

مجلة جامعة البعث

سلسلة العلوم الأساسية



مجلة علمية محكمة دورية

المجلد 46 . العدد 7

1445 هـ - 2024 م

الأستاذ الدكتور عبد الباسط الخطيب

رئيس جامعة البعث

المدير المسؤول عن المجلة

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

مدير مكتب مجلة جامعة البعث
د. إبراهيم عبد الرحمن

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	عضو هيئة التحرير

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

الاتصال بالعنوان التالي:

رئيس تحرير مجلة جامعة البعث

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

. هاتف / فاكس : 963 31 2138071 ++

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

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

ISSN: 1022-467X

شروط النشر في مجلة جامعة البعث

الأوراق المطلوبة:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

رسوم النشر في مجلة جامعة البعث

1. دفع رسم نشر (40000) ل.س أربعون ألف ليرة سورية عن كل بحث لكل باحث يريد نشره في مجلة جامعة البعث.
2. دفع رسم نشر (100000) ل.س مئة الف ليرة سورية عن كل بحث للباحثين من الجامعة الخاصة والافتراضية .
3. دفع رسم نشر (200) مئتا دولار أمريكي فقط للباحثين من خارج القطر العربي السوري .
4. دفع مبلغ (6000) ل.س ستة آلاف ليرة سورية رسم موافقة على النشر من كافة الباحثين.

المحتوى

الصفحة	اسم الباحث	اسم البحث
30-11	ونام عبدالقادر عقاد د. ابراهيم أسعد اسماعيل د. عدنان كودلاً	اصطناع وتوصيف مركب $MgNi_1$ - xCr_2O_4 ودراسة تأثير إضافة المغنزيوم على خصائصه البنيوية
58-31	فاطمة الشيخ د. عبلة الزعبي د. ناصر سعد الدين	اصطناع المركب $CaTiO_3$ ودراسة خصائصه البنيوية والكهربائية
80-59	د. إيمان الخوجة د. حمزة حاكمي إيمان الحاج جاسم	العناصر الجـامـدة والمنتظمة
102-81	هدى عبد الحميد د. محمد كيشي د. رشا العباس	اصطناع مُشتق عطري β -ثنائي الكيتون ودراسة بعض خصائصه الفيزيائية والحيوية
124-103	د. سهى علي سلامة	متباينة Lieb_Thirring على زمرة هابزنبيرغ
148-125	د. هاديه طهماز	تطوير أسلوب بايز الهرمي للنمذجة والتنبؤ والتطبيق على مرضى داء الكلى المزمن

اصطناع وتوصيف مركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ ودراسة

تأثير إضافة المغنزيوم على خصائصه البنيوية

ونام عبدالقادر عقاد (1) - ابراهيم أسعد اسماعيل (2) - عدنان كودلاً (3)

(1) طالبة دكتوراه في الكيمياء اللاعضوية جامعة البعث (2) أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية - جامعة البعث

(3) أستاذ دكتور في الكيمياء الكوانتية - جامعة البعث

ملخص البحث:

تم في هذا البحث اصطناع المركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ بالطريقة السيراميكية حيث $(x=0.07)$ ثم تم تسخينه عند الدرجة $(1000^\circ C)$ ودرست خصائصه البنيوية باستخدام تقنية XRD وبعدها قمنا بمقارنة نتائجه مع مركب كروميت النيكل $NiCr_2O_4$ المحضر عند نفس الدرجة. أثبتت مخططات انعراج الأشعة السينية أن عينة كروميت النيكل المشابة بالمغنزيوم المحضرة تبلورت وفق بنية مكعبية لنظام سباينل AB_2O_4 دون أية تغيير في البنية البلورية. حيث بلغت قيمة ثابت الشبكة البلورية لمركب كروميت النيكل $(a = 8.2449 \text{ \AA})$ وبعد الإشابة بعنصر المغنزيوم $(a=8.2321 \text{ \AA})$ ومن ثم تم حساب الكثافة التجريبية لكلا المركبين، وأخيراً قمنا بدعم النتائج التجريبية باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FIT-IR حيث تطابقت مع نتائج XRD.

كلمات مفتاحية: الطريقة السيراميكية - سباينل - $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$

Synthesis and characterization of $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ compound and studying the effect of adding magnesium on its structural properties

Weaam Abdulkader Akkad⁽¹⁾ - Ibrahim Ismaeel⁽²⁾ - Adnan Kodlaa⁽³⁾

(1) PH.D. degree student in Al-baath Univ. (2) Prof. Dr. in Inorganic Chemistry
- Faculty of Science at Al-Baath University (3) Prof. Dr. in Quantum
Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University.

Abstract:

In this research, the $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ compound was synthesized by the ceramic method, where $x=0.07$. The compound was incinerated at $1000^\circ C$ and its results were compared with the nickel chromite compound $NiCr_2O_4$ which prepared at the same temperature. X-ray diffraction patterns that illuminate the prepared magnesium-doped nickel chromite crystallized according to a cubic structure of the AB_2O_4 spinel system without any change in the crystal structure. The value of the crystal lattice constant of the nickel chromite compound before doping was $a = 8.24496 \text{ \AA}$ and after doping with magnesium was $a=8.2321 \text{ \AA}$. Then the experimental density was calculated for both compounds, and finally we supported the experimental results with FIT-IR infrared patterns, which matched the XRD results.

Keywords: ceramic method - spinel - $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$.

1- مقدمة:

تتكون الجسيمات النانوية NPs من عدد كبير من الذرات أو الجزيئات المرتبطة مع بعضها البعض بحجم إجمالي يتراوح من (1-100nm). ونظراً لأحجامها الصغيرة جداً فإن الجسيمات النانوية تمتلك نسبة مساحة سطحها إلى حجمها عالية بشكل ملحوظ مما يغير من خصائصها الفيزيائية والكيميائية مقارنة بنظيراتها^[1].

ونظراً لخصائصها البنيوية والمغناطيسية والميكانيكية والكهربائية الفريدة، تستخدم الجسيمات النانوية NPs في مجموعة واسعة من التطبيقات بما في ذلك الاستشعار البيولوجي والأدوية والحفازات البيولوجية والتصنيع النانوي والتشخيص والالكترونيات وتصنيع المنسوجات وأنظمة معالجة المياه^[1].

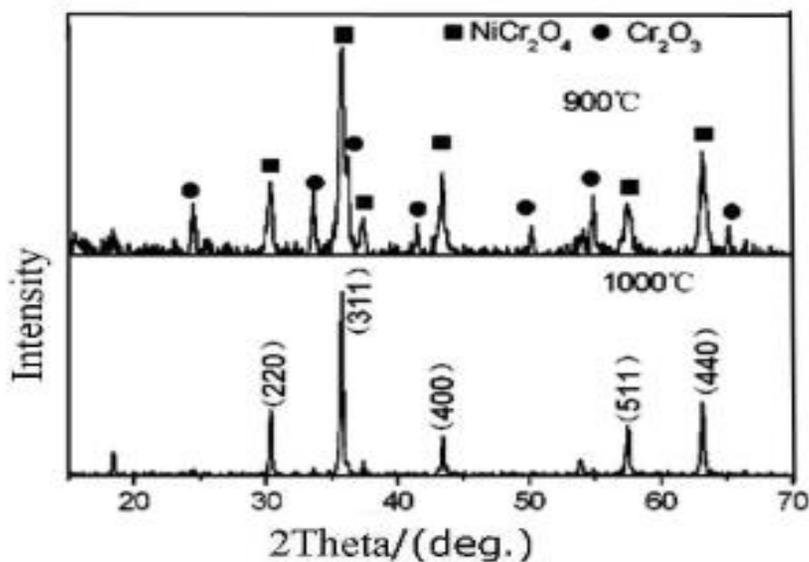
إن الخصائص التي تجعل مركبات الطور النانوي أدوات لاغنى عنها في تكنولوجيا النانو الحديثة هي خصائصها الضوئية غير الخطية المختلفة وليونتها العالية عند درجات حرارة مرتفعة مقارنة بالسيراميك القاسي والسلوك المغناطيسي الفائق والنشاط التحفيزي الفريد والحساسية والنشاط الانتقائي^[1,2].

فعلى سبيل المثال تكون درجة انصهار المادة النانوية أقل من درجة انصهارها عندما تكون حبيباتها أكبر حجماً (لها ذات التركيب). وفي الوقت نفسه تظهر الجسيمات النانوية خصائص امتصاص غير عادية وانتشار سريع كما أنها ليست مستقرة في الظروف الحرجة^[2].

تم استخدام الجسيمات النانوية من أكاسيد المعادن وخلائطها كأصباغ خزفية وذلك لثباتها الكيميائي والحراري وهي الصفة التي تغلب على أغلب مركبات السباينيل ذات الصيغة

العامة AB_2O_4 . ومن هنا كان لا بد من تركيز الأبحاث والدراسات على هذه المركبات لما لها من أهمية في مختلف المجالات التكنولوجية والتطبيقية^[1,3].

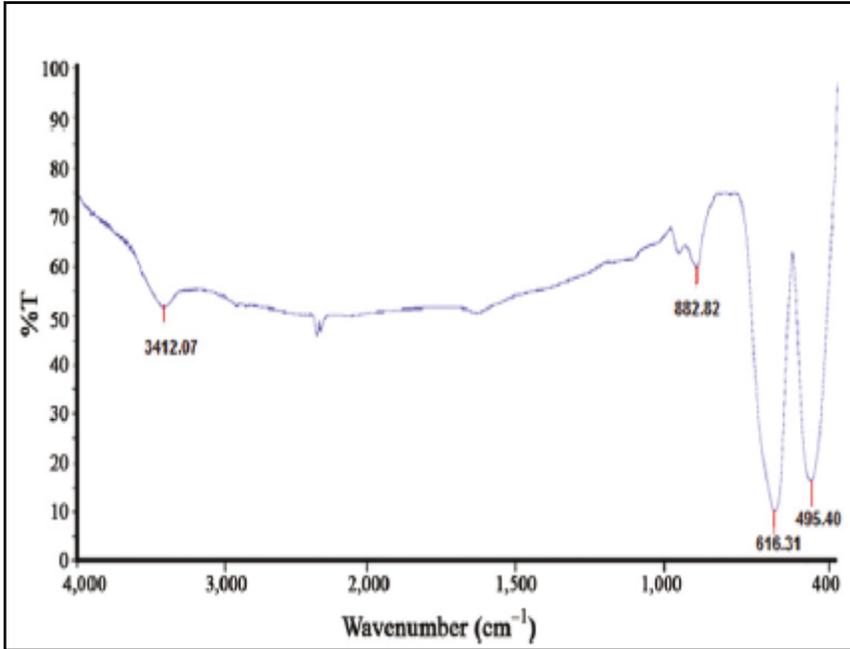
ففي الصين قام فريق الباحثين HU Zhi-Qiang, LIU Xian-Qing, HUANG De-Feng, GAO Hong and LIU Jing-Xiao بدراسة اصطناع وتوصيف مركب كروميت النيكل النانوي^[3]. حيث تبين أن درجة الاصطناع هي $(1000^\circ C)$ وتم حساب قرائن ميللر عند كل من الزوايا والتي ظهرت كما في الشكل (1).



الشكل (1): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب كروميت النيكل النانوي.

كما قام فريق الباحثين M. Ptak, M.Maczka, A.Gągor, A.Pikul, L.Macalik, J.Hanuza في بولندا عام 2013 بتحضير مركب كروميت النيكل بطريقة الترسيب المشترك انطلاقاً من هيدروكسيدات المعادن بوجود الأمونيا نظراً لسهولة حيث أكدت مخططات الأشعة السينية تشكل المركب وفق بنية مكعبية^[4].

وأيضاً في عام 2016 قام فريق الباحثين Morteza Enhessari, Ali Salehabadi, Salah Khanahmadzadeh, Kamal Arkat and Jalal Nouri باصطناع مركب كروميت النيكل النانوي بطريقة sol-gel باستخدام أسيتات النيكل وثاني كرومات الأمونيوم بوجود حمض السيتريك حيث أكدت مخططات حيود الأشعة السينية لمركب $NiCr_2O_4$ تشكله وفق نمط سباينل دون أية ناتج ثانوي. كما أظهر مخطط IR مجموعة من عصابات الامتصاص عند القيم الأدنى من (1000 cm^{-1}) [5] والتي تبلغ القيم $(616-495\text{cm}^{-1})$ العائدة لارتباط المعدن M-O (Cr-O, Ni-O) في العينة. وأشارت العصابة الفردية عند حوالي (883cm^{-1}) إلى ترددات اهتزاز الرابطة (Ni-M) (M-M) Cr كما في الشكل(2):



الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كروميت النيكل $NiCr_2O_4$ النانوي.

2- هدف البحث:

إن الهدف الأساسي من هذا البحث إشابة مركب كروميت النيكل بعنصر المغنزيوم (بنسبة صغيرة جداً حيث تبلغ قيمة $x=0.07$) بالطريقة السيراميكية ودراسة بنيته البلورية حيث تم تحديد أبعاد الشبكة البلورية له بعد الإشابة ومقارنتها مع ثوابت الشبكة البلورية للمركب المحضر قبل الإشابة وبالتالي سنقوم بدراسة تأثير نسبة الإشابة على تغير الخصائص البنيوية للمركب المحضر.

3- المواد المستخدمة في البحث:

أكسيد النيكل الثنائي (NiO – Qualikems 70%)

أكسيد الكروم الثلاثي (Cr₂O₃ – General purpose reagent)

أكسيد المغنزيوم (MgO – Merck 99%)

أستون نقي (eurolab above 99.8%)

ماء مقطر

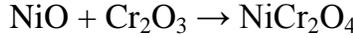
4- الطريقة المتبعة:

تم اتباع الطريقة السيراميكية (Solid-State) والتي تعتمد على استخدام الأكاسيد أو النترات أو الكربونات كمواد أولية في الاصطناع. وتتميز هذه الطريقة بكونها تمكن من الحصول على مركبات متبلورة عالية النقاوة للمركب المحضر نظراً للانطلاق من مركبات أولية لا تحوي شوائب من مواد مختلفة في الاصطناع بالإضافة إلى أن البلورات الناتجة تكون كبيرة الحجم نسبياً بالمقارنة مع البلورات الناتجة لنفس المركب والمحضر بطرائق أخرى كطريقة Sol-Gel وطريقة الترسيب المشترك. وبالإضافة إلى كون هذه الطريقة لا

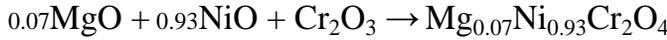
تعطي أية نواتج ثانوية كما في بقية الطرائق المتبعة وهذا ما يسهل علينا قراءة الطيف وتفسيره بمطيافية XRD كون النسبة المختارة للإشابة صغيرة جداً.

5- تحضير العينات وطريقة الاصطناع:

تم استخدام المواد الأولية للاصطناع ($\text{NiO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$) وتم اعتماد النسبة المولية (1:1) لتحضير مركب كروميت النيكل وفق المعادلة الآتية:



ومن ثم تم استبدال المغنيزيوم بالنيكل بنسبة ($x=0.07$) في الموقع A لبنية السباينل AB_2O_4 حسب التفاعل الآتي:

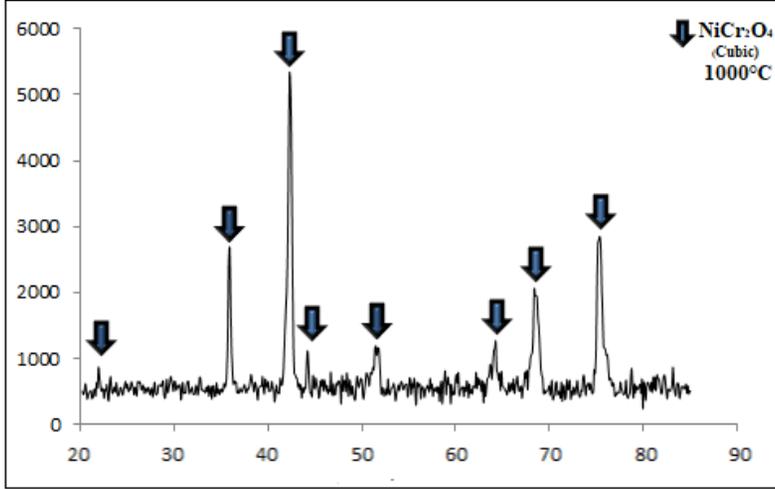


أخذ (0.01mol) من المواد الأولية ووزنت على ميزان بدقة (0.0001gr) ثم سُحقت باستخدام هاون من العقيق ومُزجت المواد باستخدام مذيبات طيارة كالأستون لثلاث مرات متتالية وذلك للمساعدة على الخلط وتحقيق التجانس بأنعم درجة ممكنة ثم جُففت العينات في مجففة كهربائية من النوع (memmert) لمدة ساعة، وسُحقت مرة أخرى للتأكد من تمام التجانس ومن ثم وضعت في بوتقات خزفية متحملة للحرارة ضمن فرن كهربائي من النوع (CARBOLITE CWF 1200).

أُخذت نماذج من العينتين المحضرتين عند الدرجة (1000°C) وسُحبت مخططات انعراج الأشعة السينية لكل منها ولدى تفسير النتائج تبين أن كل من المركبين قد تبلور ضمن بنية مكعبية وفق النمط سباينل. وبعدها تم مقارنة هذه النتائج ومطابقتها مع طيوف الأشعة تحت الحمراء التي أكدت تشكل المركب المطلوب في كل منها.

6- الحسابات والنتائج:

تم سحب مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات الناتجة بواسطة جهاز الانعراج (Diffractometer -PW-1840) العامل على مهبط الكوبالت ($CoK\alpha$) بطول موجة $(\lambda=1.78897 \text{ \AA})$ حيث حصلنا على المخططات المعروضة في الأشكال الآتية:



الشكل(3): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب كروميت النيكل ($NiCr_2O_4$) المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

بمطابقة القيم الناتجة في الشكل (3) مع البطاقة المرجعية ذات الرقم [231271] المعروضة بالجدول رقم (1):

الجدول (1): البطاقة المرجعية لمركب كروميت النيكل ذا البنية المكعبية.

2θ	Int	hkl	2θ	int	hkl
21.036	20	111	50.94	20	400
35.302	55	220	63.494	20	422
41.755	100	311	67.836	35	511
43.574	5	222	74.842	50	440
Cubic $a= 8.316(\text{\AA})$ $V= 575.10(\text{\AA}^3)$ S.G:Fd3m(227)					

إن جميع القمم في الشكل (3) تعود لمركب كروميت النيكل ذا بنية مكعبية متمركزة الوجوه والذي ينتمي لمجموعة التناظر الفراغية Fd3m.

تم حساب قيم زوايا الانعراج لمركب كروميت النيكل المحضر والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر وللتحقق من صحة هذه المقارنة قمنا باتباع طريقة التجارب والأخطاء كما في الجدول (2)

الجدول (2): قيم $(2\theta, 1/d^2, a, d, hkl)$ لمركب كروميت النيكل المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

peak	2θ	I%	$d_{\text{exp}} (\text{Å})$	$d_{\text{card}} (\text{Å})$	$Q = \frac{10^4}{d^2}$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	a (Å)
1	21.75	8.04	4.741079083	4.90009513	444.8828	3	111	8.21179
2	35.75	47.28	2.914188397	2.94997112	1177.5104	8	220	8.24257
3	42.25	100	2.481896339	2.5099818	1623.4268	11	311	8.231519
4	44.15	12.39	2.38008917	2.40998989	1765.2798	12	222	8.244871
5	51.65	14.86	2.053342363	2.08001171	2371.7956	16	400	8.213369
6	64.05	10.37	1.686786993	1.69999434	3514.6292	24	422	8.263535
7	68.45	29.19	1.590353301	1.60300294	3953.7825	27	511	8.263718
8	75.25	47.16	1.465189957	1.47199872	4658.1357	32	440	8.288366
$\bar{a} = 8.24496$								

ومن قراءة الجدول (2) وبالتدقيق يقيم قرائن ميلر (hkl) نلاحظ أنها تحقق الشرط التالي:

$$h+k=2n \quad h+l=2n \quad k+l=2n$$

وهذا يشير إلى أن جميع القمم تعود لبنية مكعبية متمركزة الوجوه (FCC).

تم حساب حجم الخلية الأساسية من العلاقة (1) [6]:

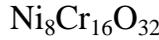
$$V=a^3 \quad (1)$$

ومن معرفة الوزن الجزيئي لمركب NiCr_2O_4 وبعد حساب الكثافة التجريبية له باستخدام دورق الكثافة pycknometer نحسب عدد الصيغ في الخلية الواحدة Z ويحول إلى أقرب عدد صحيح باستخدام العلاقة (2):

$$Z = \frac{\rho \cdot N_a \cdot V}{M} \quad (2)$$

$$Z = \frac{5.241 \left(\frac{gr}{cm^3} \right) \times 6.022 \times 10^{23} (mol^{-1}) \times 560.4886 \times 10^{-24} (cm^3)}{226.69 \left(\frac{gr}{mol} \right)}$$
$$= 7.803498157 \cong 8$$

حيث: (M) الوزن الجزيئي للمادة، (N) عدد أفوغادرو، (V) حجم الخلية الأساسية عندئذٍ يمكننا أن نكتب الصيغة العامة لمحتوى الخلية الأساسية بالشكل التالي:



أي أن الخلية الواحدة تحتوي على ثمانية ذرات نيكل وست عشرة ذرة كروم واثنان وثلاثون ذرة أكسجين.

وباستبدال قيمة Z كعدد صحيح في المعادلة السابقة ينتج لدينا قيمة الكثافة النظرية وكانت القيمة المحسوبة قريبة جداً من القيمة التجريبية مما يثبت دقة الحسابات النظرية ودقة اختيار وحدة الخلية الأساسية.

$$\rho_T = 5.372 \text{ gr/cm}^3$$

وأخيراً تم حساب حجم التبلور من معادلة ديبياي شيرر العلاقة (3) [7.8]:

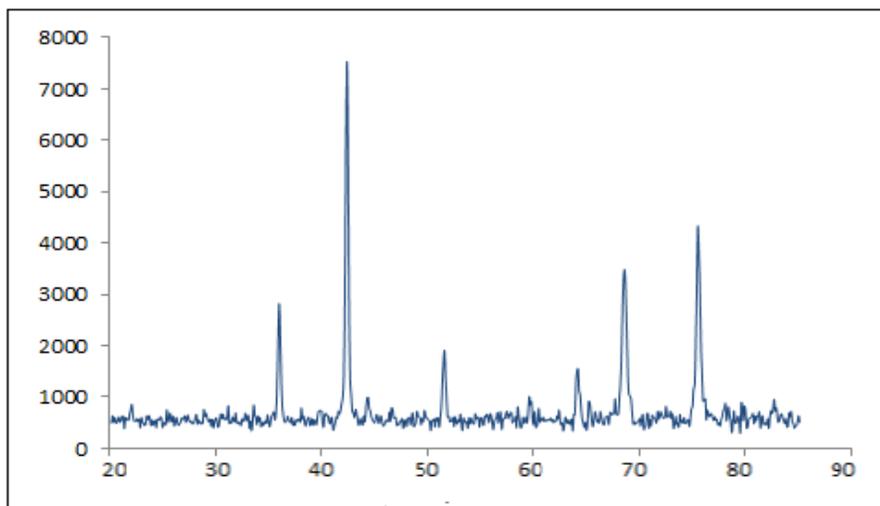
$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

والنتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (3):

الجدول (3): الخصائص البنوية لمركب $NiCr_2O_4$ المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة $1000^{\circ}C$ لمدة 6h

NiCr2O4					
حجم التبلور	الكثافة النظرية	Z	الكثافة التجريبية	حجم الخلية الأساسية	ثابت الشبكة البلورية
L (nm)	ρ_T (gr/cm^3)		ρ_E (gr/cm^3)	V (Å^3)	a (Å)
23.18 [3]	5.372	8	5.241	560.4886	8.244967

بمقارنة حجم التبلور المحسوب من علاقة ديبيي شيرر بلغت قيمة حجم التبلور (23.1nm) وهي قريبة جداً من القيمة المحسوبة وفق المرجع [3] والتي بلغت (24nm). بعدها قمنا بسحب مخطط انعراج الأشعة السينية لعينة كروميت النيكل المشابة بالمغنزيوم بنسبة $x=0.07$ عند الدرجة $1000^{\circ}C$ لمدة 6h وكان على الشكل الآتي(4):



الشكل(4): مخطط انعراج الأشعة السينية لمركب كروميت النيكل المشاب بالمغنزيوم بنسبة ($x=0.07$) المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة $1000^{\circ}C$ لمدة 6h.

اصطناع وتوصيف مركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ ودراسة تأثير إضافة المغنيزيوم على خصائصه البنيوية

تم حساب قيم زوايا الانعراج لمركب كروميت النيكل المشاب بالمغنيزيوم والمسافة ما بين المستويات البلورية وقرائن ميلر وللتحقق من صحة هذه المقارنة قمنا باتباع طريقة التجارب والأخطاء كما في الجدول (4)

الجدول (4): قيم $(2\theta, 1/d^2, a, d, hkl)$ لمركب كروميت النيكل المشاب بالمغنيزيوم والمحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة $(1000^\circ C)$ لمدة 6h.

peak	2θ	I%	$d_{exp} (\text{Å})$	$Q = \frac{10^4}{d^2}$	$h^2 + k^2 + l^2$	hkl	a (Å)
1	21.95	5.28	4.698402625	453.0013947	3	111	8.1378721
2	35.85	31	2.906325402	1183.89047	8	220	8.2203296
3	42.25	100	2.481896339	1623.426844	11	311	8.2315189
4	44.25	7.59	2.374979578	1772.883675	12	222	8.2271706
5	51.45	18.78	2.060777424	2354.712146	16	400	8.2431097
6	64.05	13.48	1.686786993	3514.629204	24	422	8.2635349
7	68.45	40.05	1.590353301	3953.782464	27	511	8.2637182
8	75.45	44.26	1.461882029	4679.240264	32	440	8.2696536
$\bar{a} = 8.2321$							

قمنا بحساب عدد الصيغ في الخلية الواحدة Z حسب العلاقة (2):

$$Z = \frac{5.285 \left(\frac{gr}{cm^3}\right) \times 6.022 \times 10^{23} (mol^{-1}) \times 557.871 \times 10^{-24} (cm^3)}{224.276 \left(\frac{gr}{mol}\right)}$$

$$= 7.887642641 \cong 8$$

وباستبدال قيمة Z كعدد صحيح في المعادلة (1) ينتج لدينا قيمة الكثافة النظرية وكانت القيمة المحسوبة القريبة جداً من القيمة التجريبية مما يثبت دقة الحسابات النظرية ودقة اختيار وحدة الخلية الأساسية.

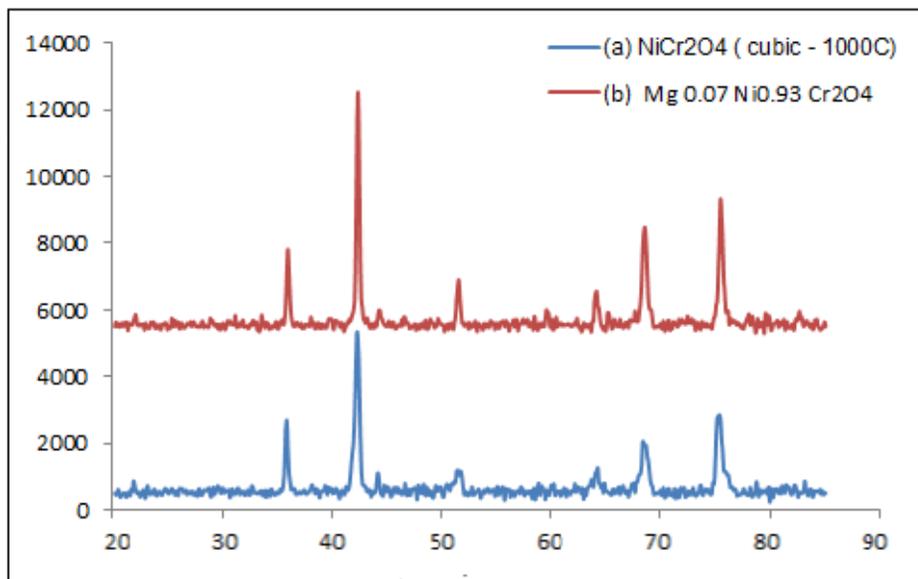
$$\rho_T = 5.3407 \text{ gr/cm}^3$$

وأخيراً تم حساب حجم التبلور وقيم بعض الخصائص البنيوية لمركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h ورُتبت النتائج ضمن الجدول (5).

الجدول (5): الحسابات البنيوية لمركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

Mg _x Ni _{1-x} Cr ₂ O ₄					
حجم التبلور	الكثافة النظرية	Z	الكثافة التجريبية	حجم الخلية الأساسية	ثابت الشبكة البلورية
L (nm)	ρ_T (gr/cm ³)		ρ_E (gr/cm ³)	V (Å) ³	a (Å)
30.65	5.3407	8	5.285	557.871	8.2321

وبمقارنة القمم الناتجة في كل من الطيفين السابقين كما في الشكل (5)



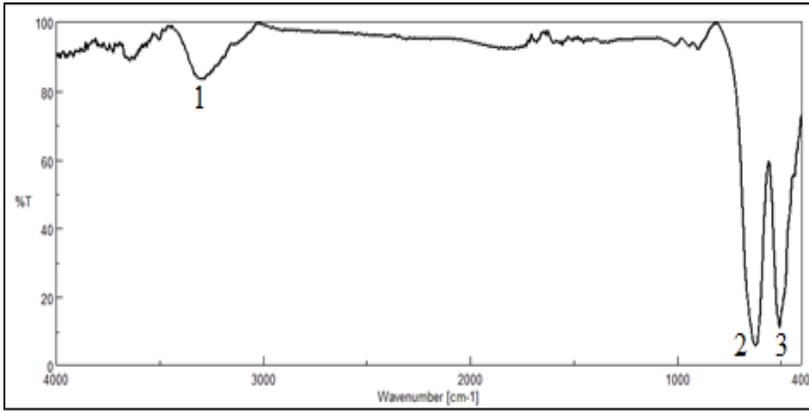
الشكل (5): مقارنة طيف XRD لكل من مركبي كروميت النيكل وكروميت النيكل المشاب بالمغنزيوم المحضران بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

اصطناع وتوصيف مركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ ودراسة تأثير إضافة المغنزيوم على خصائصه البنيوية

نجد أن القمم متطابقة في كلا المركبين وجميعها تعود لبنية مكعبية متمركزة الوجوه ذات نمط التناظر $Fd3m$.

أي أنه لدى استبدال عنصر المغنزيوم ذا نصف القطر ($r_{Mg^{2+}} = 0.072nm$) بعنصر النيكل ($r_{Ni^{2+}} = 0.069 nm$) لم نلاحظ ظهور أية تغييرات في البنية البلورية لكروميت النيكل نظراً لتقارب أنصاف الأقطار نسبياً بين العنصرين ولانخفاض نسبة الإشابة أيضاً. مع ملاحظة زيادة في حدة القمم لدى إضافة المغنزيوم والتي تدل على زيادة حجم التبلور وذلك نظراً لزيادة قيم زوايا الانعراج عند الإشابة بنسب طفيفة.

تم أيضاً دراسة بنية المركبات المحضرة بالطريقة السيراميكية الآنف الذكر وضمن النسبة المولية نفسها باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ولوحظ تطابق نتائج القيم التي تم الحصول عليها مع نتائج مطيافية XRD حيث لوحظ تشكل الرابطة (M-M) (Cr-Ni) والموافقة لظهور قمم مادون ($1000cm^{-1}$) الناتج وهذا ما توافق مع المرجع [4].



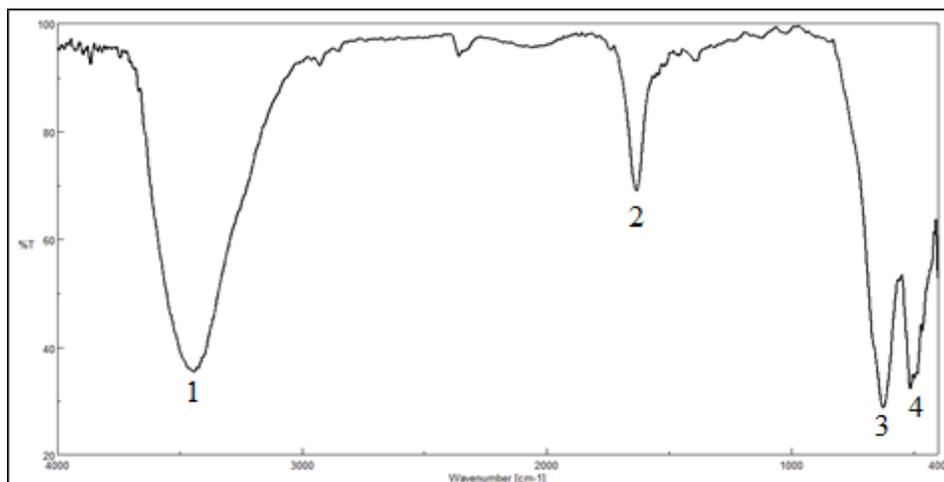
الشكل (6): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كروميت النيكل $NiCr_2O_4$ المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة ($1000^{\circ}C$) لمدة 6h.

يبين الجدول (6) عصابات الامتصاص في الطيف السابق والأعداد الموجية لكل منها:

الجدول (6): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية لطيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كروميت النيكل المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

عصابة الامتصاص	العدد الموجي (cm ⁻¹)	نمط الامتزاز
1	3297.68	امتطاط الرابطة O-H
2	623.856	امتطاط الرابطة Cr-O
3	505.258	امتطاط الرابطة Ni-O

ولدى إثابة مركب كروميت النيكل بعنصر المغنيزيوم بنسبة (x=0.07) كان طيف الأشعة تحت الحمراء كما يلي:



الشكل (7): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كروميت النيكل المشاب بالمغنيزيوم Mg_{0.07}Ni_{0.93}Cr₂O₄ المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

اصطناع وتوصيف مركب $Mg_xNi_{1-x}Cr_2O_4$ ودراسة تأثير إضافة المغنيزيوم على خصائصه البنيوية

والجدول (7) يبين عصابات الامتصاص في الطيف السابق والأعداد الموجية لكل منها:

الجدول (7): عصابات الامتصاص والأعداد الموجية لطيف الأشعة تحت الحمراء لمركب كروميت النيكل المشاب بالمغنيزيوم المحضر بالطريقة السيراميكية عند الدرجة (1000°C) لمدة 6h.

عصابة الامتصاص	العدد الموجي (cm^{-1})	نمط الاهتزاز
1	3443.28	امتطاط الرابطة O-H
2	1632.45	حني جزيئات الماء ضمن الشبكة البلورية
3	622.859	امتطاط الرابطة Cr-O
4	514.901	امتطاط الرابطة Ni-O
5	463.796	امتطاط الرابطة Mg-O [9,10]

وبمقارنة قيم عصابات الامتصاص في كل من الجدولين (6-7) نلاحظ انزياح طفيف للقمم نحو القيم الأكبر وذلك نتيجة لإضافة أكسيد المغنيزيوم وهذا ما يشير إلى زيادة حجم التبلور كما تبين من خلال مخططات الانعراج XRD للعينات.

7- الاستنتاجات:

بعد الاصطناع بالطريقة السيراميكية وإجراء الدراسة الطيفية توصلنا إلى النتائج الآتية:

- تم تحضير مركب كروميت النيكل بالطريقة السيراميكية انطلاقاً من أكاسيده الأولية ($NiO : Cr_2O_3$) بنسبة مولية (1:1) وكانت درجة الاصطناع (1000°C) ولمدة 6h.

- إن العينات الناتجة عن الاصطناع والمحضرة عند الدرجة (1000°C) تحوي على طور وحيد هو كروميت النيكل وكانت جميع الخطوط في مخطط X-ray

متطابقة مع الخطوط العائدة للمادة المرجعية ذات الرقم [231271] فالمركب المصنع كان نقياً ومتبلوراً وفق النمط المكعبي متمركز الوجوه عند هذه الدرجة.

• عند إشابة مركب كروميت النيكل بعنصر المغنزيوم حصلنا أيضاً على بنية مكعبية متمركزة الوجوه ولم يحدث أية تغييرات بنيوية نتيجة للإشابة.

• تم حساب ثابت الخلية الأساسية وحجم البلورة وعدد الصيغ الداخلة في الخلية العنصرية الواحدة لكل من مركبي كروميت النيكل وكروميت النيكل المشاب بالمغنزيوم بنسبة ($x=0.07$) حيث لاحظنا انخفاض طفيف في قيمة ثابت الخلية الأساسية نتيجة للإضافة وزيادة في كل من حجم التبلور وذلك نظراً لأن نصف القطر الأيوني لعنصر المغنزيوم أكبر بقليل منه في النيكل.

• أكدت أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينتين السابقتين تشكل كل من مركبي كروميت النيكل وكروميت النيكل المشاب بالمغنزيوم وذلك وفقاً لتشكيل عصابات امتصاص (M-O-M) في كل منها مع انزياح طفيف للقمم نحو القيم الأكبر وذلك نتيجة لإضافة أكسيد المغنزيوم والتي أكدت تشكل مركب كروميت النيكل المشاب بالمغنزيوم وهذا ما توافق مع نتائج مخططات انعراج الأشعة السينية.

• تم قياس الكثافة التجريبية بواسطة جهاز البيكنومتر حيث لاحظنا انخفاض طفيف في قيمة الكثافة نتيجة الإشابة بعنصر المغنزيوم وذلك لانخفاض الكتلة الذرية له بالمقارنة معها في النيكل.

8- المراجع:

- [1] Saeed M, Rani M, Batool K, Batool H, Younus A, Azam S, Mehmood A, Haq B, Alshahrani T, Ali G, Maqbool M. **Synthesis and fabrication of $Co_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ chromate nanoparticles and the effect of Ni concentration on their bandgap**, structure, and optical properties. Journal of Composites Science. 2021 Sep 14;5(9):247.
- [2] Ragupathi C, Narayanan S, Tamizhdurai P, Govindasamy M, ALOthman ZA, Al-Anazy MM. **Tuning magnetic, electronic, and optical properties of Mn-doped $NiCr_2O_4$ via microwave method**. Journal of Saudi Chemical Society. 2021 Jul 1;25(7):101275.
- [3] Hu ZQ, Liu XQ, Huang DF, Gao H, Liu JX. **Synthesis and characterization of spinel-type $NiCr_2O_4$ nanocrystalline**. Key Engineering Materials. 2012 Jun 20;512:86-90.
- [4] Enhessari M, Salehabadi A, Khanahmadzadeh S, Arkat K, Nouri J. **Modified sol-gel processing of $NiCr_2O_4$ nanoparticles; structural analysis and optical band gap**. High Temperature Materials and Processes. 2017 Feb 1;36(2):121-5.

[5] Ptak M, Maczka M, Gągor A, Pikul A, Macalik L, Hanuza J. **Temperature-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn–Teller distorted NiCr₂O₄ powders.** Journal of Solid State Chemistry. 2013 May 1;201:270-9.

[6] Rasool RZ, Nadeem K, Kamran M, Zeb F, Ahmad N, Mumtaz M. **Comparison of anomalous magnetic properties of non-collinear CoCr₂O₄ and NiCr₂O₄ nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020 Nov 15;514:167225.

[7] Hakeem HS, Abbas NK. **Preparing and studying structural and optical properties of Pb_{1-x}Cd_xS nanoparticles of solar cells applications.** Baghdad Science Journal. 2021 Sep 1;18(3):0640-.

[8] Wang Y, An T, Yan N, Yan Z, Zhao B, Zhao F. **Nanochromates MCr₂O₄ (M= Co, Ni, Cu, Zn): preparation, characterization, and catalytic activity on the thermal decomposition of fine AP and CL-20.** ACS omega. 2019 Dec 26;5(1):327-33.

[9] Nga NK, Chau NT, Viet PH. **Preparation and characterization of a chitosan/MgO composite for the effective removal of reactive blue 19 dye from aqueous**

solution. Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2020 Mar 1;5(1):65-72

[10] Mykhailovych V, Kanak A, Cojocaru Ş, Chitoiu-Arsene ED, Palamaru MN, Iordan AR, Korovyanko O, Diaconu A, Ciobanu VG, Caruntu G, Lushchak O. **Structural, Optical, and Catalytic Properties of $MgCr_2O_4$ Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method.** Catalysts. 2021 Dec 1;11(12):1476

اصطناع المركب $CaTiO_3$ ودراسة خصائصه

البنية والكهربائية

فاطمة الشيخ * د. عبلة الزعبي ** أ. د. ناصر سعد الدين ***

ملخص:

تم تحضير المركب $CaTiO_3$ (CTO) انطلاقاً من أكسيد الكالسيوم CaO وثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب. درست الخصائص البنوية للأكاسيد الأولية وللمركب $CaTiO_3$ باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية. تم تحديد درجة حرارة الاصطناع عند الدرجة ($1100^\circ C$). بينت دراسة أطيف انعراج الأشعة السينية XRD عند درجة حرارة ($900^\circ C$) حصول تحول بلوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور anatase إلى طور rutil. أظهرت النتائج أن المركب $CaTiO_3$ يتبلور وفق بنية بلورية معينة قائمة وينتمي إلى مجموعة التناظر الفراغية $Pnma(62)$. تم حساب ثوابت الشبكة البلورية وكانت ($b = 5.400 \text{ \AA}$ و $c = 5.363 \text{ \AA}$ و $a = 7.581 \text{ \AA}$). كان حجم وحدة الخلية ($V = 219.523 \text{ (\AA)}^3$). تم حساب حجم الحبيبات البلورية للمركب $CaTiO_3$ المملد عند الدرجة ($1100^\circ C$) وكانت قيمته ($D = 26.701 \text{ nm}$) وأظهرت النتائج وجود انفعال انضغاطي في المركب. تمت دراسة تغيرات المقاومة الكهربائية للمركب $CaTiO_3$ بدلالة درجة الحرارة في المجال الحراري ($660 - 810$) $^\circ K$ وتبين أن المركب يسلك سلوك نصف ناقل ضمن هذا المجال. تم حساب طاقة التنشيط للمركب $CaTiO_3$ وتبين أنها تساوي ($E_a = 0.949 \text{ eV}$).

كلمات مفتاحية: الاصطناع الصلب - البيرفسكايت - $CaTiO_3$ - بنية معينة قائمة - حجم الحبيبات.

*طالبة دراسات عليا (ماجستير) في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

** أستاذ مساعد في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

*** أستاذ في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث.

Synthesis of $CaTiO_3$ compound and studying its structural and electrical properties

Fatima AlShiekh^{*}, Dr. Abla Al-Zoubi^{**}, Dr. Nasser Saad Al-Din^{***}

University of Al-Baath Faculty of science

Dept. of Physics –Homs-Syria

Abstract:

The $CaTiO_3$ (CTO) ceramic compound was prepared from TiO_2 and CaO using the conventional solid-state reaction method. The structural properties of primary oxides and $CaTiO_3$ compound were studied using X-ray diffraction (XRD) technique. The synthesis temperature of $CaTiO_3$ was determined to be 1100°C. X-ray diffraction patterns at temperature 900 °C showed phase transformation of TiO_2 from anatase to rutile phase. The results showed that the prepared $CaTiO_3$ compound crystallizes in an orthorhombic structure and belongs to Pnma(62) space group. The lattice constants of CTO compound were calculated and they were $a = 5.363 \text{ \AA}$ $b = 7.581 \text{ \AA}$ $c = 5.400 \text{ \AA}$. It was found that the volume of unit cell was $V = 219.523(\text{\AA})^3$.

The grain size of the compound that annealed at 1100°C was calculated and it was about $D = 26.701 \text{ nm}$. The results showed that there is a compressive strain in the prepared compound. The changes in electrical resistance of $CaTiO_3$ as a function of temperature were studied in the rang $(660 - 810)^\circ K$. It was found that the compound exhibits. Semiconductor within this field. The activation energy of $CaTiO_3$ was calculated and it was $E_a = 0.949 \text{ eV}$.

Key words: Solid-state reaction - Perovskite - $CaTiO_3$ - Orthorhombic structure - grain size.

*Master's Student in dense Matter Physics at-Baath university,Syria.

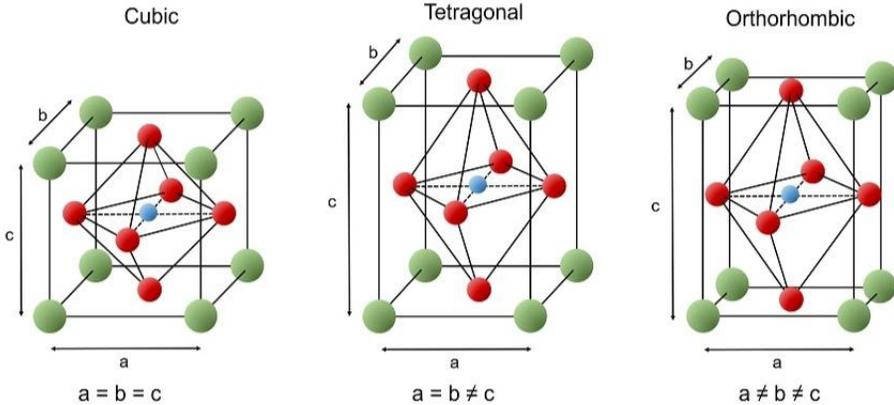
**Dr.in Optoelectronics-faculty of science at -Baath university.

***Pro.Dr. in Solid state electronics-faculty of science at Al-Baath university.

1-مقدمة

تم اكتشاف تيتانات الكالسيوم CaTiO_3 لأول مرة عام 1839 على شكل معدني وهو مادة سيراميكية ينتمي إلى مجموعة البيرفسكايت [1]. تسمى الأكاسيد التي تملك الصيغة ABO_3 باسم البيرفسكايت [1,2]. تملك بنية بلورية مكعبية حيث تمثل A و B كاتيونات ثنائية ورباعية التكافؤ تشغل مواقع الفراغات رباعية وثمانية الوجوه في البنية المكعبية. وجد أن تيتانات الكالسيوم يتبلور وفق عدة بنى فهي سهلة الانقياد للتشوه، مما يؤدي إلى تناظر أقل في البنية البلورية لتأخذ وحدة الخلية الأساسية أنماطاً أخرى كالمعيني القائم والرباعي والسداسي المنتظم وأحادي الميل وأشكال مألوفة أخرى أقل تناظراً من البنية المكعبية وفقاً لدرجة الحرارة [3,4]:

بنية معينة قائمة تحت درجة حرارة (1100°C) ، بنية رباعية فوق درجة حرارة (1200°C) ، بنية مكعبية فوق درجة حرارة (1300°C) كما في الشكل (1).



الشكل (1) بعض البنى البلورية لـ CaTiO_3 .

يعد تيتانات الكالسيوم CaTiO_3 أحد أهم الأكاسيد الذي تم إجراء العديد من الدراسات عليه التي تتضمن الخصائص البنيوية والفيزيائية. يستخدم CaTiO_3 في التحفيز الضوئي والطب الحيوي وشاشات العرض المسطحة ومكبرات الصوت والأجهزة الالكتروضوئية

وتصوير شاشات العرض بالليزر الصلب [5] وفي تصنيع لوحات التصوير الشعاعي للأشعة السينية، كما يدخل في تطبيقات السيراميك الشفاف والخلايا الكهروضوئية وخلايا الوقود، يتم استخدامه في المكثفات والذواكر والترانزستورات والثنائيات المصدرة للضوء، وله تطبيقات في المجال الطبي في قياس الجرعة أثناء العلاج الإشعاعي، يملك خصائص فائقة الناقلية في درجات حرارة عالية نسبياً.

نظراً لأهمية هذه الأكاسيد عمل الكثير من العلماء على تحسين وتطوير طرائق اصطناع هذه المركبات ومنها: طريقة الاصطناع الصلب [5,6] وطريقة الخلط الميكانيكي بدون معالجة حرارية [7] وطريقة الاحتراق [8] والطريقة الهيدروحرارية والتلدين الحراري [9] وطريقة Sol – gel [10].

يمكن الحصول على المركبات المرغوب بها بطريقة الاصطناع الصلب "Solid State Reaction" وهي إحدى أهم طرائق الحصول على هذه المركبات، تتميز هذه الطريقة بسهولة العمل بها حيث لا تتطلب مهارات خاصة، وتوفر حلاً لمشكلة صعوبة انحلال بعض المواد في الماء كما أنها توفر جدوى اقتصادية عالية، حيث يمكن تحضير المركبات المرغوبة بدون الحاجة إلى حلها في أي محل، حيث تستخدم مادة واحدة في معظم التفاعلات وهي الأسييتون الذي يستعمل للمساعدة على تمازج المركبات الصلبة في أثناء عملية تحضير العينات وبكميات صغيرة نسبياً.

تتميز هذه الطريقة بإعطائها مزيجاً عالي النقاوة لما تطلبه من أكاسيد ذات نقاوة عالية بدون وجود أي شوائب من مواد مختلفة للاصطناع عند الخلط بالمقارنة مع طرائق الاصطناع الأخرى [11,12].

2- أهداف البحث

يهدف البحث إلى:

- (1) تحضير المركب CaTiO_3 انطلاقاً من الأكاسيد الأولية CaO و TiO_2 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب.
- (2) تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب CaTiO_3 والتحوّل البلوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور Antase إلى طور Rutile.
- (3) دراسة الخصائص البنيوية للمركب CaTiO_3 .
- (4) دراسة تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة وتحديد طاقة التنشيط للمركب CaTiO_3 .

3- مواد وطرائق البحث

3-1 الأجهزة والمواد المستخدمة:

- (1) ميزان تحليلي حساس بدقة 0.0001 gr نوع Precisa 125 A.
- (2) هاون عقيق لطحن العينات وبوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة عالية تصل إلى (1200°C) .
- (3) فرن حراري لتلدين العينات نوع CARBOLITE CWF 3 - 1200 يصل قيمة عظمى (1200°C) .
- (4) أداة ضغط ميكانيكية لكبس العينات على شكل أقراص بحدود $(10 \text{ Ton/} m^2)$.
- (5) جهاز لقياس المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة.

(6) جهاز انعراج الأشعة السينية X – Ray Powder Diffractometer (PW 1840) ذو مصعد من الكوبالت Co بطول موجة ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيوف الانعراج.

(7) مواد كيميائية نقية : أكسيد الكالسيوم CaO نقاوته (99.5%) وثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 نقاوته (99.9 %) وأسيبتون نقاوته (99.0 %) (Extra Pure).

2-3 تحضير العينات:

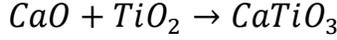
تم تحضير عينات $CaTiO_3$ بطريقة الاصطناع الصلب *Reaction Solid State*، التي تعتمد على الخلط الميكانيكي للأكاسيد على شكل مساحيق بخلط كميات مناسبة من أكسيد الكالسيوم CaO وثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 .

تم في البداية حساب كتل المواد الداخلة في تشكيل المركب $CaTiO_3$ وبيين الجدول (1) كتل الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب $CaTiO_3$ من أجل كمية مقدارها (5 gr) من العينة المدروسة وفق النسب المولية المطلوبة.

TiO_2	CaO	المادة الأولية
79.85	56.07	الكتلة المولية (g/mol)
2.9374	2.0625	الكتلة المستخدمة (gr)

الجدول (1) كتل الأكاسيد الأولية الداخلة في تشكيل المركب $CaTiO_3$

تم الاعتماد على المعادلة الآتية في حساب الكتلة المستخدمة لكل مادة من المواد الداخلة في اصطناع المركب $CaTiO_3$ [1]:



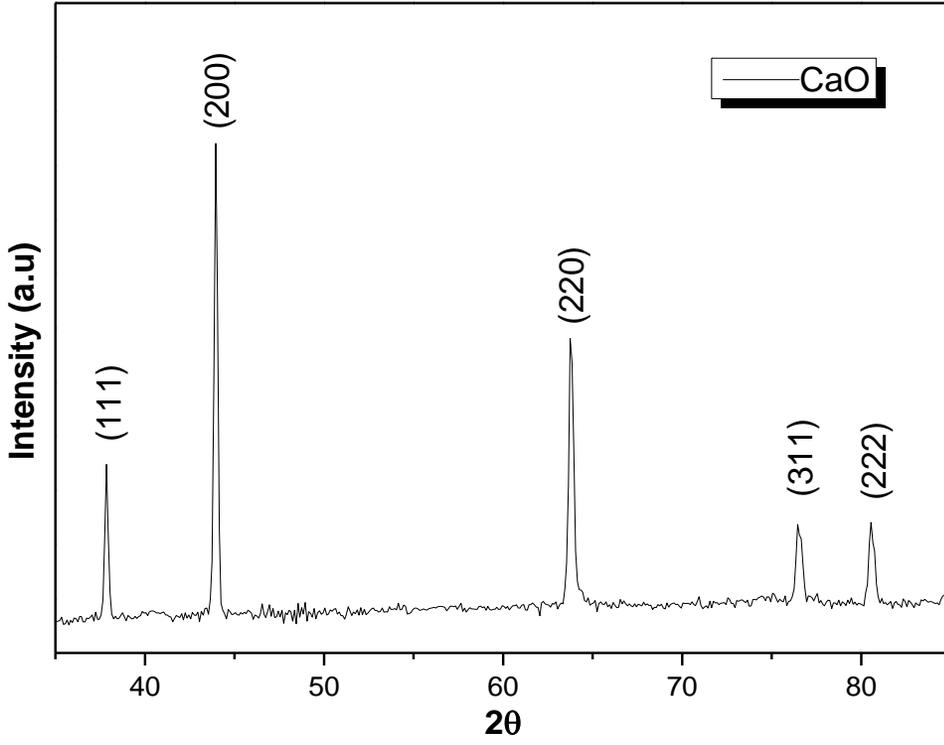
بعد أخذ هذه الأوزان تم وضعها في هاون عقيق وطحنها لمدة 15 دقيقة ولمرات متتالية لا تقل عن ثلاث مرات وذلك بغية الحصول على خليط متجانس حيث لوحظ أن لعملية الطحن دور أساسي في عملية الاصطناع. يضاف في كل مرة القليل من الأسيتون بهدف تسهيل عملية الخلط والحصول على أفضل تجانس للخليط وتستمر عملية الطحن حتى جفاف الأسيتون.

لإكمال عملية الاصطناع تم تليدين العينات المحضرة عند درجات حرارة مختلفة في المجال $800 - 1200$ °C بخطوة 100 °C ولمدة ست ساعات.

4- النتائج والمناقشة

4-1 الخصائص البنيوية للأكاسيد الأولية:

تمت دراسة البنية البلورية للأكاسيد الأولية المستخدمة في اصطناع المركب $CaTiO_3$ وهي أكسيد الكالسيوم CaO وأكسيد التيتانيوم TiO_2 باستخدام تقنية انعراج الأشعة السينية XRD . يبين الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية لأكسيد الكالسيوم

لدى مقارنة طيف أكسيد الكالسيوم المستخدم في اصطناع المركب $CaTiO_3$ مع البطاقة المرجعية (رقم 1497 - 37) لأكسيد الكالسيوم الموجودة في بنك المعلومات *CPDS* تم تحديد قرائن ميلر لقمم الانعراج للعينات المحضرة وكانت على النحو الآتي :
(111), (200), (220), (311), (222).

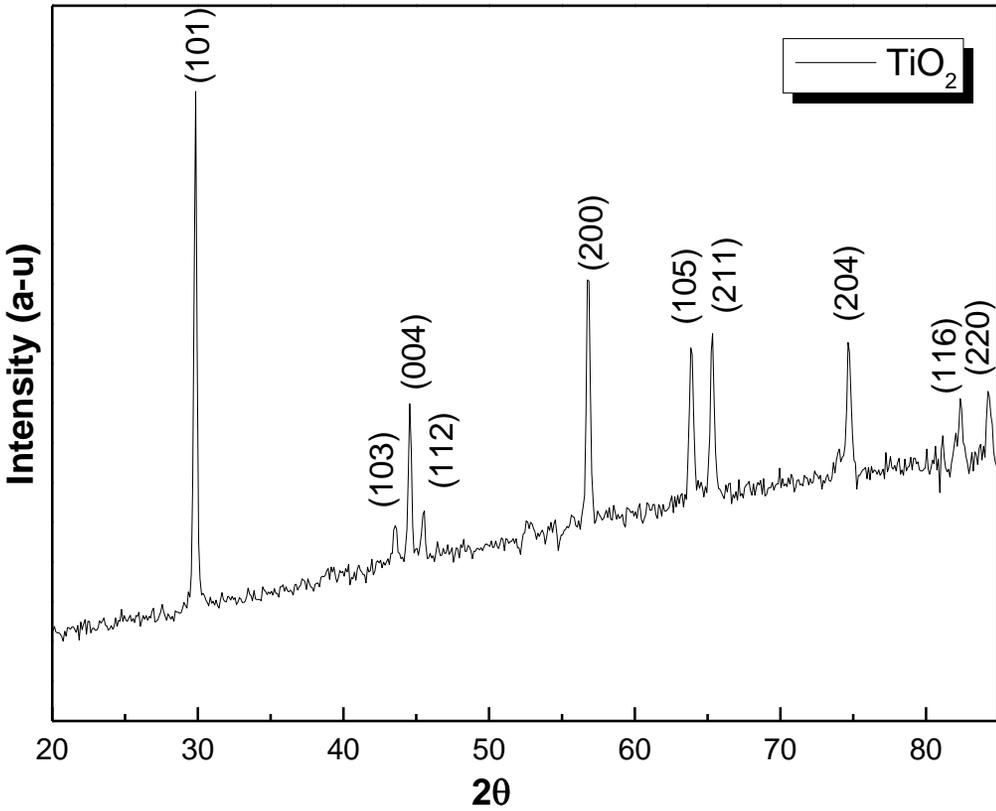
تبين أن أكسيد الكالسيوم يتمتع ببنية مكعبية (*cubic*) ومجموعة تناظر فراغية $Fm\bar{3}m(225)$ وثابت الشبكة البلورية له في البطاقة المرجعية ($a = 4.810 \text{ \AA}$).
تم تعيين قيمة ثابت الشبكة البلورية a بالاستفادة من قانون براغ $n\lambda = 2d \sin \theta$ [11] حيث ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) طول موجة الأشعة السينية و θ زاوية الانعراج وذلك لحساب

قيم d ومن ثم باستخدام قانون البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المكعبية الذي يعطى بالعلاقة [11,12]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

كانت قيمة ثابت الشبكة البلورية المحسوبة لأكسيد الكالسيوم ($a = 4.784 \text{ \AA}$).

يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم طور *anatase* المستخدم في عملية الاصطناع.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم

تم تحديد قرائن ميلر لثنائي أكسيد التيتانيوم في الشكل (3) وبمقارنة الطيف في الشكل (3) مع البطاقة المرجعية (رقم 1272 - 21) الموجودة في بنك المعلومات (JCPDS) تبين أنّ ثنائي أكسيد التيتانيوم يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي إلى المجموعة الفراغية ($I4_1/amd$) وثابت الشبكة البلورية المرجعية له ($c = 9.513 \text{ \AA}$ و $a = b = 3.785 \text{ \AA}$).

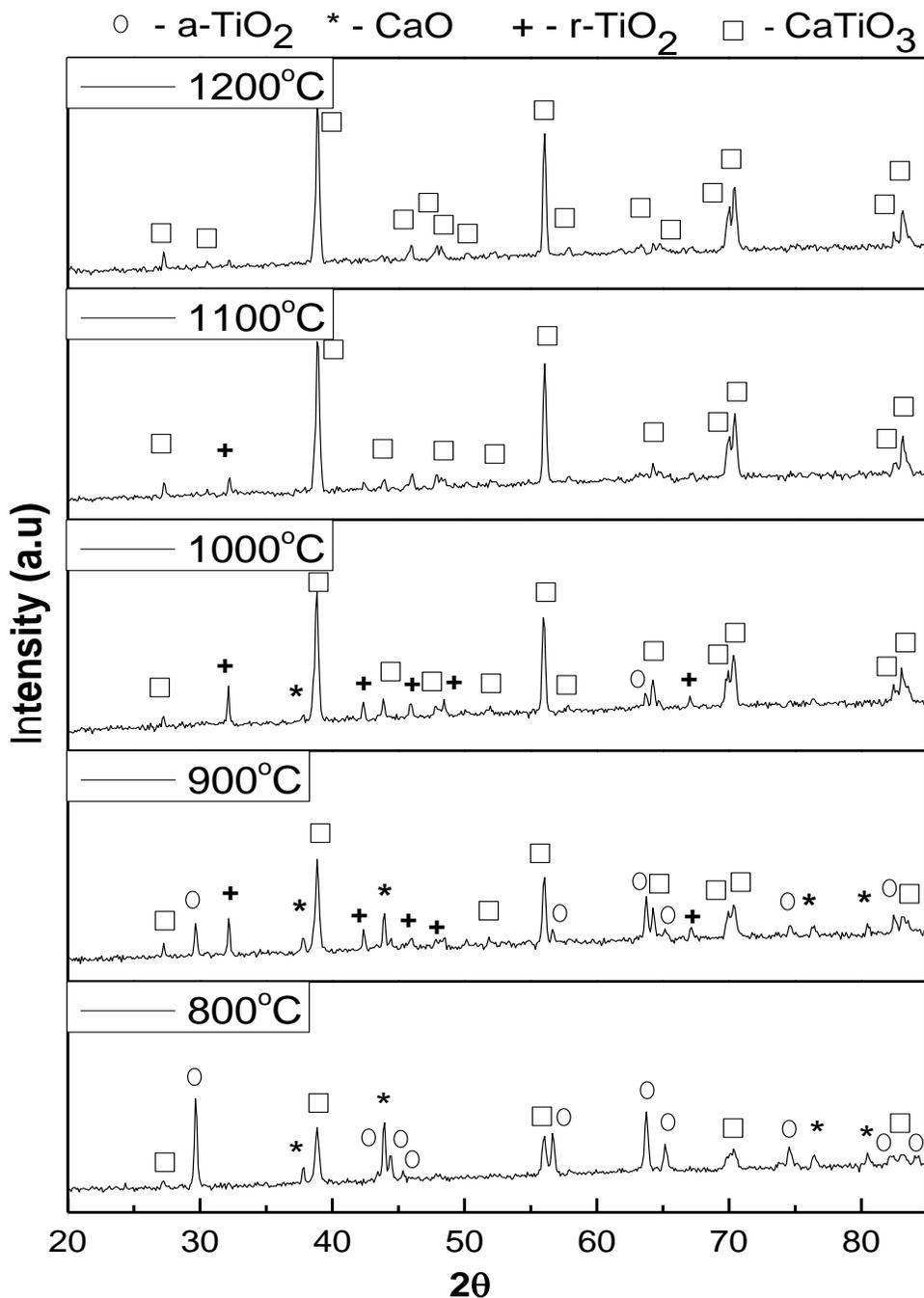
تم حساب ثابت الشبكة البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم بالاستفادة من قانون براغ وعلاقة البعد بين المستويات البلورية في حالة البنية البلورية الرباعية [11]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

كانت قيم ثابت الشبكة البلورية المحسوبة لثنائي أكسيد التيتانيوم $a = b = 3.764 \text{ \AA}$ و $c = 9.315 \text{ \AA}$.

2-4 تحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب $CaTiO_3$:

تم تليدين العينات المحضّرة من خلط الأكاسيد الأولية CaO و TiO_2 للحصول على المركب المختلط $CaTiO_3$ عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال (800 - 1200)°C لتحديد درجة حرارة الاصطناع المثلى لهذا المركب. تمت دراسة العينات الملدّنة عند درجات حرارة مختلفة بوساطة جهاز انعراج الأشعة السينية. يبين الشكل (4) أطياف انعراج الأشعة السينية على العينات المحضّرة بطريقة الاصطناع الصلب والملدّنة عند درجات حرارة مختلفة مدة ست ساعات.



الشكل (4) أطياف العينات المحضرة من خلط الأكاسيد الأولية TiO_2 و CaO

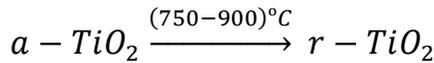
للحصول على المركب المختلط $CaTiO_3$ المدنة عند درجات حرارة مختلفة ضمن المجال $800 - 1200$ °C.

بمقارنة شدات ومواقع قمم الانعراج التي تم الحصول عليها مع البطاقات المرجعية الموجودة في بنك المعلومات JCPDS العائدة للأكاسيد الأولية وللمركب $CaTiO_3$ ، تبين أن المركب المطلوب بدأ بالتشكل عند الدرجة 800 °C واكمل تشكله عند الدرجة 1100 °C، حيث اختفت تقريباً جميع القمم العائدة إلى المواد الأولية. كما بينت نتائج انعراج الأشعة السينية ظهور قمم جديدة تعود إلى طور الروتيل لأكسيد التيتانيوم عند الدرجة 900 °C وهذا الطور ناتج عن تحول أكسيد التيتانيوم من طور الأناتاز إلى طور الروتيل.

لوحظ من الشكل (4) أنه عند تلدين العينة عند الدرجة 800 °C ظهور قمم تعود إلى المركب المراد تحضيره بشدات ضعيفة عند الزوايا $(2\theta = 27.219, 38.857, 56.023, 70.443, 83.125)$ مقارنة مع القمم التي تعود للأكاسيد الأولية إلا أن المسحوق لا يزال يحتوي على العديد من الأطوار الأخرى، مما يشير إلى عدم اكتمال اتحاد الأكاسيد حرارياً عند درجة الحرارة هذه، وهذا ما دفع إلى رفع درجة حرارة التلدين إلى درجات حرارة أعلى من 800 °C.

عندما تم تلدين المركب عند الدرجة 900 °C لمدة ست ساعات لوحظ تناقص القمم التي تعود إلى الأكاسيد الأولية وظهور قمم انعراج عند المواقع $(2\theta = 32.171, 42.40, 45.959, 48.022, 67.188)$ لتبني أنها تعود إلى التحول الطوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور *anatas* إلى طور *rutile*، كما لوحظ أيضاً زيادة

في شدات القمم التي تعود للمركب CaTiO_3 . نلاحظ أنه لم يكتمل اصطناع المركب CaTiO_3 عند درجة الحرارة (900°C) وزمن التلدين ست ساعات. عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة (1000°C) نلاحظ تناقص في شدات قمم الأكاسيد الأولية واختفاء كل القمم العائدة لثنائي أكسيد التيتانيوم طور *anatase* وثبات شدات القمم العائدة لطور *rutile* هذا يعني أن التحول من أناتاز إلى روتيل انتهى عند حوالي الدرجة (1000°C) ويتوافق هذا مع العمل العملي [13]، حيث أن التحول الطوري هذا تم في المجال الحراري وفق المعادلة الآتية [13,14]:

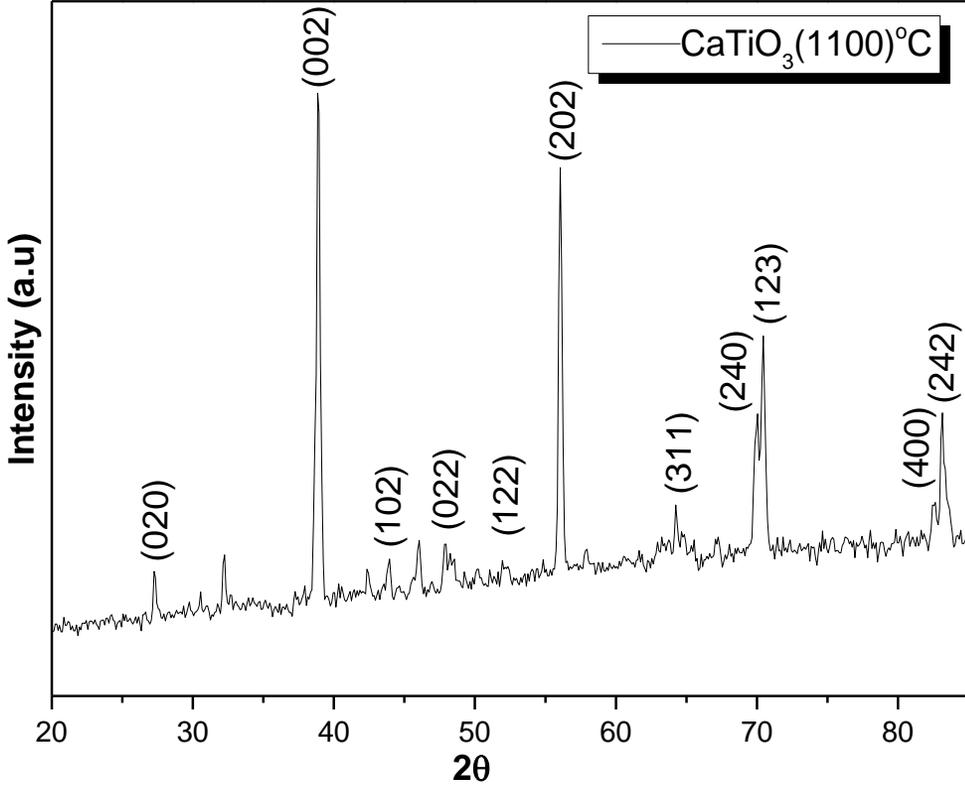


لوحظ أيضاً عند درجة الحرارة هذه زيادة في شدات القمم المميزة للمركب CaTiO_3 . عند زيادة درجة حرارة التلدين إلى الدرجة (1100°C) تبين من الشكل (4) اختفاء أغلب القمم التي تعود إلى الأكاسيد الأولية والطور الغالب عند درجة الحرارة هذه هو الطور المعيني القائم للمركب CaTiO_3 ، وبالتالي يمكن القول أنه تم الحصول على المركب CaTiO_3 عند هذه الدرجة.

تم رفع درجة الحرارة إلى الدرجة (1200°C) للتأكد من اكتمال عملية اصطناع المركب CaTiO_3 . لوحظ استقرار المركب حرارياً عند هذه الدرجة، مما يدل على أن الدرجة (1100°C) هي درجة الحرارة المثلى لاصطناع المركب CaTiO_3 لعدم وجود أي قمم تعود للأكاسيد الأولية.

3-4-دراسة الخصائص البنيوية للمركب $CaTiO_3$:

يبين الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CaTiO_3$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجة حرارة ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) مدة ست ساعات.



الشكل (5) طيف انعراج الأشعة السينية للمركب $CaTiO_3$ المحضر بطريقة الاصطناع الصلب والملدن عند درجة حرارة ($1100\text{ }^\circ\text{C}$).

تم تحديد قرائن ميلر للمركب الناتج بالمقارنة مع بنك المعلومات (البطاقة- 42 0423). تبين أن المركب $CaTiO_3$ يتبلور وفق البنية البلورية المعينية القائمة وينتمي إلى المجموعة الفراغية ($Pnma$ (62)).

تم حساب البعد بين المستويات البلورية d من زوايا الانعراج عند كل خط طيفي باستخدام قانون براغ ومن ثم تم تعيين قيم ثوابت الشبكة البلورية a و b و c بالاستفادة من قيم d حيث يعطى البعد بين المستويات البلورية d_{hkl} في حالة البنية البلورية المعينية القائمة بالعلاقة الآتية [11,12]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

تم حساب حجم وحدة الخلية أيضاً من العلاقة :

$$V = abc$$

يبين الجدول (2) قيم كل من 2θ و d_{hkl} وقرائن ميلر للمركب CaTiO_3 المحضر والملدن عند درجة الحرارة (1100°C).

$2\theta^\circ$	$d_{hkl}(A^\circ)$	(hkl)
27.299	3.790	(020)
38.905	2.686	(002)
43.917	2.392	(102)
47.846	2.206	(022)
52.158	2.035	(122)
56.066	1.903	(202)
64.475	1.677	(311)
69.919	1.561	(240)
70.472	1.550	(123)
82.538	1.356	(400)
83.165	1.348	(242)

كانت قيم ثوابت الشبكة البلورية المحسوبة للمركب المحضر $(a = 5.363 \text{ \AA})$ و $(b = 7.581 \text{ \AA})$ و $(c = 5.400 \text{ \AA})$ وهي قريبة من البطاقة المرجعية وبعض المراجع [1,2,15].

يبين الجدول (3) مقارنة نتائجنا مع بعض الأعمال العلمية.

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
عملنا	5.363	7.581	5.400
البطاقة المرجعية	5.442	7.641	5.380
[1]	5.367	7.635	5.436
[2]	5.367	7.643	5.443
[15]	5.379	7.639	5.436

تم حساب حجم وحدة الخلية الأساسية وكانت قيمته مساوية لـ $(V = 219.523(\text{Å})^3)$ تم حساب قيم ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية الأساسية للمركب $CaTiO_3$ بدءاً من بداية تشكله عند الدرجة (900°C) وحتى الدرجة (1200°C) .

يبين الجدول (4) ثوابت الشبكة البلورية وحجم وحدة الخلية للمركب المحضر عند درجات حرارة مختلفة.

$T(^\circ\text{C})$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å})^3$
900	5.323	7.598	5.442	220.064
1000	5.354	7.609	5.412	220.485
1100	5.363	7.581	5.400	219.523
1200	5.437	7.578	5.344	220.183

نلاحظ من الجدول (4) أن قيم ثوابت الشبكة البلورية لم تتغير بشكل كبير مع درجة الحرارة وذلك بسبب عدم انزياح مواقع قمم الانعراج ولكن حصلت زيادة في شدتها فقط.

تم حساب عرض قمم الانعراج عند منتصف شدتها (FWHM) من أجل حساب حجم الحبيبات البلورية والانفعال في المادة ، حيث يرجع تعريض القمة إلى عاملين مختلفين هما: حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي. يتم تحديد تأثيرات حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي في أطراف الانعراج للعينات التجريبية. يكون للقمة الملاحظة في طيف انعراج الأشعة السينية عرضاً β مساوياً لـ :

$$\beta = \beta_{crystallite} + \beta_{strain}$$

حيث $\beta_{crystallite}$ و β_{strain} هي التعريض الناتج عن حجم الحبيبات البلورية والانفعال الشبكي على الترتيب [16].

يعطى التعريض الناتج عن حجم الحبيبات البلورية الصغير $\beta_{crystallite}$ بمعادلة Scherrer على النحو [6,17]:

$$\beta_{crystallite} = \frac{k\lambda}{D\cos\theta}$$

حيث θ زاوية انعراج براغ و D الحجم الوسطي للحبيبات البلورية و λ طول موجة الأشعة السينية و K ثابت يساوي تقريباً الواحد.

بينما يعطى التعريض الناتج عن الانفعال الشبكي بالعلاقة:

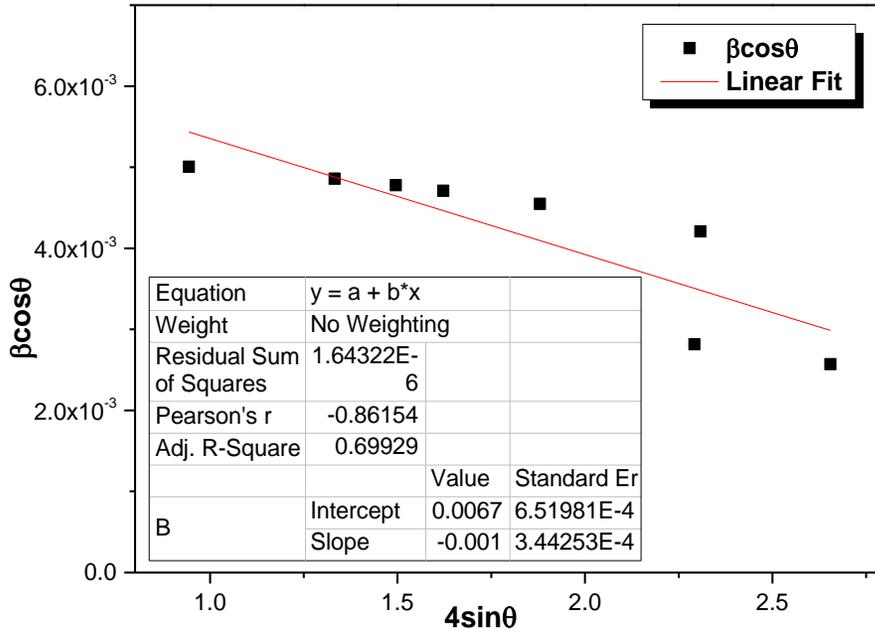
$$\beta_{strain} = 4\varepsilon \sin \theta$$

حيث ε الانفعال في العينة المدروسة.

وبالتالي يمكن الحصول على العلاقة الخطية التي تحتوي على حجم الحبيبات البلورية والانفعال على النحو الآتي [18]:

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

تم تحديد حجم الحبيبات البلورية والانفعال في العينات المحضرة باستخدام معطيات انعراج الأشعة السينية حيث تم رسم المنحنيات البيانية $\beta \cos \theta$ بدلالة $4\varepsilon \sin \theta$.
يبين الشكل (6) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4\varepsilon \sin \theta$ للمركب $CaTiO_3$ الملدن عند الدرجة $(1100^\circ C)$.



الشكل (6) تغيرات $\beta \cos \theta$ بدلالة $4\varepsilon \sin \theta$ للمركب $CaTiO_3$ الملدن عند الدرجة $(1100^\circ C)$

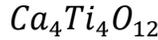
تم حساب الانفعال من ميل الخط البياني السابق وكان مساوياً ($\varepsilon = -0.001$) ومن نقطة التقاطع مع المحور $\beta \cos \theta$ حسب حجم الحبيبات وكانت قيمتها مساوية ($D = 26.701 \text{ nm}$). تدل الإشارة السالبة إلى أن الانفعال الحاصل هو انفعال انضغاطي.

تم حساب الكثافة النظرية للمركب CaTiO_3 باستخدام العلاقة الآتية [11]:

$$\rho_{th} = \frac{Z M}{N_a V}$$

حيث: Na: عدد أفكادرو (6.0622×10^{23}) و V: حجم وحدة الخلية و Z: عدد الصيغ في وحدة الخلية وتساوي 4 و M: الكتلة الجزيئية للمركب، وبالتالي نجد أن $(\rho_E = 4.114 \text{ gr/cm}^3)$.

بما أن ($Z = 4$) فإنه يمكننا أن نكتب الصيغة العامة لمحتوى الخلية الأساسية بالشكل الآتي:



أي أن الخلية الواحدة تحتوي على أربع ذرات كالسيوم وأربع ذرات تيتانيوم واثنتي عشرة ذرة أكسجين.

4-4- دراسة تغيرات المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة وحساب طاقة التنشيط للمركب CaTiO_3 :

تم دراسة المقاومة الكهربائية للمركب المحضّر كتابع لدرجة الحرارة، حيث تمكّننا من دراسة المقاومة النوعية للمواد من التعرف على طبيعة المادة فيما إذا كانت تسلك سلوك معدن، أو سلوك نصف ناقل أو عازل، ففي النواقل الكهربائية تزداد المقاومة الكهربائية بازدياد درجة الحرارة وذلك بسبب التصادمات بين الإلكترونات شبه الحرّة في عصابة الناقلية وأيونات الشبكة البلورية، في حين أنه في أنصاف النواقل تنقص المقاومة

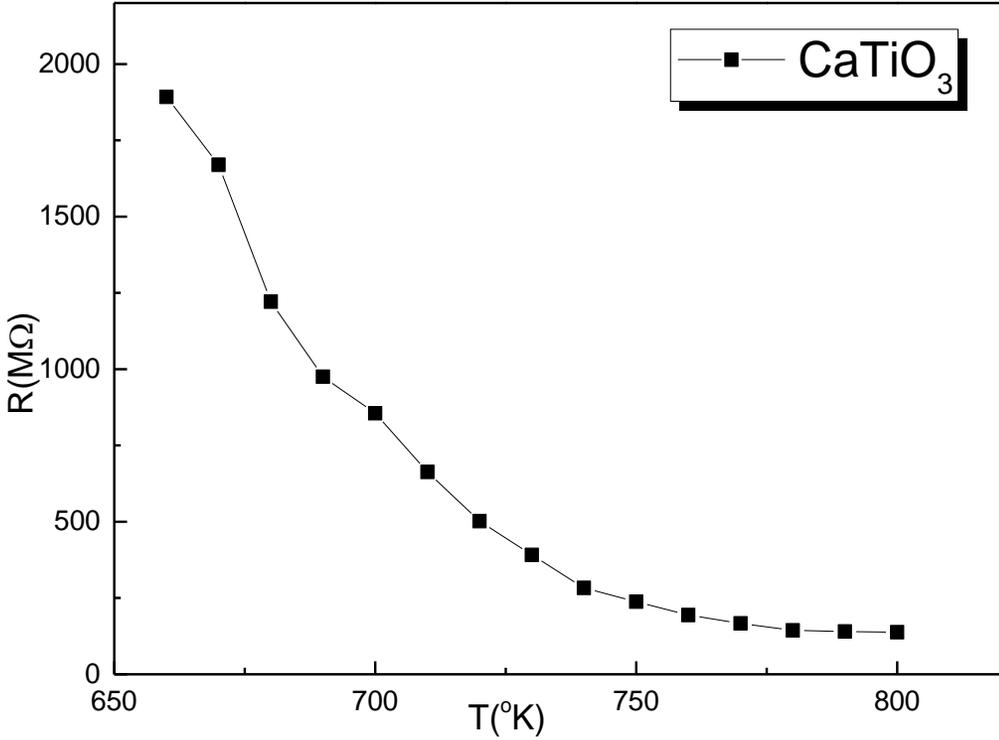
الكهربائية بارتفاع درجة الحرارة وذلك بسبب انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية وبالتالي زيادة التركيز الالكتروني في عصابة الناقلية.

تم تسخين العينات المحضرة في جو من الهواء ضمن مجال حراري (660 – 810)°C، التي تم كبسها على شكل أقراص ذات سماكة متوسطة وبأحجام متساوية وتثبيتها باستخدام ملاقط معدنية وإدخالها في فرن حراري وباستخدام برنامج Cassy lab تم قياس درجة الحرارة باستخدام حساس حراري يوضع بالقرب من العينة وتم تسجيل قيم المقاومة الكهربائية كتابع لدرجة الحرارة.

تمت دراسة تغير المقاومة الكهربائية للمركب $CaTiO_3$ بدلالة درجة الحرارة ضمن مجال درجات الحرارة (660 – 810)°K بخطوة $10^\circ K$.

يبين الجدول (5) قيم المقاومة الكهربائية للمركب $CaTiO_3$ ضمن المجال الحراري (660 – 810)°K.

$T(^{\circ}K)$	$R(M\Omega)$	$T(^{\circ}K)$	$R(M\Omega)$
660	1892	740	283
670	1670	750	238
680	1221	760	194
690	975	770	167
700	855	780	144
710	663	790	140
720	502	800	138
730	391	810	137



الشكل (7) تغيرات المقاومة الكهربائية R للمركب $CaTiO_3$ كتابع لدرجة الحرارة T .

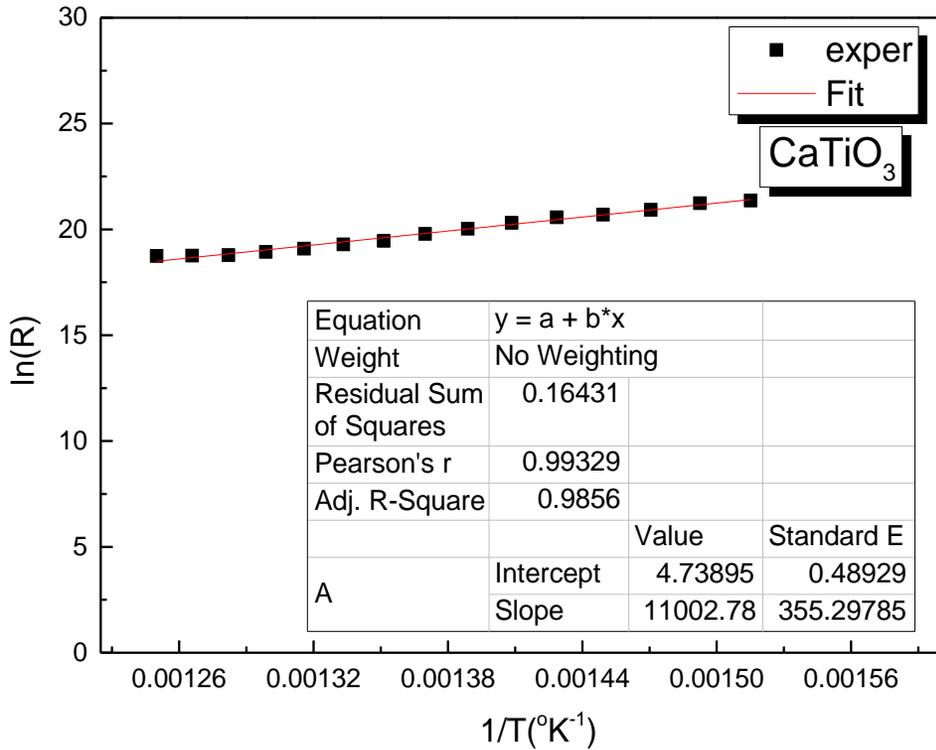
نلاحظ من الشكل (7) أن قيم المقاومة في البداية كبيرة جداً ثم تنقص بالتدرج بارتفاع درجة الحرارة وهذا يدل على أن المركب $CaTiO_3$ يسلك سلوك نصف ناقل حيث تتغير المقاومة الكهربائية بشكل أسي مع درجة الحرارة وفقاً للعلاقة الآتية [19]:

$$R_T = R_{T_0} e^{E_a/K_B T}$$

حيث: R_T المقاومة الكهربائية و R_{T_0} المقاومة الكهربائية عند الصفر و E_a طاقة التنشيط و K_B ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة.

برسم العلاقة بين $\ln R_T$ و $\frac{1}{T}$ يمكن حساب طاقة التنشيط بعد أخذ لغار يتم طرفي العلاقة وتحويلها لعلاقة خطية حيث تحسب E_a من ميل الخط المستقيم E_a/K_B كما هو موضح بالشكل (8).

يبين الشكل (8) تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للمركب $CaTiO_3$. نلاحظ من الشكل (8) أن الخط البياني هو مستقيم، حيث يمكن الحصول على قيمة طاقة التنشيط (*Activation energy*) من ميل الخط البياني وكانت مساوية $E_a = 0.949 \text{ eV}$ وهي قريبة من المرجع [4].



الشكل (8) تغيرات $\ln R_T$ بدلالة $\frac{1}{T}$ للمركب $CaTiO_3$

الخلاصة و الاستنتاجات

- 1- تم اصطناع المركب CaTiO_3 باستخدام طريقة الاصطناع الصلب ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة بالمقارنة مع الطرائق الأخرى المستخدمة في تحضير الأكاسيد المختلطة.
- 2- بينت دراسة XRD أن أكسيد الكالسيوم يتبلور وفق البنية المكعبية وينتمي للمجموعة الفراغية $Fm3m(225)$ ، بينما ثنائي أكسيد التيتانيوم يتبلور وفق البنية البلورية الرباعية وينتمي للمجموعة الفراغية $(I4_1/amd)$.
- 3- بينت الدراسات البنيوية حدوث تحول طوري لثنائي أكسيد التيتانيوم من طور الأنازاز إلى طور الروتيل في المجال الحراري $^{\circ}C (900 - 1000)$.
- 4- وجد أن درجة حرارة الاصطناع المثلى للمركب CaTiO_3 كانت $(1100^{\circ}C)$.
- 5- وجد أن المركب يمتلك بنية بلورية معينة قائمة ضمن المجال الحراري $^{\circ}C (900 - 1200)$.
- 6- تبين وجود انفعال انضغاطي في البنية البلورية للمركب CaTiO_3 .
- 7- يسلك المركب CaTiO_3 سلوك نصف ناقل ضمن المجال الحراري $(660 - 810)^{\circ}K$.
- 8- كانت قيمة طاقة التنشيط للمركب CaTiO_3 $(E_a = 0.949 \text{ eV})$.

References:

- [1]. Mei–Fang Zhou,2004, Electrical Properties of $CaTiO_3$, The University of New South Wales Faculty of Science and Technology School of Materials Science and Engineering.
- [2]. H. F. KAY AND P. C. BAILEY,1957, Structure and Properties of $CaTiO_3$, H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, England,10,219.
- [3]. Subhanarayan SAHOO, S. K. S. PARASHAR, S. M. ALI,2014, $CaTiO_3$ nano ceramic for NTCR thermistor based sensor application, *Journal of Advanced Ceramics*, 2014, 3(2): 117–124.
- [4]. Guilherme Gralik^{1,2}, Alessandra E. Thomsen², Cristian A. Moraes¹,Fabiano Raupp-Pereira¹,Dachamir Hotza²,2014, Processing and characterization of $CaTiO_3$ perovskite ceramics, *Processing and Application of Ceramics* 8 [2] (2014) 53–57.
- [5]. Siti Aishah Ahmad Fuzil* and Rosli Hussin², CRYSTAL SRUKTUR OF CALCIUM TITANATE ($CaTiO_3$) PHOSPHOR DOPED WITH PRASEODYMIUM AND ALUMINIUM IONS,

[6]. Falguni Bhadala), Lokesh Sutharb), M. Roy*c) and Vikash Kumar Jhad),2018, Dielectric and Transport Properties of CaTiO₃, *Department of Physics, Mohanlal Sukhadia University, Udaipur-313001, Rajasthan, India*

[7]. Sahebali Manafi* and Mojtaba Jafarian,2013,Synthesis of perovskite CaTiO₃ nanopowders with different morphologies by mechanical alloying without heat treatment, *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 8(23), pp. 1277–1283, 23 June, 2013.

[8]. Subin Lee 1,† , Soyeon Kwak 1,†, Taehyun Park 2,†, Byoungchul Son 3, Hyung Joong Yun 3, Jaehyun Hur 2,* and Hocheon Yoo,2021, Synthesis of Lead–Free CaTiO₃ Oxide Perovskite Film through Solution Combustion Method and Its Thickness–Dependent Hysteresis Behaviors within 100 mV Operation, *Molecules* 2021, 26, 5446.

doi.org/10.3390/molecules26185446://:https

[9]. Akhiruddin Maddu*, Linda Permatasari and Ardian Arif,2017, Structural and dielectric properties of CaTiO₃ synthesized utilizing Duck’s eggshell as a calcium source, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 18, No. 2, pp. 146~150.

- [10]. P K Mallik^{1*}, G Biswal², S.C Patnaik¹, S K Senapati²,2015, Characterisation of Sol-Gel Synthesis of Phase Pure $CaTiO_3$ Nano Powders after Drying, Materials Science and Engineering 75 (2015) 012005.
- [11]. West AR. Solid state chemistry and its applications. John Wiley & Sons; 2014 Mar 17.
- [12]. Smart LE, Moore EA. Solid state chemistry: an introduction. CRC press; 2012 May 29.
- [13]. Lucas Lion Kozlinskei, Alisson T. de Andrade Paes, Edson Cezar Grzebielucka, Christiane Philippini F. Borges, André Vitor Chaves de Andrade, Eder Carlos F. de Souza, Sandra Regina M. Antunes, (2020) Processing influence in the $CaCu_3Ti_4O_{12}$ electrical properties, *Applied Physics A* 126:447 <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03629-9>.
- [14]. X. H. Zheng • J. Xiao • X. Huang, D. P. Tang • X. L. Liu,2011, Formation behavior of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ from $CaTiO_3$, CuO and TiO_2 , J Mater Sci: Mater Electron (2011) 22:1116–1119. DOI 10.1007/s10854-010-0269-6.

[15]. Alveena Z. Khan, Joseph M. Flitcroft, and Jonathan M. Skelton, 2023, Thermoelectric Properties of n-type CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 , <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-q81v4> ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0395-1202> Content not peer-reviewed by ChemRxiv. License: CC BY 4.0.

[16]. Debojyoti Nath a, Fouran Singh b, Ratan Das, 2020, X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study, *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020) 122021.

[17]. R. Abaira, T. Dammak, A. Matoussi, A. Younes, 2016, Structural and optical properties of Zinc oxide doped by V_2O_5 synthesized by solidstate reaction, doi:10.1016/j.spmi.2016.01.008

[18]. Yendrapati Taraka Prabhu^{1*}, Kalagadda Venkateswara Rao¹, Vemula Sesha Sai Kumar¹, Bandla Siva Kumari², 2013, X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2014, 4, 21-28, Published Online March 2014 in

SciRes.<http://www.scirp.org/journal/wjnse>,<http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2014.41004>

[19]. Subhanarayan SAHOO, Umasankar DASH, S. K. S. PARASHAR, S. M. ALI,2013, Frequency and temperature dependent electrical characteristics of $CaTiO_3$ nano-ceramic prepared by high-energy ball milling, Journal of Advanced Ceramics, 2013, 2(3): 291–300, DOI: 10.1007/s40145-013-0075-8.

العناصر الجامدة والمنتظمة

إيمان الحاج جاسم³

حمزة حاكمي²

إيمان الخوجة¹

المخلص

تعد العناصر القابلة للقلب من أهم العناصر في أي حلقة، وتأتي العناصر الجامدة والعناصر المنتظمة في المرتبة الثانية من حيث الأهمية في أي حلقة. فضلاً عن ذلك، توجد علاقة وثيقة بين العناصر الجامدة والمنتظمة، حيث إن كل عنصر جامد هو عنصر منتظم، وأن كل عنصر منتظم يولد عنصر جامد مرتبط به. ولا تزال مجموعتي العناصر الجامدة والعناصر المنتظمة غير مدروسة جبرياً بشكل كاف. فعلى سبيل المثال، لا تزال مسألة كون مجموعتي العناصر الجامدة والمنتظمة مغلقة بالنسبة لعمليتي الجمع والضرب، مفتوحة حتى الآن. فضلاً عن ذلك، في هذه المقالة أوردنا مثلاً لمودول M فوق حلقة الأعداد الصحيحة Z ، حلقة الإندومورفيزمات له $S = \text{End}_Z(M)$ تحوي عنصرين غير منتظمين $\alpha, \beta \in S$ ويحققان $f = \alpha + \beta$ عنصر منتظم في S ، وهذه المسألة تعد من المسائل المهمة في نظرية الحلقات.

في الفقرة الثانية من هذه المقالة درسنا عدداً من الشروط التي لأجلها إذا كان مجموع عنصرين في حلقة عنصراً جامداً، فإن كلاً من هذين العنصرين هو عنصر جامد. وفي هذا السياق حصلنا على نتائج جديدة.

في الفقرة الثالثة من هذه المقالة درسنا عدداً من الشروط التي لأجلها إذا كان مجموع عنصرين في حلقة عنصراً منتظماً، فإن كلاً من هذين العنصرين هو عنصر منتظم.

الكلمات المفتاحية: العنصر الجامد، العنصر المنتظم، الحلقة المنتظمة.

رقم التصنيف العالمي للعام 2020: 16D10, 16D40, 16D80, 16D90.

¹ أستاذ مساعد قسم الرياضيات كلية العلوم جامعة البعث.

² أستاذ قسم الرياضيات كلية العلوم جامعة دمشق.

³ طالب دراسات عليا قسم الرياضيات كلية العلوم جامعة البعث.

Idempotent and Regular Elements

Eaman Al-Khouja¹

Hamza Hakmi²

Eman Alhaj Jasem³

Abstract

The set of unite elements in any ring are considered from most important elements, and the sets of idempotent elements and regular elements are in the second order relation to the importance.

Also, there is a strong relation between the idempotent elements and regular elements, where every idempotent element is regular, and every regular element generates idempotent element related it. In addition to that, the sets of idempotent elements and regular elements are not studied enough.

For example, the set of idempotent (regular) elements are closed related addition and multiplication are considered open problems.

Furthermore, in this paper we give an example of a module M over the integers ring Z , its endomorphism ring $S = End_Z(M)$ contains two non-regular elements $\alpha, \beta \in S$ such that $f = \alpha + \beta \in S$ is a regular element. This problem is one from the most important problems in rings theory.

In section (2) from this paper, we study a lot of conditions which for it, if the sum of two elements of some ring is idempotent, then every one of two elements is idempotent. We obtain new results about this problem.

In section (3) from this paper, we study a lot of conditions which for it, if the sum of two elements of some ring is regular, then every one of two elements is regular. We obtain new results about this problem.

Key Words: Idempotent element, Regular element, Regular ring.

2020 Mathematical Subject Classification: 16D10,16D40,16D80,16D90.

¹ Professor, Department of Mathematics Al-Baath University.

² Professor, Department of Mathematics Damascus University.

³ Department of Mathematics Al-Baath University.

المقدمة.

تعد العناصر القابلة للقلب من أهم العناصر في أي حلقة، وتأتي العناصر الجامدة والعناصر المنتظمة في المرتبة الثانية من حيث الأهمية في أي حلقة. فضلاً عن ذلك، توجد علاقة وثيقة بين العناصر الجامدة والمنتظمة، حيث إن كل عنصر جامد هو عنصر منتظم، وأن كل عنصر منتظم يولد عنصر جامد مرتبط به.

إن وجود عناصر جامدة أو منتظمة في حلقة الإندومورفيزمات لمودول ما، تؤثر بشكل كبير على طبيعة هذا المودول، وهذه العناصر تمكننا من الانتقال من المودول إلى حلقة الإندومورفيزمات له وبالعكس. وقد درست بشكل كبير الحلقات التي جميع عناصرها جامدة تحت اسم الحلقات البوليانية، في كثير من الأعمال نذكر منها على سبيل المثال [2]، [5]، [6].

فضلاً عن ذلك، درست بشكل كبير وموسع الحلقات التي جميع عناصرها منتظمة تحت اسم الحلقات المنتظمة في كثير من الأعمال، نذكر منها على سبيل المثال [3]، [7]، [9].

في الحلقات غير البوليانية، إن العناصر الجامدة لها خواص كثيرة ليست جميعها معروفة، وقد درس بعضاً من هذه الخواص، ولا يزال البعض الآخر غير مدروس. وفي الفقرة (2) من هذه المقالة درسنا أحد الشروط التي لأجلها، إذا كان مجموع عنصرين في حلقة ما، هو عنصر جامد فإن كلاً من هذين العنصرين هو عنصر جامد.

أيضاً في الحلقات غير المنتظمة، إن العناصر المنتظمة تملك خواص كثيرة ليست جميعها معروفة، وقد درس بعضاً من هذه الخواص، ولا يزال البعض الآخر غير مدروس. وفي الفترة الأخيرة ظهرت مسألتين مهمتين تخصان العناصر المنتظمة.

- المسألة الأولى وتنص على أنه إذا كان جداء عنصرين في حلقة ما، هو عنصر منتظم . فهل يكون كل من هذين العنصرين هو عنصر منتظم؟.

ولابد هنا من التذكير بالدور الذي قام به كلاً من Tuganbaev, A.A و Abyzov, A.N في دراسة مجموعة العناصر المنتظمة في الحلقة، حيث أثبتا في [8] أن الشرط اللازم والكافي كي تكون مجموعة العناصر المنتظمة في حلقة ما R ، مغلقة بالنسبة لعملية الضرب المعرفة على R ، هو أن تكون الحلقة R هي SSP - حلقة يمينية (يسارية). فضلاً عن ذلك، قاما بإثبات أن مجموعة العناصر المنتظمة في حلقة الإندومورفيزمات لمودول ما M تكون مغلقة بالنسبة لعملية الضرب عندما فقط عندما يكون المودول M هو SIP و SSP - مودول في آن واحد. وبذلك يكونان قد وضعوا لبنة أساسية في تحديد طبيعة كون حلقة الإندومورفيزمات لمودول ما منتظمة أم لا.

- المسألة الثانية وتنص على أنه إذا كان مجموع عنصرين في حلقة ما، هو عنصر منتظم . فهل يكون كل من هذين العنصرين هو عنصر منتظم؟. ولا تزال هذه المسألة قيد الدراسة.

في الفقرة (3) من هذه المقالة درسنا أحد الشروط التي لأجلها، إذا كان مجموع عنصرين في حلقة ما، هو عنصر منتظم فإن كلاً من هذين العنصرين هو عنصر منتظم.

الهدف من البحث.

نعلم أن العناصر الجامدة والمنتظمة تلعب دوراً مهماً في دراسة الحلقات بشكل عام وفي حلقة الإندومورفيزمات المودول بشكل خاص. إن الهدف من هذا البحث دراسة الشروط التي لأجلها إذا كان مجموع عنصرين في حلقة ما هو عنصر جامد (منتظم)، فإن كلاً من هذين العنصرين هو عنصر جامد (منتظم).

1 - الدراسة المرجعية.

جميع الحلقات R التي سندرسها هي حلقات واحدة فيها $1 \neq 0$ والمودولات فوق هذه الحلقات هي مودولات يمينية لأجل أي مودول M فوق R . سنرمز لحلقة الإندومورفيزمات للمودول M بالشكل $S = \text{End}_R(M)$.

1-1. نقول عن الحلقة R إنها منتظمة إذا كان لأجل كل عنصر $a \in R$ يوجد عنصر $b \in R$ يحقق $a = aba$ ، [1].

2-1. لتكن R حلقة. نقول عن العنصر $e \in R$ إنه جامد إذا كان $e^2 = e$ ، [1].

مبرهنة 3-1 [10].

ليكن M_R مودولاً وليكن $\alpha \in S = \text{End}_R(M)$. عندئذ الشرطان الآتيان متكافئان:

1 - يوجد $\beta \in S$ بحيث يكون $\alpha = \alpha\beta\alpha$.

2 - كل من $\text{Im}(\alpha)$, $\text{Ker}(\alpha)$ هو حد مباشر في M .

مبرهنة 4-1 [4].

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = \text{End}_R(M)$. عندئذ أيّاً كان $\alpha, \beta \in S$ فإن القضييتين الآتيتين صحيحتان:

$$1 - \text{Im}(\alpha - \alpha\beta\alpha) = \text{Im}(\alpha) \cap \text{Im}(1_M - \alpha\beta)$$

$$2 - \text{Ker}(\alpha - \alpha\beta\alpha) = \text{Ker}(\alpha) + \text{Ker}(1_M - \beta\alpha)$$

الدراسة البحثية.

2 - العناصر الجامدة.

مبرهنة 2-1.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = \text{End}_R(M)$. لنفرض أن $e, f \in S$ بحيث إن $\text{Im}(e+f) = \text{Im}(e) \oplus \text{Im}(f)$. عندئذ الشرطان الآتيان متكافئان:

$$1 - e + f \in S \text{ عنصر جامد في } S.$$

$$2 - \text{كلاً من } e \text{ و } f \text{ عنصر جامد في } S \text{ وأن } ef = fe = 0.$$

البرهان.

لنفرض أن $e, f \in S$ بحيث إن $\text{Im}(e+f) = \text{Im}(e) \oplus \text{Im}(f)$.

(1) \Leftarrow (2). لنفرض أن $e+f$ عنصر جامد في S ، لما كان $\text{Im}(e) \subseteq \text{Im}(e+f)$ ،

لنبرهن على وجود تشاكل مودولات $u: M \rightarrow M$ يحقق $e = (e+f)u$.

لنعرف علاقة $u: M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

ليكن $m \in M$ ، لما كان $\text{Im}(e) \subseteq \text{Im}(e+f)$ فإنه يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون:

$$e(m) = (e+f)(m_0)$$

لنضع $u(m) = m_0$ ، فنجد أن العلاقة u هي تطبيق، لأنه إذا كان $x, y \in M$ بحيث

إن $x = y$ ولما كان $\text{Im}(e) \subseteq \text{Im}(e+f)$ فإنه يوجد $x_0, y_0 \in M$ بحيث يكون:

$$e(x) = (e+f)(x_0), \quad e(y) = (e+f)(y_0)$$

لما كان $x = y$ فإن $e(x) = e(y)$ وبالتالي $e(x) = e(y)$ وبالتالي $(e + f)(x_0) = (e + f)(y_0)$ ومنه فإن:

$$e(x_0 - y_0) = f(y_0 - x_0) \in Im(e) \cap Im(f) = 0$$

ومنه فإن $f(x_0) = f(y_0)$ و $e(x_0) = e(y_0)$ ، وهكذا نجد أن:

$$e(x) = (e + f)(x_0) = e(x_0) + f(x_0) =$$

$$= e(y_0) + f(y_0) = (e + f)(y_0) = e(y)$$

ومنه فإن $u(x) = y_0 = u(y)$ وهذا يبين أن العلاقة u هي تطبيق. واضح أن التطبيق

u هو تشاكل للمودول M ، ومنه $u \in S$. ولما كان لأجل كل $m \in M$ يوجد $m_0 \in M$

بحيث يكون $e(m) = (e + f)(m_0)$ ، وأن $u(m) = m_0$ ، فنجد أن:

$$e(m) = (e + f)(m_0) = (e + f)u(m)$$

وهذا يبين أن $e = (e + f)u$ ومنه فإن $e = (e + f)u = (e + f)^2 u = (e + f)e$ ،

ومنه نجد أن $e^2 + fe = e$ وبالتالي فإن:

$$e(1 - e) = fe \in Im(e) \cap Im(f) = 0$$

ومنه فإن $e^2 = e$ وأن $fe = 0$ وهذا يبين أن $e \in S$ عنصر جامد وأن $fe = 0$.

من جهة أخرى، لما كان $Im(f) \subseteq Im(e + f)$ ، لنبرهن على وجود تشاكل مودولات

$v: M \rightarrow M$ يحقق $f = (e + f)v$. لنعرف علاقة $v: M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

ليكن $m \in M$ ، لما كان $Im(f) \subseteq Im(e + f)$ فإنه يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون:

$$f(m) = (e + f)(m_0)$$

لنضع $v(m) = m_0$ ، فنجد أن العلاقة v هي تطبيق، لأنه إذا كان $x, y \in M$ بحيث إن $x = y$ ولما كان $Im(f) \subseteq Im(e + f)$ فإنه يوجد $x_0, y_0 \in M$ بحيث يكون:

$$f(x) = (e + f)(x_0), \quad f(y) = (e + f)(y_0)$$

لما كان $x = y$ فإن $f(x) = f(y)$ وبالتالي فإن $(e + f)(x_0) = (e + f)(y_0)$ ومنه $e(x_0) = e(y_0)$ ومنه فإن $e(x_0 - y_0) = f(y_0 - x_0) \in Im(e) \cap Im(f) = 0$ وأن $f(x_0) = f(y_0)$. وهكذا نجد أن:

$$\begin{aligned} f(x) &= (e + f)(x_0) = e(x_0) + f(x_0) = \\ &= e(y_0) + f(y_0) = (e + f)(y_0) = f(y) \end{aligned}$$

ومنه فإن $v(x) = y_0 = v(y)$ وهذا يبين أن العلاقة v هي تطبيق. واضح أن التطبيق v هو تشاكل للمودول M ، ومنه $v \in S$. ولما كان لأجل كل $m \in M$ يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون $f(m) = (e + f)(m_0)$ وأن $v(m) = m_0$ ، فنجد أن:

$$f(m) = (e + f)(m_0) = (e + f)v(m)$$

وهذا يبين أن $f = (e + f)v$ ومنه فإن $f = (e + f)v = (e + f)^2 v = (e + f)f$ ، وبالتالي فإن $f = f^2 + ef$ وبالتالي فإن:

$$f(1 - f) = ef \in Im(e) \cap Im(f) = 0$$

ومنه فإن $f^2 = f$ وأن $ef = 0$ وهذا يبين أن $f \in S$ عنصر جامد وأن $ef = 0$.

(2) \Leftarrow (1). لنفرض أن كلاً من e و f عنصر جامد في S وأن $ef = fe = 0$.

عندئذ فإن $f = e + f$ ، وهذا يبين أن $e + f \in S$ ، عنصر جامد في S .

مبرهنة 2-2.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R و $S = \text{End}_R(M)$ وليكن $e, f \in S$. إذا كان $e + f$ عنصر جامد في S ، عندئذ القضيتان الآتيتان صحيحتان:

1 - إذا كان $S(e + f) = Se \oplus Sf$ ، عندئذ كل من e و f عنصر جامد في S .

2 - إذا كان $(e + f)S = eS \oplus fS$ ، عندئذ كلاً من e و f عنصر جامد في S .

البرهان.

1 - ليكن $e, f \in S$ بحيث إن $e + f \in S$ عنصر جامد في S ولنفرض أن:

$$S(e + f) = Se \oplus Sf$$

لما كان $e \in S(e + f)$ فإنه يوجد $u \in S$ بحيث إن $e = u(e + f)$ ومنه فإن:

$$e(e + f) = u(e + f)^2 = u(e + f) = e$$

وبالتالي فإن $e^2 + ef = e$ ومنه يكون $e - e^2 = ef$ وهذا يبين أن:

$$(1 - e)e = ef \in Se \cap Sf = 0$$

ومنه فإن $e^2 = e$ ، أي إن $e \in S$ عنصر جامد في S .

من جهة أخرى، لما كان $f \in S(e + f)$ فإنه يوجد $v \in S$ بحيث إن $f = v(e + f)$

ومنه فإن $f(e + f) = v(e + f)^2 = v(e + f) = f$ وبالتالي يكون $f + f^2 = f$

ومنه $f - f^2 = fe$ وهذا يبين أن:

$$(1 - f)f = fe \in Se \cap Sf = 0$$

ومنه فإن $f^2 = f$ ، أي إن $f \in S$ عنصر جامد في S .

2 - يبرهن بطريقة مشابهة كما في (1).

مبرهنة 2-3.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = \text{End}_R(M)$ وليكن $e, f \in S$. إذا كان $e + f \in S$ عنصر جامد في S و $\text{Im}(e) \cap \text{Im}(f) = 0$ ، إذا كان $Se \cap Sf = 0$ ، عندئذ فإن كلاً من e و f عنصر جامد في S .

البرهان.

ليكن $e, f \in S$ بحيث إن $e + f \in S$ عنصر جامد في S ولنفرض أن:

$$\text{Im}(e) \cap \text{Im}(f) = 0$$

لنفرض أن $Se \cap Sf = 0$ ، لما كان $e + f \in S$ عنصر جامد في S فإن:

$$(e + f)^2 = e + f$$

ومنه فإن $e^2 + ef + fe + f^2 = e + f$ ومنه فإن $e^2 + ef + fe + f^2 = e + f$ ،

وبالتالي يكون:

$$(1 - e - f)e = (e + f - 1)f \in Se \cap Sf = 0$$

وهذا يبين أن $(1 - e - f)e = 0$ ، $(e + f - 1)f = 0$.

- لما كان $(1 - e - f)e = 0$ نجد أن $e - e^2 = fe$ وبالتالي فإن:

$$e(1 - e) = fe \in \text{Im}(e) \cap \text{Im}(f) = 0$$

ومنه نجد أن $e = e^2$ ، أي إن $e \in S$ عنصر جامد في S .

- أيضاً لما كان $(e + f - 1)f = 0$ نجد أن $f^2 - f = ef$ وبالتالي فإن:

$$f(1 - f) = ef \in Im(e) \cap Im(f) = 0$$

ومنه نجد أن $f = f^2$ ، أي إن $f \in S$ عنصر جامد في S .

3 - العناصر المنتظمة.

مبرهنة 3-1.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = End_R(M)$ ، عندئذ لأجل أي عنصر $f \in S$ يكون الشرطان الآتيان متكافئين:

1 - العنصر $f \in S$ هو عنصر منتظم في S .

2 - يوجد عنصر $g \in S$ بحيث يكون:

$$M = Im(gf) \oplus Ker(f) = Im(f) \oplus Ker(fg)$$

البرهان.

(1) \Leftarrow (2). لنفرض أن $f \in S$ عنصر منتظم في S ، عندئذ يوجد $g \in S$ بحيث إن

$f = fgf$ ولما كان كل من $Im(gf)$ و $Ker(f)$ مودول جزئي في M ومنه

فإن $Im(gf) + Ker(f) \subseteq M$. ليكن $m \in M$ ، عندئذ $f(m) = fgf(m)$ ومنه:

$$(f - fgf)(m) = 0$$

وبالتالي $f(1 - gf)(m) = 0$ و $(1 - gf)(m) \in Ker(f)$ ومنه يوجد $z \in Ker(f)$ بحيث إن $(1 - gf)(m) = z$ وهذا يبين لنا أن:

$$m = gf(m) + z \in Im(gf) + Ker(f)$$

ومنه فإن $M \subseteq Im(gf) + Ker(f)$ ، وهكذا فإن $M = Im(gf) + Ker(f)$.

ليكن $x \in Im(gf) \cap Ker(f)$ ، عندئذ $x \in M$ و $f(x) = 0$. لما كان $x \in Im(gf)$ فإنه يوجد $x_0 \in M$ بحيث إن $x = gf(x_0)$ ، ولما كان $f = fgf$ نجد أن:

$$f(x_0) = fgf(x_0) = f(x) = 0$$

ومنه فإن $x = gf(x_0) = g(0) = 0$ ، وهذا يبين أن $Im(gf) \cap Ker(f) = 0$ ، ومنه فإن $M = Im(gf) \oplus Ker(f)$.

من جهة أخرى، لما كان كلاً من $Im(f)$ و $Ker(fg)$ مودول جزئي في M فإن:

$$Im(f) + Ker(fg) \subseteq M$$

ليكن $m \in M$ ، لما كان $1 = fg + (1 - fg)$ نجد $m = fg(m) + (1 - fg)(m)$ وأن $fg(m) \in Im(f)$ كما أن:

$$fg(1 - fg)(m) = fg(m) - fgfg(m) = fg(m) - fg(m) = 0$$

وهذا يبين أن $(1 - fg)(m) \in Ker(fg)$ ، ومنه فإن:

$$m = fg(m) + (1 - fg)(m) \in Im(f) + Ker(fg)$$

وبالتالي فإن $M \subseteq Im(f) + Ker(fg)$ ، ومنه فإن $M = Im(f) + Ker(fg)$.

ليكن $x \in \text{Im}(f) \cap \text{Ker}(fg)$ ، عندئذ فإن $x \in M$ وأن $fg(x) = 0$. ولما كان $x \in \text{Im}(f)$ فإنه يوجد $x_0 \in M$ بحيث $x = f(x_0)$ ، ولما كان $f = fgf$ نجد أن:

$$x = f(x_0) = fgf(x_0) = fg(x) = 0$$

وهذا يبين أن $\text{Im}(f) \cap \text{Ker}(fg) = 0$ ومنه فإن $M = \text{Im}(f) \oplus \text{Ker}(fg)$.

(2) \Leftrightarrow (1). لنفرض أنه يوجد عنصر $g \in S$ بحيث يكون:

$$M = \text{Im}(gf) \oplus \text{Ker}(f) = \text{Im}(f) \oplus \text{Ker}(fg)$$

عندئذ كل من $\text{Ker}(f)$ و $\text{Im}(f)$ حد مباشر للمودول M ومنه فإن العنصر $f \in S$ هو عنصر منتظم في S وذلك حسب المبرهنة (1-3).

لنورد مثلاً لمودول M فوق حلقة الأعداد الصحيحة Z ، حلقة الإندومورفيزمات له $S = \text{End}_Z(M)$ تحوي عنصرين غير منتظمين $\alpha, \beta \in S$ ويحققان $f = \alpha + \beta$ عنصر منتظم في S .

مثال.

لنأخذ زمرتي الأعداد الصحيحة Z_2, Z_4 بالنسبة لعمليتي الجمع بالمقاس 2, 4 على الترتيب. من الواضح أن الزمرة التبديلية $M = Z_2 \times Z_4$ تشكل مودولاً فوق حلقة الأعداد الصحيحة Z ، وأن:

$$M = Z_2 \times Z_4 = \{ (0, 0), (0, 1), (0, 2), (0, 3), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3) \}$$

لنأخذ الإندومورفيزمات الآتية:

1 - نعرف العلاقة $f : M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

أياً كان $(x, y) \in M$ فإن $f((x, y)) = (x + y, 2(x + y))$ ، فنجد أن f هو تشاكل للمودول M ، أي إن $f \in S = \text{End}_Z(M)$. من الواضح أن:

$$\text{Im}(f) = \{ (0, 0), (1, 2) \}$$

$$\text{Ker}(f) = \{ (0, 0), (0, 2), (1, 1), (1, 3) \}$$

وأن $M = \text{Im}(f) \oplus \text{Ker}(f)$ ، أي إن كلا من $\text{Im}(f)$ و $\text{Ker}(f)$ حد مباشر للمودول M ، ومنه فإن التشاكل $f \in S$ هو عنصر منتظم في S .

2 - نعرف العلاقة $\alpha : M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

أياً كان $(x, y) \in M$ فإن $\alpha((x, y)) = (x, 2y)$ ، فنجد أن α هو تشاكل للمودول M ، أي إن $\alpha \in S$. من الواضح أن $\text{Ker}(\alpha) = \{ (0, 0), (0, 2) \}$ ليست حداً مباشراً للمودول M ، وذلك لأن المجموعة:

$$K = \{ (0, 0), (0, 1), (0, 3), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3) \}$$

ليست مودولاً جزئياً في M ، وذلك لأن $(1, 3) \in K$ ، بينما:

$$(1, 3) + (1, 3) = (0, 2) \notin K$$

وبالتالي فإن التشاكل $\alpha \in S$ ليس منتظماً في S .

3 - لنعرف العلاقة $\beta: M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

أياً كان $(x, y) \in M$ فإن $\beta((x, y)) = (y, 2x)$ ، فنجد أن β هو تشاكل للمودول M ، أي إن $\beta \in S$. من الواضح أن $\text{Ker}(\beta) = \{(0, 0), (0, 2)\}$ ليست حداً مباشراً للمودول M ، وذلك لأن المجموعة:

$$K = \{(0, 0), (0, 1), (0, 3), (1, 0), (1, 1), (1, 2), (1, 3)\}$$

ليست مودولاً جزئياً في M ، وذلك لأن $(1, 3) \in K$ ، بينما:

$$(1, 3) + (1, 3) = (0, 2) \notin K$$

وبالتالي فإن التشاكل $\beta \in S$ ليس منتظماً في S .

بالاعتماد على التشاكلات $f, \alpha, \beta \in S$ ، نجد أن التشاكل $f = \alpha + \beta \in S$ هو عنصر منتظم في الحلقة S ، بينما التشاكلات $\alpha, \beta \in S$ ليست منتظمة في S .

اعتماداً على المثال السابق سنورد المبرهنة الآتية والتي تتضمن واحد من الشروط التي لأجلها، إذا كان العنصر $\alpha + \beta \in S$ منتظماً في S فإن كلا من $\alpha, \beta \in S$ هو عنصر منتظم في S .

مبرهنة 2-3.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = \text{End}_R(M)$. لنفرض أن $\alpha, \beta \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta$ عنصر منتظم. إذا كان $\text{Im}(\alpha + \beta) = \text{Im}(\alpha) \oplus \text{Im}(\beta)$ ، عندئذ كلاً من $\alpha, \beta \in S$ هو عنصر منتظم في S .

البرهان.

لنفرض أن $\alpha, \beta \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta$ عنصر منتظم، عندئذ يوجد $\gamma \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta = (\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta)$. لنفرض أن $Im(\alpha + \beta) = Im(\alpha) \oplus Im(\beta)$. عندئذ فإن $Im(\alpha) \subseteq Im(\alpha + \beta)$. لنبرهن على أنه يوجد تشاكل $w \in S$ بحيث يكون $\alpha = (\alpha + \beta)w$. لنعرف العلاقة $w: M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

ليكن $m \in M$ ، عندئذ فإن $\alpha(m) \in Im(\alpha) \subseteq Im(\alpha + \beta)$ ومنه يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون $\alpha(m) = (\alpha + \beta)(m_0)$. لنضع $w(m) = m_0$ ، فنجد أن العلاقة w هي تطبيق لأنه إذا كان $x, y \in M$ بحيث إن $x = y$ ، ولما كان $Im(\alpha) \subseteq Im(\alpha + \beta)$ فإنه يوجد $x_0, y_0 \in M$ بحيث إن $\alpha(x) = (\alpha + \beta)(x_0)$ و $\alpha(y) = (\alpha + \beta)(y_0)$ ومنه فإن $w(x) = x_0$ و $w(y) = y_0$ ، ولما كان $x = y$ نجد أن $\alpha(x) = \alpha(y)$ وبالتالي فإن $(\alpha + \beta)(x_0) = (\alpha + \beta)(y_0)$. ومنه يكون:

$$\alpha(x_0 - y_0) = \beta(y_0 - x_0) \in Im(\alpha) \cap Im(\beta) = 0$$

وبالتالي فإن $\alpha(x_0) = \alpha(y_0)$ و $\beta(x_0) = \beta(y_0)$ ، ومنه نجد أن:

$$\begin{aligned} \alpha(x) &= (\alpha + \beta)(x_0) = \alpha(x_0) + \beta(x_0) = \\ &= \alpha(y_0) + \beta(y_0) = (\alpha + \beta)(y_0) = \alpha(y) \end{aligned}$$

ومنه يكون $w(x) = y_0 = w(y)$ ، وهذا يبين أن w تطبيق. واضح أن w هو تشاكل للمودول M ، أي إن $w \in S$. ولما كان لأجل كل $m \in M$ يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون $\alpha(m) = (\alpha + \beta)(m_0)$ وأن $w(m) = m_0$ ، نجد أن:

$$\alpha(m) = (\alpha + \beta)(m_0) = (\alpha + \beta)w(m)$$

وبالتالي فإن $\alpha = (\alpha + \beta)w$ ومنه نجد أن:

$$(\alpha + \beta)\gamma\alpha = (\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta)w = (\alpha + \beta)w = \alpha$$

من جهة أخرى، لما كان $Im(\beta) \subseteq Im(\alpha + \beta)$ ، لنبرهن على أنه يوجد تشاكل $\sigma \in S$ بحيث يكون $\beta = (\alpha + \beta)\sigma$. لنعرف العلاقة $\sigma: M \rightarrow M$ بالشكل الآتي:

ليكن $m \in M$ ، عندئذ فإن $\beta(m) \in Im(\beta) \subseteq Im(\alpha + \beta)$ ومنه يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون $\beta(m) = (\alpha + \beta)(m_0)$. لنضع $\sigma(m) = m_0$ ، فنجد أن العلاقة σ هي تطبيق لأنه إذا كان $x, y \in M$ بحيث إن $x = y$ ، ولما كان $Im(\beta) \subseteq Im(\alpha + \beta)$ فإنه يوجد $x_0, y_0 \in M$ بحيث $\beta(x) = (\alpha + \beta)(x_0)$ و $\beta(y) = (\alpha + \beta)(y_0)$ ومنه فإن $\sigma(x) = x_0$ و $\sigma(y) = y_0$ ، لما كان $x = y$ نجد $\beta(x) = \beta(y)$ وبالتالي فإن $(\alpha + \beta)(x_0) = (\alpha + \beta)(y_0)$ ومنه يكون:

$$\alpha(x_0 - y_0) = \beta(y_0 - x_0) \in Im(\alpha) \cap Im(\beta) = 0$$

وبالتالي فإن $\alpha(x_0) = \alpha(y_0)$ و $\beta(x_0) = \beta(y_0)$ ، ومنه نجد أن:

$$\beta(x) = (\alpha + \beta)(x_0) = \alpha(x_0) + \beta(x_0) =$$

$$= \alpha(y_0) + \beta(y_0) = (\alpha + \beta)(y_0) = \beta(y)$$

ومنه يكون $\sigma(x) = y_0 = \sigma(y)$ ، وهذا يبين أن σ تطبيق. واضح أن σ هو تشاكل للمودول M ، أي إن $\sigma \in S$. ولما كان لأجل كل $m \in M$ يوجد $m_0 \in M$ بحيث يكون $\beta(m) = (\alpha + \beta)(m_0)$ وأن $\sigma(m) = m_0$ ، نجد أن:

$$\beta(m) = (\alpha + \beta)(m_0) = (\alpha + \beta)\sigma(m)$$

وبالتالي يكون $\beta = (\alpha + \beta)\sigma$. ومنه فإن:

$$(\alpha + \beta)\gamma\beta = (\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta)\sigma = (\alpha + \beta)\sigma = \beta$$

لنبرهن الآن على أن $\alpha = \alpha\gamma\alpha$, $\beta = \beta\gamma\beta$. وجدنا أن $(\alpha + \beta)\gamma\alpha = \alpha$ وبالتالي

يكون $\alpha\gamma\alpha + \beta\gamma\alpha = \alpha$ ، ومنه يكون $\alpha - \alpha\gamma\alpha = \beta\gamma\alpha$ وهذا يبين أن:

$$\alpha - \alpha\gamma\alpha = \beta\gamma\alpha \in Im(\alpha) \cap Im(\beta) = 0$$

ومنه فإن $\alpha = \alpha\gamma\alpha$ وأن $\beta\gamma\alpha = 0$. أيضاً وجدنا أن $(\alpha + \beta)\gamma\beta = \beta$ ومنه نجد أن

$\alpha\gamma\beta + \beta\gamma\beta = \beta$ وبالتالي يكون $\alpha\gamma\beta = \beta - \beta\gamma\beta$ ، وهذا يبين أن:

$$\beta(1 - \gamma\beta) = \alpha\gamma\beta \in Im(\alpha) \cap Im(\beta) = 0$$

ومنه فإن $\beta = \beta\gamma\beta$ و $\alpha\gamma\beta = 0$ ، وهذا يبين أن كلاً من α, β هو عنصر منتظم .

مبرهنة 3-3.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = End_R(M)$. لنفرض أن $\alpha, \beta \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta$ عنصر منتظم. إذا كان $S(\alpha + \beta) = S\alpha \oplus S\beta$ ، عندئذ كلاً من $\alpha, \beta \in S$ هو عنصر منتظم في S .

البرهان.

لنفرض أن $\alpha, \beta \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta$ عنصر منتظم، عندئذ يوجد $\gamma \in S$ بحيث إن:

$$\alpha + \beta = (\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta)$$

لنفرض أن $S(\alpha + \beta) = S\alpha \oplus S\beta$ ، واضح أن $S\alpha \cap S\beta = 0$. لما كان

$\alpha \in S(\alpha + \beta)$ فإنه يوجد $u \in S$ بحيث إن $\alpha = u(\alpha + \beta)$ ومنه فإن:

$$\alpha = u(\alpha + \beta) = u(\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta) = \alpha\gamma(\alpha + \beta) = \alpha\gamma\alpha + \alpha\gamma\beta$$

وبالتالي فإن $S\alpha \cap S\beta = 0$ فإن $\alpha\gamma\beta = \alpha - \alpha\gamma\alpha = (1 - \alpha\gamma)\alpha \in S\alpha \cap S\beta = 0$ ومنه نجد أن $\alpha = \alpha\gamma\alpha$ ، وهذا يبين أن $\alpha \in S$ هو عنصر منتظم في S .

أيضاً لما كان $\beta \in S(\alpha + \beta)$ فإنه يوجد $v \in S$ بحيث إن $\beta = v(\alpha + \beta)$ ومنه فإن:

$$\beta = v(\alpha + \beta) = v(\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta) = \beta\gamma(\alpha + \beta) = \beta\gamma\alpha + \beta\gamma\beta$$

وبالتالي فإن $S\alpha \cap S\beta = 0$ فإن $\beta\gamma\alpha = \beta - \beta\gamma\beta = (1 - \beta\gamma)\beta \in S\alpha \cap S\beta = 0$ ومنه نجد أن $\beta = \beta\gamma\beta$ ، وهذا يبين أن $\beta \in S$ هو عنصر منتظم في S .

مبرهنة 3-4.

ليكن M مودولاً فوق حلقة R وأن $S = \text{End}_R(M)$. لنفرض أن $\alpha, \beta \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta$ عنصر منتظم. إذا كان $S\alpha \cap S\beta = 0$ ، $\text{Im}(\alpha) \cap \text{Im}(\beta) = 0$ ، عندئذ كلاً من α و β عنصر منتظم في S .

البرهان.

لنفرض أن $\alpha, \beta \in S$ بحيث إن $\alpha + \beta$ عنصر منتظم، عندئذ يوجد $\gamma \in S$ بحيث إن:

$$\alpha + \beta = (\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta)$$

لنفرض أن $S\alpha \cap S\beta = 0$ وأن $\text{Im}(\alpha) \cap \text{Im}(\beta) = 0$ ، لما كان:

$$(\alpha + \beta) = (\alpha + \beta)\gamma(\alpha + \beta) = (\alpha + \beta)\gamma\alpha + (\alpha + \beta)\gamma\beta$$

نجد أن $\alpha - (\alpha + \beta)\gamma\alpha = (\alpha + \beta)\gamma\beta - \beta$ ومنه فإن:

$$[1 - (\alpha + \beta)\gamma]\alpha = [(\alpha + \beta)\gamma - 1]\beta \in S\alpha \cap S\beta = 0$$

وهذا يبين أن $[1 - (\alpha + \beta)\gamma]\alpha = 0$ ، أي إن $\alpha = (\alpha + \beta)\gamma\alpha$ ومنه فإن:

$$Im(\alpha) = Im(\alpha + \beta)\gamma\alpha \subseteq Im(\alpha + \beta)$$

أيضاً لدينا $[(\alpha + \beta)\gamma - 1]\beta = 0$ ومنه فإن $\beta = (\alpha + \beta)\gamma\beta$ وهذا يبين أن:

$$Im(\beta) = Im(\alpha + \beta)\gamma\beta \subseteq Im(\alpha + \beta)$$

مما سبق نجد أن:

$$Im(\alpha) + Im(\beta) \subseteq Im(\alpha + \beta) \subseteq Im(\alpha) + Im(\beta)$$

ومنه نجد أن $Im(\alpha + \beta) = Im(\alpha) + Im(\beta)$ ، ولما كان $Im(\alpha) \cap Im(\beta) = 0$

نجد أن $Im(\alpha + \beta) = Im(\alpha) \oplus Im(\beta)$ ، وحسب المبرهنة (2-3) نجد أن كلاً من

α و β عنصر منتظم في S .

المراجع العلمية.

[1] – Anderson, F. W. ,and Fuller, K. R., " Rings and Categories of Modules ", New York. Springer (1973).

[2] – Anderson, D.F., Levy R, Shapiro J., " Zero-divisor graphs, von Neumann regular rings, and Boolean algebras ", J. Pure Appl. Algebra, 180 (2003), pp. 221-241.

[3] – Goodearl, K. R., " Von Neumann Regular Rings ", Pitman 1979 .

[4] – Hamza, H., " Regularity and Semi-potency of Hom ", Korean J. Math. **Vol. 22.** No. **1**, (2014), pp. 151 – 167.

[5] – LaGrange, J. D., " Boolean rings and reciprocal eigenvalue properties ", Volume 436, Issue 7, 1 April 2012, Pages 1863-1871.

[6] – Lam T.Y., " A First Course in Non-commutative Rings ", Springer - Verlag 2001.

[7] – Tuganbaev, A. A., " Semi-regular, Weakly Regular, and π – Regular Rings ", J. Math, Sci. (2002), 109, No:3, p. 1509 – 1588.

[8] – Tuganbaev, A. A., and Abyzov. A. N., " Modules in which sums or intersection of two direct summands are direct

summand", J. Math. Sciences. Vol. **211**, No. **3**, (2015), pp. 297 – 303.

[9] – Von Neumann, J., " On Regular Rings ", Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. (1936).

[10] – Ware, R., " Endomorphism Rings of Projective Modules ", Trans. Amer. Math. Soc. Vol. **155**, p. 233 – 256. (1971).

اصطناع مشتق عطري β - ثنائي الكيتون ودراسة بعض خصائصه الفيزيائية والحيوية

هدى عبد الحميد*، د. محمد كيشي**، د. رشا العباس**

المُلخَص

تم في هذا البحث إجراء تفاعل بنزوات البروبيل مع الأسيتوفينون لتحضير 3,1-ثنائي فينيل بروبان 3,1-ديون باستخدام شروط مناسبة، حيث تم استخدام حفاز أساسي متجانس (هيدروكسيد رباعي بوتيل الأمونيوم)، بنسبة مولية للمواد المتفاعلة (1:1) (بنزوات البروبيل: الأسيتوفينون)، وذلك عند درجة حرارة 45 درجة مئوية، وزمن تفاعل قدره 6 ساعات حيث تم الحصول على المنتج المطلوب بانتقائية متوسطة ومردود متوسط 63%، بعد ذلك تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنواتج التفاعل من خلال قياس كلاً من درجة العكارة، الكثافة لمحلول المركب المُحضر.

تمت دراسة الفعالية الحيوية لنواتج التفاعل على نوعين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام ومقارنتها مع مادة مرجعية "الجنتاميسين"، حيث تبين نتيجة الدراسة قدرة متوسطة على تثبيط نمو الجراثيم السلبية وقدرة أفضل على تثبيط نمو الجراثيم الإيجابية وذلك عند التراكيز المدروسة بالمقارنة مع المادة المرجعية (الجنتاميسين).

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C)، ثم فصل نواتج التفاعل وتمت تنقيته كروماتوغرافياً، كما حُددت بنيته الجزيئية باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR.

الكلمات المفتاحية: β -ثنائي الكيتونات، ثنائي بنزويل الميثان، الأسيتوفينون، بنزوات البروبيل.

(* طالبة ماجستير: قسم الكيمياء (كيمياء عضوية) - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

(** مدرس دكتور في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Synthesis of Aromatic β - di Ketone Derivative and Studying some of its Physical and Biological Properties

Huda Abd alhameed *, Dr. Mohammad keshe **, Dr. Rash Alabbas **

Abstract

In this paper, the propyl benzoate has reacted with acetophenone was carried out to prepare 1,3-diphenylpropane 1,3-dione using appropriate conditions, where a homogeneous basic catalyst (Tetrabutylammonium hydroxide) was used with a molar ratio (1:1) (propyl benzoate: acetophenone), at a temperature of 45°C and a reaction time of 6 hours. the desired product was obtained with high selectivity and high yield (63%). After that, some physical properties of the reaction product were determined by measuring the turbidity and density of the aqueous solution.

After that, the biological activity of the product was studied on two types of bacteria "positive and negative gram" and compared it with a reference substance "gentamicin", The results of the study show an average ability to inhibit the growth of negative bacteria and a better ability to inhibit the growth of positive bacteria at the concentrations studied compared to the reference substance (gentamycin).

The reaction followed by using thin layer chromatography (TLC), then the product was separated and purified, the molecular structures have determinate by spectroscopy methods FT- IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$.

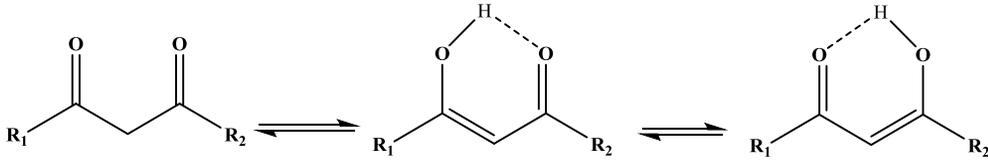
Key words: β -diketones - dibenzoylmethane - acetophenone - propyl benzoate.

*) Master Student: Department of chemistry (Organic Chemistry) - Faculty of science-Albaath university Homs - Syria

**) Doctor of Organic Chemistry: Department of chemistry - Faculty of science- Albaath university Homs-Syria.

1- المقدمة:

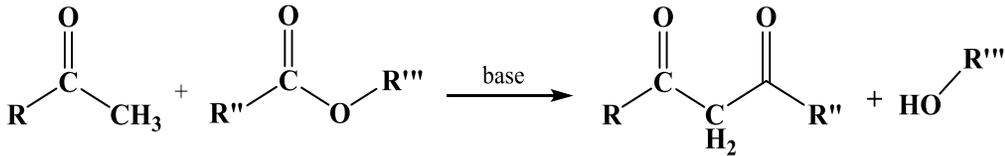
تحتوي مركبات β - ثنائي الكيتونات في بنيتها على مجموعتي كربونيل تفصل بينهما ذرة كربون واحدة، ويشار إلى الكربون الذي يفصل بين هاتين المجموعتين بالكربون α ، حيث تتمتع ذرات الهيدروجين الموجودة على الكربون α بخاصية حمضية ولها pKa نموذجي يبلغ قرابة 13 في مذيب DMSO [1]، كما تتميز مركبات β - ثنائي الكيتونات بوجود التماكب النزوح (التوتوميري) الإينولي والكيثوني كما هو موضح بالشكل (1):



الشكل (1): التماكب التوتوميري الإينولي والكيثوني لمركبات β - ثنائي الكيتونات.

يتم الحصول على β - ثنائي الكيتونات من مصادر طبيعية مثل النباتات أو الفطريات أو البكتيريا، كما يمكن أيضاً اصطناعها [2]، وغالباً ما تكون β - ثنائي الكيتونات البسيطة مستقرة وغير سامة مما يجعل من السهل التعامل معها [3].

تُحضّر مُشتقات β - ثنائي الكيتونات من تفاعل الأستر مع الكيتون وفق معادلة التفاعل التالي [4]:



المخطط (1): تفاعل الأستر مع الكيتون.

تُعد هذه المركبات واحدة من أهم المواد الوسيطة في الاصطناع العضوي حيث تُستخدم في تكوين روابط كربون-كربون، كما تُستخدم أيضاً كمكونات أساسية في تحضير الحلقات غير المتجانسة الأساسية مثل: البيرازول والإيزوكسازول والتريازول والكاربازول والإيميدازول في الكيمياء الطبية، كما تعتبر مرتبطة مخيلية لمختلف اللانثانيدات والمعادن الانتقالية في كيمياء المعقدات [5]، وتُستخدم أيضاً كمضافات تجميلية تقلل من الآثار الضارة للأشعة فوق البنفسجية على الجلد [6]، ويتم استخدامها أيضاً كمضافات للوقود [7,8]، وعوامل مضادة لمرض السكر [9]، ومواد مالئة تعمل على تحسين خصائص البوليمر [10]، وركائز لتحضير البوليمرات الكارهة للماء [11,12]، والمركبات المضيفة [13] ، بالإضافة إلى ذلك فإن بنية β - ثنائي الكيتونات موجودة في عدد هائل من المركبات النشطة بيولوجياً وصيدلياً، وتُعتبر β -ثنائي الكيتونات مركبات قيمة في علاج العديد من الاضطرابات المرضية، مثل أمراض القلب والأوعية الدموية والكبد وارتفاع ضغط الدم والسمنة والاضطرابات العصبية والالتهابات ، أمراض الجلد أو التليف أو التهاب المفاصل [14].

أيضاً تُظهر مشتقات β -ثنائي الكيتونات مثل الكركمين العديد من الأنشطة البيولوجية ويشمل ذلك مضادات الأكسدة [15]، ومضادات الميكروبات [16]، ومضاد للالتهابات [17]، مضاد للصدفية [18]، ومضادات للملاريا والبكتيريا [19]، ونشيط تكاثر فيروس نقص المناعة البشرية [20].

كما يمتلك الكركمين (أحد مُشتقات β -ثنائي الكيتونات) نشاطاً ملحوظاً مضاداً للسرطان عن طريق تثبيط التكاثر والورم الخبيث [21]، ويستخدم أيضاً في مكافحة أمراض الكبد [22].

2-هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى تحضير مركبات كيميائية جديدة تحتوي في بنيتها على زمرتي كربونيل بشروط مناسبة بغية الحصول على مشتقات بيتا ثنائية الكيتون يمكن أن يكون لها تطبيقات صيدلانية وتوصيفها باستخدام التقنيات المطيافية المناسبة، ثم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والحيوية للمنتج المُحضر .

3- القسم التجريبي:

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- مطياف الطنين النووي المغناطيسي نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية الموجود في هيئة الطاقة الذرية.
- جهاز مطيافية الأشعة ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية الموجود في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة البعث.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة تحضيرية من الزجاج مطلية بالسليكا جل 60F₂₅₄ قياس 20 X 20 من شركة Merck الألمانية.
- مقياس كثافة مارك Iso lab D 97877 Wertheim – Germany
- جهاز قياس عكارة Martini instruments Mi 415.
- حاضنة جرثومية نوع memert.
- أطباق بتري وأوساط زرع جرثومية.
- فرن تجفيف نوع memert.

- سخانة مزودة بمبرد عكوس.
- مجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

2-3- المواد الكيميائية المستخدمة:

حمض البنزويك، البروبانول-1، حمض الكبريت المركز من إنتاج شركة Merk الألمانية، بنزوات البروبيل، الأسيتوفينون، هيدروكسيد رباعي بوتيل الأمونيوم، ثنائي كلورو الميثان، كبريتات الصوديوم اللامائية، خلات الإيثيل، نظامي الهكسان، حمض كلور الماء المركز.

3-3 – طريقة العمل:

أولاً: تحضير (بنزوات البروبيل):

يُضاف إلى حوجلة كروية مُصنفة مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (2gr, 0.016mol) من حمض البنزويك ثم يُضاف (0.05 mol) من الحفاز الحمضي "حمض الكبريت" وبعدها يُضاف (9.83gr, 0.163mol) من البروبانول-1، ثم يُحرك مزيج التفاعل في مزيج زيتي عند درجة حرارة 110°C ، مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة "T.L.C" باستخدام جملة جرف مكونة من (خلات الإيثيل:n-هكسان) (25%:75%)، وبعد زمن 7 ساعات يُترك مزيج التفاعل ليبرد ثم يُضاف لوسط التفاعل ماء قلوي مُشبع بهيدروكسيد الصوديوم وذلك لحل البروبانول-1 الفائض والمُستخدم كمادة متفاعلة ومذيب في التفاعل، وكذلك لتحويل متبقي الحمض غير المُتفاعل إلى ملح صوديومي مُنحل بتفاعله مع هيدروكسيد الصوديوم في الطور المائي، ثم يُستخلص ناتج التفاعل بخلات الإيثيل عدة مرات، بعد ذلك يُفصل الطور العضوي ويُضاف له كبريتات الصوديوم اللامائية ويُبخّر المذيب بعد الترشيح، ليتم الحصول على منتج زيتي القوام بمرود 69%.

ثانياً: تحضير 3,1- ثنائي فينيل بروبان 3,1- ديون (DBM):

يُضاف إلى حوجلة كروية مُصنفة مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (1.86gr,0.01mol) من بنزوات البروبيل ثم يُضاف (0.1 mol) من الحفاز الأساسي " هيدروكسيد رباعي بوتيل الأمونيوم " ، بعدها يُضاف (1,36gr, 0.01mol) من الأسيتوفينون، ثم يُحرك مزيج التفاعل عند درجة حرارة 45 درجة مئوية، مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة "T.L.C" باستخدام جملة جرف مكونة من (خلات الإيثيل : هكسان) بنسبة (50%:50%) حيث استغرق التفاعل 6 ساعات، بعدها يُترك المزيج ليبرد حتى الدرجة °C 5 ثم يُضاف إليه 10ml من الماء المقطر و نقطتين من حمض كلور الماء المركز ثم يُستخلص ناتج التفاعل باستخدام مذيب ثنائي كلورو الميثان بعد ذلك يُفصل الطور العضوي ويُضاف له كبريتات الصوديوم اللامائية ويُبخر المذيب بعد الترشيح، ليُنقى الناتج باستخدام كروماتوغرافيا الصفيحة الزجاجية، فيتم الحصول على منتج زيتي القوام أصفر اللون بمرود 63%.

3-4- دراسة الخصائص والتطبيقات:

3-4-1- قياس درجة العكارة Degree of Turbidity :

يتم باستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يُوضع 10ml من المحلول في عبوة مخصصة وتوضع ضمن الجهاز، وتُقاس درجة العكارة للتركيز المُحضر.

3-4-2 - قياس الكثافة Density:

يتم ذلك باستخدام مقياس الكثافة ومن ثم تطبق علاقة الكثافة:

$$d=m/v$$

m: وزن المحلول (gr)

v: حجم المحلول (ml)

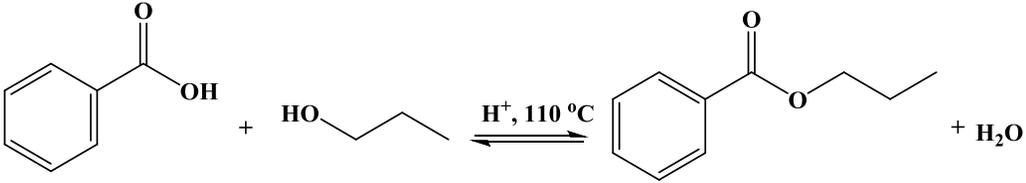
3-4-3- دراسة الخصائص الحيوية:

تم في هذا البحث دراسة فعالية المركبات المُحضرة تجاه نوعين من الجراثيم، (إيجابية الغرام staphylococcus aureus، سلبية الغرام Escherichia coli).

4- النتائج والمناقشة:

أولاً: تم تحضير بنزوات البروبيل:

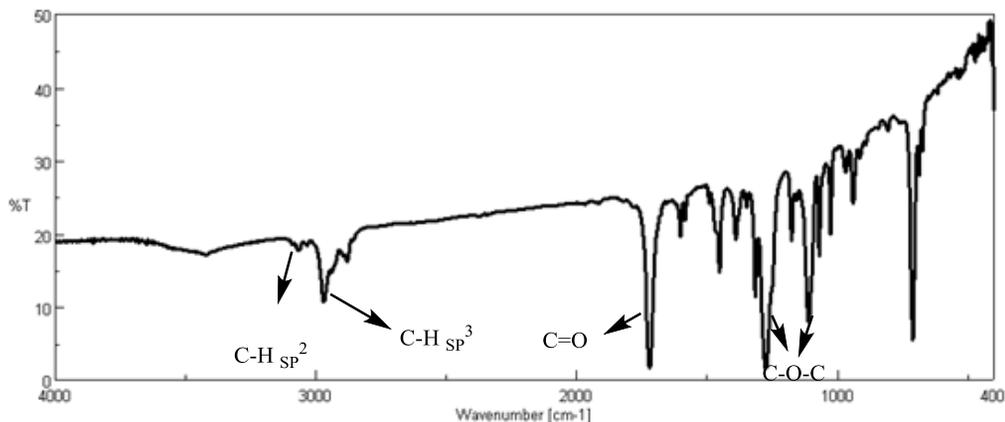
من خلال تفاعل البروبانول-1 مع حمض البنزويك بوجود حفاز حمضي من حمض الكبريت وقد تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة "T.L.C" وفق معادلة التفاعل التالية:



المخطط (2): أسترة البروبانول-1 بحمض البنزويك.

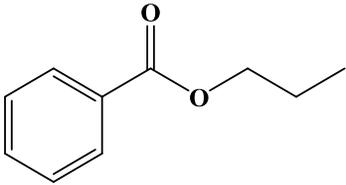
تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C، وأخيراً فُصل الناتج باستخلاصه وتنقيته.

حيث يبين الشكل التالي طيف الأشعة تحت الحمراء لناتج التفاعل.

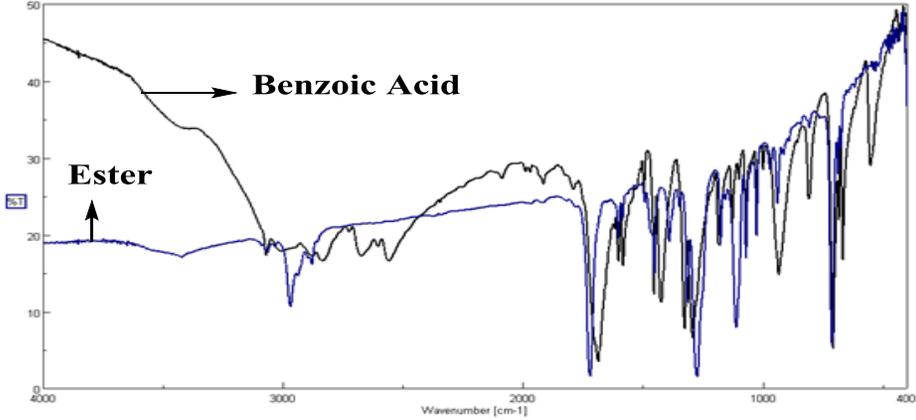


الشكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "بنزوات البروبيل" في KBr.

الجدول (1): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لـ "بنزوات البروبيل".

						
CH ₂ Bent	C-H aromatic bent	C-O-C	C=O	Csp ³ -H	Csp ² -H	المجموعة الوظيفية
1452	711	1274	1717	2969	3065	الإمتطاط الموافق "cm ⁻¹ "

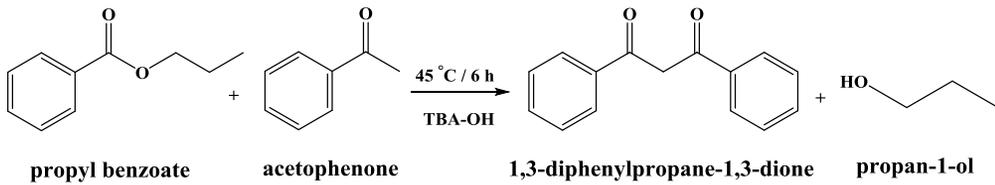
حيث يُلاحظ من مقارنة طيفي كلاً من حمض البنزويك والإستر الناتج، انزياح عصابة الإمتصاص العائد لزمرة الكربونيل في المنتج 1717 cm^{-1} نحو الأعداد الموجية الأكبر مقارنة مع الحمض 1686 cm^{-1} مما يدل على تشكل المركب.



الشكل (3): طيف التراكب لكل من حمض البنزويك والمنتج.

ثانياً: تحضير 3,1- ثنائي فينيل بروبان 3,1- ديون (DBM):

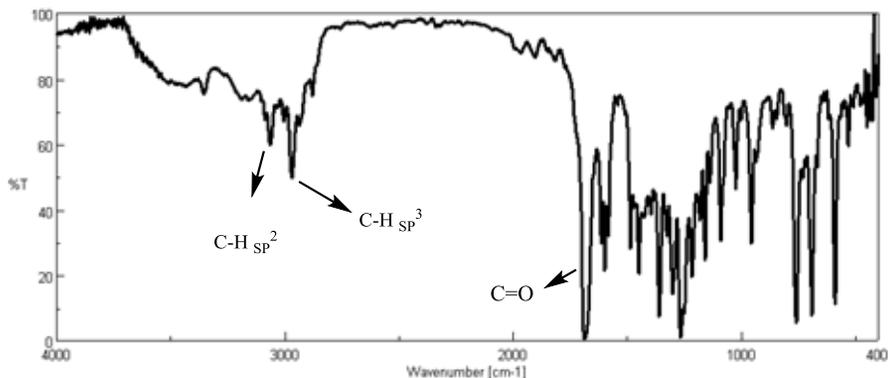
تم تحضير ثنائي بنزويل الميثان من خلال تفاعل بنزوات البروبيل مع الأستوفينون بوجود حفاز أساسي مناسب وفق التفاعل التالي:



المخطط (3): تفاعل بنزوات البروبيل مع الأستوفينون

تم تتبع سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة T.L.C، وبعد التأكد من نهاية التفاعل تم استخلاصه وتنقيته كروماتوغرافياً. بعد ذلك تم تحديد بنية المركب الناتج بالطرائق الطيفية المناسبة: ($^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR).

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج الشكل 2، حيث أظهر الطيف وجود امتصاص مميز عائد إلى الزمرة الكربونيلية عند (1685 cm^{-1})، ويوضح الجدول (2) قيم الأعداد الموجية الموافقة لامتصاصات طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضّر.

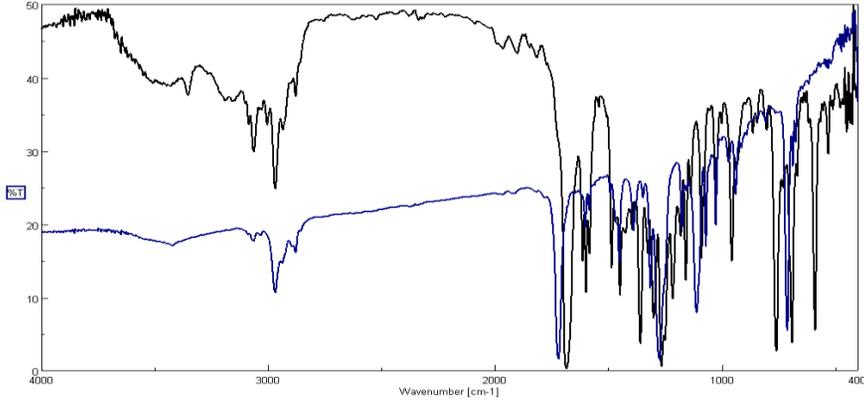


الشكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لـ " DBM " في KBr

الجدول (2): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج

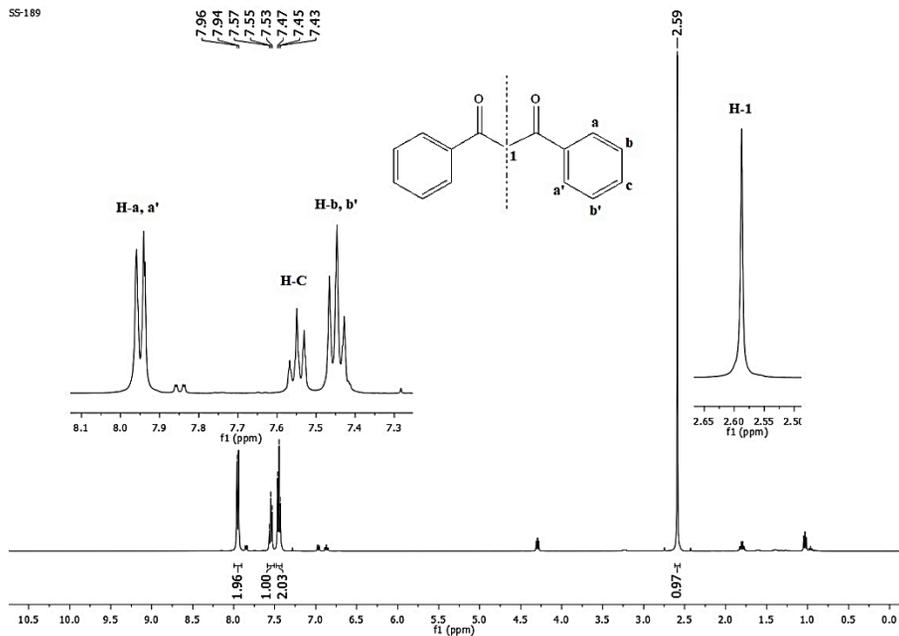
$\text{C}_{\text{SP}^2}\text{-H}$	CH_2 (bent)	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_{\text{SP}^3}\text{-H}$	المجموعة الوظيفية
3064	1485	1685	2970	العدد الموجي cm^{-1}

كما يُلاحظ من مقارنة طيفي كل من إستر بنزوات البروبيل مع ثنائي بنزويل الميثان الناتج إنزياح عصابة الإمتصاص العائد لزمرة الكربونيل في المنتج نحو الأعداد الموجبة الأقل بالمقارنة مع بنزوات البروبيل، دلالةً على تشكل المركب.



الشكل (5): طيف التراكم لكل من بنزوات البروبيل والمنتج.

تم سحب طيف الطنين النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ لـ DBM باستخدام مذيب الكلوروفورم المُدبتر، حيث يُلاحظ في الطيف الإشارات العائدة لبروتونات الحلقة العطرية في الحقل الضعيف من الطيف وكذلك الإشارة الأحادية لبروتونات مجموعة الميثيلين في الحقل القوي.



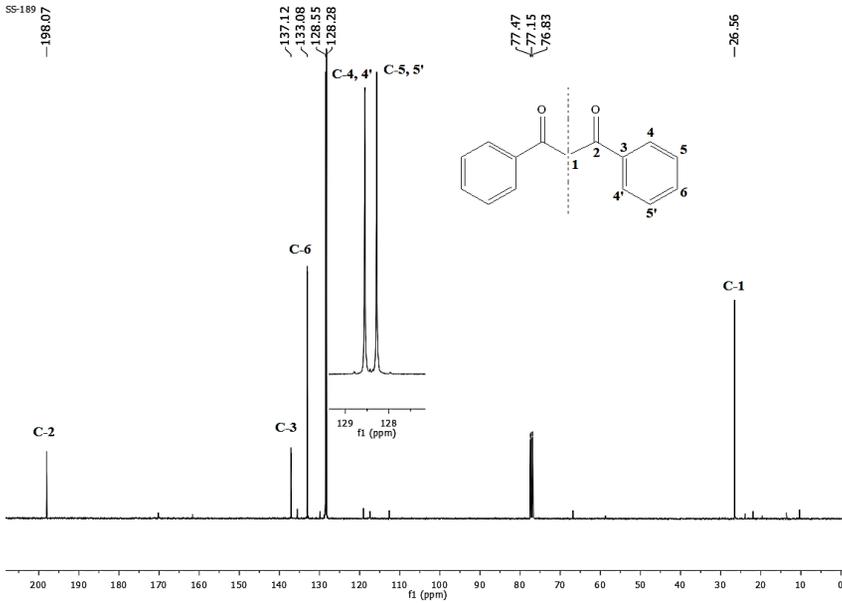
الشكل (6): طيف $^1\text{H-NMR}$ للناتج (400MHz, CDCl_3 , $\delta\text{TMS} = 0$ ppm).

ويُظهر الجدول (3) الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين المغناطيسي النووي البروتوني للمركب الناتج:

الجدول (3): قيم الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين المغناطيسي النووي البروتوني للمركب الناتج.

نوع ذرة الهيدروجين	$^1\text{H-NMR}$ [δ -PPm]	No.
أليفاتية	2.59 (s, 2H)	1
عطرية	7.94-7.96 (d, 4H, J=8HZ)	a,a'
عطرية	7.53-7.57 (t, 2H, J=8HZ)	c
عطرية	7.43-7.47 (t, 4H, J=8HZ)	b,b'

كما تم سحب طيف الطنين النووي الكربوني $^{13}\text{C-NMR}$ لـ DBM باستخدام مذيب الكلوروفورم المُدبتر، حيث يُوضح الطيف التالي وجود 6 إشارات كربونية عائدة إلى 15 ذرة كربون في المركب المُحضّر مع مراعاة التناظر.



الشكل (7): طيف $^{13}\text{C-NMR}$ للنتائج (400MHz, CDCl_3 , $\delta\text{TMS} = 0$ ppm).

يُوضح الجدول (4) الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين المغناطيسي النووي الكربوني للمركب الناتج:

الجدول (4): قيم الإنزياحات الكيميائية في طيف الطنين المغناطيسي النووي الكربوني للمركب الناتج.

الانزياح الكيميائي ppm	رقم ذرة الكربون	الانزياح الكيميائي ppm	رقم ذرة الكربون
133.08	6	26.56	1
137.12	3	128.28	5,5'
198.07	2	128.55	4,4'

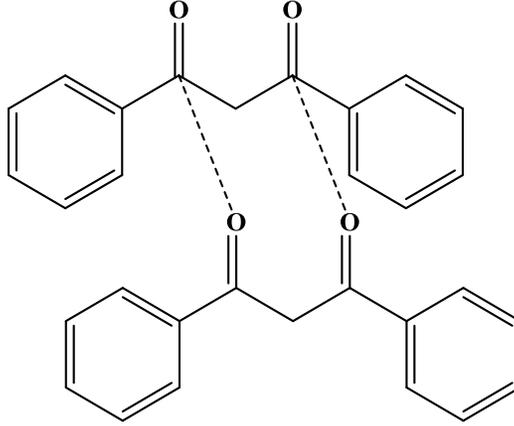
ثانياً: دراسة الخصائص والتطبيقات:

تم تحضير محلول ثنائي كلوروالميثان من ناتج التفاعل السابق للناتج المُحضر بتركيز 0.05 gr/10mL، بعدها تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية حيث تمّ قياس درجة الكثافة من خلال تحديد وزن حجم مُحدّد بدقة من المحلول السابق وذلك باستخدام مقياس بكنومتر، إضافة إلى تحديد درجة العكارة باستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يوضح الجدول (5) قيم بعض الخصائص الفيزيائية التي تمّ تحديدها.

الجدول (5): يظهر نتائج دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب الناتج وثنائي كلورو الميثان.

الدرجة العكارة (FNU)	الكثافة gr/mL	العينة
0	1.32	CH ₂ Cl ₂
3.14	1.33	ثنائي بنزويل الميثان "DBM"

يُلاحظ من قيم الجدول السابق إلى أنّ المحلول للعينة المُحضرة يعطي محلول لزج ويُعلّل ذلك بسبب تشكل قوى ثنائي القطب بين جزيئات الناتج المُحضر ممّا يعيق تغلغل جزيئات المذيب القطبية وإحاطتها للجزيئة، حيث يوضح الشكل التالي قوى ثنائي القطب المُتشكّلة بين جزيئات الناتج المُحضر.



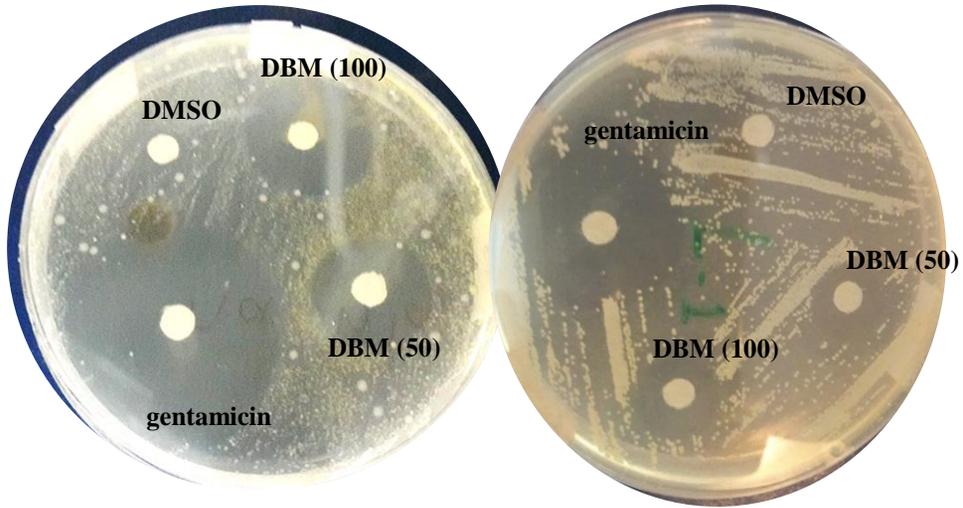
الشكل (8): قوى ثنائي القطب المُتشكّلة بين جزيئات الناتج المُحضر.

ثالثاً: دراسة الفعالية الحيوية ل DBM المُحضر: \$\$\$

حُضرت محاليل للناتج المُحضر بتركيز: $100,50 \mu g.mL^{-1}$ (بحله في مُذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد من أجل تحديد الفعالية الحيوية تجاه جرثومة E.coli وجرثومة St.aureus، ثم حُضر محلول من TSB (Tryptic soy broth) وذلك بإذابة (1.5 gr) منه في (50 ml) ماء مقطر ومن ثم تسخينه حتى درجة الغليان وتركه حتى تصبح درجة حرارته (50-45 °C)، وبعد نمو الأحياء الدقيقة يحضر وسط الزرع باستخدام Nutrient Agar (NA) بإذابة (5.6 gr) منه في (200 ml) ماء مقطر للحصول على تركيز $0.028 gr/l$ وذلك بتسخين المحلول حتى الغليان ومن ثم تركه

\$\$\$ أُجريت الدراسة بالتعاون مع مُختبرات ميديكو للصناعات الدوائية.

حتى يبرد للدرجة (40-45 °C) ومن ثم صب المحلول في طبقين من أطباق بتري وثرثرك حتى يتحول إلى جيلاتين ومن ثم حفرت أربعة أبار في كل طبق وإجراء زرع للبكتيريا ومن ثم حقن 10 µl من المركبات في الأبار بشكل منفصل بعد ذلك تقاس طول الهالة المتشكلة بعد الحضانة مدة أربعة وعشرون ساعة على درجة حرارة 37 °C درجة مئوية حيث يبين الشكل أدناه كيفية تشكل قطر التثبيط، وفي الجدول (6) يبين قيمة قطر التثبيط لكل من الناتج المُحضّر بالتراكيز المُحضرة ومقارنته مع المركب المرجعي (الجنتاميسين) حيث يُلاحظ قدرة متوسطة على تثبيط نمو الجراثيم السلبية وقدرة أفضل على تثبيط نمو الجراثيم الإيجابية وذلك عند التراكيز المدروسة بالمقارنة مع المادة المرجعية (الجنتاميسين).



St aureus (+)

E coli (-)

الشكل (9): نتائج الاختبارات الحيوية للناتج بالمقارنة مع المادة المرجعية.

جدول (6): قيم أقطار التثبيط للنتائج بالمقارنة مع المادة المرجعية.

Compound		التركيز (C $\mu\text{g/ml}$)	قطر التثبيط (mm)
Bacteria (+)	Gyn	-	29
	DBM	100	19
50		18	
Bacteria (-)	Gyn	-	27
	DBM	100	15
50		14	

5- الاستنتاجات:

- تم اصطناع مشتق عطري ل β - ثنائي الكيتون على مرحلتين، حيث تضمنت المرحلة الأولى تفاعل أسترة حمض البنزويك مع البروبانول-1 وفي المرحلة الثانية تفاعل الإستر الناتج مع الأسيتوفينون، كما حُدِّدت بنى النواتج بالطرائق الطيفية الحديثة.
- تم استخدام الأسيتوفينون بوصفه مادة متفاعلة في تحضير المشتق العطري ل β - ثنائي الكيتون.

- تم التوصل إلى أن استخدام حفاز من رباعي بوتيل هيدروكسيد الامونيوم قد أعطى النتائج المطلوبة من انتقائية عالية ومردود مرتفع.
- تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية درجة العكارة، الكثافة" للمحاليل الديكلورية للنواتج المُحضّر.
- دُرست الخصائص الحيوية ل β -ثنائي الكيتون الناتج على نوعين من الجراثيم إيجابية وسلبية الغرام " *staphylococcus aureus, Escherichia coli* " حيث تبين نتيجة الدراسة أن ل β -ثنائي الكيتون المُحضّر قدرة متوسطة على تثبيط نمو الجراثيم السلبية وقدرة أفضل على تثبيط نمو الجراثيم الإيجابية وذلك عند التراكيز المدروسة بالمقارنة مع المادة المرجعية (الجنتاميسين).

6-المراجع:

- 1 Smith L. Sensitization of Lanthanide Ions by Triarylboron Functionalized B-Diketones (Doctoral dissertation).
- 2 Hansen PE. Structural studies of β -diketones and their implications on biological effects. *Pharmaceuticals*. 2021 Nov 20;14(11):1189.
- 3 MacDonald FK. Unsaturated-1, 3-diketones for the synthesis of 2, 3-dihydro-4-pyranones and 2, 3-dihydro-4-pyridinones. *Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada*, Ottawa; 2010.
- 4 Nandurkar NS, Bhanushali MJ, Patil DS, Bhanage BM. Synthesis of Sterically Hindered 1, 3- Diketones. *Synthetic communications*. 2007 Dec 1;37(23):4111-5.
- 5 Pradhan J, Goyal A. β -diketones: Important Intermediates for Drug Synthesis. *International Journal of Pharmaceutical Research & Allied Sciences*. 2015 Apr 1;4(2).
- 6 Urbaniak W, Jurek K, Witt K, Goraczko A, Staniszewski B, Mickiewicz A. Properties and application of diketones and their derivatives. *Chemik*. 2011;65(4):273.
- 7 Sievers RE, Sadlowski JE. Volatile Metal Complexes: Certain chelates are useful as fuel additives, as metal vapor sources, and in trace metal analysis. *Science*. 1978 Jul 21;201(4352):217-23.
- 8 Wenzel TJ, Williams EJ, Haltiwanger RC, Sievers RE. Studies of metal chelates with the novel ligand 2, 2, 7-trimethyl-3, 5-octanedione. *Polyhedron*. 1985 Jan 1;4(3):369-78.

- 9 Odunola OA, Woods JA. Synthesis, electronic, and magnetic properties of some 3-substituted 2, 4-pentanedionatooxovanadium (IV) complexes and their 4-methylpyridine adducts. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. 2001 Aug 31;31(7):1297-310.
- 10 Kiefer RL, Anderson RA, Kim MH, Thibeault SA. Modified polymeric materials for durability in the atomic oxygen space environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003 Aug 1;208:300-2.
- 11 Zhang JU, Luo S, Gui L. Poly (methyl methacrylate)–titania hybrid materials by sol–gel processing. *Journal of materials science*. 1997 Mar;32:1469-72.
- 12 Schubert U. Silica-based and transition metal-based inorganic-organic hybrid materials—A comparison. *Journal of sol-gel science and technology*. 2003 Jan;26(1-3):47-55.
- 13 Meshkova SB. The dependence of the luminescence intensity of lanthanide complexes with β -diketones on the ligand form. *Journal of Fluorescence*. 2000 Dec;10:333-7.
- 14 de Gonzalo G, Alcántara AR. Recent Developments in the Synthesis of β -Diketones. *Pharmaceuticals*. 2021 Oct 13;14(10):1043.
- 15 Joe B, Vijaykumar M, Lokesh BR. Biological properties of curcumin-cellular and molecular mechanisms of action. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2004 Mar 1;44(2):97-111.

- 16 Zorofchian Moghadamtousi S, Abdul Kadir H, Hassandarvish P, Tajik H, Abubakar S, Zandi K. A review on antibacterial, antiviral, and antifungal activity of curcumin. *BioMed research international*. 2014 Oct;2014.
- 17 Chainani-Wu N. Safety and anti-inflammatory activity of curcumin: a component of tumeric (*Curcuma longa*). *The Journal of Alternative & Complementary Medicine*. 2003 Feb 1;9(1):161-8.
- 18 Gupta SC, Patchva S, Aggarwal BB. Therapeutic roles of curcumin: lessons learned from clinical trials. *The AAPS journal*. 2013 Jan;15:195-218.
- 19 Mishra S, Patel S, Halpani CG. Recent updates in curcumin pyrazole and isoxazole derivatives: synthesis and biological application. *Chemistry & biodiversity*. 2019 Feb;16(2):e1800366.
- 20 Gupta AP, Khan S, Manzoor MM, Yadav AK, Sharma G, Anand R, Gupta S. Anticancer curcumin: natural analogues and structure-activity relationship. *Studies in natural products chemistry*. 2017 Jan 1;54:355-401.
- 21 Mbese Z, Khwaza V, Aderibigbe BA. Curcumin and its derivatives as potential therapeutic agents in prostate, colon and breast cancers. *Molecules*. 2019 Nov 30;24(23):4386.
- 22 Vera- Ramirez L, Pérez- Lopez P, Varela- Lopez A, Ramirez- Tortosa M, Battino M, Quiles JL. Curcumin and liver disease. *Biofactors*. 2013 Jan;39(1):88-100.

متباينة Lieb_Thirring على زمرة هايزنبرغ

د. سهى علي سلامة

عضو هيئة فنية، قسم الرياضيات، كلية العلوم، جامعة طرطوس، سوريا

الملخص

نقدم في هذا البحث زمرة هايزنبرغ الأولى \mathbb{H}^1 ، و سندرس التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس ديريكليه المعروف أيضاً بأنه مؤثر لابلاس هايزنبرغ، و هو مجموع لمربعات مؤثرات تقاضلية من الحقول المتجهة اللامتغيرة يسارياً على زمرة هايزنبرغ الأولى. و سنثبت بشكل خاص متباينة Lieb_Thirring على زمرة هايزنبرغ و سندرس هذه المتباينة باستخدام مبدأ Birman_ Shwinger الذي يقلص مسألة تقدير القيم الذاتية السالبة لمؤثر غير محدود إلى مسألة تقدير قيم ذاتية لمؤثر متراص.

الكلمات المفتاحية:

زمرة هايزنبرغ، مؤثر لابلاس هايزنبرغ، القيم الذاتية، متباينة Lieb_Thirring،

مبدأ Birman_ Shwinger.

Lieb_Thirring inequality on Heisenberg group

Abstract

In this work we consider the first Heisenberg group \mathbb{H} and study spectral properties of the Dirichlet sub_Laplacian, also known as Heisenberg Laplacian, which is a sum of squares differential operator of left_invariant vector fields on the first Heisenberg group. In particular, we will prove the Lieb_Thirring inequality on Heisenberg group, and we study this inequality by using Birman_Shwinger principle, which reduces the problem of estimating negative eigenvalues of an unbounded operator to the problem of estimating eigenvalues of a compact operator.

Key Words:

Heisenberg group, Heisenberg Laplacian, eigenvalues, Lieb_Thirring inequality, Birman_Shwinger principle.

مقدمة

يعتبر تحليل طيف المؤثرات التفاضلية واحداً من الأهداف الرئيسية في الفيزياء الرياضية، وذلك لأهميته في وصف العديد من الظواهر الفيزيائية مثل الاهتزازات و الأصوات و حركة السوائل و الجسيمات وغيرها...

إن الخصائص الطيفية للمؤثرات التفاضلية تصف الجسيمات التي تخضع لمبدأ عدم التعيين لهايزنبرغ، و الذي ينص على أنه لا يمكن تحديد الموضع الدقيق و سرعة الجسيمات في وقتٍ واحد. و في الحالة الرياضية فإنّ هذا المبدأ يعني أن جداء لي لمؤثر الموضع (position operator) و مؤثر كمية الحركة (momentum operator) لا ينعدم أبداً. [14]

تعرف زمرة هايزنبرغ على أنها زمرة لي المرتبطة بجبر لي المولد من علاقة التبادل لمؤثر الموضع و مؤثر كمية الحركة. حيث إن جبر لي هو جداء ثنائي الخطية معرف على فضاء متجهي و يحقق شروطاً خاصة. لقد أخذ كل من زمرة هايزنبرغ و جبر لي الموافق تسميتهما الأولى عام 1970، على الرغم من أنهم درسوا لفترة طويلة قبل ذلك.

هدف وأهمية البحث

يهدف هذا البحث إلى دراسة إحدى التقديرات الطيفية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ و هي متباينة Lieb_Thirring وتوضيحها مقارنةً مع الحالة الناقصية لمؤثر لابلاس الإقليدي التي درست بدقة خلال العقود الماضية.

هذا وتعتبر زمرة هايزنبرغ الزمرة الأكثر شهرة في زمر لي عديمة القوى ، ولها دور مهم في العديد من فروع الرياضيات مثل نظرية التمثيل و المعادلات التفاضلية الجزئية و ميكانيكا الكم، و إن سبب مساهمتها في مجموعة متنوعة من المجالات هو إمكانية إنشاء هذه الزمرة بطريقتين مختلفتين.

كما إن لمتباينة Lieb_Thirring أهمية كبيرة في دراسة استقرار المادة، فقد تم إثبات

استقرار المادة أول مرّة عام ١٩٦٧، و في العام ١٩٧٥ وضع العالمان Lieb و Thirring باستخدام متباينة Lieb_Thirring إثباتاً أقصر و أبسط، حيث وصفا من خلال هذه العلاقة الرياضية لماذا لا يمكن للإلكترون أن يسقط في النواة موضحين وجود حد أدنى لطاقة الإلكترون لا يمكن تجاوزه، و بتحسين متباينة LT فإن هذا الحد الأدنى يتعلق فقط بشحنة النواة.

في الحقيقة لم يكن هذا الإثبات لاستقرار المادة تطبيقاً فيزيائياً مهماً لمتباينة LT فحسب بل إن الدافع لعمل العالمين Lieb و Thirring هو إعطاء إثبات جديد لاستقرار المادة.

و للتوضيح أكثر لنأخذ ببساطة ذرة الهيدروجين، إن متباينة LT هي الوصف الرياضي للإجابة عن السؤال المتعلق بالسبب الذي يمنع هذه الذرة من الانهيار، حيث إن هناك حداً أدنى لطاقة الإلكترون يتعلق فقط بشحنة النواة وهذا الحد الأدنى يمنع الإلكترون من السقوط في النواة. [4]

1.1. مفاهيم أساسية:

تعريف 1.1.1: مؤثر لابلاس_ ديريكليه (the Dirichlet_ Laplacian):
[12]

يُعد مؤثر لابلاس_ ديريكليه من المفاهيم الأساسية في الفيزياء الرياضية، و يظهر في عدة مجالات كالمعادلات التفاضلية و وصف الظواهر الفيزيائية المختلفة مثل انتشار الأمواج و حركة المواد السائلة، و الظواهر المتعلقة بميكانيكا الكم.

يُعرّف مؤثر لابلاس في الإحداثيات الديكارتية لأجل $n \in \mathbb{N}$ بأنه مجموع مؤثرات تفاضلية من المرتبة الثانية مُعطى بالشكل:

$$-\Delta := -\sum_{j=1}^n \partial_{x_j}^2 = -\sum_{j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \quad (1.1)$$

مبرهنة 1.1.1: طيف مؤثر لابلاس_ ديريكليه: [12]

إن الطمر المتراص (the compact embedding) التالي:

$$H_0^1(\Omega) \rightarrow L^2(\Omega)$$

يعطي متتالية موجبة غير متناقصة من القيم الذاتية لـ $-\Delta_\Omega$

$$\{\lambda_j\}_{j \in \mathbb{N}} = \{\lambda_j(\Omega)\}_{j \in \mathbb{N}}$$

حيث يتم تكرار هذه القيم وفقاً لتضاعفها (multiplicity)، و يكون طيف المؤثر غير السالب $-\Delta_\Omega$ متقطعاً و له نقطة تراكم في اللانهاية.

1.2. مفاهيم لازمة في ميكانيكا الكم:

نعلم أن الهاملتوني (the Hamiltonian) عبارة عن مجموع الطاقة الحركية T (The kinetic energy) و الطاقة الكامنة للجملية V (the potential energy):

[1]

$$H = T + V \quad (1.2)$$

$$= \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (1.3)$$

حيث p كمية الحركة، و m كتلة الجسيم .

لنذكر الآن بعض المفاهيم اللازمة و الناتجة من العلاقة (1.2).

تعريف 1.2.1: مؤثر شرودنغر (The Schrödinger operator): [9]

استبدل شرودنغر كمية الحركة p في العلاقة (1.3) بـ $i\hbar\nabla$ لإنشاء مؤثر كمية الحركة (momentum operator) حيث \hbar هو ثابت بلانك المُخَفَض، فحصل على

الهاملتوني لجسيم مشحون يتحرك في حقل كهربائي:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x) \quad (1.4)$$

تعريف 1.2.2: مؤثر شرودنغر المغناطيسي: [9]

يُعطى الهاملتوني لجسيم مشحون غير نسبي في حقل كهرومغناطيسي بالعلاقة:

$$H = -\frac{(i\hbar\nabla - \mathcal{A}(x))^2}{2m} + V(x) \quad (1.5)$$

حيث يُستبدل هنا المؤثر $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ في (1.4) بـ $-\frac{(i\hbar\nabla - \mathcal{A}(x))^2}{2m}$

و $V: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ يصف الكمون الكهربائي (السلمي) the electric (scalar) potential

و $\mathcal{A}: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ هو الكمون المغناطيسي (المتجهي) The magnetic (vector) potential

و سوف ندرس الكمون المغناطيسي (المتجهي) بمزيد من التفصيل.

تعريف 1.2.3: الكمون المغناطيسي (المتجهي): [6], [8], [12]

ليكن $B > 0$ حقلاً مغناطيسياً ثابتاً (constant magnetic field) بحيث يحقق:

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

و بالتالي يمكن أن نكتب: $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$

$$\vec{A} = A_x \hat{x} + A_y \hat{y} + A_z \hat{z}$$

لنأخذ حالة الحقل الشاقولي، عندئذ يكون:

$$\begin{aligned} \vec{B} = B \hat{z} &= \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \\ &= \hat{x} \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) + \hat{y} \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \\ &\quad + \hat{z} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \end{aligned}$$

و هذا يعني أنه إما:

$$A_y = \frac{B x}{2}, \quad A_x = -\frac{B y}{2}, \quad A_z = 0$$

أو:

$$A_y = B x, \quad A_x = 0, \quad A_z = 0$$

أو:

$$A_y = 0, \quad A_x = -B y, \quad A_z = 0$$

تعريف 1.2.4: سويات لانداو (Landau levels): [14]

إن سويات لانداو هي الحل لمسألة إيجاد حركة إلكترون في حقل مغناطيسي مُعطى، وهي عبارة عن مدارات تسمى سويات طاقة وتُعطى بالعلاقة:

$$E_n = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega_c = \frac{\hbar B}{mc} \text{ حيث}$$

و B هو حقل مغناطيسي في الاتجاه Z ، و m هي كتلة الجسيم و f شحنته و $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ هو ثابت بلانك المُخَفَض، و يُسمى ω_c التردد الزاوي (cyclotron frequency)

حيث نجد أن الطاقة تأخذ قيماً متقطعة والخطوة في طيف الطاقة هي $\hbar \omega_c$ ، وعندما يكون $n = 0$ نحصل على أدنى طاقة كمومية ممكنة وهي ما يسمى الحالة الأرضية أو القاعية.

1.3. مؤثر لابلاس_ ديريكليه في حقل مغناطيسي ثابت: [6], [8], [12]

The Dirichlet_ Laplacian in a constant magnetic field

إن مؤثر لابلاس_ ديريكليه في حقل مغناطيسي ثابت في نطاق ذي بعدين و محدود هو مؤثر مكافئ واحدياً لمؤثر لابلاس هايزنبرغ، كما أننا إن أخذنا الهاملتوني الناتج عن تحويل ليجندر للمؤثر اللاغرانجي فإننا سنحصل على مؤثر هايزنبرغ بعد عدّة حسابات، و هذا ما يجعل دراسة التجزئة الطيفية مفيدة في حالة الحقل المغناطيسي الثابت لنستخدمها في دراستنا لمؤثر هايزنبرغ.

لنأخذ نطاق $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ محدود، و نُعرّف مؤثر لابلاس_ ديريكليه في حقل مغناطيسي ثابت مُعطى بالعلاقة:

$$\mathcal{H}(\mathcal{A}) := (i\nabla + \mathcal{A}(x))^2 \quad (1.6)$$

حيث $x := (x_1, y_1) \in \mathbb{R}^2$ هو الكمون المتجهي لأجل $\mathcal{A}(x) := \frac{B}{2}(-y_1, x_1)$ و $B > 0$ ، و يتحقق $\text{curl } \mathcal{A} = B$.

1.4. التجزئة الطيفية (The spectral decomposition):

تمهيدية 1.4.1: [5][15]

ليكن $P_{k,B}$ هو المسقط المتعامد (orthogonal projection) على سوية لاندوا الموافقة ل k

وهي $k \in \mathbb{N}$ ، $B(2k - 1)$ لها ملتوني لاندوا في حقل مغناطيسي ثابت B في $L^2(\mathbb{R}^2)$ ، ولتكن النواة التكاملية (the integral kernel) $P_{k,B}(x, y)$ للمؤثر $P_{k,B}$ معطاة بالعلاقة:

$$P_{k,B}(x, y) = \frac{B}{2\pi} c^{\frac{-iBxx \times y}{2} - \frac{B|x-y|^2}{4}} L_{k-1}\left(\frac{B|x-y|^2}{2}\right) \quad (1.7)$$

حيث ترمز L_{k-1} لكثيرة حدود لاجير Laguerre من الدرجة $k - 1$ المنظمة بـ

$$L_{k-1}(0) = 1 \quad , \quad \text{عندئذٍ يتحقق:}$$

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^2} \left(\int_{\Omega} |P_{k,B}(x, y)|^2 dy \right) dx &= \int_{\Omega} \left(\int_{\mathbb{R}^2} P_{k,B}(x, y) P_{k,B}(y, x) dx \right) dy \\ &= \int_{\Omega} P_{k,B}(y, y) dy = \frac{B}{2\pi} |\Omega| \end{aligned} \quad (1.8)$$

1.5. متباينة Lieb_Thirring لأجل مؤثرات شرودنغر: [7], [10], [13]

LT (Lieb_Thirring inequality for Schrödinger operator)

ليكن مؤثر شرودنغر بالشكل $H = -\Delta + V$ في $L^2(\mathbb{R}^n)$ حيث V هو كمون غير موجب محدود وأملس على \mathbb{R}^n (Smooth bounded non_ positive potential)، إن متباينة Lieb_Thirring تتحقق لأجل القيم الذاتية السالبة للمؤثر $-\Delta + V$ ، و قد تمت الملاحظة أنه عندما يكون $V = V_+ + V_-$ فإن القيم الذاتية لـ $-\Delta + V$ تكون محدودة من الأدنى بالقيم الذاتية للمؤثر $-\Delta - V_-$ ، و في هذه الحالة يتم استخدام متباينة Lieb_Thirring، حيث يكون للجزء السالب فقط V_- أهمية في تقدير القيم الذاتية السالبة لـ $-\Delta - V_-$ باستخدام متباينة LT التي تُعطى لأجل متوسطات ريس للقيم الذاتية السالبة للمؤثر H بالمتباينة:

$$\sum_{j \geq 1} |\lambda_j(-\Delta - V)|^\gamma \leq C \int_{\mathbb{R}^n} V_-(x)^{\gamma + \frac{n}{2}} dx \quad (1.9)$$

و ذلك لأجل $\gamma > 0$ ، حيث C ثابت و $\{\lambda_j\}$ هي متتالية القيم الذاتية السالبة للمؤثر $-\Delta - V_-$ و المرتبة بالشكل $0 \leq \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots$ المرتبة حسب مضاعفاتها. عندما $\gamma = 1$ فإننا نحصل على مجموع القيم المطلقة للقيم الذاتية السالبة، و عندما $\gamma = 0$ فإننا نحصل على عدد القيم الذاتية السالبة.

1.6. زمرة هايزنبرغ:

تعريف 1.6.1: جبر لي (Lie Algebra): [1]

ليكن V فضاءً متجهياً فوق حقل \mathbb{K} ، وليكن $V \times V \rightarrow V$: [,] جداء ثنائي الخطية يحقق

لأجل كل $X, Y, Z \in V$ الخواص الآتية:

1. $[X, Y] = -[Y, X]$
 2. $[X, [Y, Z]] + [Y, [Z, X]] + [Z, [X, Y]] = 0$ (متطابقة جاكوبي)
- ندعو الثنائية $(V, [,])$ جبر لي، والجداء $[,]$ ندعوه جداء لي للجبر g (مبادل لي).

تعريف 1.6.2: زمرة لي (Lie Group): [1]

زمرة لي عبارة عن منطوق أملس G مزود بالتطبيقات الأملسين الآتيتين:

$$G \ni x \mapsto x^{-1} \in G$$

$$G \times G \ni (x, y) \mapsto xy \in G \quad \text{و}$$

ويحقق لأجل كل $x, y, z \in G$ الخواص الآتية:

$$x(yz) = (xy)z \quad .i$$

$$\exists e \in G: ex = xe = x \quad .ii$$

$$xx^{-1} = x^{-1}x = e \quad .iii$$

تعريف 1.6.3: زمرة هايزنبرغ الأولى ($n = 1$): [1]

إن عناصر الزمرة \mathbb{H} تعطى بالشكل:

$$\mathbb{H} = \left\{ \begin{pmatrix} 1 & a & c \\ 0 & 1 & b \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; a, b, c \in \mathbb{R} \right\}$$

و يكون قانون التشكيل لهذه الزمرة بالشكل:

$$(x, y, z) \cdot (x', y', z') = \left(x + x', y + y', z + z' + \frac{1}{2}(xy' - x'y) \right) \quad (1.10)$$

تعريف 1.6.4: الحقول المُتجهة المُولدة لجبر هايزنبرغ \mathfrak{h} : [1]

إن جبر هايزنبرغ \mathfrak{h} يُؤَلد بثلاثة حقول متجهة X, Y, Z لا متغيرة يسارياً تشكل قاعدة لهذا الجبر، و تُعطى بالشكل:

$$\begin{aligned} X &= \partial_x - \frac{y}{2} \partial_z \\ Y &= \partial_y + \frac{x}{2} \partial_z \\ Z &= \partial_z \end{aligned} \quad (1.11)$$

و تكون علاقة التبادل الوحيدة غير التافهة هي:

$$[X, Y] = Z$$

حيث:

$$[X, Y] = XY - YX = \frac{1}{2} \partial_z + \frac{1}{2} \partial_z = \partial_z = Z$$

بينما:

$$[X, Z] = [Y, Z] = 0$$

هذا و كما ذكرنا يُدعى الحقل المُتجهي $X: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ بأنه لا متغير يسارياً

(left invariant) إذا حقق لأجل كل $p, g \in \mathbb{H}$ العلاقة: [14]

$$(dL_g) X(p) = X(L_g(p)) \quad (1.12)$$

حيث التطبيق $L_g: \mathbb{H} \rightarrow \mathbb{H}$ يُعطى بالشكل: $L_g(p) = g.p$.

تعريف 1.6.5: مؤثر لابلاس هايزنبرغ (The Heisenberg Laplacian): [2]

إن مؤثر لابلاس هايزنبرغ مشابه لمؤثر لابلاس في الحالة الإقليدية ويُعرّف على زمرة هايزنبرغ \mathbb{H} بالشكل:

$$-\Delta_{\mathbb{H}} := -X^2 - Y^2 \quad (1.13)$$

و على زمرة هايزنبرغ بشكل عام:

$$-\Delta_{\mathbb{H}^n} := -\sum_{i=1}^n (X_i^2 + Y_i^2)$$

1.7. مسألة ديريكليه لمؤثر لابلاس هايزنبرغ: [11]

بأخذ مسألة ديريكليه لمؤثر لابلاس هايزنبرغ على نطاق محدود Ω من زمرة هايزنبرغ \mathbb{H} مع حدود ملساء:

$$\begin{aligned} -\Delta_{\mathbb{H}} u &= \lambda u \quad \text{in } \Omega ; \lambda > 0 \\ u &= 0 \quad \text{on } \partial\Omega \end{aligned}$$

فإنه يكون لهذه المسألة طيف مُتقطع (discrete spectrum) في فضاء هيلبرت $L_2(\Omega)$ مع جداء داخلي $\langle \cdot, \cdot \rangle$ ، و القيم الذاتية لهذا الطيف تحقق:

$$0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_k \dots$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \lambda_k = +\infty \quad \text{و}$$

و تكون الدوال الذاتية الموافقة $u_1, u_2, \dots \in W_0^{1,2}(\Omega)$ متعامدة منظمة (orthonormalized) و لذلك يتحقق:

$$\langle u_i, u_j \rangle = \int_{\Omega} u_i u_j dx dy dz = \delta_{ij} ; \forall i, j \geq 1$$

$$\text{حيث: } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & ; i = j \\ 0 & ; i \neq j \end{cases} \text{ هو رمز كرونكر.}$$

1.8. التقديرات الطيفية الموافقة لمتباينة Lieb_Thirring على زمرة هايزنبرغ: III

في هذا القسم نفرض المؤثر $H = \mathcal{L} + V$ و مسألة القيم الذاتية الآتية:

$$(-X^2 - Y^2 + V)u = \lambda u$$

إن هدفنا في هذا القسم هو إثبات متباينة Lieb_Thirring لأجل مؤثر لابلاس هايزنبرغ.

تعريف 1.8.1: مبدأ (The Birman_Schwinger) Birman_Schwinger

[3] (principle)

يحوّل هذا المبدأ مسألة دراسة عدد القيم الذاتية السالبة لمؤثر شرودينغر غير محدود إلى مسألة لمؤثر متراص يسمى مؤثر Birman_Schwinger operator (BS)

بفرض المؤثر:

$$H = -\Delta - V \quad (1.14)$$

حيث V مؤثر متراص غير سالب على فضاء هيلبرت و $-\Delta$ مؤثر موجب تماماً ، عندئذٍ فإن عدد القيم الذاتية السالبة للمؤثر H يتطابق مع عدد القيم الذاتية الأكبر من واحد لمؤثر Birman_Schwinger:

$$K_\lambda = V^{\frac{1}{2}} (-\Delta + \lambda)^{-1} V^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

مبرهنة 1.8.1: [3]

بفرض المؤثر:

$$-\Delta + V + \lambda = -\Delta + \alpha\lambda + (V + (1 - \alpha)\lambda) \quad (1.16)$$

حيث α ثابت يحقق $0 < \alpha < 1$.

و ليكن K_λ مؤثر BS الموافق المُعطى بالشكل:

$$K_\lambda = \sqrt{(V + (1 - \alpha)\lambda)_-} (-\Delta + \alpha\lambda)^{-1} \sqrt{(V + (1 - \alpha)\lambda)_-} \quad (1.17)$$

و لتكن:

$$N_\lambda := \sum_{j: \lambda_j(\Omega) < -\lambda} 1$$

عندئذٍ فإن N_λ (عدد القيم الذاتية الأصغر من $-\lambda$) يساوي عدد القيم الذاتية الأكبر أو تساوي الواحد للمؤثر $K_\lambda(V)$ ، و يتحقق:

$$N_\lambda \leq Tr(K_\lambda) \leq Tr(K_\lambda^m) \quad (1.18)$$

و ذلك لأجل كل $m \geq 1, \lambda \geq 0$.

تمهيدية 1.8.1: [3]

بفرض $H = -\Delta + V$ و ليكن:

$$N_\lambda := \sum_{j: \lambda_j(\Omega) < -\lambda} 1$$

حيث $\lambda \geq 0$ عندئذٍ فإنه لأجل $\gamma > 0$ تتحقق العلاقة الآتية:

$$\sum_j |\lambda_j|^\gamma = \gamma \int_0^\infty \lambda^{\gamma-1} N_\lambda d\lambda \quad (1.19)$$

تمهيدية 1.8.2: [1]

بفرض مؤثرين مترافقين ذاتياً $A, B \geq 0$ ، عندئذٍ فإنه لأجل أي عدد حقيقي $m \geq 2$ تتحقق العلاقة:

$$\left(Tr \left(A^{\frac{1}{2}} B A^{\frac{1}{2}} \right)^m \right)^{\frac{1}{m}} \leq \left(Tr A^{\frac{m}{2}} B^m A^{\frac{m}{2}} \right)^{\frac{1}{m}} = Tr(B^m A^m)^{\frac{1}{m}} \quad (1.20)$$

ملاحظة 1.8.1: [9]

كنتيجة للتجزئة الطيفية لمؤثر لابلاس هايزنبرغ، فإنه يتحقق ان نواة المؤثر:

$$\mathcal{F}^{-1}(\mathcal{L})^{-m}\mathcal{F}$$

تُعطى بالعلاقة:

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{|\xi|(2k-1)^m} P_{k,\xi}(x',y') \quad (1.21)$$

حيث $m \geq 1$ و $k \in \mathbb{N}$ و $\xi \in \mathbb{R}$ مثبتة و $\acute{x} := (x_1, y_1)$, $\acute{y} := (x_2, y_2)$

وهي التجزئة الطيفية اللازمة في هذا القسم.

مبرهنة 1.8.2:

لتكن $\{\lambda_j\}_{j \in \mathbb{N}}$ القيم الذاتية السالبة للمؤثر:

$$H = \mathcal{L} + V$$

حيث \mathcal{L} هو مؤثر لابلاس هايزنبرغ على زمرة هايزنبرغ \mathbb{H} ، عندئذٍ تتحقق العلاقة الآتية:

$$\sum_j |\lambda_j|^\gamma \leq C \int_{\mathbb{R}^3} (V_-(x))^{\gamma+2} dx \quad ; \gamma > 0 \quad (1.22)$$

حيث $x := (x_1, y_1, z_1) \in \mathbb{H}$ و $V \in L^{\gamma+2}(\mathbb{R}^3)$.

الإثبات:

بفرض المؤثر:

$$\mathcal{L} + V + \lambda = \mathcal{L} + \alpha\lambda + (V + (1 - \alpha)\lambda)$$

حيث α ثابت يحقق $0 < \alpha < 1$.

و يكون مؤثر BS الموافق مُعطى بالشكل:

$$K_\lambda = \sqrt{(V + (1 - \alpha)\lambda)_-} (\mathcal{L} + \alpha\lambda)^{-1} \sqrt{(V + (1 - \alpha)\lambda)_-}$$

بالاعتماد على التمهيدية 4.2.2 فإنه تنتج العلاقة:

$$Tr(K_\lambda^m) \leq Tr(V + (1 - \alpha)\lambda)_-^m (\mathcal{L} + \alpha\lambda)^{-m} \quad (1.23)$$

و بالاعتماد على العلاقة (1.21) نجد:

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (V + (1 - \alpha)\lambda)_-^m \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(|\xi| (2k - 1) + \alpha\lambda)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} d\xi dz \quad (1.24)$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(V + (1 - \alpha)\lambda)_-^m}{(|\xi| (2k - 1) + \alpha\lambda)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} d\xi dz \quad (1.25)$$

بالاستفادة من العلاقتين (1.18) و (1.19) نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} & \sum_j |\lambda_j|^\gamma \\ & \leq \gamma \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \int_0^\infty \lambda^{\gamma-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(V - (1 - \alpha)\lambda)_+^m}{(|\xi| (2k - 1) + \alpha\lambda)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} d\xi dz_1 d\lambda \\ & = \gamma \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \int_0^\infty \lambda^{\gamma-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_-^m \left(1 - \frac{(1 - \alpha)\lambda}{V_-}\right)_+^m}{(|\xi| (2k - 1) + \alpha\lambda)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} d\lambda d\xi dz_1 \end{aligned}$$

بفرض:

$$\frac{\lambda}{V_-} = t \Rightarrow \lambda = t V_- \quad , \quad d\lambda = V_- dt$$

نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} |\lambda_j|^\gamma \\ & \leq \gamma \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \int_0^{\infty} t^{\gamma-1} V_-^{\gamma-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_-^m (1 - (1-\alpha)t)_+^m}{(|\xi| (2k-1) + \alpha t V_-)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} V_- dt d\xi dz_1 \\ & = \gamma \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \int_0^{\infty} t^{\gamma-1} V_-^\gamma \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_-^m (1 - (1-\alpha)t)_+^m}{(|\xi| (2k-1) + \alpha t V_-)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} dt d\xi dz_1 \\ & = \gamma \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \int_0^{\infty} t^{\gamma-1} V_-^\gamma \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_-^m (1 - (1-\alpha)t)_+^m}{V_-^m \left(\frac{|\xi| (2k-1)}{V_-} + \alpha t \right)^m} \frac{|\xi|}{2\pi} dt d\xi dz_1 \end{aligned}$$

بفرض:

$$\frac{|\xi|}{V_-} = \mu \Rightarrow |\xi| = \mu V_- \quad , \quad d\mu = \frac{d\xi}{V_-}$$

نحصل على العلاقة:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{\infty} |\lambda_j|^\gamma \\ & \leq \gamma \int_{\mathbb{R}^2} \int_{\mathbb{R}^2} \int_0^{\infty} t^{\gamma-1} V_-^{\gamma+2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 - (1-\alpha)t)_+^m}{(|\mu| (2k-1) + \alpha t)^m} \frac{|\mu|}{2\pi} dt d\mu dz_1 \end{aligned}$$

و بتعويض المجموع و القيام ببعض الحسابات نحصل على العلاقة:

$$\sum_{j=0}^{\infty} |\lambda_j|^\gamma \leq \int_0^{\infty} V_{-}^{\gamma+2} dx \frac{\gamma}{(2-m)(1-m)} \frac{\pi}{8} \int_0^{\infty} \alpha^{2-m} t^{1-m+\gamma} (1-(1-\alpha)t)_+^m dt \quad (1.26)$$

نضع $t = \frac{u}{1-\alpha}$ و بالتالي يكون: $(1-\alpha)t = u$

فيصبح التكامل الثاني في الطرف الأيمن من العلاقة
(1.26)

بالشكل:

$$\int_0^1 \alpha^{2-m} \left(\frac{1}{1-\alpha} \right)^{1-m+\gamma} u^{1-m+\gamma} (1-u)_+^m \frac{du}{1-\alpha} \\ = \frac{\alpha^{2-m}}{(1-\alpha)^{2-m+\gamma}} \int_0^1 u^{1-m+\gamma} (1-u)_+^m du$$

و نعلم أن $m \geq 2$ ، و لتحقيق إمكانية المكاملة بالنسبة لـ t في العلاقة (1.26) يجب أن يتحقق لدينا أن:

$$1 - m + \gamma > -1 \quad \text{و هذا يبين أن: } \gamma > 0.$$

بتقليص α لأجل m نحصل على:

$$\frac{d}{d\alpha} (\alpha^{2-m} (1-\alpha)^{-2+m-\gamma}) = 0$$

و بالتالي: $\alpha = \frac{m-2}{\gamma}$ ، و بذلك نحصل على المتباينة المطلوبة.

المراجع

1. Aersmark, L. (2011). Spectral and Hardy Inequalities for some Sub-Elliptic Operators. *Research Reports in Mathematics*, (1).
2. Egwe, M. E. (2012). On Some Properties of the Heisenberg Laplacian. *Advances in Pure Mathematics*, 2(5), 354-357.
3. Frank, R. L. (2007). *Hardy-Lieb-Thirring inequalities for eigenvalues of Schrödinger operators* (Doctoral dissertation, KTH).
4. Frank, R. L. (2020). The Lieb-Thirring inequalities: Recent results and open problems. *arXiv preprint arXiv:2007.09326*.
5. Frank, R. L., & Laptev, A. (2010). Inequalities between Dirichlet and Neumann eigenvalues on the Heisenberg group. *International mathematics research notices*, 2010(15), 2889-2902.
6. Frank, R. L., & Larson, S. (2020). On the error in the two-term Weyl formula for the Dirichlet Laplacian. *Journal of Mathematical Physics*, 61(4), 043504.

7. Frank, R. L., Laptev, A., Lieb, E. H., & Seiringer, R. (2006). Lieb-Thirring inequalities for Schrödinger operators with complex-valued potentials. *arXiv preprint math-ph/0605017*.
8. Frank, R. L., Weidl, T., & Loss, M. (2009). Pólya's conjecture in the presence of a constant magnetic field. *Journal of the European Mathematical Society*, 11(6), 1365-1383.
9. Hansson, A. (2007). *Spectral estimates for the magnetic Schrödinger operator and the Heisenberg Laplacian* (Doctoral dissertation, KTH).
10. Hundertmark, D., Laptev, A., & Weidl, T. (1999). New bounds on the Lieb-Thirring constants. *arXiv preprint math-ph/9906013*.
11. Jia, G., Wang, J., & Xiong, Y. (2011). On Riesz mean inequalities for subelliptic Laplacian. *Applied Mathematics*, 2(6), 694.
12. Kovařík, H., & Weidl, T. (2015). Improved Berezin—Li—Yau inequalities with magnetic field. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh Section A: Mathematics*, 145(1), 145-160.

13. Levitt, A. (2014). Best constants in Lieb-Thirring inequalities: a numerical investigation. *Journal of Spectral Theory*, 4(1), 153-175.
14. Ruzkowski, B. (2017). Spectral and Hardy inequalities for the Heisenberg Laplacian. Faculty of Mathematics and Physics, University of Stuttgart.
15. Schimmer, L. (2013). The Berezin inequality on domains of infinite measure. *Bulletin of Mathematical Sciences*, 3(1), 173-182.

تطوير أسلوب بايز الهرمي للنمذجة والتنبؤ

والتطبيق على مرضى داء الكلى المزمن

د. هاديہ طهماز *

المخلص

يقدم هذا البحث أسلوب مطور للنمذجة والتنبؤ لبيانات موزعة زمنياً-مكانياً بالاعتماد على العقدة الضبابية C-Means ونمذجة بايز الهرمية لنموذج طوري غاوص، وذلك من خلال اقتراح تجزئة قاعدة البيانات إلى عدة عناقيد بهدف تجميع البيانات المتشابهة مع بعضها البعض ضمن مجموعات باستخدام C-Means، وانطلاقاً من عدة نقاط بدء تم تطبيق نمذجة بايز الهرمية لنموذج طوري غاوص لكل عنقود، ويهدف البحث أيضاً إلى تقدير معالم هذا النموذج بالاعتماد على معاينة Gibbs للتوصل إلى أفضل المقدرات والتنبؤ بالبيانات قيد الدراسة.

طبقت الخوارزمية المقترحة على قاعدة بيانات طبية لمرضى داء الكلى المزمن، واختبر تأثير أربع متغيرات مستقلة على زيادة نسبة اليوريا في الدم والتي تساعد في تحديد وجود المرض. فقد بينت النتائج ملائمة نموذج طوري غاوص لبيانات المرضى، بالإضافة إلى فعالية الأسلوب المقترح كونه أعطى كفاءة أفضل للنموذج في التنبؤ مقارنة مع أسلوب بايز الهرمي، حيث بلغت قيمة متوسط مربعات الأخطاء MSE للخوارزمية المقترحة قيمة 0.0026 في حين كانت قيمة MSE لأسلوب بايز 0.0092. كما أوضحت النتائج معنوية كل من العوامل المستقلة البوتاسيوم والكرياتينين والهيموغلوبين على تحديد المرض. تمت برمجة هذه النماذج عن طريق البرنامج الإحصائي R وبرنامج MATLAB وبرنامج SPSS.

الكلمات المفتاحية: طوري نقطي زمني-مكاني، نمذجة بايز الهرمية، طوري غاوص، معاينة جيبس، عقدة C-Means.

* قسم الاحصاء الرياضي، كلية العلوم، جامعة البعث.

Development of Hierarchical Bayesian Approach for Chronic Kidney Disease Modeling and Prediction

Dr. Hadia Tohmaz *

Abstract

This paper proposed a new approach to temporal-spatial Modeling and Prediction using both of fuzzy C-Means clustering and Hierarchical Bayesian modeling, based on dividing the dataset into several clusters in order to collect similar data with each other into groups using C-Means, and from several starting points, hierarchical Bayesian modeling is used to divide these two models to observation and structure equations.

The aim of this research is also to estimating the Parameters of GP Model using Gibbs Sampler, which is a special case of the MCMC Markov chains method.

In this paper, the proposed idea is applied to a dataset of Chronic Kidney Disease with four independent variables. using statistical criteria, the mean square error (MSE), the statistical analysis showed that performance of the proposed approach with the average of $MSE=0.0026$ is superior to the Bayesian model with the average of $MSE = 0.0092$. The results obtained in this paper are MATLAB® toolbox, R and SPSS.

Keywords: *Spatial-Temporal Point Processes, Hierarchical Bayesian Model, Gaussian process (GP), Gibbs sampling, and Fuzzy C-Means clustering.*

Dept. Mathematical Statistic, Faculty of Science, Al-Baath University, Homs, Syria.

1- مقدمة:

تكمن فلسفة الإحصاء في اتخاذ القرارات الصحيحة الآمنة والتي تعتبر من أحد العوامل الرئيسية للنجاح والتطور في الكثير من المجالات، ومن أجل الوصول إلى أعلى دقة في اتخاذ القرارات المناسبة والتنبؤ بأقل خطأ ممكن. ويهدف علم الإحصاء أيضاً إلى نمذجة الظواهر المختلفة بنماذج تتصف بكونها أقرب للواقع الفعلي، وتقاس درجة قوتها بدرجة ملاءمتها مع الخواص الإحصائية.

ففي الطبيعة والتطبيقات التقنية والهندسية يوجد الكثير من الظواهر والحوادث التي يمكن نمذجتها رياضياً من خلال مجموعات نقطية لأحداث منفصلة الزمن أو أحداث مكانية أو أحداث زمانية-مكانية، وكذلك الاهتمام بسلوك هذه الظواهر وتوزع البيانات الناتجة عنها من خلال نماذج الطوريات النقطية.

توجهت معظم البحوث والدراسات الحديثة إلى استخدام نماذج طوريات غاوص، للكفاءة العالية التي تمتلكها هذه النماذج وإعطاء نتائج دقيقة في تحليل البيانات الخاصة بها، وظهر الاهتمام بهذا النوع من النماذج نتيجة لصعوبة التعامل مع النماذج الخطية في التحليل والتنبؤ لما تطلبه من قيود وافتراسات عديدة.

تم في هذا البحث اقتراح أساليب جديدة تساهم في تحسين عملية التنبؤ للنماذج المدروسة، تم التركيز على دمج عقدة C-Means الضبابية ونمذجة بايز الهرمية وإبراز أهمية الخوارزمية المقترحة في تحقيق مثل هذا النوع من الأهداف.

2- أهمية البحث:

تكمن أهمية البحث بكونه يُعرف بالنماذج الملائمة للبيانات الموزعة زمانياً ومكانياً باستخدام أساليب متطورة جديدة في هذا المجال، من خلال الدمج بين الأسلوبين C-Means ونمذجة بايز الهرمية بهدف الحصول على نموذج تنبؤي يعطي نتائج ذات وثوقية عالية، كما يفتح المجال أمام الباحثين ويساعدهم في إيجاد نموذج يعمل على دراسة سلوك بيانات موزعة زمانياً ومكانياً وحل المشاكل التي تواجههم في النمذجة والتنبؤ واتخاذ القرار.

3- أهداف البحث:

تتركز أهداف البحث في النقاط التالية:

- 1- اقتراح أسلوب جديد لتحديد التنبؤ الصحيح يدمج بين أسلوب بايز الهرمي وعنقدة C-Means.
- 2- تطبيق الأسلوب المقترح الجديد على بيانات طبية (مرضى داء الكلى المزمن).
- 3- تقدير معالم النموذج الملائم لبيانات مرضى داء الكلى المزمن والوصول إلى أفضل قيم ملائمة للمعالم وذلك باستخدام معاينة جيبس للطريقة المقترحة.
- 4- المقارنة بين الأسلوب المقترح وأسلوب بايز من خلال مقياس دقة التنبؤ MSE.

4- تعاريف أساسية: [1][2] [3]

a. الطوريات النقطية Point Processes:

عُرّف الطوري النقطي على أنه طوري عشوائي تحقيقاته عبارة عن مجموعات من النقاط قابلة للعد والتي ندعوها بالأحداث، بالمقابل عُرّف النمط النقطي على أنه عبارة عن مجموعة منتهية من النقاط عادة تعالج كتحقيق جزئي من الطوري العشوائي.

يعرف الطوري النقطي رياضياً بالشكل التالي:

بفرض $[\Omega, f, P]$ فضاء احتمالي، وليكن $(\mathcal{M}, \mathfrak{M})$ فضاء كل القياسات المنتهية موضعياً ولنأخذ:

$$X: [\Omega, f, P] \rightarrow (\mathcal{M}, \mathfrak{M})$$

فإذا كان X تطبيقاً قيوساً بالنسبة لـ f و \mathfrak{M} ، عندئذ يدعى هذا التطبيق بالطوري النقطي.

b. الطوريات النقطية الزمانية-المكانية Spatio-Temporal Point Processes:

تعتبر من النماذج المعقدة والأكثر تطوراً بين الطوريات النقطية وتكون النقاط في هذا النموذج ممثلة بالثنائيات (z_i, t_i) ، حيث z_i عبارة عن مواقع الأحداث المدروسة و t_i عبارة عن الزمن المقابل لكل موقع من أجل $i = 1, \dots, n$ ، وتظهر الأحداث ضمن المنطقة $A \times T$ ، حيث A تمثل المنطقة المكانية و T المنطقة الزمانية.

C. طوريات غاوص Gaussian Processes:

يعرف طوري غاوص بأنه طوري عشوائي نقطي مجموعاته النقطية عبارة عن متغيرات عشوائية لها التوزيع الطبيعي، ويدعى أيضاً بالتوزيع الطبيعي متعدد المتغيرات.

5- نمذجة بايز القياسية Standard Bayes Model [4] [5]

تعد طرائق بايز من الأساليب الشائعة الاستخدام في التقدير والاستدلال الإحصائي، قدم هذا المبدأ توماس بايز عام 1967 وذلك عندما اعتبر المعلمة الخاصة بنسبة الفشل في العملية الإنتاجية هي متغير عشوائي تتغير من دفعة إنتاجية إلى أخرى طبقاً للأسباب العشوائية وغير العشوائية المرافقة لها.

تعتمد نمذجة بايز بشكل عام على استخدام المعلومات السابقة حول المعالم المجهولة $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)$ والتي يتطلب تقديرها باعتبار هذه المعالم عبارة عن متغيرات عشوائية وليست قيم ثابتة حيث تمثل هذه المعلومات على شكل تابع احتمالي أولي ونسمي هذا التابع بالتوزيع السابق (prior distribution) يرمز له بـ $\pi(\theta)$ ، وبعد الحصول على العينة نحصل على تابع التوزيع الاحتمالي $f(X|\theta)$ لمشاهدات العينة الحالية والتي تعتمد على المعالم θ وندعوها بدالة المعقولية، مما يمكننا من الحصول على التوزيع اللاحق posterior distribution وفقاً للعلاقة التالية:

$$\pi(\theta|X) = \frac{f(X|\theta)\pi(\theta)}{f(X)}$$

6- نمذجة بايز الهرمية Hierarchical Bayesian Model: [6] [4]

تعتبر نمذجة بايز الهرمية من أحدث الأساليب المستخدمة في نمذجة البيانات الموزعة زمنياً-مكانياً وأقواها كونها تعمل على تقدير بارامترات التوزيع اللاحق بالاعتماد على طريقة بايز، الهدف منها هو بناء نموذج عالي الدقة للبيانات.

تعتمد على تجزئة النموذج الرياضي إلى مستويات بهدف توضيح مواصفات النموذج ودراسة التأثيرات العشوائية بين المتغيرات، في كل خطوة فيه نعرف التوزيعات الشرطية. اقترحها Gelfand عام 2010 لتمثيل النماذج الزمانية-المكانية عن طريق التركيب الهرمي بمرحلتين:

المرحلة الأولى: تمثل نموذج البيانات Data Model، في هذه المرحلة إيجاد التوزيع الشرطي التالي:

$$P_1 = [data|process, parameter] = P[Y|O, \theta]$$

أي يتم تحديد توزيع البيانات المعطاة للطوري الأساسي والمعالم التي تصف نموذج البيانات.

المرحلة الثانية: نموذج الطوري Process Model يعمل هذا النموذج على إيجاد:

$$P_2 = [process|parameter] = P[O|\theta]$$

أي إيجاد توزيع الطوري المشروط بمعرفة المعالم الخاصة به إضافة لمعالم المرحلة السابقة.

من خلال المرحلتين السابقتين نحصل على التوزيع اللاحق للمعالم $P[\theta]$.

نموذج طوري غاوص GP: [7][6]

يعتبر نموذج طوري غاوص من أهم النماذج الخاصة بالطوريات الزمانية-المكانية وفق نمذجة بايز الهرمية، عرّف عام 2011 من قبل Cressie and Wikle بوصفه يتكون من معادلتين الأولى هي معادلة المشاهدة ولها تفسير وصيغة المعادلة المتعلقة بالنماذج الخطية نفسها، أما المعادلة الثانية فهي معادلة البنية التي تصف العلاقة بين بارامترات المرحلة الأولى المتغيرة خلال الزمن ومجموعة البارامترات الجديدة التي تتغير مع الزمن أيضاً، وبالتالي يتم تحديد نموذج طوري غاوص بالتركيب الهرمي بالشكل:

$$Z_{lt} = O_{lt} + \epsilon_{lt} \quad \dots (1)$$

$$O_{lt} = X_{lt}\beta + \eta_{lt} ; l = 1, \dots, r , t = 1, \dots, T_l \quad \dots (2)$$

علماً أن:

Z_{lt} : تمثل البيانات المشاهدة للزمان والمكان.

O_{lt} : تمثل القيم المتوقعة المطابقة ل Z_{lt} .

ϵ_{lt} : متجه الأخطاء العشوائية $(\epsilon_l(s_1, t), \dots, \epsilon_l(s_1, t))^T$

β : متجه معالم الانحدار $(\beta_1, \dots, \beta_p)$

η_{lt} : تأثيرات عشوائية زمانية-مكانية $(\eta_l(s_1, t), \dots, \eta_l(s_n, t))^T$

X_{lt} : مصفوفة المتغيرات المستقلة.

ونفترض أن كلاً من η_{it} و ϵ_{it} مستقلان ولهما التوزيع الطبيعي. إن معالم النموذج GP تتمثل بالمتجه θ :

$$\theta = (\beta, \sigma^2_{\epsilon}, \sigma^2_{\eta}, \phi)$$

حيث β متجه معالم الانحدار و σ^2_{ϵ} يمثل تباين الأخطاء العشوائية و σ^2_{η} هو عبارة عن تباين التأثيرات العشوائية و ϕ تمثل معلمة الارتباط المكاني.

سلاسل ماركوف مونت كارلو [6] Markov Chain Monte Carlo Methods

تعتبر سلاسل ماركوف مونت كارلو (MCMC) من أساليب المحاكاة الواسعة الانتشار والاستخدام، حيث أخذت البحوث تتجه منحى آخر في حساب التكاملات عند إيجاد الكثافات الشرطية اللاحقة للبارامترات بالنسبة لبايز، يتم من خلالها توليد سلسلة من القيم العشوائية من التوزيعات الاحتمالية ويمكن استخدام هذه القيم في حساب المقدرات للمعالم المختلفة. وكما تعتمد هذه الطريقة على توليد سلسلة من القيم من التوزيع البعدي من المعلمة باستخدام القيم الابتدائية. وتعتمد أيضاً على تجزئة النماذج الرياضية المركبة إلى عدد من المسائل البسيطة التي يمكن تحليلها ومعالجتها بسهولة ولا سيما في التوزيعات اللاحقة التي ليس بالإمكان الحصول على صيغة نهائية لها. من أشهر طرائق سلاسل ماركوف:

معاينة جيبس [6] Gibbs Sampler [4]

تعد معاينة جيبس تقنية لتوليد متغيرات عشوائية من توزيعات هامشية، ظهرت في مسائل معالجة الصور، كما استخدمت بشكل كبير في حل مسائل بايز. نشأت هذه

المعاينة عام 1984 من قبل Geman وتعد حالة خاصة من خوارزمية ميتروبوليس
.Metropolis

إن المفتاح الأساسي لمعاينة جيبس هو معرفة التوزيعات الشرطية أحادية المتغير لان تطبيق أسلوب المحاكاة عليها أسهل من التطبيق على التوزيعات المشتركة. تتلخص معاينة جيبس بالخطوات التالية:

1- بفرض المتغيرات العشوائية $\{Z_1, Z_2, \dots, Z_l\}$ لها القيم الابتدائية $\{Z_1^{(0)}, Z_2^{(0)}, \dots, Z_l^{(0)}\}$.

2- من أجل أول تكرار، نسحب $Z_1^{(1)}$ من التوزيع الشرطي $\{Z_1 | Z_2^{(0)}, Z_3^{(0)}, \dots, Z_l^{(0)}\}$.

3- نسحب $Z_2^{(1)}$ من التوزيع الشرطي $\{Z_2 | Z_1^{(1)}, Z_3^{(0)}, \dots, Z_l^{(0)}\}$.

4- نسحب $Z_l^{(1)}$ من التوزيع الشرطي $\{Z_l | Z_1^{(1)}, Z_2^{(1)}, \dots, Z_{l-1}^{(1)}\}$.

وهذا يعتبر تكراراً واحداً لمعاينة جيبس أي بعد تكرار واحد من معاينة جيبس نحصل على $\{Z_1^{(1)}, Z_2^{(1)}, \dots, Z_l^{(1)}\}$.

وبعد t من التكرارات نكون قد حصلنا على $\{Z_1^{(t)}, Z_2^{(t)}, \dots, Z_l^{(t)}\}$.

7- عنقدة C-Means الضبابية Fuzzy C-Means Clustering:

اقترح الباحث Dunn عام 1974 خوارزمية عنقدة C-Means الضبابية وطورت على يد الباحث Bezdek عام 1981. تعد خوارزمية عنقدة C-Means من أحد

الخوارزميات الشهيرة للعقدة الضبابية، التي تمتاز بقدرتها على إعطاء تنبؤات أفضل لبيانات تتأثر بالقيم الشاذة، كما تشكل تحدياً في مجال التنبؤ بعدم الدقة [8]. تبنى هذه الخوارزمية على إعطاء درجة عضوية لكل نقطة بيانات، كما يمكن أن تنتمي نقطة بيانات لعدة مجموعات بدرجات انتماء مختلفة، وهذا ما يميزها عن عنقدة K-Means، مبنية على إيجاد القيمة الصغرى لتابع الهدف J_m الموضحة بالعلاقة: [9]

$$J_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^N \mu_{ij}^m D_{ij}^2$$

تتلخص عنقدة بالخطوات التالية: [10]

1- افتراض قيم ابتدائية عشوائية ضمن المجال $[0,1]$ في عناصر مصفوفة العضوية.

2- حساب مراكز العناقيد وفق العلاقة التالية:

$$c_i = \frac{\sum_{j=1}^N \mu_{ij}^m x_j}{\sum_{j=1}^N \mu_{ij}^m}, 1 \leq i \leq C$$

3- حساب المسافة الإقليدية بين كل نقطة بيانات ومركز كل عنقود وفق العلاقة:

$$D_{ij} = \sqrt{(\mathbf{x}_j - \mathbf{c}_i)^T (\mathbf{x}_j - \mathbf{c}_i)}, 1 \leq i \leq C, 1 \leq j \leq N$$

4- حساب قيم العضوية لكل نقطة بيانات:

$$\mu_{ij} = \frac{1}{\sum_{k=1}^N \left(\frac{D_{ij}}{D_{ik}} \right)^{\frac{2}{m-1}}}, \quad 1 \leq i \leq C, \quad 1 \leq j \leq N$$

5- حساب دالة الهدف J_m .

6- تكرار الخطوات من 2 إلى 4 حتى يتحقق شرط التوقف في حال كانت نتيجة دالة الهدف أصغر ما يمكن الوصول إليه.

8- الخوارزمية المقترحة:

بفرض لدينا قاعدة البيانات $X(z_i, t_i)$ لنقاط بيانات موزعة زمانياً-مكانياً، حيث z_i عبارة عن مواقع n حدث و t_i عبارة عن الزمن المقابل لكل موقع من أجل $i = 1, \dots, n$ لكل نقطة بيانات X . بفرض نريد التنبؤ بنقاط بيانات مستقبلية لقاعدة البيانات X بأقل خطأ ممكن، لذا تم اقتراح خوارزمية تعمل على دمج أسلوب نمذجة بايز الهرمية مع عنقدة C-Means، تعمل هذه الخوارزمية على تقدير معالم نماذج بايز لكل خرج من عنقدة C-Means، وفقاً للخطوات التالية وبما ينسجم مع المخطط النهجي للخوارزمية الموضح في الشكل (1):

1- تجزأة قاعدة البيانات إلى k مجموعة جزئية تتمثل بعناقيد وفق خوارزمية C-

.Means

2- كل عنقود ناتج يتم ملائمته وفق نموذج GP.

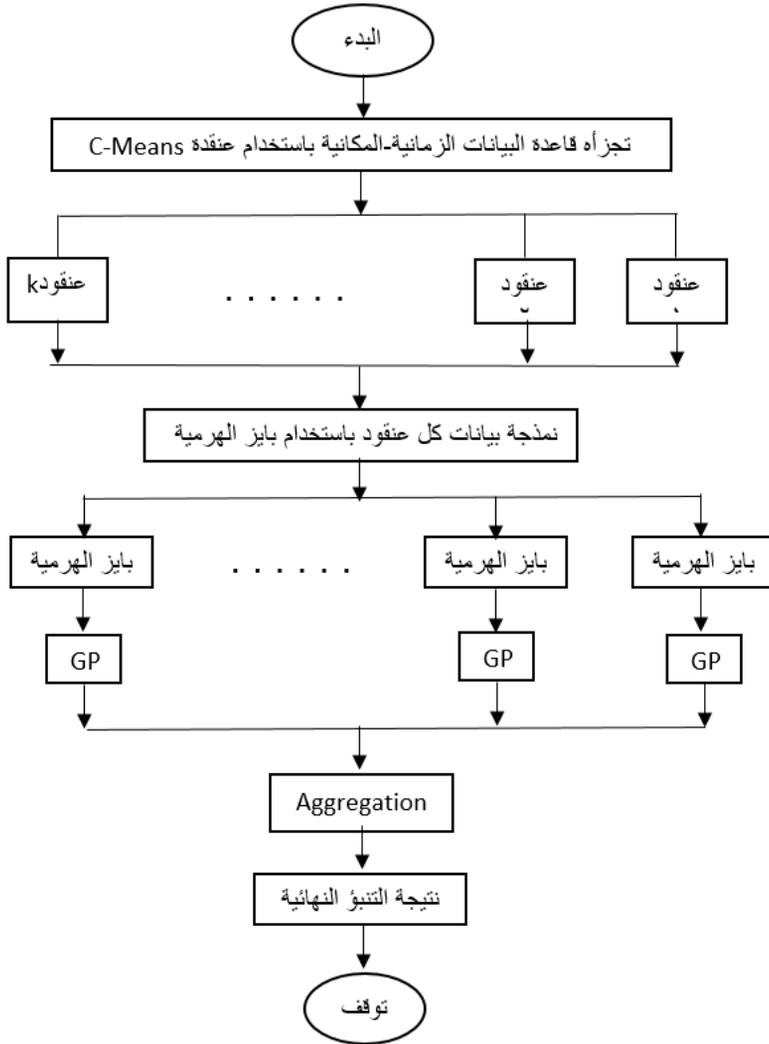
3- تقدير معالم النموذج الملائم لكل عنقود وفق طريقة بايز الهرمية للحصول على قيم التنبؤات الجزئية.

4- بهدف تقليل الخطأ في التنبؤ يتم تجميع نتائج التنبؤات الجزئية التي تم الحصول عليها في الخطوة السابقة بدلاً من الاعتماد على قيم تنبؤ وحيدة.

5- الحصول على قيمة التنبؤ النهائية، وذلك بحساب المتوسط المرجح Weighted Average للقيم المتنبأة وفق العلاقة التالية:

$$P = \frac{\sum_{i=1}^k \mu_i Z_i}{\sum_{i=1}^k \mu_i}$$

حيث k تمثل عدد العناقيد، μ_i درجة انتماء نقطة البيانات من الطوري الزمني- المكاني إلى العنقود i (علماً أن مجموع درجات الانتماء يساوي الواحد)، Z_i نتيجة التنبؤ لكل عنقود أ.



الشكل (1): المخطط النهجي للخوارزمية المقترحة

9- التطبيق العملي:

تم تطبيق الخوارزمية المقترحة على قاعدة بيانات طبية مؤلفة من 100 شخص من المرضى المعرضين للإصابة بمرض الفشل الكلوي المزمن تم جمعها من خمس مشافي خاصة في مدينة حماه لمدة شهرين، بعد اجراء تحاليل وفحوصات لخمسة قياسات لتحديد المرض قسمت متغيرات الدراسة إلى قسمين:

1- المتغيرات المستقلة:

Serum creatinine: متغير نسبة الكرياتينين في الدم

Sodium: نسبة الصوديوم في الدم

Potassium: نسبة البوتاسيوم في الدم

Hemoglobin: نسبة الهيموغلوبين في الدم

2- المتغيرات التابعة:

Blood urea: متغير نسبة اليوريا في الدم.

علماً أن نسبة الصوديوم والبوتاسيوم والهيموغلوبين في الدم تؤثر على نسبة اليوريا في الدم والتي تساعد في تحديد مريض الفشل الكلوي المزمن.

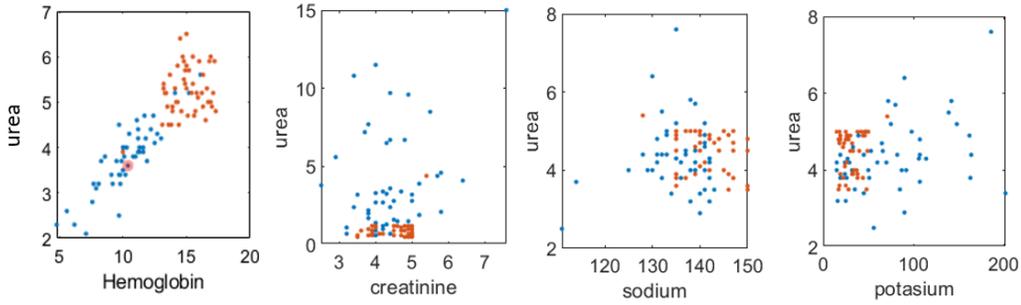
تم تحليل البيانات باستخدام كل من برنامج MATLAB و R و SPSS فحصلنا على

النتائج التالية:

1- تقسيم قاعدة البيانات المؤلفة من 100 شخص إلى عناقيد حسب خوارزمية C-

Means باستخدام برنامج MATLAB:

قسمت قاعدة البيانات إلى أربع مجموعات وكل مجموعة جزأت إلى عنقودين كما في الشكل (2)، وذلك بعد تنفيذ الخوارزمية اختيار عدد العناقيد، وبعد 15 تكرار حصلنا على القيمة الصغرى لتابع الهدف حيث بلغت قيمته $\min(J_m) = 145.128$ وهي القيمة الأفضل.



الشكل (2): يوضح نتيجة تطبيق C-Means على بيانات مرضى الفشل الكلوي

2- ملائمة نموذج طوري غاوص لكل عنقود:

بعد جمع المواصفات المتشابهة للمرضى للمتغيرات المستقلة الأربعة بالنسبة لمتغير اليوريا، نتج لدينا عنقودين صنفت بين المرضى وغير المرضى نتيجة الخطوة السابقة. باستخدام معيار PMCC تبين أن نموذج طوري غاوص قيمه صغرى للعنقودين الناتجين وبالتالي يكون ملائم لبياناتنا، يبين ذلك الجدول (1):

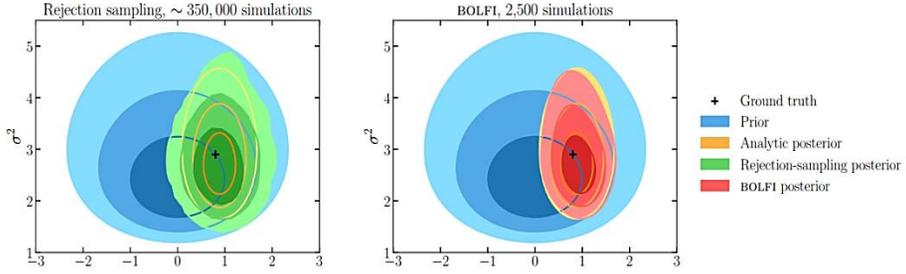
الجدول (1): قيم PMCC للنموذجين AR & GP

PMCC	العنقود	
50.22	Class1	نموذج GP
56.14	Class2	

3- تقدير بارامترات نموذج GP باستخدام معاينة جيبس:

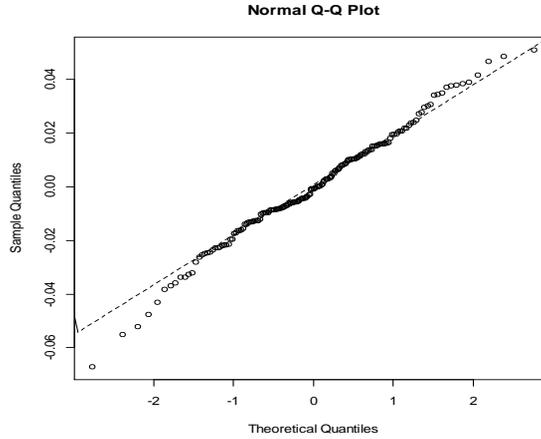
لدراسة مدى تأثير متغيرات الدراسة على تحديد المرض، طبق أسلوب بايز الهرمي لإيجاد مقدرات نموذج طوري غاوص باستخدام معاينة جيبس، فحصلنا على النتائج التالية باستخدام برنامج R:

أوضحت النتائج أن توزيع معلمة الارتباط المكاني \emptyset هو معكوس غاما Gamm (4,2)، كما أوضحت النتائج توزيع كل من المعالم σ^2_η و σ^2_ϵ لها توزيع معكوس غاما. كما بينت النتائج أن التوزيع البعدي الأمثل لمعالم المتغيرات β لها التوزيع الطبيعي وذلك باستخدام معاينة جيبس من خلال سحب 5000 عينة من أصل 350000 من التوزيعات الشرطية للمعالم للحصول على منطقة الرفض المثلى الموضحة بالشكل (3).



الشكل (3): بوضح التوزيعات اللاحقة للمتغيرات المستقلة باستخدام بايز المعدلة

يمثل الشكل (4) اختبار البواقي لمعالم الانحدار للمتغيرات المستقلة وتدل على تقارب توزيع المعالم β من التوزيع الطبيعي.



الشكل (4): يمثل اختبار التوزيع الطبيعي للبواقي

بالتجميع للعنقودين وحساب قيم المقدرات المتنبأة النهائية حصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (2).

الجدول (2): يمثل قيم مقدرات بايز المعدلة لبارامترات نموذج طوري غاوص

σ^2_{η}	σ^2_{ϵ}	\emptyset	β_4	β_3	β_2	β_1	
0.02	0.01	2.211	-3.438	9.821	6.632	-0.054	Class1&Class2

وبالتالي يكون الجزء الخطي من نموذج انحدار طوري غاوص وفق الأسلوب المقترح والذي يمثل قاعدة البيانات له الشكل التالي:

$$O_{it} = 51.613 - 0.054X_1 + 6.632X_2 + 9.281X_3 - 3.438X_4 \dots (*)$$

حيث X_1 تمثل متغير الصوديوم، و X_2 تمثل متغير البوتاسيوم، و X_3 تمثل متغير الكرياتينين، أما X_4 تمثل متغير الهيموغلوبين، كما أوضحت النتائج معنوية كل من العوامل المستقلة البوتاسيوم والكرياتينين والهيموغلوبين باعتبار قيمة $sig = 0.001, sig = 0.001, sig = 0.001$ على الترتيب، ومدى تأثير كل منها كما موضح في المعادلة (*) على مستوى اليوريا في الدم.

كما تم حساب مقدرات بايز بمعالم نموذج طوري غاوص بدون عقدة، لنحصل على النتائج في الجدول (3):

الجدول (3): يمثل قيم مقدرات بايز لبارامترات نموذج طوري غاوص

σ^2_{η}	σ^2_{ϵ}	\emptyset	β_4	β_3	β_2	β_1	مقدرات
0.028	0.02	2.306	-3.524	9.874	6.759	-0.073	بايز

للمقارنة بين بايز وبايز المعدلة استخدمنا مقياس خطأ التنبؤ متوسط مربعات الخطأ MSE الموضح بالعلاقة:

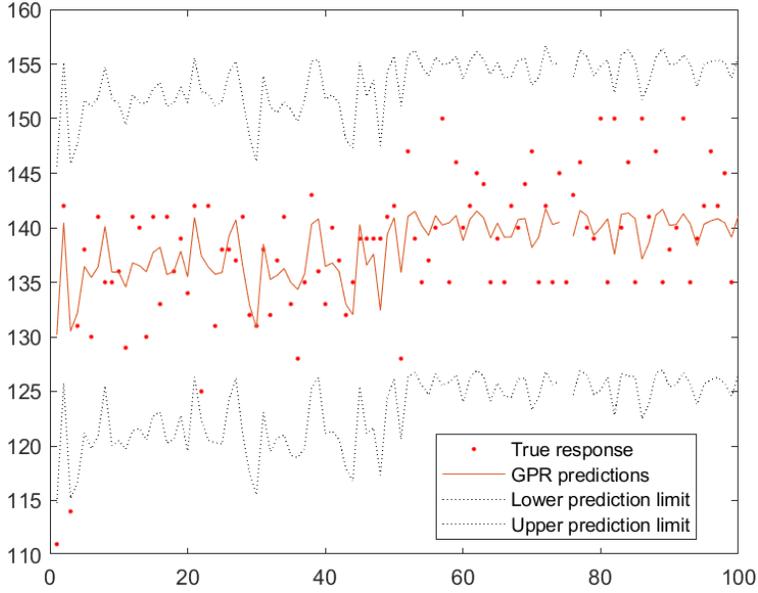
$$MSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (\hat{x}_i - x_i)^2$$

حيث m هو العدد الكلي من المشاهدات للمواقع المختارة و x_i هي القيمة المشاهدة و \hat{x}_i هي القيمة المتنبئ بها، كانت دقة التنبؤ بالطريقة المقترحة (لها قيمة MSE أقل) أفضل من دقة التنبؤ باستخدام بايز، يظهر الجدول (4) قيم مقياس MSE لكلا الطريقتين.

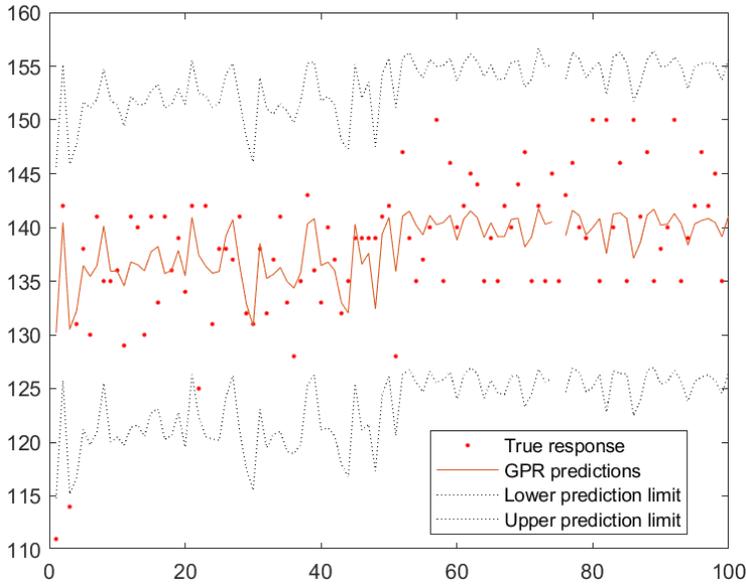
الجدول (4): قيم MSE لكل من بايز وبايز المعدلة

MSE	الطريقة
0.0092	بايز
0.0026	بايز المعدلة

توضح الأشكال (5) و(6) نتائج التنبؤ لمرضى الفشل الكلوي المزمن باستخدام نموذج انحدار طوري غاوص لمتغيري البوتاسيوم والكرياتينين.



الشكل (5): نتائج التنبؤ بمرضى داء الكلى المزمن حسب متغير البوتاسيوم



الشكل (6): نتائج التنبؤ بمرضى داء الكلى المزمن حسب متغير الكرياتينين

10- النتائج والتوصيات:

أهم النتائج التي تم التوصل إليها والتوصيات:

1- قدرة أسلوب عنقدة C-Means على عنقدة بيانات مرضى داء الكلى المزمن.

2- فعالية الطريقة المقترحة (بايز المعدلة) على التنبؤ ببيانات مرضى داء الكلى المزمن.

3- فعالية أسلوب بايز الهرمي بالنمذجة والتنبؤ لمرضى الفشل الكلوي المزمن.

4- باستخدام معيار PMCC تبين قدرة نموذج انحدار طوري غاوص على ملائمة بيانات المرضى.

5- اختيار التوزيعات اللاحقة الملائمة لبارامترات نموذج انحدار طوري غاوص باستخدام معاينة جيبس.

6- تميزت الطريقة المقترحة بالقدرة الأكبر على التنبؤ بأقل خطأ والتي لها قيمة $MSE=0.0026$ الأصغر.

7- نوصي بتطبيق الطريقة المقترحة على بيانات ناتجة عن دراسات هندسية أو أي نوع من البيانات طبية أو بيئية أو دراسات في العلوم الفيزيائية والتربوية والزراعية.

8- نوصي بتطبيق الطريقة المقترحة على متغيرات تابعة من النوع الاسمي.

9- نوصي بتطبيق الطريقة المقترحة على بيانات محرفيه ومعالجة الصور.

المراجع:

1. D.J Daley, D. Vere-Jones, An Introduction to the Theory of Point Processes. Volume I: Elementary Theory and Methods, 2nd edition. Springer-Verlag, New York, 2003.
2. Baddeley, A.: Spatial Point Processes and their Applications. Australia, 2005.
3. Peter J. Diggle, Statistical Analysis of Spatial and Spatio-Temporal Point Patterns - Third Edition. Lancaster University, England, UK, 2014.
4. Khandoker Shuvo Bakar, M.S. & B.Sc. " Bayesian Analysis of Daily Maximum Ozone Levels". University of Southampton, PhD Thesis, pagination, January 2012.
5. Kutubi, H, S and brahim, N, A. "Bayes estimator for exponential distribution with extension of Jeffery prior information "Malaysian.J. Math&Sci .3(2),297-313,2009.
6. K.S Bakar, Sujit K. Sahu, "spTimer: Spatio-Temporal Bayesian Modeling Using R". Volume 63: Journal of Statistical Software, January 2015.
7. K. SHUVO BAKAR, PHILIP KOKIC, " bayesian gaussian models for point referenced spatial and spatio-temporal data". Vol. 51, No. 1, pp. 17-40, Journal of Statistical Research, 2017.

8. Bezdek, James C. Pattern Recognition with Fuzzy Objective Function Algorithms. Boston, MA: Springer US, 1981.
9. Chiu, Stephen L. "Fuzzy Model Identification Based on Cluster Estimation." Journal of Intelligent and Fuzzy Systems 2, no. 3 (1994): 267–78.
10. Yager, Ronald R., and Dimitar P. Filev. "Generation of Fuzzy Rules by Mountain Clustering." Journal of Intelligent and Fuzzy Systems 2, no. 3 (1994).