

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 43 . العدد 3

1443 هـ . 2022 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

رئيس هيئة التحرير

أ. د. ناصر سعد الدين

رئيس التحرير

أ. د. درغام سلوم

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث

بشرى مصطفى

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

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

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

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

تكتب جميع المراجع باللغة الانكليزية (الأحرف الرومانية) وفق التالي:
آ . إذا كان المرجع أجنبياً:

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

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

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

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة, اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (كتابية 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 الف 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		
28-11	حسن البودي د. جورج ديب د. محمود تقلا	دراسة تأثير درجة الحرارة pTf والزمن في استخلاص الأولفان لنوعين من الطحلب الأخضر <i>Ulva</i> من الساحل السوري
56-29	يوسف واصوح د. وردة خليل د. رنا غنيم	اصطناع وتوصيف بولي α -أليل الغلوكوز ودراسة بعض خصائصه الحرارية والحيوية
70-57	د. أحمد الجاعور	وحدانية حل مسألة حدية في نظرية الإجهاد المزدوج للمرونة باستخدام تكامل ديرخلية
96-71	رقية رضوان أ. د. محمد عامر	حل مسألة الاهتزاز القسري للغشاء المرن الموصوف بمسألة القيمة الحدية غير المتجانسة بواسطة تحويل هانكل
126-97	طلال وردة د. سليمان ديبو أ.د. عدنان كودلاً	دراسة كوانتية لتأثير الضوء في الخصائص البنيوية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية

دراسة تأثير درجة الـ pH والزمن في استخلاص الأولفان لنوعين من الطحلب الأخضر *Ulva* من الساحل السوري

محمود تقلا***

الدكتور حسن البودي**

الدكتور جورج ديب*

الملخص

تم في هذا البحث استخلاص الأولفان (سكر متعدد كبريتي) لنوعين من الطحالب الخضراء *Ulva fasciata* و *Ulva lactuca* المجموعة من الشاطئ السوري وحساب المردود لكل منهما، وتأثير كل من درجة الـ pH والزمن على هذا المردود.

أظهرت النتائج تفوق الطحلب *U. fasciata* على الطحلب *U. lactuca* في محتوى الأولفان حيث بلغ المردود 27.35% و 24.38% على التوالي في الشروط المرجعية، وعند التعديل في شروط الاستخلاص انخفض المردود للنوعين تدريجياً بالابتعاد عن درجة pH=2 وزمن 3 ساعات، بينما كانت أخفض قيمة للمردود 8.11% من طحلب *U. lactuca* عند درجة pH=1 وزمن ساعة واحدة، مقابل 8.96% من طحلب *U. fasciata* في نفس الشروط.

الكلمات المفتاحية: أولفان، استخلاص، الطحلب الأخضر *Ulva fasciata*، الطحلب الأخضر *Ulva lactuca*.

- *أستاذ - قسم علم الحياة النباتية - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .
** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .
***طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم علم الحياة النباتية - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

Studying the effect of pH and the time on the yield of Ulvan extraction from two types of green algae *Ulva* from Syrian coast

Mahmoud Takla***

Dr. Hasan Albodi**

Dr. George Deeb*

Abstract

In this study, ulvan (sulphated polysaccharide) was extracted from two species of green algae: *Ulva fasciata* and *U.lactuca*, which were collected from the Syrian coast and calculate the yield for each, in addition to study the effect of pH and the time on the yield.

The results showed that *U. fasciata* was superior to *U. lactuca* in ulvan content where the yield was 27.35% and 24.38% respectively at reference condition of, upon modifying in the extraction conditions, the yield of the two types gradually decreased when moving away pH=2 and a time 3 hours, while the lowest yield was 8.11% of *Ulva lactuca* at pH=1 and 1 hour opposite 8.96% of *U.fasciata* at the same conditions.

Key words Ulvan, extraction, *Ulva fasciata*, *Ulva lactuca*

* Professor, Department of Botany, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia ,

** Assistant Professor, Department of chemistry , Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***PHD Student, Department of Botany, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1-المقدمة :

تنتشر الطحالب البحرية على مدى جغرافي واسع جداً وقد تم نصنيفها في ثلاث مجموعات رئيسية (الخضراء والحمراء والذهبية) بحسب الأصبغة التي تحتويها ذات أبعاد وحجوم وأشكال عديدة [21] تم التوسع حالياً في التصنيف وفق معايير مختلفة، بدأت محاولات عديدة منذ القدم وفي كثير من البلدان لاستخدام الطحالب البحرية لأغراض متعددة حيث تمّ اعتماد بعضها كطحالب اقتصادية مثل طحلب *Laminaria* في استخلاص الألبينات، وطحلب *Gracilaria* في استخلاص الأغار [19] وكغذاء للإنسان مثل *Ulva* [22] وعلف للحيوان [27] و في الزراعة [6]، وكما استخدم بعضها في تطبيقات طبية وصيدلانية هامة [28,16]

ما زالت بلدان الحوض الشرقي للبحر الأبيض المتوسط تتعامل بشكل سلبي مع هذه الأحياء بالرغم من كل الأهمية التطبيقية السانقة الذكر حيث بدأت دراسة الفلورا البحرية السورية منذ عام 1976 بدراسة تصنيفية للأنواع الموجودة [20.1]، ثم تلتها دراسات تطبيقية تضمنت استخدام الطحالب كأسمدة حيوية زراعية [9] كما تمت دراسة تأثيرها على الجراثيم [8] وكمضادات للفيروسات [10].

جذبت هذه الطحالب مؤخراً الانتباه كونها تشكل مصدراً للمركبات القابلة للتجديد باعتبارها تحتوي كمية كبيرة من الكربوهيدرات بمحتوى كلي يتراوح بين 20-76% من الوزن الجاف [11] ومنها سكريات متعددة كبريتية مثل الأغار والكاراجينان والألبينات [19] بالإضافة لبعض المركبات التي لم تدرس بشكل كافٍ من حيث طرق الاستخلاص والخواص مثل الأولفان الموجود بشكل خاص في أجناس رتبة *Ulvales* من الطحالب الخضراء [7] ذو النشاطات الفيزيولوجية المتعددة، بالإضافة لخواصه الكيميائية والفيزيائية المميزة، هذا كله جعل منه مادة هامة للعديد من التطبيقات الزراعية والصيدلانية والطبية [17]، فقد استخدم على نطاق واسع في التغذية وصناعة مستحضرات التجميل والأدوية الحيوية وفي العديد من المجالات الأخرى [3]، كما يظهر نشاطاً مضاداً للأكسدة [12]، ويلعب دور خافض للكوليستيرول [24]، ونشاط معاد للفيروسات عند

الإنسان والطيور وخاصةً فيروسات الأنفلونزا [14] وتأثيره بشكل محدد في فيروس الحلاّ البسيط [5] بالإضافة لخواصه الكيميائية والفيزيائية الفريدة جعلته مادة هامة للعديد من التطبيقات الغذائية والزراعية والصيدلانية [17].

2-مبررات البحث :

بالرغم من أهمية الأولفان لم نرَ أبحاث محلية وافية تناولت استخلاصه ودراسة خواصه للتمكن من معرفة مجالات استثماره بالرغم أن الطحالب الخضراء تتفوق على الحمراء والسمراء من حيث التنوع ومناطق الانتشار, حيث تنتشر أجناس رتبة *Ulvales* بكثافة على امتداد الساحل السوري.

3-أهداف البحث :

1. استخلاص الأولفان من النوعين *Ulva fasciata* و *Ulva lactuca* وحساب المرذود لكل منهما.

2. دراسة تأثير بعض الشروط كدرجة الـpH والزمن في مرذود الأولفان .

4-مواد وطرائق البحث :

4-1-المادة النباتية:

4-1-1-الخصائص الشكلية والتصنيف لعينات الطحالب :

A- التصنيف:

Ulvophyceae	: صف
Ulvales	: رتبة
Ulvaceae	: فصيلة
<i>Ulva</i>	: الجنس
<i>U. fasciata</i>	: النوع

النوع : *U.lactuca*

B- الخصائص الشكلية:

- *Ulva fasciata* : ذو مشرة خضراء صفيحية قائمة تثبت بواسطة جزء قرصي صغير تتطلق منه أجزاء شريطية عريضة في المنتصف وضيقة قرب القمة. يبلغ طول المشرة أكثر من 30 سم, وتتميز بحواف مموجة, نوع شائع واسع الانتشار على شواطئنا ولا سيما في المناطق المعرضة للتلوث بالمواد العضوية كمصبات مياه الصرف الصحي الشكل(1).



الشكل(1) الشكل العام لطحاب *Ulva fasciata*

- *Ulva lactuca* : يتميز بمشرة صفيحية عريضة ذات لون داكن أكثر من النوع الأول حوافه مموجة قد يصل طوله إلى 18 سم وعرضه إلى 30 سم, ينمو على الصخور أو متنبثاً بالطحالب الأخرى الشكل (2). ويتواجد النوعان بكميات كبيرة على الشواطئ السورية [20,1]



الشكل (2) الشكل العام لطحلب *Ulva lactuca*

4-2-الأدوات والتجهيزات المستخدمة:

ميزان الكتروني - حمام مائي هزاز - جهاز قياس pH - مثقلة -محم - ميزان حرارة -
ميكاتية - أدوات مخبرية (زجاجيات - أوراق ترشيح) - مواد كيميائية (HCl- NaOH)
- كحول إيثيلي 96%)

4-3-جمع العينات الطحلبية :

جمعت عينات *U. fasciata* و *U. lactuca* من شاطئ المدينة الرياضية (بمدينة اللاذقية) خلال ربيع 2020م، وتم غسلها بالماء العذب ثم بالماء المقطر بشكل جيد وذلك للتخلص من الملوحة والشوائب العالقة بها ثم نقلت إلى المخبر بأكياس بلاستيكية وجففت في الظل لعدة أيام ثم في محم عند الدرجة 60⁰ م حتى ثبات الوزن، وسحقت بطاحونة كهربائية لتصبح على شكل مسحوق ناعم، وضعت في عبوات بلاستيكية محكمة الإغلاق لحين الاستعمال، وسجلت المعلومات المتعلقة بمكان وتاريخ الجمع.

4-4- استخلاص مركب الأولفان :

تم وضع 60 غ من مسحوق النوعين الطحليين كل على حدا في 1 ل من محلول حمض كلور الماء pH=2 , وحرك, ثم وضع في حمام مائي ساخن بدرجة حرارة 90⁰ م لمدة 3 ساعات, بعد ذلك رشح وبرد بدرجة حرارة الغرفة, وتم تنفيذه (10000 دورة/الدقيقة لمدة 20 دقيقة), ورشح القسم الطافي مرة ثانية, ومن ثم تم تعديل pH الوسط إلى 3.5 بإضافة NaOH, وبعد ذلك تمت إضافة 3 أضعافه من الإيتانول 96%, ووضع في المثقلة من جديد(5000 دورة/الدقيقة لمدة 20 دقيقة), ثم أخذ الراسب وتمت معالجته مرة ثانية بالإيتانول وثقل أيضاً (5000 دورة/الدقيقة لمدة 10 دقائق), ثم جفف عند الدرجة 40⁰ م حتى ثبات الوزن.

حساب المردود من العلاقة :

$$\text{المردود } Y\% = \frac{\text{(الوزن الجاف للأولفان)}}{\text{(الوزن الجاف للطحالب)}} \times 100 \quad [31]$$

وأجريت 5 مكررات لكل نوع من الطحالب.

كررت طريقة الاستخلاص ذاتها للنوعين ضمن الشروط المرجعية (pH=2 - بدرجة حرارة 90⁰ م ومدة 3 ساعات), وقمنا بتعديل الشروط من حيث درجة الـ pH والزمن وتم حساب المردود لكل تجربة, وقورنت النتائج.

5-النتائج والمناقشة :

جُمعت العينات خلال أشهر آذار ونيسان وأيار من العام 2020 م بكميات كبيرة من النوعين *U. lactuca* و *U. fasciata* حيث تم التركيز على الكتلة العضوية بغض النظر عن العدد للحصول على المسحوق الجاف بالطريقة التي ذكرت في الفقرة 3-4 وحفظت في عبوات بلاستيكية لحين الاستخلاص الذي تم في الشروط المرجعية أولاً ثم في الشروط المعدلة لاحقاً وكانت النتائج الأتية:

5-1- استخلاص الأولفان:

أظهرت النتائج في الجدول (1)، أن المردود الأعلى للأولفان كان من الطحلب *U. fasciata* حيث بلغ 27.35% في حين كان المردود من الطحلب *U. lactuca* 24.38% وهذا يتقارب مع نتائج [13] في مصر حيث بلغ المردود من *U. fasciata* 16.96% وفي *U. lactuca* بلغ 14.83%، وتوافق مع مجال المردود في أمريكا حيث تراوحت 8-29% [17]، وتوقت هذه النسب للمردود على نسبته في البرازيل 21.1% [23] والفلبين 23.71% [18] واليابان 8.5% [29] وفرنسا 21.5% [25]، في حين انخفض عن مستوى المردود في تونس البالغ 32.67% [31]، أرجعت هذه الاختلافات في قيم المردود وفق العديد من الدراسات إلى اختلاف الأنواع الطحلبية المستخدمة والشروط الفيزيولوجية والبيئية المرافقة لنموها [30,4]، كما أن المحصول الكمي والنوعي للأولفان ممكن أن يتفاوت بشكل ملحوظ اعتماداً على طريقة الاستخلاص وعمليات التنقية ومصدر الكتلة العضوية للطحالب [2] بالإضافة إلى شروط تخزين الكتلة العضوية للطحالب التي تم جمعها والمعالجة قبل الاستخلاص [26].

جدول (1) متوسط الوزن الجاف والمردود للأولفان في الشروط المرجعية

نوع الطحلب	متوسط الوزن الجاف للأولفان مقدراً بـ (g)	المردود Y%
<i>U. fasciata</i>	16.41	27.35
<i>U. lactuca</i>	14.63	24.38

5-2- تأثير درجة الـ pH والزمن على المردود:

أظهرت النتائج أن القيمة العظمى للمردود بلغت 27.35% من طحلب *U. fasciata* مقابل 24.38% من طحلب *U. lactuca* عند درجة pH=2 وزمن 3 ساعات، وأخذت المنحنيات بالارتفاع نحو الحد الأعظمي المذكور ثم انخفضت تدريجياً شكل (5)، في حين كانت أخفض قيمة للمردود 8.11% من طحلب *U. lactuca* عند درجة pH=1 وزمن 1 ساعة مقابل 8.96% من طحلب *U. fasciata* في نفس الشروط شكل (3) ومن الممكن أن يعزى هذا الانخفاض إلى تفاعلات الأولفان مع المكونات الخلوية الأخرى للجدار [25].

نلاحظ عند التعديل لدرجة pH=1.5 أن القيمة العظمى للمردود من طحلب *U. fasciata* بلغت 18.63% مقابل 17.31% من طحلب *U. lactuca* عند زمن 3 ساعات كما يظهر في الشكل (4)، كما لوحظ عند تعديل زمن الاستخلاص عند درجة pH=2 الحصول على قيم مرتفعة للمردود خلال زمن 2 و 2.5 و 3.5 ساعة حيث بلغ 22.63% و 27% و 26.66% من طحلب *U. fasciata* على الترتيب جدول (3) وشكل (5) في حين كانت 19.16% و 21.45% و 22.41% لطحلب *U. lactuca* على الترتيب جدول (5) وشكل (5)، في حين انخفضت النسبة العظمى للمردود عند pH=2.5 لتبلغ 22.11% من طحلب *U. fasciata* مقابل 20.23% من طحلب من طحلب *U. lactuca* شكل (6) وبوتيرة مماثلة في الأشكال (7-8) حيث بلغ المردود

دراسة تأثير درجة الـpH والزمن في استخلاص الأولفان لنوعين من الطحلب الأخضر *Ulva* من الساحل السوري

الأعظمي 20.16% و 17.23% من طحلب *U. fasciata* مقابل 18.43% و 15.33% من طحلب *U. lactuca* عند درجتي pH=3 و pH=3.5 على الترتيب.

إذا تشير النتائج إلى انخفاض المردود تدريجياً بالابتعاد عن درجة pH=2 للأعلى أو للأسفل، وأيضاً إذا انخفض الزمن عن 3 ساعات أو ازداد وبالتالي تقل الشروط المثلى لاستخلاص الأولفان أي أن هناك ترابط بين درجتي الـpH والزمن .

توافقت هذه النتائج مع دراسة [31] من حيث قيمة pH والحرارة الموافقة للمردود الأعظمي في الشروط المطبقة، كما وافقت دراسة [15] من حيث الـpH والزمن مع اختلاف درجة الحرارة.

جدول (2) الوزن الجاف مقدراً بـ(g) من الأولفان المستخلص من طحلب *U. fasciata*

3.5	3	2.5	2	1.5	1	pH / الزمن
7.96	9.84	10.13	10.55	7.86	5.38	1
9.15	10.56	11.56	12.82	8.20	6.15	1.5
9.87	11.16	13.08	13.58	8.95	6.63	2
10.15	11.83	13.19	16.20	10.13	7.10	2.5
10.34	12.10	13.27	16.41	11.18	7.28	3
10.05	11.95	12.86	16.00	11.03	7.15	3.5

جدول (3) مردود الأولفان % المستخلص من طحلب *U. fasciata*

3.5	3	2.5	2	1.5	1	pH / الزمن
13.26	16.40	16.88	17.58	13.1	8.96	1
15.25	17.60	19.26	21.36	13.66	10.25	1.5
16.45	18.60	21.80	22.63	14.91	10.88	2

16.91	19.71	21.98	27.00	16.88	11.83	2.5
17.23	20.16	22.11	27.35	18.63	12.13	3
16.75	19.91	21.43	26.66	18.38	11.91	3.5

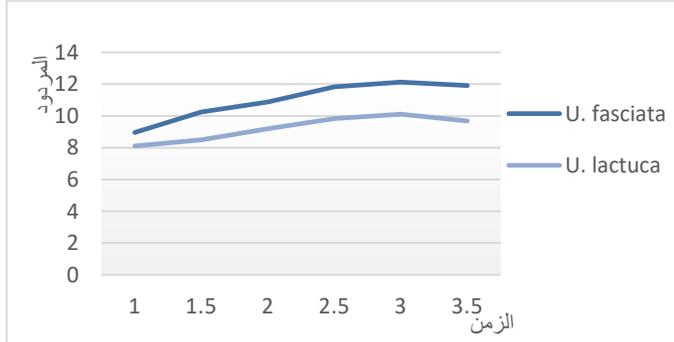
جدول (4) الوزن الجاف مقدراً بـ(g) من الأولفان المستخلص من طحلب *U. lactuca*

3.5	3	2.5	2	1.5	1	pH / الزمن
7.55	8.12	8.95	9.05	6.19	4.87	1
7.88	9.05	9.47	9.57	7.20	5.10	1.5
8.12	9.33	10.18	11.50	8.14	5.52	2
8.93	10.17	10.92	12.87	8.76	5.90	2.5
9.20	11.06	12.14	14.63	10.39	6.07	3
9.10	10.92	11.82	13.45	9.15	5.81	3.5

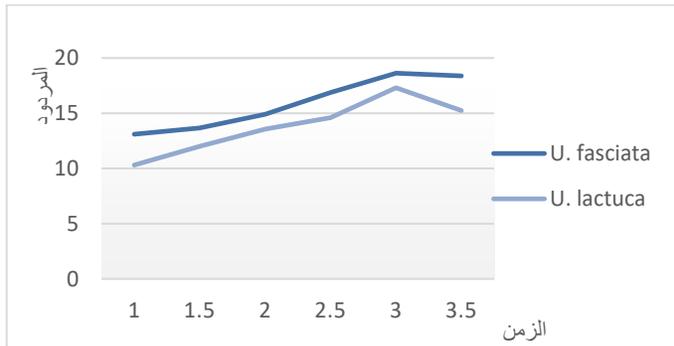
جدول (5) مردود الأولفان % المستخلص من طحلب *U. lactuca*

3.5	3	2.5	2	1.5	1	pH / الزمن
12.58	13.53	14.91	15.08	10.31	8.11	1
13.13	15.08	15.78	15.95	12.00	8.50	1.5
13.53	15.55	16.96	19.16	13.56	9.20	2
14.88	16.59	18.20	21.45	14.60	9.83	2.5
15.33	18.43	20.23	24.38	17.31	10.11	3
15.16	18.20	19.70	22.41	15.25	9.68	3.5

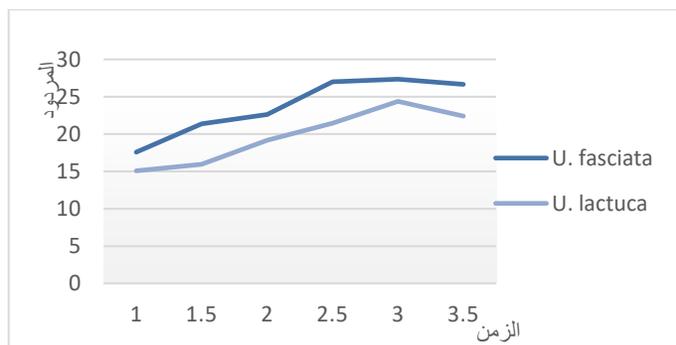
5-2-1- تمثيل بياني للمردود عند درجات pH مختلفة:



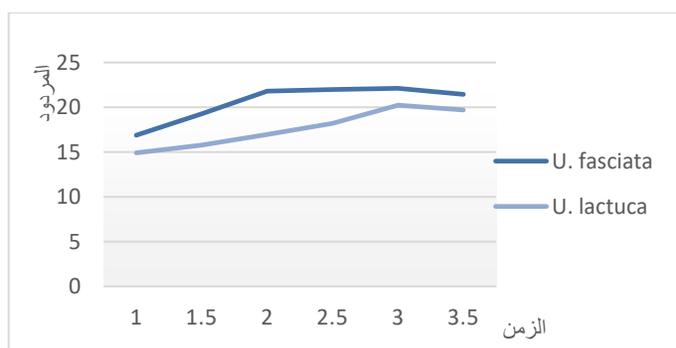
الشكل (3) تمثيل بياني للمردود عند درجة pH=1 خلال أزمنة مختلفة



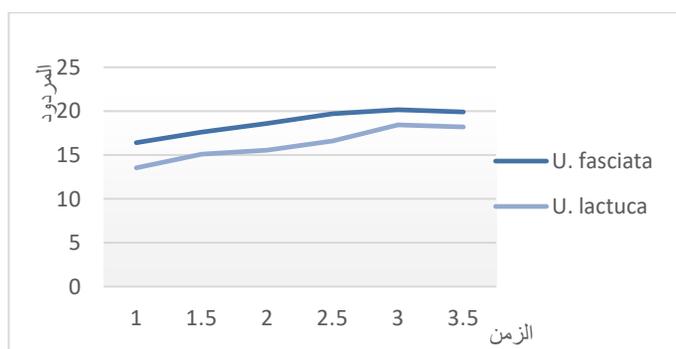
الشكل (4) تمثيل بياني للمردود عند درجة pH=1.5 خلال أزمنة مختلفة



الشكل (5) تمثيل بياني للمردود عند درجة pH=2 خلال أزمنة مختلفة

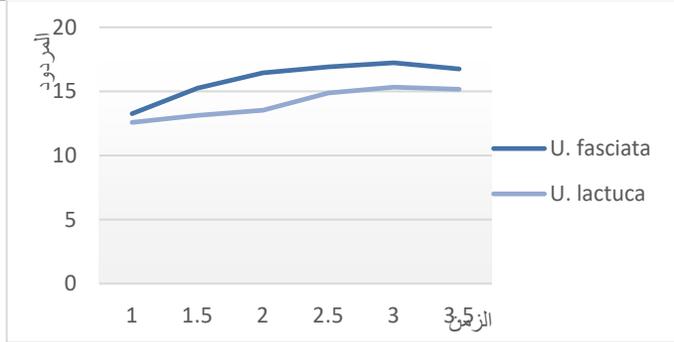


الشكل (6) تمثيل بياني للمردود عند درجة pH=2.5 خلال أزمنة مختلفة



الشكل (7) تمثيل بياني للمردود عند درجة pH=3 خلال أزمنة مختلفة

دراسة تأثير درجة الـpH والزمن في استخلاص الأولفان لنوعين من الطحلب الأخضر *Ulva* من الساحل السوري



الشكل (8) تمثيل بياني للمردود عند درجة pH=3.5 خلال أزمنة مختلفة

6- الاستنتاجات والتوصيات:

6-1- الاستنتاجات:

1- زيادة مردود الأولفان المستخلص من طحلب *U. fasciata* (27.35%) مقارنةً بمردود الأولفان المستخلص من *U. lactuca* (24.38%) في نفس الشروط المرجعية.

2- انخفاض المردود تدريجياً بالابتعاد عن درجة pH=2 وزمن 3 ساعات لكل من طحلب *U. fasciata* و *U. lactuca*.

6-2- التوصيات:

1- استخلاص الأولفان من أنواع أخرى من الطحالب الخضراء السورية لأهميته الطبية والصيدلانية والزراعية.

2- دراسة تأثير قيم أخرى من شروط الاستخلاص أو حتى طرق أخرى للاستخلاص.

7- References:

1. ABBAS, A. 1992- **Master Thesis**. Contribution to the study of marine benthic algae on the coast of Latakia. Tishreen University - Faculty of Sciences – Syria. (in Arabic)
2. ALVES.A, SOUSA.R, REIS.R. 2013. practical perspective on ulvan extracted from green algae, **J. Appl. Phycol.** 25 , 407–424.
3. AUDREY R, GAILLARD C, SASSI JF, 2009 . Ultrastructure of ulvan: a polysaccharide from green seaweeds. **Biopolymers.** 91:652–664.
4. CARDOZO , K, GUARATINI , T , BARROS, M , FALCÃO, V, TONON, A , LOPES,N,PINTO , E. 2007. Metabolites from algae with economical impact **.Comparative Biochemistry and Physiology** - Part C, 146(1-2), 60-78.
5. CASSOLATO, J.E.F.; NOSEDA, M.D.; PUJOL, C.A.; PELLIZZARI, F.M.; DAMONTE, E.B.; DUARTE, M.E.R. 2008. Chemical structure and antiviral activity of the sulfated heterorhamnan isolated from the green seaweed *Gayralia oxysperma*. **Carbohydr. Res.** 343, 3085–3095.
6. CROUCH I.J., VAN STADEN J. 1993.Evidence for the presence of plant growth regulators in commercial seaweed products, **Plant Growth Regul.** 13, 21–29.
7. CUNHA,L., A. GRENHA, 2016. Sulfated Seaweed Polysaccharides as Multifunctional Materials in Drug Delivery Applications, **Mar. Drugs** 14, 1– 42.
8. DAWOD.N,MESTO.B. 1997.contribution to recovery the antimicrobial properties of some marine algae. **Damascus University Journal**.vol(13)(2),109-116. (in Arabic)
9. DEEB.G,ABBAS.A,TAKLA.M. 2017.the effect of some Syrian algae powder on the growth of tomato plant under different conditions (laboratory and green house).**Tishreen University Journal**, Vol(39). (in Arabic)

10. GHANNAM A, ABBAS A, ALEK H, AL-WAARI Z, KTAIFANI M. 2013. Enhancement of local plant immunity against tobacco mosaic virus infection after treatment with sulphated-carrageenan from red alga (*Hypnea musciformis*) Physiological and Molecular Plant Pathology. **ScienceDirect** .84 , 19_27.
11. HOLDT, S. L. AND KRAAN, S. 2011. Bioactive compounds in seaweed: Functional food applications and legislation. **J. Appl. Phycol.** 23, 543–598.
12. HUIMIN, Q.; TINGTING, Z.; QUANBIN, Z.; ZHIEN, L.; ZENGQIN, Z.; RONGE, X. 2005. Antioxidant activity of different molecular weight sulfated polysaccharides from *Ulva pertusa* Kjellm (Chlorophyta). **J. Appl. Phycol.**, 17,527-534.
13. HUSSEIN .M; HAMOUDA.R; EL-NAGGAR.N. AND KARIM-ELDEEN.M. 2015. Characterization, antioxidant potentiality and biological activities of the polysaccharide ulvan extracted from the marine macroalga *Ulva* spp. **J.Agric.Chem.and Biotechn.**, Mansoura Univ.Vol. 6 (9), 373 – 392.
14. IVANOVA, V.; ROUSEVA, R.; KOLAROVA, M.; SERKEDJIEVA, J.; RACHEV, R.; MANOLOVA, N. 1994, Isolation of a polysaccharide with antiviral effect from *Ulva lactuca*. **Prep. Biochem.** 24, 83–97.
15. KIDGELLA,J.T, 2019. Marie Magnussonb, Rocky de Nysa, Christopher R.K. Glassonb. Ulvan: A systematic review of extraction, composition and function. **Algal Research** 39 , 101,422.
16. KIM, K. I., SEO, H. D., LEE, H. S., CHO, H. Y., and YANG, H. C. 1998. Studies on the blood anticoagulant polysaccharide isolated from hot water extracts of *Hizikia fusiforme* Korean J. **Food Sci. Nutr.** 27, 1204–1210.
17. LAHAYE, M., AND ROBIC, A. 2007. Structure and functional properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. **Biomacromolecules**.8, 1765–1774.

18. MAGDUGO.R, TERME.N, LANG.M, PLIEGO-CORTÉS .H , MARTY .C, HURTADO.A, BEDOUX.G, AND BOURGOUGNON.N. 2020. An Analysis of the Nutritional and Health Values of *Caulerpa racemosa* (Forsskål) and *Ulva fasciata* (Delile)—Two Chlorophyta Collected from the Philippines. **Molecules, MDPI**, 25 (12), 2901.
19. MAYER, A. M. and HAMANN, M. T. 2002. Marine pharmacology in 1999: compounds with antibacterial, anticoagulant, antifungal, anthelmintic, anti-inflammatory, antiplatelet, antiprotozoal and antiviral activities affecting the cardiovascular, endocrine, immune and nervous systems, and other miscellaneous mechanisms of action. **Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol**. 132, 315–339.
20. MAYHOOB, H. 1976. Recherches sur la ve'ge'tation marine de la cote syrienne. Etude experimental sur la morphpge'nse et le development de quelques especes peu connues. **these Doctorat d' Etat**. Caen. France. 286p
21. MCHUGH, D.J. 2003-A **Guide to the Seaweed Industry**; FAO Fisheries Technical Paper; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy, 441p.
22. MURATA, M. and NAKAZOE, J. 2001. Production and use of marine algae in Japan. **Jpn. Agric. Res.** Q. 35, 281–290.
23. PAULERTA.R, EBBINGHAUSB.D, URLASSB.C AND MOERSCHBACHER.B. 2010. Priming of the oxidative burst in rice and wheat cell cultures by ulvan, a polysaccharide from green macroalgae, and enhanced resistance against powdery mildew in wheat and barley plants. **Plant Pathology** , 59, 634–642.
24. QIA, H.; HUANG, L.; LIU, X.; LIU, D.; ZHANG, Q.; LIU, S. 2012. Anti hyper lipidemic activity of high sulfate content derivative of polysaccharide extracted from *Ulva pertusa* (Chlorophyta). **Carbohydr. Polym.** 87,1637–1640.
25. ROBIC .A, RONDEAU-MOURO.C, SASSI .J, LERAT .Y, LAHAYE.M. 2009. Structure and interactions of ulvan in

- the cell wall of the marine green algae *Ulva rotundata* (Ulvales, Chlorophyceae). **Carbohydrate Polymers**. 77 , 206–216.
26. ROBIC.A, SASSI.J, LAHAYE.M, 2008. Impact of stabilization treatments of the green seaweed *Ulva rotundata* (Chlorophyta) on the extraction yield, the physico-chemical and rheological properties of ulvan, **Carbohydr. Polym.** 74 , 344–352.
27. SCHLICHTING, Jr., H.E. 1971. Protein quality of some fresh water algae Econ. **Botan.** 25, 317-319.
28. SYNITSYA, A., KIM, W. K., KIM, S. M., POHL, R., SYNITSYA, A., KYASNICKA, F., COPIKOVA, J., and PARK, Y. I. 2010. Structure and antitumour activity of fucoidan isolated from sporophyll of Korean brown seaweed *Undaria pinnatifida*. **Carbohydr. Polym.** 81, 41–48.
29. TAKO1.M, TAMANAHA.M, TAMASHIRO.Y, UECHI.S. 2015. Structure of Ulvan Isolated from the Edible Green Seaweed, *Ulva pertusa*. **Advances in Bioscience and Biotechnology**, 6, 645-655.
30. WANG, L., WANG, X., WU, H., and LIU, R. 2014. Overview on biological activities and molecular characteristics of sulfated polysaccharides from marine green algae in recent years. **Marine Drugs**, 12(9), 4984-5020.
31. YAICH.H, GARNA.H, BESBES.S, PAQUOT.M, BLECKER.H, ATTIA.H. 2013. Effect of extraction conditions on the yield and purity of ulvan extracted from *Ulva lactuca*, **Food Hydrocolloids** 31 , 375-382

اصطناع وتوصيف بولي α -أليل الغلوكوز ودراسة

بعض خصائصه الحرارية والحيوية

يوسف واضوح¹ د. وردة خليل² د. رنا غنيم³

ملخص البحث

تم في هذا البحث اصطناع بوليمير (بولي α -أليل غلوكوز) صديق للبيئة انطلاقاً من الغلوكوز وفق أربع مراحل حيث تم في بداية الأمر تحضير أحادي الحد α -أليل الغلوكوز في المراحل الثلاث الأولى وتتبع سير المراحل باستخدام التقنيات (HPLC , IR , T.L.C), ثم بلمرته في المرحلة الرابعة واثبات بنية البوليمير الناتج باستخدام مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الأشعة تحت الحمراء , كما تمت دراسة شروط التفاعل (درجة الحرارة , زمن التفاعل , نسب المواد المتفاعلة) للحصول على أعلى مردود , ومن ثم تعيين اللزوجة النسبية والنوعية والمخفضة للبوليمير المحضر, ومنها تم حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي له والذي بلغ حوالي (30000 g/mol).

دُرست بعض الخصائص الحرارية للبوليمير عن طريق تسجيل منحنى المسح الحراري التفاضلي وتحديد زمن التحريض التأكسدي (O.I.T) ومقارنتها مع بوليمير مرجعي بهدف دراسة استخداماته لاحقاً .

كما تم دراسة الفعالية البيولوجية للبوليمير الناتج على نمطين من الجراثيم ايجابية وسلبية الغرام حيث تبين من خلالها أن البوليمير يملك فعالية بيولوجية .

كلمات مفتاحية: بوليميرات صديقة للبيئة , غلوكوز , أليل البروم , كربوهيدرات , زمن التحريض التأكسدي .

¹ طالب ماجستير كيمياء عضوية- قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

² أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم الثانية- جامعة البعث.

³ دكتور مدرس في الكيمياء العضوية (هندسة المواد والبوليميرات) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

Synthesis and Characterization of Poly α -Allyl Glucose and Studying Some of Its Thermal and Biological Properties

Yousef Wadouh*, Dr. Warda Khalil **, Dr Rana Ghnim ***

Abstract

In this research, an ecofriendly polymer (poly α -allyl glucose) was synthesized from glucose in four stages, Initially, α -allyl glucose monomer was prepared in the first three stages and the progress of the stages was followed using techniques (HPLC, IR, TLC) and then polymerized in the fourth stage. The resulting polymer structure were proved by IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

The reaction conditions for the stages (temperature, reaction time, material ratios) were also studied to obtain the highest yield, and then the relative, specific and reduced viscosity for the prepared polymer was determined, from which the viscosity average molecular weight was calculated, which amounted to about (300,000).

Some thermal properties of the polymer were studied by recording the Differential Scanning Calorimeter (DSC) curve and determining the oxidation induction Time (OIT) and comparing it with a reference polymer (poly ethylene PE) in order to study its uses later. The biological activity of the resulting polymer was also studied on two types of gram-positive and gram-negative bacteria, through which it was found that the polymer has biological activity.

Keywords: ecofriendly polymers , Glucose , allylbromide , carbohydrates , Oxidation Induction Time .

*: Master Student: Chemistry Department , Al-Baath University , Homs, Syria.

** : Dr. in Organic Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University

***: Dr. in Organic Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University.

1- مقدمة:

تُعد الكربوهيدرات المتنوعة ذات المنشأ الطبيعي بجميع أصنافها البسيطة والمعقدة من أكثر المركبات انتشاراً ووفرة في الطبيعة وتعمل كمصدر رئيسي للطاقة في الكائنات الحية حيث زاد التوجه في الآونة الأخيرة نحو الاصطناع العضوي باستخدام الكربوهيدرات كلبّات بناء ذات مصدر طبيعي متجدد للحصول على أحاديّات حد قابلة للدخول في تفاعلات بلمرة , علاوةً على ذلك , تم اكتشاف عدد كبير من البوليميرات القائمة على السكر واستخدامها كوسيلة قابلة للتحلل الحيوي لإيصال الدواء داخل أجسام الكائنات الحية. [1-2]

كما زاد الاهتمام بالبولي سكاريدات مثل البكتين والنشأ واستخدامها كمواد أولية لاصطناع الأكياس الحافظة للطعام كونها ذات مصدر طبيعي قابل للتحلل وذلك بهدف استبدال الأكياس البلاستيكية التقليدية المصنوعة من مواد أحفورية غير صديقة للبيئة وذات مصادر غير متجددة وتحتاج إلى مدافن للنفايات الناتجة عنها مما يزيد من الخطر على البيئة نتيجة تراكم تلك النفايات. [3]

تبدى بعض البوليميرات المحضرة من الكربوهيدرات خصائص مضادة للتآكل مما شجع على استخدامها عوضاً عن المواد الكيميائية ذات السمية والكلفة العالية بصفقتها مواداً قابلة للتحلل الحيوي ومستقرة كيميائياً وصديقة للبيئة بكلفة منخفضة , حيث تحدد قوة بوليميرات الكربوهيدرات كمتبّطات بتحديد الأوزان الجزيئية ووجود مراكز امتزاز وتوافر مجموعات وظيفية التي تشكل الروابط مع سطح المعدن , ويعزى نشاط التثبيط لهذه البوليميرات إلى قدرتها على تشكيل معقدات مع أيونات المعدن على سطح ذلك المعدن عن طريق الزمر الوظيفية لتلك البوليميرات وبالتالي يشكل البوليمير غلظاً على سطح

المعدن بسبب المساحة السطحية النوعية الكبيرة لجزيئات البوليمير وبالتالي حماية المعدن من التآكل. [4]

وفي دراسة حديثة توجه الاهتمام نحو البوليميرات الحيوية القائمة على الجلوكوز وتطبيقها في الأجهزة الكهروضوئية على شكل أفلام رقيقة عالية الجودة ودراسة فعاليتها كمواد معدلة لسطح أكسيد الزنك في تركيب خلايا تلك الأجهزة ، حيث تحتوي البوليميرات الشائعة (التي تعتمد على الجلوكوز) على السيللوز والنشاء والكتين ، وهي غير قابلة للذوبان بشكل عام أو قابلة للذوبان جزئياً في الماء أو المذيبات العضوية الشائعة بسبب صفاتها مما شكل عائقاً أمام تشكيل أفلام من تلك البوليميرات ولذلك تم التعديل على بنية البوليمير الحيوي القائم على الجلوكوز بهدف تحسين خصائصه لتسهيل تشكيل الأفلام الرقيقة في صناعة الخلايا الضوئية. [5]

ازدادت في الآونة الأخيرة استخدام البلاستيك المصنوع من مواد بترولية في عدة مجالات منها حفظ الأغذية والأطعمة المعلبة وغيرها ، مما سبب في زيادة الخطر على البيئة الناتج عن عدم تحلل تلك المستهلكات بعد الانتهاء منها ، لذلك كان لابد من البحث عن بديل أفضل من تلك البوليميرات فكانت البوليميرات المشتقة من الجلوكوز والغالكتوز من أفضل البدائل نظراً لأنها متوفرة على نطاق واسع وصديقة للبيئة وغير سامة وسهلة التشغيل ، حيث تم تحضير بوليميرات جديدة بدءاً من أحادييات حد يملك فيها الجلوكوز والغالكتوز الكين طرفي باستخدام البلمرة بالإضافة مع فتح الحلقة السكرية وتم الحصول على أوزان جزيئية عالية وصلت إلى (135 KDa) مع دراسة قابلية التحلل لهذه البوليميرات بهدف استخدامها كبديل صديق للبيئة عوضاً عن البوليميرات البترولية. [6]

لذلك وانطلاقاً من أهمية بوليميرات الكربوهيدرات كمركبات صديقة للبيئة وقابلة للتحلل الحيوي وامكانية استخدامها في تطبيقات متنوعة تم في هذا البحث تحضير بوليمير قائم على الجلوكوز وتوصيفه ودراسة بعض خصائصه.

2- الهدف من البحث:

يهدف البحث الى :

- ❖ اصطناع بولي α -أليل الجلوكوز⁴ انطلاقاً من الجلوكوز كمركب صديق للبيئة وذو مصدر طبيعي.
- ❖ التأكد من هوية الناتج من خلال تحديد بنيته الجزيئية باستخدام مطيافية ($^1\text{H-NMR}$) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) .
- ❖ دراسة بعض الخصائص الحرارية والحيوية للبوليمير المحضر .

3- الجزء العملي :

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية - هيئة الطاقة الذرية , دمشق
- جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء نموذج (IR Affinity-1S) من شركة (SHIMADZU) اليابانية.*
- جهاز المسح التفاضلي الحراري (Differential Scanning Calorimetry) الذي يحمل الرمز (DSC-60) من شركة (SHIMADZU) اليابانية - مخبر الهندسة البيئية , كلية الهندسة المدنية , جامعة البعث.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس (20 X 20) من شركة Merck الألمانية.

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة زجاجية مطلية بالسليكا جل 60F254 قياس (20 X 20) من شركة Merck الألمانية.
 - جهاز قياس درجة الانصهار نموذج (M5000) من شركة (KRUSS) الألمانية.*
 - ميزان حساس من النوع Sartorius - ED224S.*
 - سخان مزود بمحرك مغناطيسي وحساس حراري نموذج (F20500011) من شركة (VELP) الإيطالية.*
 - مبخر دوار نموذج (B-461) من شركة (BUCHI) السويسرية.*
 - جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) نموذج (DGU-20A5) من شركة (SHIMADZU) اليابانية⁵.*
 - حوالة 100ml ثنائية الفتحة، محرك مغناطيسي، سخانة، أرلينة 1000ml، مكثف ، مقياس (اوستفالد) لقياس لزوجة السوائل، ميزان حرارة، اسطوانة آزوت ، أنبوب اختبار 150*20mm، قضبان زجاجية للتحريك، ورق ترشيح ، قمع ترشيح ، حمام مائي ، مؤقت زمني ، سحاحة سعة 50 ml .*
- 2-3- المواد الكيميائية المستخدمة:**
- بلا ماء حمض الخل ، أليل البروم ، خلاص الزنك ، 2.1- ثنائي كلور الايتان ، ميتانول مخبري HPLC Grade ، أسيتونتريل مخبري HPLC Grade ، كلوروفورم ، ثيوسلفات الصوديوم ، كبريتات الصوديوم اللامائية ، أكسيد الفضة من إنتاج شركة MERCK .
 - يود عنصري ، ن-هكسان من إنتاج شركة LOBA .
 - سيليكاجيل بودرة (MESH 230) من إنتاج شركة CHEMLAB .
 - خلاص الايتيل إنتاج شركة PANREAC .

3-3-3 تحضير أحادي الجذر (α -أليل-2,3,4,6-رباعي خلات الغلوكوز) :

1-3-3- المرحلة الأولى : حماية الزمر الهيدروكسيلية :

أجري التفاعل ضمن درجة حرارة المخبر في حوجلة سعة (100 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي , تم اضافة (2 gr) من الغلوكوز النقي إلى (10 ml) من بلا ماء حمض الخل حيث تشكل معلق ثم تمت اضافة الكمية المحددة من الحفاز (اليود العنصري) على 4 تجارب ومتابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة .

2-3-3- المرحلة الثانية : فك الحماية الانتقائي واصطناع 2,3,4,6-رباعي خلات

الغلوكوز:

يوضع في حوجلة سعة (100 ml) مجهزة بسخان رقمي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (3.9093 g = 10 mmol) من خماسي خلات الغلوكوز المحضر في المرحلة السابقة إلى (100 ml) من الميثانول المخبري النقي والتسخين حتى الدرجة (55°) ثم يضاف الحفاز خلات الزنك (0.187 g = 1 mmol) ومتابعة التفاعل باستخدام (T.L.C) .

3-3-3- المرحلة الثالثة : ادخال الرابطة المزدوجة الى الموقع الانوميري في بنية السكر

المحمي باستخدام أليل البروم:

يوضع في حوجلة مجهزة بسخان ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (380mg=1 mmol) من مادة 2,3,4,6-رباعي خلات الغلوكوز وحلها ب (20 ml) من الأسيتونتريل كمذيب ثم إضافة (0.06 mmol = 14mg) من حفاز أوكسيد الفضة إلى الحوجلة مع التحريك والتسخين , بعد الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة (50°) تم إضافة فائض من أليل

البروم السائل ومتابعة التفاعل باستخدام (T.L.C) حتى بدء ظهور بقعة جديدة عند $(R_f=0.704)$.

بعد مرور الزمن اللازم تم إيقاف التفاعل والتخلص من راسب أوكسيد الفضة بالترشيح ثم تجفيف المذيب واتباعها عملية استخلاص بالماء والكلوروفورم ثم أخذ الطبقة الكلوروفورمية وتجفيفها , بعد الانتهاء من التفاعل تم عزل المادة وتنقيتها لاثبات هويتها .

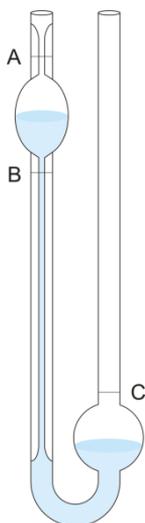
3-4- بلمرة المركب المحضر (أحادي الحد α -أليل-2,3,4,6-رباعي خلات الغلوكوز)
بعد عزل أحادي الحد وتنقيته يُضاف إلى حوجلة ثنائية الفتحة مغلقة ومفرغة من الهواء $(10\text{mmol} = 3.8872\text{g})$ من أحادي الحد إلى (20 ml) من الأسيتونتريل كمذيب مع محرك مغناطيسي وإمرار غاز الأزوت ضمن الحوجلة حيث تمت عملية البلمرة باستخدام درجة الحرارة (70°) كمحرض , يُلاحظ زيادة لزوجة الوسط بعد مرور 10 ساعات وتغير لون المحلول إلى الأصفر الباهت , بعد مرور 12 ساعة تم إيقاف التفاعل بسبب ازدياد لزوجة الوسط ثم أُجري اختبار (T.L.C) يُلاحظ اختفاء كامل المادة الأولية وبذلك تم الاستدلال على نهاية تفاعل البلمرة , بعدها تم تنقية البوليمير بالاستخلاص بالماء والكلوروفورم وطرد المذيب ثم إعادة الاستخلاص بالكلوروفورم مع اضافة بضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 N) بهدف ازالة الحماية الأسياتية المتبقية في المركب ثم فصل الطبقة العضوية وتجفيفها ليتم الحصول على قوام لزج جداً ذو لون أصفر باهت

3-5- القياسات :

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) بطريقة أقراص (KBr) بخلط (0.01 g) من العينة مع (0.15 g) من بودرة (KBr) وتطبيق ضغط ليتم الحصول على قرص صلب ثم يجري القياس بواسطة مطياف (IR) .

3-6- قياس زمن الانسياب :

تم حل (0.25-0.0375-0.5-0.625-0.75 g) من عينة البوليمير المحضرة في (25 ml) من الكلوروفورم ضمن بالون عياري سعة (25 ml) ووضعتها في جهاز الأمواج فوق الصوتية (Ultrasonic) حتى تمام الانحلال ثم اتمام الحجم حتى العلام بالمذيب ليتم الحصول على محاليل للبوليمير المحضر بتركيز- (0.01-0.015-0.02-0.025) g/ml على التوالي



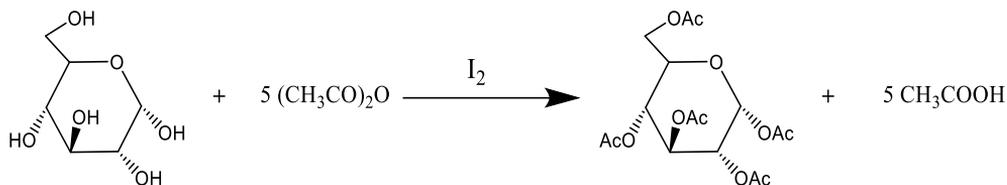
يضاف إلى مقياس أوستفالد ذو شكل حرف (U) (15 ml) من العينة المراد قياس زمن الانسياب الخاص لها ثم يوضع المقياس في حمام مائي مضبوط الحرارة عند الدرجة (25°) بعدها يقاس الزمن اللازم لمرور المحلول ضمن المقياس من النقطة (A) وحتى النقطة (B) وتُسجل النتائج .

الشكل (1) :مقياس أوستفالد المستخدم لقياس زمن الانسياب

4- النتائج والمناقشة :

1-4 المرحلة الأولى : حماية الزمر الهيدروكسيلية :

تم استخدام تفاعل الأستلة لتأمين حماية الزمر الهيدروكسيلية في الغلوكوز بحفاز من اليود العنصري وبلا ماء حمض الخل كمولد لزمرة الأسيتيل :



التفاعل (1) : حماية الزمر الهيدروكسيلية باستخدام زمرة الأسيتيل

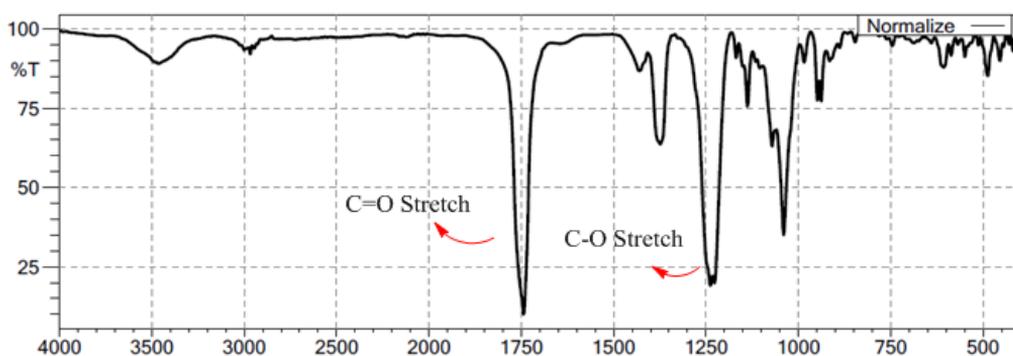
التركيز (mmol)	0.2	0.4	0.8	1
الزمن حتى انتهاء التفاعل (min)	35	21	15	12

الجدول (1) : بواسطة تأثير تركيز الحفاز على سرعة التفاعل

حددت نقطة نهاية التفاعل بمؤشرين: الأول هو تفاعل كامل الجلوكوز وتحول المعلق إلى سائل شفاف ذو لون بني محمر والثاني هو متابعة التفاعل باستخدام الكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) بجملة جرف (هكسان : خلات ايتيل 1:1) وظهور بقعة وحيدة للناتج عند ($R_f=0.75$).

9

بعد انتهاء التفاعل تمت تنقية الناتج بالاستخلاص بمذيب عضوي (الكلوروفورم) ثم غسيل المحلول بنثيوسلفات الصوديوم للتخلص من اليود ثم أخذ الطبقة العضوية وتجفيفها بكبريتات الصوديوم اللامائية ثم طرد المذيب بالتجفيف تحت الفراغ ليتم الحصول على بلورات بيضاء ذات رائحة واخذة بمرودود (99%) ودرجة انصهار ($mp=132^\circ$).
تم سحب طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج يُلاحظ عصابات الامتصاص التالية:



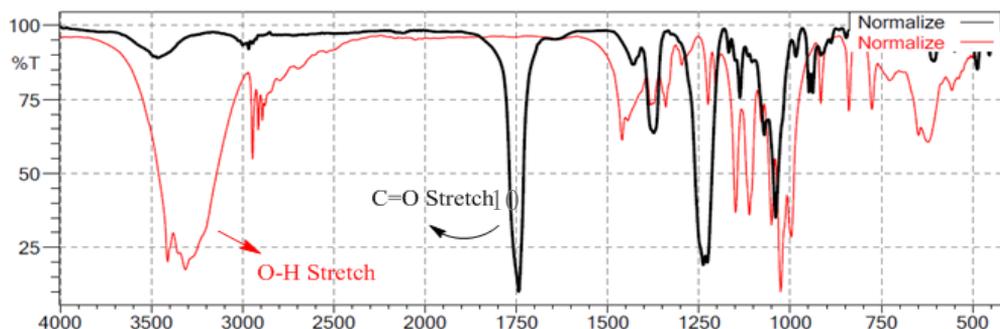
الشكل (2) : طيف الأشعة تحت الحمراء لحماسي خلات الجلوكوز

C-O (stretch)	C=O (stretch)	المجموعة الوظيفية
------------------	------------------	-------------------

1242	1750	الامتطاط الموافق (cm^{-1})
------	------	---------------------------------------

الجدول (2) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء لحماسي خلات الغلوكوز

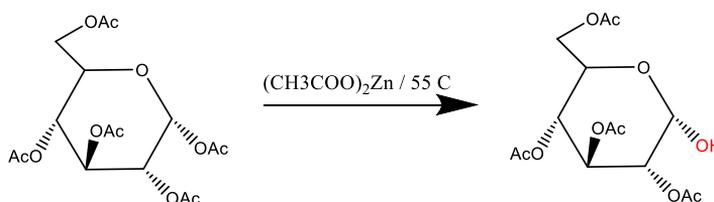
وبمقارنته مع طيف الأشعة تحت الحمراء للغلوكوز :



الشكل (3) : مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للغلوكوز مع خماسي خلات الغلوكوز

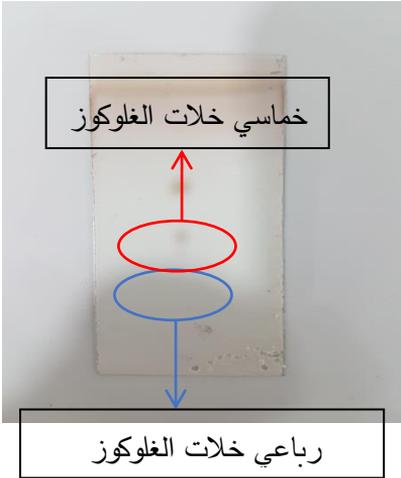
يُلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص عند ($3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$) العائدة لامتطاط الزمرة الهيدروكسيلية في الغلوكوز وظهور عصابة امتصاص حادة وقوية عند (1750 cm^{-1}) العائدة لامتطاط الزمرة الكربونيلية الجديدة في الناتج .

2-4 المرحلة الثانية : فك الحماية الانتقائي عن الزمرة الأنوميرية :



التفاعل (2) : فك الحماية الانتقائي عن الزمرة الأنوميرية

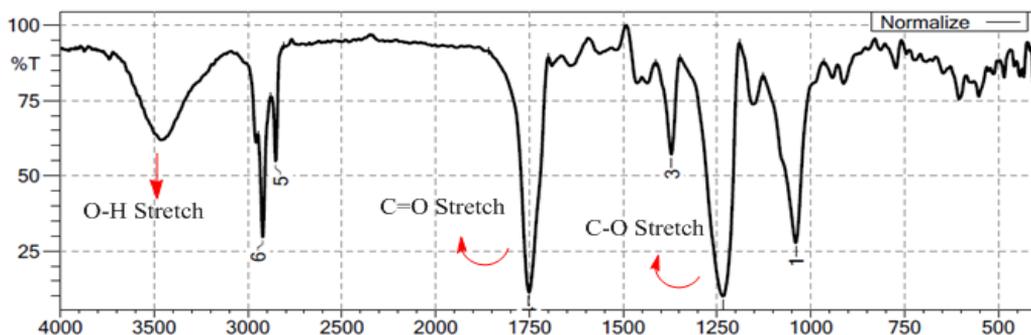
تمت متابعة التفاعل باستخدام (T.L.C) يُلاحظ تشكل بقعة جديدة عند ($R_f=0.527$) بالإضافة إلى بقعة السكر المحمي عند ($R_f=0.753$) تم ايقاف التفاعل عند ملاحظة بدء ظهور بقعة ثالثة وهي عائدة لتفكك أكثر من زمرة هيدروكسيلية واحدة وهو ناتج غير مرغوب لذلك تم ايقاف التفاعل عنده لضمان عدم زيادة التفكك أكثر من اللازم , استغرق



التفاعل بذلك 5 ساعات بعدها يجفف المزيج من المذيب تحت التفريغ ليتم الحصول على راسب أبيض , يتم الاستخلاص بمزيج من الماء والكلوروفورم (1:1) وتفصل الطبقة العضوية ويطرد المذيب ليتم الحصول على راسب أبيض مصفر وهو مزيج من المادة الأولية والمادتين الناتجتين .

تم فصل مواد المزيج باستخدام كروماتوغرافيا العمود حُضرت مخبرياً باستخدام طور ثابت من السيليكاجيل في عمود زجاجي مع استخدام جملة الجرف نفسها (هكسان:خلات ايتيل 1:1) حيث أُذيب المزيج بجملة الجرف وحُقن بالعمود على دفعات مع امرار جملة الجرف حتى تمام فصل المواد وأخذ القطفة ذات المعامل ($R_f=0.527$) , طُرد المذيب تحت الفراغ ليتشكل راسب أبيض بلوري.

للتأكد من الناتج تم سحب طيف أشعة تحت الحمراء يُلاحظ عصابات الامتصاص التالية:



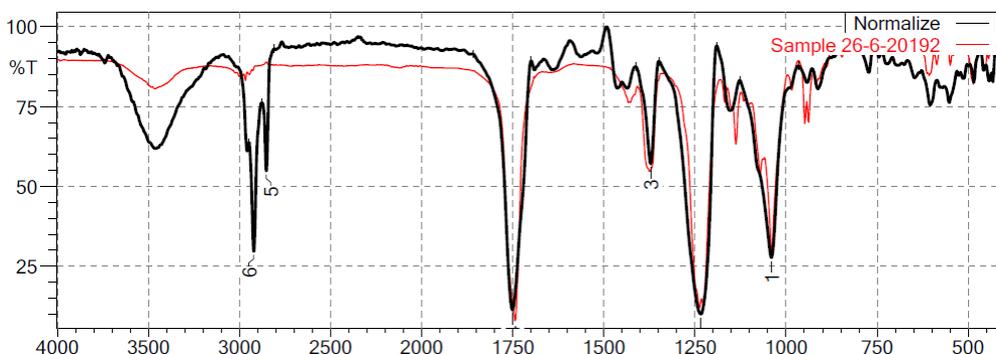
الشكل (4) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج عن المرحلة الثانية

O-H (stretch)	C-O (stretch)	C=O (stretch)	المجموعة الوظيفية
3476	1242	1750	الامتطاط الموافق (cm^{-1})

12

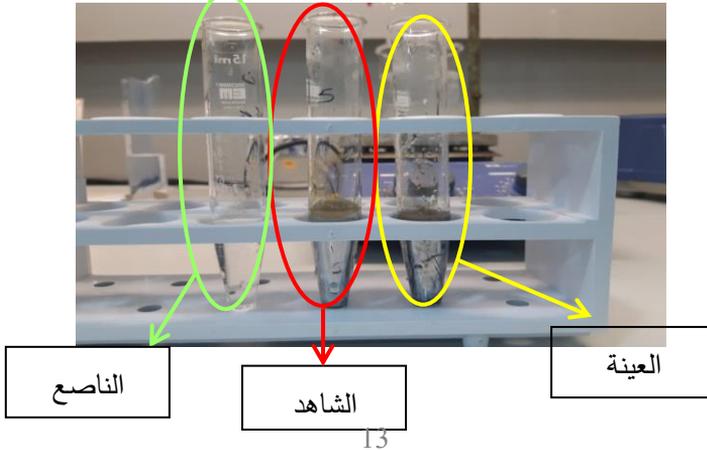
الجدول (3) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج عن المرحلة الثانية

وبمقارنته مع طيف المادة الأولية يُلاحظ مايلي :



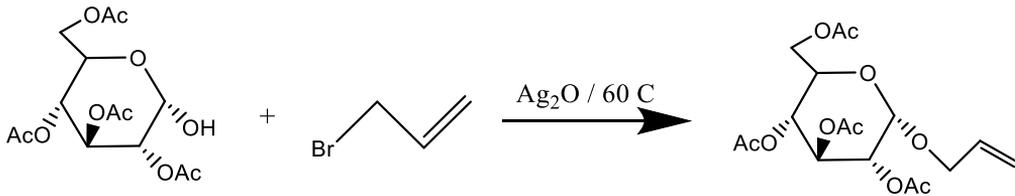
الشكل (5) : مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء خماسي خلات الغلوكوز مع رباعي خلات الغلوكوز

عودة ظهور عصابة الامتصاص عند (3476 cm^{-1}) العائدة للزمرة الهيدروكسيلية مع بقاء عصابة الامتصاص الحادة والقوية عند (1750 cm^{-1}) العائدة لامتطاط الزمرة الكربونيلية في زمر الحماية المتبقية .
وللتأكد من موقع الزمرة الهيدروكسيلية تم اجراء اختبار تولنز للمادة الناتجة مع شاهد من الجلوكوز وناصع من الماء حيث أعطى الناتج نتيجة ايجابية دليل على أن الزمرة الهيدروكسيلية التي تم فك الحماية عنها هي الزمرة الأنوميرية.



الشكل (6) : اختبار تولنز للمركب 2,3,4,6-رباعي خلات الجلوكوز

3-4 المرحلة الثالثة : ادخال الرابطة المزدوجة الى الموقع الانوميري في بنية السكر المحمي :



التفاعل (3) : تفاعل 2,3,4,6-رباعي خلات الجلوكوز مع أليل البروم

تم التخلص من الفائض من أليل البروم غير المتفاعل بالتسخين إلى درجة غليان الأليل على دفعات والتأكد من التخلص منه باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) بالمقاييس التالية :

Column : Knauer C₁₈ (250*4.6)

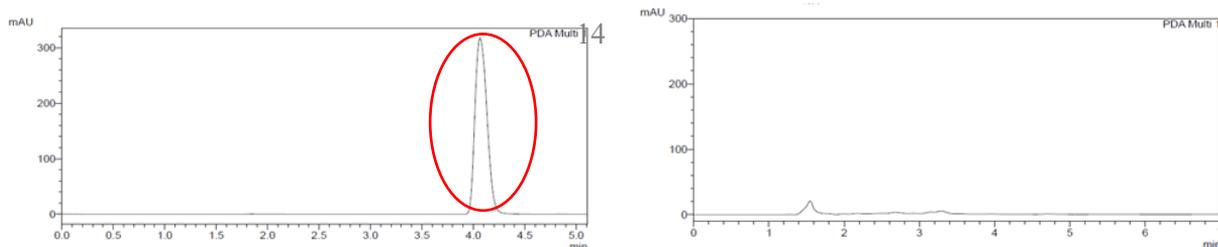
WaveLength : 254 nm

Mobile Phase : (ACN : H₂O) (65:35)

Injection Volume : 5 uL

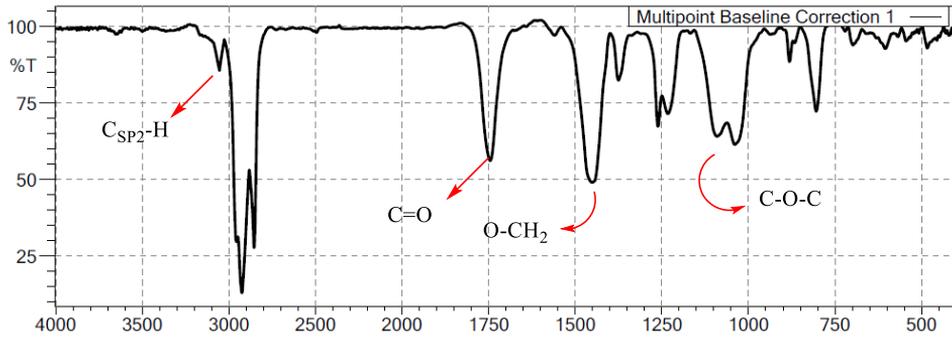
Retention Time : 4 min

تم تحضير شاهد من أليل البروم وحقنه في جهاز الكروماتوغرافيا وبعدها حقن مزيج التفاعل بنفس الشروط يُلاحظ اختفاء أي أثر لأليل البروم ضمن مزيج التفاعل :



الشكل (7) : كروماتوغرام (HPLC) لشاهد أليل البروم والمزيج على التوالي

لفصل المادة الأولية (رباعي خلات الغلوكوز) عن المادة الناتجة تم استخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة الزجاجية بنفس جملة الجرف المستخدمة ثم استحصال الخط ذو المعامل ($R_f=0.704$) واستخلاصه من السيليكاجيل بالكلوروفورم ثم طرد المذيب والتجفيف ليتم الحصول على بلورات بيضاء ذات ملمس هلامي بمردود (32.27%).
للتأكد من حدوث الارتباط تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للنتائج :



الشكل (8) : طيف (IR) للنواتج α -أليل-2.3.4.6-رباعي خلات الغلوكوز

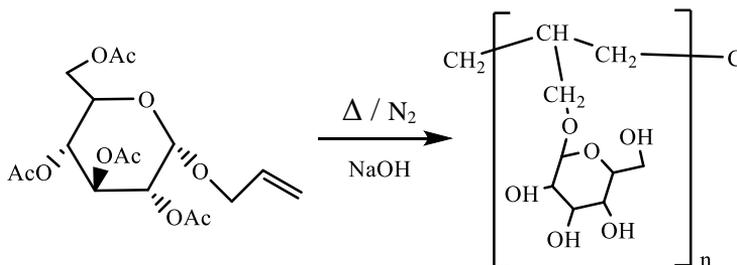
يُلاحظ عصابات الامتصاص التالية :

C _{SP²} -H (stretch)	C=O (stretch)	O-CH ₂ (Bend)	C-O-C (stretch)	المجموعة الوظيفية
3086	1750	1420	1110	الامتطاط الموافق (cm ⁻¹)

الجدول (4) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج عن المرحلة الثالثة

يظهر من الطيف عودة اختفاء عصابة الامتصاص عند (3450 cm⁻¹) العائدة للزمرة الهيدروكسيلية مع بقاء عصابة الامتصاص الحادة عند (1750 cm⁻¹) العائدة لامتطاط الزمرة الكربونيلية وظهور عصابات جديدة نتيجة ارتباط الأليل : عصابة امتصاص عند (3086 cm⁻¹) العائدة للرابطة C_{SP²}-H و عصابة عند (1110 cm⁻¹) عائدة للزمرة الايتيرية الجديدة وعند (1420 cm⁻¹) عائدة للزمرة الميثيلينية الجديدة الموجودة ضمن صيغة الأليل .

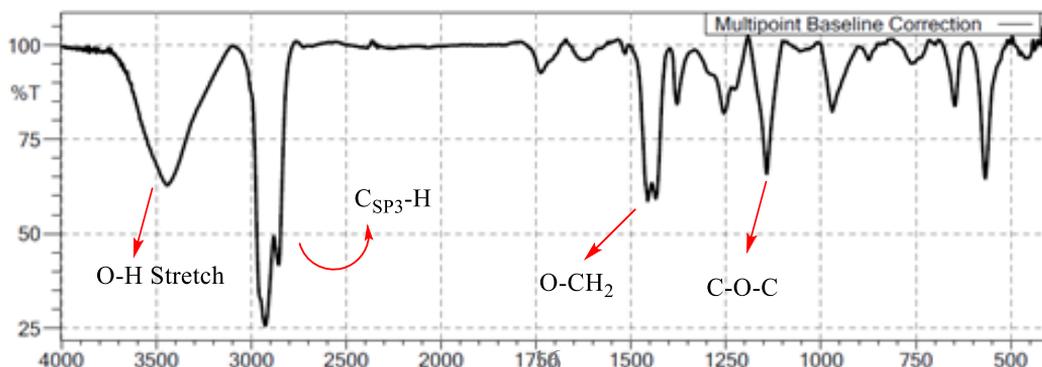
4-4 المرحلة الرابعة : البلمرة :



التفاعل (4) : تفاعل بلمرة أحادي الحد المحضر

5-4 التوصيف البنوي للبوليمير المحضر باستخدام مطيافيات , Pure Shift NMR :IR

يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير الناتج عصابات الامتصاص التالية :



الشكل (9) : طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير الناتج

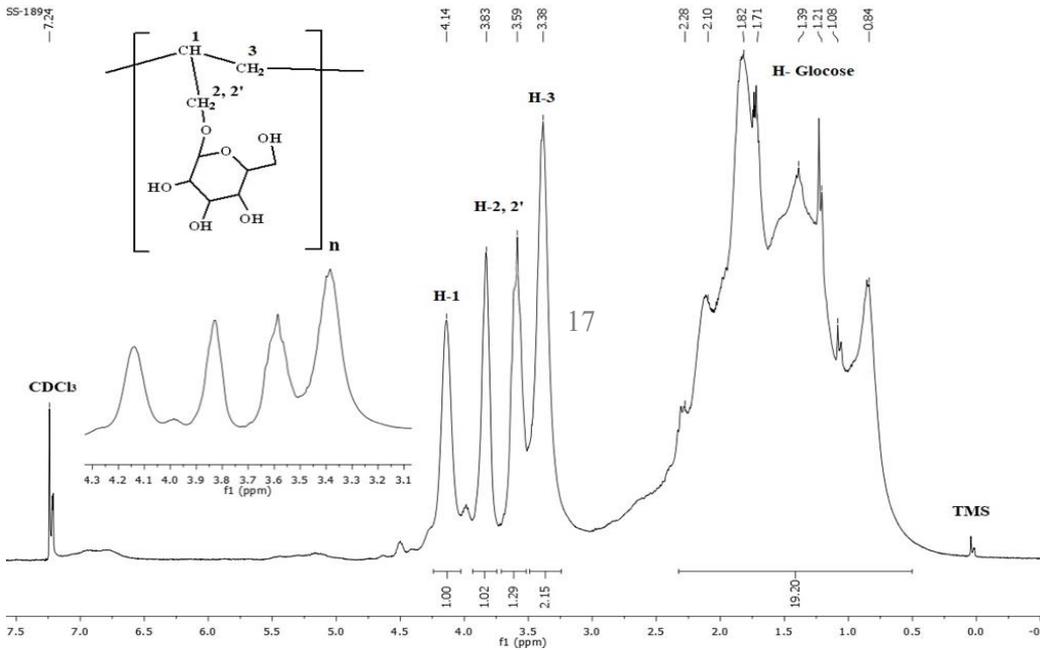
O-H (Stretch)	C _{SP} ³ -H (stretch)	O-CH ₂ (Bend)	C-O-C (stretch)	المجموعة الوظيفية
3430	2930	1420	1110	الامتطاط الموافق (cm ⁻¹)

الجدول (5) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير الناتج

يبين الطيف اختفاء عصابة الامتصاص عند (3070 cm⁻¹) العائدة للرابطة C_{SP}²-H مما يدل على حدوث البلمرة عند الموقع غير المشبع في بنية أحادي الحد مع بقاء بقية الامتصاصات الخاصة بأحادي الحد المحضر مثل العصابة العائدة للرابطة الايتيرية وعند

(1460 cm^{-1}) العائدة للزمرة الميتيلينية الموجودة ضمن صيغة الأليل وكذلك اختفاء عصابة امتصاص الزمرة الكربونيلية (C=O Stretch) عند (1750 cm^{-1}) العائدة لزمرة الحماية التي تم ازلتها.

تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي Pure Shift H-NMR معدوم التزواج للبوليمير الناتج باستخدام الكلوروفورم المديتر كمنذيب :



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7\text{-}3$ (m, H-glucose) ; 3.4 (s, ^1H) ; 3.7 (s, ^2H) ; 3.9 (s, ^2H) ; 4.1 (s, $^2\text{H}_2$) ; 7.2 (CDCl_3)

الشكل (10) : طيف ($\text{Pure-Shift } ^1\text{H-NMR}$) للبوليمير الناتج

ظهرت إشارة المذيب عند (7.2 ppm) في حين أن بروتونات الحلقة السكرية ظهرت ضمن المجال ($3\text{-}0.7$) ppm متداخلة مع بعضها , كما يُظهر الطيف إشارة أحادية عند (3.4 ppm , 2H) عائدة للمجموعة H_1 وكذلك اشارتين متتاليتين عند

عند (1H-1H , 3.7-3.9ppm) تعودان للبروتونين (2,2') وإشارة أحادية عند (4.1ppm,1H) العائدة للبروتون H₃ في صيغة البوليمير.

4-6- حساب معدل الوزن الجزيئي M_v بطريقة قياس اللزوجة :

تمتاز محاليل البوليميرات وخاصة ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة منها بصفة مميزة عن محاليل المواد الأخرى بكونها أكثر لزوجة , حيث تعتمد هذه اللزوجة بشكل رئيسي على كل من الوزن الجزيئي للبوليمير المدروس وتركيزه في المحلول إضافة إلى عوامل أخرى مثل درجة الحرارة والبنية الكيميائية والهندسية للبوليمير وأيضاً طبيعة المحل المستخدم .

وتقاس اللزوجة عادةً باستخدام مقياس أوستفالد على شكل حرف (U) وذلك بقياس الزمن اللازم لمرور كمية من المحل و محلول البوليمير المحضر بتراكيز مدروسة عبر الانبوب وتسجيلها (t , t₀) على التوالي ومن ثم حساب اللزوجة النسبية η_{rel} من العلاقة

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solution}}{t_{solvent}}$$

واللزوجة النوعية η_{sp} من العلاقة :

$$\eta_{sp} = (t_{solution} - t_{solvent})/t_{solvent}$$

وبعدها تعيين اللزوجة المخفضة η_{red} وفق العلاقة $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$ حيث أن C هو تركيز المحلول مقدراً ب (g/ml) , ولتحديد معدل الوزن الجزيئي نحضر محلول للبوليمير بتراكيز مختلفة ثم نرسم المنحني البياني الذي يعبر عن تغيرات اللزوجة المخفضة η_{red} بدلالة التركيز ثم نمدد الخط حتى (C=0) ليتم الحصول بذلك على اللزوجة الحقيقية [η] , بعد ايجاد اللزوجة الحقيقية يمكن حساب معدل الوزن الجزيئي باستخدام علاقة مارك- هوفينك Mark-Houwink التالية :

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^a$$

$$\overline{M}_v = e^{\frac{(\ln[\eta] - \ln k)}{a}}$$

ومنه :

حيث : a , K ثوابت تعتمد على نوع البوليمير والمحل المستخدم ودرجة حرارة المحلول وهي قيم مرجعية .

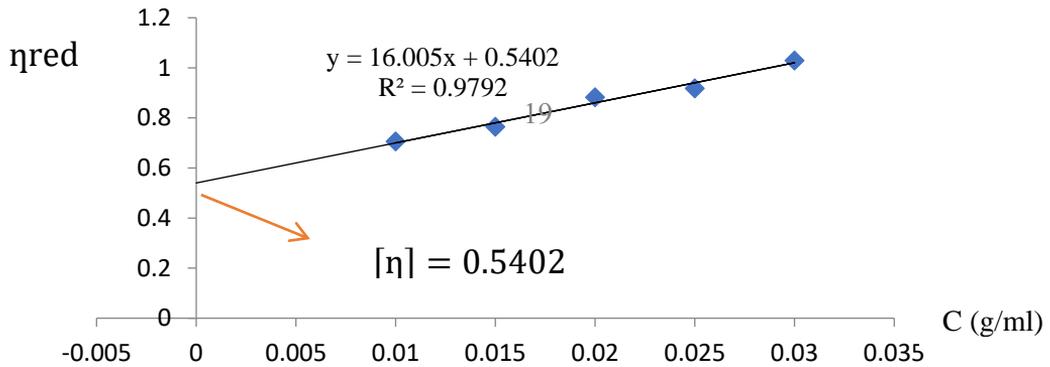
M_v : معدل الوزن الجزيئي

[η] : اللزوجة الحقيقية

الزوجة المخفضة	اللزوجة النوعية	اللزوجة النسبية	زمن انسياب البوليمير (sec)	التركيز (g/ml)	زمن انسياب المحل (sec)
					11.33

0.01	11.41	1.0070609	0.00706	0.70609
0.015	11.46	1.011474	0.01147	0.764931
0.02	11.53	1.0176523	0.01765	0.882613
0.025	11.59	1.0229479	0.02295	0.917917
0.03	11.68	1.0308914	0.03089	1.029715

الجدول (6) : قيم دراسة اللزوجة للبوليمير المحضر



الشكل (11) : مخطط بياني لتغيرات اللزوجة المخفضة بدلالة التركيز

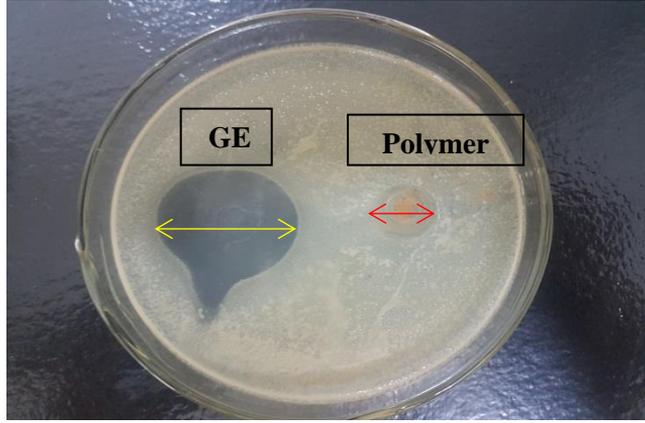
من دراسة التغيرات نجد أن قيمة اللزوجة الحقيقية $[\eta] = 0.5402$ وتطبيق معادلة مارك-هوفينك حيث أن $k=0.000112$ و $a=0.82$ [17] :

$$Mv = e^{\frac{\ln[\eta] - \ln k}{a}} = e^{\frac{\ln(0.5402) - \ln(0.000112)}{0.82}} = e^{12.61332} = 31036.57 \text{ g/mol}$$

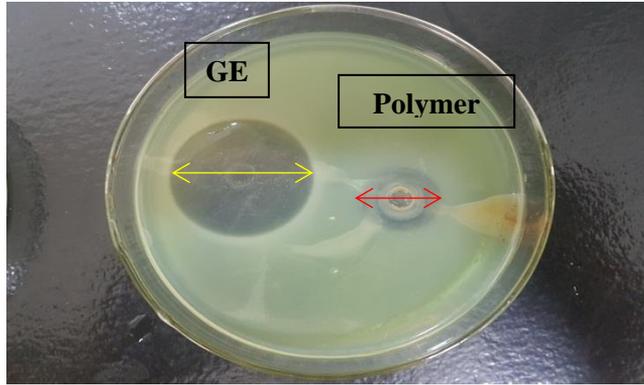
7-4 - تحديد الفعالية البيولوجية :

لتحديد الفعالية البيولوجية حُضرت عينة من البوليمير الناتج بتركيز (100 $\mu\text{g/ml}$) وعينة من المادة المرجعية جنتاميسين (GE) بنفس التركيز باستخدام مذيب ثنائي ميثيل

سلفوكسيد DMSO ووضعت العينات ضمن أطباق بيتري زجاجية بواسطة اسطوانات من الستانلس ستيل قطرها (8mm) تحوي جرثومة ايجابية الغرام (*Staphylococcus Aureus*) وأخرى سببية الغرام (*Pseudomonas Aeruginosa*) وتم الحضان لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة وسط النمو $36.5-37^{\circ}C$ لتصبح الأطباق بعد الحضان كما في الشكلين التاليين :



الشكل (12) : مناطق التثبيط إزاء الجرثومة الايجابية (*Staphylococcus Aureus*)



الشكل (13) : مناطق التثبيط إزاء الجرثومة السلبية (*Pseudomonas Aeruginosa*)

يُلاحظ من الشكلين السابقين من أجل الجرثومة ايجابية الغرام وسلبية الغرام وجود منطقة تثبيط للبوليمير الناتج مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية وتم تسجيل قطر هذه المناطق وبذلك يُستنتج أن البوليمير يملك فعالية وقادر على إيقاف نمو الجرثومتين

بفعالية أقل من الجنتاميسين وبالتالي تشير النتائج إلى امكانية استخدام هذا النوع من البوليميرات كمواد حاملة في الصناعات الدوائية أو مشاركتها مع صادات حيوية أخرى :

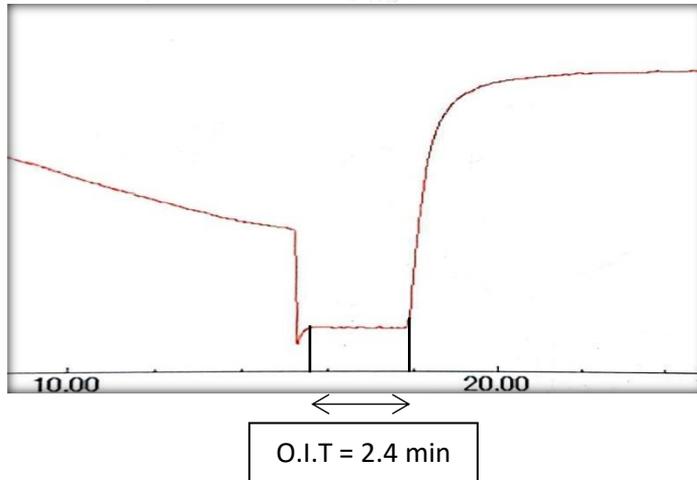
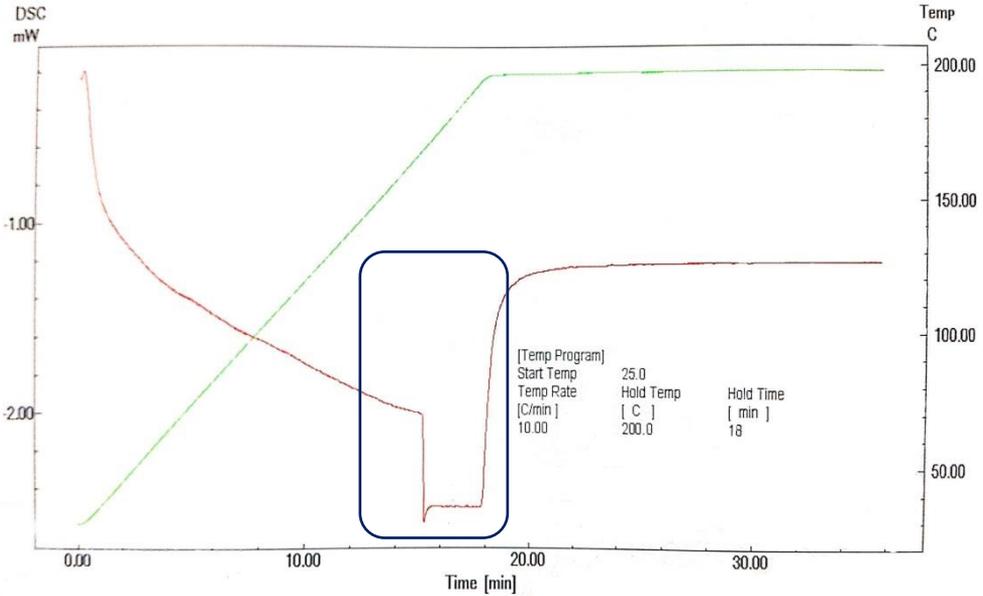
نوع الجرثومة	قطر منطقة التثبيط للمادة المرجعية (mm)	قطر منطقة التثبيط لمحلول البوليمير المحضر (mm)
Staphylococcus Aureus	21 ₃₃	17
Pseudomonas Aeruginosa	36	20

الجدول (7) : قيم دراسة الفعالية البيولوجية للبوليمير المحضر

4-8 - التوصيف الحراري (DSC) Differential Scanning Calorimetry

سُجل منحنى التحليل الحراري التفاضلي (DSC) لعينة من البوليمير المحضر وتحديد زمن التحريض للأكسدة (Oxidation Induction Time) ويُعرف هذا الأخير بأنه الوقت المستغرق لبداية أكسدة عينة الاختبار المعرضة لغاز مؤكسد عند درجة حرارة مرتفعة , ويستخدم هذا الزمن كمؤشر لتقدير الثبات النسبي لأكسدة المواد وتفككها بتأثير الأكسدة ولتصنيف فعالية مثبطات الأكسدة المختلفة المضافة إلى المنتجات الهيدروكربونية مثل البوليميرات وزيوت التشحيم وكذلك الزيوت والدهون الصالحة للأكل . يتم قياس (O.I.T) عادةً باستخدام المسح الحراري التفاضلي حيث يتم رفع درجة حرارة العينة الموضوعة داخل وعاء صغير مفتوح المحيط إلى درجة حرارة الاختبار (عادةً إلى 200°) في جو خامل من الأزوت حيث يتكون هذا البرنامج الحراري من جزأين : الجزء الأول هو المعدل الثابت لرفع درجة الحرارة حتى الوصول إلى درجة الاختبار والجزء الثاني هو الحفاظ على هذه الدرجة إلى حين انتهاء الاختبار , بعد استقرار الاختبار عند

الدرجة المطلوبة يتم تحويل الغاز من غاز خامل (الآزوت) إلى غاز مؤكسد (الأوكسجين) ويتم تسجيل الزمن المنقضي منذ بدء تغيير الغاز وحتى بدء أكسدة المركب التي يتم ملاحظتها كقمة ناشرة للحرارة. [18].



الشكل (14) : منحنى المسح الحراري التفاضلي للبوليمير المحضر

- بدء ارتفاع الحرارة ضمن المجال (0-10) min
- انصهار العينة عند 15.2 min

- تحول الغاز من الآزوت إلى أوكسجين عند 15.3 min
 - مجال زمن تحريض الأكسدة (15.4-17.8) min
 - بدء الأكسدة وتفكك المركب عند 17.8 min
- تم تحديد قيمة زمن التحريض للأكسدة (O.I.T=2.4 min) ومقارنته مع قيمة مرجعية لبوليمير البولي ايثلين المعروف والذي يبلغ عند نفس البرنامج الحراري (O.I.T=20 min) وذلك حسب المواصفة العالمية (TS EN ISO 11357-6) يُلاحظ بذلك أن البوليمير المحضر أقل مقاومة اتجاه التحلل التأكسدي بالحرارة من البولي ايثلين مما يساهم في دراسات لاحقة لاستخدامات هذا البوليمير في الصناعة كبديل صديق للبيئة قابل للتحلل .

5- الاستنتاجات :

- ❖ تم اصطناع أحادي الحد (α -ألليل الغلوكوز) مخبرياً بدءاً من الغلوكوز على ثلاث مراحل واثبات بنيته ثم بلمرته وفق آلية الاضافة الجذرية .
- ❖ أثبتت بنية البوليمير المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي (Pure-Shift NMR) .
- ❖ تم حساب معدل الوزن الجزيئي عن طريق قياس اللزوجة ومعادلة مارك-هوفينك باستخدام مقياس أوستفالد .
- ❖ سُجل منحنى المسح الحراري التفاضلي (DSC) للبوليمير وتحديد زمن التحريض للأكسدة (O.I.T) ومقارنتها مع قيمة مرجعية لبوليمير شائع (البولي ايثلين) بهدف دراسة التحلل الحراري للبوليمير وامكانية استخدامه في الصناعة .
- ❖ تم اجراء دراسة للفعالية الحيوية للبوليمير المحضر ومقارنته مع الفعالية لمادة الجنتاميسين المرجعية وتبين أن البوليمير يملك فعالية .

6- التوصيات والمقترحات :

- نوصي بدراسة استخدامات البوليمير المحضر صناعياً مثل تحضير أكياس النايلون المستخدمة في حفظ الأطعمة الباردة كبديل عن الأكياس التي تُصنع من المواد البترولية الضارة بالبيئة .

- تحضير بوليمير جديد بدءاً من كربوهيدرات أخرى مثل الفركتوز والغالكتوز .
- دراسة تفاعل بلمرة مشتركة بين أحادي الحد المحضر في هذا البحث (α -أليل الجلوكوز) مع أحاديات حد أخرى صديقة للبيئة .

المراجع :

- [1]. Du W., Maiti S., Manna S., Banahene N., Pham L., Liang Z., Wang J., Xu Y., Bettinger R., Zientko J., Khan A., **"From Glucose to Polymers---A Continuous Chemoenzymatic Process"** *Angewandte Chemie* 2020;59(43): p. 18943-18947.
- [2]. Zhang Y., Chan J., Moretti A., Urich K. **"Designing Polymers With Sugar-Based Advantages for Bioactive Delivery Applications"** *Controlled Release* 2015;219: p. 355-368.
- [3]. Mohamed S., El-Sakhawy M., **"Polysaccharides , Protein and Lipid-Based Natural Edible Films in Food Packaging : A Review"** *Carbohydrate Polymers* 2020;238: p.116178.
- [4]. Azeez M.A., Olatunde O.C., **"Recent Developments on The Application of Carbohydrate Polymers"** *Journal of Applied Chemistry* 2018;11(7): p. 68-80.
- [5]. Lin Po., Wong Yu., Su Yu., Chen W., Chueh C., **"Interlayer Modification Using Eco-Friendly Glucose-Based Natural Polymers in Polymer Solar Cells"** *Polymer Chemistry* 2018;6(11): p. 14621-14630.
- [6]. Bhaumik A., Peterson G., Kang C., Kang T., **"Controlled Living Cascade Polymerization To Make Fully Degradable Sugar-Based Polymers from D-Glucose and D-Galactose"** *Journal of American Chemical Society* 2019;141(31): p. 12207-12211.
- [7]. Zhou L., Ramezani H., Sun M., Xie M., Nie J., Lv S., Cai J., Fu J., He Y., **"3D Printing of High Strength Chitosan Hydrogel Scaffolds without any Organic Solvents"** *Biomaterials Science* 2020;8(18): p. 5020-5028.
- [8]. Kartha R., Field R., **"Iodine : A Versatile Reagent in Carbohydrate Chemistry IV. Per-O-Acylation And Acetolysis"** *Tetrahedron* 1997;53(34): p. 11753-11766.
- [9]. Chittaboina S., Hodges B., Wang Q., **"A Facile Route for the Regioselective Deacetylation of Peracetylated Carbohydrates at Anomeric Position"** *Letters in Organic Chemistry* 2006;3(1): p.35-38.

- [10]. Kaya E., Sonmez F., Kucukislamoglu M., Nebioglu M., **“Selective anomeric deacetylation using zinc acetate as catalyst”** Chemical Papers 2012;66(4): p. 312-315.
- [11]. Zhang J., Kováč P., **“An Alternative Method for Regioselective, Anomeric Deacylation of Fully Acylated Carbohydrates”** Journal of Carbohydrate Chemistry 2008;18(4): p.461-469.
- [12]. Bhaumik K., Salgaonkar P., Akamanchi K., **“Regioselective Anomeric Deacetylation of Peracetylated Glucopyranoses”** Australian Journal of Chemistry 2003;34(50): p. 909-911.
- [13]. Das T., Thoniyot P., Shashidhar M., **“Mechanism of Silver (I) Oxide Mediated O-Alkylation of 2.4-di-O-Acyl-Myo-inositol 1.3.5-orthoformates : Effect of Solvent And Silver Halide on The Nature of The Intermediates involved”** Carbohydrate Research 1998;313(1): p. 55-59.
- [14]. Ren B., Yan N., Gan L., **“Regioselective alkylation of carbohydrates and diols: a cheaper iron catalyst, new applications and mechanism”** Royal Society of Chemistry 2017;7(73): p. 46257-46262.
- [15]. Vardareli T., Keski S., Usanmaz A., **“Synthesis and Characterization of Poly(allyl methacrylate) Obtained by Free Radical Initiator”** Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 2008;45(4): p. 302-311.
- [16]. Chang H., Chen X., Hu Q., Shi Y., Zheng R., Fan., Gu Q., Zhang Y., **“Synthesis, characterization and properties of poly(N-allyl -tetrasubstituted imidazole)”** Polymer Bulletin 2019;76(23): p. 5683-5699.
- [17]. Al-Ahmad T., Al-Deri F., **“Intrinsic viscosity $[\eta]$, Kwert-Value and viscosity average molecular relationship for some polymers”** Damascus University Journal of Basic Sciences 2012;28: p. 1-19.
- [18]. Marcus S.M., Blaine R.L., **“Estimation of Bias in the Oxidative Induction Time Measurement by Pressure DSC”** ASTM International 1997: p. 172-183.

وحدانية حل مسألة حدية في نظرية الإجهاد المزدوج للمرونة باستخدام تكامل ديرخليه

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

ملخص البحث

تم في هذا البحث إثبات وحدانية حل المسألة الخارجية الأساسية الأولى لنظرية الإجهاد المزدوج للمرونة الرياضية في الحالة الساكنة والتي تهدف الى ايجاد المتجه U في المنطقة Ω^- الذي يحقق الشروط الآتية :

$$\forall x \in \Omega^- : A(\partial_x)U(x) = 0$$

$$\forall z \in \partial\Omega : U|_{\partial\Omega}(z) = \phi(z) ; \phi : \partial\Omega \rightarrow R^6$$

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

وذلك باستخدام طريقة جديدة تعتمد على محدودية تكامل ديرخليه .

كلمات مفتاحية :

Mathematical Elasticity , Boundary problem , couple-stress theory

Unique Solution of boundary problem of couple-stress theory of Elasticity by Dairkhli Integral

Dr . A . AL JAOUR

SUMMARY

In this research was proofed that the first essential problem of couple – stress theory of mathematical elasticity in the static case has unique solution .

This problem aim to find the vector U which belong to the Ω^- , and realize the following conditions :

$$\forall x \in \Omega^- : A(\partial_x)U(x) = 0$$

$$\forall z \in \partial\Omega : U|_{\partial\Omega}(z) = \phi(z) ; \phi : \partial\Omega \rightarrow R^6$$

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

In improving that the Dairkhli integral was used

Key words

Mathematical Elasticity , Boundary problem , couple-stress theory

مقدمة البحث :

نستعرض الرموز والتعاريف اللازمة لتوضيح محتوى هذا البحث [1] و [2] :

لتكن Ω منطقة محدودة من الفضاء الإقليدي R^3 ، حدودها $\partial\Omega$ ملساء جزئياً و $\bar{\Omega}$ مجموعة مغلقة في R^3 . ولتكن Ω^- متممة المنطقة Ω داخل الفضاء R^3 ؛ بحيث $\Omega^- = R^3 \setminus \bar{\Omega}$. نرمز بـ $B(y, \varepsilon)$ لكرة في R^3 مركزها النقطة y ونصف قطرها ε حدودها $\partial B(y, \varepsilon)$. نرمز بـ O (\circ) باللامتناهي في الكبر (اللامتناهي في الصغر) . كما 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 يعرف الرمز $C^\infty(\bar{\Omega})$.

المتجه $\bar{\alpha} \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ ؛ حيث $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ أعداد صحيحة غير سالبة نسميه معامل ∂^α ، المشتق من المرتبة $|\alpha| = \sum_{i=1}^3 \alpha_i$:

$$\partial^\alpha = \partial_1^{\alpha_1} \cdot \partial_2^{\alpha_2} \cdot \partial_3^{\alpha_3} , \quad \partial_x = (\partial x_1, \partial x_2, \partial x_3) , \quad x^\alpha = x_1^{\alpha_1} \cdot x_2^{\alpha_2} \cdot x_3^{\alpha_3}$$

يأخذ تحويل فورييه للدالة المعممة (أي الدالة الخطية المستمرة على فضاء

الدوال $(C^\infty(R^3))$ الشكل الآتي :

$$\hat{f}(\xi) = \int_{R^3} f(x) e^{i\xi x} dx ; \quad x, \xi \in R^3$$

يأخذ تكامل ديرخليه بالمتحول u الشكل الآتي :

$$D_{m,n}^{(p)}(u, \Omega) \equiv \left(\int_{\Omega} \frac{1}{1+|x|^p} \frac{\partial u_k(x)}{\partial x_j} \frac{\partial u_k(x)}{\partial x_j} dx \right)^{\frac{1}{2}} ; m, n \in N , j = 1, 2, 3$$

تأخذ مترابحة كوشي - بونياكوفسكي الشكل الآتي :

$$\left[\int_a^b f(x) \cdot g(x) dx \right]^2 \leq \int_a^b f^2(x) dx \cdot \int_a^b g^2(x) dx ; (a,b) \subseteq R$$

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 فمن أجل 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 إنه متجانس ومتساوي الخواص إذا كانت خواص المرونة واحدة لهذا الوسط في كل الاتجاهات . أو إن ثوابت المرونة الالكترونية للوسط لا تتعلق بتوجيه المحاور الإحداثية . وإذا لم يكن الوسط متساوي الخواص فإننا نسميه مختلف الخواص (أي غير متجانس) .

تعريف 3 : نسمي مسائل القيم الحدية المعرّفة على Ω^- بالمسائل الحدية الخارجية ، أو اختصاراً بالمسائل الخارجية .

إنّ المعادلات التفاضلية المتجانسة للإجهاد المزدوج من أجل الأوساط المرنة المتجانسة والمتساوية الخواص تعطى بالشكل [3] :

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} - C_{jilm} \varepsilon_{klm} \frac{\partial w_k}{\partial x_j} = 0$$

$$C_{jmlk} \varepsilon_{ijm} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + C'_{jilk} \frac{\partial^2 w_k}{\partial x_j \partial x_l} - C_{jmlp} \varepsilon_{ijm} \varepsilon_{klp} w_k = 0$$

حيث $u = (u_1, u_2, u_3)$ متجه الانزياح ، $w = (w_1, w_2, w_3)$ متجه الدوران ، ε_{ijk} رمز 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 إثنان من الأدلة (i, j, k) ، C'_{jilk} ، C_{jilk} ؛ حيث :

(1,2,3) ثوابت المرونة . إنَّ هذه الثوابت C'_{ijkl} , C_{ijkl} تحقق شروط التماثل :

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad , \quad C'_{ijkl} = C'_{klij}$$

وشروط التحديد الموجب لأشكال الطاقة :

$$C_{ijkl} \xi_{ij} \xi_{kl} + C'_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} > 0 \quad ; \quad \xi_{ij} \xi_{ij} + \eta_{ij} \eta_{ij} \neq 0$$

بفرض $A(\partial_x) \equiv [A_{ik}(\partial_x)]_{(6)}$ مؤثر تفاضلي مصفوفي فيه :

$$A_{ik}(\partial_x) \equiv C_{jilk} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_l} \quad ; \quad i, k = 1, 2, 3$$

$$A_{i,k+3}(\partial_x) \equiv -C_{jilm} \varepsilon_{klm} \frac{\partial}{\partial x_j} \quad ; \quad i, k = 1, 2, 3$$

$$A_{i+3,k}(\partial_x) \equiv C_{jmlk} \varepsilon_{ijm} \frac{\partial}{\partial x_l} \quad ; \quad i, k = 1, 2, 3$$

$$A_{i+3,k+3}(\partial_x) \equiv C'_{jilk} \frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_l} - C_{jmlp} \varepsilon_{ijm} \varepsilon_{klp} \quad ; \quad i, k = 1, 2, 3$$

وإذا رمزنا بـ $U = (U_1, U_2, \dots, U_6)$ لمتجه ذي ستة مركبات ؛ بحيث :

$$U_i = u_i \quad , \quad U_{i+3} = w_i \quad ; \quad (i = 1, 2, 3)$$

فإنَّ جملة المعادلات السابقة تكتب بالشكل المصفوفي الآتي :

$$A(\partial_x)U = 0 \quad (A_{ik}(\partial_x)U_k = 0) \quad (1)$$

تصاغ عبارة الحل من خلال التمهيدية الآتية [4] :

تمهيدية 1 : بفرض أنَّ U حل للجملة (1) في المنطقة Ω^- (في جوار للنقطة

$|x| = \infty$) ، ومن الصف $C^2(\Omega^-)$ ويحقق الشرط الآتي :

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{U(x)}{|x|^{p+1}} = 0 \quad \left(U(x) = o(|x|^{p+1}) \right)$$

وذلك من أجل $|x| \rightarrow \infty$ ؛ حيث p عدد صحيح غير سالب .

فإنه وفي جوار أي نقطة لانتهائية ، ومن أجل أي عدد صحيح غير سالب q

يكون :

$$\forall x \in \Omega^- : U_j(x) = \sum_{|\alpha| \leq p} c_j^{(\alpha)} x^\alpha + \sum_{|\beta| \leq q} d_k^{(\beta)} \partial^\beta \Phi_{jk}(x) + \Psi_j(x) \quad (2)$$

حيث α و β معاملات المجموع و γ معامل اختياري ، $c_j^{(\alpha)} = (c_1^{(\alpha)}, \dots, c_6^{(\alpha)})$ ، $d_k^{(\beta)} = (d_1^{(\beta)}, \dots, d_6^{(\beta)})$ ثابت و $\Psi_j(x)$ دالة تحقق ، في جوار النقطة $|x| = \infty$ ،

العلاقة :

$$\partial^\gamma \Psi_j(x) = O(|x|^{-2-|\gamma|-q}) ; j = 1, \dots, 6$$

وأيضاً Φ_k عبارة عن k عمود من مصفوفة الطول الأساسية $\Phi = [\Phi_{kj}]_{(6)}$

للجملة (1) . هذه المصفوفة تتمتع بالخواص الآتية :

$$1) \quad \Phi_{kj} \in C^\infty(R^3 \setminus \{o\}) ; \forall x \in R^3 \setminus \{o\} :$$

$$A_{ik}(\partial_x) \Phi_{kj}(x) = \delta_{ij} \delta(x) ; i, j = 1, \dots, 6$$

$$2) \quad \forall \xi = (\xi_1, \dots, \xi_6) : \left| \hat{\Phi}_{kj}(\xi) \right| \leq \frac{c_{kj}}{|\xi|^2}$$

$$3) \quad \forall \xi = (\xi_1, \dots, \xi_6) : A(i\xi) \hat{\Phi}(\xi) = I$$

حيث δ_{ij} رمز كرونكر (وهو يساوي الواحد عندما $i = j$ ، ويساوي الصفر عندما $i \neq j$) ، $\delta(x)$ دالة ديراك ، $\hat{\Phi}_{kj}$ تحويل فورييه للمصفوفة الأساسية Φ_{kj} و I المصفوفة الواحدية من المرتبة السادسة .

تكتب المسألة الخارجية الأساسية الأولى لنظرية الإجهاد المزدوج للمرونة الرياضية ، في الحالة الساكنة ، ومن أجل الأوساط المرنة المتجانسة والمتساوية الخواص بالشكل الآتي :

لتكن Ω^- منطقة محدودة من R^3 ، والمطلوب إيجاد المتجه U في المنطقة

Ω^- ، الذي يحقق الشروط الآتية :

$$\forall x \in \Omega^- : A(\partial_x)U(x) = 0 \quad (3)_0$$

$$\forall z \in \partial\Omega : U|_{\partial\Omega}(z) = \varphi(z) \quad (4)_\varphi$$

$$\forall x \in \Omega^- : |U(x)| \leq \frac{c}{|x|^p} \quad (5)$$

حيث $\varphi: \partial\Omega \rightarrow R^6$ متجه معلوم و p عدد صحيح غير سالب .

تسمى هذه المسألة بالمسألة $\{(3)_0, (4)_\phi, (5)\}$ أو اختصاراً المسألة I . بينما تسمى

المسألة $\{(3)_0, (4)_0, (5)\}$ بالمسألة المتجانسة للمسألة I .

درست هذه المسألة في [4] ، وذلك اعتماداً على علاقة غرين :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} [V_i(x)A_{ik}(\partial_x)U_k(x) - U_k(x)A_{ki}(\partial_x)V_i(x)]dx = \\ = \int_{\partial\Omega} [V_i(y)T_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y))U_k(y) - U_k(y)T_{ki}(\partial_y, \mathcal{G}(y))V_i(y)]d_y S \end{aligned}$$

و على علاقة شكل الحل :

$$U_j(x) = \int_{\partial\Omega} [U_i(y)T_{ik}(\partial_y, \mathcal{G}(y))\Phi_{kj}(y-x) - \Phi_{kj}(y-x)T_{ki}(\partial_y, \mathcal{G}(y))U_i(y)]d_y S$$

حيث : $T(\partial_y, \mathcal{G}) \equiv [T_{ik}(\partial_y, \mathcal{G})]_{(6)}$ مؤثر الإجهاد الحدي المعرف على $\partial\Omega$

بالعلاقات :

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

$$T_{i,k+3}(\partial_y, \mathcal{G}) \equiv -C_{jilm} \mathcal{G}_j \varepsilon_{klm}$$

$$T_{i+3,k}(\partial_y, \mathcal{G}) = 0$$

$$T_{i+3,k+3}(\partial_y, \mathcal{G}) = C'_{jilk} \mathcal{G}_j \frac{\partial}{\partial y_l} ; i, k = 1, 2, 3$$

حيث $\mathcal{G} = (\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \mathcal{G}_3)$ ناظم السطح $\partial\Omega$ في النقطة y وهو خارجي بالنسبة لـ Ω^- ،

dx عنصر الحجم ، $d_y S$ عنصر المساحة للسطح $\partial\Omega$.

وأيضاً عندما يحقق الحل U الشرط الآتي :

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{U(x)}{|x|^{p+1}} = 0 ; p \in Z^+ , |x| \rightarrow \infty$$

هدف البحث :

سندرس في هذا البحث وحدانية حل المسألة الخارجية الأساسية الأولى لجملة معادلات الاجهاد المزدوج للمرونة في الحالة الساكنة ومن أجل الأوساط المرنة المتجانسة والمتساوية الخواص ، وذلك اعتماداً على طريقة جديدة تستند إلى محدودية تكامل ديرخليه .

المناقشة والنتائج :

بفرض U حل منتظم للجملة (1) في Ω^- ، ويوجد عدد غير سالب p ؛ بحيث يكون :

$$D_{m,n}^{(p)}(U, \Omega^-) < \infty \quad (6)$$

ملاحظة : إذا اعتبرنا أن : $\Omega^- = R^m \setminus B(o, r_0)$ ؛ وإذا كان $r_0 > 1$ فهذا لا يؤثر على عمومية المسألة .

لنبين على أنه من (6) يمكن إيجاد عدد غير سالب مثل q ؛ بحيث يكون :

$$|U(x)| \leq \frac{c}{|x|^q}$$

في جوار النقطة $|x| = \infty$ ، وإذا كان هذا الأمر محققاً فإن U سيحقق شرط الانحلال :

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{U(x)}{|x|^{p+1}} = 0 \quad ; \quad p \in Z^+ , |x| \rightarrow \infty$$

إن تحقيق الهدف الأساس لهذا البحث يتم من خلال إثبات المبرهنة الآتية :

مبرهنة : إذا كان U حلاً منتظماً للجملة (1) في Ω^- ، وإذا وجد مثل

العدد غير السالب p ؛ بحيث $D_{m,n}^{(p)}(U, \Omega^-) < \infty$. فإن U يأخذ الشكل :

$$U_s(x) = U_s^{(0)}(x) + \sum_{|\alpha| \leq q} c_{s\alpha} x^\alpha$$

وذلك من أجل $q = 0$

$$q = \frac{p-m}{2} + 1 \quad \text{و} \quad p \leq m \quad \text{إذا كان}$$

أو إذا كان $p > m$ و $\frac{p-m}{2}$ ليس عدداً صحيحاً و $q = \frac{p-m}{2}$
 أو إذا كان $p > m$ و $\frac{p-m}{2}$ عدداً صحيحاً

الإثبات : لنأخذ الإحداثيات الكروية في R^m [5] $x = (r, \sigma)$ ؛ حيث $r = |x|$

$$\sigma = \frac{x}{|x|}$$

عندئذٍ :

$$U_i(r, \sigma) = U_i(r_0, \sigma) + \int_{r_0}^r \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial \rho} d\rho \quad (7)$$

وحسب متراجحة كوشي - بونياكوفسكي لدينا :

$$J_i(r) \equiv \int_{\partial B(0;1)} \int_{r_0}^r \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial \rho} \right| d\rho d\sigma \leq \left(\int_{\partial B(0;1)} \int_{r_0}^r \rho^{m-p-1} \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial \rho} \right|^2 d\rho d\sigma \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\int_{\partial B(0;1)} \int_{r_0}^r \rho^{p-m+1} d\rho d\sigma \right)^{\frac{1}{2}}$$

وبالتالي إذا كان : $p \neq m-2$ ، فإننا نحصل على :

$$J_i(r) \leq \left(\frac{w_m r^{p-m+2}}{p-m+2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\partial w(0;1)} \int_{r_0}^r \rho^{m-p-1} \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial \rho} \right|^2 d\rho d\sigma \right)^{\frac{1}{2}}$$

وإذا كان : $p = m-2$ ، فإن :

$$J_i(r) < \left(\frac{B_m r^\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\int_{\partial B(0;1)} \int_{r_0}^r \rho^{m-p-1} \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial \rho} \right|^2 d\rho d\sigma \right)^{\frac{1}{2}}$$

حيث ε عدد موجب اختياري و B_m مساحة سطح الكرة $\partial B(0,1)$ في الفضاء R^m

الآن إذا أخذنا بعين الاعتبار أنَّ :

$$\rho^{m-1} d\sigma d\rho = dz, \quad z = (\rho, \sigma)$$

و

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial \rho} \right|^2 &= \left| \sum_{k=1}^m \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial z_k} \frac{\partial z_k}{\partial \rho} \right|^2 \leq \\ &\leq \sum_{k=1}^m \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial z_k} \right|^2 \sum_{j=1}^m \left(\frac{z_j}{\rho} \right)^2 = \sum_{k=1}^m \left| \frac{\partial U_i(\rho, \sigma)}{\partial z_k} \right|^2 \end{aligned}$$

فإنَّنا نحصل على تقدير (تقييم) J_i :

$$J_i(r) \leq \left(\frac{B_m r^{p-m+2}}{p-m+2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{k=1}^m \int_{B(0,r) \setminus B(0,r_0)} \frac{1}{|z|^p} \left| \frac{\partial U_i(z)}{\partial z_k} \right|^2 dz \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

وذلك عندما $p \neq m-2$ و

$$J_i(r) \leq \left(\frac{B_m r^\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_{k=1}^m \int_{B(0,r) \setminus B(0,r_0)} \frac{1}{|z|^p} \left| \frac{\partial U_i(z)}{\partial z_k} \right|^2 dz \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

عندما $p = m-2$.

من (7) و (9) ينتج أنَّ :

$$\int_{\partial B(0,1)} |U_i(r, \sigma)| d\sigma \leq \int_{\partial B(0,1)} |U_i(r_0, \sigma)| d\sigma + J_i(r)$$

بضرب هذه المساواة بـ r^{m-1} ($r = |x|$) وبمكاملتها من $\frac{r_1}{4}$ إلى r_1 ؛

حيث r_1 عدد اختياري يحقق الشرط $r_1 > 4r_0$.

ولو أخذنا بالحسبان :

$$(B(0,r) \setminus B(0,r_0)) \subset (B(0,r_1) \setminus B(0,r_0))$$

عندئذ تكون العلاقة الآتية صحيحة في مجال تغير r :

$$\int_{B(0,r_1) \setminus B(0,\frac{r_1}{4})} |U_i(x)| dx \leq \frac{r_1^m - \left(\frac{r_1}{4}\right)^m}{m} \int_{\partial B(0,1)} |U_i(r_0, \sigma)| d\sigma + \left(\frac{B_m}{p-m+2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2}{p+m+2} \left(r_1^{\frac{(p+m+2)}{2}} - \left(\frac{r_1}{4}\right)^{\frac{(p+m+2)}{2}} \right). \quad (10)$$

$$\cdot \left(\sum_{k=1}^m \int_{B(0,r_1) \setminus B(0,r_0)} \frac{1}{|z|^p} \left| \frac{\partial U_i(z)}{\partial z_k} \right|^2 dz \right)^{\frac{1}{2}} \leq c_{m,n} r_1^m + c_{p,m} r_1^{\frac{(p+m+2)}{2}} D_{m,n}^{(p)}(u, \Omega)$$

عندما $p \neq m-2$ و

$$\int_{B(0,r_1) \setminus B(0,\frac{r_1}{4})} |U_i(x)| dx \leq c_{m,n} r_1^m + c_{\varepsilon,m} r_1^{\frac{\varepsilon+m}{2}} D_{m,n}^{(p)}(U, \Omega) \quad (11)$$

عندما $p = m-2$.

لنفرض $q_0 = m+1$ ، إذا كان $p \leq m-2$ و $q_0 = \frac{(p+m+2)}{2} + 1$

إذا كان $p > m-2$.

عندئذ ينتج من (6) و (10) و (11) أنَّ :

$$\lim_{r_1 \rightarrow \infty} \frac{1}{r_1^{q_0}} \int_{B(0,r_1) \setminus B(0,\frac{r_1}{4})} |U_i(x)| dx = 0 \quad (12)$$

الآن وبأخذ بعين الاعتبار التمهيدية (1) نستنتج أنه من أجل U تتحقق

العلاقة (2) التي يمكن كتابتها بالشكل :

$$U_s(x) = U_s^{(0)}(x) + \sum_{|\alpha| \leq q} c_{s\alpha} x^\alpha \quad (13)$$

حيث :

$$|\partial^\beta U_s^{(0)}(x)| \leq c |x|^{2-m-|\beta|} \quad (14)$$

β - معامل اختياري ، و $q = q_0 - m - 1$.

لندقق قيمة q في العلاقة (13) :

سوف لن نستعمل المساواة $q = q_0 - m - 1$ وإنما سنفترض أن U يكتب بالشكل (13) من أجل أي قيمة لـ q ، ولنثبت تحقق هذه العلاقة من اجل : $q = 0$ ، إذا كان :

$$q = \left[\frac{p-m}{2} \right] + 1 \text{ ، و } p \leq m$$

إذا كان : $p > m$ و $\frac{p-m}{2}$ ليس عدداً صحيحاً ،

و $q = \frac{p-m}{2}$ ، إذا كان : $p > m$ و $\frac{p-m}{2}$ عدد صحيح .

العلاقة (13) وكما في [4] تكتب بالشكل :

$$U_s(x) = U_s^{(0)}(x) + \sum_{k=0}^q P_s^{(k)}(x) \quad (15)$$

حيث $p_s^{(k)}$ كثيرة حدود متجانسة من الدرجة k .

إلى هنا وحسب (14) نحصل على :

$$\sum_{s,j=1}^{n,m} \left(\frac{\partial U_s(x)}{\partial x_j} \right)^2 = \sum_{k=0}^{2(q-1)} Q^{(k)}(x) + Q_0(x)$$

حيث $Q^{(k)}$ كثيرة حدود متجانسة من الدرجة k و Q_0 تحقق المتراجحة :

$$|Q_0(x)| \leq c|x|^{q-m} \quad (16)$$

ومن ثم ، نجد أن :

$$Q^{2(q-1)}(x) = \sum_{s,j=1}^{n,m} \left(\frac{\partial p_s^{(q)}(x)}{\partial x_j} \right)^2 \quad (17)$$

$$D_{m,n}^{(p)}(U, \Omega) = \sum_{k=0}^{2(q-1)} c_k J^{(k)} + J \quad \text{وبالتالي :}$$

$$J^{(k)} = \int_{r_0}^{\infty} \rho^{k+m-p-1} d\rho \quad \text{حيث :}$$

$$J = \int_{R^m \setminus B(0, r_0)} \frac{Q_0(x)}{|x|^p} dx$$

$$c_k = \int_{\partial B(0,1)} Q^{(k)}(\sigma) d\sigma$$

نميز هنا حالتين : $c_{2(q-1)} = 0$ ، أو : $c_{2(q-1)} \neq 0$

إذا كان : $c_{2(q-1)} = 0$ ، فإن :

$$0 = \int_{\partial B(0,1)} Q^{2(q-1)}(\sigma) d\sigma = \sum_{s,j=1}^{n,m} \int_{\partial B(0,1)} \left(\frac{\partial p_s^{(q)}(\sigma)}{\partial x_j} \right)^2 d\sigma$$

وبالآتي :

$$\forall x \in R^m : Q^{2(q-1)}(x) = |x|^{2(q-1)} Q^{2(q-1)}(\sigma) = 0$$

من هنا باستخدام العلاقة (17) ينتج أن $P_s(x)$ ثابت و U يحقق

العلاقة (15) ولأجله يؤول المجموع الثاني إلى ثابت .

إذا كان : $c_{2(q-1)} \neq 0$ ، فإنه وحسب (16) ، نحصل على التقدير الآتي :

$$|J| \leq c \int_{R^m \setminus B(0, r_0)} |x|^{q-m-p} dx = c B_m \int_{r_0}^{\infty} \rho^{q-p-1} d\rho$$

بما أن : $2(q-1) + m - p - 1 > q - p - 1$. فإنه ولأجل

تقارب $D_{m,n}^{(p)}(U, \Omega)$ ، يلزم تقارب التكامل $J^{2(q-1)}$.

أي يجب أن يكون : $2(q-1) + m - p - 1 < -1$ أو $q < \frac{m+p}{2} + 1$.

بهذا الشكل يكون إثبات المبرهنة قد تم .

المراجع العلمية

- 1 . Martin H . Sadd .,2009 – Elasticity (Theory , Applications) ,
Kingston , Rhode Island , 535 p
- 2 . Kobradze . B ., Gegelia . T ., Bashelshvele . M ., 1976 – Three
Dimensional Problems of the Mathematical Theory of Elasticity
and thermoelasticity , Mockow , 928 p .
- 3 . Boshokore . T ., Gegelia . T ., 1993 – On the uniqueness
theorems for the external problems of the couple-stress theory of
Elasticity . Georgian academy of sciences No 2 ,143-157 .
- 4 . Edrees . G., 2013 - Studying a Boundary problem in couple-
stress theory of Elasticity near point at infinity . AL Baath
Gornal- v 24 . N 7.
5. C . Canuto , A. Tabacco., 2010 – Mathematical Analysis II ,
Springer .

حل مسألة الاهتزاز القسري للغشاء المرن الموصوف بمسألة القيمة الحدية غير المتجانسة بواسطة تحويل هانكل

طالبة الدكتوراه: رقية رضوان

معيدة في قسم الرياضيات - كلية العلوم - جامعة البعث

الأستاذ المشرف: أ.د. محمد عامر

ملخص البحث

درسنا في هذا البحث تعريف تحويل هانكل وذكرنا أهم خواصه وهي تحويل هانكل لمؤثر ببسل التفاضلي حيث إنَّ هذه الخاصة هي الخاصة الرئيسية لتطبيقات تحويل هانكل لحل المعادلات التفاضلية الجزئية. كما ذكرنا شروط وجود هذا التحويل بالإضافة لحل تطبيق لمعادلة فيزيائية رياضية باستخدام هذا التحويل الذي نحن بصدده والذي ينقلنا من معادلة تفاضلية جزئية إلى معادلة تفاضلية عادية، وهذا التطبيق يتمثل بحل مسألة الاهتزاز القسري (المجبر) للغشاء المرن لمسألة القيمة الحدية غير المتجانسة حيث إنَّ هذا الغشاء يهتز تحت تأثير قوة الإثارة الخارجية المحرصة كما أنه سوف يستمر في الاهتزاز طالما يخضع لقوة خارجية نتيجة التعويض المستمر في الطاقة المفقودة.

كلمات مفتاحية:

تحويل هانكل , تحويل فورييه ثنائي البعد , الإحداثيات القطبية , تحويل هانكل من الرتبة الصفرية , معادلة تفاضلية جزئية , معادلة تفاضلية عادية.

Solve the problem of forced vibration of an elastic membrane described by the non-homogeneous boundary value problem by Hankel Transform

Phd.student:

Roqia Rdwan

Supervised by:

Prof: Mohammad Amer

Summary

In this paper, we studied the definition of the Hankel transform and mentioned its most important properties, which is the Hankel transform of the Bessel differential operator, as this feature is the main property of the applications of the Hankel transform to solve partial differential equations.

We also mentioned the conditions for the existence of this transformation in addition to solving an application of a physical-mathematical equation using this transformation that we are dealing with, which transfers us from a partial differential equation to an ordinary differential equation, This application is represented in solving the problem of forced (forced) vibration of an elastic membrane to the problem of the non-homogeneous boundary value, as this membrane vibrates under the effect of the external induced excitation force and will continue to vibrate as long as it is subject to an external force as a result of continuous compensation in the lost energy.

Key Words:

Hankel Transform , Tow Dimensional Fourier Transform , Polar Coordinates , Zero-Order Hankel Transform , Partial Differential Equation , Ordinary Differential Equation .

1 مقدمة: [1,3]

تحويل هانكل هو تحويل تكاملي يحتوي على دوال بيسل $J_n(x)$ كنواة له في مسائل التناظر المحوري المعرفة في الإحداثيات الاسطوانية (r, θ, z) , حيث تعتبر الإحداثيات الاسطوانية مفيدة عند ارتباطها بالأجسام أو الظواهر التي لها بعض التناظر الدوراني حول محور طولي (محور التناظر), مثل جريان الماء في أنبوب مستقيم ذو مقطع عرضي مستدير, والتوزع الحراري في المعادن الإسطوانية. كما أنّ هذا التحويل يدرس الدوال التي تعتمد فقط على التناظر المركزي ويشار لهذا التحويل أيضاً بتحويل فورييه-بيسل.

ينشأ تحويل هانكل من تحويل فورييه ثنائي البعد وذلك بعد الانتقال من الإحداثيات الديكارتية إلى الإحداثيات القطبية, وكونه يعتمد على الإحداثيات القطبية فهو مفيد جداً في حل مسائل التناظر المحوري, كما ويستخدم على نطاق واسع في حل المعادلات التفاضلية الجزئية في الإحداثيات القطبية ذات التماثل المحوري وتطبيقها على مسائل القيم الحدية (الابتدائية). يتم استخدام تحويل هانكل ذو الترتيب الصفري في حل المعادلات التفاضلية الجزئية (PDE), كما أنّ تحويل هانكل من الرتبة الصفري غالباً ما يكون مفيد لحل المسائل التي تتضمن معادلة لابلاس في الإحداثيات الاسطوانية ذات التماثل المحوري.

2. أهمية وهدف البحث:

تكمن أهمية تحويل هانكل في كونه مفيد جداً في حل المعادلات التفاضلية الجزئية (PDE) ذات الشروط الحدية التي يوجد فيها تناظر محوري وبشكل خاص في حل المسائل المطروحة في الإحداثيات الاسطوانية, حيث إنّ هذا التحويل يقلب المعادلة التفاضلية الجزئية (PDE) إلى معادلة تفاضلية عادية (ODE).

كثيراً ما يستخدم تحويل هانكل كأداة لحل العديد من المسائل العلمية, ويستخدم على نطاق واسع في العديد من المجالات مثل المرنة والبصريات وميكانيك الموائع وعلم الزلازل وعلم الفلك ومعالجة الصور, وكذلك في مجالات أخرى مثل تحليل الموجة والتي تستخدم في المعالجة الرياضية للإشعاع والانحراف.

سنذكر بعض من استخدامات ذلك التحويل في حل المعادلات التفاضلية الجزئية:

1- حل مسألة التوزيع الحراري المستقر في الأنصاف اللانهائية الصلبة والمحتوية على

مصدر حراري مستقر.

2- حل مسألة معادلة الانتشار ذات التماثل المحوري.

3- حل مسألة إشعاع الموجات الصوتية ذات التماثل المحوري.

4- حل مسألة المعادلة التوافقية المزدوجة ذات التماثل المحوري.

5- حل مسألة كوشي-بواسون للموجة المائية المتماثلة محورياً.

وسنخص هذا البحث في حل مسألة الاهتزاز القسري للغشاء المرن الموصوف بمسألة القيمة

الحدية غير المتجانسة باستخدام تحويل هانكل.

3. طرائق البحث: تعاريف ومفاهيم أساسية:

3.1. دوال بيسل (*Bessel function*) [4]:

تعطى معادلة بيسل التفاضلية بالشكل:

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - v^2)y = 0$$

وهي معادلة تفاضلية عادية من المرتبة الثانية بأمثال غير ثابتة وحلولها $J_v(x)$ وتسمى دوال

بيسل أو الدوال الاسطوانية.

إن معادلة بيسل نشأت من معادلة لابلاس $\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$ لذلك فإن

لحلولها تطبيقات هامة ومتعددة في المسائل الفيزيائية والهندسية.

أول من عرّف دوال بيسل $J_v(x)$ العالم الرياضي دانييل برنولي ثم عممت من قبل فريدريش

بيسل (*Friedrich Wilhelm Bessel*), تُعرف دوال بيسل أيضاً بالدوال الاسطوانية

وذلك لأنها تمثل الحل لمعادلة لابلاس في الإحداثيات الاسطوانية، لذا فإن دوال بيسل ذات أهمية كبرى لمسائل انتشار الموجات على سبيل المثال أنماط التذبذب في جسم دائري (حلقي) غشاء صناعي مثل الطبلة.

وتعرف دالة بيسل بالشكل:

$$J_v(x) = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{2m+v}}{m! \Gamma(m+v+1)} ; v \geq 0$$

حيث v عدد اختياري إما حقيقي أو مركب. ولكن الحالة الخاصة التي نهتم بها أن يكون v حقيقي، والحالة الأكثر انتشاراً عندما تكون v عدد صحيح أو عدد نصف صحيح.

4. النتائج ومناقشتها:

4.1. تعريف تحويل هانكل (Hankel Transform) [3]:

لتكن $f(r)$ دالة معرّفة لأجل $r \geq 0$ عندئذٍ، يُعرّف تحويل هانكل بالترتيب v للدالة $f(r)$ بالشكل:

$$\tilde{F}_v(s) = H_v\{f(r)\} = \int_0^{\infty} r J_v(sr) f(r) dr ; v > -\frac{1}{2}$$

حيث $r J_v(sr)$ نواة تحويل هانكل كما أنّ $r \geq 0$ و $J_v(sr)$ دالة بيسل من النوع الأول والترتيب v .

ومعظم الحالات الخاصة لتحويل هانكل تتوافق مع $v = 0, v = 1$

ويُعرّف التحويل العكسي لتحويل هانكل بالشكل:

$$f(r) = H_v^{-1}\{\tilde{F}_v(s)\} = \int_0^\infty s J_v(sr) \tilde{F}_v(s) ds \quad ; \quad v > -\frac{1}{2}$$

4. 2. شروط وجود تحويل هانكل [4], [2]:

لتكن $f(r)$ دالة معرّفة على المجال $[0, \infty[$, عندئذٍ الشروط الكافية وغير اللازمة لوجود تحويل هانكل هي:

1- الدالة $f(r)$ مستمرة قطعياً (*piecewise continuous*).

2- $f(r)$ محدودة التغير (ذات تغيرات محدودة) (*bounded variation*) في كل فترة جزئية محدودة (*finite subinterval*) في المجال $[0, \infty[$.

$$\int_0^\infty |f(r)| r^{\frac{1}{2}} dr < \infty \quad - 3$$

$$f(r) = O(r^{-k}) ; r \rightarrow \infty ; k > \frac{3}{2} \quad - 4$$

5- $f'(r)$ مستمرة قطعياً على كل فترة جزئية فرعية محدودة على $[0, \infty[$

4. 3. بعض من خصائص تحويل هانكل:

4. 3. 1. تحويل هانكل لمؤثر بيسل التفاضلي [1]:

إذا كان $H_v\{f(r)\} = \tilde{F}_v(s)$ فإن:

$$H_v \left\{ \left(\nabla^2 - \frac{v^2}{r^2} \right) f(r) \right\} = H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} = -s^2 \tilde{F}_v(s)$$

حيث إن الدالة $f(r)$ محدودة عند كل قيم r والدالة f ومشتقاتها تساوي الصفر عند

اللانهاية أي $rf(r), rf'(r) \rightarrow 0$ عندما $r \rightarrow 0, \infty$

الإثبات:

$$\begin{aligned}
 H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} &= \\
 &= \int_0^\infty r J_v(sr) \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right] dr \\
 &= \int_0^\infty J_v(sr) \left(\frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) \right) dr - v^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} J_v(sr) f(r) dr
 \end{aligned}$$

بالمكاملة بالتجزئة للحد الأول نحصل على:

$$\begin{aligned}
 H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} &= r \frac{df}{dr} J_v(sr) \Big|_0^\infty \\
 -s \int_0^\infty \left(r \frac{d}{dr} J_v(sr) \right) \frac{df}{dr} dr &- v^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} J_v(sr) f(r) dr
 \end{aligned}$$

الحد الأول معدوم وذلك من الفرض ومنه:

$$\begin{aligned}
 H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} &= -s \int_0^\infty \left(r \frac{d}{dr} J_v(sr) \right) \frac{df}{dr} dr \\
 -v^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} J_v(sr) f(r) dr
 \end{aligned}$$

بالمكاملة بالتجزئة للحد الأول نحصل على:

$$\begin{aligned}
 H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} &= -s r f(r) \frac{d}{dr} J_v(sr) \Big|_0^\infty \\
 + \int_0^\infty s \frac{d}{dr} J_v(sr) f(r) dr &+ \int_0^\infty s^2 r \frac{d^2}{dr^2} J_v(sr) f(r) dr \\
 -v^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} J_v(sr) f(r) dr
 \end{aligned}$$

الحد الأول معدوم من الفرض ومنه:

$$\begin{aligned}
 H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} &= \\
 = \int_0^\infty \frac{1}{r} \left[s^2 r^2 \frac{d^2}{dr^2} J_v(sr) + s r \frac{d}{dr} J_v(sr) - v^2 J_v(sr) \right] f(r) dr
 \end{aligned}$$

نعلم أنَّ معادلة بيسل تعطى بالشكل:

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - v^2)y = 0$$

بمطابقة المعادلة

$$s^2 r^2 \frac{d^2}{dr^2} J_v(sr) + sr \frac{d}{dr} J_v(sr) - v^2 J_v(sr)$$

مع معادلة ببسل نجد:

$$(sr)^2 \frac{d^2}{dr^2} J_v(sr) + (sr) \frac{d}{dr} J_v(sr) + ((sr)^2 - v^2) J_v(sr) = 0$$

ومنه:

$$(sr)^2 \frac{d^2}{dr^2} J_v(sr) + (sr) \frac{d}{dr} J_v(sr) - v^2 J_v(sr) = -s^2 r^2 J_v(sr)$$

ومنه:

$$H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} = -s^2 \int_0^\infty r J_v(sr) f(r) dr$$

$$H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} = -s^2 H_v(f(r)) \Rightarrow$$

$$H_v \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) - \frac{v^2}{r^2} f(r) \right\} = -s^2 F_v(s)$$

وهذه الخاصة هي الخاصة الرئيسية لتطبيقات تحويل هانكل لحل المعادلات

التفاضلية الجزئية.

4.4. تطبيق تحويل هانكل:

حل مسألة الاهتزاز القسري للغشاء المرن الموصوف بواسطة القيمة الحدية غير المتجانسة

ومعادلتها من الشكل:

$$u_{rr} + \frac{1}{r} u_r - \frac{1}{c^2} u_{tt} = -\frac{1}{T} P(r, t) ; 0 < r < \infty ; t > 0 \quad \dots (4.4.1)$$

$$u(r, 0) = f(r) ; u_t(r, 0) = g(r) ; 0 < r < \infty \quad \dots (4.4.2)$$

$u(r, t)$ محدودة عند ∞ أي عندما $(r \rightarrow \infty)$, علماً أن $c^2 = \frac{T}{\rho}$ و T توتر الغشاء

و ρ كثافة سطح الغشاء. وهنا أخذنا بعين الاعتبار أن الحل لا يعتمد على θ أي أن $\frac{\partial u}{\partial \theta} = 0$

0 , وذلك لأنَّ الحلول متناظرة مركزياً (أي نتيجة التناظر الدائري حول المركز الهندسي للغشاء فإنَّ $\frac{\partial u}{\partial \theta} = 0$)

الحل:

المعادلة المعطاة هي معادلة موجية ثنائية البعد وهي من النمط الزائدي.

لدينا $u(r, t)$ تمثل الدالة الموجية والتي بدورها تمثل حل المعادلة وتعبّر عن طبيعة اهتزاز الغشاء , كما أنَّها $u(r, t)$ محدودة بسبب الاهتزاز القسري.

المعادلة في حالة الاهتزاز القسري للغشاء يفرض بعض الشروط الحدية هي:

في بداية الزمن $t = 0$ هذا الشرط يقود إلى $u(r, 0) = f(r)$ وهو تابع لـ r فقط كما أنَّه من أجل $t = 0$ في بداية الزمن أيضاً فإنَّ $u_t(r, 0) = g(r)$ وهي السرعة الابتدائية تكون تابعة لـ r فقط.

يعرّف تحويل هانكل من الرتبة الصفرية بالنسبة للدالة $u(r, t)$ بالشكل:

$$\tilde{u}(s, t) = \int_0^{\infty} ru(r, t)J_0(sr)dr$$

نطبق تحويل هانكل من الرتبة الصفرية على (4.4.1) و (4.4.2) وبتطبيق الخاصة (4.3.1) من خواص تحويل هانكل نحصل على:

$$-s^2\tilde{u} = \frac{1}{c^2}\tilde{u}_{tt} - \frac{1}{T}\tilde{P}(s, t) ; t > 0$$

$$\tilde{u}_{tt} + c^2s^2\tilde{u} = \frac{c^2}{T}\tilde{P}(s, t) ; t > 0 \quad \dots (4.4.3)$$

$$\tilde{u}(s, 0) = \tilde{f}(s) ; \tilde{u}_t(s, 0) = \tilde{g}(s) \quad \dots (4.4.4)$$

المعادلة (4.4.3) معادلة تفاضلية خطية عادية غير متجانسة من الرتبة الثانية بأمثال ثابتة لإيجاد الحل العام لها نفرض الحل على الشكل:

$$\tilde{u}(s, t) = V(s, t) + W(s, t)$$

حيث:

$V(s, t)$ حل المعادلة المتجانسة كما أنه يمثل حل معادلة الاهتزاز الحُر.

$W(s, t)$ حل خاص للمعادلة غير المتجانسة (4.4.3).

بأخذ المعادلة المتجانسة من (4.4.3) وبايجاد المعادلة المميزة لها نحصل على الحل العام:

$$V(s, t) = c_1 \cos(cst) + c_2 \sin(cst) \quad \dots (4.4.5)$$

لإيجاد الحل الخاص لغير المتجانسة نستخدم طريقة تغيير البارامترات:

أولاً: نعتبر الثوابت الاختيارية في (4.4.5) دوال تابعة لـ t :

$$W(s, t) = c_1(t) \cos(cst) + c_2(t) \sin(cst) \quad \dots (4.4.6)$$

نشتق (4.4.6) بالنسبة لـ t

$$W'(s, t) = -csc_1(t) \sin(cst) + csc_2(t) \cos(cst) \\ + c'_1(t) \cos(cst) + c'_2(t) \sin(cst)$$

نختار كل من الثابتان c_1, c_2 بحيث إن:

$$c'_1(t) \cos(cst) + c'_2(t) \sin(cst) = 0 \quad \dots (4.4.7)$$

ومنه:

$$W'(s, t) = -csc_1(t) \sin(cst) + csc_2(t) \cos(cst) \quad \dots (4.4.8)$$

نشتق مرة ثانية بالنسبة لـ t

$$W''(s, t) = -(cs)^2 c_1(t) \cos(cst) - (cs)^2 c_2(t) \sin(cst) \\ - (cs)c'_1(t) \sin(cst) + (cs)c'_2(t) \cos(cst) \quad \dots (4.4.9)$$

نعوض (4.4.6) و (4.4.9) بالمعادلة غير المتجانسة (4.4.3) نجد:

$$-c'_1 \sin(cst) + c'_2 \cos(cst) = \frac{c}{sT} \tilde{P}(s, t) \quad \dots (4.4.10)$$

بجمل المعادلتين (4.4.7), (4.4.10) نجد:

من (4.4.7) نجد:

$$c'_1 = -c'_2 \frac{\sin(cst)}{\cos(cst)}$$

نعوض في (4.4.10) نجد:

$$c'_2 \frac{\sin^2(cst)}{\cos(cst)} + c'_2 \cos(cst) = \frac{c}{sT} \tilde{P}(s, t)$$

$$c'_2 = \frac{c}{sT} \cos(cst) \tilde{P}(s, t) \quad \dots (4.4.11)$$

أيضاً من (4.4.7) نجد:

$$c'_2 = -c'_1 \frac{\cos(cst)}{\sin(cst)}$$

نعوض في (4.4.10) نجد:

$$-c'_1 \sin(cst) - c'_1 \frac{\cos^2(cst)}{\sin(cst)} = \frac{c}{sT} \tilde{P}(s, t)$$

$$c'_1 = -\frac{c}{sT} \sin(cst) \tilde{P}(s, t) \quad \dots (4.4.12)$$

بمكاملة العلاقتين (4.4.11) و (4.4.12) نحصل على الثابتين c_2, c_1 :

$$c_1 = -\frac{c}{sT} \int_0^t \sin(cst) \tilde{P}(s, \tau) d\tau \quad \dots (4.4.13)$$

$$c_2 = \frac{c}{sT} \int_0^t \cos(cst) \tilde{P}(s, \tau) d\tau \quad \dots (4.4.14)$$

نعوض (4.4.13), (4.4.14) في (4.4.6)

$$W(s, t) = -\frac{c}{sT} \cos(cst) \int_0^t \sin(c\tau) \tilde{P}(s, \tau) d\tau \\ + \frac{c}{sT} \sin(cst) \int_0^t \cos(c\tau) \tilde{P}(s, \tau) d\tau$$

$$W(s, t) = \frac{c}{sT} \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) [\sin(cst) \cos(c\tau) - \cos(cst) \sin(c\tau)] d\tau$$

$$W(s, t) = \frac{c}{sT} \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \sin(cs(t - \tau)) d\tau \quad \dots (4.4.15)$$

ومنه الحل العام يصبح بالشكل:

$$\tilde{u}(s, t) = c_1 \cos(cst) + c_2 \sin(cst) \\ + \frac{c}{sT} \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \sin(cs(t - \tau)) d\tau \quad \dots (4.4.16)$$

لإيجاد c_2, c_1 للمعادلة (4.4.16) نعوض الشروط الابتدائية (4.4.4) نجد:

من الشرط الأول $\tilde{u}(s, 0) = \tilde{f}(s)$ في (4.4.16) نجد:

$$c_1 = \tilde{u}(s, 0) = \tilde{f}(s) \quad \dots (4.4.17)$$

من الشرط الثاني $\tilde{u}_t(s, 0) = \tilde{g}(s)$ في (4.4.16) نجد:

أولاً سنشتق التكامل في المعادلة (4.4.16) بالنسبة لـ t وذلك من خلال دستور ليبنتز

لاشتقاق التكامل :

$$\frac{d}{dt} \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \sin(cs(t - \tau)) d\tau = \tilde{P}(s, t) \sin(cs(t - t)) (t)'_t \\ - \tilde{P}(s, 0) \sin(cs(t - 0)) (0)'_t + \int_0^t (cs) \tilde{P}(s, \tau) \cos(cs(t - \tau)) d\tau$$

ومنه:

$$\frac{d}{dt} \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \sin(cs(t - \tau)) d\tau = (cs) \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \cos(cs(t - \tau)) d\tau$$

ومنه مشتق $\tilde{u}(s, t)$ بالنسبة لـ t

$$\begin{aligned} \tilde{u}_t(s, t) &= -(cs)c_1 \sin(cst) + (cs)c_2 \cos(cst) \\ &\quad + \frac{c}{sT} (cs) \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \cos(cs(t - \tau)) d\tau \end{aligned}$$

ومنه من الشرط الثاني: $\tilde{u}_t(s, 0) = \tilde{g}(s)$

$$\tilde{g}(s) = \tilde{u}_t(s, 0) = csc_2 \Rightarrow c_2 = \frac{1}{cs} \tilde{g}(s) \quad \dots (4.4.18)$$

نعوض c_2, c_1 في (4.4.16) فنحصل على حل مسألة القيمة الابتدائية بالشكل :

$$\begin{aligned} \tilde{u}(s, t) &= \tilde{f}(s) \cos(cst) + \frac{1}{cs} \tilde{g}(s) \sin(cst) \\ &\quad + \frac{c}{sT} \int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \sin(cs(t - \tau)) d\tau \quad \dots (4.4.19) \end{aligned}$$

بتطبيق التحويل العكسي على المعادلة (4.4.19) نحصل على:

$$\begin{aligned} u(r, t) &= \int_0^\infty s \tilde{u}(s, t) J_0(sr) ds \\ u(r, t) &= \int_0^\infty s \tilde{f}(s) \cos(cst) J_0(sr) ds + \frac{1}{c} \int_0^\infty \tilde{g}(s) \sin(cst) J_0(sr) ds \\ &\quad + \frac{c}{T} \int_0^\infty \left(\int_0^t \tilde{P}(s, \tau) \sin(cs(t - \tau)) d\tau \right) J_0(sr) ds \end{aligned}$$

وهو الحل العام.

وهذا الحل يمثل اهتزازة قسرية مطبق عليها قوة خارجية تتمثل بالتابع $P(r, t)$ هذه الاهتزازة

تعاني من تأثير الوسط المحيط الممثل بالحد $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} u(r, t)$

نلاحظ أنَّ التابع $\tilde{P}(s, \tau)$ المقدار السعوي فيه متغير مع الزمن والتغير مع الزمن يتوافق مع القوة القسرية

5 . الاستنتاجات والتوصيات

قمنا بحل مسألة الاهتزاز القسري عن طريق تحويل هانكل من الرتبة الصفرية نوصي بحل المسألة المذكورة السابقة عن طريق تحويل هانكل من رتب أعلى وحل تطبيق آخر على ذلك إن أمكن.

6 مراجع:

- [1]- Debnath, L. and Bhatta, D. "Integral Transforms and their Applications", Third Edition, by Taylor&Francis Group,LLG (2015).
- [2]- Kumar, P. "A study on Hankel transform and its relation to the Fourier transform", International Journal of Multidisciplinary Research and Development, volume:2, Issue:5, 555-558 May (2015).
- [3]- Negero, N. " Zero-Order Hankel Transform Method for Partial Differential Equations ", IJMSET. Volume 3, Issue 10, (2016), pp.24-36.
- [4]- Piessens, R. "The Hankel Transform", *The Transforms and Applications Handbook: Second Edition*, Ed.Alexander D.Poularikas Boca Raton. CRC Press LLC,(2000).

دراسة كوانتية لتأثير الضوء في الخصائص البنيوية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية

طلال غسان وردة* د. سليمان ديبو** أ.د. عدنان كودلاً***

*طالب ماجستير-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

**استاذ مساعد في قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

***استاذ في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة البعث-حمص-سوريا

الملخص

تمّ في هذا البحث دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية (أكسيد الزنك، أكسيد التيتانيوم، أكسيد الحديد، أكسيد المنغنيز) باستخدام المجموعة القاعدية (DFT/B3LYP(3-21g) ضمن الطريقة الكوانتية (B3LYP) المعتمدة على نظرية تابعة الكثافة DFT. حيث نُفذت الحسابات باستخدام البرنامج الكوانتي (Gaussian09) وبرنامج النمذجة (GaussView6)، حيث تم: إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه المركبات في الحالة الأساسية والحالة المثارة وحساب بعض الخصائص الإلكترونية والترموديناميكية ومقارنة طاقات التفكك وعرض المجال المحظور للأكاسيد المدروسة حيث تبين:

- حدوث تغير صغير في أطوال روابط الجزيئات بعد التعريض للضوء.
- حدوث تغير في طاقة التفكك للأكاسيد المعدنية وبالتالي تغير في تماسك الذرات ضمن الجزيئات المكونة للأكاسيد المعدنية نتيجة تعرضها للضوء.
- حدوث تغير في عرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية المدروسة وبالتالي حدوث تغير في الناقلية الكهربائية للأكاسيد المدروسة نتيجة التعرض للضوء.
- كما وجدنا ان اوكسيد الحديد يتمتع بقدرة على اختزان الطاقة الحرارية واعادة اصدارها على شكل طيف حراري مما يساهم برفع درجة حرارة الوسط المحيط.

الكلمات المفتاحية: تابعة الكثافة، عرض المجال المحظور، طاقة التفكك، الفلورة،

الفسفرة

Quantum Study of the effect of light on the structural, energetic and thermodynamical properties of some Metal Oxides

Abstract

In this research, the structural, electronic, and thermodynamical properties of some metal oxides (zinc oxide, titanium oxide, iron oxide, manganese oxide) were studied using the basic set (3-21g) within the quantum method B3LYP based on the density functional theory DFT. The calculations were performed using the Gaussian09 program and the GaussView6 modeling program.

This can be summarized as follows:

Finding the optimized geometric structures in both the ground and excited states, calculating some electronic and thermodynamic properties and comparing the dissociation energies and the energy gape of the studied oxides .Where it shows:

- A small change in the bond lengths of the molecules after exposure to light.
- A change in the dissociation energy which lead to changing the cohesion of atoms within the molecules forming metal oxides as a result of exposure to light.
- A change in the energy gap which lead to changing the electrical conductivity of the studied oxides as a result of exposure to light.
- We also found that iron oxide has the ability to store thermal energy and re-issue it in the form of a thermal spectrum, which contributes to raising the temperature of the surrounding environment

Key Words: density functional, dissociation energy, energy gap , Fluorescence , Phosphorescence.

1- مقدمة (introduction) :

تعد الأكاسيد المعدنية من أهم هذه المواد المدروسة إذ تعتبر من المواد ذات الأهمية العالية في العديد من التطبيقات كأجهزة الاستشعار الحيوية والكيميائية والترانزستورات. حيث تلعب سطوح هذه الأكاسيد عاملاً رئيسياً في التفاعل مع الجزيئات الأخرى وبالتالي فإن سهولة ضبط الخصائص السطحية لهذه الأكاسيد يسمح بتغيير خصائصها الفيزيائية والكيميائية^[1]. وبسبب أهمية هذه الأكاسيد واستخداماتها الكثيرة والمتنوعة قمنا في هذا البحث بدراسة تأثير الضوء على الخصائص الإلكترونية والبنوية والترموديناميكية لهذه الأكاسيد.

من أهم الأكاسيد التي تمت دراستها مؤخراً هو أكسيد الزنك (ZnO). من خصائص هذا المركب أنه صلب، أبيض اللون لكن يصفر عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية، غير سام ولا ينحل بالماء والكحول. إنما ينحل بحمض الخل والحموض المعدنية. يتبلور في ثلاث اشكال (Wurtzite) و (zink blend) و (Rock salt)^[1]. يُعد أكسيد الزنك من انصاف النواقل (II-VI) ذو عرض مجال محظور واسع مباشر والذي يبلغ حوالي (3.3 eV) في درجة حرارة الغرفة. إن هذه الميزات جعلت من أكسيد الزنك مرشحاً واعداً للاستخدام في الأجهزة الباعثة للضوء، خاصةً في منطقة الطول الموجي القصير من الأزرق إلى الأشعة فوق البنفسجية، وفي الثنائيات الليزرية وأجهزة الكشف الضوئي إضافة إلى الترانزستورات والمحولات الكهروضغطية وأجهزة استشعار الغازات والمحفزات الضوئية والخلايا الشمسية^[2,3,4]. من الأكاسيد الأخرى المدروسة هو ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂)، والذي اجتذب هذا المركب مؤخراً الكثير من الاهتمام نظراً لخصائصه الضوئية الفريدة، فضلاً عن نفاذه الضوئي العالي في النطاق المرئي (Vis) وتحت الأحمر (IR) ومقاومته الميكانيكي ورخص ثمنه واستقراره الكيميائي العالي^[5].

ومن أهم الاكاسيد المدروسة أيضاً هو أكسيد الحديد (Fe₂O₃)، والذي يتمتع بخصائص مغناطيسية مهمة أيضاً، إذ يُعد أكسيد الحديد مركباً مناسباً للدراسة العامة لتعدد الأشكال وانتقالات المرحلة المغناطيسية والهيكلية للجسيمات النانوية^[7]. بشكل عام، فإن خصائص

(Fe₂O₃) مفيدة للغاية في تحويل الطاقة الشمسية، وتلعب دوراً في تصميم المحفزات الضوئية، وتحليل المياه، والخصائص المغناطيسية لـ (maghemite) تلعب دوراً هاماً في التطبيقات المختلفة للرعاية الصحية. لهذا الغرض^[6].

• في عام 1985 قام الباحثون بتحديد طاقة تفكك لأوكسيد التيتانيوم (TiO₂) وقد وجد انها تساوي (D₀ = 13.066 eV)^[7].

• في عام 1996 تم دراسة تأثير العدد التساندي والتكافؤي لأيونات الحديد في (Fe₂O₃) على الحساسية الضوئية للمركب وعرض المجال المحظور حيث لوحظ انه بزيادة هذين العددين تزداد الحساسية الضوئية ويقل عرض المجال المحظور^[8].

• وفي عام 2010 تم دراسة الخصائص الضوئية والبنيوية والطاقية لأفلام (Fe₂O₃) الرقيقة، عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) وطيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) والمسح المجهر الإلكتروني (SEM). أظهرت الدراسة أن أفلام (Fe₂O₃) تظهر غير متبلورة في الطبيعة. كما أظهر الامتصاص الضوئي وجود فجوة في النطاق البصري المباشر للطاقة (2.2 eV).^[9]

• و في عام 2013 تم بنجاح تحضير سلسلة من الهياكل المجهرية (Mn₂O₃) ذات الأشكال المختلفة ووجدت انه يمكن تطبيق (Mn₂O₃) المعد مع العديد من الهياكل الدقيقة كمواد كهربائية قابلة لإعادة الشحن لبطارية ليثيوم أيون ومكثف فائق حيث لاحظت الدراسة ان هياكل (Mn₂O₃) الكروية عند اضافتها الى انود بطارية الليثيوم ابدت سعة تخزين ممتازة^[10].

• وفي عام 2013 قام الباحثون بدراسة الخصائص التركيبية والضوئية لغشاء أوكسيد الزنك الرقيق نانوي التركيب ، فقد تم قياس النفاذية الضوئية للأغشية حيث لُحظ عند طول موجة (380 nm) انخفاض في منطقة الطيف البنفسجي وهذا يدل على الامتصاص العالي للفوتونات الساقطة على الغشاء كما وجد ان النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي حتى تصل الى (90%) في منطقة الطيف المرئي وتحت الاحمر كما تم ايجاد عرض المجال المحظور (3.29 eV)^[11].

• وفي عام 2016 قام الباحثون بدراسة الاجسام النانوية لـ (TiO₂) ومقارنتها بالألياف النانوية لـ (PAN/TiO₂) أظهر التحليل الضوئي للمواد المنتجة لكل من الجسيمات

النانوية والألياف المركبة حواف حادة من الامتصاص في الأشعة فوق البنفسجية القريبة. أظهر تحليل عرض المجال المحظور المنفذة على أساس أطياف (UV-Vis) أن مسحوق (rutile) يملك عرض مجال محظور يقدر بـ (2.96 eV) [12].

• وفي عام 2019 أجرى مجموعة من الباحثين دراسة للأنابيب النانوية ل (TiO₂) . تم العثور على مجال محظور غير مباشر من (TiO₂) عن طريق رسم الخط البياني ل $(\alpha h\nu)^{1/2}$ مقابل طاقة الفوتون (eV). حيث تحسب طاقة المجال المحظور من تقاطع مماس المنحني مع محور الفواصل وتعطى عند القيمة (E_g = 3.1eV) [13].

وقد لوحظ من الدراسات السابقة انه لم يتم دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والالكترونية والترموديناميكية للأكاسيد المعدنية السابقة، كما ان مسالة تأثير الضوء على اختزان الطاقة واعادة اصدارها على شكل حراري للوسط المحيط لم تعالج.

2- أهداف البحث (Research Aims):

تُعد الأكاسيد المعدنية من أهم المواد التي تستخدم في الكثير من التطبيقات الصناعية والتكنولوجية والحيوية لذا فإن دراسة خصائص هذه الأكاسيد والتعمق في تحليل النتائج يعد من الأمور الضرورية لاحتراز مزيد من التقدم في التطبيقات المعتمدة على هذه الأكاسيد لذا سوف نقوم في هذا البحث بدراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والالكترونية والترمودينامية لهذه الأكاسيد في الحالة الأساسية وفي الحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

3 - الطريقة الكوانتية (Quantum Method):

تمّ في هذا العمل استخدام طريقة (DFT/B3LYP) [14-19] والمجموعة القاعدية

(3-21G) وهي عبارة عن طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن DFT المطورة من قبل بيكي (A.D.Becke) [20] ولي-يانغ-بار (C.Lee, W.Yang, .G.Parr) [21] وكذلك طريقة تابعة الكثافة المتعلقة بالزمن (DFT/TD-DFT) [22].

4- الحسابات (Calculations):

باستخدام برنامجي Gaussian03^[23] و Gaussian09^[24,25] نفذت حسابات DFT/B3LYP (3-21g) على الذرات (التيتانيوم والمنغنيز والحديد والنيكل والزنك والأكسجين) وعلى الأكاسيد (أكسيد التيتانيوم وأكسيد المنغنيز وأكسيد الحديد وأكسيد النيكل وأكسيد الزنك) المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة. من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوصيان (Gaussian 03W , Gaussian 09W ... الخ) مثل (GaussView5.0^[26] ، GaussView6.0^[27] ، HyperChem^[28]... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. الأمر الذي سهل العمل كثيراً وجعله أكثر متعة وقلل من الأخطاء المحتملة في أثناء إدخال المعاملات وخاصة تلك المتعلقة بمعاملات الهندسة الفراغية (إحداثيات الذرات داخل المركب بتابعية المسافات والزوايا بالنسبة لجملة إحداثيات فراغية). فمثلاً في حالة الذرات يكفي أن نرسم الكرة التي تمثل الذرة في شاشة الواجهة وفي حالة المركبات أن نرسم المركب باستخدام هذه الواجهة أو أحد برامج الرسم الكيميائية (ChemSketch11 أو ChemBioDraw14 أو ChemBio3D Ultra أو ...) ومن ثم ننسخه ونلصقه على شاشة الواجهة وبذلك نكون قد أدخلنا رموز الذرات المختلفة وعدد الإلكترونات في كل منها إضافةً إلى إحداثيات الذرات المختلفة داخل المركب وكذلك مضروب السبين (التعدد السبيني) (Spin Multiplicity) SM ، الذي يُحسب من العلاقة الآتية:

$$SM = 2S + 1 \quad (17)$$

حيث يمثل S العدد الكوانتي السبيني الكلي للجملة المدروسة (ذرة ، جزيئة ، أيون ، ... الخ) ويحسب من العلاقة:

$$S = k s \quad (18)$$

حيث يمثل s العدد الكوانتي السبيني للإلكترون وقيمته دائماً $(s = \pm 1/2)$ و k يمثل عدد الإلكترونات الفردية (العازبة) في الجملة المدروسة.

الجدول (1): الطاقات الكلية الإلكترونية والتوابع الترموديناميكية للذرات في الحالات المختلفة والمستخدمة في حساب المقادير المميزة للارتباط عند درجة حرارة الغرفة (T=298.15).

Atom	State	SM	E_i (eV)	H_{tot} (eV)	S_{tot} (eV/K)	G_{tot} (eV)
O	Singlet	1	-2027.8938			
	Triplet	3	-2030.7600	-2030.6958	157.9232×10^{-5}	-2031.1667
Ti	Singlet	1	-22988.7061			
	Triplet	3	-22990.5414	-22990.4772	172.1216×10^{-5}	-22990.9903
Mn	Doublet	2	31150.4264			
	Quartet	4	31152.6569			
	Sextet	6	31156.0079	-31155.9437	179.8464×10^{-5}	-31156.4799
Fe	Singlet	1	34201.8304			
	Triplet	3	34203.3055			
	Quintet	5	34205.8806	-34205.8164	178.5952×10^{-5}	-34206.3486
Ni	Singlet	1	40822.5468			
	Triplet	3	40825.8156	-40825.7514	174.5669×10^{-5}	-40826.2719
Zn	Singlet	1	-48162.6871	-48162.6229	166.3824×10^{-5}	-48163.119

: تمثل الطاقات الكلية الإلكترونية للذرات في الحالة الأساسية. (*)

$$1 \text{ Hartree} = 1 \text{ a.u} = 627.5095 \text{ kcal/mol}$$

$$1 \text{ kcal/mol} = 4.18 \text{ kJ/mol}$$

$$1 \text{ Hartree} = 1 \text{ a.u} = 27.2 \text{ eV}$$

يتم حساب طاقة التفكك (D_e) للجزيئة M كما يأتي:

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

حيث:

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

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

ويمكن أن تُضاف إليها طاقة النقطة الصفرية كحد تصحيح:

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

حيث:

ϵ_{ZPE} (M) : طاقة النقطة الصفرية للجزيئة M (Zero-point vibrational energy)

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

$$E_{gap} = \epsilon_{HOMO} - \epsilon_{LUMO}$$

حيث:

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

. (energy of highest occupied molecular orbital)

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

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

وتُحسب الانتالبية الكلية للذرة أو للجزيئة كما يأتي:

$$H_{tot} = E_i + H_{corr}$$

حيث:

H_{corr} : الانتالبية الكلية الداخلية وتُحسب من العلاقة:

$$H_{corr} = E_A + k_B T \equiv E_A + \frac{R}{N_A} T$$

حيث:

E_A : الطاقة الكلية الداخلية.

T : درجة الحرارة المطلقة.

N_A : عدد أفوكادرو ($N_A = 6.02 \times 10^{23}$).

R : الثابت العام للغازات:

$$R = 8.31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 8.31 \times 0.624 \times 10^{12} = 5.1854 \times 10^{12} \text{ eV.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

K_B : ثابت بولتزمان:

$$K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 1.38 \times 10^{-23} \times 0.624 \times 10^{12} = 0.8611 \times 10^{-11} \text{ eV.K}^{-1}$$

أما الانتروبية الكلية فتُحسب من العلاقة:

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e$$

حيث : S_t : الانتروبية الناتجة عن الحركة الانسحابية للجزيئة.

S_r : الانتروبية الناتجة عن الحركة الدورانية للجزيئة.

S_v : الانتروبية الناتجة عن الحركة الاهتزازية لذرات الجزيئة.

S_e : الانتروبية الناتجة عن حركة الإلكترونات.

وطاقة جيبس الكلية من العلاقة:

$$G_{tot} = H_{tot} - T S_{tot}$$

حساب المقادير المميزة للارتباط:

يتم حساب طاقة الارتباط أو التماسك ΔE_b (Cohesion energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\Delta E_b(M) = E_i(M) - \sum_{A=1}^N E_i(A)$$

والانتالبية الكلية لارتباط الجزيئة ($\Delta H_b(M)$):

$$\Delta H_b(M) = H_{tot}(M) - \sum_{A=1}^N H_{tot}(A)$$

والانتروبية الكلية للارتباط ($\Delta S_b(M)$):

$$\Delta S_b(M) = S_{tot}(M) - \sum_{A=1}^N S_{tot}(A)$$

وطاقة جيبس الكلية لارتباط الجزيئة ($\Delta G_b(M)$):

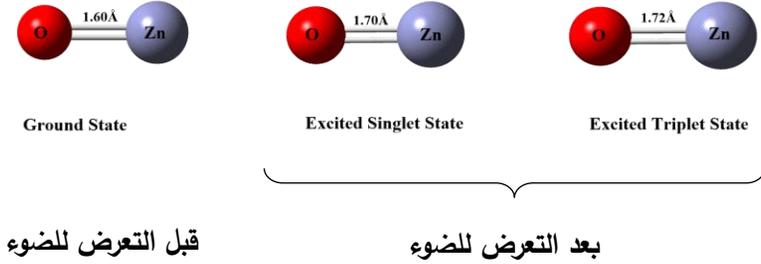
$$\Delta G_b(M) = \Delta H_b(M) - T \Delta S_b(M)$$

5- النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

1- دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للأكاسيد المعدنية:

1-1 أكسيد الزنك ZnO:

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض أكسيد الزنك للضوء، حيث تمّ إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا الأوكسيد في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يبين الشكل (1) أطوال الروابط.



الشكل (1): البنى الهندسية المستقرة لأوكسيد الزنك ZnO في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

كما تم حساب طاقة التفكك (D_e) وعرض المجال المحظور (E_{gap}) بالإضافة لحساب عزم ثنائي القطب (μ_p) لأوكسيد الزنك (ZnO), ويوضح الجدول (1) القيم التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية والحالات المثارة الأحادية والثلاثية

الجدول (1): الخصائص الإلكترونية لأوكسيد الزنك ZnO قبل التعرض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعرض للضوء	بعد التعرض للضوء		نسبة التغيير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
D_e (eV)	3.3977	3.2299	2.9758	-4.93	-12.41
ϵ_{HOMO} (eV)	-6.6865	-6.4687	-5.6562	-3.25	-15.40
ϵ_{LUMO} (eV)	-3.7734	-3.8896	-0.6579	+3.07	-82.56
E_{gap} (eV)	2.9100	2.5790	4.9983	-11.68	+71.47

μ_p (Debye)	4.17	4.31	1.59	+3.35	-61.87
-----------------	------	------	------	-------	--------

باستقراء القيم من الشكل (1) والجدول (1) نلاحظ ما يأتي:

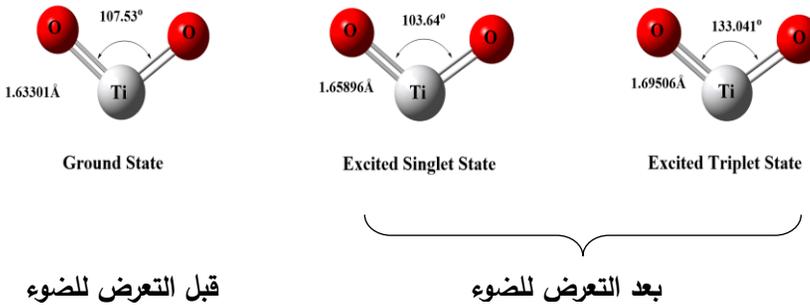
- تغيّر صغير بأطوال الروابط.
- عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الأحادية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.1678 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (4.93%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح الأكسيد أقل تماسكاً كما انه عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الثلاثية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.4219 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (12.41%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح المركب أقل تماسكاً.
- عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الأحادية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.34 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (11.68%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات (ϵ_{HOMO}) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (ϵ_{LUMO}) وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية بينما انه عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الثلاثية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (2.08) أي أن الضوء قد أدى إلى زيادة عرض المجال المحظور بمقدار (71.47%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول

بالإلكترونات (ϵ_{HOMO}) وارتفاع أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (ϵ_{LUMO}) بشكل كبير وبالتالي يصبح المركب أقل ناقلية كهربائية.

بمقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.14 Debye) أي أن الضوء أدى إلى زيادة عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي زيادة استقطابية أكسيد الزنك ZnO بينما انه عند مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الثلاثية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (2.58 Debye) أي أن الضوء أدى إلى نقصان عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد الزنك ZnO .

1-2 أوكسيد التيتانيوم TiO_2 :

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض أوكسيد التيتانيوم للضوء، حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا الأوكسيد في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية. يبين الشكل (2) أطوال الروابط، أما الجدول (2) فيتضمن الخصائص الإلكترونية قبل التعريض للضوء وبعده.



الشكل (2): البنى الهندسية المستقرة لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

كما تم حساب طاقة التفكك (D_e) وعرض المجال المحظور (E_{gap}) بالإضافة لحساب عزم ثنائي القطب (μ_p) لأوكسيد التيتانيوم (TiO_2), ويوضح الجدول (3) القيم التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية والحالات المثالة الأحادية والثلاثية.

الجدول (2): الخصائص الإلكترونية لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
D_e (eV)	13.14	13.09	11.1116	-0.38	-15.44
ϵ_{HOMO} (eV)	-5.8936	-5.8561	-5.0129	-0.63	-14.94
ϵ_{LUMO} (eV)	-2.8932	-2.9609	-2.6373	+2.33	-8.84
E_{gap} (eV)	3.0004	2.8952	2.3756	-3.66	-21
μ_p (Debye)	6.4543	6.6514	2.3035	+3.1	-64.34

باستقراء القيم من الشكل (2) الجدول (2) نلاحظ ما يأتي:

- تغيير صغير بأطوال الروابط والزوايا.
- عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الأحادية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.05 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (0.38%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح الأكسيد أقل تماسكاً كما انه عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الثلاثية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (2.03 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص

طاقة التفكك بمقدار (15.44%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح المركب أقل تماسكاً.

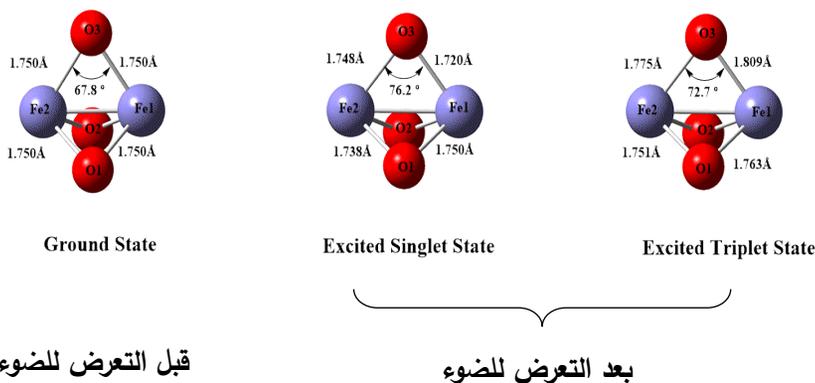
• عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الأحادية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.11 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (3.66%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات (ϵ_{HOMO}) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (ϵ_{LUMO}) وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية بالإضافة انه عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الثلاثية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.63 eV) أي أن الضوء قد أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (21%) وذلك بسبب ارتفاع أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات (ϵ_{HOMO}) وارتفاع أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (ϵ_{LUMO}) وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية.

• بمقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.2 Debye) أي أن الضوء أدى إلى زيادة عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي زيادة استقطابية أكسيد التيتانيوم TiO_2 بينما انه عند مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الثلاثية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (4.15 Debye) أي أن الضوء أدى إلى تقليص عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد التيتانيوم TiO_2 .

3-1 أكسيد الحديد Fe_2O_3 :

كخطوة أولى تمت دراسة التغيرات البنيوية والإلكترونية نتيجة تعريض أكسيد الحديد للضوء، حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذا الأوكسيد في الحالة الأساسية والحالة

المثارة الأحادية والثلاثية. يبين الشكل (3) أطوال الروابط ، أما الجدول (3) فيتضمن الخصائص الإلكترونية قبل التعريض للضوء وبعده .



الشكل (3): البنى الهندسية المستقرة لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية.

كما تم حساب طاقة التفكك (D_e) وعرض المجال المحظور (E_{gap}) بالإضافة لحساب عزم ثنائي القطب (μ_p) لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 , ويوضح الجدول (5) القيم التي تم الحصول عليها في الحالة الأساسية والحالات المثالة الأحادية والثلاثية

الجدول (3): الخصائص الإلكترونية لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
D_e (eV)	14.75	14.37	15.73	-2.57	6.64
ϵ_{HOMO} (eV)	-5.1478	-5.2642	-5.6339	+2.26	+9.44

ϵ_{LUMO} (eV)	-2.8342	-3.3932	-3.1859	+19.72	+12.40
E_{gap} (eV)	2.31	1.87	2.448	-19.04	5.62
μ_p (Debye)	1	0.23	0.39	-77	-61

باستقراء القيم من الشكل (3) الجدول (3) نلاحظ ما يأتي:

- تغيير صغير بأطوال الروابط والزوايا.
- عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الأحادية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.38 eV) أي أن الأشعة الكهرطيسية تحت الحمراء قد أدت إلى تقليص طاقة التفكك بمقدار (2.57%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح الأكسيد أقل تماسكاً بينما نجد انه عند مقارنة طاقة التفكك في الحالة المثارة الثلاثية مع طاقة التفكك في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.98 eV) أي أن الأشعة الكهرطيسية تحت الحمراء قد أدت إلى نقصان طاقة التفكك بمقدار (6.64%) وذلك بسبب ازدياد طول الرابطة الذي يؤدي الى امتطاتها ويصبح المركب أقل تماسكاً.
- عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الأحادية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.44 eV) وذلك بسبب انخفاض أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات (ϵ_{HOMO}) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (ϵ_{LUMO}) أي أن الأشعة الكهرطيسية تحت الحمراء ادت إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (19.04%)، وأصبح المركب أكثر ناقلية كهربائية بينما انه عند مقارنة عرض المجال المحظور في الحالة المثارة الثلاثية مع عرض المجال المحظور في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.13eV) وذلك

بسبب انخفاض أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات (ϵ_{HOMO}) وانخفاض أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (ϵ_{LUMO}) أي أن الأشعة الكهروضوئية تحت الحمراء قد أدت إلى زيادة عرض المجال المحظور بمقدار (5.62%) وأصبح المركب أقل ناقلية كهربائية.

بمقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.77 Debye) أي أن الأمواج الماكروية قد أدت إلى نقصان عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد الحديد Fe_2O_3 بينما انه عند مقارنة عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الثلاثية مع عزم ثنائي الأقطاب في الحالة الأساسية نجد أن الفرق بينهما (0.61 Debye) أي أن الأمواج الماكروية قد أدت إلى تقليص عزم ثنائي الأقطاب وبالتالي نقصان استقطابية أكسيد الحديد Fe_2O_3 .

4-1 أكسيد المنغنيز Mn_2O_3

تم حساب طاقة الامتصاص ($\epsilon_{\text{Absorption}}$) لأكسيد المنغنيز (Mn_2O_3) ووجد انها تساوي (0.047 eV) كما تم حساب طاقة الحالة المثارة الاولى الأحادية ووجد انها تساوي (0.4939 eV) وبالتالي وبمقارنة قيمة طاقة الحالة المثارة الأولى وقيمة طاقة الامتصاص نجد ان أكسيد المنغنيز لايمتص الضوء وبالتالي لايمكن دراسته ضوئيا.

2- مقارنة طاقة التفكك وعرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية:

يوضح الجدول (4) قيم طاقات التفكك للأكاسيد المعدنية المدروسة حيث يلاحظ ان أكسيد الحديد يمتلك اكبر طاقة تفكك وبالتالي فانه أكثر الأكاسيد المعدنية المدروسة تماسكا بينما يعد أكسيد الزنك اقل الأكاسيد المعدنية المدروسة تماسكا بسبب امتلاكه لأقل قيمة لطاقة التفكك.

الجدول (4): طاقة التفكك للأكاسيد المعدنية المدروسة مقدرة بالإلكترون فولط (eV)

Oxide	ZnO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃
D _e (eV)	3.39	13.14	14.75	11.98

كما تمت مقارنة طاقة عرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية المدروسة في الحالة الأساسية حيث يمثل الجدول (5) قيم طاقات المجال المحظور (E_g) للأكاسيد المعدنية المدروسة ويلاحظ ان أكسيد المنغنيز يملك اقل طاقة عرض مجال محظور وبالتالي فانه اكثر الاكاسيد المعدنية ناقلية بينما يمتلك أكسيد التيتانيوم اكبر طاقة لعرض المجال المحظور بين الأكاسيد المعدنية المدروسة أي انه اقلها ناقلية كهربائية.

الجدول (4): طاقة عرض المجال المحظور للأكاسيد المعدنية المدروسة مقدرة بالإلكترون فولت (eV)

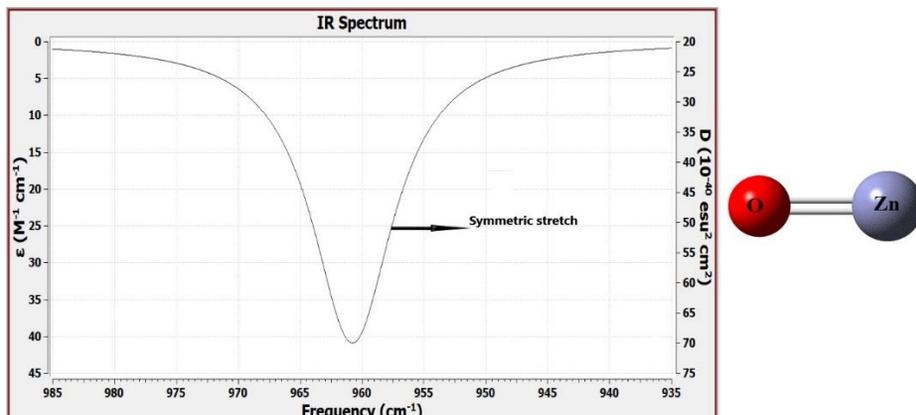
Oxide	ZnO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃
E_g (eV)	3.39	13.14	14.75	11.98

3- طيف الأشعة تحت الحمراء :

يتم هنا دراسة امتصاصية الأكاسيد المعدنية في الحالة المستقرة للأشعة تحت الحمراء ومقارنتها ببعضها البعض.

3-1 أكسيد الزنك (ZnO):

يوضح الشكل (6) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد الزنك ZnO حيث نلاحظ ان أوكسيد الزنك يبدي امتصاصا وحيدا للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي (960.76cm^{-1}) اما الجدول (4) فيبين عصابة الامتصاص والطول الموجي الموافق لها بالاضافة لبيان نوع الحركة الموافقة.



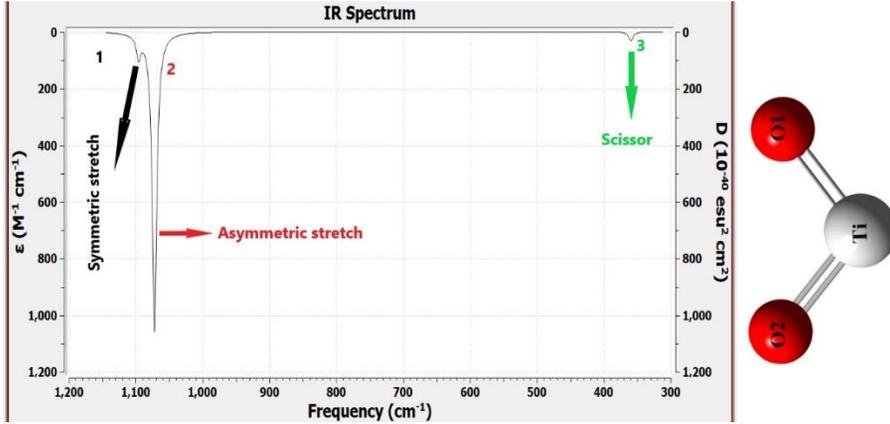
الشكل (6): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد الزنك ZnO.

الجدول (4): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد الزنك ZnO.

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	عصابة الامتصاص
امتطاط متناظر للرابطة Zn-O	960.76	ZnO 1

2-1-3 أكسيد التيتانيوم (TiO₂):

يوضح الشكل (7) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد التيتانيوم TiO₂ حيث نلاحظ ان أوكسيد التيتانيوم يبدي امتصاصا اعظما للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي (1071.88cm⁻¹) وامتصاصين اصغريين عند العددين الموجيين (359.38cm⁻¹) و (1095.75cm⁻¹)، أما الجدول (5) فيبين عصابات الامتصاص والأطوال الموجية الموافق لها بالإضافة لبيان نوع الحركة الموافقة لها .



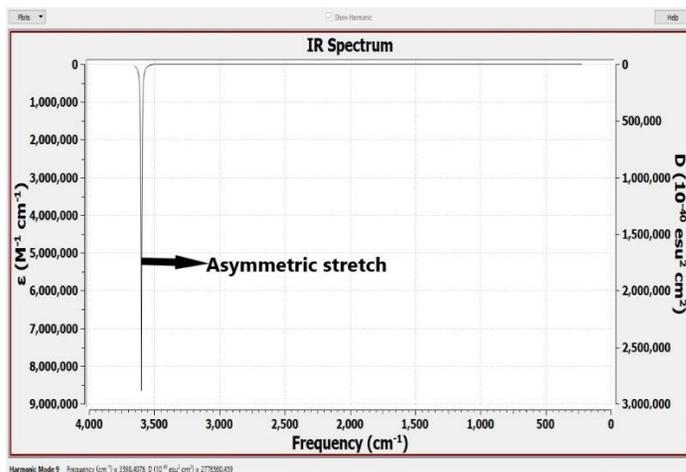
الشكل (7): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 .

الجدول (5): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 .

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	عصابة الامتصاص
امتطاط متناظر	1095.75	TiO_2 1
امتطاط غير متناظر	1071.88	TiO_2 2
حني مقصي	359.38	TiO_2 3

3-1-2 أوكسيد المنغنيز (Mn_2O_3):

يوضح الشكل (8) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد المنغنيز Mn_2O_3 حيث نلاحظ ان أوكسيد المنغنيز يبدي امتصاصا اعظما للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي ($3598.41cm^{-1}$) اما الجدول (6) فيبين عصابة الامتصاص والطول الموجي الموافق لها بالاضافة لبيان نوع الحركة الموافقة.



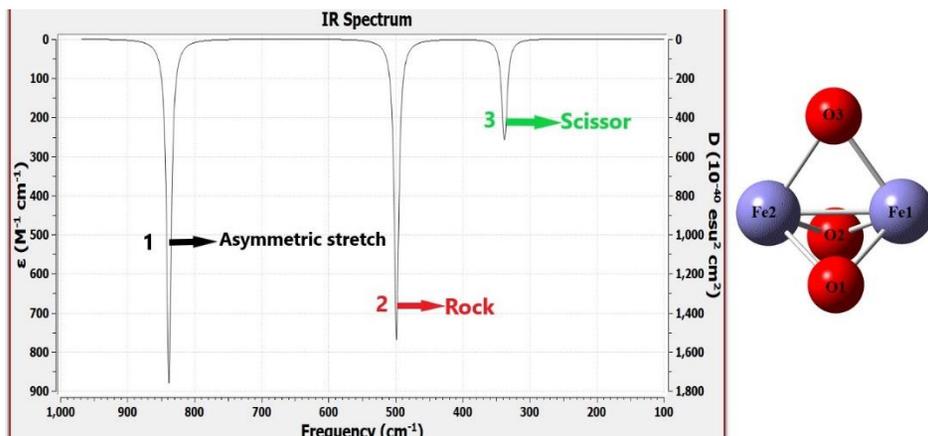
الشكل (8): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد المنغنيز Mn_2O_3 .

الجدول (6): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد المنغنيز Mn_2O_3 .

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	عصابة الامتصاص
امتطاط غير متناظر	3598.41	Mn ₂ O ₃ 1

3-1-4 أوكسيد الحديد (Fe_2O_3):

يوضح الشكل (9) طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء للبنية المستقرة لأوكسيد الحديد Fe_2O_3 حيث نلاحظ ان أوكسيد الحديد يبدي امتصاصا اعظما للأشعة تحت الحمراء عند العدد الموجي ($837.85cm^{-1}$) وامتصاصين اصغريين عند العددين الموجيين ($498.67cm^{-1}$) و($339.08cm^{-1}$) اما الجدول (7) فيبين عصابات الامتصاص والأطوال الموجية الموافقة لها بالاضافة لبيان نوع الحركة الموافقة.



الشكل (9): طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) المحسوب كوانتياً لأوكسيد الحديد Fe₂O₃.

الجدول (7): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية الموافقة لها ونوع الحركة الموافقة لكل منها في طيف IR لأوكسيد الحديد Fe₂O₃.

نوع الحركة الموافقة	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)		عصابة الامتصاص
امتطاط غير متناظر	837.85	Fe ₂ O ₃	1
حني تآرجي	498.67	Fe ₂ O ₃	2
حني مقصي	339.08	Fe ₂ O ₃	3

4- دراسة الخصائص الترموديناميكية للأكاسيد المعدنية:

تمت دراسة تأثير الضوء على الخصائص الترموديناميكية للأكاسيد المعدنية (ZnO ، TiO₂- Fe₂O₃- Mn₂O₃) بالإضافة الى المحتوى الحراري فيها، في الحالة الغازية بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT). تبين الجداول (8-9-10) قيم الانتالبية الكلية والأنترابية الكلية وطاقة جيبس الكلية للأكاسيد المعدنية المدروسة في الحالة الاساسية والحالة المثارة الاحادية

والثلاثية باستثناء أكسيد المنغنيز الذي لم يتم ايجاد الحالة المثارة الثلاثية له كما ذكرنا سابقاً،

الجدول (8): قيم الأنتالبية الكلية (H_{tot}) مقيسة ب(eV) للأكاسيد المعدنية المدروسة قبل التعريض للضوء وبعده.

Metal Oxide	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ZnO	-50196.6	-50195.6	-50196.2	$-2.099*10^{-3}$	$-0.0851*10^{-3}$
TiO ₂	-27064.9	-27063.1	-27062.6	$-6.739*10^{-3}$	$-8.551*10^{-3}$
Fe ₂ O ₃	-74518.3	-74517.5	-74519.2	$0.993*10^{-3}$	$1.210*10^{-3}$

الجدول (9): قيم الأنتروبية الكلية (S_{tot}) للأكاسيد المعدنية مقيسة ب (eV)

Metal Oxide	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ZnO	$2.301*10^{-3}$	$2.3 *10^{-3}$	$2.4 *10^{-3}$	+0.651	+4.867
TiO ₂	$2.672*10^{-3}$	$2.7 *10^{-3}$	$2.7 *10^{-3}$	2.170	4.752
Fe ₂ O ₃	$3.348*10^{-3}$	$3.1 *10^{-3}$	$3.1 *10^{-3}$	-5.884	-8.004

الجدول (10): قيم المحتوى الحراري (H_{coor}) للأكاسيد المعدنية مقيسة ب(eV)

Metal Oxide	قبل التعريض للضوء	بعد التعريض للضوء		نسبة التغيير (%)	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ZnO	$150 \cdot 10^{-3}$	$140.1 \cdot 10^{-3}$	$139.3 \cdot 10^{-3}$	-6.913	-7.478
TiO ₂	$270 \cdot 10^{-3}$	$237.1 \cdot 10^{-3}$	$187.1 \cdot 10^{-3}$	-12.278	-30.783
Fe ₂ O ₃	$460 \cdot 10^{-3}$	$517.7 \cdot 10^{-3}$	$617.3 \cdot 10^{-3}$	12.335	33.953

باستقراء قيم المحتوى الحراري من الجدول (10) نجد ان أكسيد الحديد هو الأوكسيد الوحيد بين الأكاسيد المدروسة القادر على اختزان الحرارة عند تعريضه للضوء وإعادة اصدارها على شكل طيف حراري.

6- الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والترموديناميكية لبعض الأكاسيد المعدنية (أكسيد الزنك ZnO ، أكسيد التيتانيوم TiO₂ ، أكسيد الحديد Fe₂O₃ ، أكسيد المنغنيز Mn₂O₃) ، بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة DFT وباستخدام الطريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية (3-21g) حيث تم :

1. دراسة التغيرات البنيوية للأكاسيد المعدنية في الحالة الغازية نتيجة تعريضه للضوء .
2. إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه المركبات في الحالة الأساسية والحالة المثارة الأحادية والثلاثية، حيث تبين حدوث تغير صغير في أبعاد الجزيئات بعد تعريض الأكاسيد للضوء.
3. عدم تأثر أكسيد المنغنيز بالضوء حيث لوحظ ان طاقة امتصاصه للضوء هي اصغر من طاقة الحالة المثارة الاحادية اي ان الضوء لا يمتص الضوء.

4. حساب بعض الخصائص الإلكترونية لهذه المركبات (طاقة التفكك و عرض المجال المحظور وعزم ثنائي الأقطاب) حيث تبين انه في الحالة المثارة الأحادية يتناقص تماسك جميع الأكاسيد المعدنية المدروسة بينما في الحالة المثارة الثلاثية يزداد تماسك اوكسيد الحديد بينما يتناقص تماسك اوكسيدي الزنك والتيتانيوم كما لوحظ ان الناقلية الكهربائية تزداد في الحالة المثارة الأحادية لجميع الأكاسيد المدروسة نتيجة لنقصان عرض المجال المحظور في حين ان الناقلية تنخفض في الحالة المثارة الثلاثية لكل من اوكسيدي الحديد والزنك نتيجة زيادة عرض المجال المحظور وتزداد بالنسبة لأوكسيد التيتانيوم كما لوحظ زيادة قطبية كل من أوكسيدي الزنك والتيتانيوم في الحالة المثارة الأحادية ونقصان قطبية أوكسيد الحديد عنها كما لوحظ نقصان في القطبية لجميع الأكاسيد المعدنية المدروسة عند الحالة المثارة الثلاثية.
5. ان جميع الأكاسيد المعدنية المدروسة تمتص الأشعة تحت الحمراء في المجال التالي من العدد الموجي ($3598.41 \text{ cm}^{-1} - 339.08 \text{ cm}^{-1}$)
6. بينت النتائج ان أوكسيد الحديد يتمتع بالقدرة على اختزان الطاقة الممتصة وإعادة اصدار جزء منها على شكل حراري يمكن ان يستفاد منها في رفع درجة حرارة المحيط.

Reference

.....

- [1] Rahmani Salema, Wase Jehad, **Preparation and study of single and duple layers of zinc oxide and nickel oxide using a chemical thermal spray method**, Master-Thesis , 2017, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algeria.
- [2] Takeshi Ohgaki, Naoki Ohashi, Hirofumi Kakemoto, Satoshi Wada, Yutaka Adachi, Hajime Haneda, and Takaaki Tsurumi , **Growth condition dependence of morphology and electric properties of ZnO films on sapphire substrates prepared by molecular beam epitaxy**, Journal of Applied Physics 93, 1961 (2003), p.1961.
- [3] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, **Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor**, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 126501 (29pp), p1.
- [4] A.B. Djurić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, **ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications**, Progress in Quantum Electronics 34 (2010) p. 191–259.
- [5] Kezhen Qia, Rengaraj Selvarajb, Tharaya Al Fahdib, Salma Al-Kindyb, Younghun Kimc, Gui-Chang Wangd and Cheuk-Wai Taie, Mika Sillanpääf, **Enhanced Photocatalytic Activity of Anatase-TiO₂ Nanoparticles by Fullerene Modification: A Theoretical and Experimental Study**, Department of Chemistry, College of Science, Sultan Qaboos University, Muscat, Sultanate of Oman, doi:10.1016/j.apsusc.2016.06.134, p4,7.
- [6] M. Chirita, I. Grozescu, **Fe₂O₃ – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications**, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara), Volume 54(68), 1, 2009, p1.

- [7] G. Balducci, G. Gigli, and M. Guido, **Mass spectrometric study of the thermochemistry of gaseous EuTiO_3 and TiO_2** , The Journal of Chemical Physics 83, 1909 (1985); doi: 10.1063/1.449377,p1909.
- [8] Tadanori Hashimoto, Tetsuya Yamada, and Toshinobu Yoko, **Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 thin films**, Journal of Applied Physics 80, 3184 (1996); doi: 10.1063/1.363258,p3184.
- [9] P.M. Kulal, D.P. Dubal, C.D. Lokhande, V.J. Fulari, **Chemical synthesis of Fe_2O_3 thin films for supercapacitor application**, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) ,p2567–2571.
- [10] Rafea Munef, **study structural and optical properties of Nanostructure ZnO Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposited method**, Tikrit Journal of Pure Science 18/1/2003,p196.
- [11] S. Chen, F. Liu, Q. Xiang, X. Feng, G. Qiu, **Synthesis of Mn_2O_3 microstructures and their energy storage ability studies**, *Electrochimica Acta* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.001>,p1-32.
- [12] Tomasz Tański, Wiktor Matysiak & Łukasz Krzemiński, **Analysis of optical properties of TiO_2 nanoparticles and PAN/ TiO_2 composite nanofiber**, Journal Materials and Manufacturing Processes, Volume 32, 2017 – Issue 11,p1.
- [13] Firas K. Mohamad Alosfur^{1,a}), Aseel Adnan Ouda¹, Noor J. Ridha¹ and Saleh H, **Structure and optical properties of TiO_2 nanorods prepared using polyol solvothermal method**, AIP Conference Proceedings 2144,030025 (2019),p1
- [14] Jaber N._K., **Quantum Study of the Structural , Electronic and Spectral Properties of Gold Clusters ,**

Master-Thesis , 2017, Albaath-University-Syria.

- [15] M._B. Shaherlee T , **Quantum-Chemical and Experimental Study of Synthesis of Transition-Metals complexes using an Imine Ligands** , Doctorate-Thesis , 2019, Albaath-University-Syria.
- [16]Ghanoum K. , **Synthesis of Quinoxaline Derivative and Studying Its Structural and Optical Properties** , Master-Thesis , 2017, Albaath-University-Syria.
- [17] Alraheb C._J., **Quantum Study of the Structural , Electronic and Spectral Properties of Sodium Clusters Ions** , Master-Thesis , 2014, Albaath-University-Syria.
- [18] Idris L., **Quantum-chemical and Experimental Study of Spectral and Photochemical Properties of Some Cosmetic-chemicals** , Master-Thesis 2020, Albaath-University-Syria.
- [19] Al-Abd Z., **synthesis of new complexes using[1,4-phenylene bis (methanylylidene) bis (4-methylbenzohydrazide)] and study some of them quantum**, Master-Thesis,2020, Albaath-University-Syria.
- [20] Becke A.D. , **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**, Phys. Rev. A38 (1988) p.3098.
- [21] Le C. , Yang W. , Parr R.G., **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density**, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.
- [22] Runge E. , Gross E.K.U., **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems**, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) p. 997.
- [23] Frisch M.J. , et. al: **GAUSSIAN 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).

- [24] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
- [25] Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
- [26] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8**, Semichem, Inc. 2000-2008
- [27] Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016 .
- [28] HyperChem Professional Release 8.0.7, **Molecular Modeling System**, Hypercube.Inc.(1995-2009) .

