

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 45 . العدد 2

1444 هـ - 2023 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

| | |
|-------------------|------------------|
| رئيس هيئة التحرير | أ. د. محمود حديد |
| رئيس التحرير | أ. د. درغام سلوم |

مديرة مكتب مجلة جامعة البعث
بشرى مصطفى

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

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : ++ 963 31 2138071

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

- يتم ترتيب البحث على النحو الآتي بالنسبة لكليات (الآداب - الاقتصاد - التربية - الحقوق - السياحة - التربية الموسيقية وجميع العلوم الإنسانية):
- عنوان البحث .. ملخص عربي و إنكليزي (كلمات مفتاحية في نهاية الملخصين).

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

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

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

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

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

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

. بعد الكنية والاسم وسنة النشر يضاف عنوان البحث وتتبعه فاصلة، اسم المجلد ويوضع تحته خط وتتبعه فاصلة . المجلد والعدد (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 ألف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (3000) ل.س ثلاثة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

| الصفحة | | |
|--------|---|---|
| 34-11 | محمود الصالح د. إبراهيم أسعد اسماعيل | تحضير المركب فريت المغنيزيوم Sol-gel بطريقة (MgFe2O4) |
| 54-35 | مريم النديوي د. عبد الباسط الخطيب د. محمد نور شمه | إيجاد كرات فيثاغورية أولية باستخدام إحدى المركبات فقط (x, y, z, R) |
| 78-55 | د. مصطفى ديلو | دراسة ديناميكية تحولات السبين في بعض مركبات الحديد باستخدام مطيافية ميوسباور |
| 98-79 | هشام صقر د. مفيد عباس د. محمد فاهود | حساب القيمة الدنيا والقيمة العظمى لسماكة طبقة النيوترونات المحيطة بالنوى الثقيلة |

| | | |
|---------|------------------------------|--|
| 118-99 | د. هيفاء الحسين | اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O_2O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معداتها المعدنية مع بعض أيونات المعادن ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) |
| 144-119 | ورود إبراهيم د. حامد عباس | حول طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية وتطبيقاتها من أجل حساب التكاملات في منطقة السيمبلكس المنتظم بالحالة العامة في الفضاء R^n |

تحضير المركب فريت المغنيزيوم ($MgFe_2O_4$) بطريقة Sol-gel

محمود الصالح*، إبراهيم أسعد اسماعيل**،

ملخص البحث

أجريت دراسة تجريبية باستخدام تقنيات (XRD, IR, DTA) من أجل تحضير مركب فريت المغنيزيوم ($MgO-Fe_2O_3$) بطريقة الـ Sol-gel انطلاقاً من أملاح نترات المغنيزيوم المائية ونترات الحديد المائية وذلك بوجود مثبتات مختلفة (حمض الخل، حمض الاسكوريك، البكتين، β -carrageenan) ودرس تأثير كل من العوامل التالية: النسبة المولية، والزمن، ودرجة الحرارة على استقرار الجملة المتشكلة، وبذلك حددت الشروط المثلى لتشكيل الجملة واستقرارها. تفصل بعد ذلك الجملة المتشكلة بالترشيح وتجفف عند الدرجة ($105^\circ C$) ثم ترمد عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين ($500-1000^\circ C$). حلتل العينات الناتجة باستخدام تقنية التحليل الحراري التفاضلي (DTA) ومطيافية انعراج الأشعة السينية (XRD) بالإضافة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR). بالاعتماد على نتائج التحليل باستخدام التقنيات المذكورة تبين مايلي: يبدأ مركب فريت المغنيزيوم بالتشكل عند درجة حرارة ($621.4^\circ C$) وفق النمط البلوري المكعبي ويتميز المركب بثبات حراري.

كلمات مفتاحية: طريقة Sol-gel، فريت المغنيزيوم، $MgFe_2O_4$ ، أكسيد مختلط.

(* طالب دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

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

Preparing of magnesium Ferrite $MgFe_2O_4$ by Sol-gel method

Mahmoud Alsaleh*, Ibraheem Asaad Ismaeel**

Abstract

An experimental study was carried out using (XRD, IR, DTA) the mixed oxide $MgFe_2O_4$ was synthesized using Sol-gel method from hydrated magnesium nitrate and hydrated iron nitrate in the presence of different stabilizer (Acetic acid, ascorbic acid, pectin and β -carrageenan).

The stability of the formed compound had been studied extensively by determining the affective conditions (type of stabilizer, molar ratio of stabilizer: mixed oxides, time and temperature) on the preparation process.

The formed compound was separated by filtration, and dried at ($105\text{ }^\circ\text{C}$), and incinerated at different temperatures ($500\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$).

The obtained samples were analyzed using (DTA), X-ray diffraction (XRD), and (IR). The obtained results shows: The mixed oxide $MgFe_2O_4$ formed at ($621.4\text{ }^\circ\text{C}$) by cubic crystal phase, and still thermally stable.

Keywords: Sol-gel method, Magnesium Ferrite, $MgFe_2O_4$, mixed oxide.

*) PHD student, Department of chemistry-Faculty of science-Al-baath university Homs-Syria.

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

1- مقدمة:

تمتلك الأكاسيد المختلطة أهمية كبيرة في مجالات الكيمياء والفيزياء والصناعة. نظراً لتشكل مركب جديد يختلف بخصائصه عن خصائص الأكاسيد الأولية. ومن أشهر هذه الأكاسيد المختلطة وأكثرها تطبيقاً حجر المغناطيس والمعروف بتركيبه العام ذو الصيغة (Fe_3O_4) والذي تبين أنه يتكون من أكسيدي الحديد الثلاثي والثنائي ويكتب وفق الصيغة $(FeO-Fe_2O_3)$ ويسمى هذا المركب فريت الحديد. ومن المعلوم أن المواد المغناطيسية تدخل في صناعة معظم الأجهزة الالكترونية. لذا انصب كثير من الباحثين على دراسة هذا النوع من المركبات محاولين صناعة مغناط قوية ودائمة، فكانت حجر الأساس لدراسة تحضير مركبات فريت المعادن المختلفة.

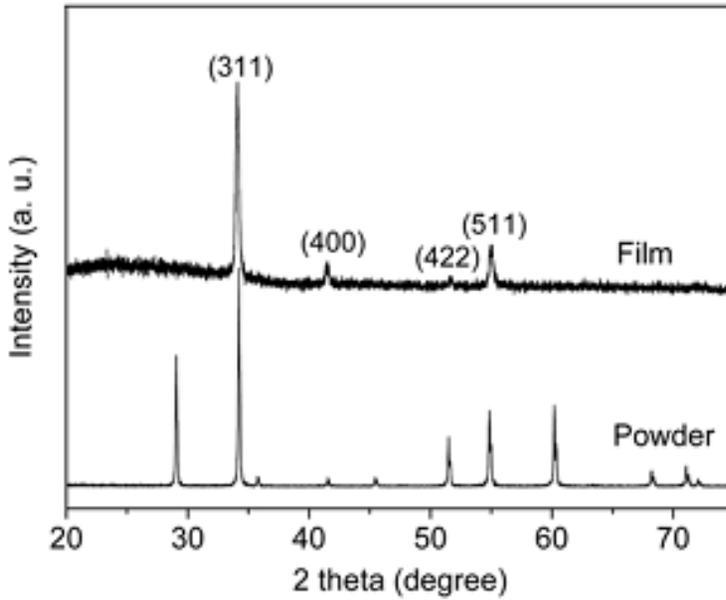
ونظراً للخصائص المغناطيسية التي تبديها هذه المركبات فقد استخدمت بشكل كبير في صناعة أجهزة تخزين البيانات [1,2] وأجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي [3]، إضافة لحساسات الحرارة [4] كما تملك هذه المركبات تطبيقات طبية واسعة [5-8].

تتدرج البنية البلورية لمادة فريت المعادن (MFe_2O_4) تحت نمط السباينل ذو الصيغة العامة (AB_2O_4) حيث أن (A,B) أيونات موجبة تحمل الشحنات $(+2, +3)$ مثل حالة فريت المغنيزيوم $(A=Mg^{2+}, B=Fe^{3+})$. ويمكن أن تكون (A,B) أيونات موجبة تحمل الشحنات $(+4, +2)$ مثل مركبات $(TiMg_2O_4)$ حيث $(A=Ti^{4+}, B=Mg^{2+})$ [9].

في السباينل الطبيعي تحتل أيونات (A) مراكز رباعية الوجوه بينما تحتل أيونات (B) مراكز ثمانية الوجوه [10,11].

درس العديد من الباحثين تحضير هذه المادة بطرائق مختلفة وتوصيفها بتقنيات مختلفة تناسب الغاية المحضرة من أجلها.

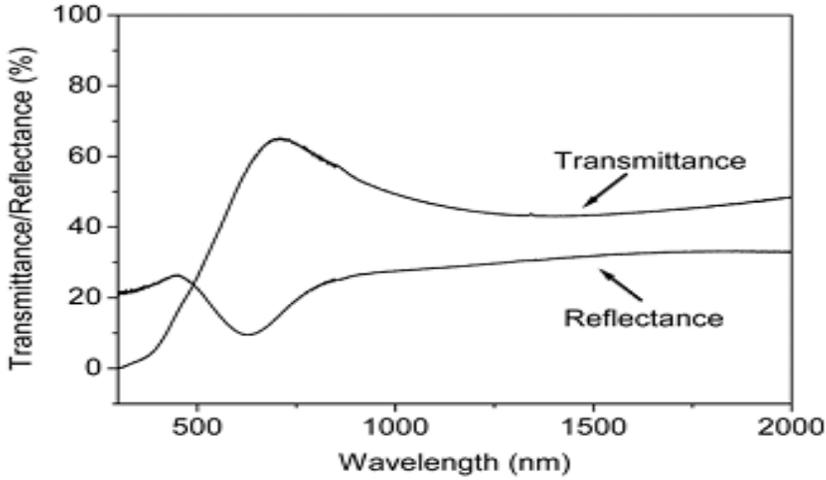
قام الباحث (Miao, 2010) بتحضير فريت الكاديوم ($CdFe_2O_4$) وذلك انطلاقاً من المعادن (الحديد والكاديوم) والتي يتم مفاعلها بحمض كلور الماء حيث تتحل المعادن وتتحول الى كلوريدات منحلة ثم يضاف هيدروكسيد الصوديوم وبالتالي تترسب على شكل هيدروكسيدات حيث ترشح وتغسل وتجفف عند درجة حرارة ($105\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة (12 h) ويتم التكليل عند درجة حرارة ($900\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة (24 h) ليتم الحصول على راسب بني مسود اللون يتم توصيفه باستخدام (XRD) ويظهر الشكل التالي مخطط الانعراج:



الشكل (1) مخطط (XRD) لفريت الكاديوم المحضر بطريقة الاصطناع الصلب

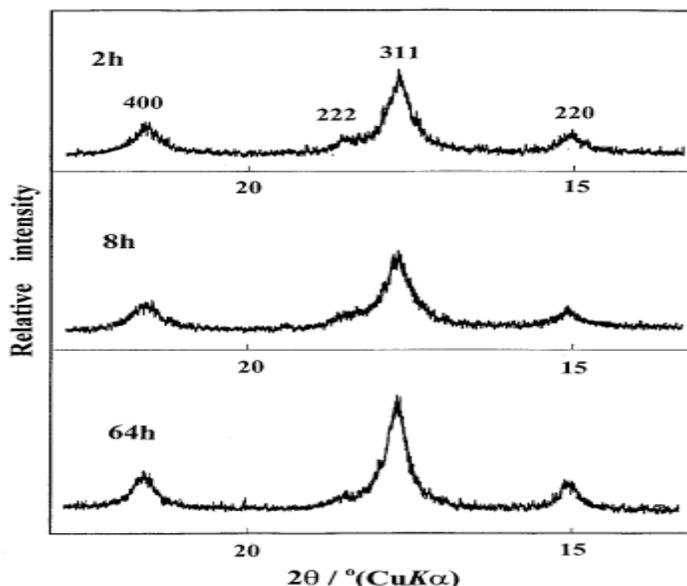
وقام الباحث بتحضير فلم رقيق وقاس امتصاصيته للأشعة الضوئية ويظهر الشكل (2) التالي طيف السبيكتروفوتوميتر للعينة. ويجراء الحسابات الضوئية تبين أن المادة

المحضرة من أنصاف النواقل ويمكن استخدامها في الخلايا الشمسية حيث كان عرض الفجوة الطاقية (1.97 eV) [12].



الشكل (2) طيف امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية من قبل فريت النحاس

وقام الباحث (Goticí, 1998) بتحضير (NiFe_2O_4) بطريقة الترسيب المشترك وذلك بمزج هيدروكسيد النيكل الثنائي مع هيدروكسيد الحديد الثلاثي بنسبة مولية (2:1)، وتمت عملية الترميد عند الدرجة (500°C) حيث يتشكل المركب المطلوب كما أظهرت مخططات (XRD) التي يبينها الشكل التالي [13]:



الشكل (3) مخطط (XRD) لفريت النيكل المحضر بطريقة الترسيب المشترك

2- مشكلة البحث:

تعد مادة فريت المغنيزيوم من المركبات الهامة في الصناعة (وخاصة الصناعات الحديثة)، إلا أنه من الصعب الحصول عليها بصورتها النقية باستخدام الطرائق العادية مثل (الهدوحرارية والاصطناع الصلب) بسبب درجات الحرارة العالية اللازمة للتحضير.

3- أهمية وهدف البحث:

تكمن أهمية البحث في استخدام طريقة الـ Sol-gel في تحضير الجملة المذكورة حيث تعطي مردود عالي وبنية بلورية منتظمة وأكثر تجانساً.

نههدف من هذا البحث الى تحضير مركب فريت المغنيزيوم ودراسة تأثير استقرار الجل المتشكل والعوامل المؤثرة عليه اضافة لدراسة تأثير درجة الحرارة على الجملة أثناء عملية التحضير ودراسة البنية البلورية للمركب الناتج.

4- الجزء العملي:

4-1- التجهيزات والأدوات المستخدمة:

- ميزان تحليلي بدقة تصل إلى 0.0001 gr
- أدوات زجاجية مختلفة.
- بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية.
- مجفف لتجفيف العينات من إنتاج شركة (memmert).
- مرمدة لحرق العينات وهي ومن نوع (Carbolite) يصل مجالها حتى الدرجة 1100°C .
- جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840.
- هاون خزفي لطحن العينات للحصول على مسحوق ناعم قدر الإمكان.
- نترات الحديد المائية ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) من إنتاج شركة (Riedel deHaen) نقاوة (99%).
- نترات المغنيزيوم المائية ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) من إنتاج شركة (Riedel deHaen) نقاوة (99%).
- هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) من إنتاج شركة (Riedel deHaen) نقاوة (25%).
- حمض الخل (CH_3COOH) من إنتاج شركة (BDH) نقاوة (99.5%).
- البكتين من إنتاج شركة (BDH) نقاوة (99.5%).
- حمض الاسكوربيك ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.9%).
- β -carrageenan ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$) من إنتاج شركة (ChemLab) نقاوة (99.5%).

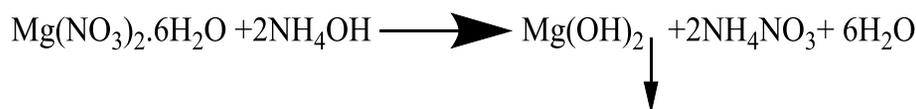
4-2- طريقة العمل:

حضرنا هيدروكسيد الحديد انطلاقاً من ملح نترات الحديد المائية ذات الصيغة (Fe(NO₃)₃·9H₂O)، حيث أخذت كمية قدرها 0.0463 mol (19.08 gr) مع كمية مكافئة من هيدروكسيد الأمونيوم قدرها 0.1388 mol (10.37 mL) وفق المعادلة الكيميائية الستوكيومترية الآتية:



فتشكل راسب بني من هيدروكسيد الحديد الثلاثي قمنا بفصله وبالترشيح وغسله عدة مرات بالماء المقطر.

حضرنا هيدروكسيد المغنيزيوم انطلاقاً من ملح نترات المغنيزيوم المائية حيث أخذت كمية قدرها 0.0249 mol (6.41 gr) مع كمية مكافئة من هيدروكسيد الأمونيوم قدرها 0.0499 mol والتي تعادل (3.73 mL) وفق المعادلة الكيميائية الآتية:



فتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد المغنيزيوم تم فصله بالترشيح وغسله بالماء المقطر عدة مرات.

مزجت الهيدروكسيدات المحضرة وفق نسبة مولية 2 مول من هيدروكسيد الحديد و 1 مول هيدروكسيد المغنيزيوم على الترتيب، وهي النسبة الأمثل التي تؤدي لتشكيل فريت المغنيزيوم (MgFe₂O₄) بناءً على المعادلة الكيميائية التالية:



4-2-1. دراسة تأثير نوع المثبت على استقرارية الجملة المحضرة:

من أجل اختيار المثبت الأفضل اللازم لاستقرار الجملة قمنا باستخدام مثبتات مختلفة ومراقبة استقرار كل منها، حضرت (4) سلندرات تحوي هيدروكسيد المغنيزيوم وهيدروكسيد الحديد بنسبة مولية (2:1) المحضرة سابقاً وتم اضافة المثبتات المختلفة لمعرفة المثبت الأفضل. وملاحظة استقرار كل منها. حيث قمنا بتحضير محلول مثبتات مختلفة عن طريق اذابة (0.1 gr) من المثبت في (10 mL) ماء مقطر وأضيف الى الجملة المحضرة. ومراقبة الكمية المستقرة لكل منها خلال ثلاثة أيام. والجدول التالي يبين نوع المثبت المستخدم وحجم استقرار الجملة في كل منها:

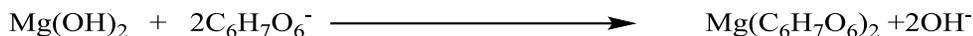
الجدول (1) تأثير نوع المثبت على استقرار الجملة (MgO-Fe₂O₃)

| نوع المثبت | حمض الخل | حمض الاسكوريك | البكتين | β-carrageenan |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| كمية المثبت (mol) | 1.66*10 ⁻³ | 5.66*10 ⁻⁴ | 5.15*10 ⁻⁴ | 1.58*10 ⁻⁴ |
| الحجم المستقر (mL) | 11/100 | 0/100 | 13/100 | 38/100 |

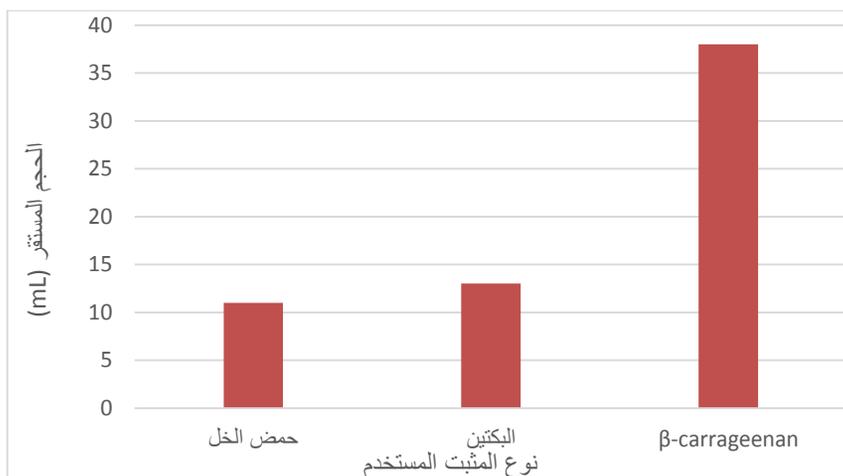
الحجم المستقر هو نسبة حجم الجل المتشكل الى الحجم الكلي للجملة.

لاحظنا من خلال الجدول السابق أن المثبت الأفضل المستخدم لاستقرار وثبات الجملة والذي يعمل على تبعثر جيد وواضح للجسيمات داخل المحلول هو (β-carrageenan) كما لاحظنا أيضاً أن استخدام حمض الاسكوريك كمثبت لم يعط نتيجة وذلك بسبب تفاعله مع الأيونات الموجودة داخل المحلول وتشكل معقدات منحلة وفق المعادلة الكيميائية التالية:

تحضير المركب فريت المغنيزيوم (MgFe₂O₄) بطريقة Sol-gel



ولهذا السبب اخترنا مركب (β -carrageenan) ك مثبت للجملة المدروسة في بحثنا لأنه يحقق أكبر نسبة استقرار وثبات للجملة خلال زمن قدره ثلاثة أيام ويوضح الشكل البياني التالي النتائج التي تم الحصول عليها:



الشكل (4) تأثير نوع المثبت على استقرار الجملة (MgO-Fe₂O₃)

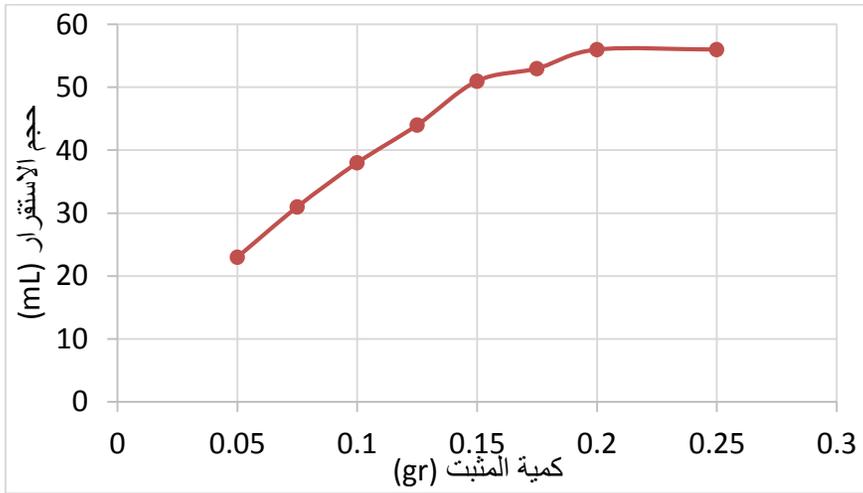
4-2-2. دراسة تأثير كمية المثبت على استقرارية الجملة المحضرة:

حضرنا (8) سلندرات تحوي هيدروكسيد المغنيزيوم وهيدروكسيد الحديد بنسبة مولية (2) مول من هيدروكسيد الحديد، 1مول من هيدروكسيد المغنيزيوم) وتم اضافة كميات مختلفة من المثبت لمعرفة النسبة المولية الأنسب بين المثبت والجملة. وتم ملاحظة استقرار كل منها خلال ثلاثة أيام. والنتائج التي تم الحصول عليها مبينة بالجدول الاتي:

الجدول (2) تأثير كمية المثبت على استقرار الجملة (MgO-Fe₂O₃)

| الحجم المستقر MgO-Fe ₂ O ₃ | النسب المولية | | كمية المثبت (mol) | كمية المثبت (gr) |
|---|---------------|------------------------|-----------------------|---------------------|
| | المركب | المثبت | | |
| 23/100 | 1 | 0.344×10^{-2} | 7.93×10^{-5} | 0.05 |
| 31/100 | 1 | 0.51×10^{-2} | 1.19×10^{-4} | 0.075 |
| 38/100 | 1 | 0.68×10^{-2} | 1.58×10^{-4} | 0.1 |
| 44/100 | 1 | 0.86×10^{-2} | 1.98×10^{-4} | 0.125 |
| 51/100 | 1 | 1.03×10^{-2} | 2.38×10^{-4} | 0.15 |
| 53/100 | 1 | 1.2×10^{-2} | 2.77×10^{-4} | 0.175 |
| 56/100 | 1 | 1.37×10^{-2} | 3.17×10^{-4} | 0.2 |
| 56/100 | 1 | 1.72×10^{-2} | 3.96×10^{-4} | 0.25 |

استخدمنا معطيات الجدول السابق لرسم المنحى البياني الذي يوضح العلاقة بين كمية المثبت المضافة واستقرار الجملة. كما موضح بالشكل الاتي:



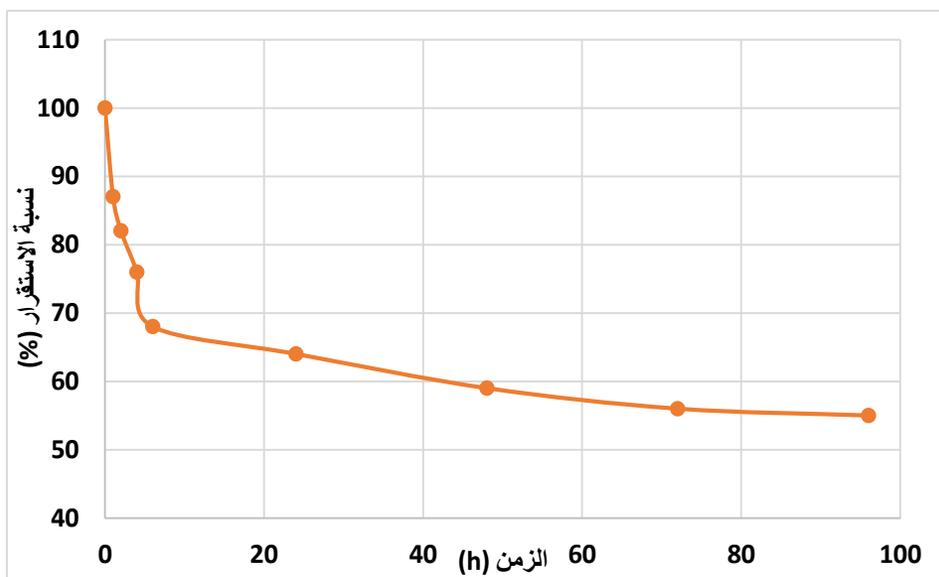
الشكل (5) تأثير كمية المثبت المضافة على استقرار الجملة (MgO-Fe₂O₃)

من المنحى البياني نلاحظ انه بزيادة كمية المثبت تزداد استقرارية المركب. أي هناك تناسب طردي بين استقرارية المركب وكمية المثبت المضافة حتى الوصول لمنطقة

الثبات أي نحصل على حالة توازن بين المثبت والجملة المدروسة. وبذلك تكون النسبة المولية الأفضل للمركب $MgFe_2O_4$ هي (1مول $Mg(OH)_2$ ، 2 مول $Fe(OH)_3$ ، 1.37×10^{-2} مول مثبت)

3-2-4. دراسة تأثير الزمن على استقرارية الجملة المحضرة:

تم تحضير محاليل للمركبات المدروسة بالنسب المولية المثلى المذكورة سابقا وتم مراقبة استقراريه المحاليل مع مرور الزمن والشكل (6) يوضح النتائج التي تم الحصول عليها. وفيه نلاحظ انخفاض استقرار الجملة بمرور الزمن حتى نحصل على مرحلة الثبات ويعود سبب انخفاض استقرار الجملة بزيادة الزمن نتيجة تأثير الجاذبية التي تؤدي لانضغاط الجل المتشكل وتجمعه في الأسفل. وبعد (72 h) نلاحظ ثبات حجم الجل وثبات استقرار الجملة.

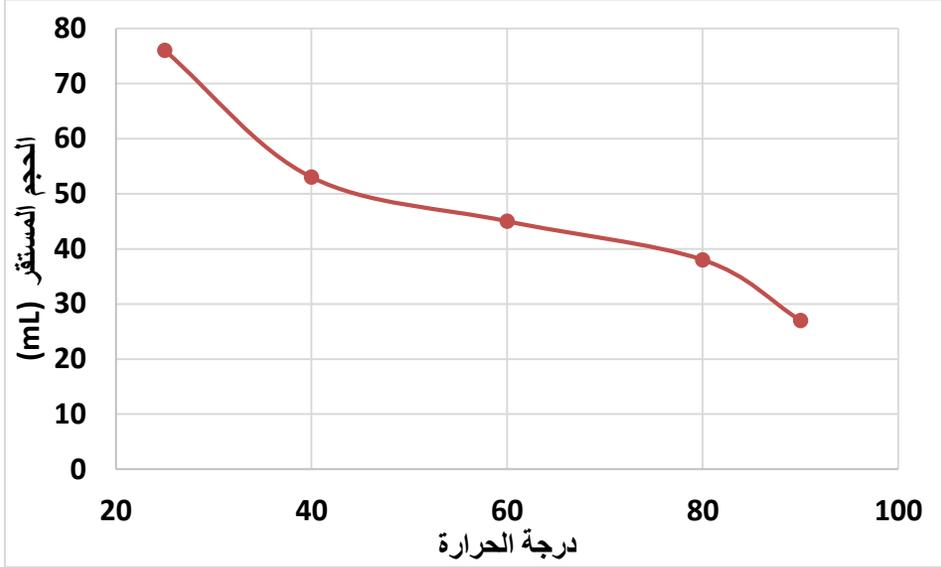


الشكل (6) تأثير الزمن على استقرار الجملة ($MgO-Fe_2O_3$)

4-2-4. دراسة تأثير درجة الحرارة على استقرارية الجلمة المحضرة:

تم تحضير المركب وفق النسب المولية المذكورة سابقا وبنفس الطريقة وتم التحريك حتى التجانس ووضع السيلندر ضمن حمام مائي عند الدرجة (25°C) والتي كانت درجة حرارة المخبر.

أعيدت التجربة عند درجات حرارة مختلفة للحمام المائي، وذلك لبيان تأثير درجة الحرارة على استقرارية المركب حيث يسجل الحجم المستقر عند درجة الحرارة المستخدمة بعد زمن قدره أربع ساعات والشكل (7) يبين النتائج التي تم الحصول عليها. نلاحظ من الخط البياني تناقص شديد في الاستقرارية عند رفع درجة الحرارة من (25°C) حتى (40°C) وتناقص ضعيف عند رفع درجة الحرارة من (40°C) الى (80°C) ثم يعود التناقص الحاد عند درجة حرارة أكبر من (80°C) ويعزى ذلك الى العوامل الفيزيائية المؤثرة على استقرارية المركبات الغروية حيث أنه بارتفاع درجة الحرارة تزداد الحركة الحرارية (البراونية) للجسيمات المستقرة فتزداد نسبة تصادمها مع بعضها فتلتحم وتتكتل مع بعضها ويزداد وزنها وبالتالي تبدأ بالترسب وتفقد المركبات استقراريته، وكلما زادت درجة الحرارة قل استقرار المركب.



الشكل (7) تأثير درجة الحرارة على استقرار الجلمة ($MgO-Fe_2O_3$)

بعد تحديد الشروط المثلى لتحضير واستقرار الجل يتم فصله وتجفيفه عند درجة حرارة ($105\text{ }^\circ\text{C}$) لمدة أربع ساعات ويتم حفظه بعيداً عن الرطوبة. وأخيراً بعد الانتهاء من عملية التجفيف يتم طحنه جيداً ثم ترميد الراسب عند درجات حرارة مختلفة ليتم بعد ذلك دراسة احتمالية تشكل المركب ($MgFe_2O_4$).

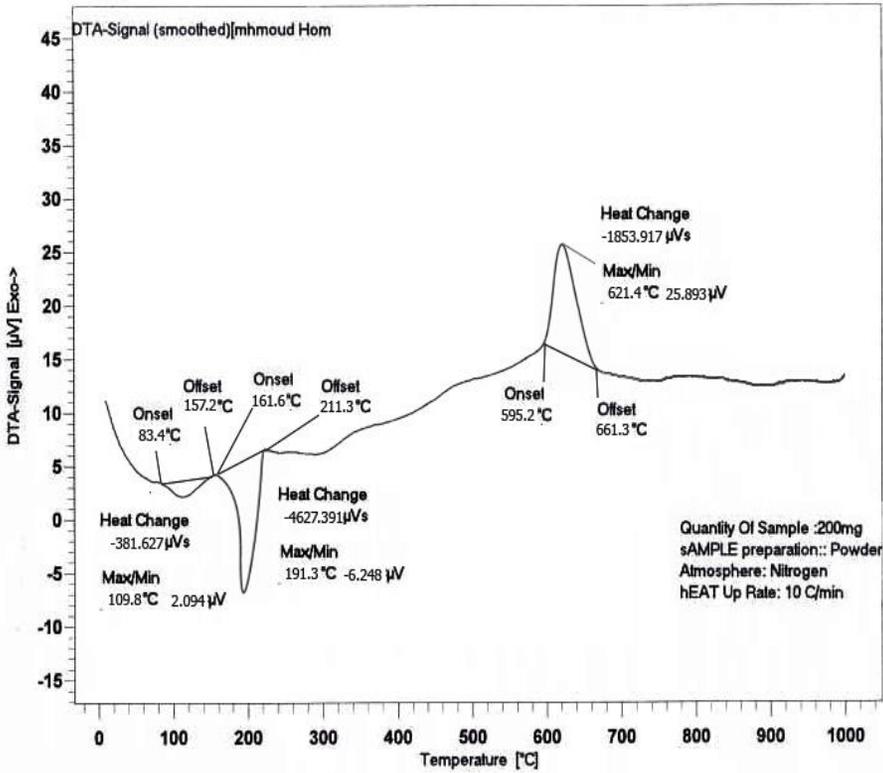
بعد ذلك تم توصيف العينات المحضرة باستخدام تقنيات IR, XRD, DTA.

5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA:

يبين المنحنى المبين في الشكل (8) السلوك الحراري للمركب حيث تم المسح ضمن مجال لدرجات الحرارة (0-1000 °C).

يظهر على مخطط التحليل الحراري (DTA) للعينة المحضرة تأثيرات ماصة للحرارة وتأثير ناشر للحرارة، فأول تأثير حراري يتم عند درجة الحرارة (109.8 °C) ويشير إلى نزع الماء الفيزيائي من قبل العينات، أما التأثير الثاني فهو ماص للحرارة أيضاً ويشير الى تفكك المثبت المستخدم ويتم عند درجة حرارة (191.3 °C) بينما يكون التأثير الثالث ناشر للحرارة ويتم عند الدرجة (621.4 °C) ويشير إلى بداية تشكل الجلمة.

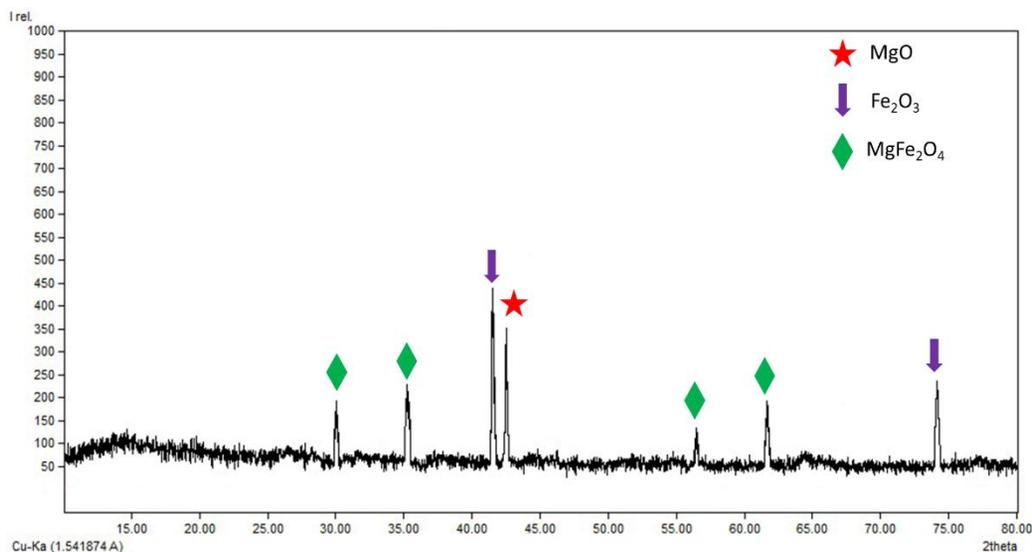


الشكل (8) مخطط التحليل الحراري التفاضلي لمركب فريت المغنيزيوم المحضر بطريقة

Sol-gel

5-2- مخطط (XRD) للعينات المحضرة عند درجة حرارة ($600^\circ C$):

يبين الشكل التالي مخطط انعراج الأشعة السينة للعينه التي تم حرقها عند درجة حرارة ($600^\circ C$):



الشكل (9) مخطط (XRD) لمركب فريت المغنيزيوم المحضر عند الدرجة ($600^\circ C$)

نلاحظ من الشكل السابق وجود قمم تعود للأكاسيد الأولية اضافة لقمم عائدة للجملة والموافقة للبطاقات المرجعية ذات الأرقام:

($MgFe_2O_4$: 96-101-1242)

(MgO : 96-100-0054)

(Fe_2O_3 : 96-101-1170)

يبين الجدول (3) القمم الظاهرة في المخطط اضافة لشداتها وقرائن ميلر الموافقة لها.

يلاحظ أن القمة الأساس في المخطط تعود لأكسيد الحديد وبالتالي فإن الجملة المحضرة تحوي في معظمها الأكاسيد الأولية مع كمية قليلة من مركب فريت المغنيزيوم.

يلاحظ في الطيف أيضاً وبعد المقارنة مع البطاقات المرجعية وجود قمم مشتركة بين الأكاسيد الأولية ومركب فريت المغنيزيوم فمثلاً القمة ($2\theta = 35.421^\circ$) تتوافق مع القمة

(35.48) العائدة لمركب فريت المغنيزيوم والقمة (35.327) العائدة لأكسيد الحديد، وكذلك القمة ($2\theta=62.505$) تتوافق مع القمة (62.63) العائدة لمركب فريت المغنيزيوم والقمة (62.304) العائدة لأكسيد المغنيزيوم.

الجدول (3) قيم (2 θ , Int, hkl) للقمم الظاهرة في مخطط XRD لمركب فريت المغنيزيوم المرمد عند الدرجة (600 °C)

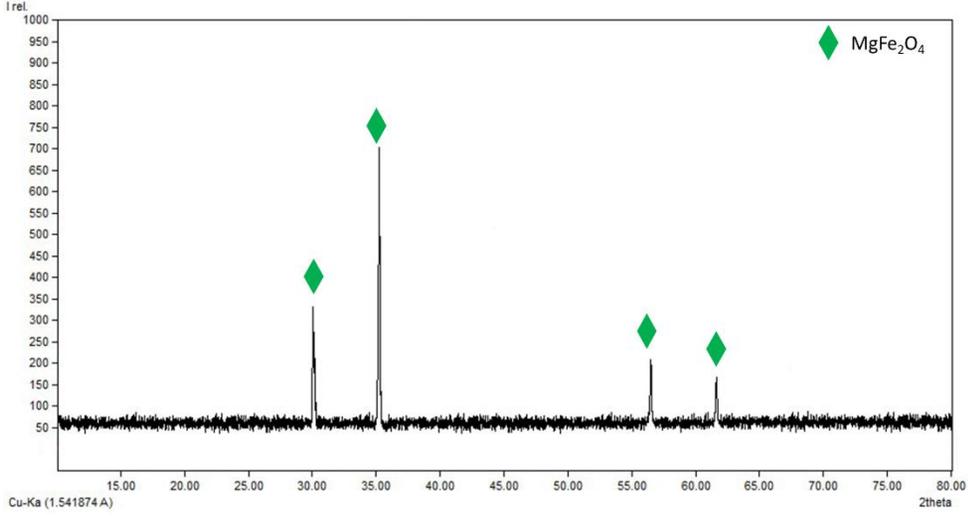
| المركب | Pos. [$^{\circ}2\theta$] | Rel. Int. [%] | hkl |
|----------------------------------|----------------------------|---------------|-----|
| MgFe ₂ O ₄ | 30.125 | 42.696 | 202 |
| MgFe ₂ O ₄ | 35.421 | 50.561 | 311 |
| Fe ₂ O ₃ | 41.715 | 100 | 119 |
| MgO | 42.917 | 78.651 | 200 |
| MgFe ₂ O ₄ | 57.032 | 31.460 | 511 |
| MgFe ₂ O ₄ | 62.505 | 42.696 | 404 |
| Fe ₂ O ₃ | 74.783 | 53.932 | 208 |

5-3- مخطط (XRD) للعينات المحضرة عند درجة حرارة (700 °C):

قمنا بتسجيل مخطط (XRD) لعينة من مركب فريت المغنيزيوم المرمد عند الدرجة (700 °C) لمدة (4 hr) ويبين الشكل (10) المخطط الناتج.

يلاحظ من المخطط اختفاء كامل القمم العائدة للأكاسيد الأولية وزيادة شدة القمم العائدة لمركب فريت المغنيزيوم، وهذا يدل على أن عملية تشكل المركب قد اكتملت.

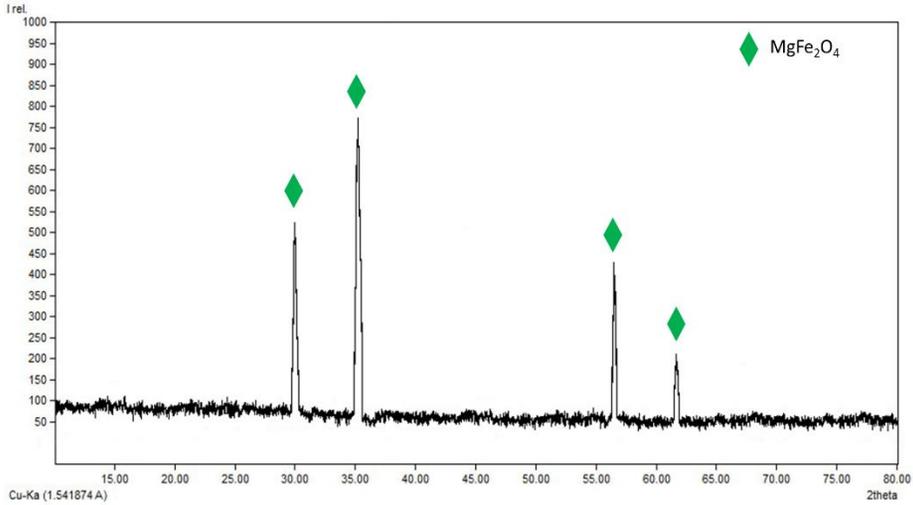
تحضير المركب فريت المغنيزيوم ($MgFe_2O_4$) بطريقة Sol-gel



الشكل (10) مخطط (XRD) لمركب فريت المغنيزيوم المحضر عند الدرجة ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

5-4 - مخطط (XRD) للعينات المحضرة عند درجة حرارة ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$):

برفع حرارة ترميد العينات للدرجة ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) يظهر لدينا المخطط التالي:

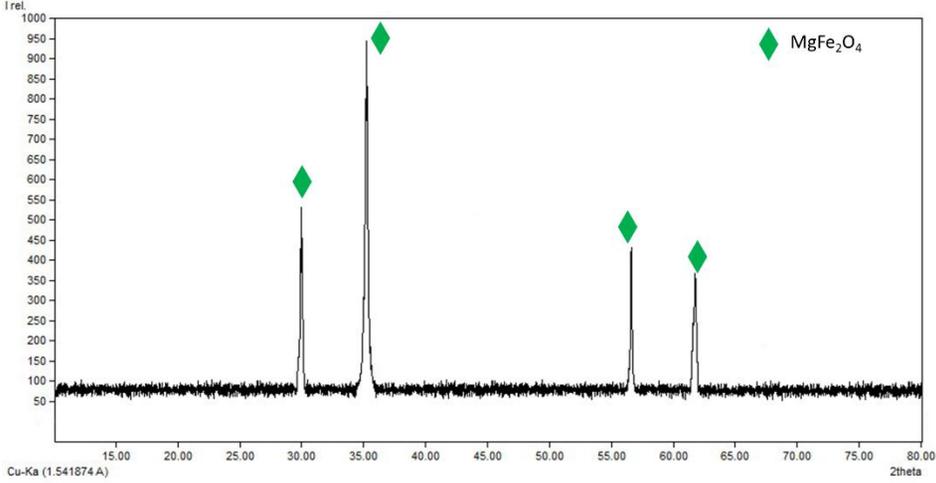


الشكل (11) مخطط (XRD) لمركب فريت المغنيزيوم المحضر عند الدرجة ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$)

وفيه نلاحظ أن جميع القمم الظاهرة في المخطط تعود للمركب المطلوب وقد ازدادت شدتها وحدتها مما يدل على تحسن عملية التبلور للمركب.

5-5 - مخطط (XRD) للعينات المحضرة عند درجة حرارة (1000 °C):

أما برفع حرارة ترميد العينات للدرجة (1000 °C) بهدف دراسة الثبات الحراري لمركب فريت المغنيزيوم يظهر لدينا المخطط التالي:



الشكل (12) مخطط (XRD) لمركب فريت المغنيزيوم المحضر عند الدرجة (1000 °C)

وفيه نلاحظ ازدياد شدة وحدة القمم العائدة للجملة مع عدم ظهور أي قمم تدل على الأكاسيد الأولية مما يدل على ثبات المركب وعدم حدوث عمليات تفكك. ويبين الجدول التالي قيمة زوايا الانعراج وشدة كل منها:

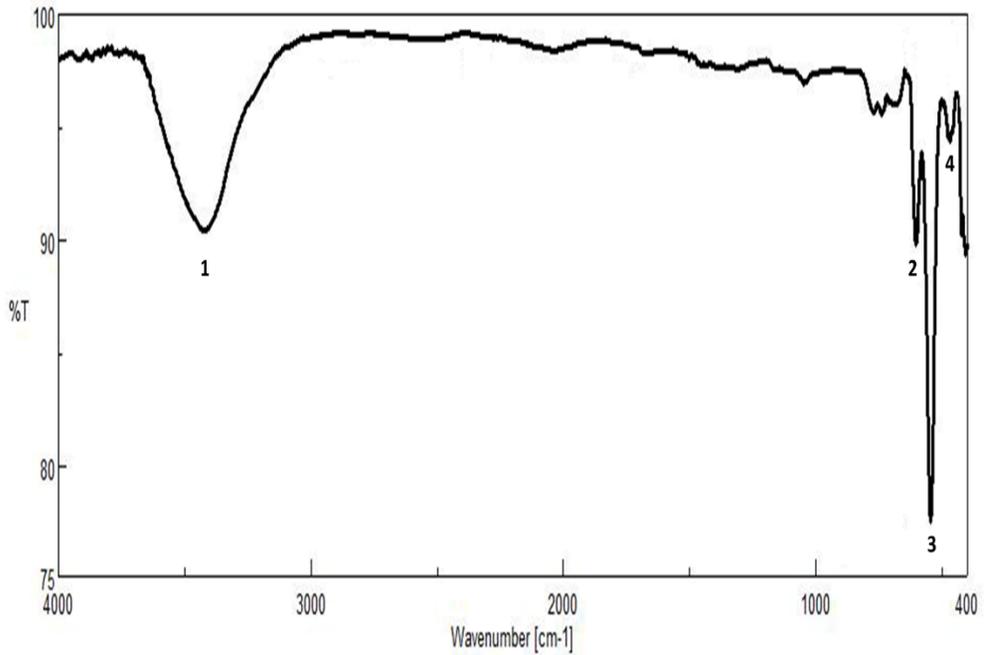
الجدول (4) قيم (2θ, Int, hkl) للقمم الظاهرة في مخطط XRD لمركب فريت المغنيزيوم المرمد عند الدرجة (1000 °C)

| المركب | Pos. [°2Th] | Rel. Int. [%] | hkl |
|----------------------------------|-------------|---------------|-----|
| MgFe ₂ O ₄ | 30.124 | 36.315 | 202 |
| MgFe ₂ O ₄ | 35.475 | 100 | 311 |
| MgFe ₂ O ₄ | 57.03 | 34.625 | 511 |
| MgFe ₂ O ₄ | 62.628 | 45.165 | 404 |

نستنتج من مخططات (XRD) أن بداية تشكل المركب كانت عند الدرجة كانت عند الدرجة (600 °C) ويكتمل التشكل عند الدرجة (700 °C) حيث يظهر المركب بصورة نقية. وعند رفع درجة الحرارة الى (1000 °C) يبقى المركب ثابتاً حرارياً وهو ما توافق مع نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA).

5-6- دراسة مطيافية (IR) لمركب فريت المغنيزيوم:

تم تسجيل طيف (IR) للجلمة المحضرة والمرمدة عند درجة الحرارة (1000 °C) والتي تظهر بشكل نقي وفق مخططات (XRD) ويبين الشكل التالي الطيف الناتج:



الشكل (13) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب فريت المغنيزيوم المتشكل عند الدرجة (1000 °C)

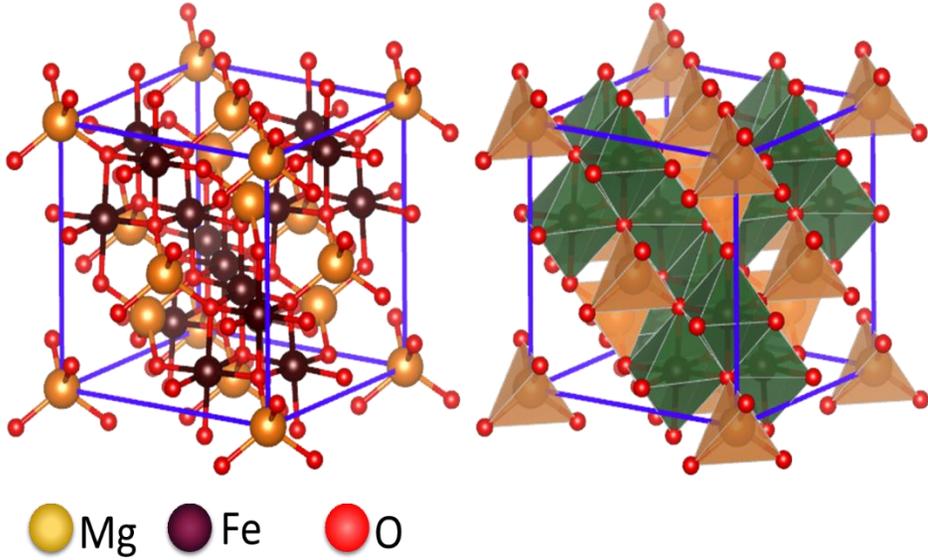
ويبين الجدول التالي عصابات الامتصاص في الطيف والأعداد الموجية الموافقة لكل منها:

الجدول (5) عصابات الامتصاص في طيف (IR) لمركب فريت المغنيزيوم

| العدد الموجي cm ⁻¹ | نمط الأهتزاز | عصابة الإمتصاص |
|----------------------------------|--------------|---------------------------|
| 3423 | OH | امتطاط غير متناظر للرابطة |
| 613 | Mg-O | امتطاط غير متناظر للرابطة |
| 551 | Mg-O-Fe | امتطاط غير متناظر للرابطة |
| 474 | Fe-O | امتطاط غير متناظر للرابطة |

ويتأكد لنا من عصابة الامتصاص للرابطة (Mg-O-Fe) دخول المغنيزيوم في البنية البلورية للفريت، وهو ما يتطابق مع مخطط (XRD) للعينة المحضرة.

يبين الشكل التالي البنية ثلاثية الأبعاد للخلية الأساسية لمركب فريت المغنيزيوم



الشكل (14) الخلية الأساسية لمركب فريت المغنيزيوم

يلاحظ تموضع ذرات المغنيزيوم داخل الأنماط رباعية الوجوه بينما تتموضع ذرات الحديد داخل الأنماط ثمانية الوجوه

6- الخلاصة والتوصيات:

- 1- تم في هذا البحث تحضير المركب فريت المغنيزيوم بطريقة الـ Sol-gel انطلاقاً من أملاح نترات المغنيزيوم ونترات الحديد.
- 2- تم استقرار الجل المتشكل بوجود عوامل تثبيت مختلفة، كما درس تأثير كل من كمية المثبت، والزمن ودرجة الحرارة على استقرار الجل وحددت الشروط المثلى لذلك.
- 3- درس تأثير درجة حرارة الترميد على السلوك الحراري للمركب المطلوب وحددت درجة بدء التشكل للمركب وثباته الحراري.
- 4- تم إثبات هوية الجلمة بالاعتماد على مخططات XRD للعينات ومقارنتها مع البطاقات المرجعية المذكورة في المراجع المعتمدة، كما أكدت مطيافية (IR) نتائج (XRD).
- 5- نوصي بدراسة تحضير مركبات الفريت للعديد من المعادن نظراً للتطبيقات الهامة لها.

المراجع:

1. Rausch T, Gage E, Dykes J. Heat assisted magnetic recording. Springer Proc Phys. 2015;159(11):200–2.
2. Kryder MH, Gage EC, McDaniel TW, Challener WA, Rottmayer RE, Ganping Ju, et al. Heat Assisted Magnetic Recording. Proc IEEE [Internet]. 2008 Nov;96(11):1810–35. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4694026/>
3. Mitchell DG. MR imaging contrast agents — what’s in a name? J Magn Reson Imaging [Internet]. 1997 Jan;7(1):1–4. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jmri.1880070102>
4. Satyanarayana L, Gopal Reddy CV, Manorama SV, Rao VJ. Liquid-petroleum-gas sensor based on a spinel semiconductor, ZnGa₂O₄ IICT Communication No: 3725.1. Sensors Actuators B Chem [Internet]. 1998 Jan;46(1):1–7. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400597003134>
5. Hashemi-Moghaddam H, Kazemi-Bagsangani S, Jamili M, Zavareh S. Evaluation of magnetic nanoparticles coated by 5-fluorouracil imprinted polymer for controlled drug delivery in mouse breast cancer model. Int J Pharm. 2016;497:228–238.
6. Dutta S, Parida S, Maiti C, Banerjee R, Mandal M, Dhara D. Polymer grafted magnetic nanoparticles for delivery of anticancer drug at lower pH and elevated temperature. J Colloid Interf Sci. 2016;467:70–80.
7. Ahmed N, Ahmad NM, Fessi H, Elaissari A. In vitro MRI of biodegradable hybrid (iron oxide/polycaprolactone) magnetic nanoparticles prepared via modified double emulsion evaporation mechanism. Colloid Surface. 2015;B 130:264–271.
8. Xie S, Zhang B, Wang L, Wanga J, Li X, Yang G, et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with

- different polymers and their MRI contrast effects in the mouse brains. *Appl Surf Sci.* 2015;326:32–38.
9. Antao SyM, Hassan Is, Parise J. Cation ordering in magnesioferrite , MgFe₂O₄, to 982 °C using in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Am Mineral.* 2005;90:219–28.
 10. Harrison, R.J., Redfern, S.A.T., and O'Neill, H.St.C. (1998) The temperature dependence of cation distribution in synthetic hercynite (FeAl₂O₄) from in situ neutron structure refinements. *American Mineralogist*, 83, 1092–1099.
 11. Paladino, A.E. (1960) Phase equilibria in the ferrite region of the system FeO-MgOFe₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 43, 183–191.
 12. Miao F, Deng Z, Lv X, Gu G, Wan S, Fang X, et al. Fundamental properties of CdFe₂O₄ semiconductor thin film. *Solid State Commun [Internet]*. 2010;150(41–42):2036–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2010.08.010>
 13. Gotic M, Czako-Nagy I, Popovic S, Music S. Formation of nanocrystalline NiFe₂O₄. *Philos Mag Lett [Internet]*. 1998 Sep;78(3):193–201. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/095008398177931>

إيجاد كرات فيثاغورية أولية باستخدام إحدى المركبات فقط (x, y, z, R)

(1) مريم خالد النديوي

(3) أ.د. محمد نور شمه

(2) أ.د. عبد الباسط الخطيب

الملخص:

نقدم في هذا البحث طرائق جديدة لتوليد كرة فيثاغورية (x, y, z, R)

(1) بمعرفة المركبة x

(2) بمعرفة المركبة y أو z

(3) بمعرفة نصف القطر R

وذلك ضمن شروط محددة لكل طريقة حيث نستطيع معرفة الكرة الفيثاغورية التي مركزها O ونصف قطرها R وتحوي على محيطها النقطة الصحيحة (x, y, z) إذا استطعنا معرفة إحدى المركبات الأربعة (x, y, z, R) فقط.

الكلمات المفتاحية:

الكرة ، الكرة الفيثاغورية ، توليد الكرة الفيثاغورية، نصف القطر الفيثاغوري R ، النقطة الفيثاغورية، القاسم المشترك الأعظم، باقي القسمة.

¹ طالبة دكتوراه، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث.

² أستاذ، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة البعث.

³ أستاذ، قسم العلوم الأساسية، كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية، جامعة دمشق.

Finding elementary Pythagorean spheres using only one of the components (x, y, z, R)

(1) Mariam Khaled Al- Nedewy

(2) Dr. Abd Albaset Alkhateeb

(3) Dr. Mohamed Nur Shamma

Summary:

In this paper we present new method for generating a Pythagorean sphere (x, y, z, R) :

- 1) Given the component x ,
- 2) Given the component y or z ,
- 3) Given the radius R .

This is within specific conditions for each method of finding out the Pythagorean sphere with center O and radius R , and containing its correct circumference (x, y, z) , if we can know only one of the four compounds: (x, y, z, R) .

Key words: Sphere, Pythagorean sphere, generation

Pythagorean sphere,

Pythagorean radius R , Pythagorean Point, greatest common divisor, remainder.

1) phd. Student.

2) Prof. Department of Mathematics, Faculty of Science, AL-Baath University, Syria.

3) Prof. Department of Basic Science, Faculty of Mechanical Engineering and electro, Damascus University, Syria.

مقدمة البحث ودراسة مرجعية:

تعريف الكرة الفيثاغورية: هي كرة مركزها O ونصف قطرها R وتحقق وجود نقطة على الأقل على السطح مركباتها طبيعية:

$$x, y, z \in \mathbb{N} \quad , \quad x^2 + y^2 + z^2 = R^2$$

إن البحث عن الكرات الصحيحة أمر قديم يبحث عنه العلماء لمعرفة النقاط الصحيحة الواقعة على الكرة المركزية التي نصف قطرها عدد صحيح R . هناك جهود كثيرة لتوليد كرات فيثاغورية وبالتالي نقاط صحيحة تقع عليها; أي توليد رباعيات فيثاغورية $(x, y, z, R) \in \mathbb{N}^4$ وتحقق $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$ مثل الرباعية: $(1, 2, 2, 3)$ هي كرة تحوي النقطة $(1, 2, 2)$ ونصف قطرها $R = 3$.

تأخرت طريقة توليد هذه الرباعيات بعض الوقت حتى تطور علم نظرية الأعداد وعلم الدوائر الفيثاغورية ثم عمّم ذلك على الكرات الفيثاغورية.

قدمت الدراسة [2] طريقة جديدة في توليد الكرات الفيثاغورية (a, b, c, d) بالاعتماد على أول مركبتين كمايلي:

ليكن $a, b \in \mathbb{Z}^+$ و لنفرض أن $a^2 + b^2 = m$ وأن Ω أحد عوامل $\gcd(a, b)$ ولنضع: $c = \frac{m - \Omega^2}{2\Omega}$ و $d = c + \Omega$

ولننتقي Ω وفق التحديدات التالية:

- 1) إذا كانت $m = 2l$ حيث $l \in \mathbb{Z}^+$ عندها يجب أن يكون Ω عدد زوجي.
- 2) إذا كانت $m = 2l + 1$ (فردية) عندها يجب أن يكون Ω عدد فردي لأجل القيم الصحيحة لـ c .
- 3) من أجل القيم الموجبة لـ c يمكن اعتبار أن $m > \Omega^2$.

سنناقش الحالات السابقة

1- إذا كان a زوجي و b فردي أو العكس عندها يجب أن يكون m, Ω أعداد فردية وتكون Ω أحد عوامل $\gcd(a, b)$ أو مضاعفاته.

مثال (1) :

بفرض لدينا العددين : $a = 12$, $b = 15$ فإن :

$$a^2 + b^2 = 144 + 225 = 369 = m \text{ فردي}$$

$$\gcd(12,15) = 3 \times 1$$

$$m = 3^2 \times 41 \quad \text{كما نلاحظ أن:}$$

يجب أن يكون Ω فردي و $m > \Omega^2$ إذاً يمكن لـ Ω أن تأخذ القيم

$$\Omega = 1 , \Omega = 3 , \Omega = 3^2 = 9$$

أما $\Omega = 41$ لا تحقق الشرط $m > \Omega^2$ ولنناقش الحالات الممكنة التالية:

في حال $\Omega = 1$ عندئذٍ:

$$c = \frac{m - \Omega^2}{2\Omega} = \frac{369 - 1}{2} = \frac{368}{2} = 184$$

$$d = c + \Omega = 184 + 1 = 185$$

فتكون الرباعية $(12,15,184,185)$ فيثاغورية و تعطينا الكرة $C(185)$ التي مركزها O ونصف قطرها $R = 185$ وتحتوي النقطة المحيطة: $(12,15,184)$.

في حال $\Omega = 3$ عندئذٍ:

$$c = \frac{m - \Omega^2}{2\Omega} = \frac{369 - 9}{6} = \frac{360}{6} = 60$$

$$d = c + \Omega = 60 + 3 = 63$$

فتكون الرباعية (12,15,60,63) فيثاغورية وتعطينا الكرة $C(63)$.

و في حال $\Omega = 3^2 = 9$ عندئذ:

$$c = \frac{m - \Omega^2}{2\Omega} = \frac{369 - 81}{18} = \frac{288}{18} = 16$$

$$d = c + \Omega = 16 + 9 = 25$$

فتكون الرباعية (12,15,16,25) فيثاغورية وتعطينا الكرة $C(25)$.

2- إذا كان a زوجي و b زوجي، عندها يجب أن يكون m, Ω أعداد زوجية وتكون Ω أحد عوامل $\gcd(a, b)$ أو مضاعفاتها.

مثال (2) :

بفرض لدينا العددين: $a = 2$, $b = 4$

بالتالي: $a^2 + b^2 = 4 + 16 = 20 = m$ (زوجي)

و $\gcd(2,4) = 2 \times 1$

و يجب أن يكون Ω زوجي و $m > \Omega^2$; إذاً يمكن لـ Ω أن تأخذ القيم:

$$\Omega = 2$$

$$c = \frac{m - \Omega^2}{2\Omega} = \frac{20 - 4}{4} = \frac{16}{4} = 4 \quad \text{كما أن:}$$

$$d = c + \Omega = 4 + 2 = 6 \quad \text{و}$$

فتكون الرباعية (2,4,4,6) فيثاغورية و تعطينا الكرة $C(6)$ والتي تنتج عن الكرة $C(3)$ بضرب نصف القطر بـ (2).

3- إذا كان a فردي و b فردي ، عندها يجب أن تكون: m, Ω أعداد زوجية وتكون Ω أحد عوامل الـ $\gcd(a, b)$ أو مضاعفاتها ولكن عوامل الـ \gcd ستكون جميعها أعداد فردية وبالتالي لا يوجد حالة ممكنة لـ Ω .

مثال (3) :

$$a = 3 , b = 9 \quad \text{بفرض:}$$

$$a^2 + b^2 = 9 + 81 = 90 = m \quad (\text{زوجي}) \quad \text{بالتالي:}$$

$$\gcd(3,9) = 3 \times 1 \quad \text{و}$$

و يجب أن يكون Ω زوجي و $m > \Omega^2$ وأحد عوامل الـ \gcd وهذا غير ممكن.

بينما قدمت الدراسة [2] طريقة جديدة في توليد الكرات الفيثاغورية بالاعتماد على عددين: $m, n \in \mathbb{Z}^+$ كما يلي:

بفرض لدينا: $m, n \in \mathbb{Z}^+$ و $\gcd(m, n) = 1$ و m عدد فردي، عندها يكون:

$$a = m^2 \quad \text{و} \quad b = 2mn \quad \text{و} \quad c = 2n^2 \quad \text{و} \quad d = m^2 + 2n^2$$

مثال (4) :

لنولد كرة فيثاغورية إذا علمت أن: $m = 3 , n = 4$.

لدينا $\gcd(3,4) = 1$ والشروط محققة، وبالتالي:

$$a = 3^2 = 9,$$

$$b = 2(3)(4) = 24,$$

$$c = 2(4^2) = 32,$$

$$d = 3^2 + 2(4^2) = 9 + 32 = 41$$

عندها تكون الرباعية الفيثاغورية $(9,24,32,41)$ ؛ ومنه حصلنا على $C(41)$.

من جهة أخرى قدمت الدراسة [13] طريقة جديدة في توليد الكرات الفيثاغورية بالاعتماد على ثلاثة أعداد: $u, v, w \in \mathbb{Z}^+$ ؛ بحيث يتحقق $u^2 + w^2 > v^2$ ، على النحو الآتي:

بفرض أن $g = \gcd(u^2 + w^2, v)$ ، وبفرض أن:

$$1. \quad \gcd(u, v, w) = 1$$

2. إذا كان v فردي فإن $u + w$ زوجي

$$3. \quad b = \frac{2wv}{g}, \quad a = \frac{2uv}{g}$$

$$d = \frac{u^2 + w^2 + v^2}{g}, \quad c = \frac{u^2 + w^2 - v^2}{g}$$

عندها تكون الرباعية (a, b, c, d) فيثاغورية.

الإثبات :

$$\begin{aligned} & a^2 + b^2 + c^2 \\ &= \frac{4u^2v^2}{g^2} + \frac{4w^2v^2}{g^2} + \frac{(u^2 + w^2 - v^2)^2}{g^2} \\ &= \frac{2u^2v^2 + 2w^2v^2 + 2u^2w^2 + u^4 + w^4 + v^4}{g^2} \\ & \quad \frac{(u^2 + w^2 + v^2)^2}{g^2} \\ &= \frac{2u^2v^2 + 2w^2v^2 + 2u^2w^2 + u^4 + w^4 + v^4}{g^2} \end{aligned}$$

و بالتالي: $d^2 = a^2 + b^2 + c^2$ والرباعية فيثاغورية.

مثال (5) : لنولد كرة فيثاغورية إذا علمت أن $u = 5$, $v = 3$, $w = 7$

$$u^2 + w^2 = 25 + 49 = 74 > v^2 = 9 \quad \text{نلاحظ أن}$$

$$g = \gcd(74,3) = 1$$

$$\gcd(u, v, w) = 1$$

$$a = \frac{2uv}{g} = 2(5)(3) = 30$$

$$b = \frac{2wv}{g} = 2(7)(3) = 42$$

$$c = \frac{u^2 + w^2 - v^2}{g} = 74 - 9 = 65$$

$$d = \frac{u^2 + w^2 + v^2}{g} = 74 + 9 = 83$$

فتكون الرباعية الفيثاغورية $(30,42,65,83)$ أي حصلنا على $C(83)$.

مثال (6) : لنولد كرة فيثاغورية إذا علمنا أن: $u = 15$, $v = 12$, $w = 16$

$$u^2 + w^2 = 225 + 256 = 481 > v^2 = 144 \quad \text{نلاحظ أن}$$

$$g = \gcd(481,12) = 1$$

$$\gcd(u, v, w) = 1$$

$$a = \frac{2uv}{g} = \frac{2(15)(12)}{1} = 360$$

$$b = \frac{2wv}{g} = \frac{2(16)(12)}{1} = 384$$

$$c = \frac{u^2 + w^2 - v^2}{g} = \frac{481 - 144}{1} = 337$$

$$d = \frac{u^2 + w^2 + v^2}{g} = \frac{481 + 144}{1} = 625$$

فتكون الرباعية الفيثاغورية (360,384,337,625).

كما قدمت الدراسة [14] طريقة جديدة في توليد الكرات الفيثاغورية بالاعتماد على ثلاثة أعداد $m, n, p \in Z^+$ كما يلي :

$$\text{بفرض: } a = 2mp \quad \text{و} \quad b = 2np \quad \text{و} \quad c = p^2 - (m^2 + n^2) \quad \text{و} \quad d = p^2 + (m^2 + n^2)$$

عندها تكون الرباعية (a, b, c, d) فيثاغورية.

$$\text{الإثبات: } a^2 + b^2 + c^2$$

$$\begin{aligned} &= 4m^2p^2 + 4n^2p^2 + (p^2 - (m^2 + n^2))^2 \\ &= 2m^2p^2 + 2n^2p^2 + 2m^2n^2 + p^4 + m^4 + n^4 \\ &\quad (p^2 + (m^2 + n^2))^2 \end{aligned}$$

$$= 2m^2p^2 + 2n^2p^2 + 2m^2n^2 + p^4 + m^4 + n^4$$

$$\text{و بالتالي: } d^2 = a^2 + b^2 + c^2 \quad \text{والرباعية فيثاغورية.}$$

مثال (7) : لنولد كرة فيثاغورية من الثلاثية: (5,6,8) .

$$a = 2mp = 2(5)(8) = 80$$

$$b = 2np = 2(6)(8) = 96$$

$$c = p^2 - (m^2 + n^2) = 64 - (25 + 36) = 3$$

$$d = p^2 + (m^2 + n^2) = 64 + (25 + 36) = 125$$

فتكون الرباعية الفيثاغورية (80,96,3,125).

مثال (8) : ولد كرة فيثاغورية من الثلاثية: $(1,3,5)$.

$$a = 2mp = 2(1)(5) = 10$$

$$b = 2np = 2(3)(5) = 30$$

$$c = p^2 - (m^2 + n^2) = 25 - (1 + 9) = 15$$

$$d = p^2 + (m^2 + n^2) = 25 + (1 + 9) = 35$$

فتكون الرباعية الفيثاغورية $(10,30,15,35)$.

بينما قدمت الدراسة [2] طريقة جديدة في توليد الكرات الفيثاغورية بالاعتماد على أربعة

أعداد $m, n, p, q \in Z^+$ كما يلي :

بفرض لدينا $m, n, p, q \in Z^+$ ، حيث: $m + n + p + q = 1 \pmod{2}$

و $\gcd(m, n, p, q) = 1$

عندها بفرض أن:

$$a = |m^2 + n^2 - p^2 - q^2|,$$

$$b = 2(mq + np),$$

$$c = 2(nq - mp),$$

$$d = m^2 + n^2 + p^2 + q^2$$

عندئذ تكون الرباعية: (a, b, c, d) فيثاغورية.

مثال (9) : لنولد كرة فيثاغورية من الرباعية: $(2,4,3,8)$

نلاحظ أن $\gcd(2,4,3,8) = 1$ و $2 + 4 + 3 + 8 = 17 = 1 \pmod{2}$

ومنه الفرضيات محققة، وبالتالي إذا أخذنا:

$$a = |m^2 + n^2 - p^2 - q^2| = |4 + 16 - 9 - 64| = 67$$

$$b = 2(mq + np) = 2(2 \times 8 + 3 \times 4) = 56$$

$$c = 2(nq - mp) = 2(3 \times 8 - 2 \times 4) = 32$$

$$d = m^2 + n^2 + p^2 + q^2 = 4 + 9 + 16 + 64 = 93$$

فتكون (67,56,32,93) رباعية فيثاغورية.

هدف البحث:

الحصول على طرائق جديدة لتوليد كرات فيثاغورية أولية بمعطيات أقل أي الحصول على طرائق توليد جديدة بمعرفة مركبة واحدة فقط من المركبات الأربعة (x, y, z, R) .

طرائق البحث:

بعض التعاريف والمبرهنات ذات الصلة:

تعريف النقطة الفيثاغورية الأولية: هي نقطة (x, y, z) من كرة فيثاغورية تحقق
 $\gcd(x, y, z, R) = 1$ ، $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$

مبرهنة (1) :

كل نقطة فيثاغورية غير أولية يمكن أن تولد نقطة فيثاغورية أولية غير واقعة على نفس الكرة.

الإثبات:

بفرض أن الرباعية (x_1, y_1, z_1, R_1) غير أولية عنها يكون $\gcd(x_1, y_1, z_1, R_1) = d$
نقسم جميع عناصر الرباعية على d فنحصل على رباعية أولية (x, y, z, R) والتي
تحقق $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$.

مثال (10) : النقطة (6,8,24,26) نقطة فيثاغورية غير أولية لكنها تولد النقطة
(3,4,12,13) نقطة فيثاغورية أولية.

أهم النتائج ومناقشتها:

سنقوم بإثبات أربع مبرهنات أساسية متعلقة بتموضع المركبة داخل الرباعية الفيثاغورية.

مبرهنة (2) : إذا كان x عدداً فردياً، ووضعنا

$$; R = \frac{\left(\frac{x^2+1}{2}\right)^2 + 1}{2} \quad , \quad z = \frac{\left(\frac{x^2+1}{2}\right)^2 - 1}{2} \quad , \quad y = \frac{x^2-1}{2}$$

فعدند (x, y, z, R) رباعية فيثاغورية أولية، أي $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$

و $\gcd(x, y, z, R) = 1$ (أولية)

الإثبات : لنبين أولاً أن الأعداد x, y, z, R أعداد طبيعية

لدينا x فردي فرضاً وبالتالي يكتب بالشكل $x = 2k + 1 ; k = 0, 1, 2, 3, \dots$

$$y = \frac{(2k+1)^2-1}{2} = 2k(k+1) \in \mathbb{N} \quad \text{وبالتالي}$$

$$z = \frac{(2k^2+2k+1)^2-1}{2} = 2k^4 + 4k^3 + 4k^2 + 2k \in \mathbb{N}$$

$$R = \frac{4k^4 + 8k^3 + 8k^2 + 4k + 2}{2} = 2k^4 + 4k^3 + 4k^2 + 2k + 1 \in \mathbb{N}$$

لنثبت أن الرباعية أولية:

مما سبق نلاحظ أن z, R عددان طبيعيين متتاليان وبالتالي أوليان فيما بينهما و بالتالي

تكون الرباعية أولية.

$$x^2 + y^2 + z^2 = x^2 + \left(\frac{x^2-1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\left(\frac{x^2-1}{2}\right)^2 - 1}{2}\right)^2$$

$$= x^2 + \frac{x^4 - 2x^2 + 1}{4} + \left(\frac{x^4 - 2x^2 - 3}{8} \right)^2$$

$$= \frac{x^8 + 4x^6 + 14x^4 + 20x^2 + 25}{64} = \left(\frac{\left(\frac{x^2 + 1}{2} \right)^2 + 1}{2} \right)^2 = R^2$$

والمبرهنة محققة .

مثال (11) : إذا كان $x = 3$ عندها

$$z = \frac{\left(\frac{9+1}{2}\right)^2+1}{2} = 13 \quad , \quad z = \frac{\left(\frac{9+1}{2}\right)^2-1}{2} = 12 \quad , \quad y = \frac{9-1}{2} = 4$$

عندها يكون (3,4,12,13) رباعية فيثاغورية أولية.

مبرهنة (3) : إذا كان y عدد طبيعي زوجي وكان $\sqrt{2y+1} \in N$

ووضعنا

$$; R = \frac{y^2+2y+2}{2} = Z + 1 \quad , \quad Z = \frac{y^2+2y}{2} \quad , \quad x = \sqrt{2y+1}$$

فعدتذ تكون الرباعية (x, y, z, R) رباعية فيثاغورية أولية واقعة في الثمن الأول ;

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad \text{حيث} \quad x, y, z, R \in N$$

$$\text{و} \quad \gcd(x, y, z, R) = 1$$

الإثبات:

$$x^2 + y^2 + z^2 = 2y + 1 + y^2 + \left(\frac{y^2 + 2y}{2} \right)^2$$

$$= y^2 + 2y + 1 + \frac{y^4 + 4y^3 + 4y^2}{4}$$

$$\frac{y^4 + 4y^3 + 8y^2 + 8y + 4}{4} = \left(\frac{y^2 + 2y + 2}{2} \right)^2 = R^2$$

ويتم إثبات أن الأعداد x, y, z, R طبيعية وأن الرباعية أولية كما ورد في المبرهنة (2).

مثال (12) : ولد كرة فيثاغورية إذا علمت أن $y = 12$

$$x = \sqrt{24 + 1} = 5 \in N$$

$$z = \frac{144 + 24}{2} = \frac{168}{2} = 84$$

$$R = \frac{144 + 24 + 2}{2} = \frac{170}{2} = 85$$

فتكون الرباعية $(5, 12, 84, 85)$.

مثال (13) : ولد كرة فيثاغورية إذا علمت أن $y = 6$

$$x = \sqrt{12 + 1} = \sqrt{13} \notin N$$

لا يمكن التوليد

مبرهنة (4) : إذا كان z عدد طبيعي و كان:

$$\sqrt{2z + 1} - 1 \in \mathcal{N} \quad , \quad \sqrt{2\sqrt{2z + 1} - 1} \in \mathcal{N}$$

ووضعنا

$$; R = z + 1 \quad y = \sqrt{2z + 1} - 1 \quad , \quad x = \sqrt{2\sqrt{2z + 1} - 1}$$

فعندئذ تكون (x, y, z, R) رباعية فيثاغورية أولية واقعة في الثمن الأول; أي أن

$$\gcd(x, y, z, R) = 1 \quad \text{و} \quad x^2 + y^2 + z^2 = R^2 \quad \text{حيث} \quad x, y, z, R \in N$$

الإثبات:

$$\begin{aligned}x^2 + y^2 + z^2 &= 2\sqrt{2z+1} - 1 + (\sqrt{2z+1} - 1)^2 + z^2 \\&= 2\sqrt{2z+1} - 1 + 2z + 1 - 2\sqrt{2z+1} + 1 + z^2 \\&= z^2 + 2z + 1\end{aligned}$$

$$R^2 = (z+1)^2 = z^2 + 2z + 1$$

ويتم إثبات أن الأعداد x, y, z, R طبيعية وأن الرباعية أولية كما ورد في المبرهنة (2).

مثال (14) : ولد كرة فيثاغورية إذا علمت أن: $z = 12$ إن أمكن

$$x = \sqrt{2(5) - 1} = 3$$

$$y = \sqrt{2(12) + 1} = 5$$

$$R = 12 + 1 = 13$$

عندها تكون الرباعية (3,5,12,13) فيثاغورية أولية.

مثال (15) : ولد كرة فيثاغورية إذا علمت أن: $z = 8$ إن أمكن

$$x = \sqrt{2(\sqrt{17}) - 1} \notin \mathcal{N}$$

لا يمكن التوليد.

مبرهنة (5) : المبرهنة الأساسية

الشرط اللازم والكافي حتى تكون الرباعية (x, y, z, R) فيثاغورية أولية هو أن يتحقق :

$$x^2 + y^2 = w(2R - w)$$

$$w = R - z$$

الإثبات :

إذا لم تكن الرباعية فيثاغورية أولية فإننا نخرج القاسم المشترك الأعظم لها d لنحصل على رباعية أولية تحقق الشرط $z_1 - R_1 = w_1$ وبالتالي سيكون $z - R = d.w$ لذلك افترضنا أن تكون الرباعية أولية.

(1) لزوم الشرط:

بفرض (x, y, z, R) رباعية فيثاغورية أولية أي أن $x^2 + y^2 + z^2 = R^2$ و $\gcd(x, y, z, R) = 1$ و بفرض أن:

$$w = R - z \Rightarrow z = R - w$$

$$x^2 + y^2 = R^2 - z^2 \quad \text{فإن:}$$

$$= (R - z)(R + z)$$

$$= (R - R + w)(R + R - w) = w(2R - w)$$

(2) كفاية الشرط : بفرض أن:

$$w = R - z \Rightarrow z = R - w$$

$$x^2 + y^2 = w(2R - w) \quad \text{و}$$

لنثبت أن الرباعية (x, y, z, R) رباعية فيثاغورية أولية أي لنثبت أن

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2$$

$$x^2 + y^2 + z^2$$

$$= w(2R - w) + (R - w)^2$$

$$= 2Rw - w^2 + R^2 - 2wR + w^2 = R^2$$

وبالتالي الرباعية فيثاغورية أولية.

سنعتبر أن $m = x^2 + y^2$ للسهولة.

مثال (16) : لنولد رباعيات فيثاغورية من العدد $R = 3$.

$$w = 1 \Rightarrow m = 1(6 - 1) = 5 \Rightarrow 5 = 1^2 + 2^2 \Rightarrow$$

$$x = 1, y = 2, z = 2 \Rightarrow (1,2,2,3)$$

$$w = 2 \Rightarrow m = 2(6 - 2) = 8 \Rightarrow 5 = 2^2 + 2^2 \Rightarrow$$

$$x = 2, y = 2, z = 1 \Rightarrow (2,2,1,3)$$

نلاحظ أنه عندما نبدأ بالتكرار نتوقف.

مثال (17) : لنولد رباعية فيثاغورية من العدد $R = 25$

$$w = 1 \Rightarrow m = 1(50 - 1) = 49 \Rightarrow 49 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 2 \Rightarrow m = 2(50 - 2) = 96 \Rightarrow 96 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 3 \Rightarrow m = 3(50 - 3) = 141 \Rightarrow 141 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 4 \Rightarrow m = 4(50 - 4) = 184 \Rightarrow 184 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 5 \Rightarrow m = 5(50 - 5) = 225 \Rightarrow 225 = 9^2 + 12^2 \Rightarrow$$

$$x = 9, y = 12, z = 20 \Rightarrow (9,12,20,25)$$

$$w = 6 \Rightarrow m = 6(50 - 6) = 264 \Rightarrow 264 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 7 \Rightarrow m = 7(50 - 7) = 301 \Rightarrow 301 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 8 \Rightarrow m = 8(50 - 8) = 336 \Rightarrow 336 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 9 \Rightarrow m = 9(50 - 9) = 369 \Rightarrow 369 = 15^2 + 12^2$$

$$\Rightarrow x = 15, y = 12, z = 16 \Rightarrow (15,12,16,25)$$

$$w = 10 \Rightarrow m = 10(50 - 10) = 400 \Rightarrow 400 = 16^2 + 12^2$$

$$\Rightarrow x = 16, y = 12, z = 15 \Rightarrow (16,12,15,25)$$

نلاحظ أنه عندما نبدأ بالتكرار نتوقف.

أمثلة في حال التضاعف

مثال (18) : لنولد رباعيات فيثاغورية من العدد $R = 3^2 = 9$

$$w = 1 \Rightarrow m = 1(18 - 1) = 17 \Rightarrow 17 = 1^2 + 4^2 \Rightarrow$$

$$x = 1, y = 4, z = 8 \Rightarrow (1, 4, 8, 9)$$

$$w = 2 \Rightarrow m = 2(18 - 2) = 32 \Rightarrow 32 = 4^2 + 4^2 \Rightarrow$$

$$x = 4, y = 4, z = 7 \Rightarrow (4, 4, 7, 9)$$

$$w = 3 \Rightarrow m = 3(18 - 3) = 45 \Rightarrow 45 = 3^2 + 6^2 \Rightarrow$$

$$x = 3, y = 6, z = 6 \Rightarrow (3, 6, 6, 9)$$

$$w = 4 \Rightarrow m = 4(18 - 4) = 56 \Rightarrow 56 \neq x^2 + y^2$$

$$w = 5 \Rightarrow m = 5(18 - 5) = 65$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 65 = 1^2 + 8^2 \Rightarrow x = 1, y = 8, z = 4 \Rightarrow (1, 8, 4, 9) \\ 65 = 4^2 + 7^2 \Rightarrow x = 4, y = 7, z = 4 \Rightarrow (4, 7, 4, 9) \end{cases}$$

نلاحظ أنه عندما نبدأ بالتكرار نتوقف.

نتيجة (1): من [2] والمبرهنة (2) إذا كان x عدداً فردياً ووضعنا:

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

فإنه: $\exists m \in N ; m = x^2 + y^2 ; \gcd(x, y) = d$

نوجد العدد z من العلاقة $z = \frac{m - \Omega^2}{2\Omega}$; حيث Ω أحد قواسم d $\frac{d}{\Omega} = k$

وتكون عندها $R = z + \Omega$

$$\text{مثال (19) : من أجل } x = 3 \text{ فإن } y = \frac{9-1}{2} = 4$$

$$\gcd(3,4) = 1 = d$$

$$m = x^2 + y^2 = 9 + 16 = 25$$

$$\Omega = 1 \Rightarrow z = \frac{25 - 1}{2} = 12$$

$$R = Z + \Omega = 12 + 1 = 13$$

عندها يكون (3,4,12,13) رباعية فيثاغورية أولية.

$$\text{مثال (20) : من أجل } x = 13 \text{ فإن } y = \frac{169-1}{2} = 84$$

$$\gcd(13,84) = 1 = d$$

$$m = x^2 + y^2 = 169 + 7056 = 7225$$

$$\Omega = 1 \Rightarrow z = \frac{7225 - 1}{2} = 3612$$

$$R = Z + \Omega = 3612 + 1 = 3613$$

عندها يكون (13,84,3612,3613) رباعية فيثاغورية أولية.

الإستنتاجات والتوصيات:

- (1) نوصي بربط هذه النتائج بعملية التشفير باستخدام مفاتيح داخل الكرات الفيثاغورية المتولدة بالاعتماد علي مصفوفات مربعة من الشكل 3×3 ويكون R هو المقاس.
- (2) نوصي بتوليد جميع النقاط اللامفتاحية المعتمدة على النقاط المحيطة للكرات الفيثاغورية اعتماداً على مولد خاص يعتمد على نصف قطر الكرة R .

المراجع العلمية

1. G.A. Jones and J. M Jones, Elementary Number Theory, Springer, 2005
2. K.Raja Gandhi, Generalization of Pythagorean triplets, quadruple, the bulletin of society for mathematical services and standards, 2012, vol.1. pp 40–45.
3. B. Schneier , Applied cryptography. Second edition, protocols, algorithms and source coding C (John Wiley & Sons), 1996.
4. Modern Cryptography: Applied Mathematics for Encryption and Information Security, Springer, William Easttom 2020.
5. Swapan Kumar Sarkar, a text book of discret mathematics s. chand & company ltd, New Delhi-110055, 2008.
6. Cryptology Classical and Modern By Richard E. Klima, Neil, P. Sigmon , Neil Sigmon Copyright Year 2019
7. Al Khatib and Shamma, An algorithm for determining a relatively prime number and its symmetric product with base n. Journal of Natural Sciences and Mathematics (jnm) Vol.3 No.1 (2009).
8. Al Khatib and Shamma, On the modern cryptology method of Hill for encoded letters with ASCII system. Far East Journal of Mathematical Education FJME Volume 3 No. 2 (2009) June, pp. 183 – 193.
9. Al Khatib and Shamma, Generating basic Pythagorean triples from private integers, Journal of AL Baath University, Volume 38 (2016)
10. Al Khatib and Shamma, the encryption using the operator integration applied to the system ASCII encoded messages, Journal of AL Baath University, Volume 38 (2015)
11. Al Khatib and Shamma, THE ENCRYPTION USING SPECIAL PYTHAGOREAN FUNCTION, Journal of AL Baath University, Volume 38 (2016)
12. Al Khatib and Shamma, Arab encryption developer, Journal of AL Baath University for engineering science, Volume 30 N.17(2008).

Internet Resources:

13. <https://fliphtml5.com/hyxr/hyqj>
14. <https://www.mathworld.wolfram.com>
15. <https://en.wikipedia.org/wiki/pythagorean-quadruple>

دراسة ديناميكية تحولات السبين في بعض مركبات الحديد باستخدام مطيافية ميوسباور

الدكتور: مصطفى ديلو

كلية العلوم - جامعة البعث

المخلص

تمت دراسة ديناميكية تحولات السبين لبعض مركبات الحديد كتابع لتغيرات التركيز و درجة الحرارة وذلك باستخدام مطيافية ميوسباور. لأجل ذلك تمت دراسة ديناميكيات التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة أطياف استرخاء ميوسباور كتابع لتغير التركيز المنوي للحديد. تبين أن تابعة تحولات السبين لمحتوى (التركيز المنوي) الحديد في المركب تتوافق مع تابعة تحولات السبين مع تغير درجة الحرارة. تبين أن كل من Fe (II) و Fe (III) في المركبات يمكن تمييزهما في هذه الحالة بمتحولات ميوسباورية (الانزياح الإيزوميري والانشطار رباعي القطب الكهربائي)، حيث ينتج عن الاسترخاء السريع جداً ($\tau \leq 10^{-10}$) أطياف بدون انشطار مغناطيسي فائق الدقة أي بثنائي خط (دوبلتيين) امتصاص. نظراً للتأثير المتبادل رباعي القطب يظهر، أن الأطياف تحتوي على ثنائيات خط لا تناظرية. بالنهاية تمت دراسة تحليلية كمية لمتحولات ميوسباورية لأطياف سباتك Fe/Si .

الكلمات المفتاحية: الانزياح الإيزوميري -الانشطار رباعي القطب- أطياف موسباورية
- تحولات السبين - حالة مرتفعة السبين - حالة منخفضة السبين - ديناميكيات التوازن.

Dynamic study of spin state conversions In some iron complexes using Mossbauer spectroscopy

Dr. MUSTAFA Dilo

University of Al-Baath –Faculty of Science –Dept, of Physics

Abstract

- The dynamics of spin conversions for some iron compounds as function of concentration and temperature changes were studied using Mössbauer spectroscopy. Therefore, the HS \rightleftharpoons LS equilibrium dynamics of Fe/Si were studied by Meossbauer relaxation spectra as a function of the percentage change of iron. It was found that the dependence of the spin shifts of the iron content (percentage concentration) in the compound corresponds to the dependence of the spin conversions with the change in temperature. It was shown that both Fe (II) and Fe (III) in the compounds can be distinguished in this case by Mossbauer parameters (isomeric shift and electric quadrupole splitting), where very fast relaxation ($\tau \leq 10^{-10}$) results in spectra without superfine magnetic splitting i.e. with a Line or two absorption depending on the interaction of the quadrupole. At the end, a quantitative analytical study of the Mossbauer parameters of the spectra of a Fe/Si alloys was done.

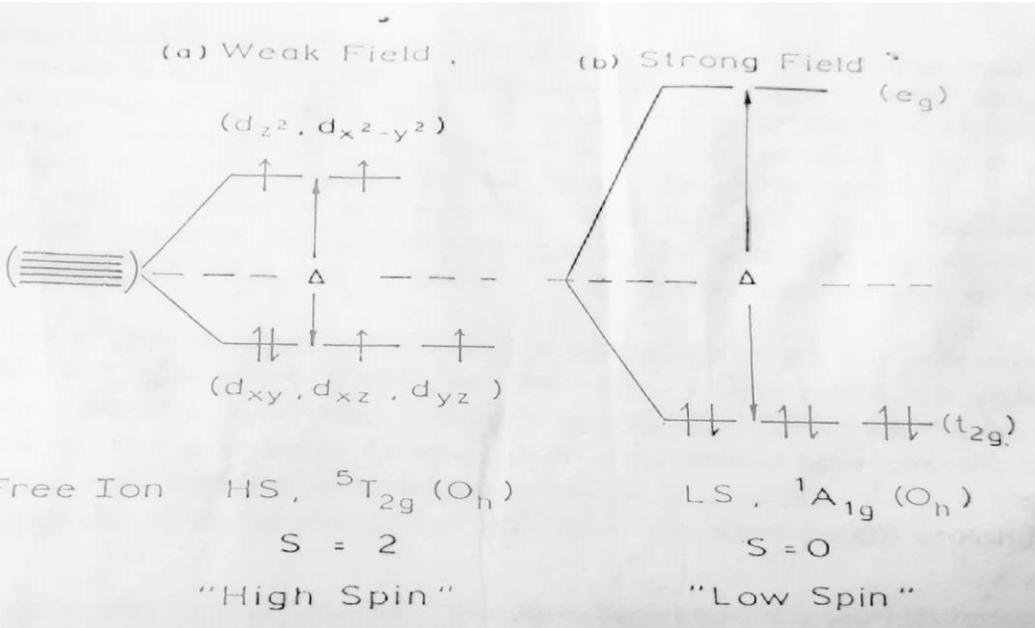
الهدف من البحث (Aim of research) :

- 1-دراسة ديناميكية تحولات السبين كتابع لتركيز Fe/Si باستخدام مطيافية ميوسباور .
الحديد في الخلائط
- 2- دراسة ديناميكية التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة أطياف استرخاء ميوسباور .
- 3- دراسة ديناميكية تحولات السبين كتابع لدرجة الحرارة لمركبات حديد أخرى باستخدام مطيافية ميوسباور

مقدمة

لنعبر عن ايون الحديد Fe^{2+} الذي يوافق التركيب الالكتروني $3d^6$ بالشكل (1). يتم ترتيب الالكترونات في الايون الحر حسب قاعدة هوند الأولى. وبالتالي فإن حالة السبين هي حالة سبين مكممة. تنقسم المدارات الخمسة في مركبات ثمانية الوجوه إلى ثلاثة مدارات t_{2g} وإلى مدارين e_g . إذا كانت قوة حقل المرتبطة صغيرة بما يكفي فإن الالكترونات تبقى شاغلة المدارات حسب قاعدة هوند الأولى (ش 1-a). بالتالي تسمى هذه الحالة عالية السبين HS. من ناحية أخرى في مركبات الحديد ذات مرتببات قوية، تحدث انقسامات (انشطارات) أكبر طاقة Δ ، حيث يتم تفضيل ترتيب جميع الالكترونات الموجودة في المدارات t_{2g} بقوة (ش 1-b)، على الرغم من زيادة طاقة التأثير المتبادل الالكتروني. وفي هذه الحالة جميع الالكترونات متزاوجة وبالتالي تسمى هذه الحالة منخفضة السبين LS [1]. من المعلوم أن مركبات الحديد تتمثل بأيونات Fe^{2+} بارامغناطيسية محاطة بمرتببات عضوية أو لا عضوية. وتظهر بعض هذه المركبات مغناطيسية فائقة تحت درجات حرارة معينة. لدراسة مثل هذه المركبات استخدمت عدة تقنيات طيفية مختلفة [2-6]. ولكن أصبحت المطيافية الميوسباورية الطريقة المستخدمة على نطاق واسع لدراسة مركبات الحديد منها الأطوار الصلبة والسبائك ومركبات ذات مرتببات عضوية ولا عضوية، حيث تسمح مطيافية ميوسباور بالحصول على معلومات

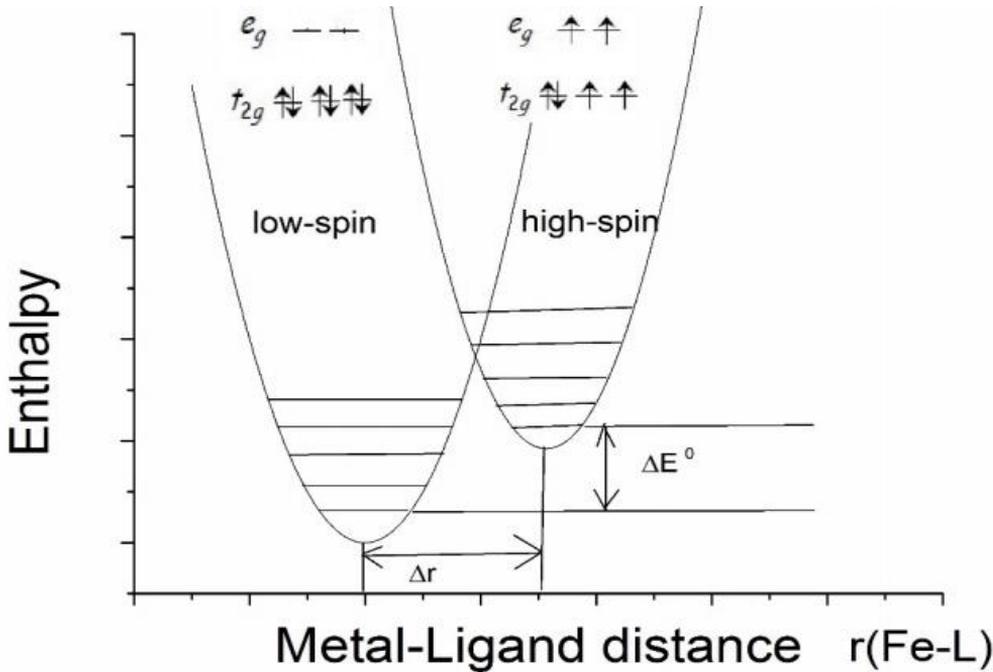
حول 1- حالة أكسدة المعدن 2- حالة السبين 3- الترتيب البنيوي لذرة الحديد المركزية 4- وجود أو عدم وجود حقول مغناطيسية فائقة الدقة. وقد تبين أنه يمكن ملاحظة استرخاء السبين في مركبات الحديد. ولكن عموماً في مطيافية ميوسباور يفضل تقاى الاسترخاء عن طريق اختيار



الشكل (1) توزيع الإلكترونات على المدارات d الخمسة لـ Fe(II) في مركبات ثمانية و رباعية وجوه. في حثلي حقل مرتبطة ضعيف a وقوي b

الظروف التجريبية المناسبة مثل درجة الحرارة أو التركيز أو الحقل المطبق. إذا كان ذلك غير ممكناً، فإن عملية الاسترخاء يجب أن تؤخذ بالحسبان في بعض الحالات لأنها تشبه المعلومات الكمية المستخرجة من الطيف الفائقة الدقة. لذلك قدم العديد من الباحثين مثل (Afanasev) وآخرون قائمة من المركبات التي تظهر فيها عمليات الاسترخاء. وقد لاقت عملية الاسترخاء أهمية بالغة لأنها تشير إلى جميع أنواع الديناميكيات في جزيئات المواد الصلبة [9]. وقد يحصل انتقال السبين بالنسبة لأيون الحديد في مركبات ذات بنية رباعية الوجوه وثمانية الوجوه بالنسبة للذرة المركزية. وهذا يحدث عندما تكون حالة الأيون

منخفضة السبين LS فيتحول إلى حالة عالية السبين HS. وذلك عندما يتعرض مركب الحديد لفرق حراري بسيط أو للضغط أو للضوء المرئي أو تغيير في تركيز الحديد في المركب. يوضح الشكل (2) التوزيع التخطيبي للإلكترونات الموجودة على المدارات $3d$ Fe (II) في حالتين منخفضة السبين وعالية السبين ومنحنيات المحتوى الحراري المرتبطة بها مع تحديد المستويات الاهتزازية. عند درجات حرارة منخفضة تكون حالة الطاقة الكامنة الحرارية منخفضة ومن ثم حالة سبين منخفضة وهي الحالة الأكثر استقراراً. ولكن إذا تجاوزت درجة الحرارة قيمة معينة أو تجاوزت قيمة حقل المرتبطة المتعلقة بالتركيز حداً معين ستصبح البنية الإلكترونية في حالة سبين مرتفعة HS وهذه توافق حالة أكثر استقراراً ترموديناميكياً. إن انتقال السبين هو الظاهرة الجزيئية التي تعتمد على التأثيرات المتبادلة بين الجزيئات. وتشارك الشبكية البلورية بأكملها في عملية الانتقال السبيني بأيون الحديد المركزي.



الشكل (2) منحنيات المحتوى الحراري (الطاقة الكمونية الحرارية)

الخاصة بهم كتابع للمسافة بين الحديد والمرتبطة.

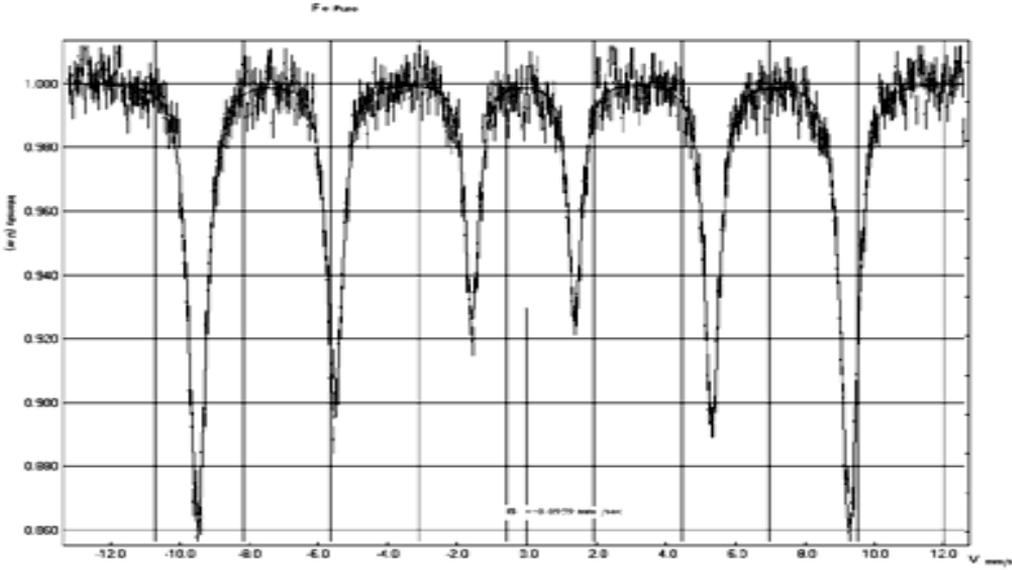
وقد لوحظ أن الترددات الاهتزازية لحالة LS أكبر من تلك لحالة HS. يحدث التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ إذا كان فرق الطاقة ΔE بين المستويات الاهتزازية الالكترونية لحالة HS و LS هو من مرتبة الطاقة الحرارية أو طاقة حقل المرتبطة. ومع ذلك فقد لوحظت في الحالة الصلبة بالإضافة الى ذلك أهمية طاقة التفاعل بين الجزيئات [1,10,11]. من وجهة النظر الجزيئية، أن التحولات $HS \rightleftharpoons LS$ هي انتقالات غير مشعة بين الحالات الالكترونية المختلفة. في هذه الحالة يحدث تغير العدد الكوانتي السبيني. وبالتالي يمكن تسمية تحول حالة السبين بالعبور الداخلي في المنظومة. ويعتبر التحليل الطيفي لأطياف ميوسباور هو الطريقة الأنسب لدراسة تحولات السبين في مركبات الحديد [12,13]. تبين أن كل من Fe (II) و Fe (III) في المركبات يمكن تمييزهما بمتحولات ميوسباورية (الانزياح الإيزوميري والانشطار رباعي القطب الكهربائي) حيث يكون الانزياح الإيزوميري الأخفض لمركبات الحديد منخفضة السبين LS في كل من Fe (II) و Fe (III) بينما تم العثور على انشطار رباعي القطب كهربائي ليكون أقل في مركبات الحديد الثنائي في حالة LS وأعلى في مركبات الحديد الثلاثي الموافقة لحالة LS بالمقارنة مع حالات HS [12]. تم في هذا العمل دراسة تبعية تحولات السبين للتركيز لخلائط Fe/Si وتبعية تحولات السبين لدرجة الحرارة لمركبات حديد أخرى من أجل المقارنة. في بعض الحالات، تتأثر أشكال خطوط أطياف ميوسباور بديناميكيات التوازن. عندئذ يمكن تحديد ثوابت النسبة عن طريق تحليل شكل الخط. سيتم مناقشة بحث ديناميكيات التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ عن طريق تحليل شكل خط أطياف ميوسباور.

دراسة ديناميكيات التوازن $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة أطياف استرخاء ميوسباور

تتميز ديناميكيات التوازن بثابتي نسبة، k_{HL} لأجل التحول $HS \rightarrow LS$ و k_{LH} لأجل $LS \rightarrow HS$ تخضع ثوابت النسبة الى توازن منفصل

$$Y_H k_{HL} = (1 - Y_H) k_{LH} \quad (1)$$

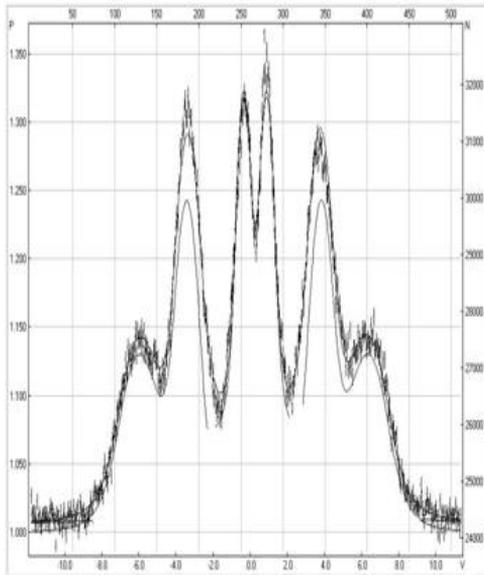
حيث γ_H هو جزء من الجزيئات في الحالة HS. إذا أصبحت نسبة الاسترخاء، k التي هي مجموع k_{HL} و k_{LH} ، مقارنة مع عكس عمر نواة مثارة لـ ^{57}Fe ($\tau_N \approx 10^{-7}\text{s}$)، فإنها تنتج أطياف استرخاء ميوسباور. يظهر طيف ميوسباور ^{57}Fe لأجل $\tau \geq 5 \times 10^{-8}$ سداسي الخط الطيفي بقمم حادة نسبياً كما موضح بالشكل (3).



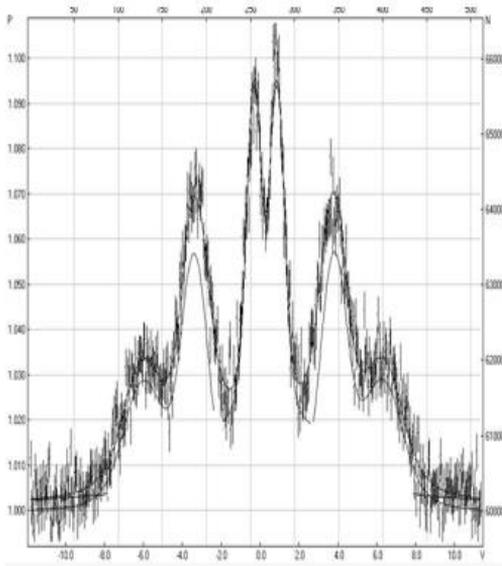
الشكل (3)

لأجل $10^{-9} \leq \tau \leq 10^{-8}$ s تحتوي أطياف ميوسباور ^{57}Fe على خطوط عريضة جداً وينهار الانشطار المغناطيسي الفائق الدقة إلى حد ما. وينتج عن الاسترخاء السريع جداً ($\tau \leq 10^{-10}$) أطياف بدون انشطار مغناطيسي فائق الدقة أي بخط أو خطي امتصاص اعتماداً على التأثير المتبادل رباعي القطب [14]. وهذه هي نتيجة تغير التأثير المتبادل الكهربائي الفائق النعومة الذي يوافق تحول تبادلي للحالة السبينية. تظهر ميزات أطياف الاسترخاء $HS \rightleftharpoons LS$ بواسطة بعض أطياف الميوسباورية. يتم تحديد الأشكال الطيفية من خلال مقدار نسبة الاسترخاء k بالمقارنة مع تغير ترددات الرنين $\Delta\omega$ في الحالتين HS و LS. إذا كان $k \ll \Delta\omega$ أصغر بكثير من $\Delta\omega$ فيتم عموماً الحصول على ثنائي

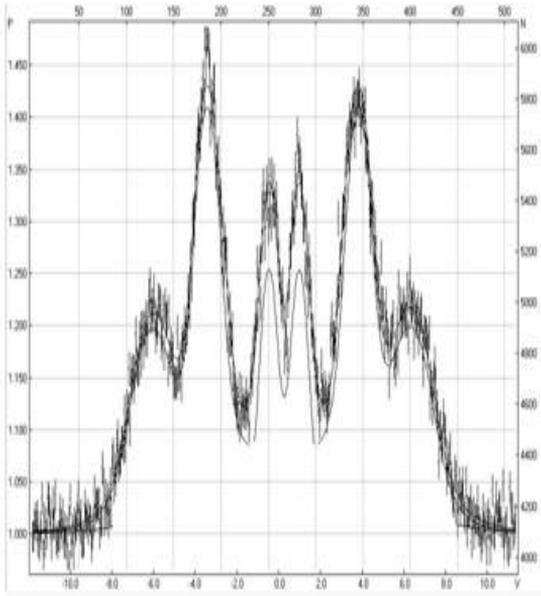
خط (دوبليتتين) اثنين متغيرين وثالث لا متغير ذات شدة نسبياً صغيرة، أما بالنسبة لثنائي الخط المتغيرين أحدهما به انشطار رباعي قطب كبير وهو نموذجي لـ (III) Fe في الحالة HS ذات شدة منخفضة والآخر انشطار رباعي قطب صغير وهو نموذجي لـ (III) Fe في الحالة LS ذات شدة عالية (ش4-a). هذا في حالة تركيز مئوي للحديد عالي. من ناحية أخرى إذا كان $K \gg \Delta\omega$ فان نواة ميوسباور تلاحظ فقط متوسط نسبة التأثير المتبادل فوق الدقيق ويحدث تغير في ثنائي الخط حيث ان ثنائي الخط ذات انشطار رباعي قطب كبير شدته تزداد وبالتالي مساحته النسبية تزداد على حساب تناقص الشدة والمساحة النسبية لثنائي الخط ذي انشطار رباعي قطب صغير (ش4-d). وهذه توافق حالة تركيز مئوي أقل للحديد. إذا كان $k \sim \Delta\omega$ أي لهما مرتبة واحدة، يتم العثور على تأثيرات الاسترخاء النموذجية، حيث ان ثنائي الخط ذي انشطار رباعي قطب كبير تتزايد شدته على حساب تناقص شدة ثنائي الخط ذي انشطار رباعي القطب صغير (ش3-b,c)). وعندها التركيز المئوي يتناقص تدريجياً. السمة المميزة جداً لأطياف استرخاء الحديد $HS \Leftrightarrow LS$ هي عدم تناظر عرض الخط الطيفي في مجال معين من قيم k (ش3(a-d)). كما في حالة التأثير المتبادل رباعي القطب.



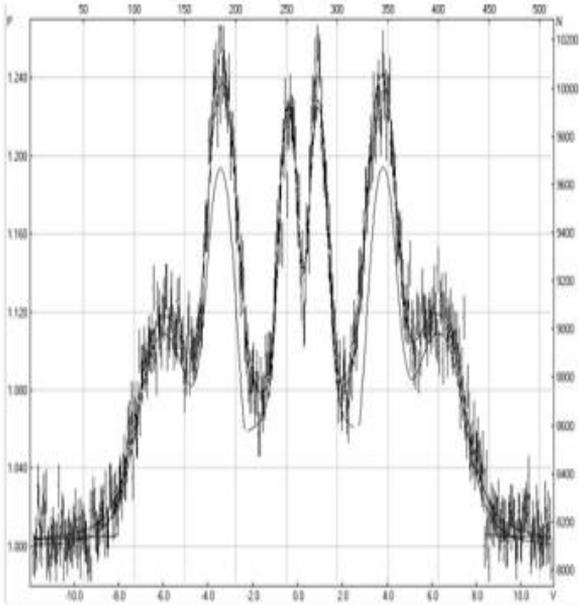
a



b



C



d

الشكل (4) أطياف ميوسباور لسبائك Fe/Si

نتائج مطيافية ميوسباور لمركبات حديد أخرى:

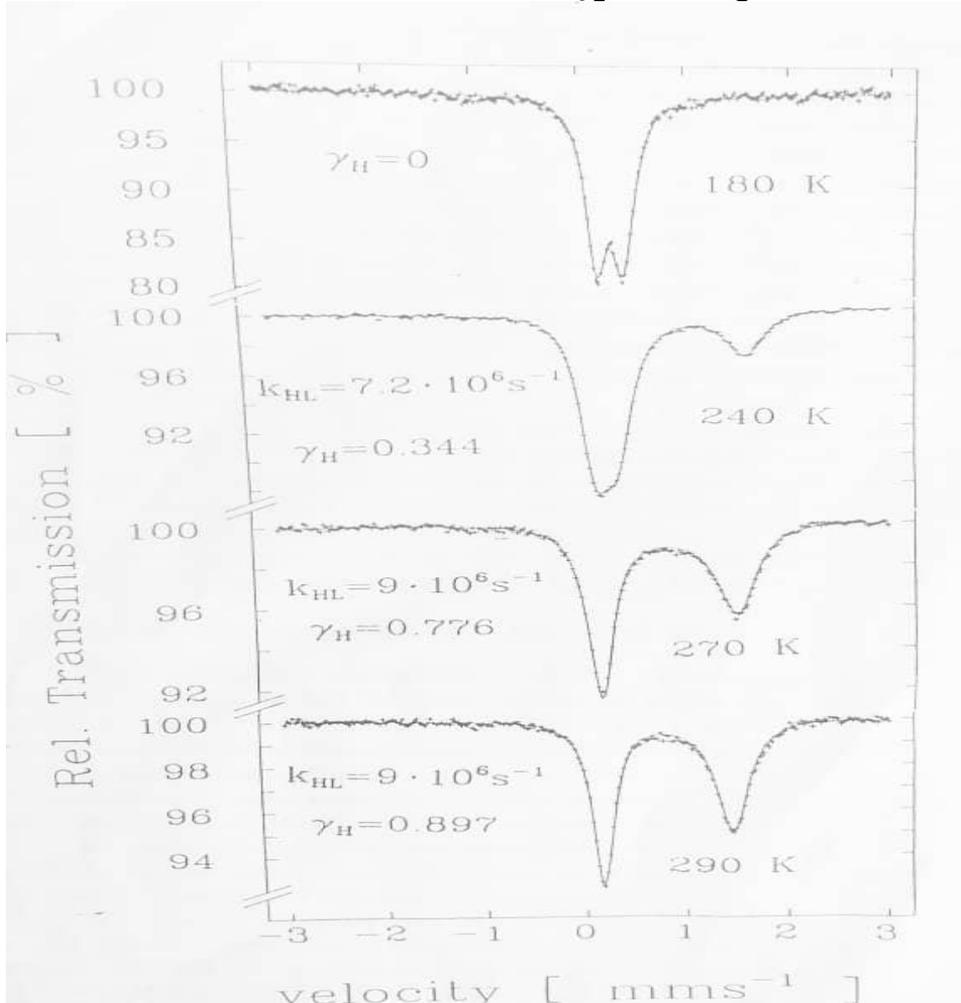
تمت دراسة تبعية تحولات السبين لدرجة الحرارة لأجل مركب الحديد (II) بمرتبطة ثنائية السن (2-أمينوميتيل بيريدين) [1]. يتضح من الشكل (5) أن الطيف عند الدرجة 180k يتميز بثنائي خط للحالة HS وخط أحادي ضيق للحالة LS. وهكذا لا يوجد تأثير متبادل رباعي القطب في الحالة LS. وتحت الدرجة 200k جميع خطوط التجاوب ضيقة ولا يمكن تحديد نسب الاسترخاء $HS \rightleftharpoons LS$ من خطوط أطيف ميوسباور الحادة. فوق الدرجة 200k يمكن ان تكون أفعال الاسترخاء موجودة. يظهر الطيف عند الدرجة 230k خط طيفي واسع، خصوصاً لأجل تجاوب LS، وعند الدرجة 250k لا يكون التجاوب LS محلاً، وعند الدرجة 270k فقط يوجد ثنائي خط ذات عرض خط طيفي لا متناظر نموذجي [15].

أن تحليل شكل خط أطيف ميوسباور محدد بعرض الخط الطبيعي الذي يتوافق مع ثابت النسبة $L^{-1} 10^7 s^{-1}$ في الحالة Fe^{57} . في الممارسة العملية ممكن دراسة العمليات الديناميكية ذات القيمة k التي تزيد تقريباً عن العدد $10^6 s^{-1}$. هذا هو سبب ان ديناميكيات توازن $HS \rightleftharpoons LS$ لا يمكن التحقيق فيها إلا فوق الدرجة 200k. يتم توفير إمكانية تحديد نسبة التحويلات $HS \rightarrow LS$ في درجات حرارة منخفضة من خلال انشغال الحالات HS المحثثة بالضوء. يظهر مبدأ توزيع سوياوات الطاقة في المخطط كما موضح بالشكل (6) [16]. يؤدي تشعيع المركب LS بالضوء بطول موجة مناسب الى مجموعة من حالات حقل المرتبطة المثارة للمركب LS. قد يؤدي العبور ضمن المنظومة عبر حالات ثلاثية الخط إلى انشغال الحالة HS. إذا كانت نسبة الاسترخاء $HS \rightarrow LS$ بطيئة بما يكفي، فتصبح حالة HS محصورة. في بعض الحالات يكون التحويل الكامل من الحالة LS إلى الحالة HS ممكناً. ويمكن أن يكون عمر الحالة المثارة HS من مرتبة أيام على الأقل. يسمى هذا التأثير الذي اكتشفه ديكارتس فعل (LIESST= Light Induced Excited Spin State Trapping) (LIESST= الضوء الناجم عن محاصرة حالة السبين المحرض) [17].

في الحقيقة، أن زيادة محتوى الحديد والكسر LS تعادل تغير الضغط الداخلي الذي يمكن حسابه من نظرية المرونة [18]. ولكن بما أن تغير الضغط الداخلي يوافق ترموديناميكياً تغير درجة حرارة المنظومة، فإن زيادة محتوى الحديد والكسر LS تعادل تغير درجة حرارة المنظومة وهذا بدوره يتناسب مع تغير الحجم ΔV_c المرافق لتحول حالة السبين وإلى الكسر $\gamma_L \downarrow$ LS ولمحتوى الحديد x . وبما أن

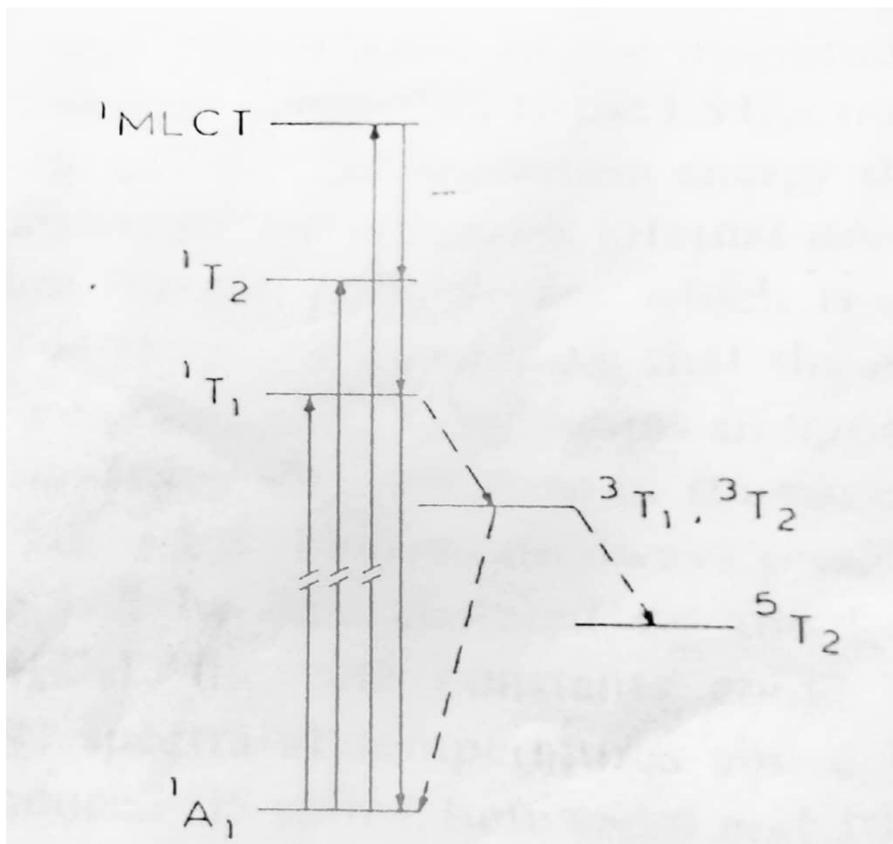
$$\Delta H^\ddagger(P) = \Delta H^\ddagger(0) + P\Delta V^\ddagger$$

فإن طاقة التنشيط تتبع خطياً لكل γ_L و x .



الشكل (5) أطيف ميوسباور لمركبات الحديد (II) بمرتبة ثنائية السن

(2-أمينوميتيل بيريدين) تبعاً لدرجة الحرارة



الشكل (6) مخطط توزيع سويات الطاقة لمركبات الحديد عند

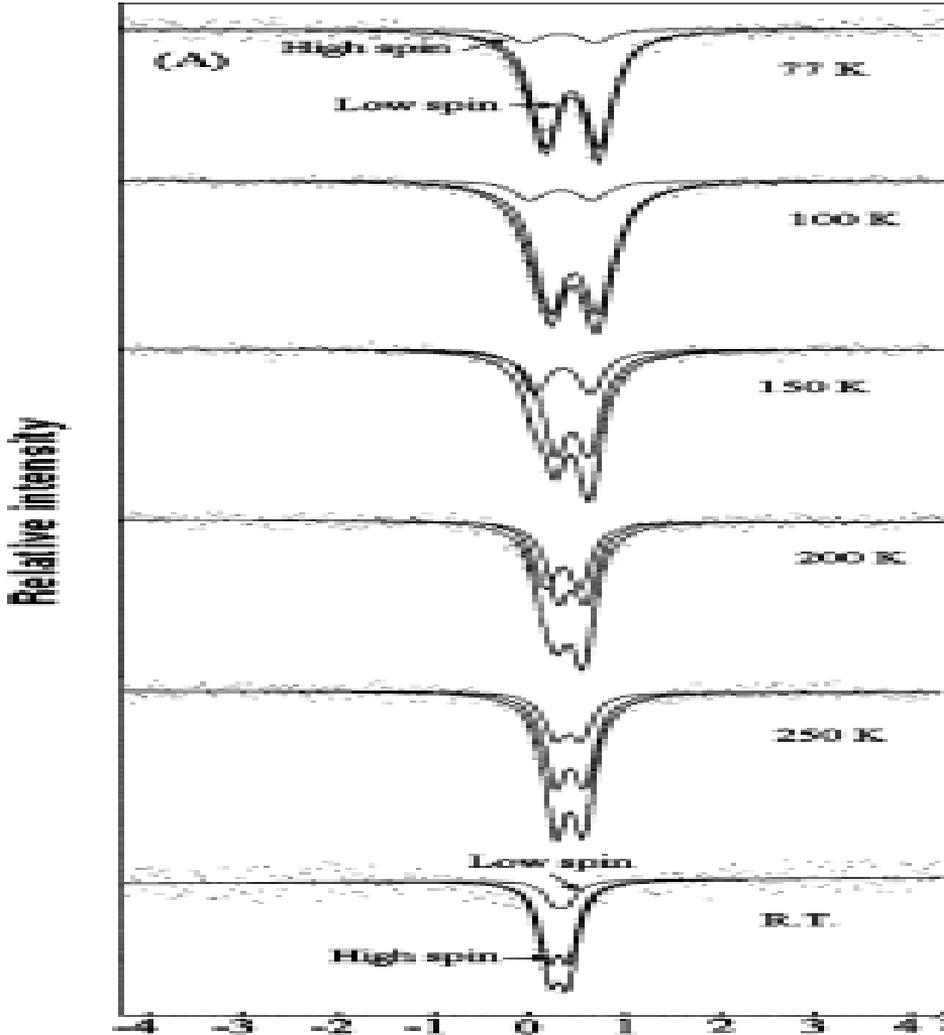
تعرضه لتحريض خارجي يوافق تحريض ميوسباوري

لقد أظهرت دراسة تحول السبين كتاب لدرجة حرارة مركبات الحديد الثلاثي بمرتبطة $\text{tris}(\text{N,N-dialkyldithiocarbamate})$ الذي يعرف بالصيغة $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3]$ [19]. إن أطياف ميوسباور تعرض بالشكل (7) أن للمركب ثنائي خط طيفي لا متناظر في درجة حرارة الغرفة الذي يمكن تحليله الى خطين طيفيين (دوبليتين) يوافقان للحالتين HS و LS. عند انخفاض درجة الحرارة الى 77K، فإن طبيعة اللاتناظر لثنائي الخط تبقى نفسها إلا أنها تصبح أكثر تناظراً في بعض الحالات. على أساس مساحات ثنائيات الخط الطيفي لكل من الحالتين HS و LS. تم الحصول على قيم الانزياح الإيزوميري لكتا حالتي سبين تقريباً لنفس المرتبة على أنها ضمن

المجال $(0.22 - 0.63 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ لأجل الحالة LS، المقارنة مع $(0.22 - 0.54 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$

لأجل الحالة HS بسبب طبيعة الرابطة التساهمية. إن قيم الانشطار رباعي

القطب ΔE_q لحالة LS هي ضمن المجال $(0.24 - 0.78 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$ أما من أجل الحالة HS فهي ضمن المجال $(0.34 - 1.12 \text{cm}^{-1})$.



الشكل (7) أطيف ميوسباور لمركبات الحديد (III) بمرتبطة

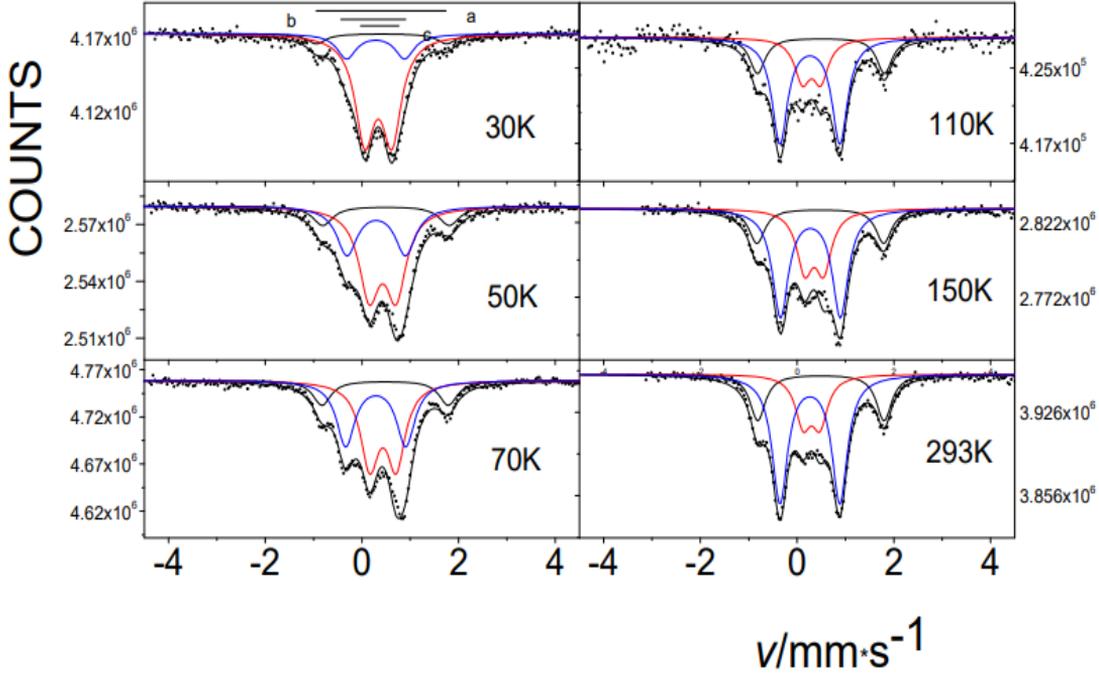
$\text{tris}(\text{N,N-dialkyldithiocarbamate})$ تبعاً لدرجة الحرارة

وقد تم ملاحظة تبعية تحول السبين لدرجة الحرارة لمركبات فثالوسيانين Fe

β - (II) المؤكسج [20]،

حيث أن هذه العملية موضحة في سلسلة أطيف ميوسباور المترابطة في الشكل (8). عند ارتفاع درجة الحرارة من الدرجة 30k الى الدرجة 293k تنخفض المساحة النسبية لمكون السبين المنخفض LS وتزداد المساحة النسبية لمكون السبين المرتفع HS. وتبين فيما بعد أن تحول السبين كتابع لدرجة الحرارة يوافق الانتقال بين المركبات

المؤكسدة لفتالوسيانين الحديد حيث أن الأوكسجين مدمج بين طبقات المركب الأولي [21]. يظهر هذا في أطيف ميوسباور المعروضة في الشكل (8) حيث تظهر الزيادة التدريجية في المكون b على حساب المكون a مع زيادة درجة الحرارة. وهكذا أظهرت أطيف ميوسباور المتغيرة مع درجة الحرارة انه مع زيادة درجة الحرارة تحولت المركبات ذات السبين المنخفض الى مركبات ذات سبين مرتفع [21].



الشكل (8) أطياف ميوسباور لمركبات الحديد (II) بمرتبة

فتالوسيانين تبعاً لدرجة الحرارة

تحليل كمي لمتحولات ميوسباورية لأطياف سبائك Fe/Si

تبين ان التحليل الكمي الشامل لأطياف ميوسباور ضروري. إن معدل العد $N(v)$ عموماً يعطى بالعلاقة

$$N(v) = N(\infty) \left[1 - \frac{f_s N_c(\infty) (1 - T(v))}{N(\infty)} \right] \quad (2)$$

حيث $N(\infty)$ هي الخط الأساسي و $N_c(\infty)$ هو الخط الأساسي المصحح للخلفية.

ولدينا تكامل التحول بسماكة ماص فعالة t_{eff} ومقطع عرضي طبيعي لعملية

الامتصاص $A(\omega) = \sigma(\omega)/\sigma_0$ يعطى بالشكل:

$$T(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \cdot \exp(-t_{eff} A(\omega)) d\omega \quad (3)$$

من اجل تأثيرات الخط الظاهري المتسع، تم وصف تابع المنبع $S(\omega)$ من خلال ملف Voigt (جمع تابعي لورنتزيان مع غاو سيان). تم تقريب تابع Voigt بواسطة المعادلة التربيعية بالشكل

$$S(\omega) = \Gamma_v/2 \left[\alpha\omega^2 + \frac{(1-\alpha)\omega^4}{(P_v/2)^2} + \left(\frac{\Gamma_v}{2}\right)^2 \right]^{-1} \quad (4)$$

حيث Γ_v هي عرض الخط الطيفي لملف Voigt و α -معامل التشكيل. تتعين α و Γ_v بالنسبة لنتروبروسيد الصوديوم للسماكة الفعالة المعروفة الموافقة لـ $\alpha = 0.985$ و $\Gamma_v = 0.14 \text{ mm.s}^{-1}$. يحسب المقطع العرضي $\sigma(\omega)$ كمجموع لورنتزيان مع عرض الخط الطبيعي. وقد لوحظت انحرافات بين الاطياف التجريبية والنظرية الميوسباورية وتنشأ هذه الانحرافات من ديناميكيات التوازن $HS \leftrightarrow LS$ [22]. لتبسيط مسألة استرخاء رباعي قطب - رباعي قطب تم افتراض نفس جمل المحاور الرئيسية والمتحولات اللا تناظرية المتساوية لأجل HS و LS لمجموعات وظيفية واسعة. وهذا هو نموذج تعديل تردد نقي [23] ويمكن حساب $\sigma(\omega)$ تحليليا حسب العلاقة:

$$\sigma(\omega) = \frac{\Gamma\sigma_0 \text{Re}(G_+ + G_-)}{2} \quad (5)$$

مع:

$$G^\pm = \frac{\gamma_H(p + i\hbar\omega_L^\pm + k_{LH} + k_{HL}) + (1 - \gamma_H)(p + i\hbar\omega_H^\pm + k_{LH} + k_{HL})}{(p + i\hbar\omega_L^\pm + k_{HL})(p + i\hbar\omega_L^\pm + k_{LH}) - k_{HL}k_{LH}} \quad (6)$$

و

$$\left(p = \frac{\Gamma}{2} - i\hbar\omega\right)$$

حيث γ_H هي المعامل الذي تم حسابه من السماكة الفعالة من خلال النسبة $t_{eff}^H/t_{eff}(\text{tot})$ بافتراض ان عوامل f للمركبات LS و HS. ان النسبة ثوابت k_{HL} و k_{LH} تحقق التوازن المنفصل حسب العلاقة (1) إن الطاقات الفائقة الدقة يتم تحديدها من خلال الإنزياحات الإيزوميرية δ والانشطارات رباعية القطب ΔE_q وإشارات المركبة الرئيسية (V_{zz}) لمجموعات وظيفية واسعة بالعلاقة الآتية:

$$E = \hbar\omega^{\pm} = \delta \pm \frac{\Delta E q \cdot \text{Sign}(V_{zz})}{2} , \quad (6)$$

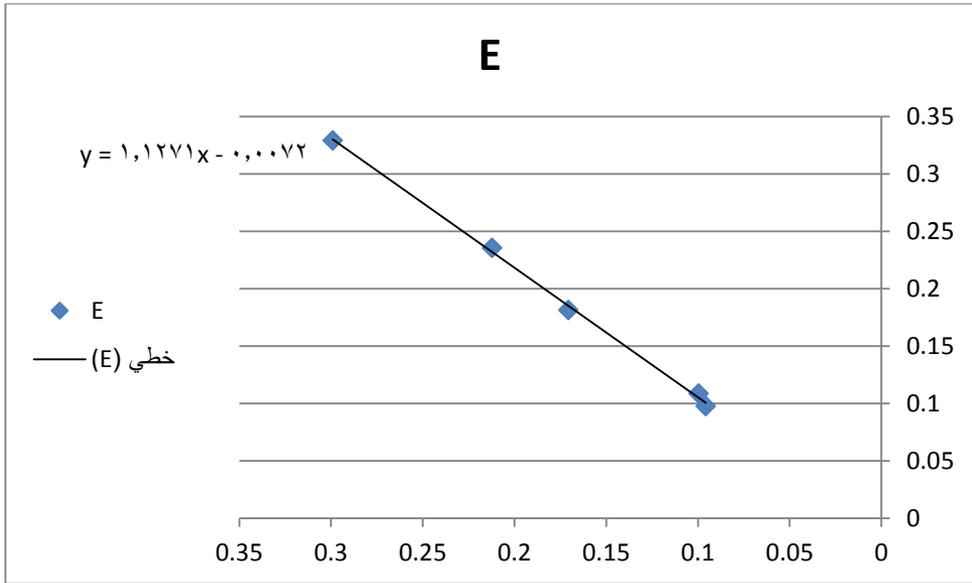
اعتماداً على هذه العلاقة (6) يمكن حساب طاقة التنشيط E لخلائط Fe/Si باستخدام متحولات أطيف ميوسباور لسبائك Fe/Si الواردة في الجدول 1 .
الجدول (1)

| Concentrations of Fe% | H(Or) | δ (mm/sec) | $\Delta E q$ (mm/sec) |
|-----------------------|--------|-------------------|-----------------------|
| 100 | 581.83 | 0.0956 | 0.00454 |
| 86 | 383.75 | 0.0996 | -0.01812 |
| 80 | 385.19 | 0.1706 | -0.0219 |
| 70 | 384.47 | 0.2122 | -0.04657 |
| 60 | 388.36 | 0.2991 | -0.06021 |

حيث يمكن ان نحصل على قيم E مختلفة تبعاً لتركيز الحديد في الخلائط و متحولات أطيف ميوسباور الموافقة لها. و ذلك يمكن وضع قيم طاقة التنشيط E كما في الجدول 2
الجدول (2)

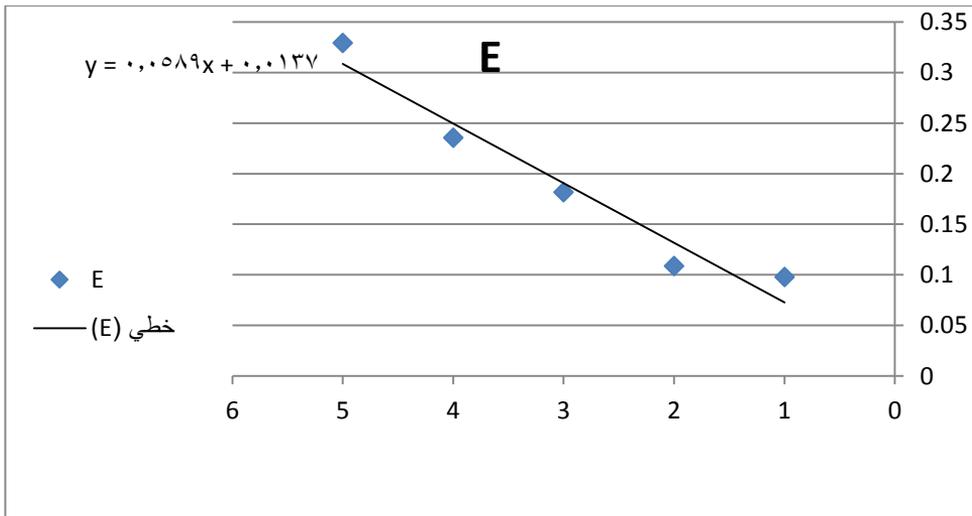
| E | Concentrations of Fe% | δ (mm/sec) | $\Delta E q$ (mm/sec) |
|----------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
| 0.09787 | 100 | 0.0956 | 0.00454 |
| 0.10866 | 86 | 0.0996 | -0.01812 |
| 0.18155 | 80 | 0.1706 | -0.0219 |
| 0.23548 | 70 | 0.2122 | -0.04657 |
| 0.329205 | 60 | 0.2991 | -0.06021 |

يمكن تمثيل هذه النتائج E كتابع لـ δ حيث نحصل على الخط البياني وفق الشكل (8)
أي E تتبع خطياً لـ δ .



الشكل (9) $E = f(\text{?})$

عند التمثيل البياني لـ E كتابع لـ ΔE_q نحصل أيضا على معادلة مستقيم أي ان العلاقة خطية كما في الشكل (10).



الشكل (9) $E = f(\Delta E_q)$

الاستنتاجات

- 1- ينتج عن الاسترخاء السريع جداً ($\tau \leq 10^{-10}$) أطيف مميزة بثنائيي خط اعتماداً على التأثير المتبادل رباعي القطب، أي نتيجة تغير التأثير المتبادل الكهربائي الفائق النعومة الذي يوافق تحول تبادلي للحالة السبينية.
- 2- تبين أن زيادة محتوى الحديد (التركيز المئوي) والكسر LS تعادل تغير درجة حرارة المنظومة وهذا بدوره يتناسب مع تغير الحجم ΔV_c المرافق لتحول حالة السبين وإلى الكسر γ_L لـ LS ولمحتوى الحديد x .
- 3- العبور ضمن المنظومة عبر حالات ثلاثية الخط إلى انشغال الحالة HS كما في الشكل (6).
- 4- إذا كانت نسبة الاسترخاء $LS \rightarrow HS$ بطيئة بما يكفي، فتصبح حالة HS محصورة. ويمكن أن يكون عمر الحالة المثارة HS من مرتبة أيام على الأقل.
- 5- ظهر أن أطيف مركبات الحديد Fe(II,III) المدروسة تحتوي على ثنائيات خط لانتاظرية.
- 6- تبين أن طاقة التنشيط E لسبائك Fe/Si تتبع خطياً لكل من الانزياح الايزوميري □ والانشطار رباعي القطب ΔE_q .

المراجع – Reference

- 1-Dynamics of spin state conversion processes in the solid state. P. Adler, A. Hauser. Johannes Gutenberg university D-6500 Mainz, FRG (1989).
2. Cianchi, L.; Del Giallo, F.; Lantieri, M.; Moretti, P.; Spina, G.; Caneschi, A. Spin dynamics of the magnetic dimer [Fe(OMe)(dpm)₂]₂ studied using Mössbauer spectroscopy. Phys. Rev. 2004, B69, 014418. [CrossRef]
3. Cianchi, L.; Del Giallo, F.; Lantieri, M.; Moretti, P.; Spina, G. Study of the [Fe(OMe)(dpm)₂]₂ dimer in the presence of a magnetic field by using Mössbauer spectroscopy. Hyperfine Interact. 2006, 168, 1115. [CrossRef]
4. Zadrozny, J.M.; Xiao, D.J.; Atanasov, M.; Long, G.J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J.R. Magnetic blocking in a linear iron(II) complex. Nat. Chem. 2013.
5. Abbas, G.; Lan, Y.; Mereacre, V.; Wernsdorfer, W.; Clerac, R.; Buth, G.; Sougrati, M.T.; Grandjean, F.; Long, G.J.; Anson, C.E.; et al. Magnetic and ⁵⁷Fe Mössbauer Study of the Single Molecule Magnet Behavior of a Dy₃Fe₇ Coordination Cluster. Inorg. Chem. 2009, 48, 9345–9355. [CrossRef]
6. Molins, E.; Gich, M.; Tejada, J.; Grenèche J., M.; Macià, F. Zero-field quantum tunneling relaxation of the molecular spin in Fe₈ observed by ⁵⁷Fe Mössbauer spectrometry. Europhys. Lett. 2014, 108, 47004. [CrossRef]

7. Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Nagy, S.; Nomura, K. Mössbauer Spectroscopy. In Handbook of Nuclear Chemistry; Vértes, A., Nagy, S., Klencsár, Z., Lovas, R., Rösch, F., Eds.; Springer: New York, NY, USA; Heidelberg, Germany, 2011.
8. Gütlich, P.; Eckhard, B.; Trautwein, A.X. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry; Springer: New York, NY, USA, 2011.
- 9-High-Spin + Low-Spin Relaxation in (Fe(bpp)₂)(CF₃SO₃)₂·H₂O after LIESST and Thermal Spin-State Trapping-Dynamics of Spin Transition versus Dynamics of Phase Transition T. Buchen,” P. Gütlich, K. H. Sugiyarto, and H. A. Goodwin Dedicated to Professor Gerhard Herberich on the occasion of his 60th birthday(1996).
10. Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M.A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. Nature 1993, 365, 141–143. [CrossRef]
11. Coronado, E. Molecular magnetism: From chemical design to spin control in molecules, materials and devices. Nat. Rev. Mater. 2019. [CrossRef]
12. Gütlich, P. Spin crossover in iron(II)-complexes. In Metal Complexes. Structure and Bonding; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1981.
13. Dézsi, I.; Molnár, B.; Tarnóczy, T.; Tompa, K. On the magnetic behaviour of iron(II)-bis-(1,10 phenantroline)-thiocyanate between –190° and 30°. C. J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, 29, 2486. [CrossRef]

14. M.I.Oshtrakh, Study of the relationship of small variations of the molecular structure and the iron state in iron containing proteins by Mössbauer spectroscopy: biomedical approach, *Spectrochimica Acta Part A*, vol.60 (2004), 217–234.
15. M. Blume, *Phys. Rev*174(1968).
16. S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler and H. Spiering, *J. Chem. Commun.*(1984).
17. S. Decurtins, P. Gutlich H. Spiering and A. Hauser, *Chem. Phys. Lett* 105(1984).
18. A. Hauser, P. Gutlich and H. Spiering, *Inorg. Chem.*25(1986)
19. Mössbauer spectroscopic studies of spin crossover in tris(N, N-dialkyldithiocarbamate) iron (III) complexes A. N. Garg · Sonal Singhal· Kailash Chandra Published online: 2008 .
20. ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy as a Tool for Study of Spin States and Magnetic Interactions in Inorganic Chemistry. *Molecules* 2021, 26, 1062
21. Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Mylonakis, A.; Yin, H.; Wei, Y.; Kovács, K.; Kubuki, S.; Klencsár, Z.; Vértes, A.; Nath, A. Mössbauer study of oxygen adducts in solid Fe(II) phthalocyanines. *J. Phys. Conf. Ser.* 2010, 217, 12029. [CrossRef]
22. Mossbauer effect study of the temperature and pressure dependence of the singlet-quintet intersystem crossing

dynamics in an iron (II) spin crossover complex P. ADLER, H. SPIERING and P. GOTLICH Institut fiir Hyperfine Interactions 42 (1988) 1035-1038 1035

23. the protein dynamics to the review by Parak and Reinisch (1986) and Frauenfelder et al (1991).

حساب القيمة الدنيا والقيمة العظمى لسماكة طبقة

النيوترونات المحيطة بالنوى الثقيلة

أ.د. مفيد عباس * أ.د. محمد فاهود** هشام صقر***

□ الملخص □

تتألف النوى المتوسطة والثقيلة من لب يحوي نيوترونات وبروتونات يحيط بها طبقة من النيوترونات تشكل غلاف لهذه النوى. تتعلق سماكة الغلاف النيوتروني المحيط بالنواة بنوع N (العدد النيوتروني) هل هو even (زوجي) أم odd (فردية) وتكون سماكات الغلاف النيوتروني المحيط بالنوى من النوع even N أدنى منها من للنوى من النوع odd N بصورة عامة. تكون $N > Z$ لجميع نظائر العناصر $Z \geq 55$ حيث تتوضع النيوترونات بين البروتونات في اللب لتخفيف التدافع الكهربائي بين البروتونات وأما الزائد عن هذه المهمة فيشكل الغلاف النيوتروني الذي يحيط بالنواة ليمسك بالبروتونات الواقعة على سطح اللب الداخلي للنواة والتي تكون طاقة اقتلاعها سالبة، وهذا يعني طاقة تحرر، أي لا يمكن للنواة الاحتفاظ بها لولا الغلاف النيوتروني الذي يمسك بها ويمنعها من التحرر، ويجب أن يكون للغلاف النيوتروني قيمة دنيا من السماكة ليتمكن من الإمساك بالبروتونات الواقعة على سطح اللب وعلى العكس من ذلك تتناقص طاقة ارتباط النيوترونات كلما ابتعدت عن مركز النواة بحيث تصبح معدومة عند تجاوز بعدها لقيمة معينة لتتحرر بعدها، وعليه لا يمكن لسماكة الغلاف النيوتروني المحيط بنواة ما تجاوز قيمة معينة، تتعلق هذه القيمة بالعدد الذري Z حيث كلما زادت Z زادت القيمة العظمى الممكنة لسماكة الغلاف. تم في هذا العمل إيجاد طريقة لحساب القيمة الصغرى والقيمة العظمى لسماكة الغلاف النيوتروني المحيط بالنواة بتابعية Z لهذه النواة وبالتالي تحديد الحد الأدنى والأعلى لعدد النيوترونات التي يمكن لكل نواة الإمساك بها لكل قيمة Z .

الكلمات المفتاحية: نواة-نوكلينون- طبقة نيوترونية

*أستاذ- قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية

**أستاذ - قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية

***طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة تشرين-اللاذقية-سورية

Calculation of the Minimum and Maximum Value of the Thickness of Neutron Skin Surrounding Heavy Nuclei

Dr.Mufid Abbas* Dr. Mohamd Fahood** Hisham Saker***

□ Abstract □

The medium and heavy nuclei consist of a core containing protons and neutrons surrounding by a layer of neutrons that form a skin for these nuclei. The thickness of the neutron skin surrounding the nucleus is related to the type of N (neutron number), is it even or odd. In general, the thickness of neutron skin surrounding the nuclei for even N type is lower than odd N type. $N > Z$ of all isotopes for all elements with $Z \geq 55$, the neutrons are placed between the protons in the core to reduce electrical repulsion between the protons. The excess of this task forms the neutron skin that surrounds the nucleus to catch the proton located on the surface of the inner core of the nucleus. Which their shedding energy is negative, that means liberated energy, and the nuclei cannot keep it without the neutron skin, which holds it and prevents it from liberating. The neutron skin must have a minimum thickness to be able to hold the protons on the surface of the core. On the contrary, the binding energy of neutrons decreases as they move away from the center of the nucleus so it becomes nil after exceeding a certain value, to be released later, therefore, the thickness of neutron skin surrounding a nucleus cannot exceed a certain value. This value is related to the atomic number, when the higher Z , the greater the maximum value for the thickness of the skin. In this work, a method was found to calculate the minimum and maximum value of the neutron skin surrounding the nucleus as function of Z of this nucleus, thus determining the minimum and maximum number of neutrons that a nucleus can hold for each value of Z .

Key Words :Nucleus– Nucleon – Neutronic Shell –

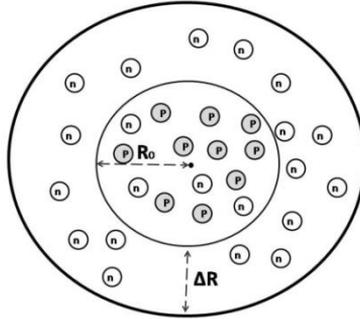
Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, *Professor
Lattakia, Syria

Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, *Professor
*Lattakia, Syria

***Postgraduate Student, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen
University, Lattakia, Syria

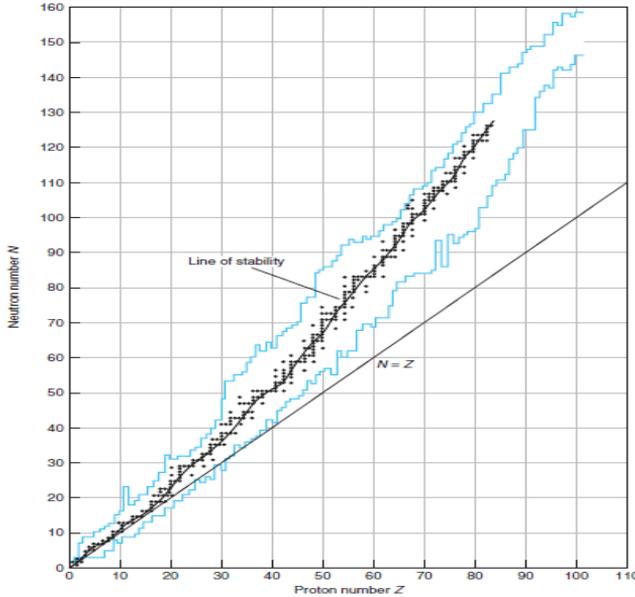
مقدمة

تتألف النوى المتوسطة والثقيلة من لب يحوي نيوترونات وبروتونات وغلاف يحوي نيوترونات فقط كما هو مبين تخطيطياً في الشكل (1) [1].



الشكل (1): شكل تخطيطي لنواة العناصر المتوسطة والثقيلة

تتزايد النسبة $\frac{N}{Z}$ مع زيادة Z ، وتكون قيمتها من أجل جميع النوى المتوسطة والثقيلة أكبر من الواحد. وحتى تكون النواة موجودة طبيعياً أو قابلة للإنتاج صناعياً يجب أن تقابل النسبة $\frac{N}{Z}$ نقطة واقعة ضمن جزيرة الاستقرار الموضحة في الشكل (2) [2].



الشكل (2): شكل بياني يوضح N بنابعية Z

يعزى السبب في زيادة النسبة $\frac{N}{Z}$ مع زيادة Z إلى أن زيادة Z تزيد من الدفع الكهربائي المطبق على كل بروتون وخاصة البروتونات الأبعد عن مركز النواة لأن الدفع الكهربائي المطبق على البروتون الواقع على سطح اللب يعطى بالعلاقة [4,3]:

$$E_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z-1)e^2}{(R-\Delta R)} \quad (1)$$

حيث e شحنة الالكترن، R نصف قطر النواة، و ΔR سماكة الطبقة النيوترونية المحيطة بالنواة. حيث لا يمكن للنوى الثقيلة والمتوسطة التواجد طبيعياً أو الإنتاج صناعياً إلا بوجود طبقة نيوترونية تحيط بالنواة لتمنع البروتونات من التحرر [6,5].

تعطى القيمة الوسطى \bar{E}_c للدفع الكهربائي المطبق على البروتون داخل النواة بالعلاقة [7] التالية:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{A} \frac{3Q^2}{20\pi\epsilon_0(R-\Delta R)} \quad (2)$$

حيث $Q = Ze$ هي شحنة النواة. و A هو العدد الكتلي.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يتعامل مع موضوع الغلاف النيوتروني المحيط بالنوى الثقيلة ودوره في استقرارها. وأما أهدافه فهي حساب الحد الأعلى والحد الأدنى لسماكة الغلاف النيوتروني وعلاقة كل منهما مع العدد الذري Z .

طرائق البحث ومواده:

أنجز هذا البحث نظرياً باستخدام بيانات وعلاقات من مراجع ورقية والكترونية كما أنجزت المخططات البيانية والمعادلات الموافقة باستخدام برنامجين حاسوبين هما:

(Excel & Matlab)

سماكة طبقة النيوترونات المحيطة بالنوى:

تعطى القيمة التقريبية لـ ΔR سماكة الغلاف النيوتروني المحيط بالنوى الثقيلة بالعلاقة [8] التالية:

$$\Delta R = (2.4 \pm 0.3) \times 10^{-15} \quad (3)$$

ويعطى نصف قطر اللب، للنوى الثقيلة، بالعلاقة [5] التالية :

$$R_0 = 1.08 \times 10^{-15} A^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

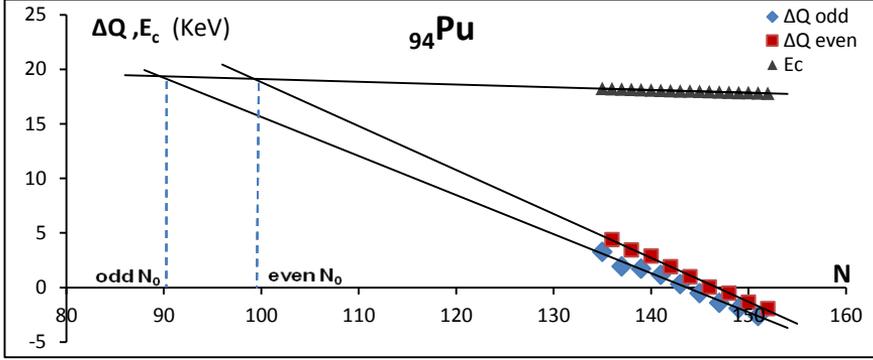
ويمكن حساب ΔR بالطريقة الأكثر دقة التالية [9]:

يطال الاقتلاع النوويون السطحي (الواقع على سطح النواة) في حال كان نيوترون، والنوكليون الأقرب إلى السطح (الواقع على سطح اللب الداخلي للنواة، أي على عمق ΔR من سطح النواة) في حال كان بروتون. لو كان كل من البروتون والنيوترون واقعين على سطح النواة لكانت Q_p (طاقة اقتلاع البروتون) أدنى من Q_n (طاقة اقتلاع النيوترون) بمقدار E_c (طاقة الدفع الكهربائي المطبق على البروتون) المعطاة بالعلاقة (1) ويمكن بالتالي كتابة العلاقة التالية :

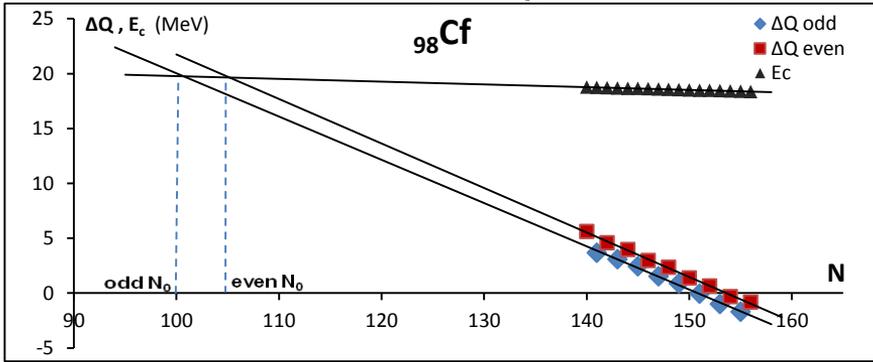
$$\Delta Q = Q_n - Q_p = E_c \quad (5)$$

لكن أظهرت الحسابات لجميع النوى المتوسطة والثقيلة الطبيعية منها والصناعية أن العلاقة (5) غير محققة، وإنما تكون دوماً $\Delta Q < E_c$ ويعزى السبب في ذلك إلى أن البروتونات لا تصل إلى السطح في توزعها وإنما تقع على أعماق معينة في أي من هذه النوى لذلك يجب إضافة الطاقة التي يفقدها البروتون عند اجتيازه المسافة ΔR (سماكة الغلاف النيوتروني) أثناء اقتلعه، حيث يتم تحديد ΔR سماكة الطبقة النيوترونية بالطريقة التالية : يظهر التمثيل البياني لكل من ΔQ و E_c بتابعية (N عدد النيوترونات) من أجل كل من العناصر $[94Pu]$ ، $[98Cf]$ ، $[102No]$ أن $\Delta Q = E_c$ من أجل قيمتين لـ N هما $even N_0$ ، $odd N_0$ إحداهما من أجل النوى $even N$ ، والآخرى من أجل النوى $odd N$ ، على الترتيب ويكون كل من البروتون والنيوترون المقتلعين واقعين على سطح النواة أي أن هاتين النواتين عاريتين من الغلاف النيوتروني أي تكون ΔR في كل منهما مساوية للصفر.

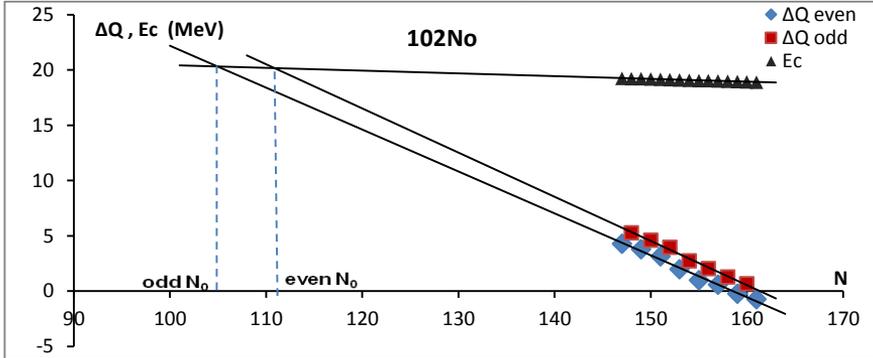
يتم تحديد كل من $even N_0$ ، $odd N_0$ بيانياً عن طريق تمثيل كل من ΔQ و E_c بيانياً بتابعية N لكل عنصر من أجل كل قيمة لـ Z فيتم الحصول على خطوط بيانية كتلك الموجودة على سبيل المثال في الأشكال $(3, a)$ ، $(3, b)$ ، $(3, c)$:



الشكل (3,a) : قيم كل من E_c و $\Delta Q = |Q_n - Q_p|$ بتابعة N لنظائر العنصر $[94Pu]$



الشكل (3,b) : قيم كل من E_c و $\Delta Q = |Q_n - Q_p|$ بتابعة N لنظائر العنصر $[98Cf]$



الشكل (3,c) : قيم كل من E_c و $\Delta Q = |Q_n - Q_p|$ بتابعة N لنظائر العنصر $[102No]$

تم تحديد $odd N_0$ ، $even N_0$ لكل من العناصر $Z \geq 92$ ويظهر الجدول (1) ذلك كما يظهر الجدول (1) أيضاً قيم $even R_0$ نصف قطر النواة المقابلة لـ $even N_0$ وكذلك قيم $odd R_0$ نصف قطر النواة المقابلة لـ $odd N_0$ لكل عنصر.

الجدول (1) : يتضمن قيم $even N_0, odd N_0, even R_0, odd R_0$ لكل من العناصر $Z \geq 92$

| العنصر | $even N_0$ | $odd N_0$ | $even R_0 \times 10^{-15}$ | $odd R_0 \times 10^{-15}$ |
|--------------|------------|-----------|----------------------------|---------------------------|
| ${}_{92}U$ | 94.2322 | 84.3761 | 6.8528 | 6.7297 |
| ${}_{93}Np$ | 102.2627 | 96.0525 | 6.9618 | 6.8872 |
| ${}_{94}Pu$ | 99.2021 | 89.5331 | 6.9372 | 6.8195 |
| ${}_{95}Am$ | 103.5749 | 97.8376 | 7.0009 | 6.9329 |
| ${}_{96}Cm$ | 102.1468 | 96.5439 | 6.9959 | 6.9293 |
| ${}_{97}Bk$ | 106.2750 | 102.6403 | 7.0557 | 7.0134 |
| ${}_{98}Cf$ | 105.1817 | 100.6852 | 7.0547 | 7.0022 |
| ${}_{99}Es$ | 109.2941 | 106.1599 | 7.1133 | 7.0775 |
| ${}_{100}Fm$ | 107.7229 | 102.5638 | 7.1068 | 7.0475 |
| ${}_{101}Md$ | 111.4254 | 108.6212 | 7.1601 | 7.1284 |
| ${}_{102}No$ | 110.9346 | 104.9960 | 7.1658 | 7.0985 |
| ${}_{103}Lr$ | 114.6508 | 110.6700 | 7.2183 | 7.1740 |
| ${}_{104}Rf$ | 111.9768 | 104.3043 | 7.1997 | 7.1135 |
| ${}_{105}Db$ | 115.4974 | 111.9573 | 7.2496 | 7.2106 |
| ${}_{106}Sg$ | 110.8764 | 107.5276 | 7.2097 | 7.1724 |
| ${}_{107}Bh$ | 118.5990 | 115.4799 | 7.3051 | 7.2713 |
| ${}_{108}Hs$ | 118.2619 | 114.7394 | 7.3123 | 7.2741 |
| ${}_{109}Mt$ | 125.1277 | 116.5048 | 7.3960 | 7.3041 |
| ${}_{110}Ds$ | 121.3810 | 119.4841 | 7.3670 | 7.3468 |
| ${}_{111}Rg$ | 123.6182 | 113.5800 | 7.4012 | 7.2941 |

حيث تم حساب كل من $even R_0, odd R_0$ من أجل كل قيمة لـ Z ، باستخدام العلاقتين التاليتين، على الترتيب :

$$even R_0 = 1.2 \times 10^{-15}(Z + even N_0) \quad (6)$$

$$odd R_0 = 1.2 \times 10^{-15}(Z + odd N_0) \quad (7)$$

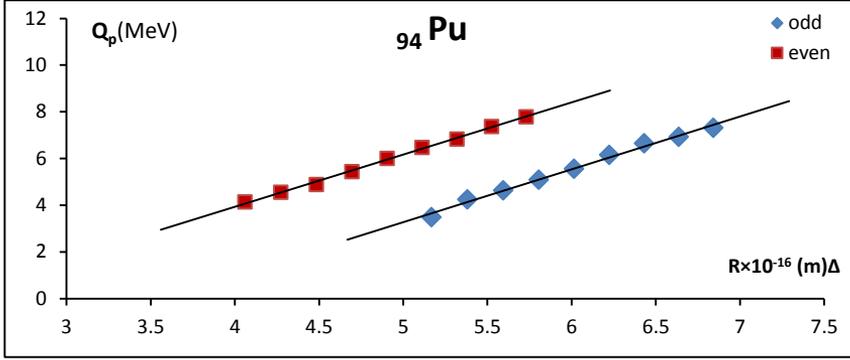
بعد تحديد $even R_0, odd R_0$ لكل عنصر يمكن تحديد ΔR سماكة الطبقة النيوترونية المحيطة بنواة من النوع $even N$ ضمن كل عنصر بالعلاقة التالية :

$$even \Delta R = R - even R_0 \quad (8)$$

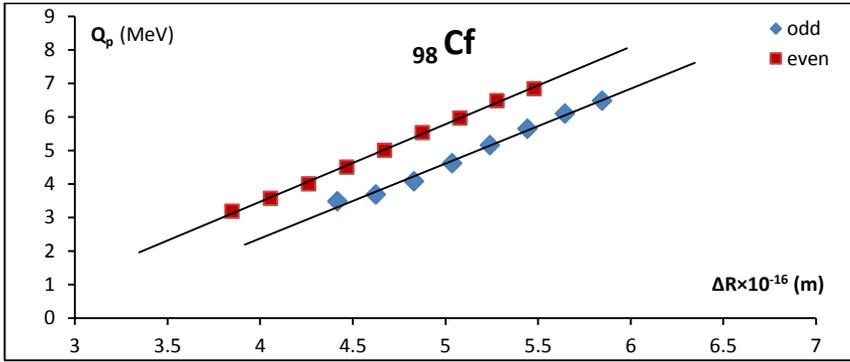
حيث R نصف قطر النواة المراد تحديد ΔR لها، وأما تحديد $odd \Delta R$ ، فبطريقة مشابهة لما سبق يعطى بالعلاقة التالية :

$$odd \Delta R = R - odd R_0 \quad (9)$$

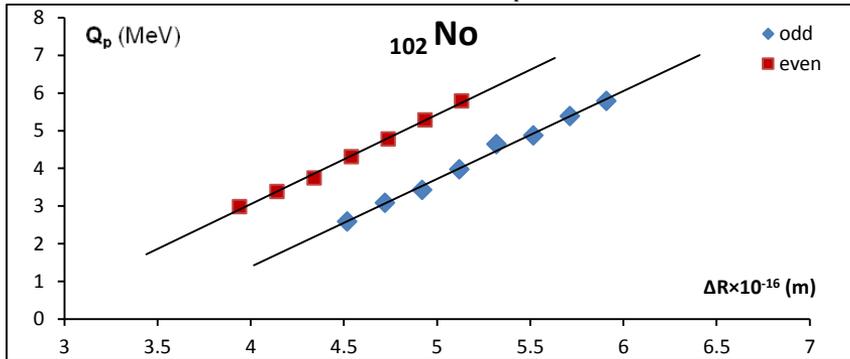
وتظهر الخطوط البيانية $Q_p = f(\Delta R)$ الموضحة في الشكل (4) تزايد Q_p مع زيادة ΔR بسبب زيادة الطاقة المصروفة (الضائعة) على اجتياز المسافة ΔR والتي تزداد بزيادة هذه المسافة.



الشكل (4, a) : قيم Q_p بتابعة ΔR لنظائر العنصر $[94\text{Pu}]$



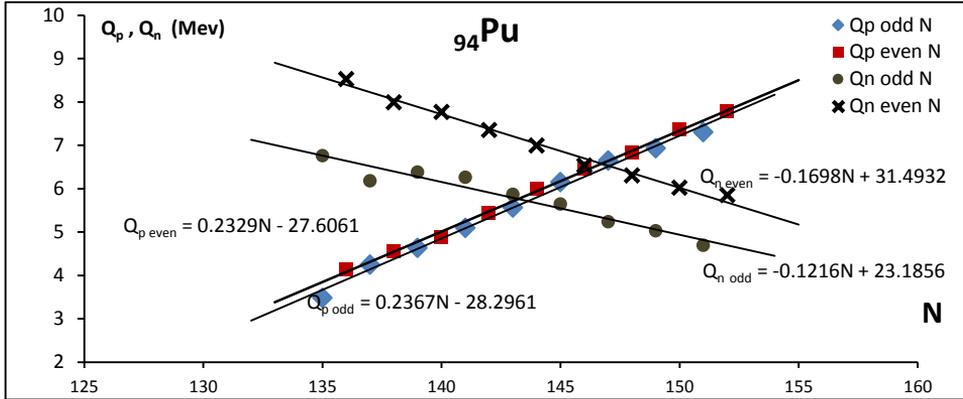
الشكل (4, b) : قيم Q_p بتابعة ΔR لنظائر العنصر $[98\text{Cf}]$



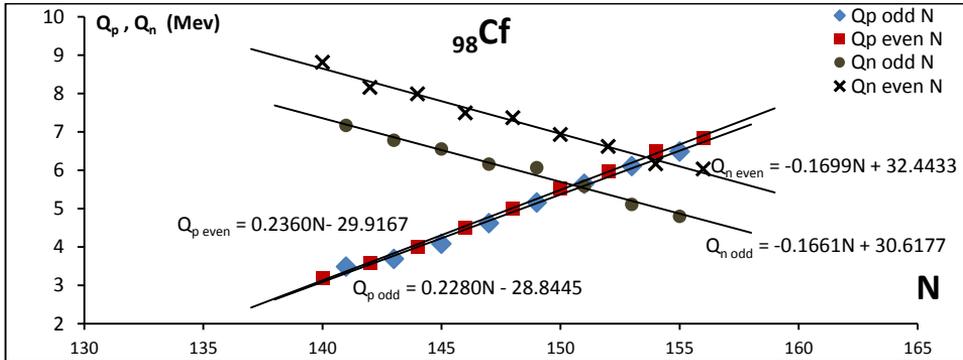
الشكل (4, c) : قيم Q_p بتابعة ΔR لنظائر العنصر $[102\text{No}]$

تحديد القيمة الدنيا والقيمة العظمى لسماكة الغلاف النيوتروني لكل عنصر:

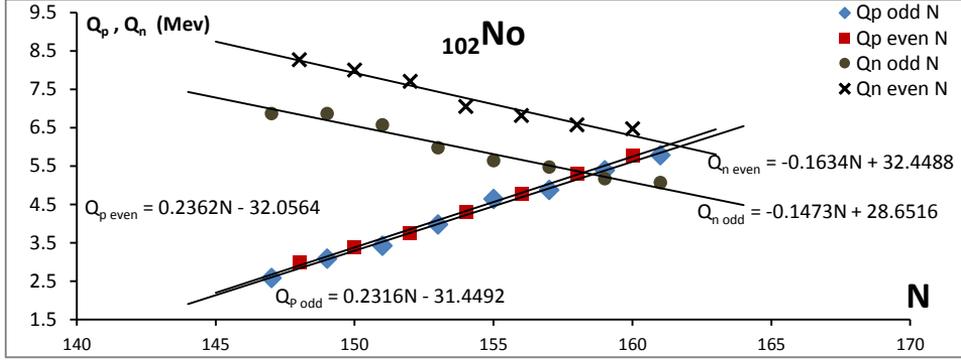
تظهر الخطوط البيانية في الأشكال (5, a)، (5, b)، (5, c) التمثيل البياني لكل من Q_p ، Q_n بتابعية N باستخدام برنامج Excel من أجل ثلاثة عناصر هي : $[_{94}\text{Pu}]$, $[_{98}\text{Cf}]$, $[_{102}\text{No}]$



الشكل (5, a) : قيم Q_p, Q_n بتابعية N لنظائر العنصر $[_{94}\text{Pu}]$



الشكل (5, b) : قيم Q_p, Q_n بتابعية N لنظائر العنصر $[_{98}\text{Cf}]$



الشكل (5,c) : قيم Q_p, Q_n بتابعية N لنظائر العنصر $[{}_{102}\text{No}]$

كما تم باستخدام نفس البرنامج Excel استنتاج المعادلات الموافقة لكل من الخطوط الأربعة لكل عنصر من العناصر $Z \geq 92$ فكانت جميعها خطية تقريباً ولقد شمل الرسم البياني السابق واستنتاج المعادلات المرفقة جميع العناصر $Z \geq 92$ وإن ما ورد في الأشكال (5, a)، (5, b)، (5, c) هي أمثلة فقط عن ذلك.

ترتبط كل من Q_p, Q_n مع N ، بحسب الأشكال (5, a)، (5, b)، (5, c) بمعادلات خطية شكلها العام :

$$\text{even } N \quad Q_p = a_1 N + b_1 \quad (10)$$

$$\text{odd } N \quad Q_p = a'_1 N + b'_1 \quad (11)$$

$$\text{even } N \quad Q_n = a_2 N + b_2 \quad (12)$$

$$\text{odd } N \quad Q_n = a'_2 N + b'_2 \quad (13)$$

ولتحديد قيمة N التي تتعدم من أجلها Q_p وقيمة N التي تتعدم من أجلها Q_n لكل عنصر كما يلي :

$$Q_p = 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{even } N_1 = \frac{b_1}{a_1} & (14) \\ \text{odd } N_1 = \frac{b'_1}{a'_1} & (15) \end{cases}$$

$$Q_n = 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{even } N_2 = \frac{b_2}{a_2} & (16) \\ \text{odd } N_2 = \frac{b'_2}{a'_2} & (17) \end{cases}$$

حيث : $even N_1$ هي قيمة N التي تتعدم من أجلها Q_p للنوى $even N$ ، $odd N_1$ هي قيمة N التي تتعدم من أجلها Q_p للنوى $odd N$ ، $even N_2$ هي قيمة N التي تتعدم من أجلها Q_n للنوى $even N$ ، $odd N_2$ هي قيمة N التي تتعدم من أجلها Q_n للنوى $odd N$.

كما أن أنصاف أقطار النوى المقابلة للنوى الأربعة السابقة هي على الترتيب :

$$even N_1 \rightarrow even R_1 = 1.2 \times 10^{-15} (Z + even N_1)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

$$odd N_1 \rightarrow odd R_1 = 1.2 \times 10^{-15} (Z + odd N_1)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

$$even N_2 \rightarrow even R_2 = 1.2 \times 10^{-15} (Z + even N_2)^{\frac{1}{3}} \quad (20)$$

$$odd N_2 \rightarrow odd R_2 = 1.2 \times 10^{-15} (Z + odd N_2)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

تم إدراج القيم الثمانية السابقة، من أجل كل قيمة لـ Z (أي من أجل كل عنصر) في الجدول (2):

الجدول (2) : يتضمن

قيم، $even R_1, odd R_1, even N_1, odd N_1, even N_2, odd N_2, even R_2, odd R_2$ لكل من

العناصر $Z \geq 92$

| العنصر | $even N_1$ | $even R_1 \times 10^{-15}$ | $odd N_1$ | $odd R_1 \times 10^{-15}$ | $even N_2$ | $even R_1 \times 10^{-15}$ | $odd N_2$ | $odd R_2 \times 10^{-15}$ |
|-------------------|------------|----------------------------|-----------|---------------------------|------------|----------------------------|-----------|---------------------------|
| ⁹² U | 116.6919 | 7.1179 | 116.9107 | 7.1204 | 193.4857 | 7.9015 | 198.1594 | 7.9444 |
| ⁹³ Np | 124.8461 | 7.2205 | 124.4165 | 7.2157 | 184.3209 | 7.8254 | 183.8485 | 7.8210 |
| ⁹⁴ Pu | 118.4981 | 7.1609 | 119.4979 | 7.1721 | 185.4637 | 7.8455 | 190.567 | 7.8930 |
| ⁹⁵ Am | 125.7934 | 7.2529 | 125.9281 | 7.2543 | 183.8257 | 7.8396 | 183.7372 | 7.8387 |
| ⁹⁶ Cm | 122.8077 | 7.2311 | 124.1937 | 7.2463 | 188.5406 | 7.8928 | 190.5922 | 7.9117 |
| ⁹⁷ Bk | 126.5302 | 7.2827 | 131.0044 | 7.3310 | 184.2547 | 7.8623 | 186.0094 | 7.8786 |
| ⁹⁸ Cf | 126.7523 | 7.2960 | 126.4652 | 7.2929 | 190.8716 | 7.9326 | 184.2854 | 7.8719 |
| ⁹⁹ Es | 134.9655 | 7.3943 | 135.4561 | 7.3995 | 191.4419 | 7.9470 | 187.9593 | 7.9151 |
| ¹⁰⁰ Fm | 131.3171 | 7.3663 | 130.6991 | 7.3598 | 195.6194 | 7.9939 | 188.3895 | 7.9282 |
| ¹⁰¹ Md | 138.7073 | 7.4543 | 139.1366 | 7.4588 | 195.1766 | 7.9989 | 189.5206 | 7.9477 |
| ¹⁰² No | 135.6782 | 7.4332 | 135.7662 | 7.4341 | 198.4856 | 8.0375 | 194.4287 | 8.0012 |
| ¹⁰³ Lr | 142.8508 | 7.5175 | 142.8961 | 7.5179 | 198.0671 | 8.0427 | 194.277 | 8.0088 |
| ¹⁰⁴ Rf | 137.7618 | 7.4756 | 136.2267 | 7.4597 | 193.3957 | 8.0099 | 201.3024 | 8.0802 |
| ¹⁰⁵ Db | 145.3660 | 7.5632 | 146.3548 | 7.5732 | 199.0382 | 8.0691 | 198.7087 | 8.0662 |
| ¹⁰⁶ Sg | 142.8520 | 7.5479 | 140.0594 | 7.5196 | 220.2263 | 8.2608 | 194.5511 | 8.0381 |
| ¹⁰⁷ Bh | 150.3679 | 7.6331 | 150.54 | 7.6348 | 203.7843 | 8.1283 | 201.0945 | 8.1048 |
| ¹⁰⁸ Hs | 144.8435 | 7.5881 | 146.7388 | 7.6070 | 203.2734 | 8.1326 | 195.248 | 8.0621 |
| ¹⁰⁹ Mt | 155.6823 | 7.7047 | 155.4601 | 7.7026 | 203.3119 | 8.1416 | 210.6658 | 8.2050 |
| ¹¹⁰ Ds | 151.7278 | 7.6759 | 152.5128 | 7.6836 | 220.5284 | 8.2969 | 216.9782 | 8.2671 |
| ¹¹¹ Rg | 161.2731 | 7.7777 | 159.7815 | 7.7634 | 238.5132 | 8.4528 | 278.1149 | 8.7607 |

بحسب الخطوط البيانية في الأشكال (5, a)، (5, b)، (5, c) تتعدم Q_p من

أجل قيمة ما ل Z عند تناقص N عن القيمة $even N_1$ بالنسبة للنوى $even N$ ، وعن

القيمة $odd N_1$ بالنسبة للنوى $odd N$ ، وهذا يعني أنه لا يمكن للنوى $even N$ التواجد

من أجل $N < even N_1$ ولا يمكن للنوى $odd N$ التواجد من أجل $N < odd N_1$ ،

وتختلف بحسب الجدول (2) قيم $even N_1$ ، $odd N_1$ باختلاف قيم Z حيث تتزايد مع

تزايد.

تظهر مقارنة الجدول (1) مع الجدول (2) أنه من أجل جميع العناصر $Z \geq 92$ ، تكون

$$odd N_0 < odd N_1, even N_0 < even N_1$$
 وبالتالي أن:

$$odd R_0 < odd R_1, even R_0 < even R_1$$
 . وبناءً عليه فإن القيمة الصغرى الممكنة لسماكة الغلاف النيوتروني المحيط بكل من النوى $odd N$ و $even N$ هو على الترتيب :

$$even \Delta R_{min} = even R_1 - even R_0 \quad (22)$$

$$odd \Delta R_{min} = odd R_1 - odd R_0 \quad (23)$$

بحسب الخطوط البيانية (5, a)، (5, b)، (5, c) تتعدم Q_n من أجل قيمة ما لـ Z عند تزايد N عن القيمة $even N_2$ بالنسبة للنوى $even N$ ، وعن القيمة $odd N_2$ بالنسبة للنوى $odd N$ ، وهذا يعني أنه لا يمكن للنوى $even N$ التواجد من أجل $N > even N_2$ ولا يمكن للنوى $odd N$ التواجد من أجل $N > odd N_2$ ، وتختلف بحسب الجدول (2) قيم $even N_2$ ، $odd N_2$ باختلاف قيم Z حيث تتزايد مع تزايد.

تظهر مقارنة الجدول (1) مع الجدول (2) أنه من أجل جميع العناصر $Z \geq 92$ ، تكون $even N_2 > even N_0$ وكذلك $even N_2 > even N_1$ وتكون أيضاً $odd N_2 > odd N_0$ وكذلك $odd N_2 > odd N_1$. وبناءً عليه فإن القيمة العظمى الممكنة لسماكة الغلاف النيوتروني المحيط بكل من النوى $even N$ و $odd N$ هي على الترتيب :

$$even \Delta R_{max} = even R_2 - even R_0 \quad (24)$$

$$odd \Delta R_{max} = odd R_2 - odd R_0 \quad (25)$$

يظهر الجدول (3) قيم كل من $even \Delta R_{min}$ ، $odd \Delta R_{min}$ ، $even \Delta R_{max}$ ، $odd \Delta R_{max}$

الجدول (3): يتضمن قيم $even \Delta R_{min}$ ، $odd \Delta R_{min}$ ، $even \Delta R_{max}$ ، $odd \Delta R_{max}$ لكل من

العناصر $Z \geq 92$

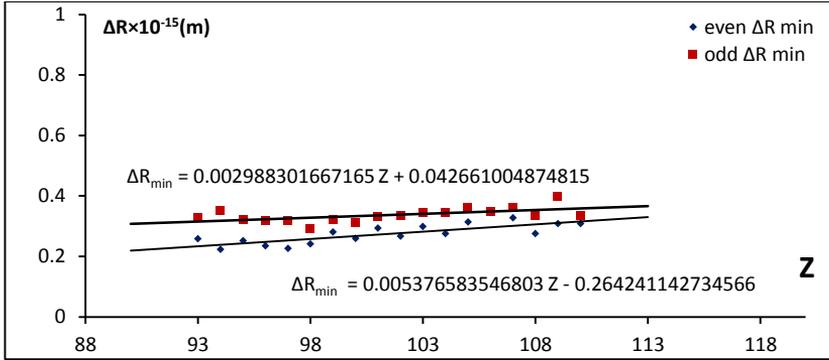
| العنصر | $even \Delta R_{min} \times 10^{-16}$ | $odd \Delta R_{min} \times 10^{-16}$ | $even \Delta R_{max} \times 10^{-16}$ | $odd \Delta R_{max} \times 10^{-16}$ |
|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 92 U | 0.2651 | 0.3907 | 1.0487 | 1.2147 |
| 93 Np | 0.2587 | 0.3285 | 0.8636 | 0.9338 |
| 94 Pu | 0.2237 | 0.3526 | 0.9083 | 1.0735 |
| 95 Am | 0.2519 | 0.3215 | 0.8386 | 0.9059 |
| 96 Cm | 0.2352 | 0.3170 | 0.8969 | 0.9824 |
| 97 Bk | 0.2270 | 0.3176 | 0.8065 | 0.8652 |
| 98 Cf | 0.2413 | 0.2906 | 0.8780 | 0.8696 |
| 99 Es | 0.2810 | 0.3220 | 0.8336 | 0.8376 |
| 100 Fm | 0.2595 | 0.3123 | 0.8871 | 0.8807 |
| 101 Md | 0.2943 | 0.3304 | 0.8389 | 0.8193 |
| 102 No | 0.2675 | 0.3356 | 0.8717 | 0.9027 |
| 103 Lr | 0.2992 | 0.3439 | 0.8244 | 0.8348 |
| 104 Rf | 0.2758 | 0.3462 | 0.8101 | 0.9668 |
| 105 Db | 0.3136 | 0.3625 | 0.8195 | 0.8555 |
| 106 Sg | 0.3382 | 0.3472 | 1.0511 | 0.8657 |
| 107 Bh | 0.3280 | 0.3635 | 0.8232 | 0.8335 |
| 108 Hs | 0.2758 | 0.3329 | 0.8203 | 0.7880 |
| 109 Mt | 0.3087 | 0.3985 | 0.7456 | 0.9009 |
| 110 Ds | 0.3089 | 0.3368 | 0.9299 | 0.9203 |
| 111 Rg | 0.3765 | 0.4693 | 1.0516 | 1.4666 |

تختلف بحسب الجدول (3) قيم $even \Delta R_{min}$ ، $odd \Delta R_{min}$ ، $even \Delta R_{max}$ ،

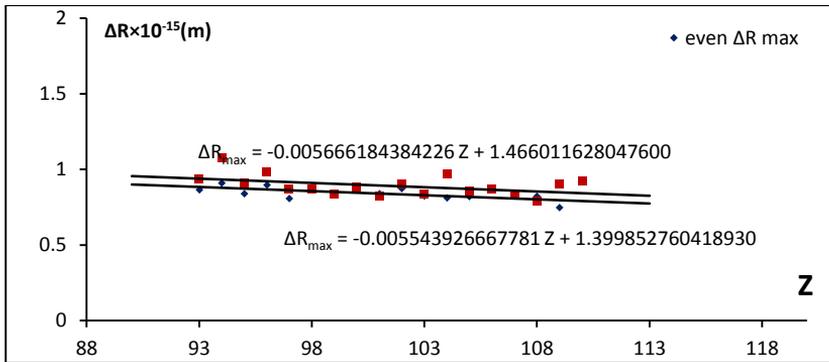
$odd \Delta R_{max}$ مع اختلاف Z لذلك تم تمثيل كل منها بيانياً بتابعية Z باستخدام برنامج

Excel، ثم تم باستخدام نفس البرنامج استنتاج معادلة كل منهما كما هو موضح في الشكل

(6) والشكل (7) :



الشكل (6): قيم $even \Delta R_{min}$ ، $odd \Delta R_{min}$ بتابعية Z لكل من العناصر $Z \geq 92$



الشكل (7): قيم $even \Delta R_{max}$ ، $odd \Delta R_{max}$ بتابعية Z لكل من العناصر $Z \geq 92$

فكانت على النحو التالي:

for even N

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta R_{min} = 5.3766 \times 10^{-3} Z - 0.26424 & (26) \\ \Delta R_{max} = -5.54391 \times 10^{-3} Z + 1.3998 & (27) \end{cases}$$

for odd N

$$\Rightarrow \begin{cases} \Delta R_{min} = 2.9883 \times 10^{-3} Z + 4.2661 \times 10^{-2} & (28) \\ \Delta R_{max} = -5.6662 \times 10^{-3} Z + 1.46601 & (29) \end{cases}$$

النتائج ومناقشتها:

- تظهر الخطوط البيانية في الشكل (4) تزايد Q_p مع زيادة ΔR ضمن كل عنصر مما يدل على أن الطاقة الضائعة تزداد مع زيادة المسافة التي على البروتون اجتيازها أثناء الاقتلاع وهذا إثبات على أن البروتون المقطع يقع على سطح اللب الداخلي للنواة وبالتالي البروتونات داخلية .
- يتزايد بحسب الجدول (1) نصف قطر اللب الداخلي للنوى من النوع $even N$ والنوى من النوع $odd N$ مع زيادة Z و يكون بحسب الشكل (3) نصف قطر اللب الداخلي للنوى من النوع $even N$ أكبر من نظيره للنوى من النوع $odd N$ مما يدل على أن النوى من النوع $even N$ تكون أكثر انتظاماً وتماسكاً بسبب إشباع السوية الأخيرة فيها بالنيوترونات (تحوي نيوترونين) مما يسمح للبروتونات بالابتعاد أكثر عن مركز النواة (الانتشار على حجم أكبر).
- تظهر الخطوط البيانية في الشكل (5) تزايد Q_p وتناقص Q_n مع زيادة N ضمن كل عنصر، و تنعدم Q_p عند تناقص N عن قيمة تختلف باختلاف نوع النوى هل هي $even N$ أم $odd N$ و تنعدم Q_n عند تزايد N عن قيمة معينة تختلف هذه القيمة أيضاً باختلاف نوع النوى هل هي $even N$ أم $odd N$ و تظهر الخطوط البيانية في الشكل (5) أيضاً أن الخطان البيانيان $Q_p = f(N) \downarrow odd N, even N$ منطبقان تقريباً أحدهما على الآخر أو أن المسافة بينهما مهملة، مما يدل على أن تأثر طاقة اقتلاع البروتون بنوع النواة وبالتالي بإشباع السوية الطاقية العليا يكون مهملاً لأنه بعيد عنها، أي يقع داخل النواة على أعماق معينة، وبالمقابل تفصل مسافة كبيرة نسبياً بين خطي $Q_n = f(N)$ مما يدل على تأثير Q_n بإشباع السوية الطاقية الأخيرة بنيوترونين لأن الاقتلاع يطال النيوترون السطحي، ويتفق ذلك إلى حد ما، مع ما ورد من نتائج في المراجع [10].

- بحسب الجدول (3) تتعلق القيمة الدنيا والقيمة العظمى لسماكة الغلاف النيوتروني بكل من Z و كذلك نوع النواة هل هي $even N$ أم $odd N$ حيث تتزايد السماكة الدنيا و كذلك العظمى للغلاف النيوتروني بزيادة Z ويكون كلاهما من أجل النوى من النوع $even N$ أصغر من نظيرهما من أجل النوى $odd N$.

أهم النتائج والتوصيات:

1- ترتبط Q_n, Q_p ، ضمن كل عنصر، مع N بعلاقة خطية تقريباً متزايدة ومنتاقصة على الترتيب، ويدل تزايد Q_p مع زيادة N على أن النيوترونات التي تضاف إلى النواة تتوضع على سطحها وتزيد بذلك من سماكة طبقة النيوترونات المحيطة بالنواة و تزيد معها بالتالي المسافة التي على البروتون اجتيازها أثناء اقتلعه من سطح اللب الداخلي للنواة. أما تناقص Q_n مع زيادة N فسيبه هو أن الاقتلاع يطال النيوترونات السطحية والتي يزيد بعدها عن مركز النواة و تنقص طاقة ارتباطها وبالتالي طاقة اقتلاعها مع زيادة N .

2- تفصل مسافة كبيرة نسبياً بين خطي $Q_n = f(N)$ المقابلين لكل من $odd N$ و $seven N$ ضمن كل عنصر، وبالمقابل يتطابق تقريباً الخطان $Q_p = f(N)$ المقابلان لكل من $odd N$ و $even N$ ضمن كل عنصر، وهذا يدل على أن النيوترونات المقتلعة تقع على السطح فتتأثر بكون السوية الطاقة الأخيرة مشبعة بنيوترونين أم غير مشبعة، أما تأثر البروتونات المقتلعة بذلك فيكون مهملاً لأنه بعيد نسبياً عن سطح النواة (يقع على عمق ΔR)

3- تأخذ Q_p القيمة صفر قبل أن تصبح النواة عارية تماماً من الغلاف النيوتروني، أي تحتاج النواة لقيمة دنيا من سماكة الغلاف النيوتروني و بالتالي لحد أدنى من عدد النيوترونات من أجل كل قيمة لـ Z ، بالنسبة للنوى المتوسطة و الثقيلة، حتى لا تتحرر

بروتوناتها الواقعة على سطح اللب الداخلي، أي حتى يكون للنواة عمر غير معدوم وترتبط السماكة الدنيا للغلاف النيوتروني المحيط بالنواة بعلاقتين متزايدتين خطياً مختلفتين إحداهما من أجل $even N$ والأخرى من أجل $odd N$.

4- نتقدم Q_n للنيوترونات التي يتجاوز بعدها عن مركز النواة قيمة معينة، تتعلق بـ Z وفق علاقة متزايدة، وبالتالي لا يمكن للنواة من أجل قيمة Z أن يتجاوز عدد نيوترونها قيمة محددة ترتبط بـ Z وفق علاقتين خطيتين تقريباً متزايدتين، مختلفتين إحداهما من أجل $even N$ والأخرى من أجل $odd N$

التوصيات :

ننصح بمتابعة هذا البحث من أجل النوى $Z < 92$ ، كما ننصح بمحاولة دراسة الخصوصية التي تتمتع بها النوى الانشطارية والتغيرات التي تطرأ على غلافها النيوتروني أثناء الانشطار.

المراجع :

- [1]-ABBAS.M,2021- **The Neutronic Shell Surrounding the Nucleus and α Decay**.Journal of Al Baath University, Vol(43). (In Arabic المراجع)
- [2]- COTTINGHAM. W,2004- **Introductory Nuclear Physics**. Cambridge University Press.271.
- [3]- SAMUEL.S,2004- **Introductory Nuclear Physics**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.460.
- [4]- K.Vogt, T.Hartmann, A.Zilges August (2001).**Simple Parameterization of Single and Two Nucleon Energies in Terms of the neutron to proton N/Z** .
- [5]-W.M.seif and Hesham Mansour,2015 - **Systematics of Nucleon Density Distribution and neutron Skin of Nuclei**, International Journal of Modern Physics E Vol.24, No,11-.
- [6]-Fang Deqing. Mayu-Gang.Cnxiang- Zhou.TIAN WANG HONG-Wei, 2011-**Effects of Neutron Skin Thickness in Peripheral Nuclear Reactions**, CHIN PHYS.Vol.28, No.10- -102102.
- [7]- KRANE.K, 1988- **Introductory Nuclear Physics**. Oregon State University.431
- [8]- TIPLER. P,2008- **Modren Physics**. W. H. Freeman and Company. New York.758.

[9]- ABBAS.M,2021- **Parameters of Neutronic Shell That Enveloped the Nucleus**,Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research - Basic Sciences Series,Syria, Vol(42) No(4),56-73. (In Arabic (المراجع)

[10]- Abhinav Mishra, Tanuj Gobta, Bidhubhusan Sahu,2016-**Estimation of Nuclear Separation Energy and its Radiation With Q Value**. - International Journal of Applied Physics.

**اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي
فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها
المعدنية مع بعض أيونات المعادن
(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)
الدكتورة: هيفاء الحسين
كلية العلوم - جامعة البعث**

المخلص

تم اصطناع مرتبطة جديدة هي: O,O- ثنائي فينيل _ فينيل أميدو الفوسفات، و معقداتها لبعض المعادن الانتقالية مثل (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). اصطنعت المرتبطة وفقاً لتفاعل تكاثف ثنائي فينيل كلورو الفوسفات مع الأنيلين، و اصطنعت المعقدات بنسبة (2:1) (معدن: مرتبطة) على التوالي، أدى إلى تشكيل معقدات معدنية أحادية النوى لها الصيغة العامة [M(DP)₂]Cl₂ حيث أن (M: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺). و تم تحديد هوية المرتبطة و المعقدات عن طريق تقانات مطيافية أشعة تحت الحمراء (FT-IR) و طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR، و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (U.V-visible) و التحليل العنصري (CHN) و حددت بعض من الخصائص الفيزيائية، و بينت نتائج هذه الدراسة أنها كانت متفقة مع الصيغ التركيبية المقترحة لهذه المعقدات.

كلمات مفتاحية: اصطناع معقدات، ثنائي فينيل كلورو الفوسفات، المعادن الانتقالية

ثنائية التكافؤ

Synthesis and Spectral Study of O,O-Diphenyl_Phenylamido thio Phosphate and Their Complexes with Some Transition Meta ions ($Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$)

Abstract

A new ligand has been synthesized: O,O-Diphenyl_Phenylamido Phosphate, And its complexes with some transition metals for each of ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$). Artificially ligand according to the condensation reaction Diphenylchlorophosphate with aniline, The complexes were synthesized in a ratio of metal: ligand (2: 1) respectively, resulted in the formation of single-core metal complexes bearing the general formula $[M(S_2)Cl_2]$ when (M: $Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}$). The identity of the associated and the complexes has been determined by infrared spectroscopy techniques(FT-IR), 1H -NMR, U.V.–visible, elemental analysis (CHN) methods. And it determined some of the physical properties, The results of this study indicated that they were in agreement with the proposed synthetic formulas for these complexes.

Keywords: Synthesis of complexes, Diphenylchlorophosphate, Binary Transition Metals.

1-المقدمة

برزت أهمية المعقدات العضوية المعدنية في الحياة العلمية و العملية في السنوات الأخيرة لأنها تبدي أهمية حيوية مثل المعقدات المعدنية للكلورفيل و الهيموغلوبين وفيتامين B₁ من جهة [1-2] ، ولاستخدام بعضاً منها كمواد علاجية في المجال الطبي و الصيدلاني من جية أخرى، إضافة إلى ذلك لأنها تلعب دوراً كبيراً في المجال الصناعي والاصطناع العضوي كحفازات انتقائية، لاسيما في تفاعلات الأكسدة والارجاع [3]. إن المركبات الفوسفورية العضوية بما تمتلكه من صفات هي مركبات مفيدة جداً في مجال التحليل والفصل الكيميائي فهي مركبات مخلبة استخدمت في معايرة المعادن بشكل انتقائي [4]. كما استخدمت كعوامل استخلاص لتعيين النحاس الثنائي بالطريقة الضوئية [5]. وكمولدات لونية (صبغية) من أجل تحديد النيكل في بعض عينات الغذاء الطبيعية، كما استخدمت في تعيين الدقيق للكوبالت الثنائي ضوئياً وكذلك في عملية استخلاص الزوج الأيوني لكاتيونات المعادن الثنائية [6].

تكنم التطبيقات الأخرى المهمة للمركبات الفوسفورية العضوية باستخدامها في تشكيل أغشية رقيقة أو بوليميرات ، حيث استخدمت في تلبس النحاس وجعله مقاوماً ضد التآكل [7]، علاوة على ذلك تمتلك بعض المركبات الفوسفورية العضوية خصائص فيزيائية ضوئية مثيرة للاهتمام كمواد عضوية للتخزين الضوئي العكوس للبيانات كونها مواد تتحسس لتغيرات درجات الحرارة ولتغيرات شدة الضوء، فهي تغير لونها تبعاً لذلك بشكل عكوس [8]. قدمت أسس شيف إنجازات رائعة وتطبيقات مختلفة بما تمتلكه من صفات مثيرة للاهتمام سواء في مجال الناقلية الكهربائية، أو المغناطيسية، أو الوساطة [9].

2- هدف البحث :

- 1- اصطناع مرتبطة عضوية فوسفورية جديدة تمتلك الجسر S-P-N
- 2- التأكد منها طيفياً باستخدام تقانات مطيافية أشعة تحت الحمراء-FT (IR) و طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني¹H-NMR، و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية(U.V-visible) و التحليل العنصري (CHN)
- 3- دراسة إمكانية تشكيل معقدات مع بعض أيونات المعادن الانتقالية و دراسة خصائصها الممكنة.

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة و المواد الكيميائية المستخدمة:

جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR)

A) Jascow - Infrared Spectrophotometer Fourier Transform
FT/IR-spectrum-4100 (KBr).

جهاز مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبرتون

Bruker - Nuclear Magnate Resonance Spectra
NMR-400MHz

جهاز التحليل العنصري

Elemental Analyzer (CHN)
Euro-Vector- CA-3000

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

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

جهاز قياس درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus

Sartorius BL-210S

ميزان حساس

Agimatic P-Selecta – 243

سخان مزود بمحرك مغناطيسي

المواد الكيميائية المستخدمة كانت من إنتاج الشركات

- 1- ثنائي فنييل كلورو الفوسفات نقاوة %95 أوروبي 2- إيتانول مطلق نقاوة %100 أوروبي 3- الأنيولين نقاوة % 99.5 أوروبي 4- كلوريد النحاس اللامائي نقاوة % 99 أوروبي 5- كلوريد الزنك اللامائي نقاوة % 99 أوروبي 6- كلوريد الكوبالت اللامائي نقاوة % 99 أوروبي 7- كلوريد النيكل اللامائي نقاوة % 99 أوروبي 8- حمض الكبريت نقاوة %96 أوروبي 9 - كلوريد الكالسيوم نقاوة % 95 هندي 10- ثنائي اثيل الايتر نقاوة %98 هندي .

3-2- طرائق التحضير:

3-2-1- اصطناع المرتبطة (DP): O,O - ثنائي فينيل _ فينيل أميدو الفوسفات:

1- أخذت حوجلة دائرية الشكل بعنقين سعة 500 مل و وضع فيها مقدار 2.84g اي ما يعادل 0.01mol من دي فينيل كلورو الفوسفات $(PhO)_2PSCL$ في 100 ml من البنزن.

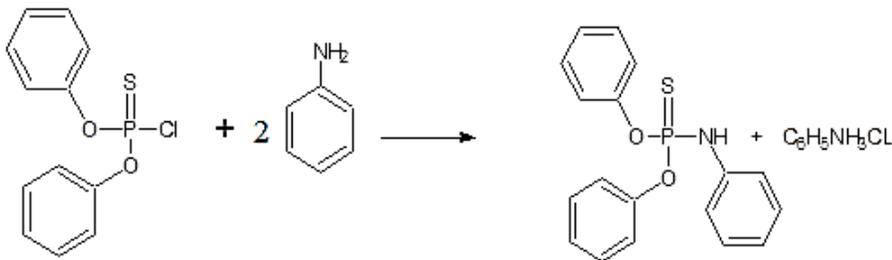
2- يجهز في قمع تنقيط مقدار من الانيلين g 1.862 اي ما يعادل 0.02 mol .

3- تم مزج المواد في الحوجلة باستخدام محرك مغناطيسي لمدة ربع ساعة، بعد تركيب مكثف عكوس ، تم إضافة الأنيولين إلى مزيج التفاعل و بعد اتمام عملية المزج تم تسخين المزيج لمدة ساعة .

4- ترك المزيج حتى يبرد. لوحظ تشكل راسب بلوري أصفر اللون في أسفل الحوجلة ، رشح المحلول و أخذ الراسب المتشكل و أعيدت البلورة في الميثانول و حسب مردود التفاعل [10].

يوصف التفاعل بالمعادلة الكيميائية الآتية:

اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها المعدنية مع بعض أيونات المعادن ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$)



3-2-2- الطريقة العامة لتحضير المعقدات المعدنية

1- تؤخذ كمية (0.68gr, 0.002mol) من المرتبطة (DP) في دورق مدور نو فتحتين سعة (500ml) مزود بمحرك مغناطيسي و مبرد عكوس و قمع تنقيط 150 ml من الايتانول المطلق.

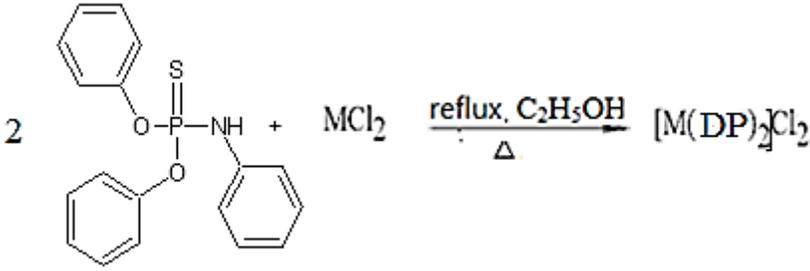
2- سخن مزيج التفاعل عند درجة حرارة 60C و التحريك الدوراني المستمر حتى إتمام الانحلال.

3- يذاب (0.001mol) من كلوريدات المعادن اللامائية MCl_2 حيث $[M: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}]$ في 50ml من الايتانول المطلق، و توضع في قمع تنقيط

4- يسخن المحلول في حمام مائي عند درجة حرارة 60C لفترة 4 ساعات متواصلة تحت التقطير المرتد حيث يلاحظ تشكل راسب يختلف لونه بحسب المعدن

5- يبرد مزيج التفاعل بدرجة حرارة المخبر و يترك لفترة 48 ساعة حيث يلاحظ تشكل راسب يفصل بالترشيح و يغسل بثنائي اثيل الايتر و تحدد درجة الانصهار و مردود التفاعل [11].

يوصف التفاعل بالمعادلة الكيميائية الآتية:

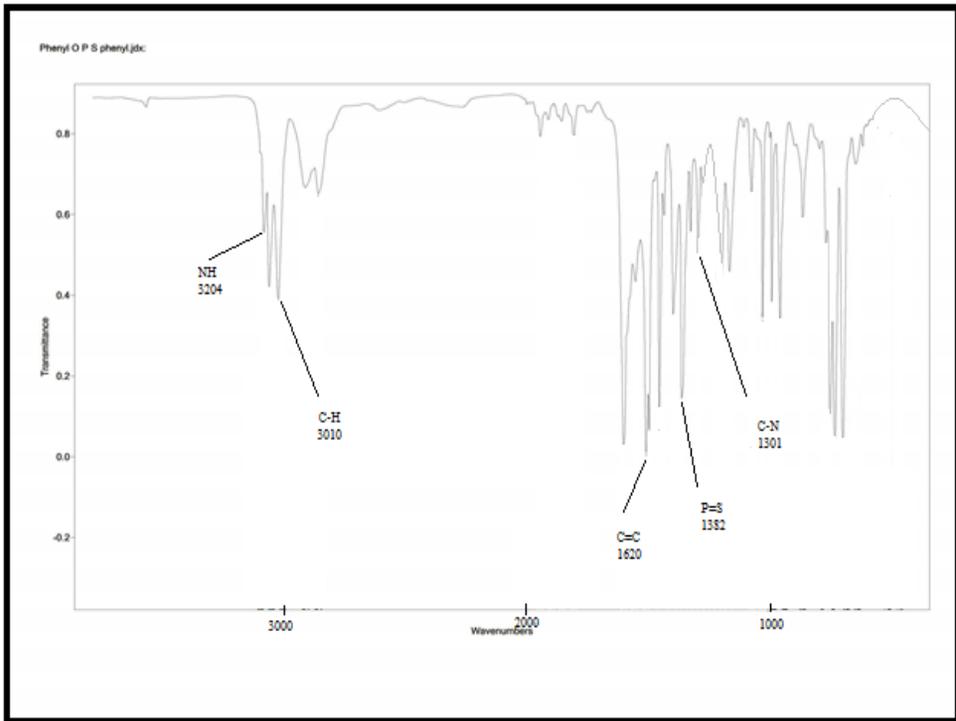


4- النتائج و المناقشة

4-1- دراسة طيف (FT-IR) للمرتبطة (DP): O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو الفوسفات:

تم إثبات هوية المرتبطة المحضرة (DP) باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) الشكل (1) ، يظهر الطيف عصابة امتصاص ذات شدة عالية تعود لامتطاط المجموعة (N-H) عند العدد الموجي $\bar{\nu} = 3204\text{cm}^{-1}$ كما يظهر الطيف عصابة امتصاص تعود للمجموعة (P=S) عند العدد الموجي cm^{-1} $\bar{\nu} = 1382^1$ ، كما أظهر الطيف عصابة امتصاص تابعة لامتطاط الرابطة (C-H) عطري عند العدد الموجي $\bar{\nu} = 3010\text{ cm}^{-1}$ ، و كما أظهر الطيف عصابة امتصاص تعود للمجموعة (C-N) إيميد عند العدد الموجي $\bar{\nu} = 1301\text{cm}^{-1}$ [12]

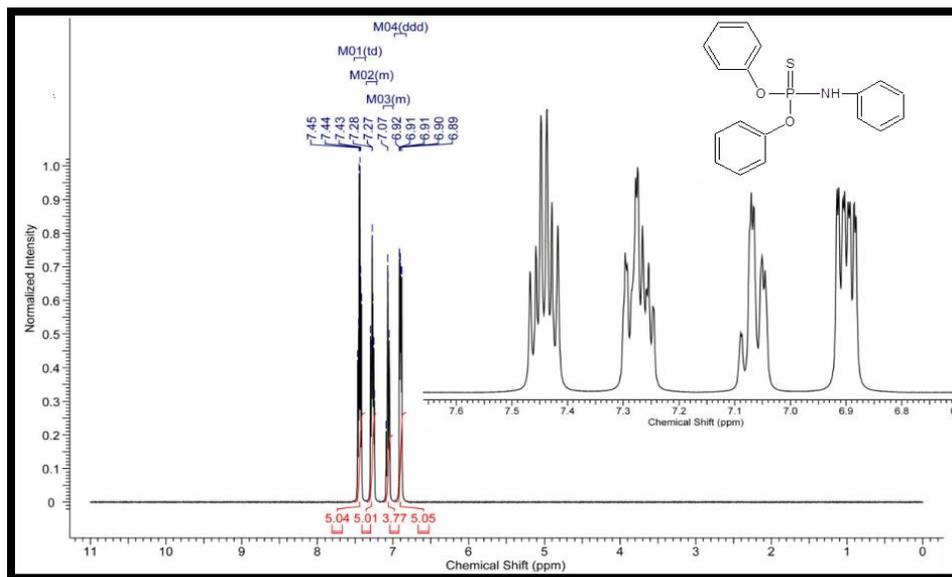
اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها
المعدنية مع بعض أيونات المعادن ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$)



الشكل (1) طيف الامتصاص للمرتبطة (DP) في جهاز FT-IR كما تم تحديد البنية الجزيئية للمرتبطة (DP) بوساطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (^1H-NMR) في مذيب (DMSO) الشكل (2) و رتبت النتائج في الجدول الآتي:

جدول (1) قيم الانزياح الكيماوي للمجموعات البروتونية في المرتبطة DP

| مجموعة | عدد البروتونات | الانزياح | المرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو الفوسفات |
|--------------------|----------------|----------|---|
| -H على حلقة البنزن | 5 | 6.9 | |
| -H على حلقة البنزن | 4 | 7.1 | |
| -H على حلقة البنزن | 5 | 7.3 | |
| H على حلقة البنزن | 5 | 7.4-7.5 | |

الشكل (2) طيف $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة (DP) في مذيب (DMSO)

3-2- دراسة المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة المصطنعة (DP):

لإثبات هوية المعقدات المصطنعة تم قياس بعض الخصائص الفيزيائية الموضحة في الجدول (2) و التحليل العنصري (CHN) و تحديد نسبة المعدن النظرية والعملية في المعقدات الموضحة في الجدول (3)

الجدول (2): الخواص الفيزيائية للمرتبطة الحرة و معقداتها المعدنية

| المركب | اللون | درجة الانصهار | الوزن المولي | المردود % |
|---------------------------------------|-----------|---------------|--------------|-----------|
| DP | بني | 213 | 341.36 | 83 |
| $[\text{Zn}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$ | أبيض | 195 | 819.13 | 53 |
| $[\text{Cu}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$ | أخضر قاتم | 199 | 817.27 | 45 |
| $[\text{Ni}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$ | أخضر | 240 | 812.42 | 48 |
| $[\text{Co}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$ | بني | 234 | 812.65 | 12 |

اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها
المعدنية مع بعض أيونات المعادن (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)

الجدول(3): نتائج التحليل العنصري (CHN) و تحديد نسبة المعدن النظرية و العملية في المعقدات

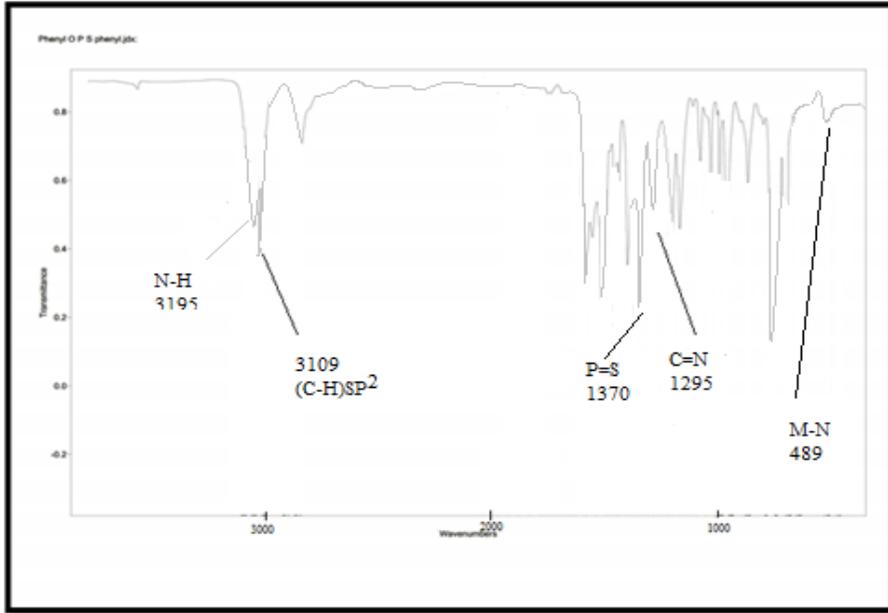
| Comp. | C% | H% | N% | M% |
|--|------------------|----------------|-----------------|----------------|
| DP | 63.27 (62.89) | 4.68 (4.43) | 4.101 (4.97) | |
| [Zn(DP) ₂ Cl ₂] | 52.73 (52.01) | 3.9 (3.46) | 3.41 (3.51) | 7.98 (7.98) |
| [Cu(DP) ₂ Cl ₂] | 52.85 (51.92) | 3.91 (3.53) | 3.42 (3.28) | 7.77 (7.64) |
| [Ni(DP) ₂ Cl ₂] | 53.17 (52.21) | 3.93 (3.85) | 3.44 (3.22) | 7.22 (7.01) |
| [Co(DP) ₂ Cl ₂] | 53.15 (52.78) | 3.93 (3.73) | 3.44 (5.14) | 7.25 (7.07) |

نلاحظ من معطيات الجدول(3) أن نتائج التحليل العنصري العملية و المحسوبة نظرياً للمرتبطة و معقداتها المعدنية متفقة مع الصيغ الجزيئية المقترحة إذ تبين أن نسبة الارتباط (معدن: مرتبطة) هي (2:1) لتشكيل المعقدات التي تحمل الصيغة العامة [M(DP)₂]Cl₂ و بذلك تسلك المرتبطة (DP) سلوك مرتبطة ثنائية السن (Bidentate ligand).

تم دراسة أطيف الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) و أطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Visible) للمرتبطة (DP) و معقداتها المعدنية وفق الآتي:

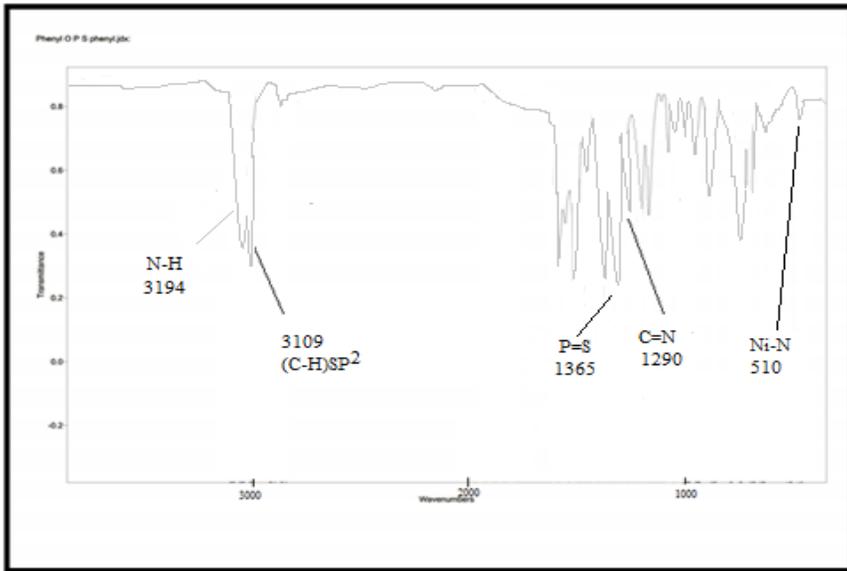
تبين من خلال دراستنا لمطيافية الأشعة تحت الأحمر (FT-IR) (الأشكال-3) (4-5-6) أن أهم الامتصاصات المميزة لإثبات هوية المرتبطة الحرة و معقداتها المعدنية هي عصابات امتصاص الروابط (P=S, C-N, N-H) حيث توضح نوع و طبيعة تساند المرتبطات مع المعادن، و مواقع الارتباط لتشكيل معقدات و ذلك من خلال الانزياحات الحاصلة، حيث لوحظ انزياح عصابة امتصاص

المجموعة (N-H) في معقدات المعادن وتتراوح ما بين الأعداد الموجية (cm^{-1}) 3204-3183 ($\bar{\nu}$) و انزياح عصابة الحني التابعة لها باتجاه التواتر الأقل ، انزياح عصابة امتصاص المجموعة ال (C-N) و (P=S) باتجاه التواتر الأقل لتكون عند المجالات ($\bar{\nu} = 1288-1301\text{cm}^{-1}$) على التوالي مما يؤكد مشاركة بالتعقيد . و تظهر أيضاً عصابة امتصاص لم تكون في طيف المرتبطة الحرة عند المجال ($\bar{\nu} = 489-510\text{cm}^{-1}$) يمكن أن تعودان لتشكيل الروابط (M-N) ، من المقارنة السابقة بين طيفي المرتبطة الحرة و المعقد المعدنية نستنتج حدوث التساند على مجموعة (N-H) الفينولية و (P=S) ايميد و تشكيل المعقدات [14-15] .

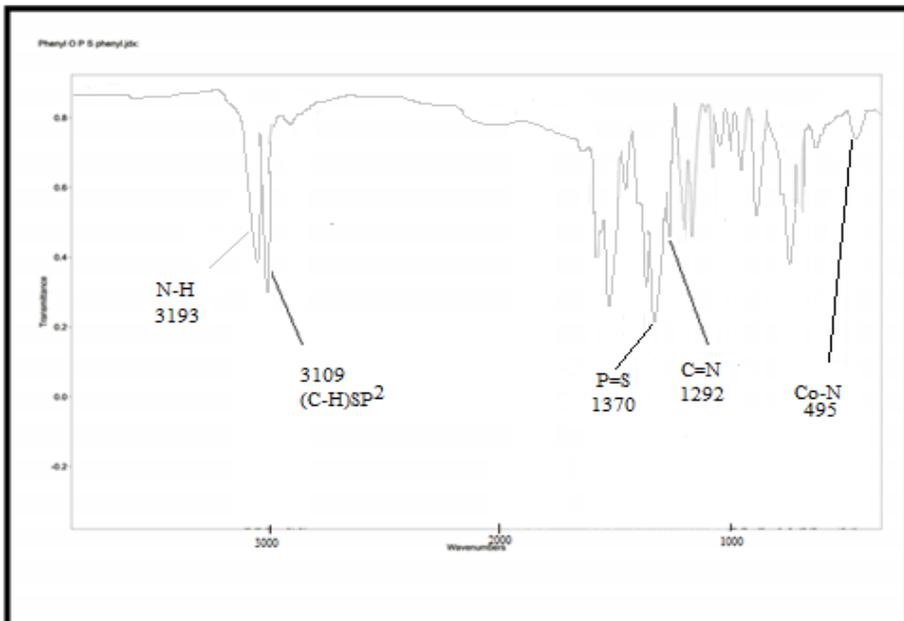


الشكل (3): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[\text{Cu}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$

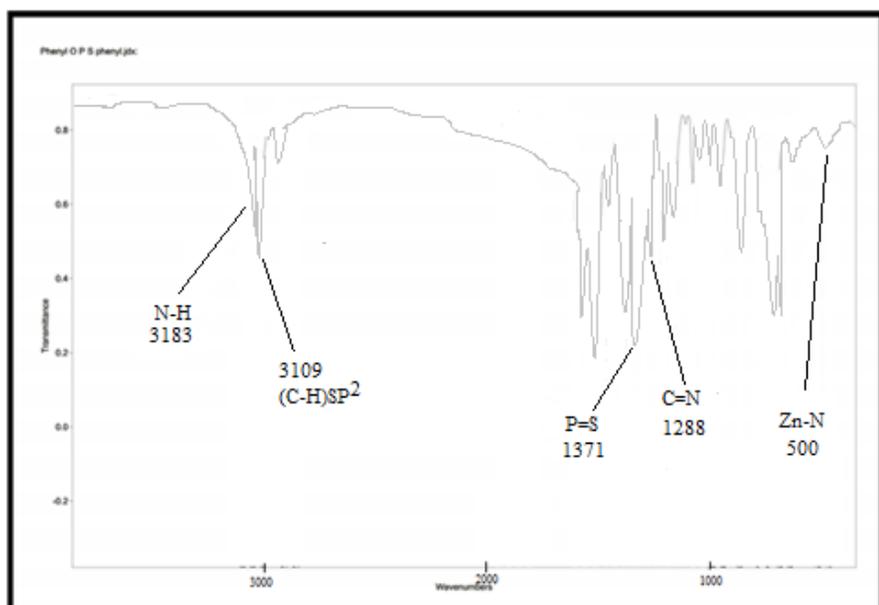
اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها المعدنية مع بعض أيونات المعادن ($\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)



الشكل (4): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[\text{Ni}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$



الشكل (5): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[\text{Co}(\text{DP})_2]\text{Cl}_2$



الشكل (6): طيف الأشعة ما تحت الأحمر للمعقد $[Zn(DP)_2]Cl_2$

جدول (4) قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة (DP) و المعقدات المعدنية باستخدام الأشعة ما تحت الحمراء

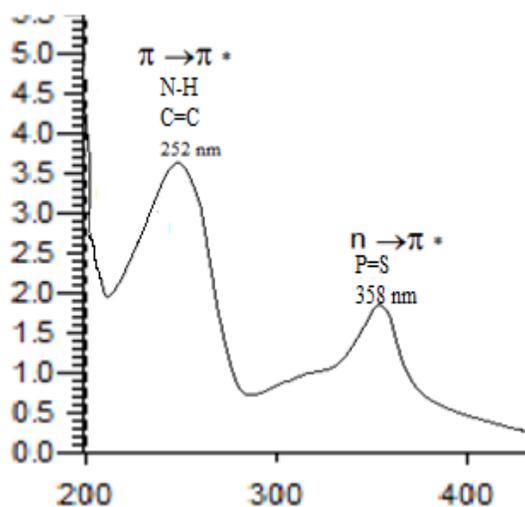
| الرابطة | O-H | P=S | C-N | C-O | M-N | M-O |
|------------------|------|------|------|------|-----|-----|
| DP | 3450 | 1382 | 1300 | 1274 | - | - |
| $[Cu(DP)_2]Cl_2$ | 3436 | 1370 | 1286 | 1245 | 560 | 490 |
| $[Ni(DP)_2]Cl_2$ | 3403 | 1365 | 1290 | 1254 | 563 | 475 |
| $[Zn(DP)_2]Cl_2$ | 3400 | 1371 | 1287 | 1254 | 579 | 486 |
| $[Co(DP)_2]Cl_2$ | 3421 | 1370 | 1281 | 1249 | 565 | 470 |

أظهرت دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) للمرتبطة في مذيب دي كلورو ميثان وباستخدام خلية ذات عرض (1cm) و عند درجة حرارة الغرفة وجود عصابتي امتصاص (λ_{max}) الشكل (7) عند طول موجة (358nm, 252) يمكن أن تعزى عصابة الامتصاص الأولى عند ال(252 nm) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة للمجموعة

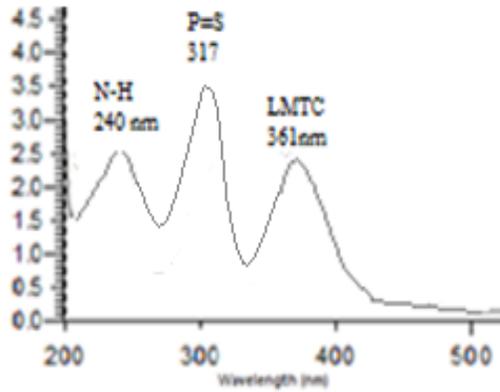
اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها
المعدنية مع بعض أيونات المعادن ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$)

الازوميثين (N-H) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية، ويمكن أن يعزى امتصاص العصابة الثانية في ال(358 nm) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج الكترونية حرة على ذرة الكبريت لزمرة الكيتون (P=S).

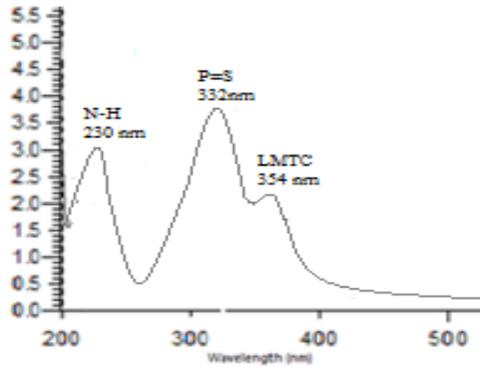
عند دراسة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible) للمعقدات الأشكال(8-9-10-11) و بالمقارنة مع طيف المرتبطة الحرة لوحظ انزياح عصابة الامتصاص الأولى باتجاه التواتر الأقل و تظهر عند طول موجة يتراوح ما بين (230-240nm) مما يؤكد حدوث التعقيد و مشاركة زمرة (N-H) في عملية التعقيد، كما لوحظ انزياح عصابة امتصاص الثانية العائدة ل(P=S) لمشاركتها بالتعقيد، كما لوحظ وجود عصابة لم تكن موجوده تتراوح ما بين القيم (342-367nm) و غالباً تعود إلى انتقال الشحنة (LMCT) نتيجة لمنح الأزواج الالكترونية الحرة من الأيون إلى المرتبطة.



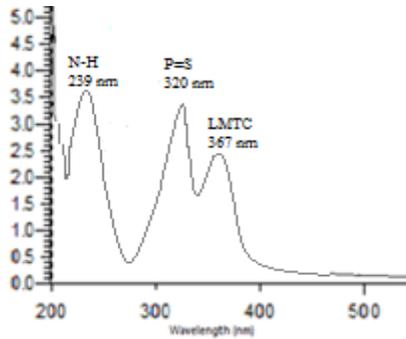
الشكل (7): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة الحرة (DP)



الشكل (8): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Cu(DP)_2]Cl_2$

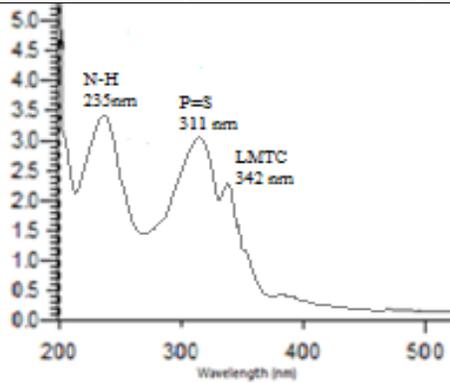


الشكل (9): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Ni(DP)_2]Cl_2$



الشكل (10): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Co(DP)_2]Cl_2$

اصطناع و دراسة طيفية للمرتبطة O,O ثنائي فينيل _ فينيل أميدو تيو الفوسفات و معقداتها المعدنية مع بعض أيونات المعادن ($Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$)



الشكل (11): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمعقد $[Zn(DP)_2]Cl_2$

جدول (5) قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة (DP) و المعقدات المعدنية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية

| | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $n \rightarrow \pi^*$ | LMCT |
|------------------|-------------------------|-----------------------|------|
| DP | 252 | 358 | — |
| $[Co(DP)_2]Cl_2$ | 239 | 320 | 367 |
| $[Ni(DP)_2]Cl_2$ | 230 | 332 | 354 |
| $[Cu(DP)_2]Cl_2$ | 240 | 317 | 361 |
| $[Zn(DP)_2]Cl_2$ | 235 | 311 | 342 |

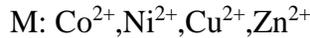
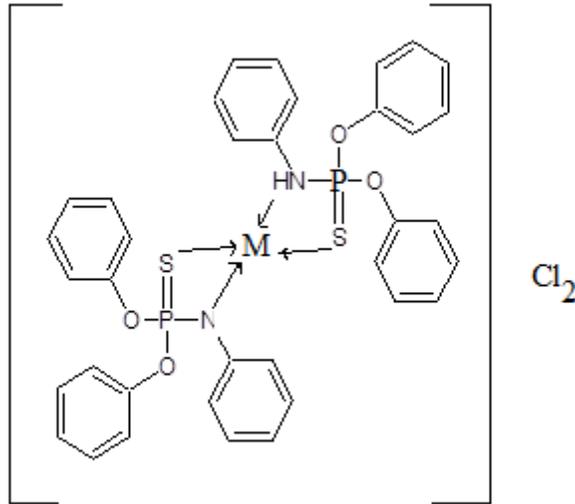
3-3- الكشف عن أيونات الكلور خارج كرة التساند لمعقدات المرتبطة DP :

حضرت محاليل من المعقدات (كل معقد على حدا) بتركيز 0.001M و حضرت محاليل من نترات الفضة في الإيتانول بتركيز 0.001M، و تم إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة إلى محاليل المعقدات لوحظ تشكل عكر أبيض و هذا يدل على وجود أيونات الكلور في الكرة الخارجية .

3-4- الكشف عن أيونات الكلور داخل كرة التساند للمعقدات المرتبطة DP :

رشح الراسب المشار إليه في الفقرة السابقة ثم أخذت المعقدات (كل معقد على حدة) و جرى تفكيكها بواسطة حمض الأزوت المركز و بعد ذلك تم إضافة عدة قطرات من محلول نترات الفضة المحضرة مسبقاً لوحظ عدم تشكل عكر أبيض و هذا يدل على عدم وجود الكلور في الكرة التساند الداخلية .

نتيجة لما تقدم أعلاه ، و اعتماداً على الدراسة الطيفية و الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة، نقتح لها الصيغة الجزيئية العامة $[M(DP)_2]Cl_2$ و جميعها مستقرة و ثابتة في الهواء الجوي و هي رباعية التساند (four coordination) و بنيتها الفراغية رباعية الوجوه ، وفقاً لما يلي :



5-الخلاصة :

- 1- المرتبطة (DP): O,O- ثنائي فينيل _ فينيل أميدو الفوسفات مرتبطة جديدة تم تحضيرها بتفاعل تكاثف ثنائي فنيل كلورو الفوسفات مع الأنيلين،.
- 2- عينت هوية المرتبطة (DP) بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء و طيف الطنين النووي المغناطيسي و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية .
- 3- استخدمت المرتبطة (DP) في اصطناع معقدات بعض أيونات المعادن الانتقالية و بناء على الدراسة السابقة تم تحديد الصيغة الجزيئية و هي من الشكل $[M(DP)_2]Cl_2$ و جميعها مستقرة و ثابتة في الهواء الجوي و هي رباعية التساند (four coordination) و بنيتها الفراغية رباعية الوجوه .
- 4- تتساند المرتبطة (DP) مع الأيونات المعدنية من خلال مجموعة (P=S) و مجموعة (NH) تلعب بذلك دور مرتبطة معتدلة مانحة ثنائية السن من النمط NS
- 5- نسبة الارتباط (مرتبطة - معدن) هي (1:2) .

مما تقدم نخلص إلى أهم التوصيات التالية:

- 1- دراسة الخصائص البيولوجية للمرتبطة المحضرة و معقداتها كون السالسيليك أميد مركب دوائي.
- 2- إمكانية الحصول على معقدات جديدة باستخدام معادن أخرى .

المراجع :

- [1]- Mohamed.G, M. Mohamed,A.Mohamed, (2006)-Metal Complexes of Schiff Bases: Preparation, Characterization, and Biological Activity,**Turk J Chem**,V30,PP .361 - 382.
- [2] - Tarafder. K. Chew, K. A. Crouse ,A.M. Ali, B.M. Yamin,K. Fun, (2002)- Synthesis and characterization of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metal complexes of bidentate NS isomeric Schiff bases derived from S-methyldithiocarbazate (SMDTC): bioactivity of the bidentate NS complexes and the X-ray structure of the bis[Smethyl-b-N-(2-furylmethyl)isomeric Schiff bases, some of their Cu(II), Ni(II) and Zn(II) methylenedithiocarbazato]zinc(II) complex,**Polyhedron**,V 21, PP. 2683- 2690.
- [3] Tmaram.A, Mapari.K and Kiran, V. Mangaonkar,R.Ruia, Mithibai.M, (2011) - Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Mixed Schiff Base Ligand Complexes of Transition Metal(II) ions, **International Journal of ChemTechResearc**, V3,PP. 477- 482.
- [4]- Nasir.M, Chowdhury.D, Moniruzzman.M, M. Halim.M,(2011) - Metal complexes of Schiff bases derived from 2-thiophenecarboxaldehyde and mono/diamine as the antibacterial agents,**Modern Chemistry**,PP. 6-14..
- [5] Unver, H. Kabak, M. Zengin, D. M. Durlu, T. N. (2001). Keto-enol tautomerism, conformations, and structure of 1- (N-(4-chlorophenyl))aminomethylidene -2 (1H) naphthalenone, *J. Chem. Crystallogr.*, V.31,pp.203-209..
- [6]- Yeap, G. Y. Ha, S. T. Ishizawa, N. Suda, K. Poey, P. L. Mahmood, W. A. K.(2003). Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of parasubstituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, *J. Mol. Struct.*, V. 658, pp.87-99..
- [7] - Creaven.B.S, Duff.B, Egan.D.A, Kavanagh.K, Rosair.G, Thangella.V.R & Walsh.M, (2010)-Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases, **Inorganica Chimica Acta**, V363, pp.4048-4058.
- [8] -Liu.J, Wu.B, Zhang.B & Liu.Y, (2006)- Synthesis and

Characterization of Metal Complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with Tetradentate Schiff Bases, **Turk J.Chem**, V30, pp. 41-48.

[9]. Fan.Y.H, Wang.A.D, Bi.C.F, Xiao.Y, Bi.S.Y, Zhang.X & Wang.O, (2011)-Synthesis, crystal structure and anticancer activity of 2D-coordination polymer of cerium(III) with chiral Schiff base trans - N,N'- bis -(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) - (1R , 2R)-cyclohexane diamine, **Synthetic Metals**, V161, pp.1552-1556.

[10]-يوسف.(2012) الكيمياء العضوية، جامعة الأندلس، 187.

[11]- ALI, A. N.;(2006, **Ph. D. Thesis in Chem.**, University of Mosul, Mosul- Iraq.

[12]. LOUDON, G. M., 2002, "**Organic Chemistry**", Ed.4th, Addison- Wesley, California, P.874.

[13] ROA, C. N. R.,1963, "**Chemical Application of Infra red**

[14]- ISKANDER, M. F.; SHABAN, M. A. ; El-BADRY, S. M.,2003,

Carbohydr. Res., V.22, N.388, 2341-2347.

[15]- OBADOVIC, D. Z.; PETROVIC, A. F.; LEOVAC, V. M. ; CHUNDAK, S. Y., 1990, **J. Phys.: Condens. Matter**, V. 2, 3611-3617.

[16]- ROA, C. N. ,1961, "**Ultra Violet and Visible Spectroscopy Chemical application**, Butter- Wothe Ltd., London.

[17]- VOGEL, A. I. A.,1956, **Text Book of Practical Organic Chemistry**, 3rd Edn., ELBS and Longmans, Green and Co. Ltd.,

حول طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية وتطبيقاتها من أجل حساب التكاملات في منطقة السيمبلكس المنتظم بالحالة العامة في

الفضاء R^n

طالبة الدراسات العليا: ورود محمد ابراهيم
قسم الرياضيات _ كلية العلوم _ جامعة البعث
- اشرف الدكتور حامد عباس

ملخص البحث

يهتم البحث بدراسة التكاملات المضاعفة بطريقة النواة المولدة في منطقة السيمبلكس المنتظم الذي طول حرفه a ، في الفضاء \square^n من الشكل:

$$T_n^{(a)} = \left\{ x \in \square^n : \sum_{i=1}^n x_i \leq a, x = (x_1, x_2, \dots, x_n), 0 \leq x_i \leq a \right\}$$

تم إيجاد الدستور الذي استخدم في إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظامية $F(x)$ في المنطقة $T_n^{(a)}$ ، وتم إيجاد صيغة النواة المولدة الموافقة بحسب العلاقة:

$$k_k(u, x) = \sum_{i=0}^n F_i(u) F_i(x), \quad k = 1, 2, \dots$$

حصلنا من هذه الصيغة على علاقة تكعيبية صحيحة تماماً من أجل كل كثيرة حدود $f(x)$ بدقتها الجبرية تساوي 2، أي لا تتجاوز $2k$ وتقريبية في حال كون درجتها أكبر من ذلك و k درجة النواة المولدة. وتم التحقق من ذلك بعدد من الأمثلة.

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

On the generative kernel method for formulating cubature formulas and its applications in order to calculate the integrals in the regular simplex region in the general case in the space \square^n

Abstract

This research is concerned with the study of double integrals using the generative kernel method in the regular simplex region of a edge length in the \square^n space of the form:

$$T_n^{(a)} = \left\{ x \in \square^n : \sum_{i=1}^n x_i \leq a, x = (x_1, x_2, \dots, x_n), 0 \leq x_i \leq a \right\}$$

We find the formula which is used to find the normal orthogonal polynomials $F(x)$ in the region $T_n^{(a)}$ and the corresponding generative kernel formula was found according to:

$$k_k(u, x) = \sum_{i=0}^n F_i(u) F_i(x), \quad k = 1, 2, \dots$$

We obtained from this formula a completely correct cubature formulas valid for every polynomial $f(x)$ with algebraic precision equals to $2k$, namely, it doesn't exceed $2k$, and it's approximate when its degree is greater than this case, where k is the degree of the generative kernel.

We give some examples to verify these results

Key words: The simplex cubature formulas, the orthogonal functions,

مقدمة البحث:

اكتشفت طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية عام 1968 من قبل I.P. Mysovskikh، حيث وضع النظرية العامة لهذه الطريقة. برهن Moler في بداية السبعينيات النظرية العامة، ثم أثبت نظرية أخرى مشابهة، حيث اعتبر أن المنطقة التكاملية تمتلك خاصية التناظر المركزي. تم تشكيل بعض العلاقات التكعيبية البسيطة من أجل منطقة السميلكس المنتظم الذي طول حرفه يساوي الواحد $a = 1$ [5]، ودرست بعض خواص النواة المولدة في تلك المنطقة.

إنَّ البحوث الجارية في هذا المجال تدور حول دراسة خواص النواة المولدة وتطبيق هذه الطريقة في مناطق تكاملية أوسع، والحصول على علاقات تكعيبية جديدة يمكن استخدامها من أجل حساب القيمة التقريبية للتكاملات المضاعفة.

قبل عرض طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية، لابد من توضيح بعض المفاهيم الأساسية. العلاقة التكعيبية هي مساواة تقريبية من الشكل:

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

حيث إنَّ x_j هي نقاط مختلفة مثني مثني وتدعى نقاط المكاملة أو عقد العلاقة التكعيبية، و c_j الثوابت الموافقة لتلك النقاط، $f(x)$ الدالة المستكملة و $\omega(x)$ دالة الوزن ، أما Ω فهي المنطقة التكاملية.

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

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

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

مبرهنة 2: [2]

بفرض أن Ω تحوي نقاط داخلية، Ω و $\omega(x)$ يحققان خاصة التناظر المركزي (3) بالنسبة لـ $\theta = (0, 0, \dots, 0)$ ، والعلاقة التكميلية (5) بـ N من العقد تملك دقة جبرية $2K+1$ ، إذا لم تكن θ من بين عقد العلاقة التكميلية، فإن:

$$N \geq \begin{cases} 2(\partial - \nu) & ; \text{ زوجي } k \\ 2\nu & ; \text{ فردي } k \end{cases}$$

إذا كانت θ عقدة للعلاقة التكميلية، فإن:

$$N \geq \begin{cases} 2(\partial - \nu) - 1 & ; \text{ زوجي } k \\ 2\nu + 1 & ; \text{ فردي } k \end{cases}$$

هنا ν عدد وحيدات الحد غير الزوجية، التي درجتها لا تتجاوز k بـ n من المتحولات.

تعريف: [2] النواة المولدة هي كثيرة حدود من الدرجة k تحتوي على $2n$ من المتحولات

يرمز لها بـ $k_k(u, x)$ حيث $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ و $u = (u_1, u_2, \dots, u_n)$

تدعى مولدة لأنها تحقق الخاصة التالية:

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

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

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

يمكننا إيجاد النواة المولدة بالشكل التالي:

$$k_k(u, x) = \sum_{j=1}^{\mu} F_j(u) \cdot F_j(x)$$

$$\tilde{k}_k(u, x) = \sum_{j=1}^{\mu} F_j(u) \cdot F_j(x) \quad (3)$$

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

$$x \in \Omega \Rightarrow -x \in \Omega, \quad \omega(x) = \omega(-x) \quad (4)$$

لتشكيل العلاقات التكعيبية نستخدم المبرهنتين التاليتين من [2].

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

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

تتكون $\bigcap_{i=1}^n H_i$ من النقاط $x^{(j)}$ و $s = k^n, j = 1, 2, \dots, s$

عندئذ يمكن تشكيل العلاقة التكميلية :

$$\int_{\Omega} \omega(x) \cdot f(x) dx \cong \sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i} f(a^{(i)}) + \sum_{j=1}^s C_j f(a^{(j)}) \quad (5)$$

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

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

المركزي (4)، والنقاط $a^{(i)}$ تحقق الشرط:

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

تتكون $\bigcap_{i=1}^n \tilde{H}_i$ من النقاط المختلفة مثنى مثنى $x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(s)}$ ، عندئذ

يمكن تشكيل العلاقة التكميلية :

$$\int_{\Omega} \omega(x) \cdot f(x) dx \cong \sum_{j=1}^n \frac{1}{2b_j} [f(a^{(j)}) + f(-a^{(j)})] + \sum_{j=1}^s C_j f(x^{(j)}) \quad (6)$$

فكل من H_1, \tilde{H}_1 معادلة سطح من الدرجة K ، التي تحددتها النقطة $a^{(i)}$ بالشكل :

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

أما $\bigcap_{i=1}^n H_i$ وكذلك $\bigcap_{i=1}^n \tilde{H}_i$ فهو مجموعة الحلول المشتركة لجملة المعادلات غير

خطية بـ n متحولاً. العلاقة (5) صحيحة من أجل كثيرات الحدود التي درجتها لا تتجاوز

$2k$ ، أما (6) فهي صحيحة من أجل كثيرات الحدود التي درجتها لا تتجاوز $2k + 1$.

تتضمن طريقة النواة المولدة المستخدمة في هذه الدراسة المراحل التالية:

- تشكيل كثيرات الحدود المتعامدة النظامية، وذلك باستخدام العلاقة (2).

- إيجاد صيغة النواة المولدة $K_k(u, x)$ أو $\square K_k(u, x)$ حسب العلاقة (3).
 - اختيار النقاط $u_i = a^{(i)}$ ، حيث إن: $i = 1, 2, \dots, n$ ، وبعد التعويض في إحدى صيغتي النواة السابقة (5) أو (6) نحصل على مجموعة من المعادلات غير الخطية بشكل عام، والتي يجب حلها للحصول على عقد العلاقة التكميلية $x^{(i)}$ الموافقة للنقاط $a^{(i)}$ ، يتم اختيار النقاط $u_i = a^{(i)}$ بشكل تكون فيه جملة المعادلات الناتجة قابلة للحل وهذا يتم بأكثر من طريقة، وأخيراً نحسب الثوابت C_j من كون العلاقة التكميلية تحقق الدقة الجبرية المطلوبة وبالتالي نحصل على العلاقة التكميلية المطلوبة.

2- هدف البحث وطريقته:

يهدف هذا البحث إلى تطبيق طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكميلية في منطقة السيمبلكس المنتظم $\Omega = T_n^{(a)}$ ، الذي طول حرفه يساوي a في الفضاء \square^n ودالة الوزن $w(x) = 1$ ، ومن أجل الحصول على علاقات تكميلية، يمكن استخدامها في حساب القيمة التقريبية للتكاملات المضاعفة. قبل ذلك يجب إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظامية في المنطقة المذكورة، فالمسألة المطروحة هي: إمكانية تطبيق هذه الطريقة على منطقة السيمبلكس المنتظم الذي طول حرفه a في الفضاء \square^n ، ودالة الوزن $w(x) = 1$.

النتائج ومناقشتها:

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

نوجد تكامل الدوال ذات القوى الصحيحة من الشكل التالي:

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

حيث إن:

$$\begin{aligned} x &= (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \square^n \\ dx &= dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ \alpha &= (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \\ |\alpha| &= \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n \end{aligned}$$

حيث α دليل متعدد التغيرات

بالاعتماد على صيغة ديرخليه للتكاملات المتكررة في الفضاء \square^n ، والتي نكتب بالشكل

التالي:

$$\begin{aligned} &\int \dots \int_{T_n^{(a)}} x_1^{p_1-1} x_2^{p_2-1} \dots x_n^{p_n-1} dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ &= \frac{a^{p_1+p_2+\dots+p_n} \cdot \Gamma(p_1) \cdot \Gamma(p_2) \dots \Gamma(p_n)}{\Gamma(p_1 + p_2 + \dots + p_n + 1)} \end{aligned}$$

حيث إن :

$$\frac{x_1}{a} + \frac{x_2}{a} + \dots + \frac{x_n}{a} \leq 1 \text{ أو } x_1 + x_2 + \dots + x_n \leq a :$$

نفرض أن:

$$p_i - 1 = \alpha_i \quad ; i = 1, 2, \dots, n$$

نعوض في صيغة ديرخليه فيكون:

$$\begin{aligned} \int \dots \int_{T_n^{(a)}} x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n} dx_1 dx_2 \dots dx_n &= \int_{T_n^{(a)}} x^\alpha dx \\ &= \frac{a^{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n} \Gamma(\alpha_1 + 1) \Gamma(\alpha_2 + 1) \dots \Gamma(\alpha_n + 1)}{\Gamma(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n + n + 1)} \end{aligned}$$

وباعتبار $\Gamma(\alpha_i + 1) = \alpha_i!$ حيث α_i عدد صحيح موجب:

$$\int_{T_n^{(a)}} x^\alpha dx = \frac{a^{|\alpha|+n} \alpha_1! \alpha_2! \dots \alpha_n!}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n + n)!}$$

حيث إن:

$$\alpha! = \alpha_1! \alpha_2! \dots \alpha_n!$$

نجد أخيرا:

$$\int_{T_n^{(a)}} x^\alpha dx = a^{|\alpha|+n} \cdot \frac{\alpha!}{(|\alpha| + n)!} \quad (7)$$

وهي علاقة أساسية جديدة بالتكاملات المتكررة، وصحيحة فقط من أجل الدوال كثيرة الحدود ذات القوى الصحيحة الموجبة بالنسبة للمتحويلات x_i ; $i = 1, 2, \dots, n$.

ملاحظة: تم إيجاد هذا الدستور التكاملي بطريقة أخرى وهي طريقة التدرج، أي تم إيجاد الدستور في التكاملات الأحادية والتكاملات الثنائية والتكاملات الثلاثية، ثم كتابة الدستور في التكاملات المتكررة في المنطقة $T_n^{(a)}$.

لإيجاد كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية، سوف نعتمد على طريقة غرام شميت: [1]

2- إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية:

تعريف:

السيمبلكس المنتظم المعمم هو منطقة من الفضاء \square^n ، يعرف بالشكل الآتي:

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

من الواضح أن كل نقطة من السيمبلكس المنتظم السابق تكون مركباتها تحقق المتراحة التالية:

$$0 \leq x_i \leq a$$

حيث a طول كل من الأحرف الجانبية للمنطقة $T_n^{(a)}$ ، علما أن السيمبلكس العادي يكون طول كل من الأحرف الجانبية له يساوي الواحد.

وهو في المستوي عبارة عن مثلث متساوي الساقين وقائم في مبدأ الإحداثيات، وفي الفضاء ثلاثي الأبعاد يمثل هرمًا متساوي الحروف رأسه مبدأ الإحداثيات وقاعدته مثلث ناتج عن تقاطع مستوي ما مع المحاور الإحداثية بنقاط متساوية البعد عن مبدأ الإحداثيات.

لإيجاد كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية، سوف نعتمد على مبدأ غرام شميت [1] في التعامد والتنظيم التالي:

نحصل على كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية على المنطقة $T_n^{(a)}$ انطلاقاً من مجموعة الدوال المستقلة خطياً التالية:

$$1, x^1, x^2, x^3, \dots, x^n$$

كثيرة الحدود المتعامدة والنظامية من الدرجة n تكتب على الشكل التالي:

$$F_n(x) = C_n \left(x^n - \sum_{k=0}^{n-1} \beta_k F_k \right) \quad (8)$$

نعين الثوابت β_k ، $k = 0, 1, \dots, n-1$ ، بحيث تكون كثيرة الحدود هذه متعامدة مع كل كثيرات الحدود $F_0, F_1, F_2, \dots, F_{k-1}$ أي أن:

$$\left(x^n - \sum_{k=0}^{n-1} \beta_k F_k \right) \perp (F_0, F_1, F_2, \dots, F_{k-1})$$

حيث إن: $\beta_k = \langle x^n, F_k \rangle$ ، $k = 0, 1, \dots, n-1$

بحساب هذه الثوابت وتبديلها في المساواة (7) نحصل على كثيرات الحدود المتعامدة .

نجد الثابت C_n بحيث يكون: $\langle F_n(x), F_n(x) \rangle = 1$.

لنفرض أولاً أن $f_0(x) = 1$ ونوجد تنظيم هذه الدالة بوضع $F_0(x) = c_0$ ، فيكون يكون الجداء الداخلي $\langle F_0(x), F_0(x) \rangle = 1$. بتبديل $F_0(x)$ بـ c_0 يكون: $\langle c_0, c_0 \rangle = 1$ ، وهذا يعني أن:

$$\int_{T_n^{(a)}} 1 c_0^2 dx = c_0^2 \left[\frac{a^n}{n!} \right] = 1 \Rightarrow c_0^2 = \frac{n!}{a^n} \Rightarrow c_0 = \sqrt{\frac{n!}{a^n}} \Rightarrow$$

$$F_0(x) = \sqrt{\frac{n!}{a^n}}$$

نجعل $f_1(x) = x$ متعامدة مع $F_0(x)$ ثم نجعلها نظامية كما يلي:

$$F_1(x) = c_1 \left[x_1 - \beta_0 F_0(x) \right]$$

حيث إن:

$$\beta_0 = \langle x_1, F_0(x) \rangle = \left\langle x_1, \sqrt{\frac{n!}{a^n}} \right\rangle = \int_{T_n^{(a)}} x_1 \sqrt{\frac{n!}{a^n}} dx = \sqrt{\frac{n!}{a^n}} \int_{T_n^{(a)}} x_1 dx$$

$$\Rightarrow \beta_0 = \sqrt{\frac{n!}{a^n}} \cdot \frac{a^{n+1}}{(n+1)!}$$

بالتالي يكون

$$F_1(x) = c_1 \left[x_1 - \frac{a}{n+1} \right] \Rightarrow c_1^2 \int_{T_n^{(a)}} \left[x_1 - \frac{a}{n+1} \right]^2 dx = 1$$

بفك المطابقة

$$c_1^2 \int_{T_n^{(a)}} \left[x_1^2 - \frac{2x_1 a}{n+1} + \frac{a^2}{(n+1)^2} \right] dx = 1$$

بتوزيع التكامل على الحدود نجد إنَّ:

$$\Rightarrow c_1^2 \left[\frac{2! a^{n+2}}{(n+2)!} - 2 \frac{a}{n+1} \cdot \frac{a^{n+1}}{(n+1)!} + \frac{a^2}{(n+1)^2} \cdot \frac{a^n}{n!} \right] = 1$$

بإخراج العامل المشترك a^{n+2} يكون :

$$\Rightarrow c_1^2 a^{n+2} \left[\frac{2!(n+1) - 2(n+2) + (n+2)}{(n+1)(n+2)!} \right] = 1$$

$$\Rightarrow c_1^2 a^{n+2} \left[\frac{2n+2-2n-4+n+2}{(n+1)(n+2)!} \right] = c_1^2 a^{n+2} \left[\frac{n}{(n+1)(n+2)!} \right] = 1$$

$$\Rightarrow c_1^2 = \frac{(n+1)(n+2)!}{na^{n+2}} \Rightarrow c_1 = \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)!}{na^{n+2}}}$$

بتبديل c_1 نجد كثيرة الحدود المتعامدة النظامية $F_1(x)$ بالشكل التالي:

$$\Rightarrow F_1(x) = \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)!}{na^{n+2}}} \left[x_1 - \frac{a}{n+1} \right] = \sqrt{\frac{(n+2)!}{n(n+1)a^{n+2}}} [(n+1)x_1 - a]$$

بنفس الطريقة يمكن إيجاد كثيرات الحدود المتعامدة النظامية التالية:

$$F_2(x) = \sqrt{\frac{(n+2)!}{n(n-1)a^{n+2}}} [nx_2 + x_1 - a]$$

$$F_3(x) = \sqrt{\frac{(n+2)!}{(n-1)(n-2)a^{n+2}}} [(n-1)x_3 + x_2 + x_1 - a]$$

$$F_4(x) = \sqrt{\frac{(n+2)!}{(n-2)(n-3)a^{n+2}}} [(n-2)x_4 + x_3 + x_2 + x_1 - a]$$

.....

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

وهي كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية من الدرجة الأولى. يمكن كتابة كثيرات الحدود المتعامدة والنظامية السابقة ضمن صيغة عامة على الشكل التالي:

$$F_0(x) = \sqrt{\frac{n!}{a^n}}$$

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

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

3- إيجاد صيغة النواة المولدة الموافقة:

لنوجد صيغة النواة المولدة الموافقة اعتماداً على الصيغة العامة للنواة (12)، نجد:

$$K_1(u, x) = \frac{n!}{a^n} + \frac{(n+2)!}{n \cdot (n+1) a^{n+2}} \cdot [(n+1)x_1 - a] \cdot [(n+1)u_1 - a] +$$

$$+ \frac{(n+2)!}{n(n-1)a^{n+2}} \cdot [nx_2 + x_1 - a] \cdot [nu_2 + u_1 - a] +$$

$$+ \frac{(n+2)!}{(n-1)(n-2)a^{n+2}} \cdot [(n-1)x_3 + x_2 + x_1 - a] \cdot [(n-1)u_3 + u_2 + u_1 - a] +$$

.....

$$+ \frac{(n+2)!}{2.3a^{n+2}} \cdot [3x_{n-1} + x_{n-2} + \dots + x_1 - a] \cdot [3u_{n-1} + u_{n-2} + \dots + u_1 - a]$$

$$+ \frac{(n+2)!}{1.2a^{n+2}} \cdot [2x_n + x_{n-1} + \dots + x_1 - a] \cdot [2u_n + u_{n-1} + \dots + u_1 - a]$$

بإخراج العامل المشترك $\frac{(n+2)!}{a^{n+2}}$ ، نجد إنَّ:

$$K = \frac{n!}{a^n} + \frac{(n+2)!}{a^{n+2}} \cdot \left\{ \frac{1}{n(n+1)} [(n+1)x_1 - a] \cdot [(n+1)u_1 - a] + \right.$$

$$\frac{1}{n(n-1)} [nx_2 + x_1 - a] \cdot [nu_2 + u_1 - a] + \frac{1}{(n-1)(n-2)} [(n-1)x_3 + x_2 + x_1 - a] \cdot$$

$$[(n-1)u_3 + u_2 + u_1 - a] + \dots + \frac{1}{2.3} [3x_{n-1} + x_{n-2} + \dots + x_1 - a] \cdot$$

$$[3u_{n-1} + u_{n-2} + \dots + u_1 - a] + \frac{1}{1.2} [2x_n + x_{n-1} + \dots + x_1 - a] [2u_n + u_{n-1} + \dots + u_1 - a] \left. \right\}$$

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

حساب الحد الذي يحوي x_1 :

$$\begin{aligned} & \frac{(n+2)!}{a^{n+2}} x_1 \left[\frac{1}{n} [(n+1)u_1 - a] + \frac{1}{n(n-1)} [nu_2 + u_1 - a] \right. \\ & + \frac{1}{(n-1)(n-2)} [(n-1)u_3 + u_2 + u_1 - a] \\ & + \dots \\ & \left. + \frac{1}{2.3} [3u_{n-1} + u_{n-2} + \dots + u_1 - a] + \frac{1}{1.2} [2u_n + u_{n-1} + \dots + u_1 - a] \right] \end{aligned}$$

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

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

من المعلوم أن:

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

ومنه يكون:

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

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

$$= \frac{n}{n+1} + \frac{1}{n} - \frac{1}{n(n+1)} = 1$$

إن أمثال u_1 في داخل القوسين السابقين تساوي العدد 2، وأمثال u_i ، $i = 2, 3, \dots, n$.
تساوي العدد 1 .

ونفس المناقشة بالنسبة للحدود التي تحوي x_2, x_3, \dots, x_n .

في حساب الحد الذي يحوي x_2 نجد إن أمثال u_2 تساوي العدد 2، وباقي الأمثال تساوي العدد 1 . وأخيراً في حساب الحد الذي يحوي x_n نجد إن أمثال u_n تساوي العدد 2، وباقي الأمثال تساوي العدد 1 .

حساب الحد الثابت العام للنواة:

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

حسب المساواة (*):

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

إذاً الحد الثابت يساوي:

$$\frac{n!}{a^n} + \frac{(n+2)!}{a^{n+2}} a^2 \left(\frac{n}{n+1} \right)$$

يمكننا كتابة النواة المولدة بالشكل التالي:

$$K_1(u, x) = \frac{n!}{a^n} + \frac{(n+2)!}{a^{n+2}} \left[x_1 \left(u_1 + \sum_{i=1}^n u_i - a \right) + x_2 \left(u_2 + \sum_{i=1}^n u_i - a \right) + \dots \right. \\ \left. + x_n \left(u_n + \sum_{i=1}^n u_i - a \right) - a \left(\sum_{i=1}^n u_i \right) + a^2 \frac{n}{n+1} \right]$$

نكتب الحدود التي تحوي x_i ، $i = 1, 2, \dots, n$ ضمن رمز المجموع، نجد إن:

$$K_1(u, x) = \frac{n!}{a^n} + \frac{(n+2)!}{a^{n+2}} \left[\sum_{j=1}^n x_j \left(u_j + \sum_{i=1}^n u_i - a \right) - a \sum_{i=1}^n u_i + a^2 \frac{n}{n+2} \right]$$

ومنه نجد

$$K_1(u, x) = \frac{(n+2)!}{a^n} \left[\frac{1}{a^2} \sum_{j=1}^n x_j \left(u_j + \sum_{i=1}^n u_i - a \right) - \frac{1}{a} \sum_{i=1}^n u_i + \frac{n+1}{n+2} \right] \quad (9)$$

وهي الصيغة العامة للنواة المولدة.

4_ تشكيل العلاقة التكميلية.

تكمن طريقة النواة المولدة في اختيار n من النقاط ولتكن النقاط $u^{(i)}$; $i = 1, 2, \dots, n$ ، وهذا ممكن بعدد من الطرق ، سنحاول اختيار النقاط بحيث نحصل على جملة من المعادلات الخطية سهلة الحل وممكنة ومنه نختار النقاط $u^{(i)}$ بحيث، يكون:

$$\sum_{j=1}^n u_j = a \quad (**)$$

من أجل ذلك نختار النقطة $u^{(1)}$ تحقق الشرط (***) بالشكل التالي:

$$u^{(1)} = (a, 0, 0, \dots, 0)$$

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (8) نجد معادلة المستوي التالي:

$$H_1: x_1 - \frac{a}{n+2} = 0 \Rightarrow H_1: (n+2)x_1 - a = 0$$

على هذا المستوي نختار النقطة $u^{(2)}$ تحقق الشرط (***) بالشكل التالي:

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

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (8) نجد معادلة المستوي التالي:

$$H_2 = x_1 + (n+1)x_2 - a = 0$$

على تقاطع المستويين H_1, H_2 نختار النقطة الثالثة وتحقق الشرط (***):

$$u^3 = \left(\frac{a}{n+2}, \frac{a}{n+2}, a \cdot \frac{n}{n+2}, 0, \dots, 0 \right)$$

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (8) نجد معادلة المستوي التالي:

$$H_3 = x_1 + x_2 + nx_3 - a = 0$$

وهكذا نختار النقطة الرابعة على التقاطع $\bigcap_{i=1}^3 H_i$ وتحقق الشرط (***):

$$u^{(4)} = \left(\frac{a}{n+2}, \frac{a}{n+2}, \frac{a}{n+2}, \frac{a(n-1)}{n+2}, 0, \dots, 0 \right)$$

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (8) نجد معادلة المستوي التالي:

$$H_4 = \sum_{i=1}^3 x_i + (n-1)x_4 - a = 0$$

.....

وهكذا نختار النقطة الأخيرة على تقاطع المستويات $\bigcap_{i=1}^{n-1} H_i$ وتحقق الشرط (***) بالشكل

$$u^{(n)} = \left(\frac{a}{n+2}, \dots, \frac{a}{n+2}, \frac{3a}{n+2} \right) \text{ التالي:}$$

بالتبديل في صيغة النواة المولدة (8) نجد معادلة المستوي التالي:

$$H_n = x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1} + 3x_n - a = 0$$

نحصل على جملة المعادلات التالية الناتجة عن تقاطع المستويات $H_i; i = 1, 2, \dots, n$:

النقطة:

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

هي حل جملة المعادلات الخطية الناتجة، حسب المبرهنة (3) يمكن كتابة العلاقة

التكريرية التالية:

$$\int_{T_n^{(a)}} f(x) dx \cong \sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i} f(a^{(i)}) + \sum_{j=1}^s c_j f(x^{(j)}) \quad ; s = k^n$$

باعتبار أن $s = 1^n = 1$ ، فإنَّ هذه العلاقة تكتب بالشكل:

$$I = \int_{T_n^{(a)}} \omega(x).f(x)dx \cong \sum_{i=1}^n \frac{1}{b_i} f(a^{(i)}) + cf(a^{(i+1)}) ; b_i \neq 0$$

$$K_K(a^{(i)}, a^{(i)}) = b_i \delta_{ij}$$

حيث δ_{ij} رمز كرونكر.

الثوابت $A_i = \frac{1}{b_i}$ نحصل عليها بالشكل:

$$A_i = [k_1(a^{(i)}, a^{(i)})]^{-1}, i = 1.2....n \Rightarrow A_1 = \frac{a^n (n+2)}{(n+1)(n+2)(n+1)!}$$

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

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

.....

$$A_n = \frac{a^n (n+2)}{2.3.(n+1)!} \Rightarrow A_{n+1} = \frac{a^n (n+2)}{1.2(n+1)!}$$

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

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

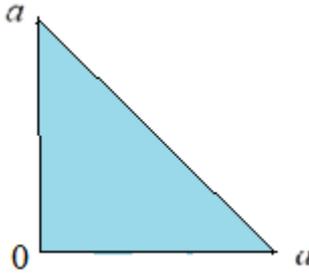
$$\int_{T_n^{(a)}} f(x) dx \cong \sum_{i=1}^{n+1} A_i f(a^{(i)}) \quad (10)$$

العلاقة التكميلية (10) مع الثوابت A_k ; $k = 1, 2, \dots, n+1$ ، والنقاط $i = 1, 2, \dots, n+1$ ؛ صحيحة من أجل كل كثيرات الحدود التي درجتها لا تتجاوز $u^{(i)}$ ، وتقريبية إذا كانت درجة كثيرات الحدود من درجات عليا، عدد نقاط العلاقة التكميلية يطابق الحد الأدنى لعدد النقاط حسب المبرهنة (1) الخاصة بعدد النقاط وجميع النقاط داخل المنطقة التكاملية والثوابت موجبة.

تطبيق 1: من أجل $f(x) = 1$ نجد في المستوي $n = 2$ أن:

$$\int_{T_n^{(a)}} f(x) dx = \int_{T_2^{(a)}} dx = A_1 + A_2 + A_3 = \frac{4a^2}{3 \cdot 4 \cdot 3!} + \frac{4a^2}{3 \cdot 2 \cdot 3!} + \frac{4a^2}{1 \cdot 2 \cdot 3!} = \frac{a^2}{2}$$

وهي مساحة المثلث القائم الذي طول كل من ضلعيه القائمتين a ، كما في الشكل التالي:

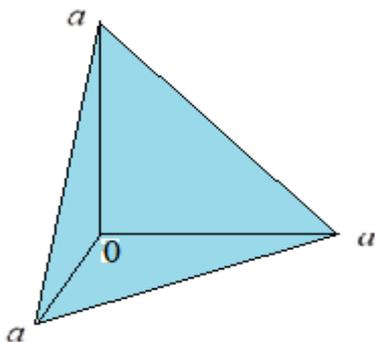


وهذا يشير الى صحة العلاقة (10)

تطبيق 2: في الفضاء ثلاثي الأبعاد R^3 نجد أن:

$$\int_{T_n^{(a)}} f(x) dx = \int_{T_3^{(a)}} dx = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = \frac{a^3}{4 \cdot 4!} + \frac{5a^3}{4! \cdot 3 \cdot 4} + \frac{5a^3}{4! \cdot 2 \cdot 3} + \frac{5a^3}{4! \cdot 1 \cdot 2}$$

$$= \frac{a^3}{4!} \left[\frac{1}{4} + \frac{5}{12} + \frac{5}{6} + \frac{5}{2} \right] = \frac{a^3}{6}$$



هو حجم السيمبلكس في الفضاء \square^3 وهذا يشير الى صحة العلاقة (10)

ولنأخذ الدالة $f(x) = x_1$ ولنتحقق من صحة العلاقة (10) أيضا:

في المستوي يكون $n = 2$ يكون :

$$A_1 f(x_1) + A_2 f(x_2) + A_3 f(x_3)$$

$$\frac{4a^2}{3! \cdot 3 \cdot 4} (a) + \frac{4a^2}{3 \cdot 2 \cdot 3!} \left(\frac{a}{4}\right) + \frac{4a^2}{2 \cdot 1 \cdot 3!} \frac{(a)}{4}$$

$$= \frac{4a^3}{3!} \left[\frac{1}{12} + \frac{1}{6 \cdot 4} + \frac{1}{2 \cdot 4} \right] = \frac{4a^3}{3!} \frac{6}{24} = \frac{a^4}{3!} = \frac{a^3}{6}$$

وهو التكامل:

$$\int_{T_2^{(a)}} x dx = \frac{a^3}{6}$$

وهذا يدل على صحة العلاقة التقريبية (10)

يمكن استخدام العلاقة التقريبية (10) لحساب التكاملات التقريبية لأي دالة $f(x)$ ، وتكون النتائج تقريبية في حالة كون هذه الدالة من درجات أعلى من الدرجة الثانية، أنواع أخرى من الدوال (دوال أسية، المثلثية، جذرية، لوغاريتمية...) كما يمكن حساب التكاملات للدوال العكسية والمثلثية العكسية والقطعية....

الاقتراحات والتوصيات:

- 1- تشكيل علاقات تقريبية ذات دقة أعلى.
- 2- العلاقات التقريبية للتكاملات المضاعفة في منطقة السيمبلكس غير المنتظم
- 3- البحث عن مناطق تكاملية أخرى.

المراجع المستخدمة:

- [1]_جامعة البعث_ الدكتور حامد عباس_ التحليل العددي_ 2018_2019
- [2]. Mysovskikh, I.P.1981-Interpolation of cubature formulas ,Nowak . Mowscou.336.p
- [3].cege.g..1962-orthogonal polynomials, Moscow.500.p.
- [4].Mysovskih.I.p.Abbas.H.A.1991-about generative Kernel method for cubature Formulas. vesting Leningrad university _N7 P 3-11
- [5].Abbas.H.A.1991-about generative Kernel method for cubature Formulas For simplex. vesting Leningrad
- [6].Krilov .1967_ Numerical approximation for Integrations.Nawka.Mowscou.500.
- [7].Moller.H.M.,1973-polynomials and cubature formulas , univ-Dortmund.
- [8].Raspution.G.G. construction of cubature formulas for triangle and square _1978
- [9] R. Coolsa; , I.P. Mysovskikhb, H.J. Schmidt, 2001-Cubature formulas and orthogonal polynomials

حول طريقة النواة المولدة لتشكيل العلاقات التكعيبية وتطبيقاتها من أجل حساب التكاملات في منطقة السيمبلكس
المنتظم بالحالة العامة في الفضاء \mathbb{R}^n
