ($a=8.08682A^\circ$) عند الدرجة $600^\circ C$. يتوافق هذا التناقص مع تناقص حجم الخلية العنصرية من القيمة $(A^\circ)^3 590.5601$ إلى القيمة $(A^\circ)^3 528.8509$ ويرتبط هذا بتفكك أكسيد الحديد المغنطيسي إلى الأكسيدين Fe_2O_3 و FeO مع ملاحظة عدم وجود الأكسيد FeO نتيجة الأكسدة الحرارية إلى أكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3 ، وهذا ما يتفق أيضاً مع الدراسة الطيفية لطيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة والمعالجة حرارياً عند الدرجتين $500^\circ C$ و $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة.

4-2-4- نتائج دراسة مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في عملية طلاء شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L والمعالج حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة $700^\circ C$ بواسطة انعراج الأشعة السينية XRD .

يبين الجدول رقم (11) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق هلام (Sol-Gel) لمادة أكسيد التيتانيوم ذي طور الأنازاز والمعالج حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة $700^\circ C$ مع أبعاد خلية عنصرية ($a=b=3.79168A^\circ, c=9.53232A^\circ$)، ويمكن ملاحظة تناقص حجم الخلية العنصرية لأكسيد التيتانيوم الرباعي مع زيادة درجة حرارة معالجة الغشاء الرقيق المحضر . الجدول رقم (11) نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق هلام (Sol-Gel) مادة أكسيد التيتانيوم الرباعي (طور الأنازاز) والمعالجة حرارياً لمدة ساعة واحدة عند الدرجة $700^\circ C$.

No	2θ ($^\circ$)	$d(A^\circ)$	hkl
1	25.221070	3.53118	[101]

2	37.325180	2.40723	[103]
3	37.750000 و	2.38308	[004]
4	38.467330 و	2.34028	[112]
5	47.988690 و	1.89584	[200]
6	53.752810 و	1.70536	[105]
7	55.096790 و	1.66690	[211]
8	62.629390 و	1.48332	[204]
9	68.807820 و	1.36443	[116]
10	70.164880 و	1.34133	[220]
11	75.013500 و	1.26621	[215]

، يُبيّن الجدول رقم (12) أبعاد الخلية العنصرية وحجمها وحجم حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 للأغشية الرقيقة المتوضعة عند درجات حرارة مختلفة 500°M و 600°M ، بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) المعالج عند الدرجة 700°M لمدة ساعة كاملة.

الجدول رقم (12): أبعاد الخلية العنصرية وحجمها وحجم حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي

TiO_2 للأغشية الرقيقة المعالجة عند درجات حرارة مختلفة.

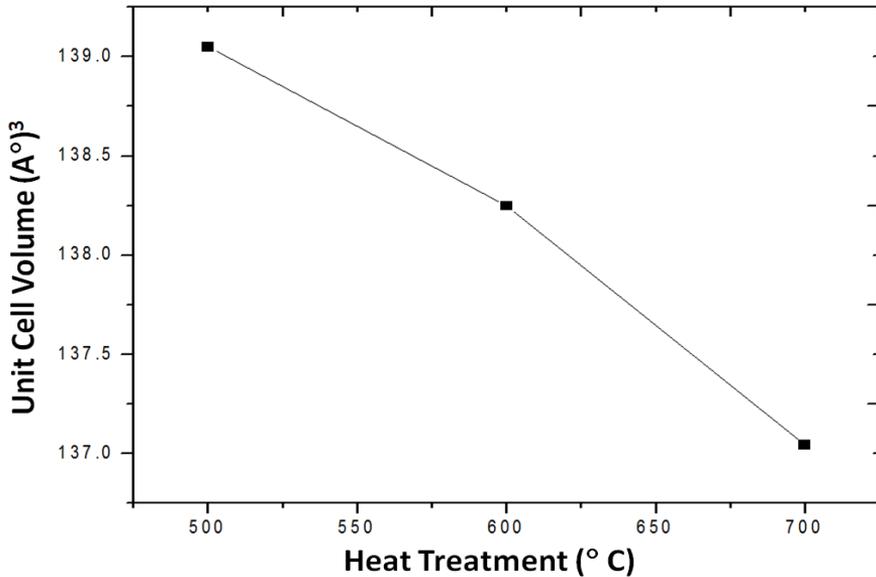
Heat temperature	(2 θ) (degree) [101]	FWHM (degree) (Radians)	D (nm)	a=b c (A°)	V (A°) ³
500°C (Thin Film)	25.209340	0.096000 0.001675	84.79	a=b=3.8122 c=9.56796	139.0499
600°C (Thin Film)	25.192570	0.072000 0.001256637	113.05	a=b=3.79702 c=9.589	138.248
700°C (Powder Sol- Gel)	25.221070	0.157440 0.002747846	51.70	a=b=3.79168 C=9.53232	137.0446

يثبت انخفاض حجم الخلية العنصرية باختلاف درجة حرارة المعالجة وجود أيونات الحديد الثلاثي في الشبكة البلورية لطور الأناتاز. يشير المرجع رقم [21] أنه لا يحدث تغير في قيمة

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

البارامتر a وإنما في قيمة البارامتر c فقط. ويتجلى هذا التغير في تناقص قيمة البارامتر c بإزدياد نسبة أيونات الحديد الثلاثي المستبدلة في الشبكة البلورية. بالمقابل، يشير المرجع رقم [22] الذي درس الجملة $(Fe-TiO_2)$ المحضرة عند تراكيز (1; 2; 3; 4; 5%) إلى أن التغير يحدث بالنسبة للبارامترين a و c معاً، ويزداد حجم الحبيبات من القيمة $9.7nm$ إلى القيمة $12.1nm$ من أجل النسب الوزنية من (1→4%). أما من أجل النسبة الوزنية (5%)، يتناقص حجم الحبيبات إلى القيمة $10.6nm$ من جهة أخرى، يشير المرجع رقم [8] إلى أن حجم حبيبات الأناز في الجملة المحضرة (TiO_2-xFe) ، حيث ($x=0; 0.1; 0.6; 1.2; 3.0; 6.0; 10.0\%$) يتناقص مع زيادة نسبة أكسيد الحديد الثلاثي.

يُبين الشكل رقم (5) تناقص حجم الخلية العنصرية لأكسيد التيتانيوم TiO_2 نتيجة استبدال أيونات الحديد الثلاثي بأيونات التيتانيوم في الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم لكل من الأغشية الرقيقة المحضرة عند الدرجتين $500^\circ C$ و $600^\circ C$ ومسحوق Sol-Gel المعالج حرارياً عند الدرجة $700^\circ C$ لمدة ساعة واحدة .



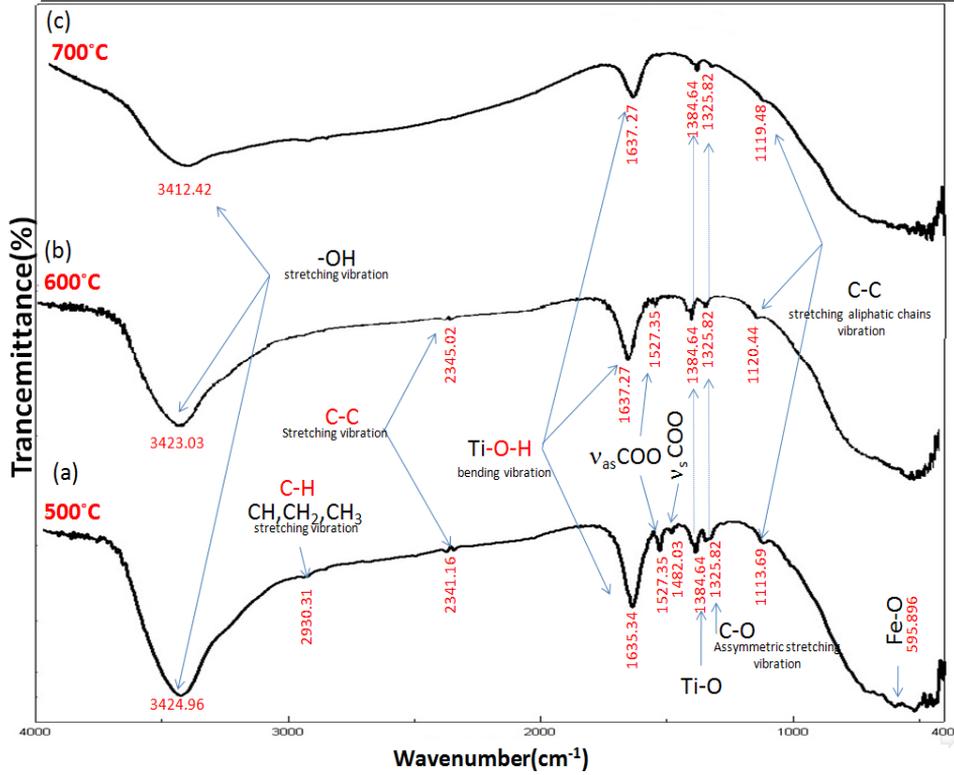
الشكل رقم (5):تغير حجم الخلية العنصرية للأنتاز نتيجة استبدال أيونات الحديد ثلاثية التكافؤ Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم الرباعية التكافؤ Ti^{4+} في الأغشية الرقيقة المحضرة عند الدرجتين $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ بالمقارنة مع مسحوق Sol-Gel المعالج حرارياً عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة .

تشير أبعاد حبيبات أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 (51.7- 113.05 nm) للأغشية الرقيقة المتوضعة عند درجات حرارة مختلفة $500^{\circ}C$ و $600^{\circ}C$ ولمسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المعالج عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة إلى الطبيعة النانومترية لهذه الأغشية. لا تُبين دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية لمسحوق Sol-Gel المعالج حرارياً عند الدرجة $700^{\circ}C$ لمدة ساعة كاملة أية قمم انعراج مرتبطة بأكسيد الحديد المغناطيسي Fe_3O_4 ، أو بالمركب الوسطي $Fe_2Ti_3O_9$ ، أو حتى وجود فراغات أو كسجينية ناتجة عن الاستبدال الكلي لأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} بأيونات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} في الشبكة البلورية للأنتاز.

4-2-5- دراسة مساحيق طبقة الطلاء من مادة أكسيد التيتانيوم باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

يُبين الشكل رقم (6) طيف الأشعة تحت الحمراء في المجال من $(400-4000cm^{-1})$ لمساحيق عينات أكسيد التيتانيوم المحضرة بتقنية (Sol-Gel) والمعالجة عند درجات حرارة مختلفة ($700,600,500^{\circ}C$) لمدة ساعة واحدة.

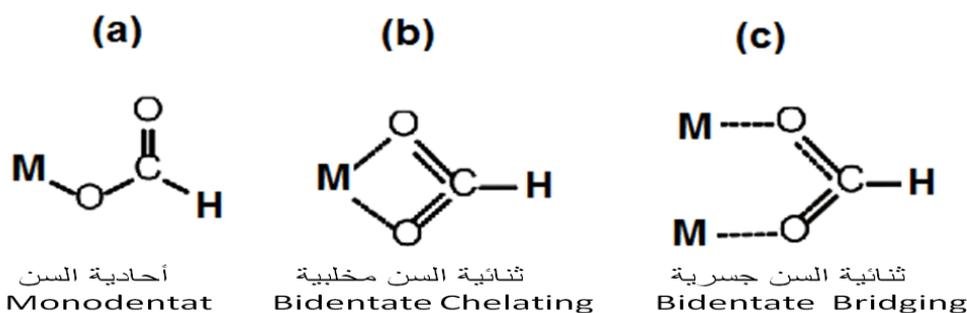
تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية



الشكل رقم (6): طيف الأشعة تحت الحمراء لمساحيق طبقة الطلاء من مادة أكسيد التيتانيوم المحضرة بتقنية (Sol-Gel) والمعالجة عند درجات حرارة (700,600,500°C) لمدة ساعة واحدة.

تظهر في المجال ($2800-3600\text{cm}^{-1}$) عصابة امتصاص عائدة إلى اهتزاز امتطاط (Stretch Vibrations) المجموعة الهيدروكسيلية (-OH)، حيث تُلاحظ العصابات $3424.96(65.2\%)$ - $3423.03(62.8\%)$ - $3412.42(49.5\%)\text{cm}^{-1}$ في العينات رقم (a, b, c) على الترتيب، وتتناقص شدتها بارتفاع درجة الحرارة. تشير عصابة الإمتصاص ($2341-2345\text{cm}^{-1}$) إلى اهتزاز الإمتطاط المتناظر للرابطة (C-C) [23]، وتشير عصابات الإمتصاص عند ($1635.34-1637.27-1637.27\text{cm}^{-1}$) إلى إهتزاز انحناء الرابطة Ti-OH العائدة إلى امتزاز الماء على سطح أكسيد التيتانيوم TiO_2 . ترتبط عصابات الامتصاص في المجال من 400 إلى 700cm^{-1} باهتزاز امتطاط الرابطة Ti-O [23]. كما

ترتبط العصابات عند ($1113.69, 1120.44, 1119.48 \text{cm}^{-1}$) باهتزاز امتطاط الرابطة (C-C) للزمرة الأليفاتية العائدة لمادة الايبوكسي، وياهتزاز امتطاط غير متناظر للرابطة (C=O) العائدة للزمرة الكربوكسيلية عند (1325cm^{-1}) [24]. تشير عصابة امتصاص عند 1527.35 للعينتين (a) و (b) المعالجتين عند درجتى حرارة 500°C و 600°C على الترتيب ، إلى اهتزاز امتطاط غير متناظر للمجموعة الكربوكسيلية العائدة لزمرة حمض الفورميك (as) (COO)_v [25]، في حين تشير عصابة الإمتصاص عند (1482.03cm^{-1}) إلى اهتزاز امتطاط متناظر للمجموعة الكربوكسيلية (COO)_s [26]. ومن المعروف أن زمرة الكربوكسيلات -COOH العائدة لحمض الفورميك (حمض النمل) المستخدم كمرتبطة مخليية أثناء عملية الإصطناع يمكن أن تتساند مع الشاردة المعدنية بثلاث طرائق كما في الشكل رقم (7).

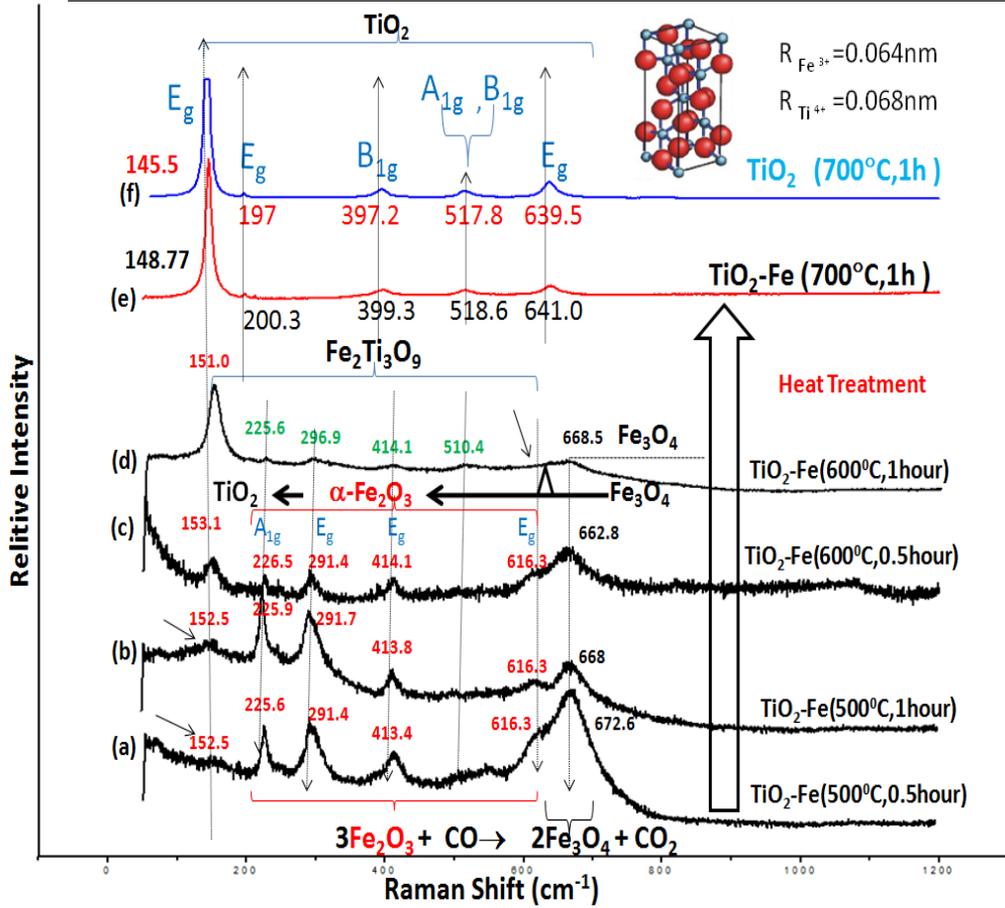


الشكل رقم (7): كيفية تساند شارة حمض الفورميك HCOO^- مع الشاردة المعدنية M^n

4-2-6- دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من مادة أكسيد التيتانيوم باستخدام مطيافية رامان (Raman Spectroscopy).

يُبين الشكل رقم (8) طيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$) عند الدرجتين 500°C و 600°C بمعدل نصف ساعة وساعة كاملة (a) و (b) و (c) و (d)، بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المشاب بأيونات الحديد الثلاثي (e) وغير المشاب (f) والمعالج عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة.

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $\text{TiO}_2(\text{Fe})\text{-Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9\text{-Fe}_3\text{O}_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية



الشكل رقم (8) طيف رامان للأغشية الرقيقة المحضرة من الجملعة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$) عند الدرجتين 500°C و 600°C بمعدل نصف ساعة وساعة و (a) و (b) و (c) و (d) بالمقارنة مع مسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المشاب بأيونات الحديد الثلاثي (e) وغير المشاب (f) والمعالج عند الدرجة 700°C لمدة ساعة واحدة .

تُبين دراسة الأغشية الرقيقة المحضرة من الجملعة ($\text{TiO}_2\text{-Fe}$) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L عند درجات حرارة 500°C و 600°C لمدة نصف ساعة وساعة كاملة وجود عصابات امتصاص عند (145.5 و 148.77 و 151.0 و 152.5 و 153.1) سم^{-1} تشير إلى اهتزاز امتطاط متناظر للرابطة O-Ti-O [27]. كما تشير القمم عند (225.6 و 291.4 و 413.4

و 616.3) سم⁻¹ إلى أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت $\alpha\text{-Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$) الذي يملك عصابتين عند (498 - 225) سم⁻¹ من النمط A_{1g} وخمس عصابات عند القيم (-412-299-293-247-613) سم⁻¹ من النمط Eg. تشير القمة عند 662.8-672.6 سم⁻¹ إلى مركب أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe^{II}Fe^{III}O₄ Magnetite - Spinel group). من الواضح عدم وجود طور الفوستيت (FeO Wustite) عند (450-650) سم⁻¹ [28] المتشكل أثناء عملية تفكك المغنيتيت، وهذا ما تؤكدته دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة. يمكن ملاحظة تناقص شدات القمم الرئيسية العائدة للمركبات Fe₃O₄ و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ على حساب الازدياد في شدة القمة E_g العائدة لطور الأنازاز، وذلك من أجل طبقة الطلاء المعالجة عند الدرجة 600°م لمدة ساعة كاملة (حيث يحدث استبدال جزئي لأيونات الحديد Fe³⁺ بأيونات التيتانيوم Ti⁴⁺). أيضاً، يؤكد اختفاء القمة 616.3 سم⁻¹، وظهور القمة الجديدة 510.4 سم⁻¹ على تشكل الأكسيد المختلط Fe₂Ti₃O₉ الناتج من النسبة (Fe₂O₃.3TiO₂). وتبين متابعة تسخين مسحوق الهلام (Sol-Gel) المستخدم في عملية الطلاء إلى درجة الحرارة 700°م لمدة ساعة واحدة وجود القمم الرئيسية العائدة لطور الأنازاز فقط، مع وجود انزياحات بالمقارنة مع مركب أكسيد التيتانيوم غير المشاب. ويرتبط ذلك بإمكانية حدوث استبدال كلي لأيونات الحديد Fe³⁺ بأيونات التيتانيوم Ti⁴⁺ في البنية الرباعية القائمة لمركب الأنازاز، حيث يلاحظ أن الانزياحات الأساسية قد أصبحت عند (641.0 ; 518.6 ; 399.3; 200.3; 148.77) سم⁻¹، وذلك بالمقارنة مع قمم أكسيد التيتانيوم (طور الأنازاز) غير المشاب عند (639.5; 517.8; 397.2; 197; 145.5) سم⁻¹ [29]. تمثل القمة 517.8 سم⁻¹ ثنائية الوضعين ($A_{1g}+B_{1g}$) انظر الشكل رقم (8).

4-2-7- دراسة الخصائص الالكترونية لمساحيق أكسيد التيتانيوم المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة المعالجة حرارياً عند الدرجتين عند الدرجتين 500° و 600° م لمدة ساعة كاملة باستخدام مطيافية الأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-VIS).

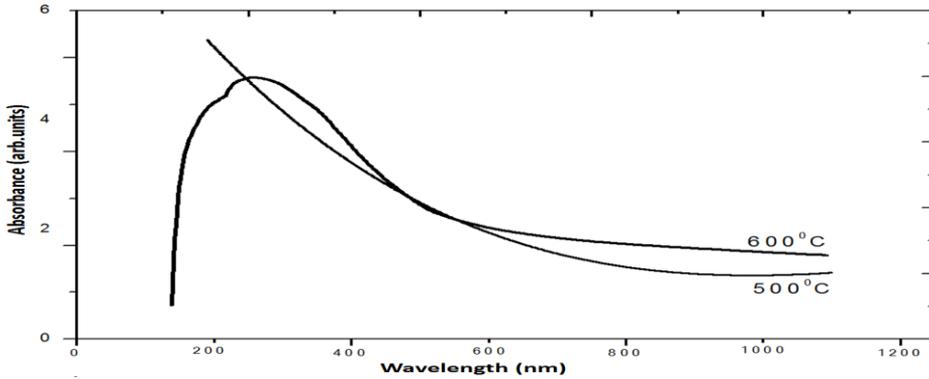
تقدم مطيافية الأشعة المرئية- فوق البنفسجية في المجال (200-800nm) معلومات مفيدة عن قيمة الفجوة الطاقية (Energy band gap E_g) للأجسام الصلبة، التي تمثل الفرق الطاقى بين أعلى عصابة التكافؤ وأسفل عصابة الناقلية، ويُعبّر عنها غالباً بالإلكترون فولت (eV)، وتُحسب انطلاقاً من علاقة Tauc's التي تربط بين معامل الامتصاصية α وطاقة الفوتون الوارد $h\nu$ وفقاً للعلاقة رقم (VIII) من أجل الإنتقالات المباشرة المسموحة (direct bandgap)، والعلاقة رقم (IX) من أجل الانتقالات غير المباشرة المسموحة (indirect bandgap) [30].

$$\alpha \cdot hv = A_1(hv - E_g)^{0.5} \text{ (VIII)}, \quad \alpha \cdot hv = A_2(hv - E_g)^2 \text{ (IX)}$$

حيث يشير الرمز h إلى ثابتة بلانك، و ν إلى تردد الإشعاع، و A إلى ثابتة تناسب. يحسب معامل الإمتصاصية α من العلاقة $\alpha = 2.303 \log(T/d)$ ، حيث يشير الرمز d إلى طول الحجرة (cuvette) التي توضع فيها العينة، و T إلى النفاذية.

تُظهر دراسة طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لمسحوق هلام (Sol-Gel) المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة انزياحاً نحو الأطوال الموجية الأكبر (انزياح نحو الأحمر Red Shift) عند الإنتقال من درجة الحرارة 500°C إلى درجة الحرارة 600°C ، ويرتبط ذلك بإمكانية إدخال أيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} في الشبكة البلورية لأكسيد التيتانيوم ($Fe^{3+}-TiO_2$)، حيث يُسهم ذلك في تعديل بنية العصابات الطاقية. وقد أظهرت عينات من أكسيد التيتانيوم المشابة بأيونات الحديد الثلاثي استجابة في مجال الضوء المرئي، وذلك بزيادة تركيز أيونات الحديد الثلاثية المستبدلة. ويعود ذلك إلى التضييق الحادث في الفجوة الطاقية نتيجة امتلاك أيونات الحديد الثلاثي مداراً نصف ممتلئ ($3d^5$)، ولأن الانتقالات الإلكترونية المحتملة هي الإنتقالات الإلكترونية ($d-d$) لأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} (${}^2T_g \rightarrow {}^2A_g, {}^2T_{1g}$) أو إنتقالات تحويل الشحنة بين أيونات الحديد الثلاثية المتداخلة التي تمثل منطقة الناقلية ($Fe^{3+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+} + Fe^{2+}$). وتتواجد هذه الانتقالات في المجال (480-530nm)، ويمكن تمييز الانتقالات الإلكترونية CB، وهي إنتقالات إلكترونية مثارة من أيونات الحديد الثلاثي إلى أكسيد التيتانيوم، في المجال (-350

(455nm). تمثل هذه الحالات الإلكترونية فعل إلكترون (e^-) وثقب (h^+)، أي أن عدد المستويات المشابهة أعلى منطقة التكافؤ وأخفض منطقة الناقلية تجعل الفجوة الطاقية تنزاح بقوة في عمق المنطقة المحظورة لأكسيد التيتانيوم TiO_2 [21]. يُبين الشكل رقم (9) طيف UV-VIS لمسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة للجملة (TiO_2-Fe) ، والمعالج حرارياً عند الدرجتين 500 و600°م لمدة ساعة كاملة، والمحضر عند تركيز 1% في الإيتلين غليكول.

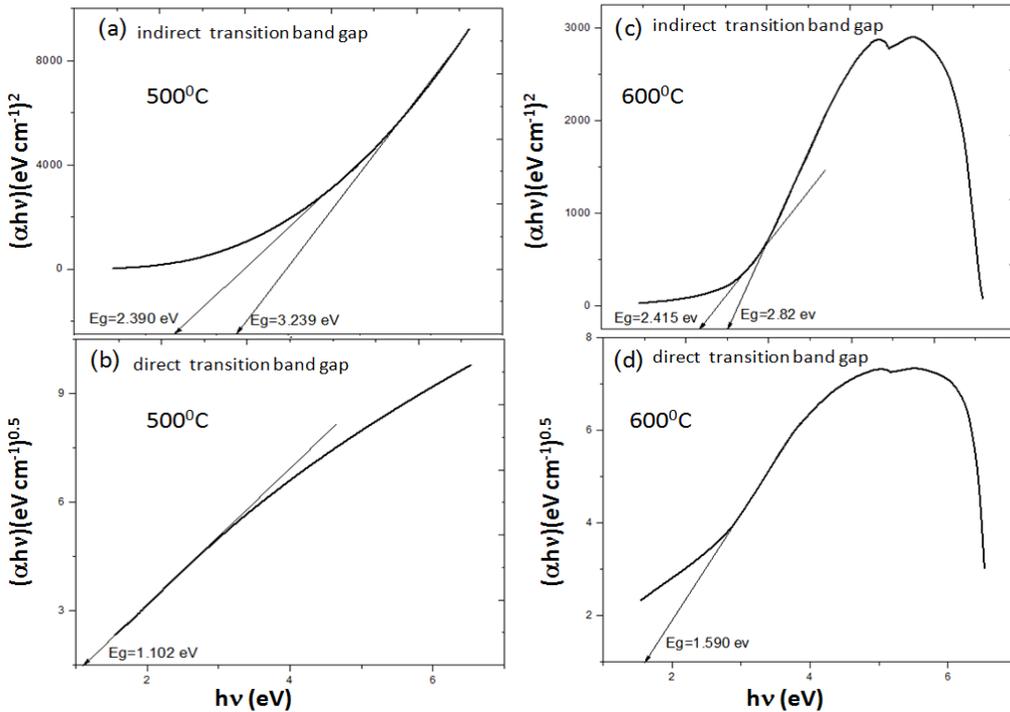


الشكل رقم (9): طيف UV-VIS لمسحوق هلام (Sol-Gel) أكسيد التيتانيوم المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة للجملة (TiO_2-Fe) ، والمعالج حرارياً عند الدرجتين 500 و600°م لمدة ساعة كاملة، والمحضر بتركيز 1% في الإيتلين غليكول.

لدى حساب قيمة الفجوة الطاقية E_g للانتقالات غير المباشرة المسموحة عند درجة الحرارة 500°م، يتبين وجود فجوتين طاقتين، الأولى عند القيمة (3.239eV)، وهي قريبة من القيمة المرجعية المذكورة في النشرات العلمية (3.23eV) [31]، وتشير إلى قيمة الفجوة الطاقية العائدة إلى أكسيد التيتانيوم- الأناز، مقابل امتلاك أكسيد التيتانيوم البلوري قيمة أكبر من (3.4eV)، أما القيمة الثانية (2.390eV)، فهي تشير إلى قيمة الفجوة الطاقية لأكسيد الحديد الثلاثي Fe_2O_3 ، بالمقارنة مع القيمة (2.3eV) في المرجع [32]. من أجل الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة 600°م، تصبح الإنتقالات غير المباشرة المسموحة العائدة لأكسيد التيتانيوم

المشاب بأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} عند (2.82ev)، وهي تتوافق مع القيمة المماثلة في المرجع [7]. تشير قيمة الفجوة (2.415ev) إلى الأكسيد المختلط $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ، وتتزاح نحو القيم الأعلى (2.390ev) بالنسبة لأكسيد الحديد الثلاثي $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نتيجة ارتباط ثلاث جزيئات من أكسيد التيتانيوم مع جزيء واحد من أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت) في الأوكسيد المختلط . $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ تكون فجوة الإنتقالات المباشرة المسموحة (1.102ev) عند الدرجة 500م°، وتصبح (1.590ev) عند الدرجة 600م°.

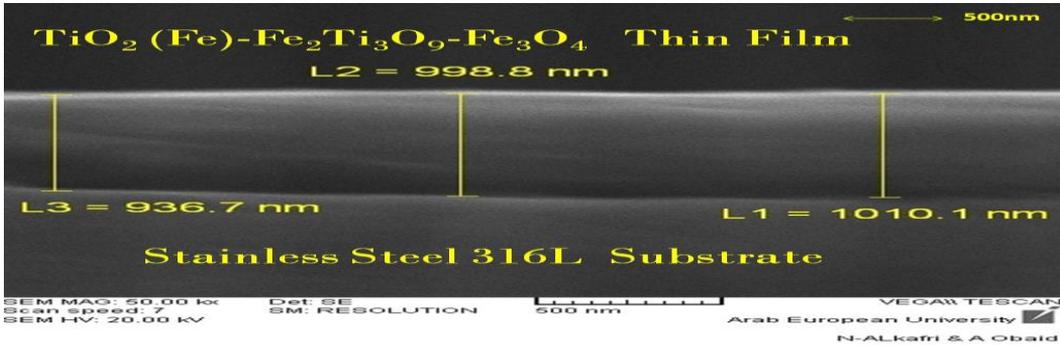
يعطي الشكل رقم (10) قيمة الفجوة الطاقية المحسوبة بطريقة $Tauc$ للإنتقالات غير المباشرة المسموحة (a,c) و المباشرة المسموحة (b,d) لأغشية أكسيد التيتانيوم الرقيقة المتوضعة انطلاقاً من مسحوق هلام (Sol-Gel) المعالج عند الدرجتين 500 و 600 م° لمدة ساعة كاملة.



الشكل رقم (10): قيمة الفجوة الطاقية المحسوبة بطريقة Tauc للإنتقالات غير المباشرة المسموحة (a,c) و المباشرة المسموحة (b,d) لأغشية الرقيقة المتوضعة , انطلاقاً من مسحوق Sol-Gel المعالج عند الدرجتين 500° و 600°م لمدة ساعة كاملة.

4-2-8- دراسة أغشية أكسيد التيتانيوم الرقيقة المحضرة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة EDX.

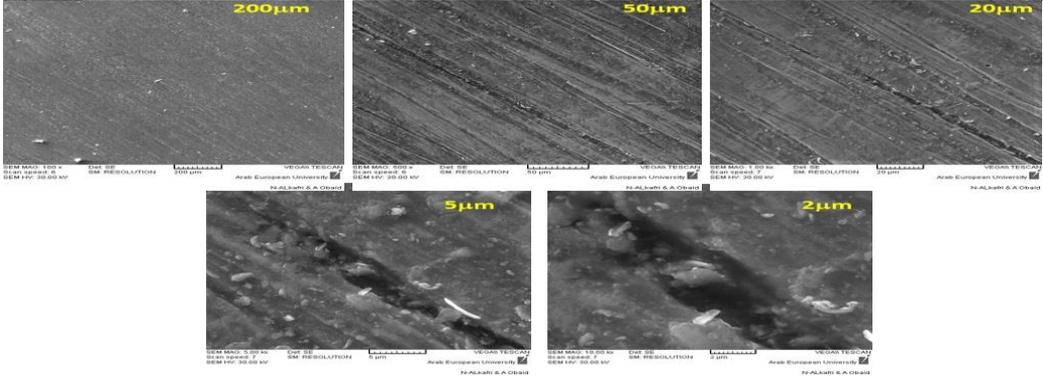
يُبين الشكل رقم (11) المقطع العرضي (cross section) لغشاء أكسيد التيتانيوم الرقيق المحضر مع سماكة وسطية تقارب (1μ) على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L.



الشكل رقم (11): المقطع العرضي للغشاء الرقيق المحضر من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على شرائح الفولاذ السبائكي S.S316L باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح SEM .

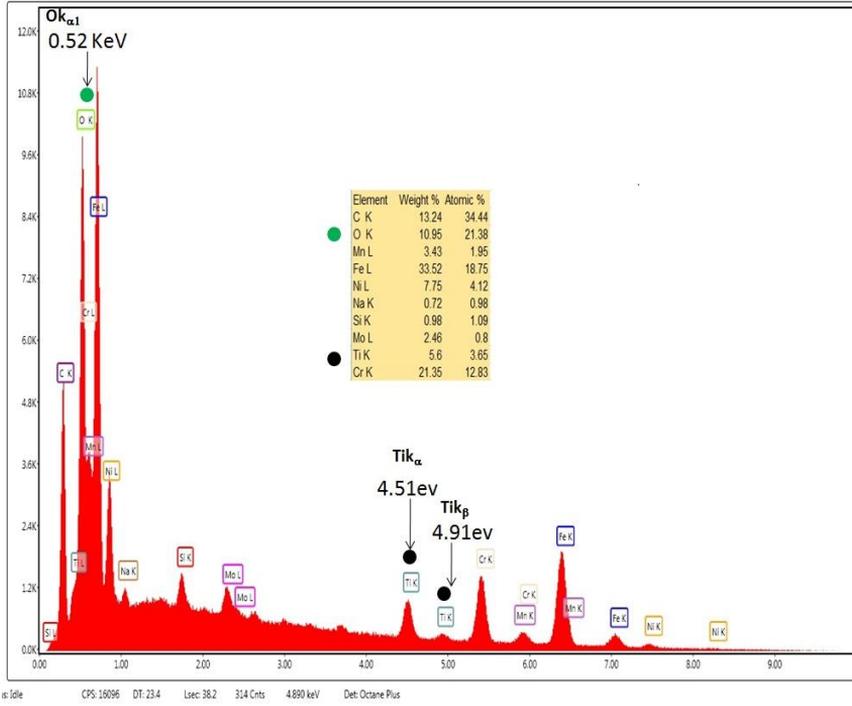
ويُبين الشكل رقم (12) مورفولوجيا سطح غشاء أكسيد التيتانيوم الرقيق المحضر من أجل الأبعاد (200; 50; 20; 5; 2μ).

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9- Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S 316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية



الشكل رقم (12): مورفولوجيا سطح غشاء أكسيد التيتانيوم الرقيق المحضر عند الدرجة 600°م لمدة ساعة واحدة من أجل الأبعاد (200; 50; 20; 5; 2µ) باستخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح SEM .

يُبين التركيب العنصري لسطح الغشاء الرقيق وجود عنصر التيتانيوم الموافق للانتقالين TiK_{α} و TiK_{β} المقابلين للقيمتين 4.51keV و 4.91keV على الترتيب [33]، والانتقال $K_{\alpha 1}$ الموافق لعنصر الأكسجين المقابل للقيمة 0.52keV [34] والعائد لأكسيد التيتانيوم وأكسيد الحديد المغناطيسي . بالإضافة إلى عنصر الحديد الداخل في الجملة (TiO_2-Fe) ، تظهر في طبقة الطلاء المدروسة عناصر أخرى هي (Mo,Cr,Ni,Mn,Si) ترتبط بركيزة الفولاذ السبائكي S.S316L انظر الشكل رقم (13).



الشكل رقم (13): التحليل العنصري باستخدام تقنية EDX لسطح الغشاء الرقيق المحضر من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L.

5- الاستنتاجات والتوصيات.

جرى في هذا العمل توضع أغشية نانوية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2O_3-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S316L بسماكة 1μ انطلاقاً من المحلول المائي لكلوريد التيتانيوم الثلاثي $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$ ومادة ايبوكسي ريزين الفولاذ (Epoxy Steel Resin) وحمض الفورميك كمثبت أثناء عملية الاصطناع. بيّنت دراسة انعراج الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة وجود الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2O_3-Fe_3O_4$ من أجل الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة $500^\circ C$ لمدة ساعة واحدة، والأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ من أجل الأغشية المعالجة حرارياً عند الدرجة $600^\circ C$ لمدة ساعة واحدة. تؤكد دراسة الأغشية الرقيقة

تحضير أغشية رقيقة من الأكاسيد $TiO_2(Fe)-Fe_2Ti_3O_9-Fe_3O_4$ على سطح الفولاذ السبائكي S.S
316L ودراسة بعض خصائصها الفيزيائية

باستخدام مطيافية رامان وجود المركبات السابقة بالإضافة إلى وجود استبدال جزئي لأيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} في الشبكة البلورية للأنتاز بدءاً من الدرجة $500^\circ C$.
يُنصح بدراسة طلاء أكسيد التيتانيوم TiO_2 على سطوح المعادن الحديدية المعرضة للتآكل أو التحات لأهمية مادة التيتانيا في التخفيف من مادة الصدأ، وزيادة مقاومة السطوح المعدنية لعوامل التآكل. يمكن التغلب على الكمية الفائضة من مادة أكسيد الحديد الثلاثي التي تظهر في طبقة الطلاء الأولى التي لا يحدث فيها استبدال كلي مع أيونات التيتانيوم الرباعية لطور الأنتاز بإجراء طلاءات متعددة من محلول هلام (Sol-Gel) الخاص بمادة أكسيد التيتانيوم على سطح طبقة الطلاء التي تظهر فيها مادة أكسيد الحديد الثلاثي مع المعالجة الحرارية لدرجات حرارة تتراوح بين $(500^\circ C$ إلى $600^\circ C)$.

6- المراجع.

- [1]–Thomas. H, Jack. S, Bernd.O, 2006 Sol–gel alumina coatings on stainless steel for wear protection, J Sol–Gel Sci Tech , 38(2), 179–184. doi:10.1007/s10971–006–6470–7
- [2]–Irina. S , Stancho. Y , Lyuben. L , Sasho.V, Vladimir. B , and Bojidar. J, 2018 Preparation of sol–gel SiO₂ coatings on steel and their corrosion resistance , MATEC Web of Conferences, 145, 05011
<https://doi.org/10.1051/matecconf/201814505011>
- [3]–Balamurugan.A,Kannan.S, Rajeswari.S, 2005 Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol–gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid ,Materials Letters , 59(24–25), 3138–3143. doi:10.1016/j.matlet.2005.05.036
- [4]–Greenwood. Norman N, Earnshaw. Alan, 1984– Chemistry of the Elements. Oxford, Pergamon Press, pp. 1117–19. ISBN 978–0–08–022057–4.
- [5]–Kais. E, Atef A.; Stefano. L, Latifa .B, Elio .G., Mohamed. K, 2012 Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped TiO₂ nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination, Journal of Alloys and Compounds, 541(none), 421–427. doi:10.1016/j.jallcom.2012.07.010

[6]–Sanyuan.Z, Wenhan.L,Shiqiang.W, Chongzheng.F, Yuzhi.L, 2007

Local Structure around Iron Ions in Anatase TiO_2 ,AIP Conference

Proceedings,882, 253–255. <https://doi.org/10.1063/1.2644492>

[7]–Rojviroon. T, Laobuthee. A, Sirivithayapakorn. S, 2012 Photocatalytic Activity of Toluene under UV–LED Light with TiO_2 Thin Films.

International Journal of Photoenergy, Volume 2012, Article ID 898464, 1–

8 . doi:10.1155/2012/898464

[8]–Ambrus.Z, Balazs.N, Alapi.T, Wittmann.G, Sipos.P, Dombi.A,Mogyorosi.K, 2008 Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)–doped TiO_2 prepared from TiCl_3 , Applied Catalysis B: Environmental 81 , 27–37.

doi:10.1016/j.apcatb.2007.11.041

[9]–Cassaignon.S, Koelsch.M, Jolivet.J.P, 2007 From TiCl_3 to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68 , 695–700.

[10]– Akhmetov .N,S1983 – General and Inorganic Chemistry. Mir Publishers,670p.

[11]–Theivasanthi.T and Alagar.M, 2012 Electrolytic Synthesis and Characterizations of Silver Nanopowder ,Nano Biomedicine and Engineering,4(2),58–65.DOI: 10.5101/NBE.V4I2.P58–65

[12]–CHANG.Y,WANG.H ,ZHU.Q ,LUO.P, ,DONG.S , 2013 Theoretical calculation and analysis of ZrO_2 spherical nanometer powders , Journal of Advanced Ceramics , 2(1):21–25 . DOI: 10.1007/s40145–013–0036–2

- [13]–Dahm. K. L, Dearnley. P. A, 2000 On the nature, properties and wear response of s–phase (nitrogen–alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Applications, 214(4), 181–198. doi:10.1177/146442070021400401
- [14]–V.A. Sadykov, Isupova.L.A, Tsybulya.S.V, Cherepanova.S.V, Litvak.G.S, Burgina.E.B, Kustova.G.N, Kolomiichuk.V.N, Ivanov.V.P, Paukshtis.E.A, A.V. Golovin,A.V, E.G. Avvakumov,E.G, 1996 Effect of Mechanical Activation on the Real Structure and Reactivity of Iron (III) Oxide with Corundum–Type Structure,JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY,123, 191–202. doi:10.1006/jssc.1996.0168
- [15]–de Boer. F, van Santen. J. H, Verwey. E. J. W, 1950 The Electrostatic Contribution to the Lattice Energy of Some Ordered Spinels,The Journal of Chemical Physics, 18(8), 1032–. doi:10.1063/1.1747852
- [16]–Horn. M, Schwerdtfeger. C. F, Meagher. E. P,1972 Refinement of the structure of anatase at several temperatures,Zeitschrift für Kristallographie, Bd. 136, S. 273–281
- [17]–Ian E. Grey and Alan F. Reid, 1975 The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite ,Am. Mineral., **60**, 898.
- [18]–Mao. Ho–Kwang, Takahashi.Taro,Bassett. William A, Kinsland. Gary L, Merrill. Leo, 1974 Isothermal compression of magnetite to 320 KB,

Journal of Geophysical Research, 79(8), 1165–

1170. doi:10.1029/jb079i008p01165

[19]–Glinka.N.L,1981– General Chemistry,Mir Publishers,Moscow,
Volume 1, 690p.

[20]–DeBoer.Frank E, Selwood. P. W, 1954 The Activation Energy
for the Solid State Reaction $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, J. Am. Chem. Soc. ,
76, 13, 3365–3367

[21]–Khan. Hayat, Swati. Imran Khan, 2016 Fe^{3+} -doped anatase TiO_2
with d–d transition, oxygen vacancies and Ti^{3+} centres: synthesis,
characterization, UV/vis photocatalytic and mechanistic studies. Industrial
& Engineering Chemistry Research, (), acs.iecr.6b01104–
. doi:10.1021/acs.iecr.6b01104

[22]–Ma. J,Wei.Y, Liu. Wen–Xiu,Cao. Wen–Bin, 2009 Preparation of
nanocrystalline Fe–doped TiO_2 powders as a visible–light–responsive
photocatalyst, Res Chem Intermed , 35(3), 329–
336. doi:10.1007/s11164–009–0027–7

[23]–Marques. Neto, José. Bellato, Carlos. de Souza, Carlos. da Silva,
Renê. Rocha, 2017 . Synthesis, Characterization and Enhanced
Photocatalytic Activity of Iron Oxide/Carbon Nanotube/Ag–doped TiO_2
Nanocomposites.Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 28, No.
12, 2301–2312. doi:10.21577/0103–5053.20170081

- [24]–León. Andrea, Reuquen. Patricia, Garín. Carolina, Segura. Rodrigo, Vargas. Patricio, Zapata. Paula, Orihuela. Pedro, 2017 FTIR and Raman Characterization of TiO₂ Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol as Carrier for 2–Methoxyestradiol. Applied Sciences, 7(1), 49–. doi:10.3390/app7010049
- [25]–Raza. Mohsin, Bachinger. Angelika, Zahn. Nina, Kickelbick. Guido, 2014 Interaction and UV–Stability of Various Organic Capping Agents on the Surface of Anatase Nanoparticles. Materials, 7(4), 2890–2912. doi:10.3390/ma7042890
- [26]–Riaz. Tehseen, Zeeshan. Rabia, Zarif. Faiza, Ilyas. Kanwal, Muhammad. Nawshad, Safi. Sher Zaman, Rahim. Abdur, Rizvi. Syed A. A, Rehman. Ihtesham Ur, 2018 FTIR analysis of natural and synthetic collagen, Applied Spectroscopy Reviews, (), 1–44 . doi:10.1080/05704928.2018.1426595
- [27]–Chen. Yun, Mao. Jian, 2014 Sol–gel preparation and characterization of black titanium oxides Ti₂O₃ and Ti₃O₅, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25(3), 1284–1288 .doi:10.1007/s10854-014-1723-7
- [28]–de Faria. D. L. A ,Venancio .Silva.S and de Oliveira.M. T, 1997 Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides ,JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, VOL. 28, 873–878
- [29]–Balachandran.U, Eror.N.G, 1982 Raman spectra of titanium dioxide, JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 42(3), 276–282. doi:10.1016/0022-4596(82)90006-8

- [30]–Makuła. Patrycja, Pacia.Michał, Macyk. Wojciech, 2018 How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, The Journal of Physical Chemistry Letters, 9(23), 6814–6817
. doi:10.1021/acs.jpcclett.8b02892
- [31]–Valencia.S, Marín.J.M, and Restrepo.G,2010 Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol–Gel Method and a Hydrothermal Treatment, The Open Materials Science Journal, 4, 9–14
- [32]–Piccinin. S, 2019 The band structure and optical absorption of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): a first–principles GW–BSE study,Phys. Chem. Chem. Phys., **21**, 2957–2967 DOI: 10.1039/C8CP07132B.
- [33]– Patri.A, Umbreit.T, Zheng.J, Nagashima.K, Goering.P, Francke–Carroll.S, Gordon.E, Weaver.J, Miller.T, Sadrieh.N, McNeil.S, Stratmeyer.M, 2009 Energy dispersive X–ray analysis of titanium dioxide nanoparticle distribution after intravenous and subcutaneous injection in mice , J. Appl. Toxicol, 29: 662–672
29(8), 662–672. doi:10.1002/jat.1454
- [34]–Taziwa.R, Meyer.E, and Takata.N, 2017 Structural and Raman Spectroscopic Characterization of C–TiO₂ Nanotubes Synthesized by a Template–Assisted Sol–Gel Technique , Journal of Nanoscience & Nanotechnology Research , Vol.1 No.1:4,

دراسة المسألة الحدية الثانية في نظرية المرونة الحرارية الرياضية

د . أحمد الجاعور - أستاذ مساعد في كلية العلوم - جامعة البعث

ملخص البحث

تمّ في هذا البحث إثبات وحدانية حل المسألة الأساسية الثانية لنظرية المرونة الحرارية الرياضية بجوار نقطة لانهائية وأيضاً بوجود نقاط شاذة متوضعة داخل المنطقة المدروسة . وتمّ حساب عدد الحلول المستقلة خطياً للمسائل المتجانسة .

كلمات مفتاحية :

Mathematical Thermoelasticity , Boundary problem

Studying the second boundary problem in mathematical thermoelasticity theory

Dr . A . ALJAOUR

SUMMARY

In this research is proved that the second essential problem of mathematical theory of thermoelasticity has a unique solution , for infinite point and near singular points inside the domain under studying .

The number of the linearly independent solutions are calculated to the homogenous problems .

Key words

Mathematical Thermoelasticity , Boundary problem

مقدمة البحث :

نستعرض الرموز والتعاريف اللازمة لتوضيح محتوى هذا البحث [1] ، [2] :
 لتكن Ω منطقة محدودة من الفضاء الاقليدي R^m ($m > 2$) ، حدودها $\partial\Omega$ ملساء جزئياً و $\bar{\Omega}$ مجموعة مغلقة في R^m . نرمز بـ $\omega(y, \varepsilon)$ لكرة في R^m مركزها النقطة y ونصف قطرها ε حدودها $\partial\omega(y, \varepsilon)$. المتجه $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m)$ ؛ حيث $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ أعداد صحيحة غير سالبة نسميه معامل ، ∂^α المشتق من المرتبة $|\alpha| = \sum_{i=1}^m \alpha_i$:

$$\partial^\alpha = \partial_1^{\alpha_1} \cdot \partial_2^{\alpha_2} \dots \partial_m^{\alpha_m} \quad , \quad \partial_x = (\partial x_1, \partial x_2, \dots, \partial x_m)$$

$$x^\alpha = x_1^{\alpha_1} \cdot x_2^{\alpha_2} \dots x_m^{\alpha_m} \quad , \quad \alpha! = \alpha_1! \alpha_2! \dots \alpha_m!$$

نرمز بـ $C^k(\Omega)$ (k عدد صحيح غير سالب) لفضاء الدوال المعرفة على Ω ، والتي مشتقاتها حتى المرتبة k مستمرة في Ω ، ونرمز بـ $C^k(\bar{\Omega})$ لصف الدوال من $C^k(\Omega)$ والتي مشتقاتها مستمرة في كل نقطة من نقاط الحدود $\partial\Omega$ ، بينما نرمز لصف الدوال التي تنتمي إلى $C^k(\Omega)$ ، من أجل كل قيم k ، بالرمز $C^\infty(\Omega)$ وبالمثل يعرّف الرمز $C^\infty(\bar{\Omega})$. كما نرمز بـ H^α لصف الدوال من $C^k(\Omega)$ التي تحقق شرط هولدر (من أجل أي نقطتين $x_1, x_2 \in \Omega$ فإن :

$$|f(x_1) - f(x_2)| \leq C|x_1 - x_2|^\alpha \quad ; \quad \text{حيث } C > 0, 0 < \alpha \leq 1$$

لرمز كرونكر [الذي يساوي الواحد عندما $i = j$ ويساوي الصفر عندما $i \neq j$] ، ونرمز بـ ε_{ijk} لرمز ليف- تشيفيت [وهو يساوي (1+) إذا كان عدد التبديلات التي تقودنا من التبديلة (i, j, k) إلى التبديلة $(1, 2, 3)$ زوجياً ، ويساوي (1-) إذا كان عدد هذه التبديلات فردياً ، ويساوي الصفر إذا تساوى اثنين من الأدلة i, j, k] .

تعريف 1 : نقول عن دالة ما $f(x)$ إنها منتظمة في المنطقة Ω ، إذا أمكن تمثيل هذه الدالة بمتسلسلة قوى متقاربة بانتظام في جوار كل نقطة من نقاط هذه المنطقة . فلأجل النقطة x_0 نكتب :

$$f(x) = \sum_{|\alpha| \geq 0} c_\alpha (x - x_0)^\alpha = \sum_{|\alpha| \geq 0} \frac{\partial^\alpha f(x_0)}{\alpha!} (x - x_0)^\alpha$$

تعريف 2 : نقول عن الوسط المرن إنَّه متجانس ومتساوي الخواص إذا كانت خواص المرونة واحدة لهذا الوسط في كل الاتجاهات . أو إنَّ ثوابت المرونة للوسط لا تتعلق بتوجيه المحاور الاحداثية ، وخلاف ذلك فالوسط يسمى مختلف الخواص .
إنَّ المعادلات التفاضلية المتجانسة لنظرية المرونة الحرارية في الحالة الساكنة من أجل الأوساط المرنة المتجانسة والمختلفة الخواص تعطى بالشكل [3] :

$$\sum_{i,k=1}^m B_{ik} (\partial_x) U_k(x) = 0 \quad (B(\partial_x)U = 0) ; x \in \Omega \quad (1)$$

حيث :

$$U = (u, \theta) : U_k = u_k \quad (k = 1, 2, \dots, m-1)$$

$$u_m = \theta$$

$U = (u_1, u_2, \dots, u_{m-1}, \theta)$ متجه الإنزياح ، θ دالة عددية (درجة الحرارة)

$B(\partial_x) = [B_{ik}(\partial_x)]_{m \times m}$ مؤثر تفاضلي معرّف بالشكل التالي :

$$B(\partial_x) = \begin{bmatrix} A_{11}(\partial_x) & A_{12}(\partial_x) & \dots & A_{1(m-1)}(\partial_x) & -\gamma_{1j} \frac{\partial}{\partial x_j} \\ A_{21}(\partial_x) & A_{22}(\partial_x) & \dots & A_{2(m-1)}(\partial_x) & -\gamma_{2j} \frac{\partial}{\partial x_j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{(m-1)1}(\partial_x) & A_{(m-1)2}(\partial_x) & \dots & A_{(m-1)(m-1)}(\partial_x) & -\gamma_{(m-1)j} \frac{\partial}{\partial x_j} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & k_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \end{bmatrix}$$

حيث γ_{ij} ، k_{ij} الثوابت التي تصف الخواص الحرارية للوسط ، $A_{ik}(\partial_x)$ مركبات المؤثر التفاضلي لنظرية المرونة الكلاسيكية :

$$A_{ik}(\partial_x) = \sum_{i,j,k,l=1}^{m-1} C_{ijkl} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_l} \quad (2)$$

إنَّ الدليل المكرر يعني أنَّ هذا المجموع يتعلق بهذا الدليل ، فالمجموع في (1)

يتعلق بالدليل k من 1 إلى m ، بينما في (2) فالمجموع يتعلق بالدليلين j, l من 1 إلى $m-1$.

الثوابت C_{ijkl} ، k_{ij} ، γ_{ij} تحقق شروط التماثل :

$$C_{ijkl} = C_{ilkj} = C_{jikl} = C_{klji} , \gamma_{ij} = \gamma_{ji} , k_{ij} = k_{ji} \quad (3)$$

وتحقق أيضاً شروط اهليلجية (ناقصية) الجملة (1) ، [1] :

$$\forall \xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_m) \in R^m \setminus \{0\} : \det A(\xi) = \det [A_{ik}(\xi)]_{n \times n} = \det [C_{ijkl} \xi_j \xi_l] \neq 0 \quad (4)$$

• صيغة غرين : لتكن Ω منطقة محدودة من R^m حدودها $\partial\Omega$ ملساء جزئياً و

$$U = (u_1, \dots, u_m), V = (v_1, \dots, v_m) : \Omega \rightarrow R^m : \text{حيث } U, V \in C^2(\bar{\Omega})$$

عندئذٍ تتحقق العلاقة التالية :

$$\int_{\Omega} [U_i(x) B_{ik}(\partial_x) V_k(x) - V_k(x) B_{ki}^*(\partial_x) U_i(x)] dx = \int_{\partial\Omega} [U_i(y) P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) V_k(y) - V_k(y) P_{ki}^*(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_i(y)] d_y S \quad (5)$$

حيث B_{ik}^* ، P_{ik} ، B_{ki}^* ، P_{ki}^* مؤثرات تفاضلية : $B^*(\partial_x) = B(-\partial_x)$ و

$P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y))$ مركبات مؤثر الاجهاد للمرونة الحرارية ؛ حيث :

$$P(\partial_y, \mathcal{G}) = [P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G})]$$

$$P_{ik}^*(\partial_y, \mathcal{G}) = T_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}) + k_{jl} \mathcal{G}_j \frac{\partial}{\partial y_l} = P_{ki}(\partial_y, \mathcal{G})$$

هنا $T_{ik}(\partial_y, \mathcal{G})$ مركبات مؤثر الاجهاد لنظرية المرونة الكلاسيكية ، وهو معرف بـ

$$T_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) = C_{ijkl} \mathcal{G}_j \frac{\partial}{\partial y_l}$$

وأيضاً $\mathcal{G}(y)$ ناظم السطح $\partial\Omega$ في النقطة y وهو خارجي بالنسبة لـ Ω ، dx عنصر الحجم ، $d_y S$ عنصر المساحة للسطح $\partial\Omega$.

• صيغة شكل الحل : لتكن Ω منطقة محدودة من R^m حدودها ملساء جزئياً و ليكن

$$\forall x \in \Omega : B(\partial_x)U(x) = 0 \quad \text{و} \quad U \in C^2(\Omega) \cap C^1(\bar{\Omega})$$

عندئذٍ : $\forall x \in \Omega$ يكون لدينا :

$$u_s(x) = \int_{\partial\Omega} [U_i(y)P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y))\Phi_{ks}(y-x) - \Phi_{ks}(y-x)P_{ki}^*(\partial_y, \mathcal{G}(y))U_i(y)] d_y S \quad (6)$$

حيث $\Phi = [\Phi_{ks}]_{n \times n}$ مصفوفة الحلول الأساسية لجملة المعادلات (1)، وهي تتمتع بالخواص التالية :

$$1) \Phi_{ks} \in C^\infty(R^m \setminus \{o\}) ; \forall x \in R^m \setminus \{o\} : B_{ik}(\partial_x)\Phi_{ks}(x) = 0 \quad (7)$$

$$2) \forall t > 0, \forall x \in R^m \setminus \{o\} : (\partial^\alpha \Phi)(tx) = t^{2-m-|\alpha|} \partial^\alpha \Phi(x) \quad (8)$$

تمَّ إيجاد شكل الحل لجملة معادلات المرونة الحرارية الرياضية في الحالة الساكنة بدلالة متجه الانزياح وذلك بجوار نقطة لانهائية [4]، وأيضاً إيجاد شكل الحل بوجود نقاط شاذة متوضعة داخل المنطقة المدروسة [5]. كما تمَّ إثبات أنَّ هذا الحل وحيد بالنسبة للمسألة الأساسية الأولى المتجانسة وأيضاً للمسألة غير المتجانسة، وتمَّ حساب عدد الحلول المستقلة خطياً للمسألة المتجانسة.

هدف البحث :

في هذا البحث سندرس وحدانية حل المسألة الأساسية الثانية للمرونة الحرارية وذلك بجوار نقطة لانهائية، وأيضاً بوجود نقاط شاذة متوضعة داخل المنطقة المدروسة هذا وسنحسب عدد الحلول المستقلة خطياً للمسألة المتجانسة.

إنَّ المسألة الأساسية الثانية، بجوار نقطة لانهائية، من أجل $\Omega \subset R^m$ تهدف إلى إيجاد المتجه U الذي ينتمي للصف $C^2(\Omega) \cap C^1(\bar{\Omega})$ ويحقق جملة المعادلات :

$$\forall x \in \Omega : B(\partial_x)U(x) = 0 \quad (9)$$

من خلال الشروط التالية :

$$\forall y \in \partial\Omega : P(\partial_y, \mathcal{G}(y))U_{\partial\Omega}(y) = \phi(y) \quad (10)_\phi$$

$$\forall x \in \Omega : \lim_{|x| \rightarrow \infty} U(x) = 0 \quad (11)$$

حيث $\phi : \partial\Omega \rightarrow R^m$ متجه مفروض و $P(\partial_y, \mathcal{G}(y))$ مؤثر الإجهاد التفاضلي .

إنَّ هذه المسألة وضمن الشروط المذكورة درست في [3] و [4].

في هذا البحث سندرس وحدانية حل هذه المسألة في صيغة أكثر شمولية ؛ بحيث

تصبح بالشكل التالي :

صياغة المسألة : أوجد المتجه U في المنطقة Ω والذي يحقق جملة المعادلات (9) والشروط (10) و

$$\forall x \in \Omega : \lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{U(x)}{|x|^p} = 0 \quad ; \quad p \in \mathbb{Z}^+ \quad (12)$$

إنّ عبارة الحل في جوار نقطة لانهائية يعبر عنها من خلال التمهيدية التالية [4] :
تمهيدية 1 : بفرض أنّ U حل منتظم للجملة (1) في المنطقة Ω (في جوار للنقطة $|x| = \infty$) ويحقق أحد الشروط التالية :

$$\frac{1}{r^{m+q+1}} \int_{\omega(0,r) \setminus \omega(0,r/4)} |u(z)| dz = o(1)$$

في جوار $r = \infty$

$$u(z) = o(|z|^{q+1})$$

في جوار النقطة $|z| = \infty$

$$\int_{\Omega} \frac{|u(z)| dz}{1 + |z|^{m+q+1}} < \infty$$

حيث q عدد صحيح غير سالب . فإنّه بجوار النقطة $|x| = \infty$ يكون :

$$U_s(x) = \sum_{|\alpha| \leq p} c_s^{(\alpha)} x^\alpha + \sum_{|\beta| \leq q} d_k^{(\beta)} \partial^\beta \Phi_{ks}(x) + \Psi_s(x) \quad (13)$$

حيث $c_s^{(\alpha)}, d_s^{(\beta)}$ ثوابت ، $\partial^\gamma \Psi_s(x) = O(|x|^{1-m-|\gamma|-p})$ في جوار $|x| = +\infty$ ؛
 (حيث رمزنا هنا بـ o باللامتناهي في الصغر (الكبر)) ،
 $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_m), \beta = (\beta_1, \dots, \beta_m)$ معاملات المجموع ، $\gamma = (\gamma_1, \dots, \gamma_m)$ معامل
 اختياري ، p عدد صحيح غير سالب و $\Phi = [\Phi_{ks}]_{n \times n}$ مصفوفة الطول الأساسية
 لجملة المعادلات (1) .

إنّ الهدف الأول لهذا البحث هو دراسة وحدانية حل هذه المسألة وحساب عدد الحلول المستقلة خطياً للمسألة المتجانسة . إنّ تحقيق هذا الهدف يتم من خلال إثبات المبرهنتين التاليتين :

مبرهنة 1 : المسألة المتجانسة $\{(9), (10), (12)\}$ لها $K(p, m, n)$ حل مستقل خطياً حيث :

$$K(p, m, n) = n \left(C_{p+m-1}^{m-1} + C_{p+m-2}^{m-1} \right) ; p \in Z^+ ; C_n^k = 1 ; k = 0$$

مبرهنة 2 : إذا كان $\alpha > 0$ ، فإن المسألة غير المتجانسة :
 $\{ (9), (10)_\varphi, (12) \}$ لها حل من الشكل $U = U^{(\varphi)} + U^{(p)}$ ؛ حيث $U^{(\varphi)}$ حل المسألة
 $\{ (9), (10)_\varphi, (11) \}$ و $U^{(p)}$ عنصر اختياري من مجموعة حلول المسألة المتجانسة .
 إن إثبات هاتين المبرهنتين يعتمد على التمهيدية 1 والتمهيدية التالية [4] :
تمهيدية 2 : إن للمسألة $\{ (9), (10)_\varphi, (11) \}$ حل ، وإذا كان $\varphi \in H^\alpha(\partial\Omega) (\alpha > 0)$ ، فإن هذا الحل وحيد .

إذا رمزنا بـ E_p لمجموعة كل الحلول للمسألة المتجانسة $\{ (9), (10)_0, (12) \}$
 فحتى يتم إثبات صحة المبرهنة (1) لابد لنا من تحديد عدد الحلول المستقلة خطياً لجملة
 المعادلات (1) والتي درجتها لا تتجاوز العدد المعطى .
 تجدر الملاحظة أن كل حل لجملة المعادلات (1) وحسب التمهيدية 1 هو بشكل كثيرة
 حدود لذلك وكلما ذكرنا عبارة حل جملة المعادلات (1) فهذا يعني أن هذا الحل يكتب
 بشكل كثيرة حدود .

إثبات المبرهنة 1 : لنفرض أن $p = (p_1, p_2, \dots, p_n)$ حل لجملة المعادلات (1) من
 الدرجة r . عندئذٍ درجة كثيرة الحدود p_i لا تتجاوز r و p يمكن أن يكتب بالشكل :

$$p = \sum_{s=1}^r p^{(s)} \quad (14)$$

حيث : $p^{(s)} = (p_1^{(s)}, p_2^{(s)}, \dots, p_n^{(s)})$ كثيرة حدود متجانسة من الدرجة s والتي هي
 حلاً للجملة (1) . نلاحظ من العلاقة (14) أنه لو رمزنا بـ $k(r, m, n)$ لعدد الحلول
 المستقلة خطياً للجملة (1) ، والتي درجتها لا تتجاوز r ، ورمزنا بـ $L(s, m, n)$ لعدد
 كثيرات الحدود المتجانسة والمستقلة خطياً ، والتي درجتها r ، والتي هي حلاً للجملة
 (1) فإن :

$$k(r, m, n) = \sum_{s=0}^r L(s, m, n) \quad (15)$$

لنحسب الآن $L(s, m, n)$

من أجل ذلك نفرض أن $U = (U_1, U_2, \dots, U_n)$ كثيرة حدود متجانسة من الدرجة s والتي تعتبر حلاً للجملة (1) :

$$U_k(x) = \sum_{|\alpha|=s} a_k^{(\alpha)} x^\alpha \quad (16)$$

عندئذ $\forall x \in R^m$ فإن :

$$B_{ik}(\partial_x)U_k(x) = \sum_{|\alpha|=s} C_{ijk\ell} a_k^{(\alpha)} \frac{\partial^2 x^\alpha}{\partial x_j \partial x_\ell} = 0 \quad (17)$$

إذا كانت أحاديات الحد في (17) مختلفة ، فإن الأمثال يجب أن تكون مساوية الصفر .

لنحسب أمثال أحادي الحد $x^\beta \equiv x_1^{\beta_1} . x_2^{\beta_2} \dots x_m^{\beta_m}$ ؛ حيث :

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_m = s - 2$$

من أجل ذلك لنكتب أحاديات الحد الموجودة في (16) ، التي تعطي أحادي الحد

x^β في (17) :

$$C_{i1k1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \left(a_k^{(\beta_1+2, \beta_2, \dots, \beta_m)} x^\beta x_1^2 \right) =$$

$$= C_{i1k1} (\beta_1 + 2)(\beta_1 + 1) a_k^{(\beta_1+2, \beta_2, \dots, \beta_m)} x^\beta ,$$

$$C_{i1kt} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_t} \left(a_k^{(\beta_1+1, \beta_2, \dots, \beta_{t-1}, \beta_t+1, \beta_{t+1}, \dots, \beta_m)} x^\beta x_1 x_t \right) =$$

$$= C_{i1kt} (\beta_1 + 1)(\beta_t + 1) a_k^{(\beta_1+1, \dots, \beta_t+1, \dots, \beta_m)} x^\beta \quad (m \geq t \geq 2),$$

$$C_{itkq} \frac{\partial^2}{\partial x_t \partial x_q} \left(a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_{t-1}, \beta_t+1, \beta_{t+1}, \dots, \beta_{q-1}, \beta_q+1, \beta_{q+1}, \dots, \beta_m)} x^\beta x_t x_q \right) =$$

$$= C_{itkq} (\beta_t + 1)(\beta_q + 1) a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_t+1, \dots, \beta_q+1, \dots, \beta_m)} x^\beta \quad (m \geq t, q \geq 2, t \neq q),$$

$$\begin{aligned}
 C_{ikt} \frac{\partial^2}{\partial x_t^2} \left(a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_{t-1}, \beta_t+2, \beta_{t+1}, \dots, \beta_m)} x^\beta x_t^2 \right) &= \\
 &= C_{ikt} (\beta_t + 2)(\beta_t + 1) a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_t+2, \dots, \beta_m)} x^\beta \quad (m \geq t \geq 2) \\
 &\quad : \text{وبهذا الشكل تكون أمثال } x^\beta \text{ في العلاقة } (B(\partial x)U)_i \text{ هي} \\
 C_{ilk1} (\beta_1 + 2)(\beta_1 + 1) a_k^{(\beta_1+2, \beta_2, \dots, \beta_m)} &+ \\
 + \sum_{t=2}^m (C_{ilt} + C_{itk1}) (\beta_1 + 1)(\beta_t + 1) a_k^{(\beta_1+1, \dots, \beta_t+1, \dots, \beta_m)} &+ \\
 + \sum_{\substack{t,q=2 \\ t \neq q}}^m C_{itkq} (\beta_t + 1)(\beta_q + 1) a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_t+1, \dots, \beta_q+1, \dots, \beta_m)} &+ \quad (18) \\
 + \sum_{t=2}^m C_{itkt} (\beta_t + 2)(\beta_t + 1) a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_t+2, \dots, \beta_m)} &= 0
 \end{aligned}$$

بتقسيم المساواة (18) على $(\beta_1 + 2)(\beta_1 + 1)$ يمكن كتابتها بالشكل :

$$C_{ilk1} x_k = f_i$$

وهي عبارة عن جملة من المعادلات الجبرية بالنسبة لـ x_k . هذه الجملة لها حل وحيد وذلك حسب اهليلجية المؤثر $B(\partial x)$ (حسب (4) : $\det[C_{ilk1}]_{n \times n} \neq 0$) . لذلك

فالأمثال ذوات النوع $a_k^{(\beta_1+2, \dots, \beta_m)}$ تعرّف من الأمثال ذوات الشكل :

$$a_k^{(\beta_1+1, \dots, \beta_t+1, \dots, \beta_m)}, a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_t+1, \dots, \beta_q+1, \dots, \beta_m)}, a_k^{(\beta_1, \dots, \beta_t+2, \dots, \beta_m)}$$

إذا أدخلنا $m-1$ من المعاملات القياسية :

$$\eta = (\eta_2, \dots, \eta_m) \quad , \quad \gamma = (\gamma_2, \dots, \gamma_m)$$

فإنّ الأمثال الثلاثة الأخيرة يمكن كتابتها بالشكل :

$$a_k^{(\beta_1+1, \gamma)} \quad , \quad a_k^{(\beta_1, \eta)} \quad ; \quad |\gamma| = s - \beta_1 - 1 \quad , \quad |\eta| = s - \beta_1$$

وهكذا فالأمثال $a_k^{(\beta_1+2, \dots, \beta_m)}$ تعرّف من الأمثال : $a_k^{(\beta_1, \eta)}$ ، $a_k^{(\beta_1+1, \gamma)}$

$$a_k^{(1, \gamma)} \quad , \quad a_k^{(0, \eta)} \quad , \quad (|\gamma| = s - 1, |\eta| = s) \quad : \quad \text{وبالتالي إذا عُرّف} :$$

فإنّه من (18) يمكن أنْ تعرّف كل الأمثال المتبقية . وإضافة لذلك إذا كانت الأمثال

$a_k^{(\alpha)}$ معرّفة من (18) فإنّ U_k من (16) تعطي الحل U للجملة (1) .

إذا أخذنا أي ثنائية $(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)})$ ؛ حيث $|\eta|=s$ ، $|\gamma|=s-1$.
فإنه من (18) و (16) يتحدد الحل المطابق للجملة (1) .

هذا الحل نرسم له بـ $U(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)})$. وهكذا :

$$U(a_k^{(0,\eta)} + b_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)} + b_k^{(1,\gamma)}) = U(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)}) + U(b_k^{(0,\eta)}, b_k^{(1,\gamma)})$$

$$U(\lambda a_k^{(0,\eta)}, \lambda a_k^{(1,\gamma)}) = \lambda U(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)})$$

$$(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)}) = 0 \Leftrightarrow U(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)}) = 0$$

إلى هنا ينتج أن عدد كثيرات الحدود $L(s, m, n)$ المستقلة خطياً والمتجانسة من الدرجة s ، والتي هي حلولاً للجملة (1) يتطابق مع عدد المتجهات المستقلة خطياً ذوات الشكل

$$(a_k^{(0,\eta)}, a_k^{(1,\gamma)}) \text{ عندما } |\eta|=s \text{ ، } |\gamma|=s-1 .$$

لنحسب الآن عدد المعاملات المختلفة (η_2, \dots, η_m) وذلك عندما $|\eta|=s$

إن هذا العدد يتطابق مع عدد الحلول الصحيحة غير السالبة للمعادلة :

$$x_1 + x_2 + \dots + x_{m-1} = s$$

إذا رمزنا لهذا العدد بـ $Q(s, m-1)$ ، فإننا نجد :

$$L(s, m, n) = n[Q(s, m-1) + Q(s-1, m-1)] \quad (19)$$

ومن المعلوم أن عدد الحلول $Q(p, m)$ للمعادلة $x_1 + x_2 + \dots + x_p = m$ وذلك

من أجل $m \geq 0$ ، $p \geq 1$ يعطى بالشكل $Q(p, m) = C_{m+p-1}^{p-1}$ ، لذلك فإننا نجد :

$$L(s, m, n) = n \left[C_{s+m-2}^{m-2} + C_{s+m-3}^{m-2} \right] ; \quad s \geq 1 , \quad m \geq 2 \quad (20)$$

$$; \quad L(0, m, n) = n$$

إلى هنا وحسب (15) نحصل على :

$$k(p, m, n) = n \left[C_{p+m-1}^{m-1} + C_{p+m-2}^{m-1} \right]$$

نرمز الآن بـ P_r لمجموعة كل الحلول للجملة (1) ، والتي درجتها لا تتجاوز r ، أو

لمجموعة كل الحلول للجملة (1) ، والتي تحقق الشرط : $\lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{u(x)}{|x|^{r+1}} = 0$. عندئذٍ من

المناقشة السابقة ينتج ما يلي :

إنَّ بعد المجموعة الخطية P_r يحسب بالعلاقة :

$$\dim P_r = k(r, m, n) = n \left[C_{r+m-1}^{m-1} + C_{r+m-2}^{m-1} \right] ; r > 0$$

$$\dim P_0 = n$$

الآن وحتى يتم إثبات المبرهنة (1) يكفي أن نثبت أن : $\dim E_p = \dim P_p$

أولاً : إنَّ $\dim E_q(I) \geq \dim P_q$

لأنَّه لو رمزنا لقاعدة المجموعة P_r بالرمز $(P^{(p,i)})_{i=1}^k$ ؛ حيث $k = k(p, m, n)$ ولو رمزنا بـ $v^{(p,i)}$ لحل المسألة $\{(9), (10), (11)\}_\varphi$ ؛ حيث :

$$\forall y \in \partial\Omega : \varphi(y) = -P^{(p,i)}(y)$$

فإننا نلاحظ أنَّ $P^{(p,i)} \in H^\alpha(\partial\Omega)$ ، وبالتالي حسب التمهيدية (2) فهذا الحل موجود .

لنفرض $U^{(p,i)} = V^{(p,i)} + P^{(p,i)}$ عندئذ $U^{(p,i)}$ يعطي حل المسألة $\{(9), (10)_0, (12)\}_\varphi$ ، وذلك عندما $i = 1, 2, \dots, k$.

لنثبت أنَّ المتجهات $(U^{(p,i)})_{i=1}^k$ مستقلة خطياً .

لو فرضنا أنَّ هذه المتجهات مرتبطة خطياً ، فإنَّه يمكن إيجاد ثوابت c_1, c_2, \dots, c_k التي ليست كلها معدومة و

$$\forall x \in \Omega : \sum_{i=1}^k c_i P^{(p,i)}(x) = -\sum_{i=1}^k c_i V^{(p,i)}(x)$$

إلاَّ أنَّ $V^{(p,i)}$ هو حل للمسألة $\{(9), (10), (11)\}_\varphi$ ، وبالتالي : $\lim_{|x| \rightarrow \infty} V^{(p,i)}(x) = 0$

$$\forall x \in R^m : \sum_{i=1}^k c_i P^{(p,i)}(x) = 0 \quad \text{وهكذا :}$$

بهذا الشكل نجد أنَّه من الارتباط الخطي للمتجهات $(U^{(p,i)})_{i=1}^k$ ينتج الارتباط الخطي للمتجهات $(P^{(p,i)})_{i=1}^k$ التي هي بالأساس مستقلة خطياً وهذا غير ممكن .

ثانياً : إنَّ $\dim E_p(I) \leq \dim P_p$

لأنَّه لو فرضنا أنَّ $U^{(1)}, U^{(2)}, \dots, U^{(s)}$ حلول مستقلة خطياً للمسألة $\{(9), (10)_0, (11)\}_\varphi$ عندئذ وحسب التمهيدية (2) فهذه الحلول تكتب بالشكل التالي :

$$U^{(i)} = U^{(i,o)} + P^{(i)}$$

حيث $P^{(i)}$ حلول للمسألة $\{(9), (11)\}$ ، ولذلك فهي تنتمي للمجموعة P_p و

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} U^{(i,o)}(x) = 0$$

لنثبت الآن أنّ المتجهات $P^{(i)} (i=1,2,\dots, s)$ مستقلة خطياً .

بالفعل من الارتباط الخطي لهذه المتجهات تنتج المساواة :

$$U = \sum_{i=1}^s c_i U^{(i)} = \sum_{i=1}^s c_i U^{(i,o)}$$

وهي محققة من أجل بعض الأعداد c_1, c_2, \dots, c_s التي ليست كلها معدومة ، لكن من

المساواة الأخيرة ينتج أنّ U هو حل للمسألة $\{(9), (10)_0, (11)\}$ ، وحسب

التمهيدية (2) فإنّ $U = 0$.

وبهذا الشكل يكون إثبات المبرهنة (1) قد تم .

إثبات المبرهنة 2 : لنفرض أنّ U حل للمسألة $\{(9), (10)_\varphi, (12)\}$ و $U^{(\varphi)}$ حل

للمسألة $\{(9), (10)_0, (11)\}$.

إذا كان $\varphi \in H^\alpha(\partial\Omega) (\alpha > 0)$ ، فإنّه وحسب التمهيدية (2) يوجد متجه

وحيث $U^{(\varphi)}$.

لنشكل الفرق $U - U^{(\varphi)}$. إنّ هذا الفرق سيكون حلاً للمسألة $\{(9), (10)_0, (12)\}$

وبالتالي سيعتبر عنصراً من المجموعة E_p .

بقي أنّ نثبت أنّ للمسألة $\{(9), (10)_\varphi, (12)\}$ حلاً من أجل كل $\varphi \in H^\alpha(\partial\Omega)$.

لو أخذنا $U^{(\varphi)}$ حل للمسألة $\{(9), (10)_0, (11)\}$ ؛ حيث هذا الحل تؤكّد وجوده

التمهيدية (2) . عندئذٍ المجموع : $U^{(\varphi)} + U^{(p)}$ ؛ حيث $U^{(p)}$ عنصر من المجموعة

E_p ، يعطي الحل للمسألة $\{(9), (10)_\varphi, (12)\}$.

وبهذا الشكل يكون إثبات المبرهنة (2) قد تم .

إنّ المسألة الأساسية الثانية ، بوجود نقاط شاذة متوضعة داخل المنطقة

المدروسة ، تصاغ بالشكل التالي :

لتكن Ω منطقة محدودة من R^m و $y^{(1)}, \dots, y^{(r)}$ نقاط هذه المنطقة .
والمطلوب إيجاد المتجه U في المنطقة : $\Omega_1 \equiv \Omega \setminus \{y^{(1)}, \dots, y^{(r)}\}$ الذي يحقق
الشروط التالية :

$$\forall x \in \Omega_1 : B(\partial_x)U(x) = 0 \quad (21)$$

$$\forall y \in \partial\Omega : P(\partial_y, \mathcal{G}(y))u|_{\partial\Omega} (y) = \varphi(y) \quad (22)_\varphi$$

$$\forall x \in \Omega_1 : |U(x)| \leq \frac{c}{|x - y^{(i)}|^{p_i}} ; i = 1, \dots, r \quad (23)$$

حيث $\varphi: \partial\Omega \rightarrow R^n$ متجه مفروض و p_i أعداد صحيحة غير سالبة .
إنّ المسألة $\{(21), (22)_\varphi\}$ لا تملك حلاً وحيداً [3] . لذلك فطريقة الدراسة
المستخدمة لإثبات أحادية حل المسألة الأولى [5] لا يمكن تطبيقها على هذه المسألة
لذلك لابد من تغيير الطريقة .

من أجل ذلك وللسهولة سنأخذ جملة معادلات نظرية المرونة الحرارية وذلك عندما

$$m = n = 3 , \text{ وندرس المسألة المتجانسة التالية :}$$

بفرض Ω منطقة محدودة من R^3 حدودها $\partial\Omega$ ملساء جزئياً ، وليكن $0 \in \Omega$
والمطلوب إيجاد المتجه المنتظم $U = (U_1, U_2, U_3)$ في المنطقة $\Omega_1 \equiv \Omega \setminus \{0\}$ الذي
يحقق الشروط التالية :

$$\forall x \in \Omega_1 : B(\partial_x)U(x) = 0 \quad (24)$$

$$\forall y \in \partial\Omega : P(\partial_y, \mathcal{G}(y))U|_{\partial\Omega} (y) = 0 \quad (25)$$

$$\forall x \in \Omega_1 : |U(x)| \leq \frac{c}{|x|^p} ; p \in Z^+ \quad (26)$$

إنّ عبارة الحل من أجل المنطقة التي تحتوي على نقاط شاذة يعبر عنها من
خلال التمهيدية الالية [5] :

تمهيدية 3 : لتكن Ω منطقة من R^m و $y \in \Omega$ ، وليكن U حل (من الصف C^2)
للجملة (1) في المنطقة $\Omega \setminus \{y\}$ و

$$\forall x \in \Omega \setminus \{y\} : |U(x)| \leq \frac{c}{|x-y|^\gamma} \quad (27)$$

حيث c ثابت و $\gamma \geq 0$. عندئذٍ $\forall x \in \Omega \setminus \{y\}$ ، فإن :

$$U(x) = U^{(0)}(x) + \sum_{|\alpha| \leq [\gamma] + 2 - m} c_k^{(\alpha)} \partial_x^\alpha \Phi(x-y) \quad (28)$$

حيث α معامل ، Φ مصفوفة الحلول الأساسية للجلمة (1) ، $[\gamma]$ الجزء الصحيح للعدد γ ، $c_k^{(\alpha)}$ ثابت ، $U^{(0)}$ حل كلاسيكي للجلمة (1) في المنطقة Ω .

إنَّ الهدف الثاني لهذا البحث هو إثبات صحة المبرهنة التالية :

مبرهنة 3 : إذا كانت G مجموعة حلول المسألة $\{(24), (25), (26)\}$ ، فإن :

$$\dim G = n_p + 6 ; \begin{cases} n_p = 0 & , p \leq 1 \\ n_p = 3p^2 - 6 & , p \geq 2 \end{cases}$$

إنَّ إثبات هذه المبرهنة يعتمد على التمهيديتين التاليتين [5] :

تمهيدية 4 : إذا كان U حل للجلمة (1) من الصف $C^2(\Omega) \cap C^1(\bar{\Omega})$ ، فإن :

$$\int_{\partial\Omega} P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_k(y) d_y S = 0 \quad (29)$$

$$\int_{\partial\Omega} \varepsilon_{ijk} y_j P_{kl}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_l(y) d_y S = 0 \quad (30)$$

حيث ε_{ijk} رمز ليف - تشيفيت .

تمهيدية 5 : إذا كانت Φ مصفوفة الحلول الأساسية لجلمة المعادلات (1) ، فإن :

$$\int_{\partial\Omega} P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) \Phi_{ks}(y) d_y S = \delta_{is} \quad (31)$$

$$\int_{\partial\Omega} P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) \partial_y^\alpha \Phi_{ks}(y) d_y S = 0 ; |\alpha| > 0 \quad (32)$$

$$\int_{\partial\Omega} \varepsilon_{imj} y_j P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) \partial_{y_l} \Phi_{ks}(y) d_y S = \varepsilon_{spm} \quad (33)$$

$$\int_{\partial\Omega} \varepsilon_{imj} y_j P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) \partial_y^\alpha \Phi_{ks}(y) d_y S = 0 \quad (34)$$

حيث δ_{ij} - رمز كرونكر .

إثبات المبرهنة 3 : بفرض U حل المسألة $\{(24), (25), (26)\}$ في جوار النقطة

$x = 0$. عندئذٍ وحسب التمهيدية 3 فإنَّه يكتب بالشكل :

$$U_k(x) = U_k^{(0)}(x) + \sum_{|\alpha| \leq p-1} c_{\alpha j} \partial^\alpha \Phi_{kj}(x) \quad (35)$$

حيث $U_k^{(0)}$ حل منتظم للجمل (1) في المنطقة Ω ، وبفرض $y \in \partial\Omega$ لنؤثر على (35) بالمؤثر التفاضلي P ، ولنكامل العلاقة الناتجة على $\partial\Omega$ فنحصل على :

$$\int_{\partial\Omega} P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_k(y) d_y S = \int_{\partial\Omega} P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_k^{(0)}(y) d_y S + \sum_{|\alpha| \leq p-1} c_{\alpha j} \int_{\partial\Omega} P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) \partial^\alpha \Phi_{kj}(y) d_y S \quad ; \quad y \in \partial\Omega$$

بما أن U حل للمسألة الثانية فإن الطرف الأيسر من العلاقة الأخيرة يساوي الصفر ، أيضاً التكامل الأول في الطرف الأيمن يساوي الصفر وذلك حسب (29) . وإذا أخذنا بعين الاعتبار (31) و (32) فإنه يكون :

$$c_{0j} \delta_{ij} = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, 3 \quad (36)$$

$$c_{0i} = 0$$

حيث $c_{0i} = c_{\alpha i}$ ، وذلك عندما $|\alpha| = 0$.

لنؤثر أيضاً على (35) بالمؤثر التفاضلي P ، ولنضرب طرفيها بالمقدار $\varepsilon_{ims} y_s$ ، ولنكامل الناتج على $\partial\Omega$. فنجد :

$$\int_{\partial\Omega} \varepsilon_{ims} y_s P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_k(y) d_y S = \int_{\partial\Omega} \varepsilon_{ims} y_s P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) U_k^{(0)}(y) d_y S + \sum_{|\alpha| \leq p-1} c_{\alpha j} \int_{\partial\Omega} \varepsilon_{ims} y_s P_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y)) \partial^\alpha \Phi_{kj}(y) d_y S$$

إن الطرف الأيسر يساوي الصفر لأن U حل للمسألة الثانية ، وكذلك التكامل الأول في الطرف الأيمن معدوم حسب (30) . وإذا أخذنا بعين الاعتبار العلاقتين (33) و (34) ، فإننا نحصل على :

$$c_{12} = c_{21} \quad , \quad c_{13} = c_{31} \quad , \quad c_{23} = c_{32} \quad (37)$$

حيث :

$$c_{1j} = c_{(1,0,0),j} \quad , \quad c_{2j} = c_{(0,1,0),j} \quad , \quad c_{3j} = c_{(0,0,1),j} \quad (38)$$

الآن وحسب (35) و (36) و (37) ، يمكننا أن نكتب :

$$U_k(x) = U_k^{(0)} + c_{11} \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_1} + c_{12} \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_2} + c_{13} \frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_3} + c_{21} \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_2} +$$

$$+ c_{22} \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_2} + c_{23} \frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_2} + c_{31} \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_3} + c_{32} \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_3} +$$

$$+ c_{33} \frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_3} + \sum_{2 \leq |\alpha| \leq p-1} c_{\alpha j} \partial^\alpha \Phi_{kj}$$

$$U_k(x) = U_k^{(0)} + c_{11} \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_1} + c_{22} \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_2} + c_{33} \frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_3} + c_{12} \left(\frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_1} + \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_2} \right) +$$

$$+ c_{13} \left(\frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_1} + \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_3} \right) + c_{23} \left(\frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_2} + \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_3} \right) +$$

$$+ \sum_{2 \leq |\alpha| \leq p-1} c_{\alpha j} \partial^\alpha \Phi_{kj}$$

نلاحظ أنَّ كل حل للمسألة $\{(24), (25), (26)\}$ ، هو عبارة عن مجموع خطي

للحل المنتظم $U^{(0)}$ والمتجهات $\Psi^{(r)}$ ذوات الشكل :

$$\Psi_k^{(1)} = \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_1} , \quad \Psi_k^{(2)} = \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_2} , \quad \Psi_k^{(3)} = \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_3} ,$$

$$\Psi_k^{(4)} = \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_1} + \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_2} , \quad \Psi_k^{(5)} = \frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_1} + \frac{\partial \Phi_{k1}}{\partial x_3} , \quad \Psi_k^{(6)} = \frac{\partial \Phi_{k3}}{\partial x_2} + \frac{\partial \Phi_{k2}}{\partial x_3}$$

والمتجهات :

$$\left(\partial^\alpha \Phi_{1j}, \partial^\alpha \Phi_{2j}, \partial^\alpha \Phi_{3j} \right)_{2 \leq \alpha \leq p-1} ; \quad (j=1,2,3)$$

نستنتج مما سبق أنَّ كل حل للمسألة $\{(24), (25), (26)\}$ ، هو عبارة عن

مجموع خطي للحل $U^{(0)}$ والمتجهات المستقلة خطياً : $\Psi^{(r)} ; 1, \dots, n_p$ ؛

حيث : $n_p = 0$ عندما $p \leq 1$ و $n_p = 3p^2 - 6$ عندما $p \geq 2$. وبهذا الشكل

يكون إثبات المبرهنة 3 قد تم .

المراجع العلمية

- 1 . Oleinik . O ., Yosifian . G ., Shamaev . A ., 1990 –
Mathematical Problems of Non homogenous Surfaces Theory ,
Mockow , 312 p
- 2 . Martin H . Sadd .,2009 – Elasticity (Theory , Applications) ,
Kingston , Rhode Island , 474 p
- 3 . Kobradze . B ., Gegelia . T ., Bashelshvele . M ., 1976 – Three
Dimensional Problems of the Mathematical Theory of Elasticity
and thermoelasticity , Mockow , 663 p .
- 4 . Boshokore . T ., Gegelia . T ., 1988 - An GSSR , Vol . No. 90 ,
40 - 67 .
- 5 . Al Hamoud . M ., Dissertation 1991 – Studying a basic problems
in the theory of the thermoelasticity near singular points . Tbelece

طريقة كمونات لامي في حل معادلات نافير-ستوكس التي نصف الحالة الهيدروديناميكية لمائع نيوتوني

احمد ناصيف ‡

أ.د.منتجب الحسن †

ملخص البحث:

يتعلق البحث بالحالة الهيدروديناميكية لمائع نيوتوني متجانس و متماثل المناحي و المتمتع بثلاث درجات حرية هي الازاحات الثلاث لنقطة مادية منه، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة Ω بسيطة الترابط ومحدودة في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد. في البحث: تم أولاً عرض النموذج الرياضي الهيدروديناميكي الحاكم لمائع نيوتوني متجانس و متماثل المناحي وغير ضغوط [1,2] ويشغل منطقة Ω بسيطة الترابط ومحدودة في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 . بعدها باستخدام كمونات لامي [9] تم استنتاج معادلات كمونات لامي الهيدروديناميكية الحاكمة للمائع النيوتوني التقليدي والمزود بالشروط الحدية والإبتدائية المناسبة. في النهاية تم إنهاء البحث بعرض عدد من المسائل للمناقشة.

† أستاذ في قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث.

‡ طالب ماجستير في قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث.

الكلمات المفتاحية: المائع النيوتوني ، الحالة الهيدروديناميكية للمائع النيوتوني ، كمونات لامي .

The method of Lamé Potential in solving Navier-Stokes equations that describe the hydrodynamical state of Newton fluid

Dr.Mountajab Al-Hasan [†]

&

Ahmad Nassif [‡]

Abstract

The paper relates to the hydrodynamic state of a homogeneous, isotropic, and incompressible Newton fluid [1,2] that has three degrees of freedom (the three displacements of a Newton fluid point), which occupies at the initial moment a simply connected region in the three-dimensional Euclidean manifold.

In the paper : First ,we introduce the mathematical model of the hydrodynamic state governing fluid of homogeneous , isotropic, and incompressible Newton fluid that occupies a simply connected region in R^3 at the initial moment.

Then , using Lamé Potential method [9], the hydrodynamic equations governing the Lamé potentials for the Navier-Stokes equations of the above mentioned classical Newton fluid was derived with the suitable initial conditions and boundary conditions .

Finally : we end the paper by presenting a number of problems for discussion.

[†] Professor At Department of Mathematics – Faculty of Science – Al-Baath University.

[‡] Mgr Student in Department of Mathematics – Faculty of Science – Al-Baath University.

Key words: Newton fluid , hydrodynamic state of Newton fluid , Lamé potentials method.

1. مقدمة :

تعتبر طريقة كمونات لامي من الطرائق الشائعة في حل مسائل القيم الحدية و الابتدائية للأجسام الصلبة المرنة و الأجسام الصلبة اللدنة [9.10] ; إذ قام العديد من الباحثين مثل كوبرازي (1976) ونوفاتسكي (1970-1986) وآخرون في توظيف هذه الطريقة في حل مسائل القيم الحدية و الابتدائية للأجسام الصلبة التقليدية المرنة واللدنة . بعدها قام باحثون آخرون مثل ديشليفيتش و إغناشاك (2004-2013) باستخدام هذه الطريقة في حل المسائل القيم الحدية و الابتدائية لأجسام صلبة مرنة ذات بنية جزيئية أعقد.

2. هدف البحث:

في البحث أولاً" سنعرض النموذج الرياضي الحاكم للحالة الهيدروديناميكية لكل من :
(أ) المائع التقليدي (المائع النيوتوني) المتماثل المناحي و المتجانس وغير الضغوط.

(ب) سنعرض معادلات نافير-ستوكس للمائع النيوتوني المذكور في البند السابق.

يهدف البحث الى ما يلي :

باستخدام علاقة ستوكس-هيلمهولتز في كتابة الحقل المتجهي على شكل جزء كموني و جزء دوار سنستنتج مسألة كمونات لامي الحدية والابتدائية لمعادلات نافير ستوكس للمائع النيوتوني المتجانس و المتماثل المناحي و الغير ضغوط و الذي يشغل في لحظة البدء منقطة بسيطة الترابط و محدودة من المتنوعة الاقليدية ثلاثية البعد.
تكمن أهمية البحث في الآتي:

إن معادلات المائع النيوتوني هي معادلات معقدة الحل ، و لا تصنف ضمن أي من النماذج المعروفة (مكافئي، ناقصي، زائدي) ، وتأتي طريقة كمونات لامي الى تحويل المعادلات المذكورة الى معادلات أسهل من حيث الحل، حيث تصبح المعادلات من النمط الموجي التي هي أسهل للحل.

3. طرق و أدوات البحث:

من أجل الحصول على المطلوب سنستخدم تعميم طريقة كمونات لامي القائمة على علاقة ستوكس-هيلمهولتز من الأجسام الصلبة (مرنة أو لدنة) الى الموائع النيوتونية . و من أجل متطلبات البحث يلزمنا فيما يلي عرض كل من النموذج الرياضي للمائع النيوتوني المتجانس و المتماثل المناحي و الغير ضغوط و مبرهنة ستوكس-هيلمهولتز في التحليل المتجهي.

أولاً: " النموذج الرياضي لمائع نيوتوني :

من أجل عرض هذا النموذج تلزمنا المقدمة التالية :

إيجاد الشكل التنسوري الناطق، لكلٍ من الوصف التقليدي ووصف Navere-Stokes في نظام إحداثي منحنى كفي للحالة الهيدروديناميكية للمائع النيوتوني المتجانس والإيزوتروبي ، وغير الضغوط، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة Ω بسيطة الترابط في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 [11] .

لهذا الغرض، سنعرض بدايةً الشكل التنسوري الصامد لكلا الوصفين:

3-1 مسألة الوصف التنسوري التقليدي، الصامد للحالة الهيدروديناميكية للمائع النيوتوني المتجانس، والإيزوتروبي، وغي الضغوط، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط Ω في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 .

سنفترض أن جميع الأدلة اللاتينية i, j, k, \dots تأخذ القيم 1, 2, 3، وسنعمد رموز Einstein في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 ، ولنعمد الجملة الإحداثية الديكارتية القائمة ، والمباشرة، والعطالية $Ox_1x_2x_3$ ، التي قاعدتها هي $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$. إن العملية الهيدروديناميكية للمائع النيوتوني، المتجانس والإيزوتروبي، وغير الضغوط، توصف بواسطة مجموعة المقاطع التنسورية $\{\mathbf{u}, \mathbf{E}, \mathbf{T}\}$ ، حيث \mathbf{u} مقطع متجهي يمثل فيزيائياً حقل الإزاحات، أما \mathbf{E} و \mathbf{T} فهما مقطعان تنسوريان من المرتبة الثانية، ومتناظران، وفيزيائياً هما على الترتيب، حقل الانفعالات وحقل الإجهادات فإذا رمزنا بـ $[0, \infty[$ B^+ ، و بـ $[0, \infty[$ B ، فيمكن أن تمثل الحقول السابقة في $B^+ \times \Omega$ ، في النظام الإحداثي الديكارتي \mathbf{e}_i ، بالشكل التالي:

$$\mathbf{u} = \hat{u}_i \mathbf{e}_i, \mathbf{E} = \hat{E}_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j, \mathbf{T} = \hat{T}_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (3,1)$$

حيث المصفوفة في الطرف الأيمن العلاقة الأولى في (3.1) تمثل مصفوفة المركبات في القاعدة الديكارتية \mathbf{e}_i ، لمقطع الإزاحات \mathbf{u} ، أما المصفوفتان الموجودتان في الطرف الأيمن للعلاقتين الثانية والثالثة في (3.1) فهما متناظرتان وتمثلان على الترتيب، مصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التنسوري \mathbf{E} ومصفوفة المركبات الديكارتية للمقطع التنسوري \mathbf{T} .

يتألف الوصف التنسوري التقليدي، الصامد، لحالة الهيدروديناميكية للمائع النيوتوني، المتجانس والإيزوتروبي، وغير الضغوط، والذي يشغل في لحظة البدء المنطقة بسيطة الترابط Ω في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 ، من المعادلات التنسورية الصامدة، التفاضلية، والعلاقات التنسورية الصامدة الأساسية والشروط التنسورية الصامدة، الحدية والابتدائية التالية [11]:

معادلات الحركة، المحققة في $\Omega \times B^+$:

$$\mathbf{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b} = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad (3,2)$$

حيث ρ تمثل الكثافة الحجمية للمائع النيوتوني (وهي مقدار ثابت، كون المائع متجانس)، و \mathbf{b} مقطع متجهي، يمثل فيزيائياً قوة الكتلة للمائع النيوتوني، رمز النقطة يدل

على المشتق الجزئي بالنسبة للزمن: $\ddot{\mathbf{u}} = \left(\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} \right)$ ، $\dot{\mathbf{u}} = \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \right)$. الرمز \mathbf{div} يرمز

للتفرق: $\mathbf{div} \mathbf{T} = (\partial_j \hat{T}_{ji}) \mathbf{e}_i$ ، حيث ∂_k يمثل المشتق الجزئي بالنسبة للموضع المادي

$$\partial_k \hat{T}_{ji} = \frac{\partial \hat{T}_{ji}}{\partial X_k} \equiv \hat{T}_{ji,k} ; X_k$$

مع العلم أن مقطع الإجهادات التنسوري يكتب بالشكل:

$$\mathbf{T} = \mathbf{P} - P \mathbf{I} \quad (3,3)$$

ندعو الجزء \mathbf{P} بمقطع اللزوجة التنسوري، وهو مقطع تنسوري متناظر من المرتبة الثانية، كما ندعو P بالضغط السناتي، وهو مقطع تنسوري من المرتبة الصفريّة، أخيراً:

$$\mathbf{I} = \delta_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j \quad (\text{أو المترى})$$

معادلة الاستمرار بالكتلة، والتي هنا تأخذ الشكل التالي في $\Omega \times B^+$:

$$\mathbf{div} \dot{\mathbf{u}} = 0 \quad (3,4)$$

وبتعويض (3,3) بـ (3,2)، أخذين بعين الاعتبار أن: $\mathbf{div}(P\mathbf{I}) = \nabla P$ ، نحصل على:

$$\mathbf{div} \mathbf{P} - \nabla P + \rho \mathbf{b} = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad (3.5)$$

معادلات توافق الانفعالات، المحققة في $\Omega \times B$:

$$\Delta \mathbf{E} + \nabla \nabla (\text{tr} \mathbf{E}) - 2 \hat{\nabla} \text{div} \mathbf{E} = \mathbf{0} \quad (3.6)$$

حيث: $\nabla = e_i \partial_i$ ، كما أن $\Delta \mathbf{E}$ يمثل اللابلاسيان المطبق على المقطع التنسوري \mathbf{E} :

$$\Delta \mathbf{E} = \nabla \cdot (\nabla \mathbf{E}) = \mathbf{div} \mathbf{grad} \mathbf{E} = (\Delta \hat{E}_{ij}) \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j = \hat{E}_{ij, kk} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$$

وهو بدوره مقطع تنسوري، مرتبته هي نفس مرتبة المقطع التنسوري \mathbf{E} .
كما أن:

$$\nabla \nabla (\text{tr} \mathbf{E}) \equiv \mathbf{grad} \mathbf{grad} (\text{tr} \mathbf{E})$$

وكذلك:

$$\hat{\nabla} \text{div} \mathbf{E} := \text{sym} \nabla \text{div} \mathbf{E} \equiv \frac{1}{2} [\nabla \text{div} \mathbf{E} + (\nabla \text{div} \mathbf{E})^T]$$

حيث: $\nabla \text{div} \mathbf{E} \equiv \mathbf{grad} \text{div} \mathbf{E}$.

أخيراً الرمز \mathbf{C}^T يدل على منقول المقطع التنسوري \mathbf{C} §.

العلاقات الهندسية، المحققة في $\Omega \times B^+$:

$$\mathbf{E} := \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \quad (3.7)$$

حيث: $\nabla \mathbf{u} \equiv \mathbf{grad} \mathbf{u}$.

العلاقة التأسيسية، المحققة في $\Omega \times B$:

$$\mathbf{P} = 2\mu \mathbf{E} + \lambda (\text{tr} \mathbf{E}) \mathbf{I} \quad (3.8)$$

الشروط الحدية، المحققة على $\partial \Omega \times B$ (حيث $\partial \Omega$ هي الحدود الملساء لـ Ω):

$$\mathbf{t}(\mathbf{X}; t) = \mathbf{T}(\mathbf{X}; t) \mathbf{n}(\mathbf{X}) \quad (3.9)$$

§ انظر [5] صفحة 113.

حيث: $\mathbf{n}(\mathbf{X}) = \hat{n}_i(\mathbf{X}) \mathbf{e}_i$ متجه واحدة الناظم الخارجي للسطح $\partial\Omega$ في النقطة المادية $\mathbf{t}(\mathbf{X}; t)$ علماً إن $\hat{t}_i(\mathbf{X}; t) = \hat{T}_{ij}(\mathbf{X}; t) \hat{n}_j(\mathbf{X})$ و $\mathbf{X} \equiv (X_1, X_2, X_3)$ معطى على $B \times \partial\Omega$.

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

$$\mathbf{u} = \mathbf{f} , \quad \dot{\mathbf{u}} = \mathbf{g} \quad (3.10)$$

حيث المقطعان المتجهيان: $\mathbf{f}(\mathbf{X}) = \hat{f}_i(\mathbf{X}) \mathbf{e}_i$ و $\mathbf{g}(\mathbf{X}) = \hat{g}_i(\mathbf{X}) \mathbf{e}_i$ معلومان في Ω .

إن هدف الوصف التيسوري التقليدي، الصامد، للمائع النيوتوني، المتجانس والإيزوتروبي، وغير الضغوط هو إيجاد

السلوك التيسوري الهيدروديناميكي $\{ \mathbf{u} , \mathbf{E} , \mathbf{P} , P \}$ المحقق لـ (3.1) و (3.5) و (3.8).

2-3 الشكل الصامد لمعادلات Navier-Stokes ، الحاكمة للسلوك الهيدروديناميكي

للمائع النيوتوني ، المتجانس، والإيزوتروبي، و الغير ضغوط ، والذي يشغل في لحظة البدء منطقة بسيطة الترابط Ω في المتنوعة الإقليدية ثلاثية البعد R^3 :

نحصل على هذه المعادلات بإتباع ما يلي [5]. بأخذ تفرق العلاقة التيسورية (3.8)، والأخذ بعين الاعتبار أن: $\text{div}(\varphi \mathbf{I}) = \nabla \varphi$ ، نحصل على العلاقة التيسورية:

$$\text{div} \mathbf{P} = 2\mu \text{div} \mathbf{E} + \lambda \nabla(\text{tr} \mathbf{E}) \quad (3.11)$$

لكن من (3.7) لدينا:

$$\begin{aligned} \text{div} \mathbf{E} &= \frac{1}{2} [\text{div} \nabla \mathbf{u} + \text{div} (\nabla \mathbf{u})^T] = \frac{1}{2} [\nabla \cdot (\nabla \mathbf{u}) + \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u})] \\ &= \frac{1}{2} (\text{div} \text{grad} \mathbf{u} + \text{grad} \text{div} \mathbf{u}) , \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\text{tr} \mathbf{E} = \frac{1}{2} \{ \text{tr} (\nabla \mathbf{u}) + \text{tr} [(\nabla \mathbf{u})^T] \} = \text{div} \mathbf{u} \quad (3.13)$$

ومن جهة أخرى، بحسب تعريف اللابلاسيان لمقطع متجهي، يكون:

$$\Delta \mathbf{u} := \text{div} \nabla \mathbf{u} = \text{div} \text{grad} \mathbf{u} \quad (3.14)$$

بتعويض (3.14)-(3.12) في (3.11) نحصل على العلاقة التتسورية، الصامدة التالية،

$$\begin{aligned} \text{div } \mathbf{P} &= \mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla \text{div } \mathbf{u} \\ &= \mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \text{grad div } \mathbf{u} \end{aligned} \quad (3.15)$$

الآن، بتعويض (3.15) و (3.13) في المعادلة (3.5) نحصل على معادلة *Navier-Stokes*، التالية المحققة في $\Omega \times B^+$:

$$\mu \Delta \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla \text{div } \mathbf{u} - \nabla P + \rho \mathbf{b} = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad (3.16)$$

من جهة أخرى، بتعويض كلاً من العلاقة التتسورية، الهندسية (3.7) والعلاقة (3.13)، في العلاقة التتسورية، التأسيسية (3.8)، نحصل على العلاقة التتسورية الصامدة التالية،

التي تربط المقطع التتسوري \mathbf{P} ، بالمقطع المتجهي \mathbf{u} :

$$\mathbf{P} = \mu [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] + \lambda (\text{div } \mathbf{u}) \mathbf{I} \quad (3.17)$$

إلى المعادلتين (3.17) و (3.4)، نضيف الشروط الحدية التالية، المحققة على $\partial B \times A$

$$\mathbf{t} = \left\{ \mu [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] + \lambda (\text{div } \mathbf{u}) \mathbf{I} - P \mathbf{I} \right\} \mathbf{n} \quad (3.18)$$

كما نضيف الشروط الابتدائية (3.10).

ندعو (3.16) و (3.4) بالشكل التتسوري الصامد لمعادلات *Navier-Stokes*. كما ندعو (3.16) و (3.4) و (3.18) و (3.10) بالشكل التتسوري الصامد لمسألة *Navier-Stokes* للقيم الحدية والابتدائية. أخيراً ندعو (3.16) و (3.4) و (3.18) و (3.10) و (3.7) و (3.17) بالشكل التتسوري الصامد لوصف *Navier-Stokes* للمائع النيوتوني.

آلية حل وصف *Navier-Stokes* السابق: بحل مسألة *Navier-Stokes* للقيم الحدية والابتدائية (3.16) و (3.4) و (3.18) و (3.10)، نحصل على \mathbf{u} و P . نعوض في كلٍ من (3.7) و (3.17)، فنحصل على كلٍ من \mathbf{E} و \mathbf{T} .

مبرهنة ستوكس-هيلمهولتز:

إذا كان \bar{U} مقطع متجهي معرف ومستمر في المنقطة بسيطة الترابط Ω عندئذ يوجد مقطع سلمي Φ و مقطع متجهي Ψ بحيث أن Φ, Ψ من الصف C^1 في Ω و تحقق العلاقة التالية في Ω و التي تسمى بعلاقة ستوكس-هيلمهولتز :

$$\bar{U} = \overline{\text{grad}\Phi} + \overline{\text{rot}\Psi} \quad ; \text{div}\Psi = 0 \quad (3.19)$$

وإذا كانت $\overline{\text{rot}\Psi} = 0$ دعونا \bar{U} حقلًا "كمونيا" و إذا كان $\overline{\text{grad}\Phi} = 0$ دعونا \bar{U} حقلًا دوارًا .

4. النتائج و المناقشة:

فيما يلي سنستنتج مسألة كمونات لامي للحالة الهيدروديناميكية لمائع النيوتوني غير الضغوط و المتجانس و المتماثل المناحي و الذي يشغل في اللحظة $t = 0$ المنطقة بسيطة الترابط Ω في R^3 .

1-4 مسألة كمونات لامي للحالة الهيدروديناميكية لمعادلات نافير ستوك لمائع نيوتوني غير الضغوط و المتجانس:

ننطلق من العلاقة بأن نفرض

$$\bar{u} = \overline{\text{grad}\Phi} + \overline{\text{rot}\Psi} \quad ; \overline{\text{rot}\Psi} = 0 \quad (4.1)$$

$$\bar{b} = \rho(\overline{\text{grad}\mathcal{G}} + \overline{\text{rot}F})$$

بالتعويض في معادلات لامي (3.17) باتباع ما يلي :

$$\text{div}\bar{u} = \Delta\Phi \quad (4.2)$$

$$\Delta u = \overline{\text{grad}(\Delta\Phi)} + \overline{\text{rot}(\Delta\Psi)}$$

بالتالي تصبح معادلة الحركة بالشكل:

$$\mu(\overline{\text{grad}(\Delta\Phi)} + \overline{\text{rot}(\Delta\Psi)}) + (\lambda + \mu)\overline{\text{grad}(\Delta\Phi)} - \nabla\rho + \quad (4.3)$$

$$+ \rho(\overline{\text{grad}\mathcal{G}} + \overline{\text{rot}F}) = \rho(\overline{\text{grad}\ddot{\Phi}} + \overline{\text{rot}\ddot{\Psi}})$$

والتي تكتب بالشكل:

$$\text{grad}\left((\lambda + 2\mu)\Delta\Phi + \rho\mathcal{G} - p - \rho\ddot{\Phi}\right) + \text{rot}\left(\mu\Delta\Psi + \rho\bar{F} - \rho\ddot{\Psi}\right) = \bar{0} \quad (4.4)$$

و هذه المعادلة تتحقق إذا كانت المعادلات التالية محققة في $\Omega \times]0, \infty[$

$$(\lambda + 2\mu)\Delta\Phi + \rho\vartheta - P - \rho\ddot{\Phi} = 0, \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \mu\Delta\vec{\Psi} + \rho\vec{F} - \rho\ddot{\vec{\Psi}} &= 0, \\ \Delta\dot{\Phi} &= 0, \end{aligned} \quad (4.6)$$

ندعو المعادلات السابقة بمعادلات كمونات لامي للحالة الهيدروديناميكية لمعادلات نافير ستوك للمائع النيوتوني الغير ضغوط و المتماثل المناحي و المتجانس و يشغل في اللحظة $t = 0$ المنطقة بسيطة الترابط Ω .

نضيف الى ذلك الشروط الحدية و الابتدائية التالية :

الشروط الحدية على $\partial B \times A$:

$$\overrightarrow{\text{grad}}\Phi + \overrightarrow{\text{rot}}\Psi = \hat{u} \quad (4.7)$$

الشروط الابتدائية في $B \times \{0\}$:

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{grad}}\Phi + \overrightarrow{\text{rot}}\Psi &= f \\ \overrightarrow{\text{grad}}\dot{\Phi} + \overrightarrow{\text{rot}}\dot{\Psi} &= g \end{aligned} \quad (4.8)$$

اذا أدخلنا الآن، عاملي الموجتين الطولية (المسؤولة عن انتشار الموجة الطولية) و العرضية (المسؤولة عن انتشار الموجة العرضية) التاليتين :

$$\square_1 = (\lambda + 2\mu)\Delta - \rho\partial_t^2 \quad (4.9)$$

$$\square_2^* = \mu\Delta - \rho\partial_t^2 \quad (4.10)$$

و عامل الموجة العرضية المتجهي

$$\vec{\square}_2^* = \mu\vec{\Delta} - \rho\partial_t^2 \quad (4.11)$$

حيث: $\vec{\Delta} = \overrightarrow{\text{grad}}\text{div} - \overrightarrow{\text{rot}}\text{rot}$

تصبح المعادلات السابقة بالشكل :

$$\begin{aligned} \square_1 \Phi - P &= -\rho g, \\ \square_2^* \vec{\Psi} &= -\rho \vec{F}, \\ \Delta \dot{\Phi} &= 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

أهمية و آلية حل المسألة:

أولاً: أهمية حل المسألة :

نلاحظ أن طريقة كمونات لامي حولت مسألة معادلات نافير - ستوكس للمائع النيوتوني اللزج في الحالة العامة والغير ضغوط والمتجانس الى ثلاثة معادلات ؛ معادلتين موجيتين إحداهما تصف الأمواج الطولية وهي الأولى المنتشرة في المائع و الأخرى تصف الأمواج العرضية المنتشرة في المائع مع معادلة لابلاس وهي المعادلة الأخيرة، وهي جميعها معادلات معروفة بسهولة حلها وبهذا الشكل نكون قد قدمنا طريقة تساعد بشكل كبير في حل المسائل كونها حولتها الى معادلات موجية .

ثانياً: آلية حل المسألة:

بحل المعادلتين الأولى و الثالثة في (4.12) ضمن الشروط الحدية و الابتدائية نحصل على الكمون السلمي Φ و على دالة الضغط P أما بحل المعادلة الثانية في (4.12) ضمن الشروط الحدية و الابتدائية نحصل على كمون لامي المتجهي $\vec{\Psi}$. بهذا الشكل نكون قد حصلنا على كمونات لامي Ψ, P, Φ .

نعوض في المعادلة (4.1) نحصل على مقطع الازاحة u .

نعوض في (3.17) نحصل على تنسور الإجهاد P .

نعوض في (3.3) نحصل على تنسور الاجهاد T .

أخيراً نعوض في (3.7) نحصل على مقطع الانفعال E . و بهذا الشكل نكون قد حصلنا على جميع عناصر الحالة الهيدروديناميكية لمائع نيوتن اللزج في الحالة العامة و الغير الضغوط و المتجانس والذي يشغل في اللحظة $t=0$ المنطقة Ω بسيطة الترابط في R^3 .

(5) النتائج و المقترحات :

أولاً: النتائج:

في البحث تمت مناقشة طريقة كمونات لامي للمائع النيوتوني اللزج غير الضغوط و المتجانس والذي يشغل في اللحظة $t=0$ المنطقة Ω بسيطة الترابط و المحدودة في الفضاء الإقليدي R^3 .

نختم البحث بعرض بعض المقترحات التالية المتمثلة بالمسائل التالية للمناقشة:

- (1) إعادة مناقشة الطريقة لأجل المائع الاستقطابي اللزج و غير الضغوط و المتجانس
- (2) مناقشة نفس الطريقة لأجل المائع دقيق الاستقطاب و غير الضغوط و المتجانس
- (3) مناقشة طريقة Papkovich-Neuber لأجل المائع النيوتوني اللزج وغير الضغوط و المتماثل المناحي و المتجانس والذي يشغل في اللحظة $t=0$ المنطقة Ω بسيطة الترابط .
- (4) إعادة نفس الطريقة السابقة من أجل المائع الاستقطابي و المائع دقيق الاستقطاب .

المراجع

- [1]-*Heinbockel ,J.H, 1996-* Introduction to Tensor Calculus and Continuum Mechanics, Department of Mathematics and Statistics, Old Dominion University.
- [2]- *Łukaszewicz ,G., 1999-* Micropolar Fluids, Modeling and Simulation in Science, Engineering and Technology, Springer.
- [3]- *Nakayama ,Y., 1999 -* Introduction to Fluid Mechanics, First published in English in Great Britain by Arnold 1999 Reprinted with revisions by Butterworth-Heinemann 2000.
- [4] – *Mountajab Al-Hasan and Waad Samir Attiah , 2019 –* The Hooke thermodynamical model in a curve coordinate system , Journal of Al-Baath University,Vol.41, Nr.13, p. 137-152.
- [5]- *Truesdell C.:* Mechanics of Solids, Volume II, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1984.
- [6]- *K. Hackl & M. Goodarzi:* An Introduction to Linear Continuum Mechanics, Lecture Notes, Ruhr-University Bochum, Faculty of Civil and Environmental Engineering, 2010.
- [7]- *Hung Nguyen-Schäfer,* Tensor Analysis and Elementary Differential Geometry for Physicists and Engineers, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017.
- [8]- *Rebecca M. Brannon,* Curvilinear Analysis in a Euclidean Space, Second Edition, University of New Mexico, 2004.
- [9]- *W. Nowocki ,* Theory of Elasticity , PWN Warsaw 1970.
- [10] –*Nowacki, W, 1986 -* Theory of Asymmetric Elasticity , Warsaw , PWN.
- [11] – *Mountajab Al-Hasan and Mays Hasan Ali , 2021 –* The Navier-Stokes (N-S) fluid in variable tensor form in an arbitrary curvilinear coordinate system,Journal of Al-Baath University, Vol.43, Nr.1, p. 49-64.

اصطناع البوليمر التشاركي بولي L-حمض اللبني & بولي إيتيلين غليكول (PEG-PLLA) وتوصيفه وتحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية

سامر كيلاني (1) الدكتورة المشرفة سحر الحريري (2)

الملخص

يتناول هذا البحث تحضير بوليمر تشاركي هو بولي L-حمض اللبني مع بولي إيتيلين غليكول (PEG-PLLA)، انطلاقاً من بولي L-حمض اللبني وبولي إيتيلين غليكول (PEG-6000)، والذي يعتبر من المواد الأساسية في التطبيقات الدوائية والصيدلانية. تلعب هذه المواد دوراً هاماً في تغليف الدواء وحمله وإصاله إلى الخلية الهدف بالإضافة إلى ضبط حركية تحريره، وبالتالي تدخل بشكل كبير ضمن عائلة المنظومات (السواغات) الذكية (دواء-بوليمر)، فهي من جهة تملك الطبيعة الثنائية (الهيدروفيلية-الهيدروفوبية) والتي تشكل منظومة المذيلات (micelles) القادرة على حمل الدواء وتوصيله وتحريره بالاعتماد على مؤثر كيميائي أو فيزيائي معين، ومن جهة ثانية تملك هذه البوليمرات زمر وظيفية طرفية تستطيع أن ترتبط كيميائياً مع زمرة وظيفية مناسبة في الدواء وتشكيل منظومات (دواء-بوليمر) المترافقة.

تم إجراء هذا الاصطناع باستخدام تقانة البلمرة بالكتلة وبدون استخدام محلات أو وسائط، وذلك للحصول على منتج ذي نقاوة عالية يصلح للتطبيقات الطبية والصيدلانية، وقد تم ذلك في وحدة اصطناع مخبرية مزودة بمكثف مرتد وعند درجة الحرارة (140°C) لمدة ست ساعات وفي جو خامل من غاز الآزوت وتفرغ يبلغ (30 Kpa). تم أخذ نسب وزنية مختلفة من الأوليغوميرين المستخدمين PLLA و PEG، وذلك بغية الحصول على نوعين من البوليمرات التشاركية القالبية هما ثنائية القالب (PLLA-PEG) وثلاثية القالب (PLLA-PEG-PLLA).

درست البنية الكيميائية لكل من الأوليغوميرين والبوليمرات التشاركية الناتجة بواسطة مطيافيتي FTIR و $^1\text{H NMR}$ ، كما تم تعيين التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية باستخدام صباغ برتقالي الأكردين، وذلك من خلال قياس الامتصاصية في المجال المرئي (Visible) عند طول الموجة (490 nm) والمجال فوق البنفسجي (UV) عند طول الموجة (268 nm)، ومقارنة النتائج مع بعض المواد الفعالة سطحياً اللاشاردية المحاكية لهذه المواد من حيث البنية الثنائية الهيدروفيلية الهيدروفوبية وغير المتأينة، والتي تملك قيم (CMC) منخفضة من مرتبة (10-60 $\mu\text{g/ml}$) مثل مادتي التوين -20 والتوين -80 .

الكلمات المفتاحية: بولي L-حمض اللبن، بولي إيتلين غليكول، التركيز الحرج للمذيلات، البوليمرات التشاركية القالبية، المركبات ذات الطبيعة الثنائية.

¹ طالب دكتوراه - كلية العلوم - قسم الكيمياء - جامعة دمشق

Synthesis and characterization of block copolymer poly (L-Lactic acid) & poly ethylene glycol (PLLA-PEG) and determination of critical micelles concentration (CMC) by (UV-Vis) spectroscopy

S.Kelani⁽¹⁾ & S.Alhariri⁽²⁾

ABSTRACT

In this research block copolymer was synthesis from poly (L-lactic acid) and poly (Ethylene glycol-6000). The copolymer is considered as one of the main materials that has pharmaceuticals and medical applications. It has an important role in coating, carrying, and delivery drugs to the target cells. Further more it is used to control drug release kinetic, which make it apart of smart system polymers (drug-polymer).

In one hand, the copolymer has amphiphilic "hydrophilic-hydrophobic" behavior, it form micelles system able to carry, deliver, and release drugs due to certain chemical or physical effects. on the other hand, the copolymer also has terminal functional groups that can be chemically bonded to suitable functional group in the drug and it forms polymer-drug conjugate (pro-drugs system).

The synthesis was done by bulk polymerization technique without any solvent or catalyst to obtain high pure copolymer, which is suitable for medical and pharmaceutical applications. The reaction was carried out under reflux condenser at 140°C for 6 hours under inert atmosphere of nitrogen gas and reduced pressure (30 KPa).

Different molar ratio from precursor oligomers PLLA and PEG were used in order to obtain diblock copolymer PLLA-PEG and triblock copolymer PLLA-PEG-PLLA. The chemical structure of the precursor oligomers and the produced copolymers were determined by FTIR and ¹H NMR spectrum. In addition, the critical micelles concentration (CMC) was determined by spectra method using acridine orange dye as a probe. The absorption in visible spectrum was measured at wavelength (490 nm) and in UV spectrum at wavelength (268 nm). The CMC's results were compared with some nonionic surfactant that is simulate produced copolymers in hydrophilic hydrophobic structure, such as Tween-20 and Tween-80 which of approximately (10-60) µg/ml.

Key words: Poly Lactic acid, Poly ethylene glycol, Critical micelles concentration, Block copolymer, Amphiphilic materials.

المقدمة

تعتمد عملية اصطناع وتركيب الأدوية على مجموعة من الخطوات المتسلسلة والمعقدة، تبدأ من تصميم الدواء ثم اصطناعه، بالإضافة إلى دراسة الخصائص الحيوية والصيدلانية. الأمر الذي يتطلب جهداً ووقتاً كبيراً لا يتناسب مع التطور السريع الطارئ على أنواع الميكروبات المرضية المختلفة.

لذلك توجهت الأبحاث الحالية بشكلٍ كبير نحو تطوير المنظومات الحاملة للأدوية والتي تعطي الدواء مجالاً أوسع للتطبيق العلاجي كماً من حيث تقليل الجرعة الفعالة، ونوعاً من خلال إدخال هذه الأدوية في علاج أمراضٍ مختلفة.

تعتمد هذه المنظومات بشكلٍ رئيس على البوليمرات التشاركية القابلة للتفكك البيولوجي، والتي تحتل مكانة مرموقة في الأبحاث المتعلقة بالتطبيقات الطبية والصيدلانية، كتطوير منظومات نقل وتوصيل الدواء، لما تحمله من خصائص وظيفية متنوعة، حيث تغير هذه المنظومات من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للدواء مثل الانحلالية (solubility) والدوائية (dissolution) وزمن تحريره من المستحضر الصيدلاني وامتصاصه.

ركزت معظم الأبحاث التطبيقية في الآونة الأخيرة بدايةً على البوليمرات المتجانسة القابلة للتفكك البيولوجي (homopolymers)، مثل بولي (L-حمض اللبن) PLLA وبولي حمض الغليكوليك PGA، حيث تمتاز هذه البوليمرات بتفككها الحيوي المناسب وانخفاض كل من السمية والتأثيرات المناعية وقد تمت المصادقة على استخدامها من قبل منظمة الغذاء والدواء العالمية (FDA) وذلك في التطبيقات المتعلقة بالمواد الطبية المختلفة والمنظومات الحاملة للدواء [1].

ونظراً إلى محدودية استخدام كلاً من PLLA وPGA في التطبيقات المختلفة، والتي تعود إلى ضعف الخاصية الهيدروفيلية وأزمة التفكك الطويلة بالإضافة إلى قدرتها المنخفضة على حمل الأدوية ذات الطبيعة القطبية، توجهت الأبحاث نحو البوليمرات التشاركية لميزاتها الواسعة، حيث تمّ تحضير البوليمر التشاركي العشوائي (غير المنتظم) بولي (L-حمض اللبن) مع حمض الغليكوليك PLGA [2].

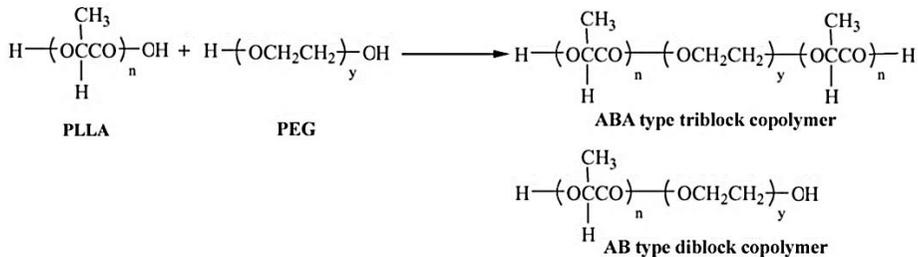
يتم التركيز في الآونة الأخيرة على تطوير البوليمرات التشاركية القالبية المكونة من بولي (L-حمض اللبن) PLLA وبولي إيتلين غليكول PEG بنوعها ثنائية القالب PLLA-PEG وثلاثية القالب PLLA-PEG-PLLA، واستخدامها كمنظومات حاملة للدواء بهدف ضبط تحرير الدواء [3].

يتم اصطناع البوليمرات التشاركية القالبية بطريقتين رئيسيتين هما طريقة البلمرة أحادية المرحلة (one - prepolymer) وطريقة البلمرة ثنائية المرحلة (two - prepolymer)، وتستخدم هاتين الطريقتين للحصول على بوليمرات تشاركية قالبية ذات زمر وظيفية مختلفة في كل وحدتين متكررتين.

تستلزم طريقة البلمرة ثنائية المرحلة (two - prepolymer) اصطناعاً منفصلاً لكلا البوليمرين المرحليين المختلفين، حيث يحتوي كل بوليمر مرحلي على زمر وظيفية طرفية ملائمة، ويتم فيما بعد إجراء تفاعل البلمرة ما بين هذين البوليمرين المرحليين من خلال هذه الزمر الطرفية. وتستلزم طريقة البلمرة أحادية المرحلة (one - prepolymer) اصطناع لبوليمر مرحلي واحد، ثم تفاعله مع مونوميرات البوليمر الثاني الذي يمتلك زمريتين وظيفيتين طرفيتين قابلتين للتفاعل.

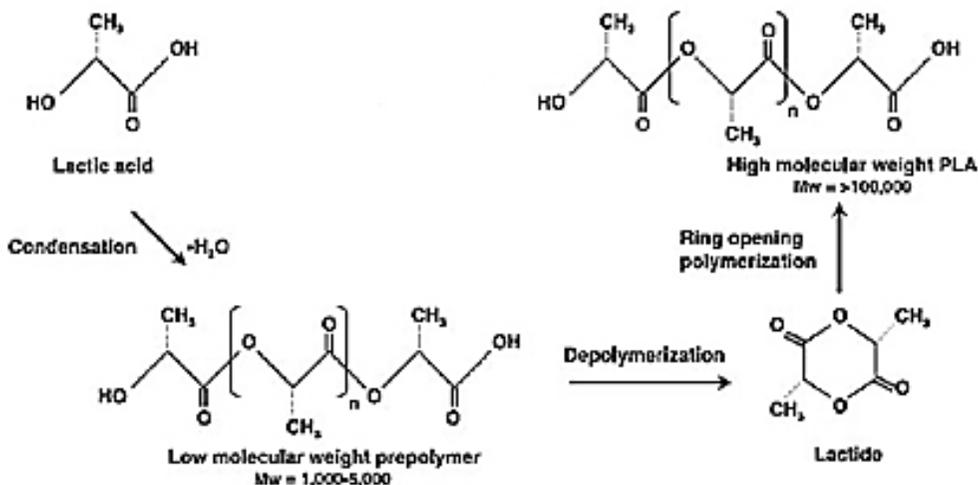
ويكون الوزن الجزيئي للبوليمرات المرحلية (الأوليغوميرات) عادةً ما بين (500 - 6000)، ويتغير الوزن الجزيئي للبوليمر التشاركي من خلال تغير كلاً من النسبة الإستكويومترية ودرجة البلمرة في تفاعل البلمرة الأخير [4].

تم الاعتماد في هذا البحث على الطريقة الثانية في الاصطناع (two - prepolymer) وذلك إنطلاقاً من الأوليغوميرين بولي (L-حمض اللبن) PLLA وبولي إيتلين غليكول PEG، حيث تم أولاً اصطناع PLLA انطلاقاً من L-حمض اللبن وتوصيفه، ومن ثم إجراء الربط ما بين PLLA و PEG، ويبين الشكل (1) معادلات الاصطناع الحاصل.



الشكل (1): معادلات اصطناع البوليمرات التشاركية ثنائية وثلاثية القالب.

ويمكن تلخيص الطريقتين الرئيسيتين لإصطناع بولي L-حمض اللبن (PLA) وهما، البلمرة بالتكاثف المباشر لحمض اللبن، والبلمرة بفتح الحلقة للديمير الحلقي لحمض اللبن (اللاكتيد)، من خلال المخطط الذي يظهره الشكل (2).



الشكل (2): تفاعلات إصطناع بولي L- حمض اللبن بطريقتي البلمرة بالتكاثف المباشر والبلمرة بفتح الحلقة [5].

تحتاج طريقة البلمرة المباشرة إلى استخدام المحلات بالإضافة إلى أزمنة تفاعل طويلة جداً ويكون الوزن الجزيئي الوزني الواسطي للبوليمر المرهلي الناتج منخفض (2000-10000)، تؤدي هذه الشروط الصعبة للإصطناع والتنقية إلى محدودية في تطبيق هذه الطريقة صناعياً كونها مكلفة وغير مجدية اقتصادياً.

بينما تحتاج طريقة البلمرة بفتح الحلقة إلى وسيط هو أوكتانوات القصدير (Sn(oct)₂)، وبالتالي يمكن التحكم بالوزن الجزيئي للبوليمر من خلال نوع المونومير والوسيط بالإضافة إلى شروط التفاعل [5].

إن المحرك الرئيسي وراء تطوير هذا النوع من البوليمرات التشاركية هو الحصول على خصائص مشتركة ذات بُعد تطبيقي كبير، حيث يمتاز بولي (L-حمض اللبن) PLLA بقابلية التفكك البيولوجي وبالتالي تحوله في الأوساط المائية بتفاعل حلمهة للارتباط الاستيري إلى الحموض الكربوكسيلية الهيدروكسيلية غير السامة، والتي بدورها تستقلب إلى الماء وثنائي أكسيد الكربون من خلال دورة حمض الليمون.

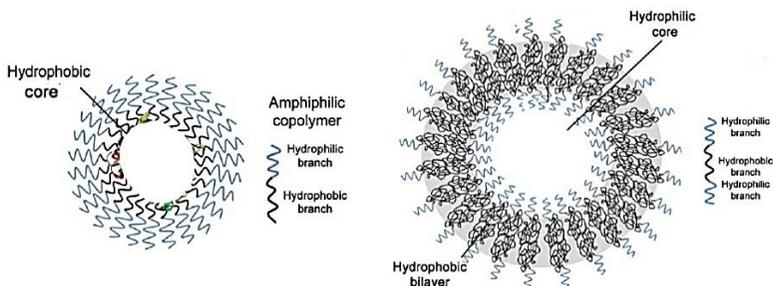
من ناحية ثانية، يمتلك بولي إيتلين غليكول PEG العديد من الميزات مثل الهيدروفيلية الجيدة، ومقاومته لعملية البلعمة (phagocytosis) والتميز المناعي، بالإضافة إلى التوافقية الحيوية [6].

تدخل منتجات تفكك البوليمرات التشاركية PLLA-PEG ضمن دورة حمض الليمون أو يمكن طرحها عن طريق الكلية، لذلك تعتبر التراكيز المنخفضة من هذه البوليمرات غير سامة ولا تملك خصائص تراكمية (accumulative) في المنظومات الحية (In vivo). ومن الميزات الإضافية لهذه البوليمرات التشاركية في التطبيقات الدوائية زيادة نسبة الدواء المحملة على البوليمر وتقليل تأثير الانفجار (burst) والانحلال السريع للمادة الدوائية، بالإضافة إلى إطالة زمن بقاء الدواء في المنظومات الحية مع قدرتها على تقادي ابتلاعها من قبل الخلايا البالعة [8].

يعتبر التحرير المديد المستمر للمركبات الدوائية في منظومات التوصيل المضبوط من أهم الخصائص المطلوبة في أدوية الأورام السرطانية، والتي يجب أن تكون ما بين أسبوع إلى شهر حتى نحصل على معالجة فعالة [9].

ظهرت في السنوات الأخيرة مجموعة من تراكيب التوصيل المضبوط، تعتمد هذه التراكيب بشكل كبير على البوليمرات من النمط الكروي الميكروي أو النانوي (micro/nano spheres) [10]، بالإضافة إلى الليبوزومات والمذيلات والمستحلبات والسيكلوديسترينات ومنظومات دواء - بوليمر المترافقة (prodrugs). وسوف نركز في موضوع بحثنا على بنية المذيلات (micelles) بشكل خاص.

تُمكن الطبيعة الثنائية (الهيدروفيلية-الهيدروفوبية) للبوليمرات التشاركية المحضرة من تشكيل بنية المذيلات (micelles) في الأوساط المائية من خلال عملية التجمع الذاتي (self-assembly)، وذلك عند تراكيز منخفضة منها، حيث يقوم القسم الهيدروفوبي الذي يمثله PLLA بتشكيل قلب مركزي، في حين يقوم القسم الهيدروفيلي الذي يمثله PEG بتشكيل غلاف محيط يتوجه إلى الوسط المائي الخارجي [7]. ويبين الشكل (3) بنية المذيلات المتشكلة من البوليمرات التشاركية ذات الطبيعة الثنائية بنوعها ثنائية وثلاثية القلب في الأوساط المائية [11].



الشكل (3): بنية المذيلات المتشكلة من البوليمرات التشاركية الهيدروفيلية والهيدروفوبية

[11].

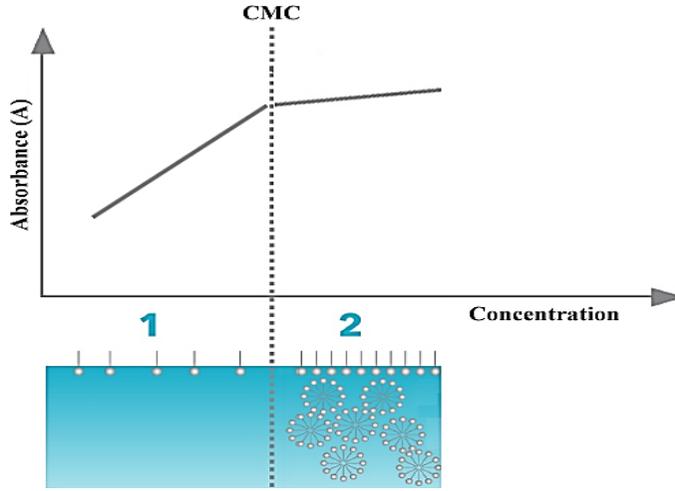
تستخدم مذيلات البوليمرات التشاركية PLLA-PEG كمنظومات حاملة للأدوية بنوعيتها الهيدروفيلية والهيدروفوبية، وذلك يتبع إلى طبيعة قلب المذيلة، ويسمح الحجم الصغير للمذيلات والذي يبلغ حوالي (10-100 nm) للمنظومات بالجريان مع تيار الدم المتدفق دون أن تكشف من الجسم [12].

ولدراسة هذه المذيلات يجب أولاً تحديد التركيز الحرج لتشكيل المذيلات (CMC)؛ وهو تركيز البوليمر التشاركي في المحلول المائي الذي يبدأ عنده تشكل المذيلات، ويتم تحديده بعدة تقانات نذكر منها طريقة تغير التوتر السطحي، وطريقة الناقلية، وطريقة المطيافية المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis).

وتعتبر الطرائق الطيفية وبشكل خاص تقانة الفلورة بوجود محسس ضوئي معين، من أكثر الطرائق الفعالة في دراسة ظاهرة التذليل (micellization) للمنظومات ذات الطبيعة الثنائية الأيونية وغير الأيونية مثل بولي (ستيرين-b-إيتيلين غليكول) (PS-PEO)، وبولي (أكسيد إيتيلين-b-أكسيد بروبيلين-b-أكسيد إيتيلين) (PEO-PPO-PEO)، بالإضافة إلى بولي (ستيرين-b-أكريلات الصوديوم) (PS-PSA) [13].

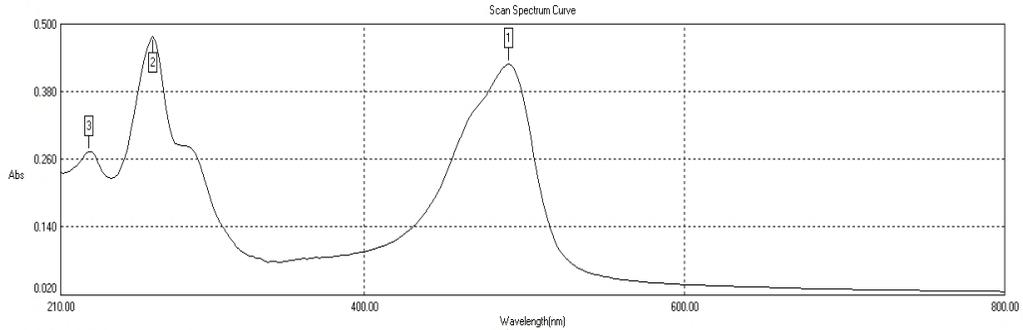
تم الاعتماد في هذا البحث على طريقة (UV-Vis)، حيث تبين هذه الطريقة انه بازياد تركيز البوليمر التشاركي في المحلول تزداد الامتصاصية لصبغ برتقالي الأكرديين (AO)، عند طول موجة الامتصاص الأعظمي وفق منحى معين، وعند تشكل المذيلات يتغير هذا المنحى بشكل واضح، ويبين الشكل (4) طريقة تعيين التركيز الحرج لتشكيل المذيلات بالطريقة الطيفية.

اصطناع البوليمر التشاركي بولي L- حمض اللبن & بولي إيثيلين غليكول (PEG-PLLA) وتوصيفه وتحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية



الشكل (4): تعيين التركيز الحرج لتشكيل المذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية [25].

يستخدم برتقالي الأكرديين (AO) كمحسس ضوئي في هذه الطريقة، حيث يمتلك قمتي امتصاص الأولى في المجال المرئي عند طول الموجة (490 nm)، والثانية في المجال فوق البنفسجي عند طول الموجة (268 nm)، ويتعين التركيز الحرج للمذيلات (CMC) من خلال دراسة امتصاصية هذا الصباغ عند طولي الموجتين المذكورتين ويظهر الشكل (5) منحنى الامتصاصية في المجالين المرئي وفوق البنفسجي لصباغ برتقالي الأكرديين.



No.	P/V	Wavelength(nm)	Abs	Comment
1	Ⓢ	490.00	0.430	
2	Ⓢ	288.00	0.479	
3	Ⓢ	228.00	0.274	

الشكل (5): منحنى الامتصاصية (A) كتابع لطول الموجة في المجال (UV-Vis) لبرتقالي الأكرديين.

هدف البحث

تم في هذا البحث تحضير بوليمر قابل للتطبيق في المجالات الطبية والصيدلانية وهو البوليمر التشاركي (PLLA-PEG) وفق نسب وزنية مختلفة من الأوليغوميرين PLLA و PEG بهدف تحضير البوليمرات التشاركية القالبية بنوعها الثنائية والثلاثية، حيث تعتبر هذه البوليمرات من أهم المواد ذات الطبيعة الثنائية (الهيدروفيلية - الهيدروفوبية) التي تدخل في تحضير منظومات الجسيمات النانومترية ذات التطبيقات المختلفة وعلى رأسها المنظومات الحاملة للأدوية (دواء-بوليمر) المختلفة.

وأظهر هذا البحث إمكانية اصطناع هذا البوليمر بطريقة بسيطة تعتمد على طريقة البلمرة بالتكاثف المباشرة دون الحاجة لاستخدام المحلات والوسائط المختلفة التي يصعب فصلها فيما بعد، الأمر الذي يعكس سلباً على التطبيقات المختلفة وبشكل خاص التطبيقات الطبية والصيدلانية، وتعتبر هذه الطريقة ضمن قواعد الكيمياء الخضراء في الاصطناع.

تم الاعتماد في إجراء الاصطناع على تطبيق التفريغ المتوسط، بالإضافة إلى برنامج حراري وخلال مدة 6 ساعات وفق مرحلتين: الأولى؛ اصطناع البوليمر المرحلي PLLA والثانية؛ اصطناع البوليمر التشاركي PLLA-PEG، ثم فصل البوليمرات الناتجة وتنقيتها وتجهيزها لإجراء التوصيف البنوي وقياس التركيز الحرج لتشكيل المذيلات (CMC) كونه معياراً أساسياً في تطبيق هذه البوليمرات في المنظومات دواء-بوليمر، حيث تم الاعتماد على طريقة المطيافية المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) باستخدام محسس ضوئي هو برتقالي الأكرديين (AO) وتعتبر هذه الطريقة مبتكرة في تطبيقها على البوليمرات التشاركية، حيث اقتصر تطبيقها سابقاً على المواد الفعالة سطحياً الشاردية.

مواد البحث وطرائقه

1- المواد المستخدمة:

L- حمض اللين (88-92) % انتاج شركة (SIGMA-ALDRICH)، الميثانول المطلق (99.5) % انتاج شركة (Panreac)، بولي إيثيلين غليكول-6000 انتاج شركة (CDH Laboratory Reagent)، 1،2-ثنائي كلور الميثان انتاج شركة (Riedel-deHaën)، صباغ برتقالي الأكرديين مع كلوريد الزنك انتاج شركة (AVONCHEM)، توين-20 وتوين-80 انتاج شركة (EM-MEDIA).

2-طرائق تحضير العينات:

تم إجراء تفاعل البلمرة في وحدة اصطناع مخبرية تتكون من الأجزاء التالية:
دورق تفاعل ثلاثي العنق (250 ml)، حيث يوصل العنق الأيسر بمقياس درجة الحرارة والعنق الأوسط بالمحرك الميكانيكي والعنق الأيمن يوصل مع دورق آخر ثنائي العنق (250 ml) موصول مع مكثف مرتد في نهايته صمام موصول مع وحدة التفريغ والغاز الخامل، ويبين الشكل (6) وحدة الاصطناع المستخدمة وأجزائها الرئيسية:



الشكل (6): منظومة الاصطناع المستخدمة في تحضير البوليمر التشاركي PLA-PEG وأجزائها الرئيسية. تمت عملية الاصطناع على مرحلتين:

المرحلة الأولى اصطناع بولي (L- حمض اللبني): تم وضع 50.4 غ (0.56 مول) من حمض اللبني (L-Lactic acid) ذو التركيز (88-92%) في دورق التفاعل ورفعت درجة الحرارة حتى (100°C) مع تطبيق التفريغ (30 KPa) لمدة ساعة للتخلص من الماء الموجود في الحمض والحصول على اللاكتيد كمنتج وسطي. تم التأكد من وزن المنتج بعد التبخير وتعيين تركيزه بأخذ عينة (0.2غ) وحلها بالماء المقطر ثم معايرتها بواسطة محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المقيس (0.1N)، وذلك للتأكد من أن معظم الماء قد تم التخلص منه، وكانت القيم كما في الجدول (1)، ترفع درجة الحرارة بعد ذلك إلى (140°C) وتثبت لمدة (6 ساعات) مع تطبيق التفريغ (30 KPa) والتحرك طول فترة التفاعل. يتم صب البوليمر الناتج وهو ساخن في بيشر سعة (200 ml)، ومن ثم التبريد، ويرسب بولي حمض اللبني الناتج لفصله عن المونومير بواسطة الميثانول البارد ويفصل البوليمر المترسب بواسطة الترشيح تحت الفراغ (Vacuum Filtration).

الجدول (1): حساب كمية حمض اللبن بعد فصل الماء بالتقطير.

كمية حمض اللبن	كمية الماء الناتج بعد التقطير	كمية حمض اللبن النقية	تركيز حمض اللبن الأساسي	تركيز حمض اللبن النقي
50.4 g	10 g	40.4 g	80 %	98 %

ثم يغسل البوليمر الناتج بالماء المقطر عدة مرات ويفصل بالترشيح، ثم يجفف تحت الفراغ لمدة 24 ساعة. تم توصيف البوليمر الناتج بنيوياً بمطيافيتي (IR) و ($^1\text{H-NMR}$) كما تم تحديد الوزن الجزيئي الوسطي العددي (\overline{M}_n) بطريقة المعايرة.

المرحلة الثانية اصطناع البوليمر التشاركي (PLLA-PEG): تم وضع ثلاث نسب وزنية مختلفة من البوليمرين PLLA و PEG كما هو موضح في الجدول (2) في ثلاث تجارب منفصلة في وحدة الاصطناع الموضحة في الشكل (6)، حيث ترفع درجة الحرارة بواسطة الحمام الزيتي إلى (140°C) لمدة (6 ساعات) مع تطبيق التفريغ (30 KPa) طوال فترة التفاعل.

تم صب البوليمر الناتج وهو ساخن في بيشر سعة (200 ml)، وتبريده حتى درجة حرارة المخبر، وتنقيته بحله في 1، 2- ثنائي كلور الإيثان ثم ترسيبه في الميثانول البارد ويفصل البوليمر المترسب بواسطة الترشيح تحت الفراغ (Vacuum Filtration). ثم يغسل البوليمر الناتج بالماء المقطر عدة مرات ويفصل بالترشيح، ثم يجفف تحت الفراغ لمدة 24 ساعة.

الجدول (2): النسب الوزنية المختلفة للبوليمرات التشاركية المحضرة (PEG-PLA).

رقم التجربة	نوع الأوليغومير	الوزن (غ)	رمز البوليمر التشاركي	النسبة الوزنية (PLLA:PEG)
1	PLA	10 g	PLLA1-PEG1	1:1
	PEG	10 g		
2	PLA	20 g	PLLA2-PEG1	2:1
	PEG	10 g		
3	PLA	10 g	PLLA1-PEG2	1:2
	PEG	20 g		

تم تجهيز العينات من البوليمرات التشاركية الثلاث المحضرة (PEG-PLA)، بالإضافة إلى عينتين منفصلتين من بولي (L-حمض اللبن) المحضر (PLLA) وبولي إيثيلين غليكول

(PEG) للتوصيف البنيوي بواسطة مطيافيتي (IR) و ($^1\text{HNMR}$) ولدراسة تشكل المذيلات من خلال تحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بواسطة مطيافية (UV-vis).

3-طرائق القياس:

حساب الأوزان الجزئية:

1-طريقة المعايرة:

تمّ حساب الوزن الجزئي الوسطي العددي لبولي (L-حمض اللبني) (PLLA) (M_n) بطريقة المعايرة وفق المعادلة التالية:

$$\bar{M}_n = \frac{10^3 \times W}{N (V - V_0)}$$

حيث W هي وزن البوليمر المحضر، N نظامية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي، V حجم محلول (KOH) اللازم لمعايرة عينة البوليمر، V_0 حجم محلول (KOH) اللازم لمعايرة العينة الشاهدة. وقد تمّ استنتاج العلاقة السابقة انطلاقاً من المعادلتين التاليتين:

$$\bar{M}_n = \frac{1000 \times 56}{K_a}$$

$$K_a = \frac{N (V - V_0) \times 56}{W}$$

حيث K_a هو العدد الحمضي للبوليمر الناتج، W هي وزن البوليمر المحضر، N نظامية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي، V حجم محلول (KOH) اللازم لمعايرة عينة البوليمر، V_0 حجم محلول (KOH) اللازم لمعايرة العينة الشاهدة [14].

ويحسب الوزن الجزئي العددي (\bar{M}_n) والوزن الجزئي الوزني (\bar{M}_w) من معادلات فلوري (Flory) الإحصائية كما يلي:

$$\bar{M}_n = M_0 \left(\frac{1}{1-P} \right)$$

$$\bar{M}_w = M_0 \left(\frac{1+P}{1-P} \right)$$

حيث M_0 الوزن الجزئي لوحدة التكرار، P درجة التحول.

ويحسب دليل درجة التشتت (PDI) (Poly dispersion index) من العلاقة:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{M_n} = (1 + P)$$

2- طريقة مطيافية (NMR):

يتم حساب درجة البلمرة لكل قالب في البوليمر التشاركي المحضر من خلال طيف ($^1\text{H-NMR}$)، حيث يبين الطيف وجود قمة رئيسية أولى عند الانزياح الكيميائي (5.2 ppm) تشير إلى مجموعة (-CH-) ضمن سلاسل البوليمر والتي نستطيع من خلالها حساب التكامل البروتوني وتعيين درجة البلمرة (DP_1) المميزة للقالب PLLA، كما يوجد قمة رئيسية ثانية عند الانزياح الكيميائي (3.6 ppm) تشير إلى مجموعة (-CH₂-CH₂-O-) والتي نستطيع من خلال حساب التكامل البروتوني تعيين درجة البلمرة (DP_2) المميزة للقالب PEG، وبالتالي يمكن حساب الأوزان الجزيئية الوسطية لكل قالب وللبوليمر التشاركي المحضر [15]، وذلك كما في المعادلة التالية:

$$\frac{DP_1}{DP_2} = \frac{I(-CH-)_{PLA}}{I(CH_2 - CH_2 - O)_{PEG}/4}$$

أو من المعادلة:

$$\frac{DP_1}{DP_2} = \frac{I(-CH-)_{PLA} + I(-CH_3)_{PLA}}{I(CH_2 - CH_2 - O)_{PEG}}$$

ويحسب الوزن الجزيئي لبولي (L-حمض اللين) بطريقة (NMR) وفق المعادلة [26]:

$$DP_1 = \frac{I(-CH-)_{\delta=5.13}}{I(-CH-)_{\delta=4.96}}$$

كما يحسب الوزن الجزيئي العددي الوسطي (M_n) من العلاقة:

$$\bar{M}_n = M_0 \overline{DP} + M_{eg}$$

حيث M_0 الوزن الجزيئي لوحدة التكرار، M_{eg} الوزن الجزيئي للزمر الوظيفية الطرفية [4].

تحديد نوع البوليمر القلبي:

يتم ذلك من خلال تحديد النسبة ما بين PLLA و PEG (PEG:PLLA) من خلال مطيافية ($^1\text{H-NMR}$) وذلك بإجراء التكامل البروتوني للقمم المميزة لكل قالب وإيجاد النسبة بينهما كما ذكر سابقاً، فإذا كانت النسبة قريبة من القيمة (1:1) يكون البوليمر التشاركي قلبي ثنائي أو

متعدد (Multi block copolymer)، أما إذا كانت القيمة قريبة من (2:1) يكون البوليمر التشاركي ثلاثي القالب (Tri block copolymer) [16].
التوصيف البنوي:

تم إجراء التوصيف البنوي للبوليمر المحضر بواسطة مطيافية (FTIR) باستعمال جهاز (FTIR Spectroscopy) طراز (Jasco-300E)، ومطيافية ($^1\text{H-NMR}$) باستعمال جهاز (Bruker AC – 400MHz).

تحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC):

تم تحضير محلول أم من كل نوع من البوليمرات التشاركية المحضرة تركيزه ($250\mu\text{g/ml}$)، ثم حُضرت سلسلة من التراكيز المتزايدة من محلول البوليمر ضمن المجال (1-100 $\mu\text{g/ml}$)، مع الحفاظ على تركيز ثابت لصبغ برتقالي الأكردين ($6\mu\text{g/ml}$) في كل العينات. تم تحريك العينات عند درجة الحرارة (37°C) بسرعة ثابتة لمدة نصف ساعة، ثم إجراء القياس من خلال مسح طيفي للعينات ضمن المجال (210-800 nm) وتحديد الامتصاصية (A) عند طولي الموجة (490nm) و (268nm) باستخدام جهاز (UV-Vis) طراز (T80).

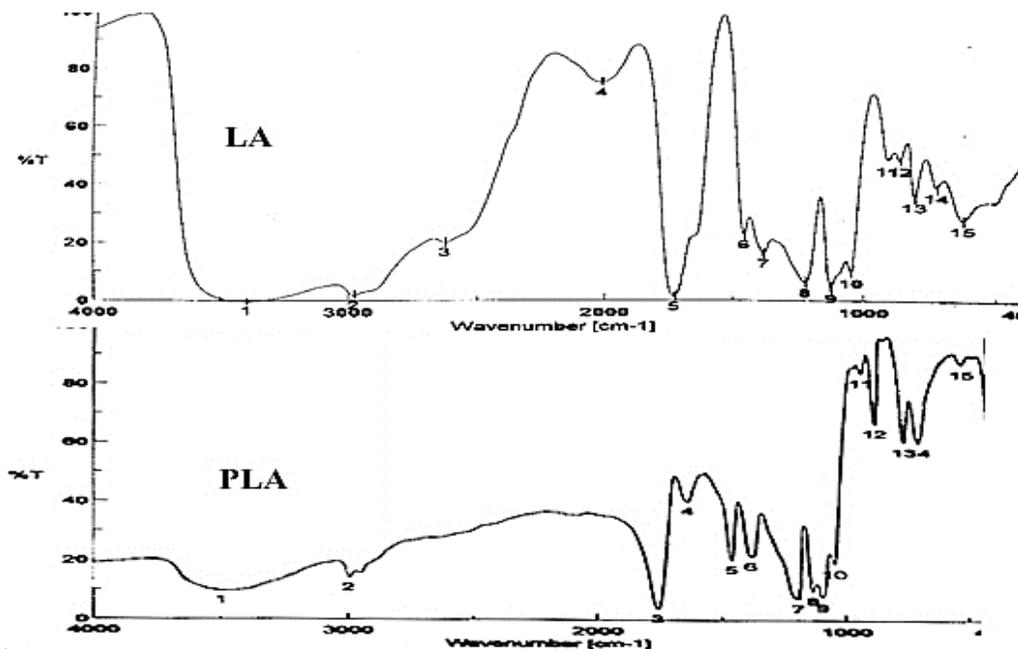
تم تعيين التركيز الحرج للمذيلات من خلال رسم المنحني البياني ما بين تركيز البوليمر التشاركي (C_{poly}) والامتصاصية (A)، وتحديد النقطة التي يتغير عندها ميل المنحني والتي تمثل التركيز الحرج الذي تتشكل عنده المذيلات (CMC)، ويعتبر تحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) للبوليمرات التشاركية ثنائية الميل باستخدام هذه الطريقة غير مطروق سابقاً في المراجعيات الأدبية.

النتائج والمناقشة

1-توصيف البنية الكيميائية:

مطيافية ما تحت الأحمر (FTIR):

يبين الشكل (7) طيف ما تحت الأحمر (IR) لحمض اللين والبوليمر الأول المحضر بولي (L-حمض اللين)، ويبين الجدول (3) مواقع عصابات الامتصاص الموافقة.



الشكل (7) طيف ماتحت الأحمر (IR) لكل من L-حمض اللين LA وبولي (L-حمض اللين) PLLA.

كما يبين الجدول (3) المقارنة بين النتائج التجريبية والقيم المرجعية للمجموعات الوظيفية المميزة للبوليمر المحضر [19,18].

تشير عصابات الامتصاص عند (2997.8 cm^{-1}) و (2944 cm^{-1}) المتجاورتين والتي تمثلها القمة (2) في طيف (IR) إلى امتطاط الرابطة (C-H) لكل من زمرة المثيل (CH_3) وزمرة المتين (methyne group) ($-\text{CH}-$) بشكل متجاور وعلى التوالي.

كما تشير عصابة الامتصاص عند (1757.8 cm^{-1}) إلى زمرة الكربونيل (C=O) الخاصة بالإستر، بينما تشير العصابة العريضة عند (3501.13 cm^{-1}) إلى زمرة الهيدروكسيل

اصطناع البوليمر التشاركي بولي L- حمض اللين & بولي إيثيلين غليكول (PEG-PLLA) وتوصيفه وتحديد التركيز الحرج للمدليات (CMC) بالطريقة الطيفية

(OH) الطرفية في سلاسل البوليمر، ويمكن اعتبار شدة امتصاص هذه العصابة دليلاً على انخفاض الوزن الجزيئي للبوليمر أو ارتفاعه حيث تتناقص شدة هذه العصابة عند ارتفاع الوزن الجزيئي للبوليمر ويوضح الشكل (7) التناقص الكبير في شدة امتصاص هذه الزمرة وهذا دليل دخولها في تفاعل الأسترة اللازم لتحضير البوليمر [17].

الجدول (3): المقارنة بين طيف (IR) للبوليمر المحضر (PLLA) مخبرياً والطيف المرجعي لهذا البوليمر.

الزمرة الوظيفية	العدد الموجي ν (cm^{-1}) (المرجعي)	العدد الموجي ν (cm^{-1}) (التجريبي)
-OH stretch (free)	3571	3501.13 (Peak1)
-CH- stretch	2995 (asym), 2944 (sym)	2997.8 (Peak2)
-C=O carbonyl stretch	1759	1757.8 (Peak3)
-CH ₃ bend	1453	1456.96 (Peak5)
-CH- deformation including Sym, and asym. bend	1382, 1362	1377.89 (Peak6)
-C=O bend	1268	-----
-C-O- stretch	1194, 1130, 1093	1193.72(Peak7)1132.01(Peak8), 1094.4(Peak9).
-OH bend	1047	1045.23 (Peak10)
-C-C- stretch	926, 868	921.807(Peak11), 870.703(Peak12)

كما يلاحظ بشكل واضح إزاحة عصابة الامتصاص المميزة لزمرة الكربونيل (C=O) ما بين المونومير (L-حمض اللين) عند (1732.73 cm^{-1}) والتي توافق قيمتها في الحموض الكربوكسيلية، والبوليمر بولي (L- حمض اللين) عند (1757.8 cm^{-1}) والتي توافق قيمتها في الاسترات.

يمكن توصيف تفاعل الارتباط الحاصل ما بين البوليمرين البادئين PLLA و PEG بواسطة مطيافية (FTIR) أيضاً، وذلك من خلال المقارنة ما بين أطيايف (IR) لكل من البوليمرين

(PLLA) و (PEG) والبوليمر التشاركي (PLA-PEG) والذي يبينه طيف (IR) في الشكل (5) عصابة امتصاص مشتركة ما بين البوليمرات البادئة والبوليمرات التشاركية المحضرة وهي عند (3500 cm^{-1}) والتي تمثلها القمة (1)، والتي تشير إلى امتطاط الرابطة (O-H) سواءً كانت حرة أو مرتبطة بالزمرة الكربوكسيلية (COOH) كما في PLA أو بالشكل الهيدروكسيلي فقط كما في PEG، حيث نلاحظ انخفاض كبير في شدة الامتصاص لهذه الزمرة عند تشكل البوليمر التشاركي نتيجة دخولها في تفاعل التكاثر ما بين البوليمرات البادئة. وتكون تفاعلية زمر الهيدروكسيل شبه تامة عند تحضير البوليمر التشاركي PLLA1-PEG1 بالنسبة الوزنية (1:1) الموضحة في الجدول (2). تشير عصابة الامتصاص الحادة عند (1757 cm^{-1}) إلى امتطاط زمرة الكربونيل (C=O) الخاصة بالاسترات، بالإضافة إلى ذلك تصف عصابة الامتصاص عند (1109 cm^{-1}) والتي تمثلها القمة (10) في الطيف الخاص بالبوليمر PLLA-PEG الشكل (8)، إلى امتطاط الرابطة (C-O-C) التي تبين حدوث ارتباط القالب PEG مع القالب PLA بسبب الانزياح الحاصل من (1100 cm^{-1}) في PEG إلى (1109 cm^{-1}) في البوليمر التشاركي PLLA-PEG [16].

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H NMR}$):

تبين من خلال طيف ($^1\text{H NMR}$) لبولي (L-حمض اللبن) المحضر وذلك باستخدام الكلوروفورم المديتر (CDCl_3) كمحل، وجود ثلاث قمم رئيسية، تشير القمة الأولى (a) عند الإنزياح الكيميائي (1.56 ppm) إلى زمرة الميثيل ($-\text{CH}_3$)، والقمة الثانية (b) عند الإنزياح الكيميائي (4.34 ppm) إلى مجموعة ($-\text{CH}-$) الطرفية، في حين تشير القمة الثالثة (c) عند الإنزياح الكيميائي (5.13 ppm) إلى مجموعة ($-\text{CH}-$) ضمن سلاسل البوليمر، ويستدل على ذلك من خلال التكاملات البروتونية الموضحة في الشكل (9) [19].

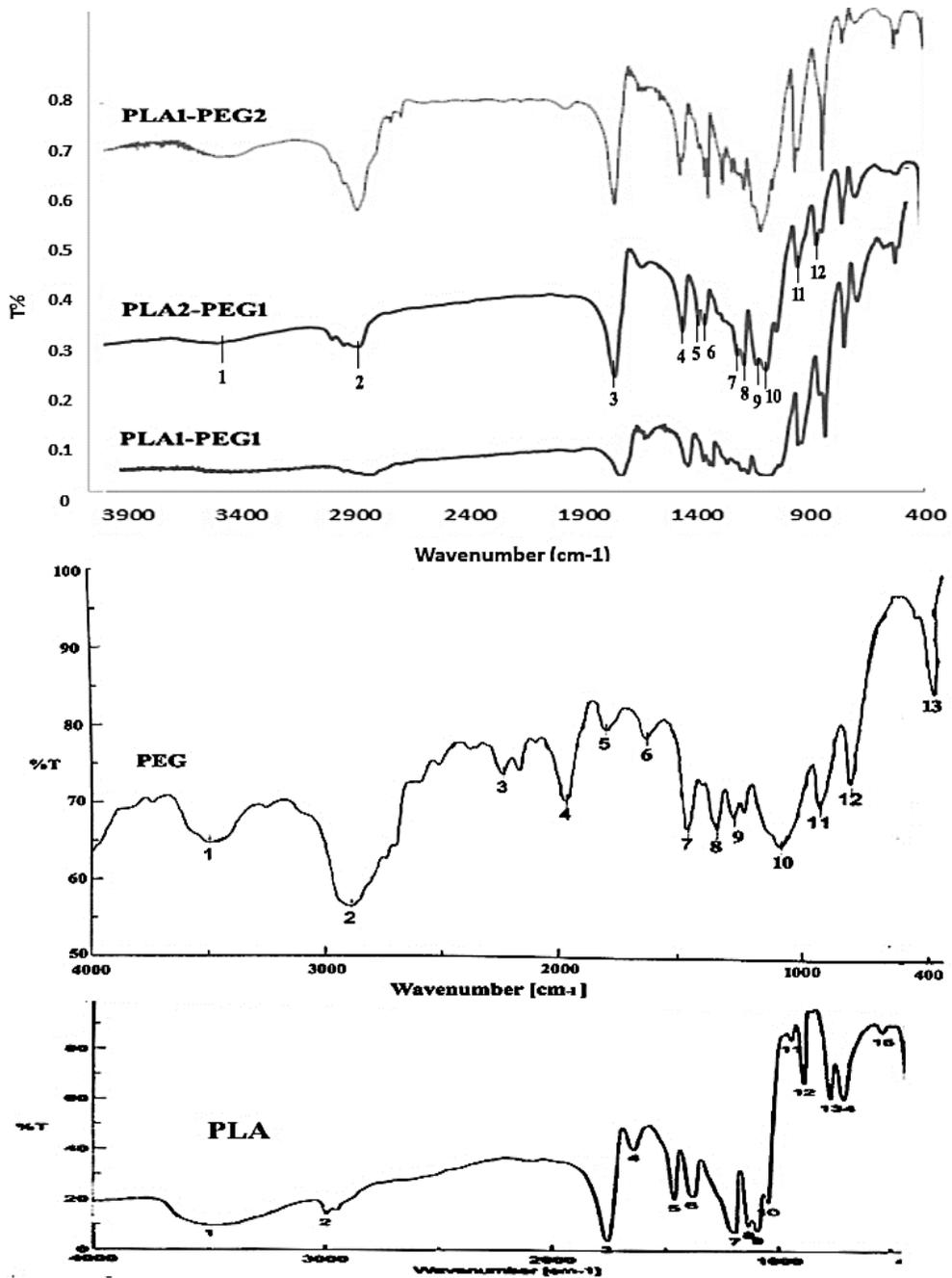
تم توصيف البوليمر التشاركي PLLA-PEG المحضر وفق ثلاث نسب مختلفة من البوليمرين البادئين PLLA و PEG من خلال مطيافية ($^1\text{H NMR}$) أيضاً، حيث يبين الطيف وجود ثلاث مجموعات بروتونية رئيسية. تشير القمة الأولى (a) عند الإنزياح الكيميائي (1.53 ppm) إلى زمرة الميثيل ($-\text{CH}_3$) في القالب PLA، والقمة الثانية (b) عند الإنزياح الكيميائي (3.59 ppm) تعود لزمرة الميثيلين (CH_2-CH_2) في القالب PEG، والقمة الثالثة

(c) عند الانزياح الكيميائي (5.13 ppm) تشير إلى مجموعة (-CH-) ضمن سلاسل قالب PLA، ويبين الشكل (9) هذه النتائج.

تجدر الإشارة إلى وجود قمة صغيرة تم توضيحها بالتكبير عند الانزياح الكيميائي (4.96 ppm) تعود إلى مجموعة (-CH-) الطرفية والتي تم حساب درجة البلورة بالاعتماد عليها، وذلك لأن القمة عند الانزياح الكيميائي (4.34 PPM) تداخلت مع القمة الأحادية (e) عند الانزياح الكيميائي (3.9 ppm) والتي تعود إلى زمرة (-OH) الغولية الطرفية في سلاسل البوليمر التشاركي وبحساب التكامل البروتوني نلاحظ أن نسبتها قليلة جداً [26,15].

تم الاعتماد على أطيف NMR في حساب درجة البلورة (\overline{DP}) لكل قالب والوزن الجزيئي الوسطي للبوليمرات التشاركية المحضرة، بالإضافة إلى النسبة المولية ما بين كلا القالبين PLLA و PEG، ويبين الجدول (4) هذه القيم للبوليمرات التشاركية المحضرة.

تبين كثير من الدراسات المرجعية حول هذا النوع من البوليمرات التشاركية أن النسبة المولية (PLLA:PEG) في البوليمرات التشاركية ثنائية القالب ومتعددة القوالب تكون قريبة من (1)، في حين تكون هذه النسبة في البوليمرات التشاركية ثلاثية القالب قريبة من (0.5)، وبناءً عليه نستنتج أن البوليمرات المحضرة السابقة ذات بنية قلبية ثنائية أو متعددة في البوليمرين (1) و (3) ضمن شروط الاصطناع المطبقة في حين تتجه البنية في البوليمر (2) نحو البنية ثلاثية القالب. ومن خلال الدراسات والأبحاث السابقة الخاصة باصطناع البوليمرات التشاركية القالبية والتي تعتمد على PEG في بنيتها، تظهر النتائج أن استخدام بولي إيتلين غليكول (PEG) يقود إلى تشكل بوليمرات تشاركية قلبية ثنائية أو متعددة، في حين يمكن توجيه التفاعل نحو تشكل بوليمرات قلبية ثنائية من خلال استخدام بولي إيتلين غليكول المتيليني (mPEG) [16].



الشكل (8) طيف ما تحت الأحمر (IR) لكل من البوليمرات PLA و PEG و PLA-PEG.

اصطناع البوليمر التشاركي بولي L- حمض اللين & بولي إيتلين غليكول (PEG-PLLA) وتوصيفه وتحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية

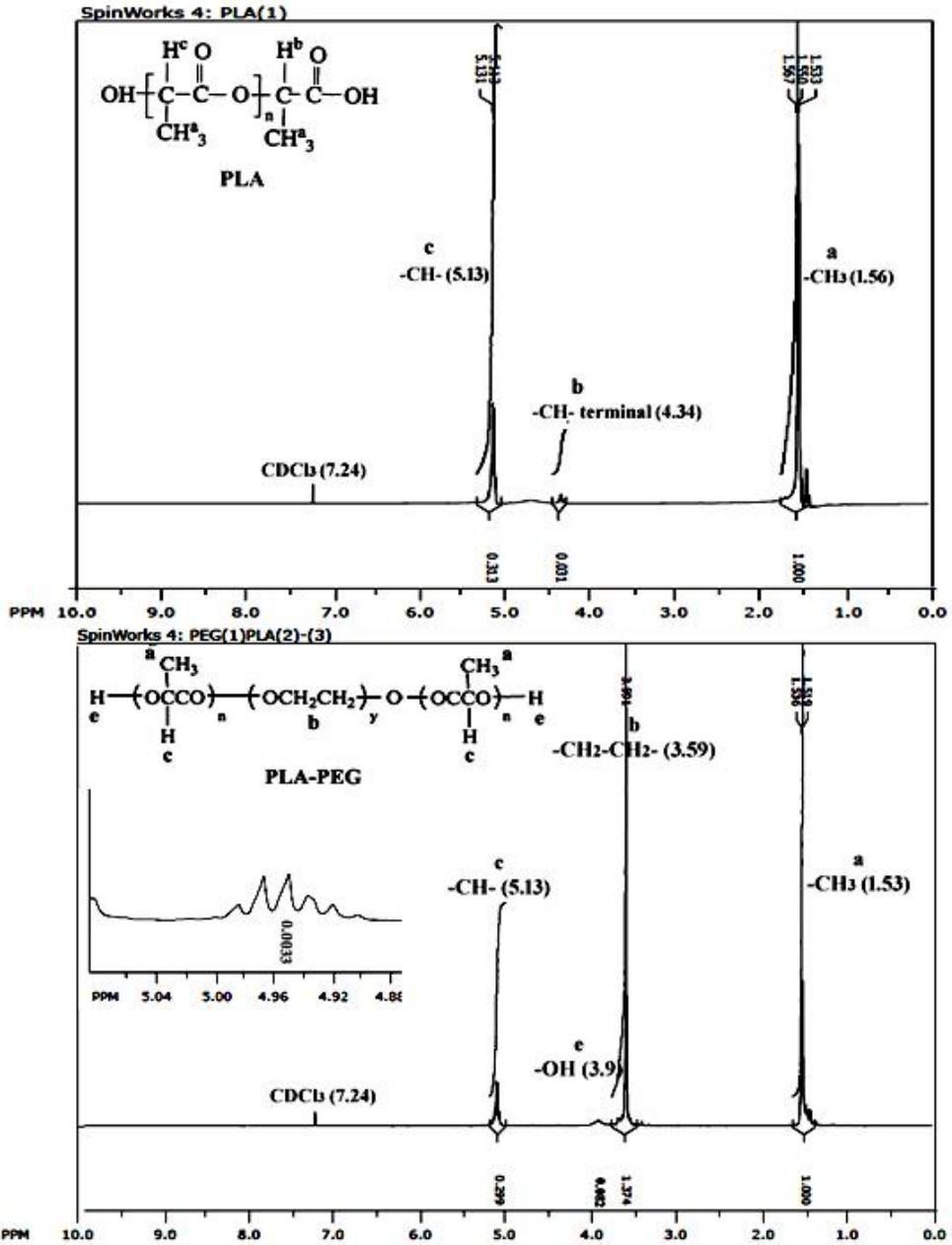
الجدول (4): الأوزان الجزيئية والنسب المولية للبوليمرات التشاركية المحضرة PLLA-PEG وفق مطيافية (NMR).

N ₀	الكوبوليمير	PLA/PEG (النواتج)	DP ₁ (PLLA) بطريقة (NMR)	DP ₂ (PEG-6000) النظري	\bar{M}_w (PLA)	\bar{M}_w (PEG)	\bar{M}_w (PLA-PEG)
1	PLLA1-PEG1	1.04	139	136	10000	6000	16000
2	PLLA2-PEG1	0.66	90	136	6400	6000	12400
3	PLLA1-PEG2	0.90	122	136	8800	6000	14800

تجدر الإشارة هنا إلى أن الوزن الجزيئي العددي الوسطي للبوليمر المرحلي PLLA المحسوب وفق طريقة المعايرة كان بحدود 2500-3000، لكن عند تحديد وزنه الجزيئي ضمن البوليمر التشاركي وفق طريقة مطيافية NMR كان بقيم مضاعفة وهذا يدل على أحد أمرين وهما إما استمرار تكاثف البوليمر المرحلي PLLA في التفاعل الثاني بعد ارتباطه بال قالب PEG أو تعدد القالب PLLA في سلاسل البوليمر التشاركي.

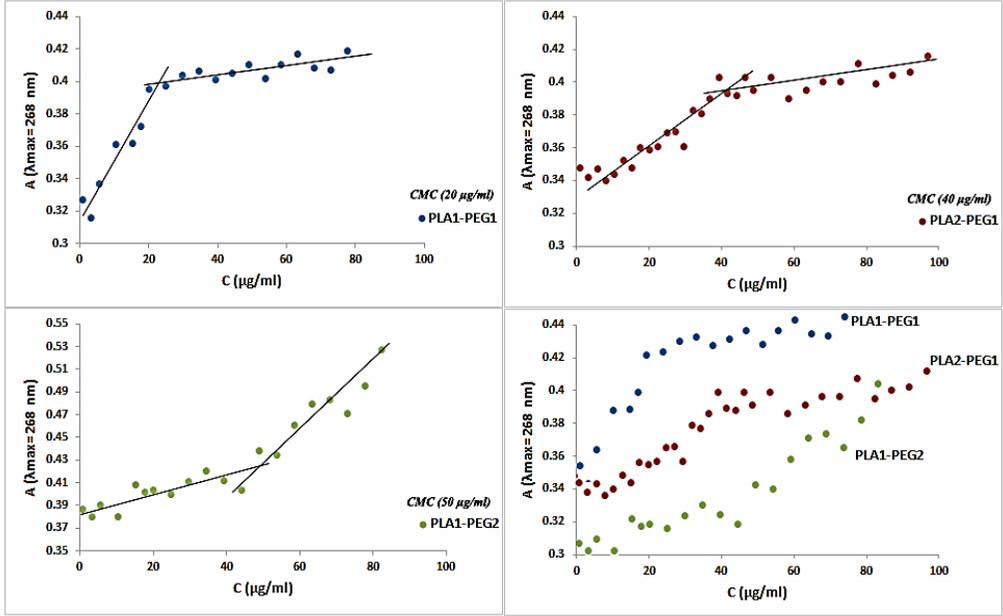
2-دراسة التركيز الحرج للمذيلات (CMC):

تمّ الاعتماد على مطيافية (UV-Vis) باستخدام برتقالي الأكردين (AO) كمحسس ضوئي للتغيرات الغروية الحاصلة في المحاليل المحضرة، وقد تمت الدراسة على مجال واسع من تراكيز البوليمرات التشاركية المحضرة يمتد من (1 µg/ml) وحتى (100 µg/ml) تقريباً، أظهرت النتائج الحصول على قيم (CMC) منخفضة ومختلفة، يتبين من خلال دراسة المنحنيات البيانية المبينة في الشكل (10) حدوث تغير واضح في منحنى الامتصاصية عند تركيز ثابت لصبغ برتقالي الأكردين (AO) وعند طول موجة الامتصاص (268nm) التي تعطي دلالة أوضح على هذا التغير، حيث تعبر النقطة التي يتغير عندها ميل المستقيم عن التركيز الحرج لتشكل المذيلات (CMC).



الشكل (9) أطياف (^1H NMR) لكل من البوليمرين PLLA و PLLA1-PEG1 باستخدام CDCl_3 كمذيب.

اصطناع البوليمر التشاركي بولي L- حمض اللبني & بولي إيثيلين غليكول (PEG-PLLA) وتوصيفه وتحديد التركيز الحرج للمذيلات (CMC) بالطريقة الطيفية



الشكل (10) منحنيات امتصاصية AO عند طول الموجة ($\lambda=268$ nm) كتابع لتركيز البوليمرات التشاركية PLLA-PEG.

يلاحظ من الجدول (5) أنه عند النسبة الوزنية (50:50) من البوليمرات الأولية PLA و PEG نحصل على قيمة منخفضة للتركيز الحرج للمذيلات، وهذا يدل على حدوث توازن هيدروفيلي هيدروفوبي يتناسب مع كل من نسبة البوليمرين PLLA و PEG والشروط المطبقة من حيث pH الوسط ودرجة الحرارة، في حين يختل هذا التوازن ونحتاج إلى تركيز أعلى من البوليمر التشاركي لتتشكل المذيلات عند استخدام نسبة وزنية أعلى من أحد البوليمرين الأوليين على حساب الآخر.

وتبين الدراسات المرجعية أن قيمة CMC لهذا النوع من البوليمرات التشاركية تتراوح ما بين (10-150 µg/ml) وذلك يتبع إلى النسبة ما بين القسم الهيدروفيلي PEG والهيدروفوبي PLLA في البوليمر التشاركي المحضر، ويبين الجدول (5) نتائج دراسة التركيز الحرج للمذيلات (CMC) [16].

ويجدر الإشارة هنا إلى أن التركيز الحرج للمذيلات يزداد بازدياد نسبة القالب الهيدروفيلي PEG ويتناقص بازدياد القالب الهيدروفوبي PLLA، وهذه القاعدة تتوافق مع نتائج البوليمرين (1) و(3) في حين لا تتوافق مع نتائج البوليمر (2)، ويمكن تفسير ذلك أنه في حالة

البوليمرين (1) و (3) تكون البنية ثنائية القالب بالشكل (PLLA-PEG)، في حين تكون البنية في البوليمر (2) ثلاثية القالب بالشكل (PLLA-PEG-PLLA) وهذه البنية تحقق القاعدة العكسية أي بزيادة نسبة PLA سوف تزداد قيمة (CMC) [20]. وهذا يتوافق مع نتائج حسابات النسب المولية الموضحة سابقاً، كما تبين الأبحاث من خلال دراسة منحنيات انعراج أشعة X- (WAXD) أن حجم المذيلات المتشكلة من البوليمرات التشاركية -PLLA-PEG يعتمد بشكل كبير على التوازن الهيدروفيلي الهيدروفوبي (HLB) [21].

الجدول (5): التركيز الحرج لتشكيل المذيلات للبوليمرات التشاركية المحضرة PLA-PEG.

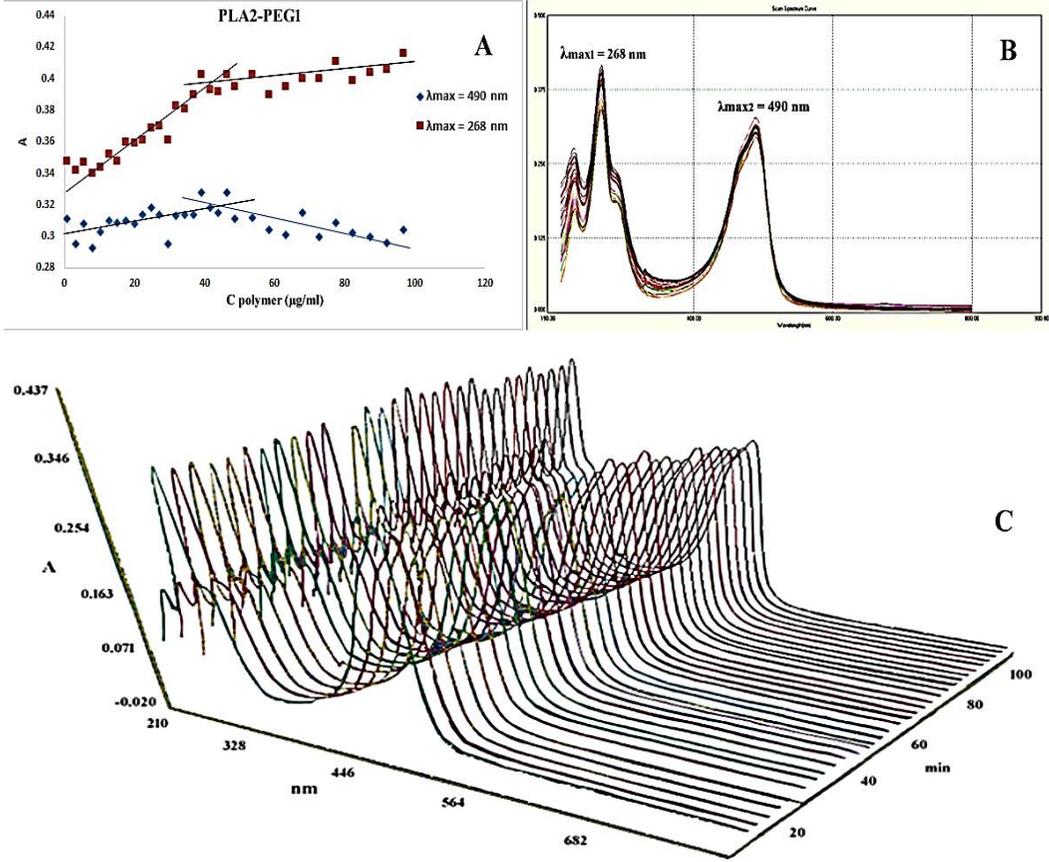
N ₀	Copolymer	CMC (µg/ml) (n=3)	PLA:PEG (W:W) %
1	PLA1-PEG1	19.2 ± 0.59	(50:50)
2	PLA2-PEG1	40.8 ± 0.86	(65:35)
3	PLA1-PEG2	50.2 ± 0.95	(35:65)

يبين الشكل (11) المنحنيات التفصيلية للبوليمر التشاركي (PLLA2-PEG1) المحضر، حيث يشير المنحني (A) إلى المقارنة ما بين دراسة الامتصاصية عند طول موجة الامتصاص الأعظمي الأولى ($\lambda_{max1} = 268 \text{ nm}$) وطول موجة الامتصاص الأعظمي الثانية ($\lambda_{max2} = 490 \text{ nm}$)، حيث يتضح أن التغير في منحى الامتصاص يكون أكثر وضوحاً في مجال (UV) أي عند طول الموجة 268 نانومتر. ويشير المنحني (B) إلى منحنيات الامتصاص لسلسلة عينات البوليمر مختلفة التركيز ضمن المجال المرئي وفوق البنفسجي أي ضمن المجال (200-800 nm) والذي يوضح تغير شدة الامتصاص لصبغ برتقالي الأكردين ذو التركيز الثابت بتغير تركيز البوليمر في جملة ثنائية البعد (2D) ما بين الامتصاصية (A) وطول الموجة (λ)، في حين يبين المنحني (C) تغير شدة الامتصاص للصبغ كتابع لكل من طول الموجة (λ) والزمن (t) أي في جملة ثلاثية الأبعاد (3D).

تم تطبيق هذه الطريقة على المواد الفعالة سطحياً اللاشاردية المحاكية في بنيتها لهذه البوليمرات من حيث البنية الثنائية الهيدروفيلية الهيدروفوبية وغير المتأينة، والتي تملك قيم (CMC) منخفضة من مرتبة (10-60 µg/ml) وهما مادتي التوين - 20 والتوين - 80، وذلك بهدف اختبار صلاحية هذه الطريقة على المواد ذات قيم (CMC) المنخفضة كما في

حالة البوليمرات المحضرة. ويظهر الجدول (6) المقارنة ما بين قيم (CMC) المستنتجة وفق هذه الطريقة والقيم المرجعية [24,23,22].

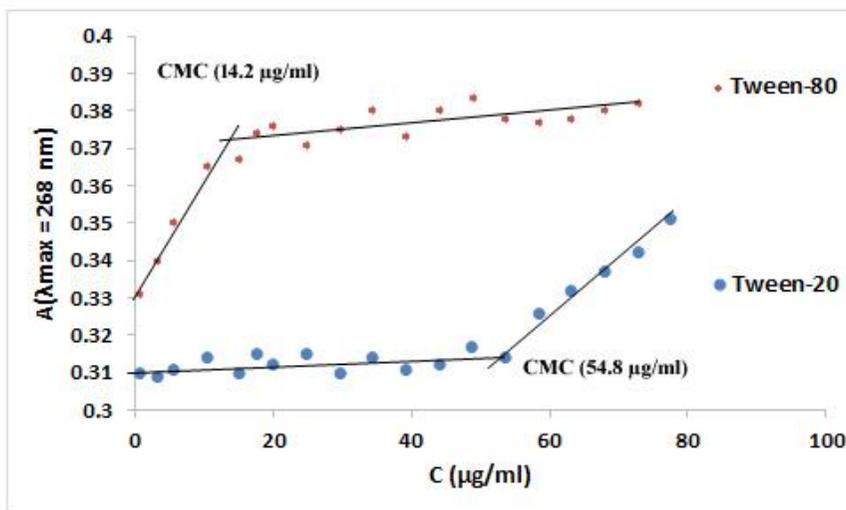
كما يظهر الشكل (12) التغير الحاصل في منحى امتصاصية صباغ برتقالي المتيل بشكل واضح عند تشكل المذيلات، الأمر الذي يثبت صلاحية استخدام هذه الطريقة في تعيين التركيز الحرج للمذيلات ذات CMC المنخفض وذات الطبيعة اللاشاردية.



الشكل (11): A- الخطوط البيانية لامتصاصية AO كتابع للتركيز عند طولي الموجة ($\lambda_{max}=268$ nm) و ($\lambda_{max}=490$ nm)، B- منحنيات الامتصاصية الكلية لبرتقالي الأكردين للبوليمر التشاركي PLA2-PEG1 ثنائية البعد (2D)، C- منحنيات الامتصاصية الكلية لبرتقالي الأكردين للبوليمر التشاركي PLA2-PEG1 ثلاثية البعد (3D).

الجدول (6): التركيز الحرج لتشكيل المذيلات للمواد الفعالة سطحياً اللاشاردية Tween20 و Tween80.

N ₀	Tween	CMC (µg/ml) (n=3) (Exp)	CMC (µg/ml) (Ref)
1	Tween-20	54.8 ± 2.4	60 ± 4
2	Tween-80	14.2 ± 1.8	14 ± 1



الشكل (12) منحنيات امتصاصية AO عند طول الموجة (λ=268 nm) كتابع لتركيز المواد الفعالة سطحياً Tween 20 و Tween 80.

بينت النتائج بعد إعادة التجربة ثلاث مرات (n=3) حدوث تغير واضح جداً في ميل منحنى الامتصاصية (A) عند تغير تركيز المواد الفعالة سطحياً اللاشاردية، وخاصة في المجال فوق البنفسجي أي عند طول الموجة (268 nm)، بالإضافة إلى التقارب الكبير في قيم CMC التجريبية والمرجعية والتي يبينها الجدول (6). وهذا دليل واضح على صلاحية استخدام هذه الطريقة في تحديد التركيز الحرج للمذيلات للمواد الفعالة سطحياً والبنى المشابهة لها مثل البوليمرات التشاركية ثنائية الميل والتي تكون قيم CMC لها منخفضة جداً قد تصل إلى حوالي (10 µg/ml).

الاستنتاجات

1- حُضرت في هذا العمل بعض البوليمرات التشاركية القالبية الهامة جداً في المجالات الطبية والصيدلانية والتي تتكون من البوليمرين بولي (L-حمض اللبن) PLLA وبولي إيتلين غليكول PEG وينسب مختلفة بطريقة بسيطة تتدرج ضمن قواعد الكيمياء الخضراء التي تحظر استخدام المحلات والوسائط، والتي تعطي نقاوة عالية للبوليمرات المحضرة الأمر الذي يجعلها تحتل مكاناً بارزاً في التطبيقات الطبية والصيدلانية.

2- تمّ في هذا العمل توصيف البوليمرات المحضرة بنيوياً بواسطة مطيافيتي ما تحت الأحمر (IR) والرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$)، حيث بينت النتائج أن اختلاف النسبة المولية للبوليمرات البادئة يغير من نوع البوليمرات التشاركية الناتجة وخصائصها، كما تظهر النتائج نقاوة عالية للبوليمرات الناتجة وذلك يعود إلى نقاوة البوليمرات المستخدمة بالإضافة إلى عدم وجود نواتج جانبية للتفاعل سوى الماء الذي تمّ التخلص منه بتقانة التفريغ المستخدمة في وحدة الاصطناع.

3- دُرُس التركيز الحرج للمذيلات CMC للبوليمرات التشاركية المحضرة بواسطة مطيافية (UV-Vis) بوجود محسس ضوئي هو برتقالي الأكرديين (AO) ومقارنتها مع المواد الفعالة سطحياً اللاشاردية، وقد بينت النتائج صلاحية هذه الطريقة في تعيين التركيز الحرج للمذيلات للبوليمرات التشاركية ذات الطبيعة الثنائية الهيدروفيلية الهيدروفوبية.

4- تبين من خلال دراسة تشكل المذيلات والتركيز اللازم لذلك أن هذه البوليمرات تشكل المذيلات ضمن تراكيز منخفضة نسبياً ضمن المجال (20-50 $\mu\text{g/ml}$) الأمر الذي يجعل إمكانية استخدام هذه المواد كمنظومات حاملة للدواء متاحاً كونها تحتاج إلى كميات قليلة من هذه البوليمرات والتي تملك توافقية حيوية ممتازة.

5- أظهرت نتائج دراسة تراكيز CMC للبوليمرات المحضرة أنه يزداد بازدياد نسبة PLLA أي القسم الهيدروفوبي عندما تكون البنية ثلاثية القالب من الشكل PLLA-PEG-PLLA، في حين يتناقص CMC بازدياد نسبة PLLA عندما تكون البنية ثنائية القالب من الشكل PLLA-PEG، وقد تمّ إثبات ذلك من خلال المقارنة ما بين دراسات CMC و NMR.

6- يؤدي تغيير النسبة المولية PLLA/PEG إلى توجيه التفاعل نحو تشكل بوليمرات تشاركية قالبية بأنماط مختلفة وبالتالي الحصول على مجال واسع من البوليمرات التشاركية ذات الخصائص المتنوعة والتطبيقات الواعدة في المجالات الطبية والصيدلانية المختلفة.

7- من الناحية الاقتصادية، يمكن الإشارة إلى التكلفة المنخفضة لهذه الطريقة في تحضير البوليمرات التشاركية، الأمر الذي يجعل إمكانية تطوير العمل من مخبري إلى صناعي ممكناً

بسبب توفر المواد الأولية ورخص ثمنها من جهة وسهولة تطوير طرائق التحضير وتقاناتها من جهة ثانية.

8- يعتبر تطبيق هذه الطريقة على هذا النوع من البوليمرات التشاركية طريقة مبتكرة ومطورة وواعدة لدراسة CMC ذات القيم المنخفضة، وتفتح الآفاق نحو تطوير هذه التقنية لتصبح أكثر دقة وحساسية في تعيين CMC للبوليمرات الجديدة المتنوعة ذات الطبيعة الثنائية.

المراجع (References)

- [1] Lee WC, Li YC, Chu IM. 2006, Amphiphilic poly (D,L-lactic acid)/poly(ethylene glycol) / poly(D,L-lactic acid) nanogels for controlled release of hydrophobic drugs. *Macromol Biosci*; Vol 6. P846–854.
- [2] Reis, L., Roman, J.S., 2004, *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*. CRC Press/Taylor & Francis.
- [3] Kanjickal, D.G., Lopina, S.T., 2005. Modeling of drug release from Polymeric Delivery Systems - a review. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst*. Vol5, P1-42.
- [4] G. ODIAN, 2004, *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION* book, Fourth Edition; P139-140.
- [5] Gupta, B., Revagade, N. and Hilborn, J. 2007, Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*, Vol 34 (4), P455-482.
- [6] Zhu A, Lu P, Wu H. 2007, Immobilization of poly ([var epsilon]-caprolactone) - poly (ethylene oxide) - poly ([var epsilon]-caprolactone) triblock copolymer on poly (lactide-co-glycolide) surface and dual biofunctional effects. *Appl Surf Sci*, Vol 253(6), P3247–3253.
- [7] Vink, E.T.H., Rábago, K.R., Glassner, D.A., Gruber, P.R. 2003, Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production, *Polymer Degradation and Stability*. Vol 80, P403-419
- [8] Ignatius AA, Claes LE. 1996, In vitro biocompatibility of bioresorbable polymers: poly (L,DL-lactide) and poly(L-lactide-co-glycolide). *Biomaterials*, Vol17(8): P831–839.
- [9] Wang YM, Sato H, Adachi I, Horikoshi I, 1996 Preparation and characterization of poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres for targeted delivery of a novel anticancer agent, taxol. *Chem Pharm Bull*; Vol10, P1935–1940.
- [10] Dordunoo SK, Jackson JK, Arsenault LA, Okataba AMC, Hunter WL, Burt HM. 1995, Taxol encapsulation in poly (E-caprolactone) microspheres. *Cancer Chemother Pharmacol*; Vol4, P279–82.
- [11] J. A. Pachioni-Vasconcelos, A. M. Lopes, A. C. Apolinario, J. K. Valenzuela-Oses, J. S. Costa, L. O. Nascimento, A. Pessoa, L. R. Barbosa, and C. O. Rangel-Yagui, 2015 ,Nanstructures for protein drug delivery, *Biomater Sci*, P205–218.

- [12] Gray. B, Pamela. S. 2015, Determining the Critical Micelle Concentration of Polymer Matrix for Drug Delivery Purposes. University of Akron.
- [13] Z. Dai, L Piao, X. Zhang, M. Deng, X. Chen, X. Jing, 2004, Probing the micellization of diblock and triblock copolymers of poly(L-lactide) and poly(ethylene glycol) in aqueous and NaCl salt solutions, *Colloid Polym Sci* Vol282, P343–350.
- [14] Soni R.K., Soam S., Dutt K. 2009, *Polymer Degradation and Stability* Vol94, P 432.
- [15] H. Danafar, K. Rostamizadeh, S. Davaran, and M. Hamidi, 2015, Drug-conjugated PLA–PEG–PLA copolymers: a novel approach for controlled delivery of hydrophilic drugs by micelle formation, *Pharm Dev Technol*.
- [16] Hesong. Z, Zhun. L, Sanghyuk. P, Sang.H. K, Jung.H. K, and Longhai. P, 2012 Preparation and Characterization of PEG/PLA Multiblock and Triblock Copolymer, *Bull. Korean Chem. Soc*, Vol. 33, No. 5.
- [17] D.Cohn, H. Younes, 1998 *Biomed. Master. Res*, Vol 22, P 993.
- [18] R.D. Karande, V.K. Abitha, A.V. Rane, R.K. Mishra, 2015 Preparation of poly lactide from synthesized Lactic acid and effect of Reaction Parameters on Conversion, *Journal of Materials Science and Engineering*. Vol 12, P 1-37.
- [19] H. Fukuzaki, M. Yoshida, M. Asano, M. Kumakura, T. Mashimo, H. Yuasa, K. Imai, H. Yamanaka, 2006 *Polymer*, 31.
- [20] Guosen. H, Lwin. M, Jie. P, Subbu. V, 2007, ABA and BAB type triblock copolymers of PEG and PLA: A comparative study of drug release properties and stealth particle characteristics, *International Journal of Pharmaceutics* Vol 334, P48–55.
- [21] Shota. S, Kazunari. M, Yu. I. H, Atsushi. M, Yoshiharu. K, and Tetsuji. Y, 2015, Size-Controlled Nanomicelles of Poly(lactic acid)–Poly(ethylene glycol) Copolymers with a Multiblock Configuration, *Polymers*, Vol7, P1177-1191.
- [22] Helenius, A., et al., Properties of Detergents, 1979, *Methods in Enzymology*, Vol 56, P734-749.
- [23] Dawson, R. M. C., et al, 1986, *Data for Biochemical Research*, 3rd ed, Oxford University Press (New York, NY), p 289.
- [24] Harris, E. L. V., and Angal, S., eds., 1990, *Protein Purification Methods: A Practical Approach*, IRL Press at Oxford University Press (New York, NY), P 71.

[25] EMMERT, K. 2015, Determining the Critical Micelle Concentration of Polymer Matrix for Drug Delivery Purposes, Honors Research Projects. Vol 12.

[26] Pauline Sanglard, Vincent Adamo, J.-Pascal Bourgeois, Thierry Chappuis, and Ennio Vanoli, 2012, Universities of Applied Sciences, CHIMIA, VOL66, No. 12, P951.